

ESTUDIOS SOBRE PROCESOS CON ACIDO 1-2 DIAMINOCICLOHEXANOTETRAACETICO Y ALGUNOS TIAZOLILAZOCOMPUESTOS. APLICACIONES ANALITICAS.

Mémoire presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

DOMINGO VALIDO TRUJILLO

1.975





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

CONCEPCION SANCHEZ-PEDREÑO MARTÍNEZ, CATEDRÁTICA DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,

CERTIFICO: Que la adjunta Memoria titulada "ESTUDIOS SOBRE PROCESOS CON ACIDO 1-2 DIAMINOCICLOHEXANOTETRAACETICO Y ALGUNOS TIAZOLILAZOCOMPUESTOS. APLICACIONES ANALITICAS" que presenta el Licenciado Don Domingo Valido Trujillo para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, recoge los resultados obtenidos en el trabajo realizado bajo mi dirección en los Laboratorios de este Departamento.

Y para que así conste y surta sus efectos, firmo el presente certificado en,

La Laguna, Mayo de mil novecientos setenta y cinco.



*Concepción Sánchez-Pedreño Martínez*

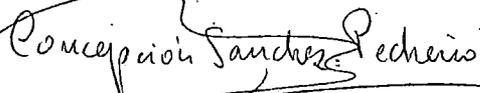
Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

La Laguna, Mayo de 1.975.



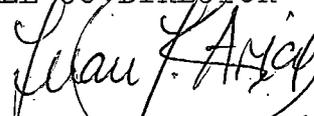
Fdo. Domingo Valido Trujillo

EL DIRECTOR



Fdo. Concepción Sánchez-Pedreño Martínez, Catedrática de Química Analítica de la Facultad de Ciencias.

EL CO-DIRECTOR



Fdo. Juan José Arias León, Profesor Adjunto de Química Analítica de la Facultad de Ciencias.

Esta Tesis ha sido realizada bajo la dirección de la Profesora Dra. Doña Concepción Sánchez-Pedreño Martínez a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su inestimable ayuda y constante estímulo.

Manifiesto también mi gratitud al Dr. D. Juan José Arias León por sus valiosos consejos y acertadas orientaciones.

Asimismo al Dr. D. Venerando Gonzalez Díaz por sus útiles sugerencias.

A mis compañeros de Departamento y a todos aquellos que de una forma u otra han hecho posible la realización de esta Tesis.

# I N D I C E

	<u>Págs.</u>
CAPITULO 1	
INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO.....	1
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	8
CAPITULO 2	
CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS Y REACCIONABI LIDAD DEL DMTAMR, TAMR Y BTAMR CON LOS IONES METALICOS.....	14
Estudio cualitativo.....	15
2.1. Parte Experimental.....	27
CAPITULO 3	
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DEL ION URANILO CON EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILA- ZO)-2-METIL-RESORCINOL Y SU APLICACION A LA DE TERMINACION DE U(VI).....	32
3.1. La reacción del ión uranilo con DMTAMR...	35
3.2. Determinación espectrofotométrica de ura- nio con DMTAMR.....	103
3.3. Parte Experimental.....	121

CAPITULO 4

LA REACCION DE SUSTITUCION ENTRE EL Cu(II)-  
-4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RE -  
SORCINOL Y EL ACIDO 1-2 DIAMINOCICLOHEXANO-  
TETRAACETICO. ESTUDIO CINETICO..... 130  
Resultados obtenidos..... 137  
Posible mecanismo de la reacción, revisión  
bibliográfica..... 146  
Parte Experimental..... 156

CAPITULO 5

LOS TIAZOLILAZO-COLORANTES DMTAMR, TAMR Y  
BTAMR COMO INDICADORES METALOCROMICOS EN VA  
LORACIONES DIRECTAS DE IONES METALICOS CON  
ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>..... 159  
5.1 Valoración de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 169  
5.2 Valoración de Zn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 187  
5.3 Valoración de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 201  
5.4 Valoración de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 211  
5.5 Valoración de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 221  
5.6 Valoración de Mn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 231  
5.7 Valoración de Bi(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 241  
5.8 Valoración de Ni(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>... 251  
5.9 Parte Experimental general..... 262

CAPITULO 6

LOS TIAZOLILAZO-COLORANTES, DMTAMR Y TAMR  
COMO INDICADORES METALOCROMICOS EN VALORA  
CIONES DE MEZCLAS DE CATIONES CON ADCT-H<sub>2</sub>  
-Na<sub>2</sub>..... 270

6.1 Determinación de Zn(II) en presencia  
de otros iones metálicos con ADCT-H<sub>2</sub>-  
Na<sub>2</sub>..... 274

6.2 Determinación de Cu(II) en presencia  
de otros iones metálicos..... 283

6.3 Determinación de Bi(III) en presencia  
de otros iones metálicos..... 288

6.4 Parte Experimental general..... 294

CONCLUSIONES..... 298

BIBLIOGRAFIA..... 308

CAPITULO 1

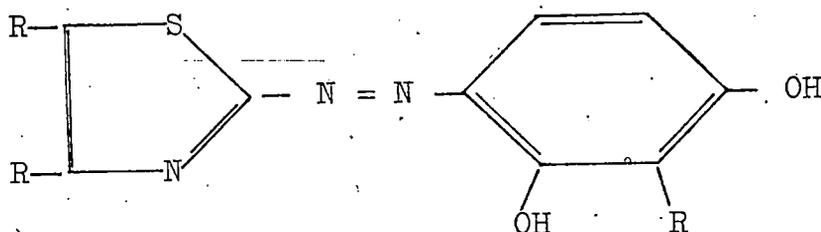
INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

## INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO.

Una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de La Laguna, consiste en la obtención de nuevos colorantes que posean el grupo "tiazolilazo" unido a otros grupos de sustituyentes adecuados y en posiciones favorables para conferir a los compuestos resultantes diferentes capacidades de quelación frente a los iones metálicos. Con esta ruta de trabajo se pretende tanto la incorporación en Química Analítica de nuevos reactivos, especialmente útiles para determinaciones de iones metálicos, como para conocer los efectos que los distintos tipos y posiciones de los grupos sustituyentes introducidos sobre el "tiazolilazo" originan sobre la reaccionabilidad, selectividad y sensibilidad de los colorantes resultantes y sobre la estabilidad de sus quelatos metálicos.

La mayor parte de los tiazolilazo-compuestos sintetizados en el Departamento poseen la estructura siguiente:



en la que R son grupos metilo, benzo, isopropilo, etc. ó hidrógeno.

Estos compuestos, como puede apreciarse, poseen los grupos enlazantes azo  $-N=N-$ , hidroxilos  $-OH$  y el grupo  $-N=$  del anillo tiazólico, en posiciones convenientes para poder formar con los iones metálicos complejos con estructura de tipo quelato y pues de gran estabilidad.

Ha sido demostrado (1) que los tiazolilazocompuestos, con estructuras como la expuesta, actúan como ligandos tridentados en los que participan principalmente los grupos  $-OH$  en posición orto al grupo azo, un nitrógeno del  $-N=N-$  y el nitrógeno perteneciente al grupo tiazol, formando con los cationes quelatos en los que resultan dos anillos pentagonales para los de estequiometría 1:1 y complejos hexadentados con cuatro anillos pentagonales para los complejos de composición  $1Me^{n+} : 2$  tiazolilazocompuestos. (2 - 5).

De entre los tiazolilazocolorantes sintetizados en el Departamento se seleccionaron para reali

zar los estudios y aplicaciones analíticas que constituyen el contenido de esta Memoria, los compuestos 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR); 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (TAMR) y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol (BTAMR).

Los procesos analíticos que se estudian con participación de los tres colorantes mencionados, incluyen a su vez al excelente agente complejante ácido trans 1-2 diaminociclohexanotetraácetico ( $\text{ADCT-H}_4$ ), su sal disódica.

Ninguna investigación habíamos realizado, hasta el presente, en la que se hiciera uso del ADCT en reacciones en las que intervienen tiazolilazocolorantes, por ello nos pareció interesante conocer el comportamiento de estos excelentes ligandos quelatantes cuando actúan simultáneamente en un mismo proceso.

Como se detalla en el Capítulo 2, los compuestos DMTAMR, TAMR y BTAMR forman quelatos coloreados y muy estables con gran número de iones metálicos, sin embargo la mayor parte de ellos son destruidos por el  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  como consecuencia de la suficiente diferencia existente entre las constantes condicionales de estabilidad de los complejos  $\text{ADCT-Me}^{n-4}$  y Me-tiazolilazocompuesto.

Con el amplio grupo de iones metálicos cuyos quelatos siguen el comportamiento que acabamos de reseñar, los colorantes DMTAMR, TAMR y BTAMR actúan como excelentes indicadores metalocrómicos, aplicables para detectar el punto final en valoraciones quelométricas de los mismos, con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . Estos estudios y aplicaciones analíticas, según esta línea, constituyen el contenido de los Capítulos 5 y 6, de esta Memoria.

Un grupo reducido de quelatos metálicos con DMTAMR, TAMR y BTAMR, no son destruidos por el anión diaminociclohexanotetraacetato y con algunos otros quelatos las reacciones de desplazamiento son muy lentas. En el primer caso resulta imposible el empleo de estos colorantes en quelometrías con ADCT, y con el segundo grupo, aunque factibles, pierde el método volumétrico una de sus características sobresalientes, la rapidez. En varios de estos casos el empleo del  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ , como enmascarante auxiliar, resulta muy útil ya que por su presencia se aumenta considerablemente la selectividad de las reacciones con DMTAMR, TAMR y BTAMR. Hecho que es necesario cuando estos colorantes han de utilizarse como reactivos espectrofotométricos.

Estas circunstancias se presentan con el U(VI). El quelato violeta que el U(VI) origina con el

DMTAMR, en condiciones adecuadas, no es desplazado, al menos con velocidad apreciable, por el ADCT. Este hecho nos ha permitido proponer un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de trazas de uranio en presencia de gran número de iones metálicos y aniones, haciendo aplicación del ADCT como complejo auxiliar.

La determinación analítica de uranio va precedida de estudios espectrofotométricos con el fin de conocer la composición, características analíticas y estabilidad de los compuestos que el U(VI) forma con el DMTAMR. Todos estos estudios constituyen el Capítulo 3.

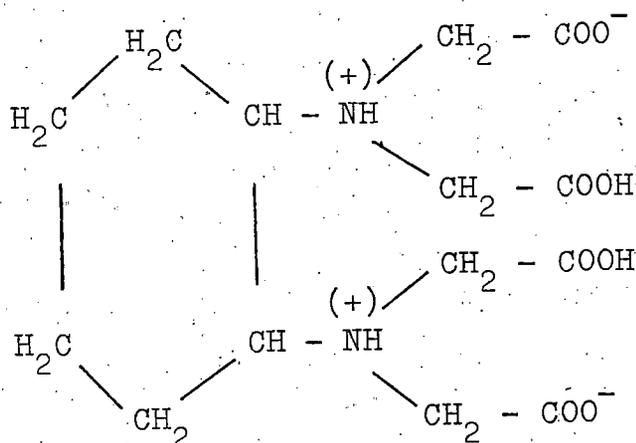
Es comprobable que una fracción importante de los modernos problemas analíticos requieren un conocimiento dinámico de los sistemas químicos y para ello resulta extraordinariamente útil la aplicación de principios y métodos cinéticos. En el Capítulo 4 se aborda por métodos cinéticos el estudio de la reacción de desplazamiento del ligando multidentado DMTAMR, de su quelato con Cu(II), por el también multidentado 1-2-diaminociclohexanotetraacetato. Reacción de sustitución que se produce en las proximidades del punto final de la quelometría de Cu(II) con  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  cuando se utiliza como indicador de pM el

DMTAMR.

Con estos primeros estudios se inicia una nueva ruta de investigación sobre la cinética de procesos que involucran sustituciones entre tiazolilazo - compuestos y los ligandos poliaminopolicarboxilados.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

El ácido trans-1-2-diaminociclohexano-tetraácetico (ADCT)



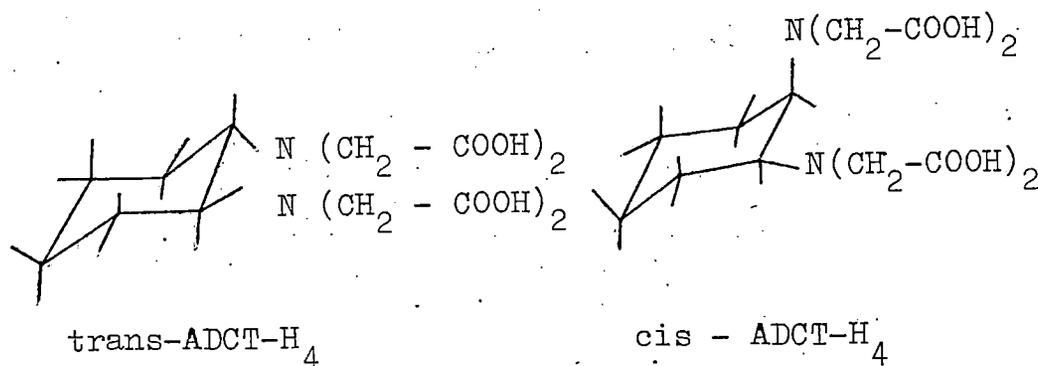
fué sintetizado y estudiado por ver primera por Schwarzenbach y Ackerman (6,7). El ácido cis ha sido preparado recientemente por Kroll y Gordon (8) y muestra escasa capacidad de complejación.

Espectros de resonancia magnética nuclear del anión trans-1-2-diaminociclohexano-tetraacetato y de sus especies protonadas realizados por Sudmeir y Reilley (9) informan sobre la configuración de los ligandos y muestran que los lugares protonados en los aniones ADCT-H<sup>3-</sup> y ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup> son los átomos de nitrógeno

no; aportan también una configuración única para el anillo ciclohexano, la forma de cadena. Cuando el número de protones del ADCT varía de 0 a 2 ningún cambio mayor se produce en la configuración de los grupos diacetato que ocupan posiciones diecuatoriales.

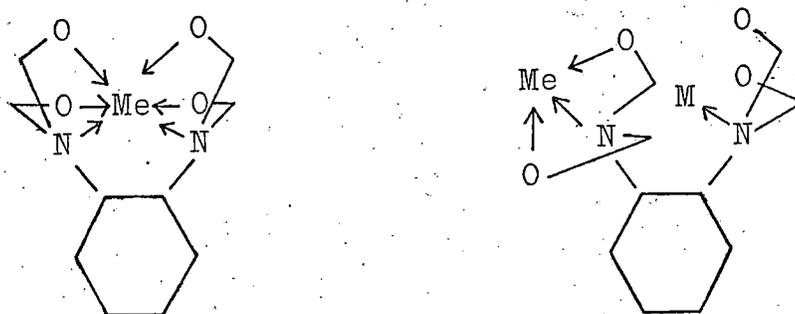
Las constantes de formación de los quelatos metálicos con el anión trans-1-2-diaminociclohexano-tetraacetato son, superiores, en general, a las correspondientes del anión etilendiaminotetraacetato (AEDT), (10-12). La mayor estabilidad de los quelones con el ADCT se explica por el hecho de que, en la quelación, la cadena carbonada entre los átomos de nitrógeno en la molécula del AEDT ha de girar para situar a los átomos de nitrógeno en posición favorable para la complejación. En el ADCT y debido a la presencia del anillo ciclohexano la rotación sobre el enlace C-C del puente etilénico que separa a los dos nitrógenos, está restringida, pero, puesto que los átomos de N están muy cerca uno de otro sólo es necesaria una orientación muy pequeña para que pueda tener lugar la quelación (13). Esto hace que el cambio de entropía de la reacción de complejación sea más positiva y tanto más cuanto menor sea la orientación necesaria. Un modelo de un quelato hexadentado octaédrico del trans-ADCT muestra que el plano del anillo ciclohexano está muy próximo al plano de los

dos átomos de nitrógeno y a los átomos de oxígeno ecuatoriales de los grupos acetato y a buena distancia del resto de la molécula. Sin embargo, un modelo del mismo quelato con cis-ADCT muestra que el plano del anillo ciclohexano es oblicuo al plano que contiene los átomos de nitrógeno y oxígeno, por lo que interfiere con los grupos acetato coordinados al ión metálico (12).



Muy pocos quelatos metálicos de trans-ADCT han sido aislados (11,14). Por el contrario debido a su gran poder complejante, superior al AEDT, ha encontrado amplia aplicación para análisis de metales (15 - 18) y en investigaciones polarográficas (19,20,21).

La estequiometría de los quelones es similar a los del AEDT (22,23), y el enlace de la molécula al ión metálico, en los quelatos protonado y neutro es la siguiente:



Las primeras aplicaciones analíticas de compuestos con el grupo "tiazolilazo", núcleo principal de los tres colorantes objeto de estudios en esta memoria aparece en 1958 con los trabajos de Bohi y Hemmeler (24-26), que sintetizan el 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) y varios derivados. Estos colorantes son aplicados preferentemente en reacciones de identificación de iones metálicos.

En 1960 Kaneniwa, Yoshizawa y Homma (27,28) emplean el 1-(2-benzotiazolilazo)-2-naftol (BTAN) para reconocer Co(II) y como revelador en cromatografía de capa fina. Jensen en 1960 (29,30) prepara seis nuevos compuestos conteniendo el grupo tiazolilazo con distintos fenoles. Anderson y Nickless (31) en 1967 publican una amplia revisión bibliográfica en la que

se recogen aplicaciones analíticas de gran número de piridilazo y algunos tiazolilazo compuestos. La Escuela de Kawase (32,33) ha sintetizado recientemente un gran número de nuevos tiazolilazo-compuestos y presentan diversas aplicaciones analíticas de los mismos, especialmente como reactivos espectrofotométricos para determinaciones de metales.

Los tiazolilazo-colorantes más ampliamente estudiados han sido el 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) (25,34) y el 4-(2-tiazolilazo)-2-resorcinol (TAR) (35-37).

Las aplicaciones más interesantes de este amplio grupo de colorantes se agrupan en las tres líneas de investigación siguientes: a) como indicadores metalocrómicos en valoraciones de cationes con AEDT, b) como reactivos espectrofotométricos en determinaciones de iones metálicos y c) como reveladores cromatográficos (38).

Los tres tiazolilazo compuestos; 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR); 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (TAMR) y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol (BTAMR), objeto aquí de estudio han sido sintetizados en este Departamento (39,40), habiéndose ya estudiado el com -

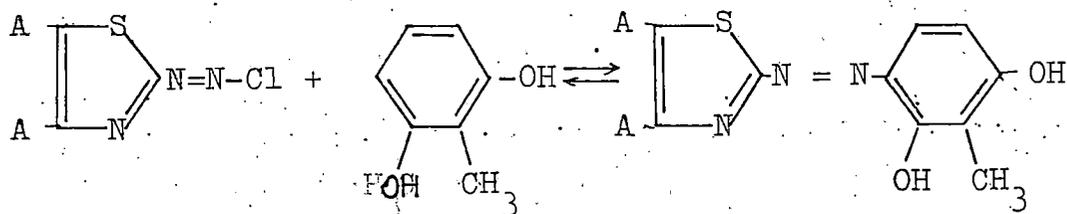
portamiento ácido-base de los mismos y aportado algunas aplicaciones de interés analítico (41 - 44).

CAPITULO 2

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS Y REACCIONABILIDAD DEL DMTAMR, TAMR Y BTAMR CON LOS IONES METALICOS. ESTUDIO CUALITATIVO.

Los colorantes 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR), 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (TAMR) y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol (BTAMR), objeto de estudio y aplicaciones analíticas en esta Memoria, fueron sintetizados y purificados en el Departamento. (39,40).

Sus obtenciones se realizaron por diazotaciones, a temperaturas no superiores a 0° C, de las aminas, 2-amino-4-5-dimetil-tiazol, 2-amino-tiazol y 2-amino-benzotiazol, respectivamente, con nitrato sódico en medio clorhídrico, seguidas de las correspondientes copulaciones con el compuesto 2-metil-resorcinol. Según las reacciones:



En las que las posiciones representadas por A sobre el núcleo tiazólico están ocupadas por grupos metilos en el DMTAMR, por hidrógenos en el TAMR y por un anillo bencénico en posición orto en el BTAMR.

Las purificaciones de los colorantes 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol y 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol se realizaron por recristalizaciones sucesivas en metanol-agua 3:1 v/v.

En el caso del 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol hubo de recurrirse a su purificación por separaciones cromatográficas en columna de gel de sílice.

Los tres compuestos fueron caracterizados por análisis elemental, espectros infrarrojos y de resonancia magnético nuclear (39,40).

Los tres compuestos son muy poco solubles en agua, ácidos minerales diluidos, tetracloruro de carbono, éter de petróleo y disulfuro de carbono; algo más solubles en benceno, cloroformo y éter etílico; bastante solubles en metanol, etanol,

acetona y dioxano; sus mejores disolventes son la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido y los hidróxidos alcalinos.

Las disoluciones las hemos preparado ordinariamente en metanol ó dioxano de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ M y presentan un color que varían del amarillo rojizo al amarillo.

Seguidamente se presenta el comportamiento de los tres reactivos frente a un gran número de cationes, a los pH 2, 5, 6'5 y 9 así como en presencia del anión poliaminopolicarboxilado 1-2 diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno ( $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ ) objeto de aplicaciones en esta tesis.

Los resultados obtenidos se exponen de forma esquemática en las tablas 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4. Pueden observarse en las mismas que:

- 1.- Los tres colorantes forman quelatos intensamente coloreados con un gran número de iones metálicos especialmente a  $\text{pH} \geq 6$ .
- 2.- En la presencia de un exceso del complejante 1-2 diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico la mayor parte de aquellos quelatos se destruyen, para formar los respectivos quelones con ADCT.

3.- Únicamente no son desplazados por el ADCT los complejos metálicos con DMTAMR de Fe(II), Co(II), Ni(II), Ag(I), Tl(I), La(III), In(III) y Rh(III) a  $\text{pH} > 5$ ; los de Mn(II) sólo a partir de  $\text{pH} \geq 9$ ; y con los de V(IV) y V(V) su desplazamiento es muy lento.

4.- Cuando el colorante utilizado es el TAMR es destruido también por el ADCT el complejo Ni(II)-TAMR a  $\text{pH} \geq 5$ .

5.- El colorante BTAMR presenta un comportamiento similar al DMTAMR si bien los complejos Mn(II)-BTAMR son desplazados más rápidamente que con aquél otro colorante.

El gran aumento de la selectividad frente a los iones metálicos de estos tres colorantes en presencia de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , permite conseguir aplicaciones de los tres tiazolilazo compuestos, en presencia de aquél complejante, para reacciones cualitativas de cationes. Permite preveer el empleo de los colorantes presentados como buenos indicadores metalocrómicos para valoraciones de gran número de iones metálicos con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . Y la aplicación de los mismos como reactivos espectrofotométricos selectivos para la determinación de algunos metales.

En los capítulos siguientes se presen  
tan aplicaciones de los tres según <sup>las</sup> distintas técni-  
cas señaladas.

TABLA 2.1

Efecto del ADCT sobre las reacciones de los iones metálicos con TAMR, DMTAMR y BTAMR, a pH 2.

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS.					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
---	amarillo	amarillo	amar.-rojiza	amar.-rojiza	amarillo	amarillo
Pd(II)	-	-	+ (rosáceo)	+	+ (rosa.-v.)	+
Bi(III)	+ (violáceo)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
V(V)	+ (p.-rojizo)	+	+ (topacio)	+	+ (ama.-rojizo)	+
Os(IV)	-	-	+ (rojo-am.)	+	-	-

(-) No produce coloración

TABLA 2.2

Efecto del  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  sobre las reacciones de los iones metálicos con TAMR, DMTAMR y BTAMR, a pH 5.

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
---	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
Ag(I)	-	-	-	-	-	-
Hg(II)	-	-	+ (pardo-roji.)	-	+ (viol.-roji.)	-
Cu(II)	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Pb(II)	-	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Cd(II)	-	-	+ (p-rojiza)	-	+ (violeta)	-
Co(II)	+ (violeta)	+	+ (azul)	+	+ (violáceo)	+
Zn(II)	-	-	+ (violeta)	-	+ (violáceo)	-
Ni(II)	+ (v-amari.)	-	+ (verde-az.)	-	+ (azul)	-

TABLA 2.2

Continuación

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
Pd(II)	+	+	+ (rojizo)	+	+ (violeta)	+
Fe(II)	+ (pardo)	+	+ (violácea)	-	+ (violeta)	-
Fe(III)	+ (v-roj.)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Bi(III)	-	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Mn(II)	-	-	-	-	-	-
V(IV)	+ (violeta)	-	+ (azul)	-	+ (azul-añ.)	+
V(V)	+ (p-rojizo)	+	+ (azul)	+	+ (azul)	+
Tl(I)	-	-	-	-	-	-
Os(IV)	---	---	+ (am.-verd.)	+	-	-
In(III)	---	---	+ (am.-roji.)	+	-	-

(-) No produce coloración

TABLA 2.3

Efecto del  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  sobre las reacciones de los iones metálicos con TAMR, DMTAMR y BTAMR, a pH 6,5.

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
---	amar.-rosado	amar.-rosado	amar.-naranja	amar.-naranja	rosa	rosa
Hg(II)	+ (viol.-r.)	-	+ (viol.-r.)	-	+ (rosa-roj.)	-
Pb(II)	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-	+ (viol.-ro.)	-
Cu(II)	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Zn(II)	+ (viol.-r.)	-	+ (violeta)	-	+ (violáceo)	-
Cd(II)	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-	+ (viol.-ro.)	-
Co(II)	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+
Ni(II)	+ (rosáceo)	-	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+
Bi(III)	-	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-

TABLA 2.3

Continuación

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
Mn(II)	-	-	-	-	-	-
Tl(I)	-	-	+ (rosa)	+	-	-
Ia(III)	-	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	+
Os(IV)	-	-	-	-	-	-
In(III)	-	-	+ (violeta)	-	-	-
U(VI) (UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup> )	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+

(-) No produce coloración

TABLA 2.4

Efecto del ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> sobre las reacciones de los iones metálicos con TAMR, DMTAMR y BTAMR, a pH 9.

ION METALICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
---	rojo-naran.	rojo-naran.	rojo-naran.	rojo-naran.	naranja	naranja
Hg(II)	+ (viol-pal)	-	+ (viol-roj.)	-	+ (violeta)	-
Pb(II)	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Cu(II)	+ (viol-az.)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Zn(II)	+ (roj.-vio)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Cd(II)	+ (vio.-roj)	-	+ (violeta)	-	+ (violeta)	-
Co(II)	+ (roj.-vio)	+	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+
Ni(II)	+ (roj.-car)	+	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+
Pd(II)	+	+	+ (rosa-roj.)	+	+ (violeta)	+
Ag(I)	-	-	+ (rosa-vio.)	+	+ (violeta)	+

TABLA 2.4

Continuación

IÓN METÁLICO	REACTIVOS AÑADIDOS					
	TAMR	ADCT TAMR	DMTAMR	ADCT DMTAMR	BTAMR	ADCT BTAMR
Bi(III)	-	-	-	-	-	-
Mn(II)	+ (r.-rosáceo)	-	+ (violeta)	-	+ (violáceo)	-
V(IV)	-	-	+ (viol.-rojizo)	+	-	-
V(V)	-	-	+ (viol.-azul)	+	-	-
Tl(I)	-	-	+ (rosa-roj.)	+	+ (violeta)	+
La(III)	-	-	+ (violáceo)	+	+ (rosa-roj.)	+
Os(IV)	-	-	-	-	-	-
Rh(III)	-	-	+ (rojo)	+	+ (am.-rojiza)	+
U(VI) (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+	+ (violeta)	+

(-) No produce coloración

## 2.1.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1.- Disoluciones empleadas.-

- 1.- Disolución alcohólica de 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M.- Se prepara disolviendo 5,57 mg del colorante en etanol absoluto y completando hasta 100 ml con el mismo disolvente.
- 2.- Disolución alcohólica de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M.- Se prepara disolviendo 6,62 mg del colorante en etanol absoluto y completando a 100 ml con el mismo disolvente.
- 3.- Disolución alcohólica de 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M.- Se prepara disolviendo 7,12 mg del colorante en etanol absoluto y se completa el volumen hasta 100 ml con el mismo disolvente.
- 4.- Disolución de 1-2 diaminociclohexano N,N,N',N', tetraacetato dihidrógeno disódico  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  M.- La preparación de un litro de la disolución  $10^{-1}$  M se realiza mezclando 31,5510 g del ácido 1-2 diaminociclohexano N,N,N',N', tetraacético con 8,00 g de NaOH reactivo. La mezcla de ambos productos sólidos se lleva a un vaso de

500 ml añadiéndole agua desionizada y se calienta suavemente en continua agitación. Una vez disuelta y fría se enrasa a 1000 ml en matraz aforado.

La disolución  $10^{-2}$  M se prepara por dilución exacta y conveniente de la  $10^{-1}$  M.

- 5.- Disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH = 4,8.- Se prepara mezclando volúmenes iguales de disoluciones 1 M de acetato sódico y 1 M de ácido acético.
- 6.- Disolución reguladora amoníaco-nitrato amónico de pH = 9,9.- Se prepara disolviendo 104,60 gr de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 570 ml de amoníaco concentrado ( $d = 0,91$ , 25%) y llevando a un volumen de 1 litro con agua destilada.
- 7.- Disoluciones de ácido clorhídrico 1M y 0,5 M.
- 8.- Disoluciones de ácido nítrico 1 M y 0,5 M.
- 9.- Disolución de hidróxido sódico 0,5 M.
- 10.- Disoluciones acuosas de iones metálicos.- Todas ellas contienen un gramo de ion metálico por litro, se exponen las sales o compuestos de los que se ha partido para su preparación y los pesos respectivos de ellas para la preparación de 1000 ml de disolución en cada caso.

Ion	Compuesto	gr/litro
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,60
Hg(II)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1,12 (.)
Cu(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,92
As(III)	$\text{As}_2\text{O}_3$	1,40 (..)
Sn(II)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,94 (..)
Pd(II)	$\text{PdCl}_2$	1,66 (..)
Pt(IV)	$\text{K}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,67 (..)
Au(III)	$\text{AuCl}_3$	1,54 (..)
Mo(VI)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,30
Fe(III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,85 (..)
Cr(III)	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	9,60
U(VI)	$\text{UO}_2(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,60
Zr(IV)	$\text{ZrO}_2$	1,30 (..)
V(IV)	$\text{VO}_2$	3,20
In(III)	$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,56
Ce(IV)	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	3,90
Rh(III)	$\text{RhCl}_3$	2,03
Os(IV)	$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$	2,20
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,06
Ca(II)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4,10
Ba(II)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,90
Na(I)	$\text{NaNO}_3$	3,70
Li(I)	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,30
Mn(VII)	$\text{KMnO}_4$	2,70

Ion	Compuesto	gr/litro
Ag(I)	$\text{AgNO}_3$	1,62
Hg(I)	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,40 (.)
W(VI)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,30
Bi(III)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	2,30 (.)
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,64
Sb(III)	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1,20 (...)
Sn(IV)	$\text{SnCl}_4$ (d = 2,21)	0,45ml(...)
Pt(II)	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	2,12
Se(IV)	$\text{NaHSeO}_3$	1,91
Ge(IV)	$\text{GeCl}_4$	2,95 (...)
Fe(II)	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,00
Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13,89
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2,80
Ti(IV)	$\text{TiO}_2$	1,66 (...)
V(V)	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	2,30
Ir(IV)	$\text{H}_2(\text{IrCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,68
Ce(III)	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,50
Ru(III)	$\text{RuCl}_3$	2,00 (...)
La(III)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,10
Ni(II)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,48
Mn(II)	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,07
Zn(II)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,82
Sr(II)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2,40
Mg(II)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,50
K(I)	$\text{KNO}_3$	2,58
Tl(I)	$\text{TlOCO-CH}_3$	1,28

- (.) Disueltos en ácido nítrico
- (..) Disueltos en ácido clorhídrico
- (...) Disueltos en ácido sulfúrico

2.1.2.- Técnica utilizada.-

Se toman 0,05 ml ( $\sim 2$  gotas) de la disolución del ion metálico y se colocan en un tubo de ensayo, si la muestra es demasiado ácida se lleva a  $\text{pH} \sim 2$  con disolución de NaOH. Seguidamente se le añaden 2 ml de disolución reguladora y 2 ml de la disolución del reactivo orgánico, se agita y se observa la coloración obtenida, comparándose si es necesario con la correspondiente al colorante al pH en que se está operando. A continuación se le añaden 2 ml de disolución de  $\text{ADCT-M}_2\text{-Na}_2 \cdot 10^{-1}$  M. Se agita y se observa de nuevo la coloración obtenida.

## CAPITULO 3

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DEL ION URANILLO CON EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL Y SU APLICACION A LA DETERMINACION DE U(VI).

El estudio espectrofotométrico de la reacción que origina el ión uranilo con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR) presenta interés analítico-práctico por su alta sensibilidad y selectividad, especialmente si se realiza en las condiciones experimentales que después se recomiendan.

En el Capítulo 2 de esta Memoria ha quedado expuesto que el  $UO_2^{2+}$  da con el DMTAMR una coloración violeta intensa cuando se procede a  $pH > 6$ ; la reacción es bastante sensible y la coloración persiste aun en presencia de agentes poliaminopolicarboxilados, entre ellos el anión 1-2 diaminociclohexanotetraacetato (ADCT). Por todo ello, nos pareció interesante abordar con mayor profundidad el estudio teórico de los procesos entre el  $UO_2^{2+}$  y el DMTAMR, con la pretensión de que del conocimiento de los mismos pudieran derivarse las condiciones idóneas para la aplicación de la reacción a la determinación

espectrofotométrica con DMTAMR de uranio, ya en mues  
tras puras o en presencia de otros iones metálicos y  
aniones.

### 3.1. La reacción del ión uranilo con DMTAMR.-

Como acabamos de señalar el  $UO_2^{2+}$  forma con el DMTAMR un compuesto soluble violeta, la coloración se intensifica con pequeños excesos de ligando o grandes excesos de ion metálico, alcanzando su máxima tonalidad en el intervalo de pH 7 - 9.

Seguidamente estudiamos los procesos involucrados en la formación de los distintos complejos entre el DMTAMR y el  $UO_2^{2+}$ , y sobre la composición estequiométrica y estabilidad de los mismos. Para ello se aplican métodos espectrofotométricos que implican el análisis numérico y gráfico de las curvas absorbancia-pH de disoluciones que contienen distintas relaciones  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  (45-47); aplicación de los métodos de Vosburg-Cooper (48), relación molar (49) y relación de pendientes (50) para conocer la estequiometría de los quelatos, y se calculan las constantes de formación aparentes de las diferentes especies formadas.

Los resultados presentados corresponden a disoluciones al 40% en metanol y fuerza iónica constante 0,1 M.

Equilibrios ácido-base del DMTAMR.- Las constantes de disociación correspondientes al DMTAMR ( $\text{RH}_3^+ \rightleftharpoons \text{RH}_2 \rightleftharpoons \text{RH} \rightleftharpoons \text{R}^{2-}$ ) son  $\text{pKa}_1 = 1,50$ ,  $\text{pKa}_2 = 6,78$  y  $\text{pKa}_3 = 11,84$ , respectivamente (39)(43). Determinaremos con estos valores las concentraciones de las distintas especies en equilibrio del ligando a los diferentes valores de pH.

Los máximos de absorción de estas especies son 490 nm para  $\text{RH}_3^+$ , 460 nm para  $\text{RH}_2$ , 505 nm para la  $\text{RH}^-$  y 525 nm para la  $\text{R}^{2-}$ , y sus absorptividades molares  $2,85 \cdot 10^4$ ,  $2,30 \cdot 10^3$ ,  $3,27 \cdot 10^4$  y  $3,27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente, a 525 nm (39).

Espectros de absorción de los quelatos  $\text{UO}_2^{2+}$ -DMTAMR.- Las curvas de absorción a diferentes pH, de los complejos  $\text{UO}_2^{2+}$ -DMTAMR las hemos realizado en exceso de ión metálico, con mezclas equimoleculares de ambos reactivos y en exceso de ligando respecto al uranilo presente. También presentamos curvas para distintas relaciones  $\text{UO}_2^{2+}/\text{DMTAMR}$  a un pH constante e igual a 7,10.

a) Disoluciones conteniendo exceso de ión metálico. - Las curvas de las Figuras 3.1 y 3.2 corresponden a barridos espectrales de disoluciones  $2 \cdot 10^{-5}$  M en DMTAMR y  $2 \cdot 10^{-4}$  M. en  $UO_2^{2+}$  a diferentes pH (desde 3,05 a 6,15, curvas de la Figura 3.1 y desde 6,70 a 10,20, gráficas de la Figura 3.2).

Puede observarse que a  $pH \leq 3,05$  (curva 1) solo aparece un máximo de absorción a 460 nm que corresponde al del DMTAMR libre en su forma  $RH_2$  (curva R). Lo que señala que en medios ácidos inferiores a pH 4, y para relaciones molares  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  10/1 o inferiores, la formación de complejos entre el uranio (VI) y el DMTAMR es prácticamente nula.

A partir de pH 4,40 (curva 2) junto con la banda de absorción de 460 nm se inicia otra muy ancha (525 - 575 nm) que va aumentando su absorbancia al elevarse el pH (curvas 2 - 6).

En el intervalo de pH 7,10 - 8,30 (curvas 7 - 9 de la Figura 3.2) la banda anterior sufre un desplazamiento hipsocrómico, y se delimita perfectamente un máximo de absorción a 525 nm, que atribuimos a la especie visualmente violeta, ya señalada.

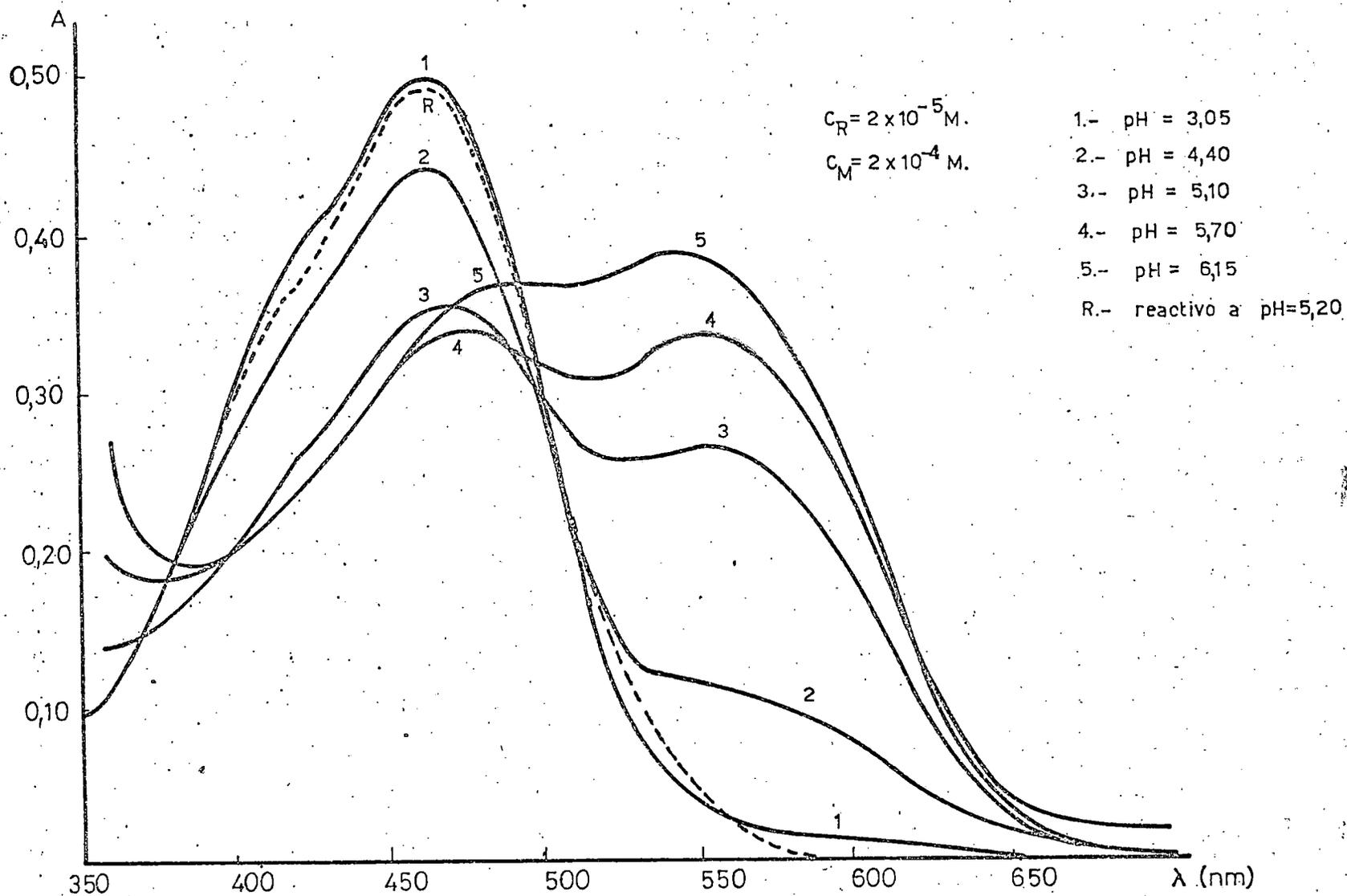


Fig. 3.1.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR- $\text{UO}_2(\text{VI})$  a varios pH.

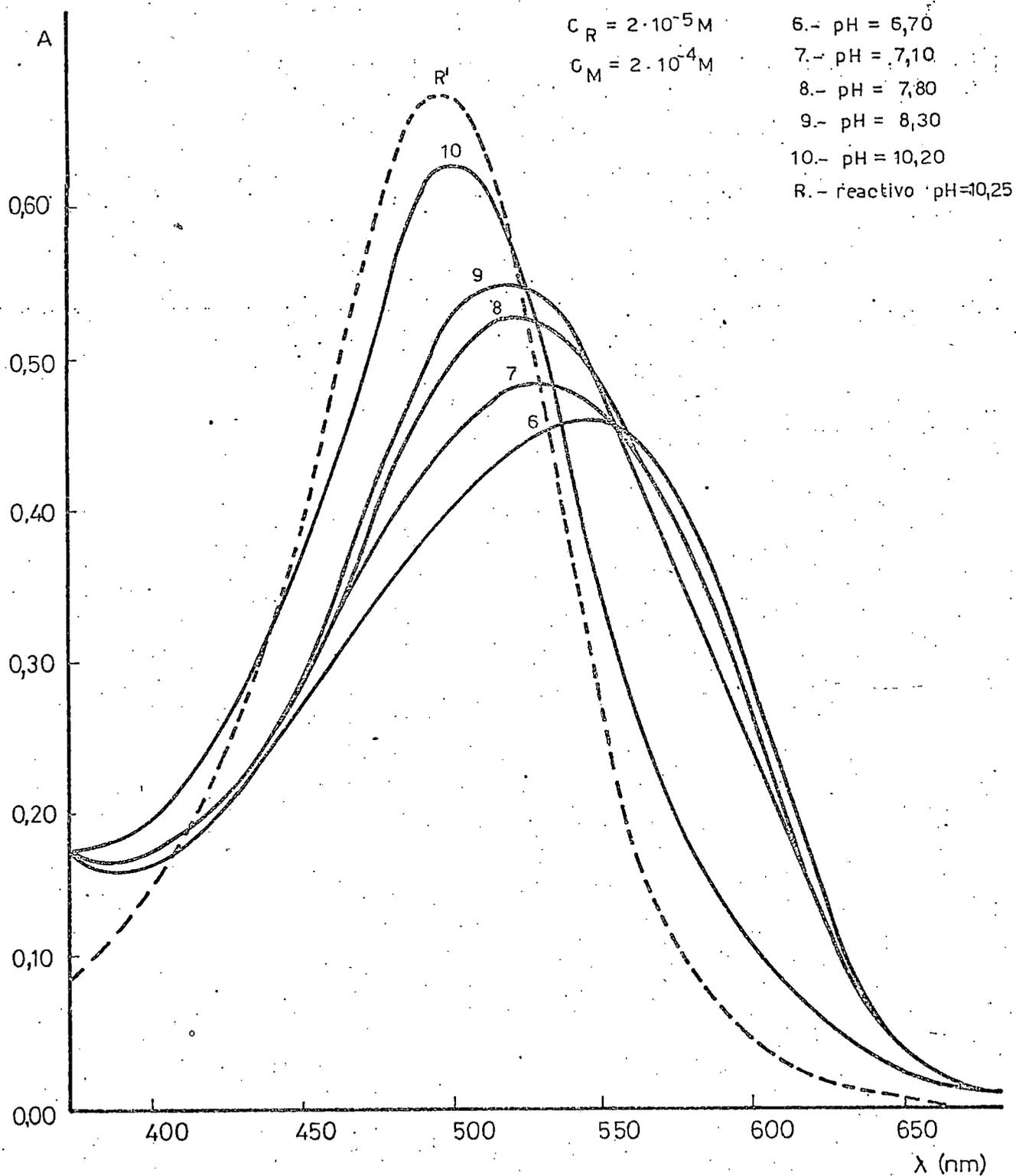


Fig. 3.2.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR-UO<sub>2</sub>(VI) a varios pH.

En medios bastante alcalinos,  $\text{pH} \approx 10,25$ , las curvas espectrales resultantes denotan que la mayor parte del reactivo añadido permanece libre en su forma  $\text{RH}^-$  (comparación de 10 con R').

Por otra parte, puede observarse entre ambas figuras la existencia de tres puntos isobéuticos, que deben corresponder a tres equilibrios distintos. Así en el margen más ácido del intervalo de pH estudiado se encuentra a 500 nm; para las curvas efectuadas a valores de pH poco ácidos se sitúa a 470 nm, y para las obtenidas en medios alcalinos el punto isobéutico está situado aproximadamente a 560 nm. Los equilibrios parecen corresponder a los existentes entre el DMTAMR libre  $\text{RH}_2$  y un complejo, posiblemente protonado, originado en medios ácidos; el de 470 nm al del equilibrio entre el complejo protonado y la especie neutra, con predominio de existencia a  $\text{pH} > 6$ ; y por último el de  $\sim 560$  nm que debe corresponder al proceso entre el complejo neutro y el ligando libre en su forma  $\text{RH}^-$ .

b) Espéctros de absorción de mezclas equimoleculares  $\text{UO}_2^{2+}$  - DMTAMR. - Las curvas de la Figura 3.3 representan espectros de absorción de disoluciones equimoleculares  $C_{\text{UO}_2^{2+}} = C_{\text{DMTAMR}} = 2 \cdot 10^{-5}$  M. a diferentes pH comprendidos entre 4,40 a 9,60.

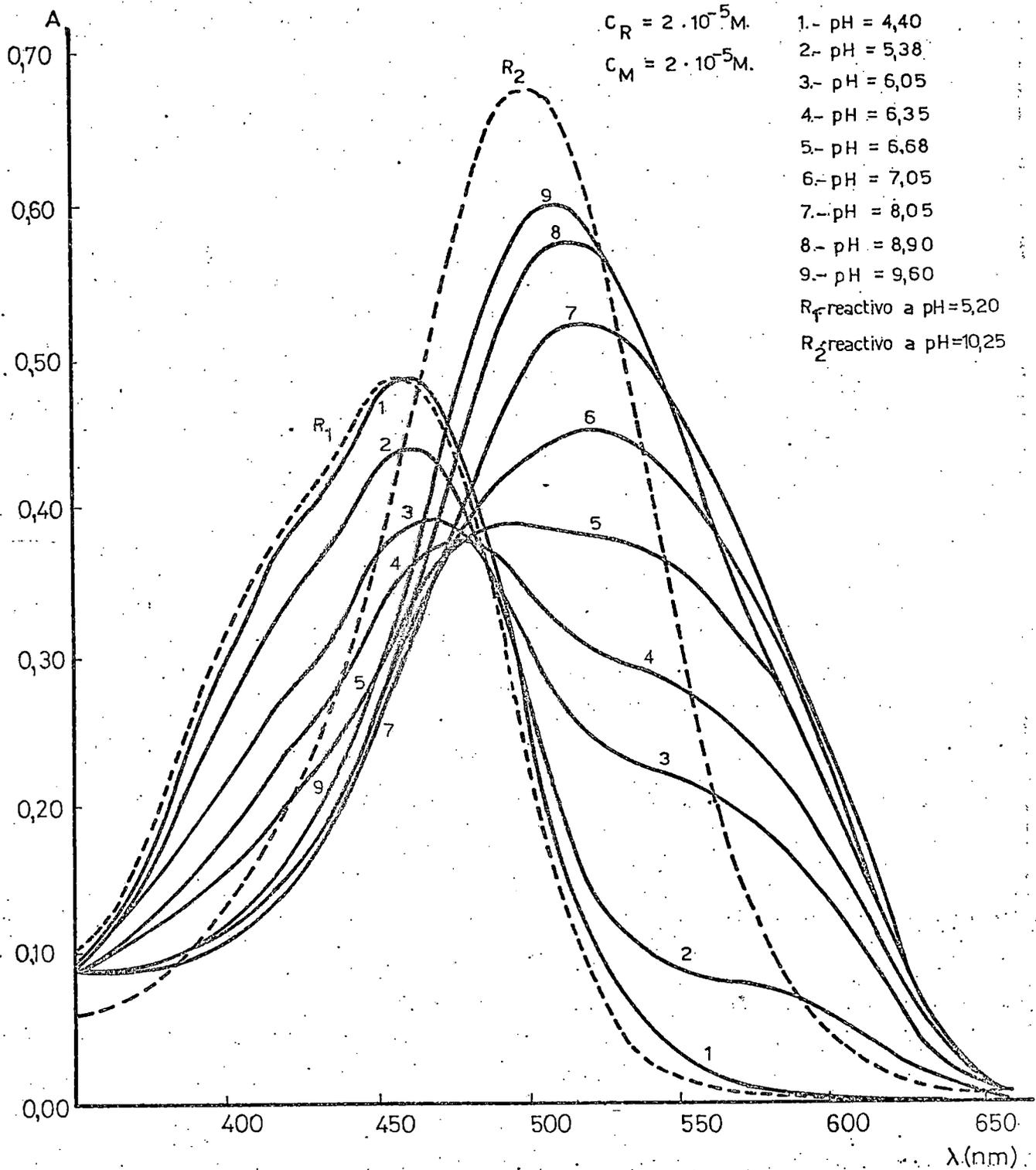


Fig. 3.3.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR- $UO_2(VI)$  a varios pH.

Se observa que para las relaciones molares  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  1:1 a  $pH \sim 4,40$  la formación de especies complejas es prácticamente nula (curva 1 de la Figura 3.3.). Vimos, sin embargo, que cuando la relación era 10:1 (curva 2 de la Figura 3.1.), a  $pH 4,40$  ya aparecía, con altura bastante apreciable la banda de 550 - 575 nm.

En el intervalo de  $pH 5,30 - 6,68$  (curvas 2 a 5) la banda de 460 nm, correspondiente al  $RH_2$  libre, va disminuyendo, y simultáneamente se muestra cada vez con mayor altura, la de 550 - 575 nm, si bien los valores de A resultan siempre inferiores a los de la relación 10:1 al mismo pH.

A  $pH \geq 7$  (curvas 6-9) se delimita perfectamente el máximo de absorción de 525 nm ya comentado y que corresponde a la especie violeta.

La comparación entre las curvas espectrales obtenidas cuando la relación  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  es la 10:1 con las equimoleculares, ahora presentadas, señalan que para esta menor relación se precisan medios de  $pH$  superiores que los requeridos para la relación 10:1 para lograr la formación de concentraciones similares de especies complejas  $UO_2^{2+}-DMTAMR$ . Puede apreciarse también la existencia de los tres puntos isobésticos ya señalados en las curvas del apartado a) y que confirman lo allí expuesto.

c) Espectros de absorción  $\text{UO}_2^{2+}$  - DMTAMR con exceso de ligando..- La Figura 3.4 representa espectros de absorción verificados a distintos pH, de mezclas que contienen  $\text{UO}_2^{2+}$   $10^{-5}$  M y DMTAMR  $4 \cdot 10^{-5}$  M, es decir, en exceso de ligando complejante. La forma de las curvas y las posiciones de los máximos de absorción en dependencia con el pH al que se realizan las experiencias coinciden con los ya descritos para las mezclas con exceso de ión metálico o equimoleculares.

Puede apreciarse que el pH 7,50 el máximo de absorción a 525 nm está perfectamente definido.

d) Espectros de absorción a pH 7,10 para distintas relaciones  $\text{DMTAMR}/\text{UO}_2^{2+}$ ..- La Figura 3.5. se refiere a espectros de absorción de disoluciones que contienen DMTAMR a la concentración  $2 \cdot 10^{-5}$  M y cantidades crecientes de  $\text{UO}_2^{2+}$  hasta  $2 \cdot 10^{-4}$  M, realizados todos a pH 7,10.

Se aprecia que la formación de la especie compleja se favorece al aumentar la relación  $\text{UO}_2^{2+}/\text{DMTAMR}$ . Así en la curva 1 que corresponde a una relación uranilo/DMTAMR de solo 1:2, la cantidad de complejo formado es pequeña. Por el contrario la curva 4 que pertenece a un barrido con la relación 10/1 presenta la máxima absorbancia a 525 nm de todas las

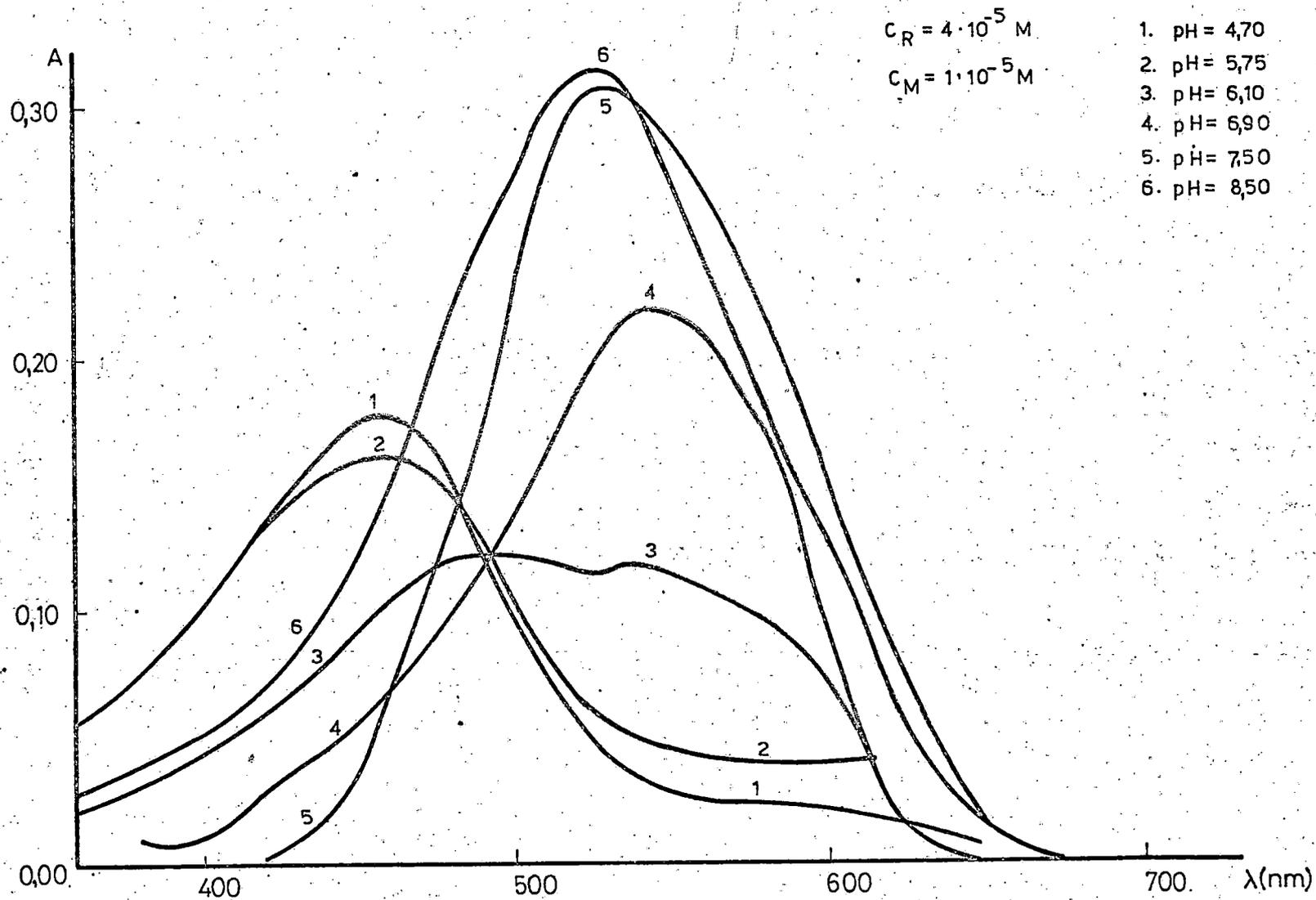


Fig. 3.4.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR- $\text{UO}_2(\text{VI})$  a varios pH.

experiencias presentadas en 3.5.

Por otra parte se observa que, a este pH, el reactivo libre absorbe relativamente poco a la longitud de onda de 525 nm en la que la especie compleja violeta presenta su máximo de absorción, y es prácticamente despreciable a 570 nm. Por esta razón, y como luego detallaremos las medidas en la determinación espectrofotométrica de  $\text{UO}_2^{2+}$  se harán a esta última longitud de onda.

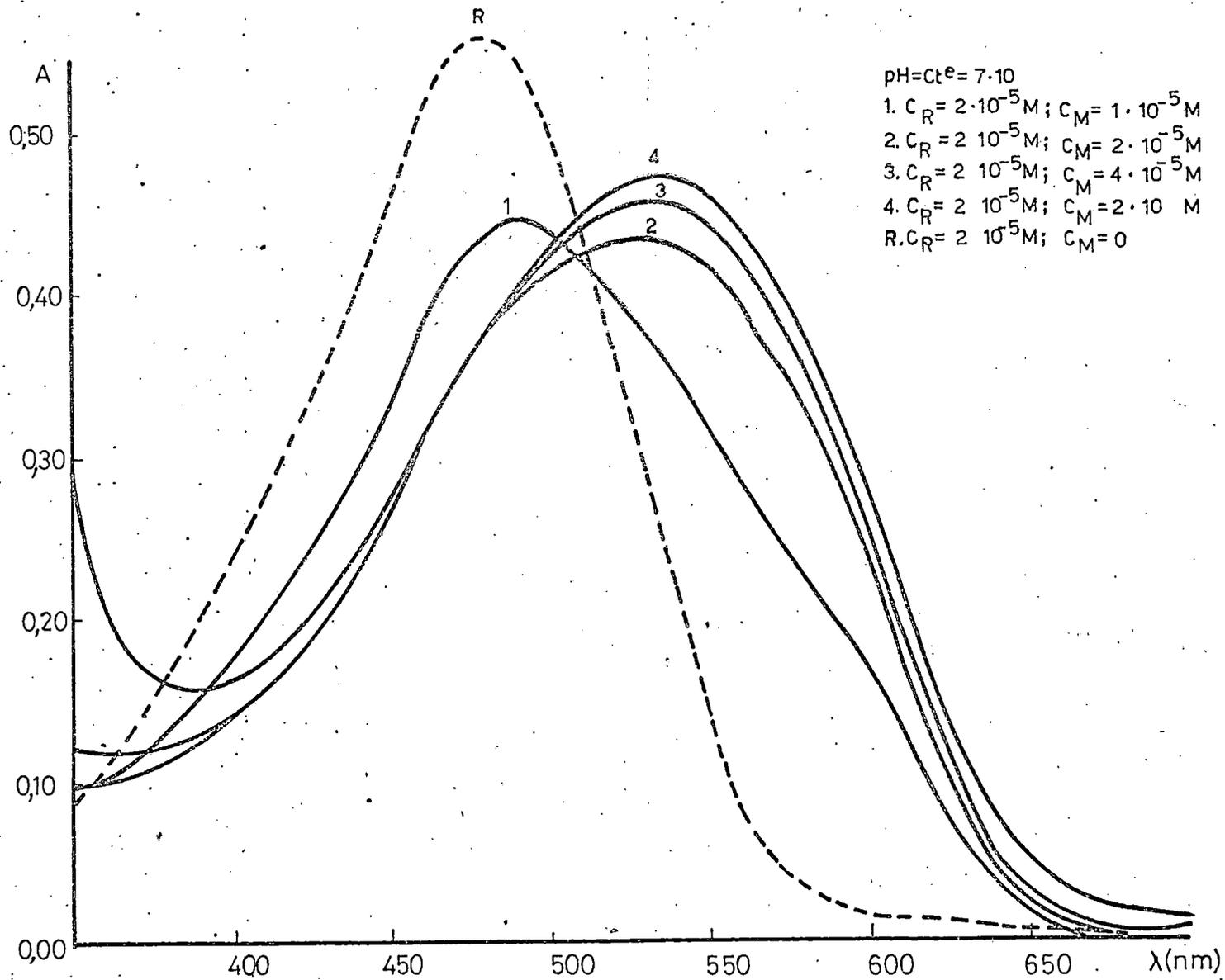


Fig. 3.5.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR-UO<sub>2</sub>(VI) en función de la concentración de ión metálico.

Estequiometría de los complejos DMTAMR-  
-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en disolución.

a) Método de Vosburg y Cooper(48).

Como es conocido, este procedimiento es una modificación del de las variaciones continuas o de Job (51), en el cual se miden las absorbancias de disoluciones con concentraciones variables de ión metálico y ligando pero manteniendo siempre constante la suma correspondiente a ambas. Para su construcción se ha procedido a diferentes longitudes de onda  $\lambda_1=520$ ,  $\lambda_2= 540$  y  $\lambda_3= 570$  nm, y el pH seleccionado fué de 7,5-7,8. Las muestras son preparadas en la forma ya establecida y la fuerza iónica se ajustó a 0,1 M con ClO<sub>4</sub>Na. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 3.1 y sus representaciones gráficas se hallan en la Fig. 3.6. De éstas se deduce que la relación estequiométrica del complejo es la 1:1.

Este método según es sabido permite calcular un valor aproximado para la constante de estabilidad aparente del quelato.

En efecto, si se admite que el complejo 1:1 presente en disolución no está polimerizado, y que el complejo formado al pH de trabajo, 7,5-7,8, es

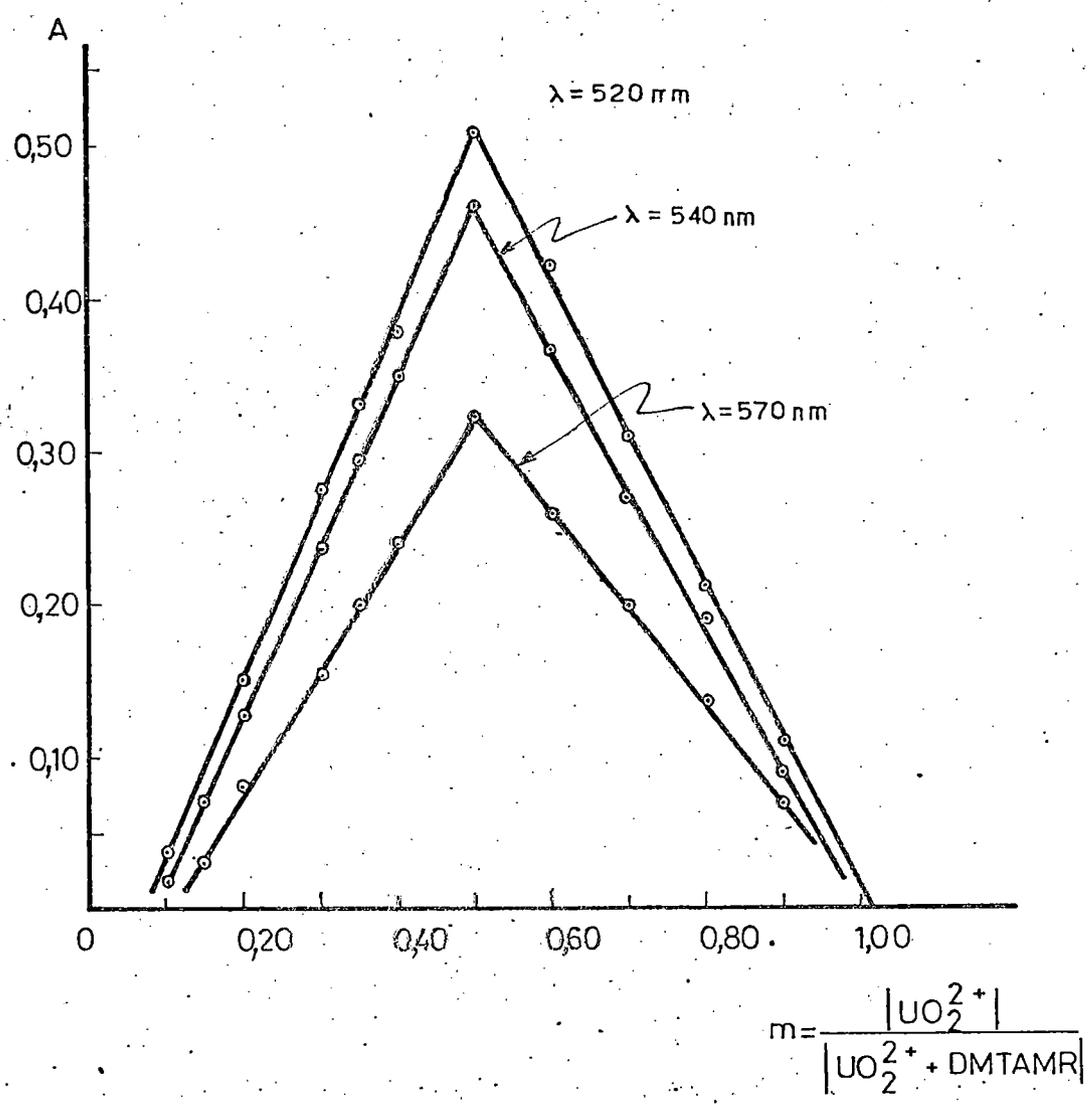
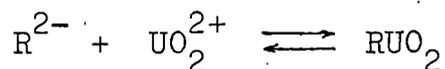


Fig. 3.6.- Método de Vosburg-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR- $UO_2(VI)$ .

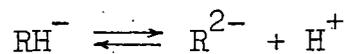
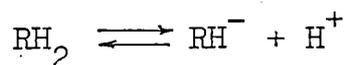
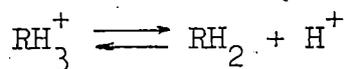
el neutro,  $\text{RUO}_2$ , el equilibrio de formación es:



con

$$K_1^* = \frac{[\text{RUO}_2]}{[\text{R}^{2-}] \cdot [\text{UO}_2^{2+}]} \quad (1)$$

En esta disolución también tendremos los equilibrios siguientes, que puestos en forma simplificada son:



con

$$K_{a1} = \frac{[\text{RH}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}_3^+]} \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{RH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}_2]} \quad (3)$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{R}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}^-]} \quad (4)$$

al pH de trabajo la  $[\text{RH}_3^+]$  es despreciable, por lo que en lo sucesivo no será considerada en los cálculos y equilibrios.

Los balances de masas para el reactivo y para el metal, junto con la absorbancia en cualquiera de los puntos de la curva obtenida al aplicar el método de Vosburg-Cooper nos servirán para el cálculo de  $K_1^*$ . Si llamamos  $C_M$  y  $C_R$  las concentraciones totales de metal y reactivo, respectivamente; y  $\epsilon_{RUO_2}$ ,  $\epsilon_{RH_2}$ ,  $\epsilon_{RH^-}$  y  $\epsilon_{R^{2-}}$  las absorptividades molares del complejo,  $RH_2$ ,  $RH^-$  y  $R^{2-}$ , respectivamente, tendremos:

$$C_R = [R^{2-}] + [RH^-] + [RH_2] + [RUO_2] \quad (5)$$

$$C_M = [UO_2^{2+}] + [RUO_2] \quad (6)$$

y

$$A_T = \epsilon_{RUO_2} [RUO_2] + \epsilon_{RH_2} [RH_2] + \epsilon_{RH^-} [RH^-] + \epsilon_{R^{2-}} [R^{2-}] \quad (7)$$

Suponiendo despreciable la absorbancia a 570 nm debida al uranilo libre.

Si en la ecuación (5) se ponen  $[RH^-]$  y  $[RH_2]$  en función de  $[R^{2-}]$

$$C_R = [R^{2-}] + \frac{[R^{2-}][H^+]}{K_{a_3}} + \frac{[R^{2-}][H^+]^2}{K_{a_3} K_{a_2}} + [RUO_2] =$$

$$= [R^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} \right) + [RUO_2] \quad y$$

$$[R^{2-}] = \frac{C_R - [RUO_2]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_3} + \frac{[H^+]^2}{Ka_2 Ka_3}} \quad (8)$$

Si a  $A_T$ , se le resta la absorbancia debida al reactivo, la expresión (7) queda reducida simplemente a  $A = \epsilon_{RUO_2} \cdot [RUO_2]$ , como quiera que  $\epsilon_{RUO_2}$  se conoce de la ley de Beer y  $A$  es una magnitud medible, podemos calcular  $[RUO_2]$  en cualquier punto de la curva.

Conocida  $[RUO_2]$ , puede calcularse  $[R^{2-}]$  y  $[UO_2^{2+}]$  de las expresiones (8) y (6) respectivamente.

Así en la Figura 3.6 para  $m = 0,5$  a  $\lambda = 570$  nm y a  $pH = 7,50$ , a las concentraciones totales de  $UO_2^{2+}$  y de ligando de  $C_M = 2,00 \cdot 10^{-5}$  M y  $C_R = 2,00 \cdot 10^{-5}$  M.

La absorbancia a 570 nm es 0,328 y la absorbividad molar del complejo es 26.500.

$$A = \epsilon_{RUO_2} \cdot [RUO_2] \cdot l, \quad l = 1 \text{ cm, por lo que}$$

$$[RUO_2] = \frac{A}{\epsilon_{RUO_2} \cdot l} = \frac{0,328}{26.500} = 1.238 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$[UO_2^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-5} - 1.238 \cdot 10^{-5} = 7,62 \cdot 10^{-6}$$

$$[R^{2-}] = \frac{C_R - [RUO_2]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a2}}} = \frac{(2,00 - 1,238) \cdot 10^{-5}}{22 \cdot 686,38} =$$

$$= 3,359 \cdot 10^{-10}$$

$$K_f = \frac{1,238 \cdot 10^{-5}}{7,62 \cdot 10^{-6} \cdot 3,359 \cdot 10^{-10}} = 4,83 \cdot 10^9;$$

$$\log K_f = 9,68$$

A continuación se dan los valores del log K obtenidos para distintos valores de m en la serie de disoluciones a pH = 7,50 cuya absorbancia se ha leído a 570 nm.

m	$[RUO_2] \cdot 10^5$	$[UO_2^{2+}] \cdot 10^5$	$[R^{2-}] \cdot 10^{10}$	log K
0,40	0,9056	0,6944	6,587	9,30
0,60	0,9924	1,4076	2,678	9,42
0,70	0,7698	2,0301	1,896	9,30
0,80	0,5169	2,6830	1,247	9,19

Valor que, considerando la aproximación del método, está en buena concordancia con el calculado posteriormente haciendo uso de las curvas absorbancia-pH.

b) Método de la relación molar (49).

Según este procedimiento se mide la absorbancia de una serie de disoluciones en las que se mantiene constante la concentración del ión metálico y se introducen cantidades crecientes del compuesto orgánico y viceversa. Al ir aumentando, por ejemplo, la concentración del ligando, la concentración del complejo irá también aumentando y, por consiguiente, el valor de las absorbancias, hasta llegar a un momento en que todo el ión metálico estará complejado, a partir del cual la absorbancia permanecerá constante, si el ligando en exceso no absorbe a la misma longitud de onda. Si el complejo es suficientemente estable, la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar  $R=C_R/C_M$  es una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, donde cantidades equivalentes de los dos constituyentes están presentes. Pasado este punto, la absorbancia toma un valor constante y, por tanto, la gráfica es prácticamente horizontal para cualquier valor de ligando superior al estequiométrico, puesto que uno de los constituyentes ya ha reaccionado completamente y no existe posibilidad de formarse más

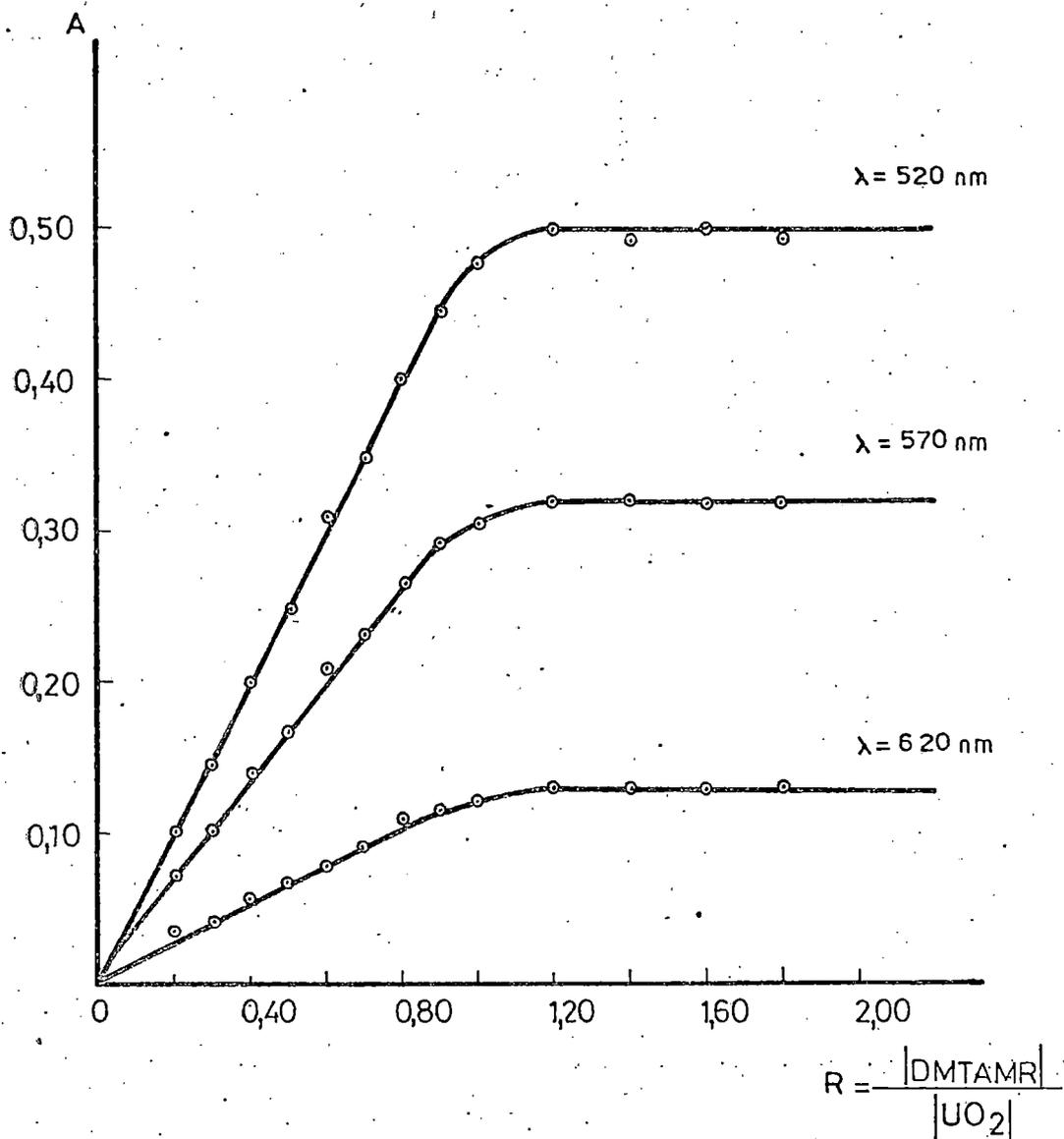


Fig. 3.7.- Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR- $\text{UO}_2(\text{VI})$ .  $c_{\text{UO}_2^{2+}} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

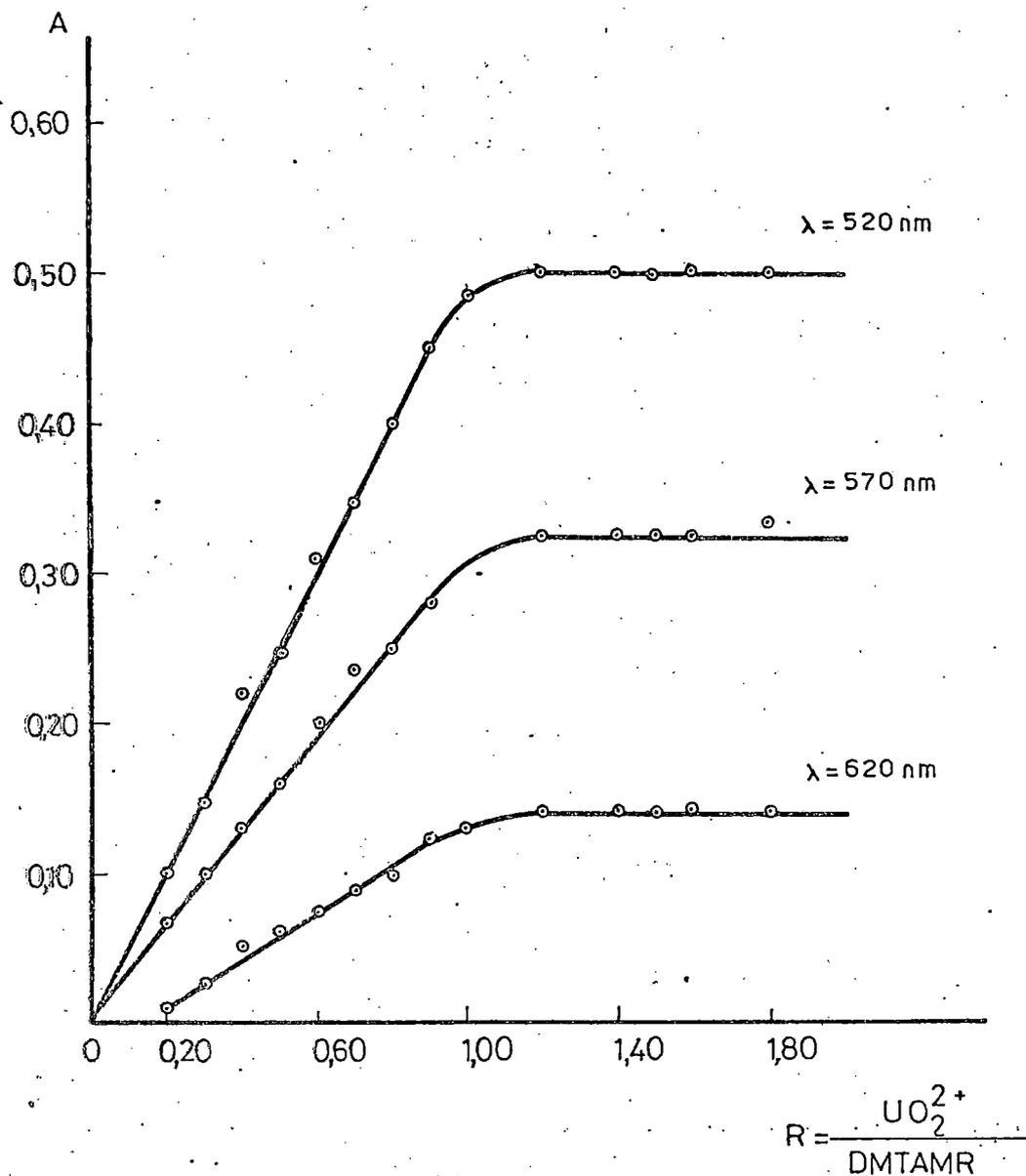


Fig. 3.8.- Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR- $UO_2(VI)$ .  $C_R = 20 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

complejo por la adición del exceso del otro reactivo. Si, por el contrario, el complejo es poco estable aparecerá una curvatura, en las proximidades del punto estequiométrico en lugar de una discontinuidad aguda.

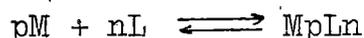
Se ha efectuado el método de la relación molar partiendo de disoluciones, ajustadas a pH 7,50; las diferentes concentraciones de  $UO_2^{2+}$  y DMTAMR se indican en las Tablas 3.2 y 3.3, juntamente con los valores de las absorbancias medidas a 520, 570 y 620 nm. Los datos numéricos se han representado en la Figura 3-7 y 3-8. Se observa claramente una discontinuidad para  $R = 1$  para todas las longitudes de onda en las que se han hecho las medidas. Por lo tanto, el método de la relación molar confirma el resultado obtenido por el método de Vosburg y Cooper, esto es que a pH=7,50, el complejo tiene la composición 1:1.

c) Método de la relación de pendientes (50).

Según este método se prepararon dos series de disoluciones en las que en una se mantiene constante la concentración de uranilo y se varia la de DMTAMR, y en la otra se procede de forma inversa. En cada una de estas series ha de estar presente una gran concentración de la sustancia que permanece constante res -

pecto a la que se varía. En estas condiciones, la concentración de colorante libre, en un caso, y la de uranilo en el otro, pueden considerarse despreciable debido al gran exceso presente de uranilo o de DMTAMR, respectivamente.

Si llamamos M al uranilo y L al DMTAMR, la reacción que tiene lugar sería:



trabajando en un gran exceso de ligando  $[L]_t \gg [M]_t$ ,  $[MpLn] = \frac{[M]_t}{p}$ , la absorbancia corregida (absorbancia leída menos la absorbancia debida al ligando) será una función lineal de  $[M]_t$  y por consiguiente la representación gráfica de las absorbancias en función de  $[M]_t$ , es una línea recta de pendiente  $S_1 = \frac{l \cdot \epsilon_{comp}}{p}$   
 $l$  = espesor de la celda.

Inversamente, si las disoluciones contienen un gran exceso de metal,  $[M]_t \gg [L]_t$ , las absorbancias corregidas serán en este caso función de  $[L]_t$  y la representación gráfica será una recta de pendiente

$$S_2 = \frac{l \cdot \epsilon_{comp}}{n}$$

y la relación de las dos pendientes vale, pues

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{n}{p}$$

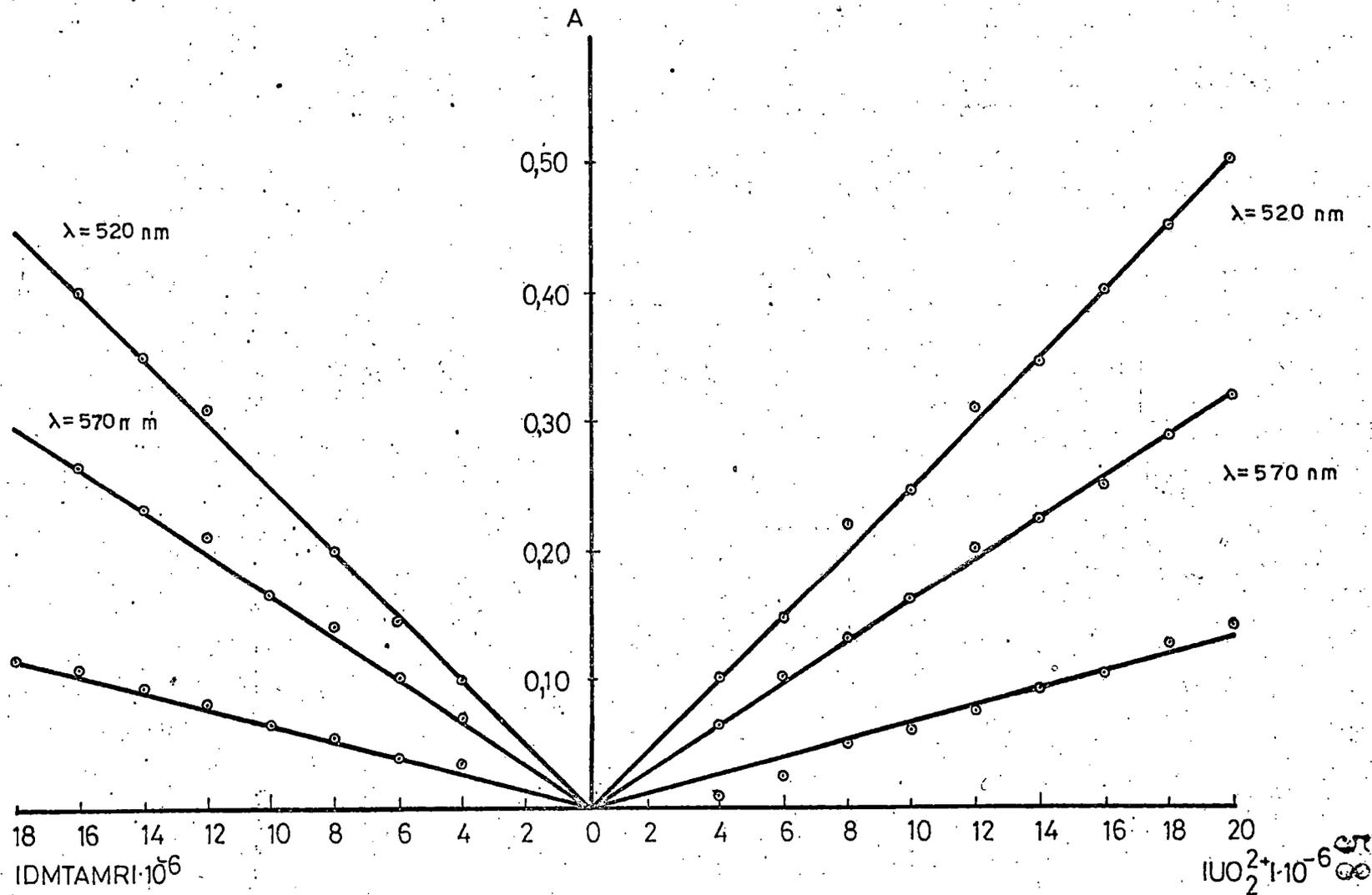


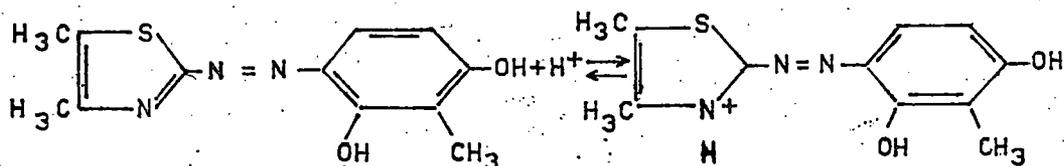
Fig. 3.9.- Método de la Relación de pendientes para el complejo DMTAMR- $UO_2(VI)$ .

En el caso que nos ocupa, se han preparado una serie de disoluciones con una concentración constante de DMTAMR  $2.10^{-5}$  M y concentraciones crecientes de uranilo desde 0 a  $2.10^{-5}$  M, y otra serie en la que se mantenía constante la concentración de  $UO_2^{2+}$   $2.10^{-5}$  M y variaba la concentración de DMTAMR de 0 a  $2.10^{-5}$  M. Se ha leído la absorbancia a las longitudes de onda 520, 570 y 620 nm. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 3.4 y se encuentran representados en la Fig. 3-9. La razón de las pendientes de ambas rectas es igual a 1, lo que confirma también por este método que la estequiometría del complejo es la 1:1.

#### Curvas absorbancia-pH y su interpretación.

Siguiendo la técnica experimental establecida para la preparación de las muestras, y que se detallan en la Parte Experimental, presentamos las curvas absorbancia-pH para mezclas de DMTAMR y  $UO_2^{2+}$  verificadas en exceso de ión metálico, exceso de ligando y a relaciones equimoleculares. Las medidas de las absorbancias se han efectuado a 520, 540 y 570 nm, entre cuyas longitudes de onda los espectros de absorción de las especies  $UO_2^{2+}$ -DMTAMR presentan sus máximas absorbancias.

Disoluciones que contienen exceso de ión metálico.- Las curvas que dan las variaciones de la absorbancia con el pH (curvas absorbancia-pH) se encuentran en la Figura 3.10 y 3.11, representadas con los datos aportados en las Tablas 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9. Hay que resaltar que para relaciones  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  50/1 y 80/1 sólo fué posible efectuar los puntos de las curvas hasta  $pH \approx 5,2$ , ya que a valores de éste superiores se producía la precipitación del catión por hidrólisis. Se observa que en medios bastante ácidos,  $pH \leq 3$ , los valores de A son muy pequeños lo que señala la escasi-sima formación de complejos  $DMTAMR-U(VI)$ . Es decir, en aquellos medios bastante ácidos los iones  $[H^+]$  compiten con los iones  $UO_2^{2+}$  predominando la especie  $RH_3^+$ :



Visualmente las muestras presentan el color amarillo naranja del DMTAMR libre a ese pH.

Se aprecia también claramente que todas las curvas obtenidas se desplazan hacia valores menores de pH a medida que aumenta la relación de concentraciones  $UO_2^{2+}/DMTAMR$ ; simultáneamente se produce una disminución de la porción lineal de las curvas.

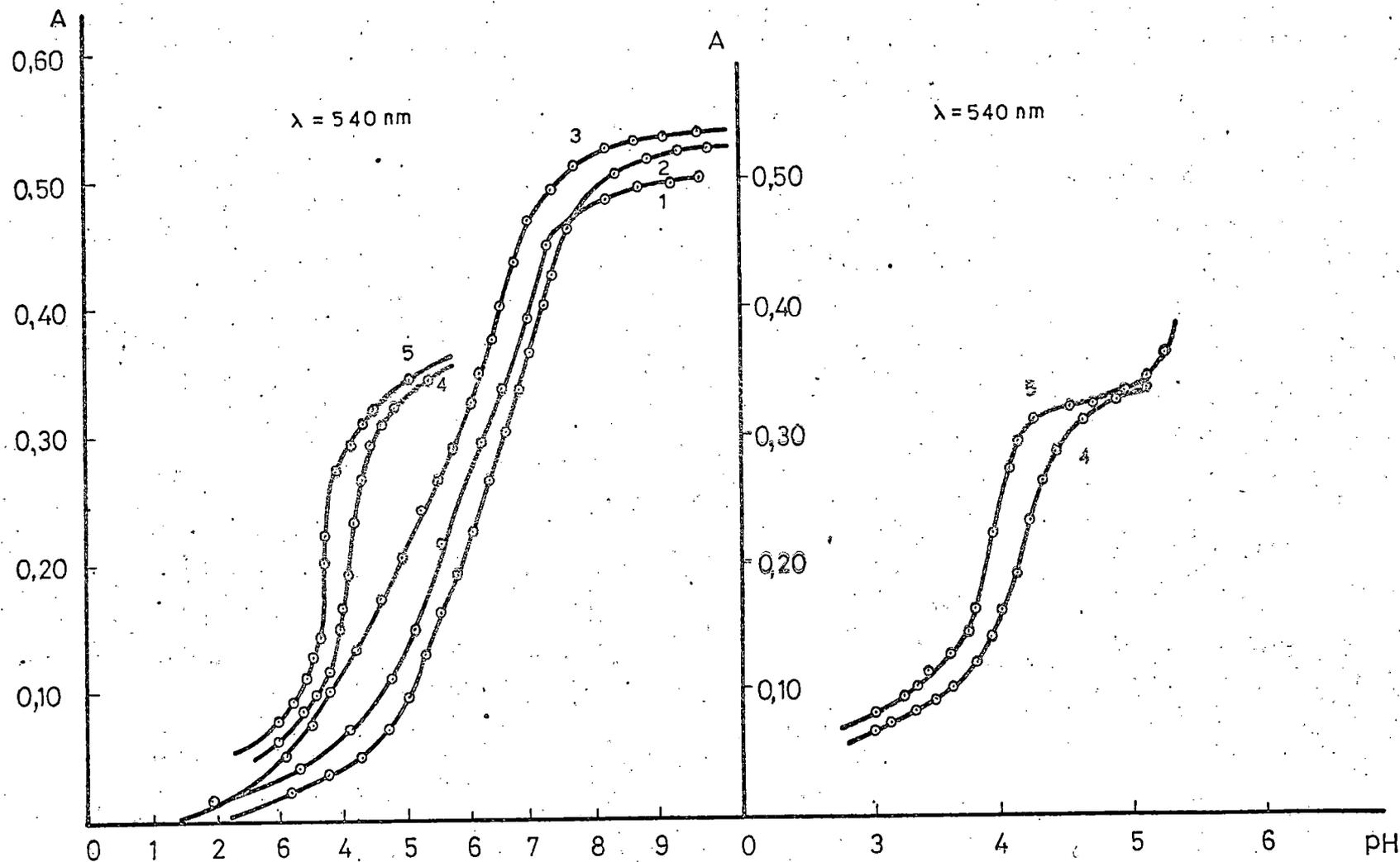


Fig. 3.10.- Curvas absorbancia-pH de disoluciones del complejo DMTAMR-UO<sub>2</sub>(VI)  
 $C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $CM/C_R$ : 1.- 1/1; 2.- 5/1; 3.- 20/1; 4.- 50/1; 5.- 80/1.

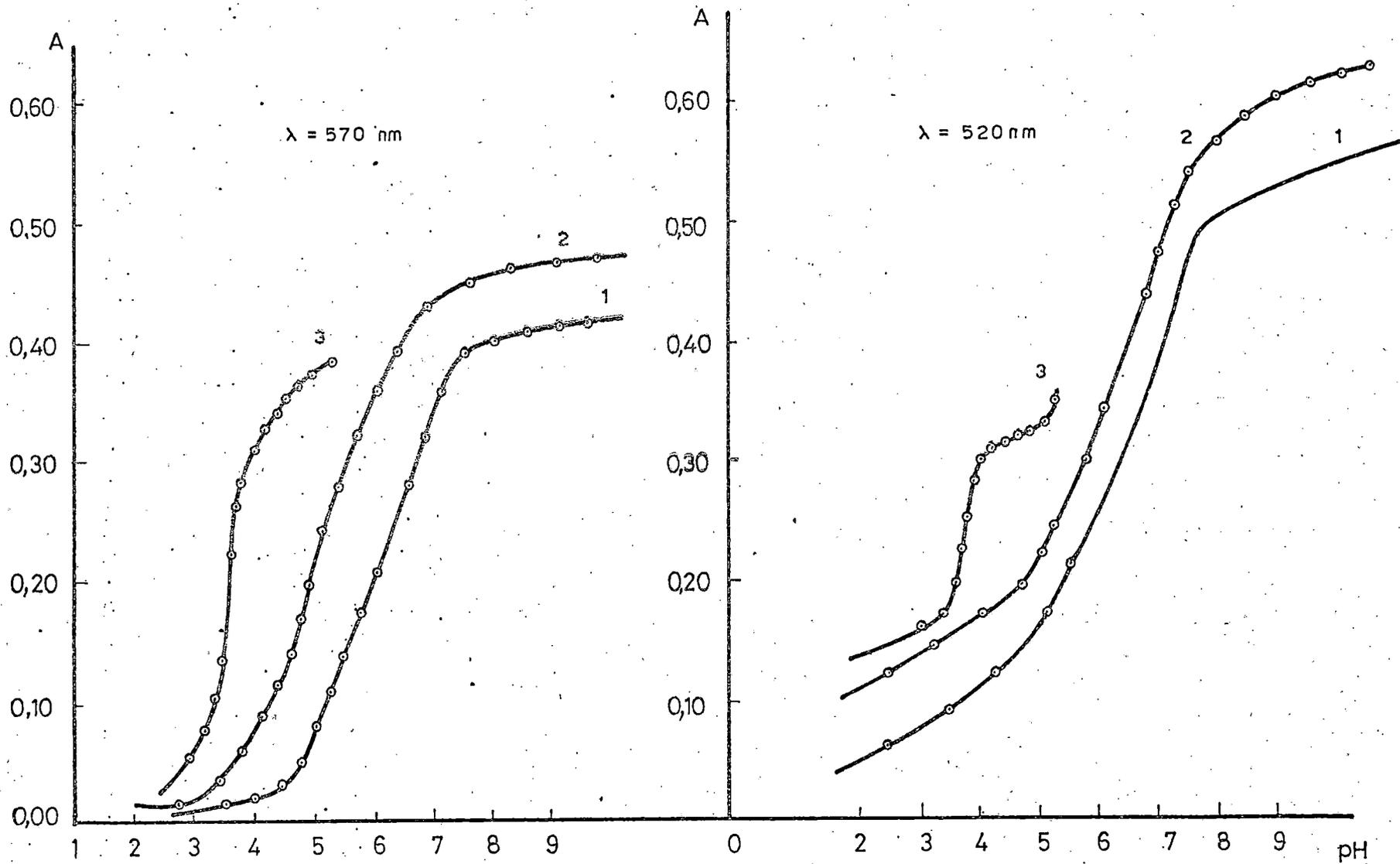
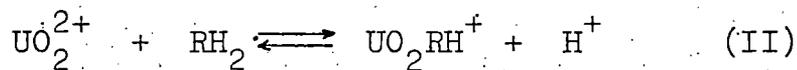
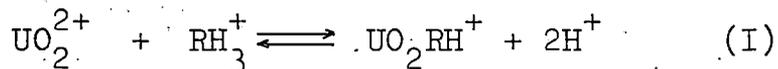


Fig. 3.11.- Curvas absorbancia-pH de disoluciones del complejo DMTAMR- $\text{UO}_2(\text{VI})$   
 $C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_M/C_R$ : 1.- 1/1; 2.- 20/1; 3.- 80/1.

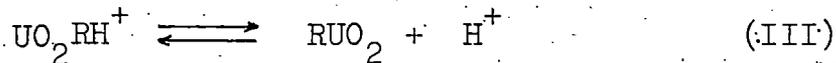
Así las representaciones correspondientes a relaciones  $\text{UO}_2^{2+}/\text{DMTAMR}$  50/1 y 80/1 (curvas 4 y 5 de la Figura 3.10) muestran un cambio de pendientes bien perceptibles a partir de pH 4. Visualmente se aprecia a partir de este pH que las disoluciones adquieren una tonalidad rojo-violeta.

Este cambio de pendiente, apreciable cuando hay gran exceso de catión, parece sugerir que las formas  $\text{RH}_3^+$  y la predominante  $\text{RH}_2$  del reactivo, reaccionan con el  $\text{UO}_2^{2+}$  de acuerdo con los equilibrios:

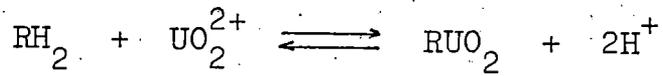


originando un complejo protonado 1:1.

Para valores de  $\text{pH} \geq 7$  las absorbancias alcanzan los valores máximos y permanecen prácticamente constantes hasta  $\text{pH} \approx 9$ . El nuevo cambio de pendiente parece corresponder a otro equilibrio en que se forma la especie  $\text{RUO}_2$  neutra, perfectamente estable en el margen de pH 7-9 (valores constantes de A en este intervalo) y que se origina a través del equilibrio



o bien directamente de los equilibrios:



cuando se forme directamente a  $\text{pH} > 7$ .

La especie visualmente violeta,  $\text{RUO}_2$  muy absorbente y estable como acabamos de demostrar en el amplio intervalo de  $\text{pH}$  7-9, será la que utilizaremos con fines analítico-prácticos, es decir, para efectuar la determinación espectrofotométrica de  $\text{U(VI)}$  que en este Capítulo introducimos.

Para tratar de demostrar la suposición manifestada de que un posible complejo protonado, 1:1 se forma con predominio de existencia en medios poco ácidos-intervalo 3-4,5- y cuya formación está favorecida con excesos de  $\text{UO}_2^{2+}$  analizaremos gráficamente las curvas obtenidas por medio de las transformaciones  $C_R/A = f [\text{H}^+]^n$  y  $\log X = f (\log C_M, \text{pH})$  donde  $C_M$  y  $C_R$  son las concentraciones analíticas del ión metálico y reactivo respectivamente  $A$  es la absorbancia y  $[\text{H}]$  la concentración de iones hidrógeno. Las absorptividades molares del complejo y las constantes de equilibrio se han calculado de dos puntos experimentales de las curvas por medio de las ecuaciones que seguidamente presentamos y en las que por  $\epsilon_{1\text{H}}$  representen

tamos la absorptividad molar del complejo y por  $\epsilon_{R1}$ , y  $\epsilon_{R2}$  las de las especies del colorante  $H_3R^+$  y  $RH_2$  respectivamente; M representa las concentraciones de  $UO_2^{2+}$ . Hemos omitido las cargas por comodidad.

Podemos considerar que se pueden dar los siguientes casos:

- a) Están presentes las especies del DMTAMR  $RH_3^+$  y  $RH_2$ , pero reacciona solamente  $RH_3^+$ .
- b) Están presentes  $RH_3^+$  y  $RH_2$ , pero reacciona solamente  $RH_2$ .
- c) Solamente está presente  $RH_2$ .

a) En el primer caso el equilibrio que tiene lugar es el (I), y si se sustituye M por  $UO_2^{2+}$  y se suprimen las cargas,  $K_{12}$  vendrá dada por:

$$K_{12} = \frac{[MRH] \cdot [H]^2}{[M] [H_3R]} \quad -1-$$

Además los balances de masas respecto al metal y respecto al ligando, así como la absorbancia de la disolución nos dan las siguientes ecuaciones:

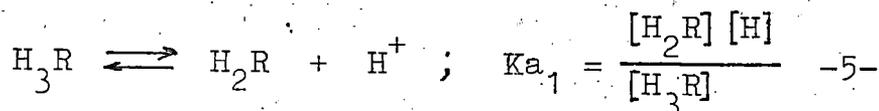
$$C_M = [M] + [MRH] \quad \text{y como } C_M \gg C_L, \quad [M] \gg [MRH]$$

$$C_M \approx [M] \quad -2-$$

$$C_R = [H_3R] + [H_2R] + [MRH] \quad -3-$$

$$A = \epsilon_{1H} [MRH] + \epsilon_{R1} [H_3R] + \epsilon_{R2} [H_2R] \quad -4-$$

donde  $\epsilon_{1H}$ ,  $\epsilon_{R1}$  y  $\epsilon_{R2}$  son las absorptividades molares del complejo MRH, de  $H_3R$  y  $H_2R$ , respectivamente.



Poniendo en las expresiones -3- y -4-  $[H_3R]$  y  $[H_2R]$  en función de  $[MRH]$ , tendremos:

$$[H_3R] = \frac{[MRH] \cdot [H]^2}{[M] \cdot K_{12}} = \frac{[MRH] \cdot [H]^2}{C_M \cdot K_{12}}$$

$$[H_2R] = \frac{K_{a1} \cdot [MRH] \cdot [H]^2}{[M] \cdot K_{12} \cdot [H]} = \frac{K_{a1} \cdot [MRH] \cdot [H]}{C_M \cdot K_{12}}$$

$$C_R = \frac{[MRH] \cdot [H]^2}{C_M \cdot K_{12}} + \frac{[MRH] \cdot K_{a1} \cdot [H]}{C_M \cdot K_{12}} + [MRH] =$$

$$= [MRH] \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1} \cdot [H]}{C_M \cdot K_{12}} + \frac{[H]^2}{C_M \cdot K_{12}} \right)$$

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{1H} \cdot [\text{MRH}] + \epsilon_{R1} \frac{[\text{MRH}] \cdot [\text{H}]^2}{C_M \cdot K_{12}} + \epsilon_{R2} \frac{K_{a1} \cdot [\text{MRH}] \cdot [\text{H}]}{C_M \cdot K_{12}} = \\
 &= [\text{MRH}] \cdot \left( \epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R1} \cdot [\text{H}]^2}{C_M \cdot K_{12}} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}]}{C_M \cdot K_{12}} \right)
 \end{aligned}$$

el cociente entre ambas

$$\begin{aligned}
 \frac{C_R}{A} &= \frac{1 + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}]}{C_M \cdot K_{12}} + \frac{[\text{H}]^2}{C_M \cdot K_{12}}}{\epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R1} \cdot [\text{H}]^2}{C_M \cdot K_{12}} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot [\text{H}]}{C_M \cdot K_{12}}} = \\
 &= \frac{C_M \cdot K_{12} + [\text{H}]^2 \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}]} \right)}{\epsilon_{1H} \cdot C_M \cdot K_{12} + [\text{H}]^2 \cdot \left( \epsilon_{R1} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1}}{[\text{H}]} \right)}
 \end{aligned}$$

6

$$\begin{aligned}
 C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot C_M \cdot K_{12} + C_R \cdot [\text{H}]^2 \cdot \epsilon_{R1} + C_R \cdot [\text{H}]^2 \cdot \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1}}{[\text{H}]} &= \\
 = A \cdot C_M \cdot K_{12} + A \cdot [\text{H}]^2 + A \cdot \frac{[\text{H}]^2 \cdot K_{a1}}{[\text{H}]}
 \end{aligned}$$

$$C_M \cdot K_{12} \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{1H}) = [\text{H}]^2 \cdot \left[ C_R \cdot \left( \epsilon_{R1} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1}}{[\text{H}]} \right) - \right.$$

$$\left. - A \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H]} \right) \right\}$$

$$\frac{C_M \cdot K_{12}}{[H]^2} = \frac{C_R \cdot \left( \epsilon_{R1} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1}}{[H]} \right) - A \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H]} \right)}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}}$$

llamando  $C_R \cdot \left( \epsilon_{R1} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot K_{a1}}{[H]} \right) - A \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H]} \right) = a$  -6-

$$\frac{C_M \cdot K_{12}}{[H]^2} = \frac{a}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}} \quad -7-$$

ó aplicando logaritmos:

$$\log \frac{a}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}} = \log K_{12} + \log C_M + 2 \text{ pH} \quad -8-$$

la expresión -8- puede servirnos para calcular  $\log K_{12}$ , ya que la representación gráfica de  $\log \frac{a}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}}$  frente al pH dará una línea recta de pendiente igual a 2 y de ordenada en el origen  $\log K_{12} + \log C_M$ , puesto que  $\log C_M$  es un dato conocido, puede calcularse  $\log K_{12}$ .

Las absortividades molares del reactivo se calcula en disoluciones carentes de uranilo. Quizá la dificultad mayor radique en la determinación de  $\epsilon_{1H}$ .

Una manera de determinarla sería poniendo la expresión -7- de la siguiente forma

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a [H]^2}{A C_M K_{12} \epsilon_{1H}} \quad -9-$$

y aplicando esta expresión -9- a dos puntos a pH muy bajos de la curva absorbancia-pH, tendríamos

$$\frac{C_R}{A_1} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a_1 [H]_1^2}{A_1 C_M K_{12} \epsilon_{1H}} \quad -10-$$

$$\frac{C_R}{A_2} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a_2 [H]_2^2}{A_2 C_M K_{12} \epsilon_{1H}} \quad -11-$$

quitando denominadores en ambas

$$C_M C_R \epsilon_{1H}^2 K_{12} - C_M K_{12} A_1 \epsilon_{1H} = a_1 \epsilon_{1H} [H]_1^2$$

$$C_M C_R \epsilon_{1H}^2 K_{12} - C_M K_{12} A_2 \epsilon_{1H} = a_2 \epsilon_{1H} [H]_2^2$$

$$K_{12} C_M (C_R \epsilon_{1H} - A_1) = a_1 [H]_1^2$$

$$K_{12} C_M (-A_2 + C_R \xi_{1H}) = a_2 \cdot [H]_2^2$$

eliminando  $K_{12} C_M$  y despejando  $\xi_{1H}$  tenemos la expresión siguiente

$$\xi_{1H} = \frac{a_1 \cdot [H]_1^2 \cdot A_2 - a_2 \cdot [H]_2^2 \cdot A_1}{C_R (a_1 \cdot [H]_1^2 - a_2 \cdot [H]_2^2)} \quad -12-$$

la cual permite calcular  $\xi_{1H}$  conociendo  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $[H]_1$  y  $[H]_2$ .

b) Están presentes  $RH_3^+$  y  $RH_2$ , pero reacciona solamente  $RH_2$ ; el equilibrio que tiene lugar es el (II) y la constante del equilibrio vendrá dada por:

$$K_{11} = \frac{[MHR] \cdot [H]}{[M] \cdot [H_2R]} \quad -13-$$

Si operamos igual que en el apartado a), esto es, haciendo unos balances de masas y poniendo la absorbancia leída como suma de las absorbancias parciales de cada una de las especies en disolución

$$C_M = [M] + [MRH] \simeq [M]$$

$$C_R = [H_3R] + [H_2R] + [MRH] = [MHR] \left( 1 + \frac{[H]}{C_M K_{11}} + \frac{[H]^2}{C_M K_{a1} K_{11}} \right) \quad -14-$$

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{1H} \cdot [MHR] + \epsilon_{R1} \cdot [H_3R] + \epsilon_{R2} \cdot [H_2R] = \\
 &= [MHR] \cdot \left( \epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R1} \cdot [H]^2}{K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot [H]}{C_M \cdot K_{11}} \right) \quad -15-
 \end{aligned}$$

dividiendo la ecuación -14- por la ecuación -15- y operando:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_R}{A} &= \frac{1 + \frac{[H]}{C_M \cdot K_{11}} + \frac{[H]^2}{C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11}}}{\epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R2} \cdot [H]}{C_M \cdot K_{11}} + \frac{\epsilon_{R1} \cdot [H]^2}{K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M}} = \\
 &= \frac{C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} + K_{a1} \cdot [H] + [H]^2}{\epsilon_{1H} \cdot K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M + \epsilon_{R2} \cdot K_{a1} \cdot [H] + \epsilon_{R1} \cdot [H]^2} \quad -16-
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} + A \cdot K_{a1} \cdot [H] + A \cdot [H]^2 &= C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M + \\
 &+ C_R \cdot \epsilon_{R2} \cdot K_{a1} \cdot [H] + C_R \cdot \epsilon_{R1} \cdot [H]^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_M \cdot K_{11} \cdot \left[ K_{a1} \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{1H}) \right] &= [H] \cdot \left[ K_{a1} \cdot (C_R \cdot \epsilon_{R2} - A) + \right. \\
 &\left. + [H] \cdot (C_R \cdot \epsilon_{R1} - A) \right]
 \end{aligned}$$

$$\frac{C_M \cdot K_{11}}{[H]} = \frac{C_R \cdot (K_{a1} \cdot \epsilon_{R2} + \epsilon_{R1} \cdot [H]) - A(K_{a1} + [H])}{K_{a1} \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{1H})} =$$

$$= \frac{\frac{C_R \cdot (K_{a1} \cdot \epsilon_{R2} + \epsilon_{R1} \cdot [H])}{K_{a1} + [H]} - A}{\frac{K_{a1} \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{1H})}{K_{a1} + [H]}} \quad -17-$$

Si llamamos a  $\frac{C_R \cdot (K_{a1} \cdot \epsilon_{R2} + \epsilon_{R1} \cdot [H])}{K_{a1} + [H]} = A_0$

La expresión -17 queda reducida a

$$\frac{C_M \cdot K_{11}}{[H]} = \frac{(A_0 - A) \cdot (K_{a1} + [H])}{K_{a1} \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{1H})} \quad -18-$$

en los casos en que  $K_{a1} \gg [H]$ , podemos escribir  $K_{a1} + [H] \simeq K_{a1}$ , y por tanto, en lugar de la-17-, la siguiente:

$$\frac{C_M \cdot K_{11}}{[H]} = \frac{A_0 - A}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}} \quad -19-$$

y aplicando logaritmos

$$\log \frac{A_0 - A}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}} = \log C_M + \log K_{11} + \text{pH} \quad -19a-$$

La representación gráfica de  $\log \frac{A_0 - A}{A - C_R \cdot \epsilon_{1H}}$

frente al pH, de una línea recta de pendiente 1 y ordenada  $\log C_M + \log K_{11}$ , dado que  $\log C_M$  es conocido, el cálculo del valor de  $\log K_{11}$  es inmediato.

La expresión -16- puede también transformarse en la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{a1} \cdot C_M + C_R \cdot \epsilon_{R1} \cdot [H]^2 + C_R \cdot \epsilon_{R2} \cdot K_{a1} \cdot [H] &= \\ &= A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} + A \cdot K_{a1} \cdot [H] + A \cdot [H]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M - A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} &= [H] \left[ A \cdot (K_{a1} + [H]) - \right. \\ &\quad \left. - C_R \cdot (\epsilon_{R2} \cdot K_{a1} - \epsilon_{R1} \cdot [H]) \right] \end{aligned}$$

llamando a a la expresión:

$$A \cdot (K_{a1} + [H]) - C_R \cdot (\epsilon_{R2} \cdot K_{a1} - \epsilon_{R1} \cdot [H])$$

$$C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{a1} \cdot K_{11} \cdot C_M - A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} = a[H]$$

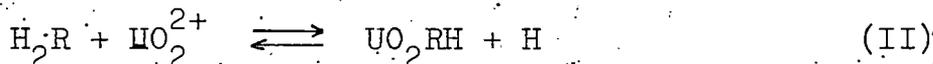
y dividiendo por  $A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot K_{11} \cdot \epsilon_{1H}$ , tendremos:

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a \cdot [H]}{A \cdot C_M \cdot K_{a1} \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{11}} \quad -20-$$

La representación gráfica de  $\frac{C_R}{A}$  frente a  $\frac{a \cdot [H]}{A \cdot C_M \cdot K_{a1}}$  será una línea recta de pendiente  $1/\epsilon_{1H} \cdot K_{11}$  y ordenada en el origen  $1/\epsilon_{1H}$ .

c) Solamente está presente  $RH_2$

El equilibrio que tiene lugar es:



con

$$K_{11} = \frac{[MRH] \cdot [H]}{[H_2R] \cdot [M]}$$

$$C_R = [MRH] + [H_2R]$$

$$A = \epsilon_{R2} [H_2R] + \epsilon_{1H} [MRH] \quad -22-$$

$$C_M = [M] + [MRH] \approx [M]$$

Poniendo en las ecuaciones -21- y -22-

$$[H_2R] = \frac{[MRH] \cdot [H]}{K_{11} \cdot C_M} \quad \text{tendremos}$$

$$C_R = [MRH] + \frac{[MRH] \cdot [H]}{K_{11} \cdot C_M} = [MRH] \left( 1 + \frac{[H]}{K_{11} \cdot C_M} \right)$$

$$A = \epsilon_{R2} \cdot \frac{[MRH] \cdot [H]}{K_{11} \cdot C_M} + \epsilon_{1H} [MRH] = [MRH] \cdot \left( \epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R2} [H]}{K_{11} C_M} \right)$$

dividiendo la una por la otra

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1 + \frac{[H]}{K_{11} C_M}}{\epsilon_{1H} + \frac{\epsilon_{R2} [H]}{K_{11} C_M}} = \frac{K_{11} C_M + [H]}{\epsilon_{1H} K_{11} C_M + \epsilon_{R2} [H]}$$

$$C_R \epsilon_{1H} K_{11} C_M + C_R \epsilon_{R2} [H] = A K_{11} C_M + A [H] \quad -23-$$

sacando factor común  $K_{11} C_M$  y  $[H]$

$$K_{11} \cdot C_M \cdot (C_R \cdot \epsilon_{1H} - A) = [H] \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{R2})$$

de donde

$$\frac{K_{11} \cdot C_M}{[H]} = \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A} \quad \text{ó aplicando logarit-$$

mos

$$\log \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A} = \log K_{11} + \log C_M + \text{pH} \quad -24-$$

Esta expresión puede servirnos para calcular  $\log K_{11}$ , sin más que representar  $\log \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A}$  frente al pH, se obtendrá una línea recta de ordenada en el origen  $\log K_{11} + \log C_M$ ; como quiera que se conoce  $\log C_M$ , puede fácilmente calcularse  $\log K_{11}$ .

También a partir de la ecuación -23- puede operarse de la siguiente manera:

$$C_R \cdot \epsilon_{1H} \cdot K_{11} \cdot C_M = A \cdot K_{11} \cdot C_M + [H] \cdot (A - C_R \cdot \epsilon_{R2})$$

dividiendo por  $A \cdot K_{11} \cdot \epsilon_{1H} \cdot C_M$ , se obtiene

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{(A - C_R \cdot \epsilon_{R2}) \cdot [H]}{A K_{11} \cdot \epsilon_{1H} \cdot C_M} \quad -25-$$

Representando  $\frac{C_R}{A}$  frente a  $\frac{(A - C_R \cdot \epsilon_{R2}) [H]}{A C_M}$  se obtendrá una línea recta de pendiente  $1/\epsilon_{1H} \cdot K_{11}$  y ordenada en el origen  $1/\epsilon_{1H}$ .

Podemos concluir estos apartados diciendo que se puede calcular la constante de formación del complejo protonado aplicando una de las ecuaciones siguientes:

$$\log \frac{a}{\epsilon_{1H} C_R - A} = \log K_{12} + \log C_M + 2pH \quad -8-$$

siendo  $a = An(1 + Ka_1 [H]) - C_R \cdot (\epsilon_{R1} + \epsilon_{R2} \cdot Ka_1 / [H])$

para cuando están presentes  $RH_3^+$  y  $RH_2$ , pero reacciona solamente  $RH_3^+$ .

$$\log \frac{A - A_0}{\epsilon_{1H} C_R - A} = \log C_M + pH + \log K_{11} \quad -19a-$$

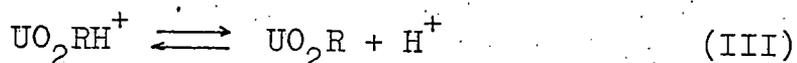
siendo  $A_0 = \frac{C_R \cdot (\epsilon_{R1} [H] + \epsilon_{R2} \cdot Ka_1)}{[H] + Ka_1}$

para cuando aún estando presentes  $RH_3^+$  y  $RH_2$  solamente reacciona  $RH_2$  ó bien

$$\log \frac{A - \epsilon_{R2} \cdot C_R}{\epsilon_{1H} \cdot C_R - A} = \log C_M + \log K_{11} + \text{pH} \quad -24-$$

para cuando solamente está presente  $\text{RH}_2$

La parte superior de las curvas absorbancia-pH, como antes hemos señalado representan un nuevo equilibrio que en determinadas condiciones experimentales corresponde al



En exceso de ión metálico podemos calcular la constante del equilibrio (III)

$$K'_1 = \frac{[\text{MR}] [\text{H}]}{[\text{MRH}]}$$

Con las mismas consideraciones anteriores y operando de igual manera, tenemos:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{MRH}] + [\text{MR}] \simeq [\text{M}]$$

$$C_R = [\text{MRH}] + [\text{MR}] = [\text{MRH}] + \frac{K'_1 [\text{MRH}]}{[\text{H}]} = [\text{MRH}] \left( 1 + \frac{K'_1}{[\text{H}]} \right)$$

$$A = \epsilon_{1H} [\text{MRH}] + \epsilon_1 \frac{K'_1 [\text{MRH}]}{[\text{H}]} = [\text{MRH}] \left( \epsilon_{1H} + \frac{K'_1 \epsilon_1}{[\text{H}]} \right)$$

donde  $\epsilon_1$  es la absortividad molar del complejo neutro. Dividiendo  $C_R$  por  $A$

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1 + \frac{K_1'}{[H]}}{\epsilon_{1H} + \frac{K_1' \cdot \epsilon_1}{[H]}}$$

$$[H] \cdot C_R \cdot \epsilon_{1H} + C_R \cdot K_1' \cdot \epsilon_1 = A [H] + A K_1'$$

$$K_1' (C_R \epsilon_1 - A) = [H] (A - C_R \epsilon_{1H})$$

$$K_1' = \frac{(A - C_R \epsilon_{1H}) \cdot [H]}{C_R \epsilon_1 - A}$$

-26-

ecuación que permite calcular  $K_1'$  en cualquier punto de la curva absorbancia-pH, -siempre que no sea en medios muy ácidos- ya que  $C_R$  es conocida,  $\epsilon_{1H}$  puede calcularse por medio de la ecuación -12- y  $\epsilon_1$  midiendo la absorbancia a la longitud de onda que se esté trabajando de una disolución conteniendo un gran exceso de  $C_R$  en comparación con  $C_M$  puesta y a un pH en el que prácticamente el equilibrio (III) esté totalmente desplazado hacia la derecha.

Operando en la ecuación anterior

$$K_1' C_R \epsilon_1 - K_1' A = (A - C_R \epsilon_{1H}) [H]$$

$$K_1' C_R \epsilon_1 = K_1' A + (A - C_R \epsilon_{1H}) [H]$$

dividiendo por  $A \cdot K'_1 \cdot \epsilon_1$ :

$$C_R/A = \frac{1}{\epsilon_1} + \frac{(A - C_R \cdot \epsilon_{1H}) \cdot [H]}{A K'_1 \cdot \epsilon_1}$$

La representación gráfica de  $C_R/A$  frente a  $\frac{(A - C_R \cdot \epsilon_{1H}) \cdot [H]}{A}$  es una línea recta de pendiente  $1/K'_1 \cdot \epsilon_1$ , y ordenada en el origen  $1/\epsilon_1$ .

Curvas absorbancia-pH con disoluciones equimoleculares y con exceso de ligando.-

Las curvas absorbancia-pH para disoluciones con  $C_{UO_2^{2+}} 2 \cdot 10^{-5}$  M y  $C_{DMTAMR} 2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$  M se encuentran en la Figura 3.12. Puede observarse que los valores de A alcanzan un valor máximo constante para  $pH \geq 7$ . Ello parece corroborar la existencia de una especie neutra  $UO_2^{2+} - DMTAMR$ .

Constantes de los complejos  $UO_2^{2+} - DMTAMR$ .-

Podemos resumir que los equilibrios y las constantes de los procesos entre el  $UO_2^{2+}$  y el DMTAMR son:

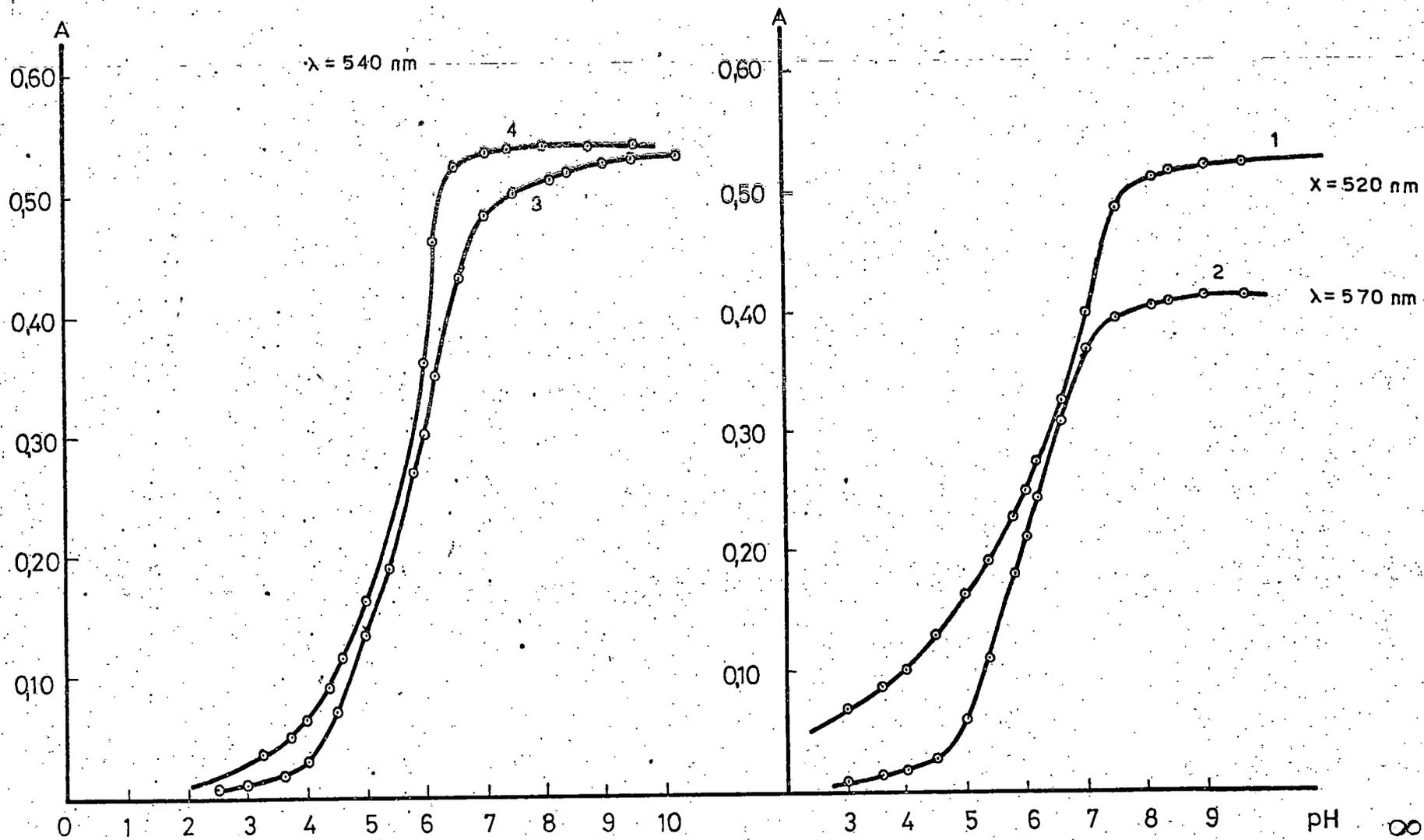
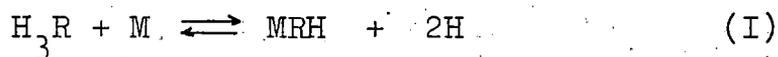
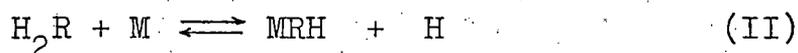


Fig. 3.12.- Curvas absorbancia-pH de disoluciones del complejo DMTAMR-UO<sub>2</sub>(VI).

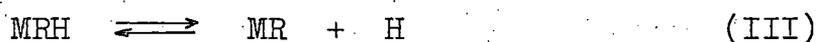
1, 2 y 3:  $C_M = C_R = 2 \cdot 10^{-5}$  M; 4.-  $C_R/C_M = 2/1$ .



$$K_{12} = \frac{[MRH] [H]^2}{[H_3R] [M]} \quad -1-$$



$$K_{11} = \frac{[MRH] [H]}{[H_2R] [M]} \quad -13-$$



$$K_1' = \frac{[MR] [H]}{[MRH]} \quad -26-$$

y además



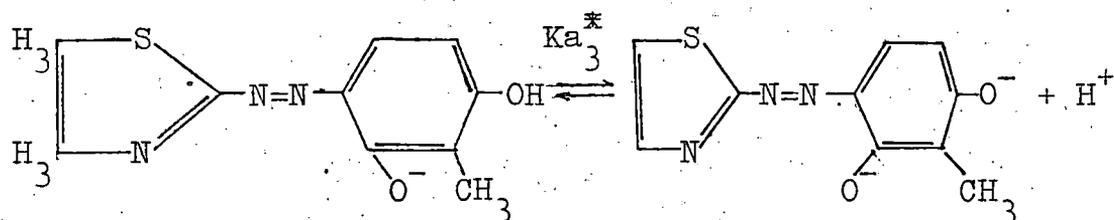
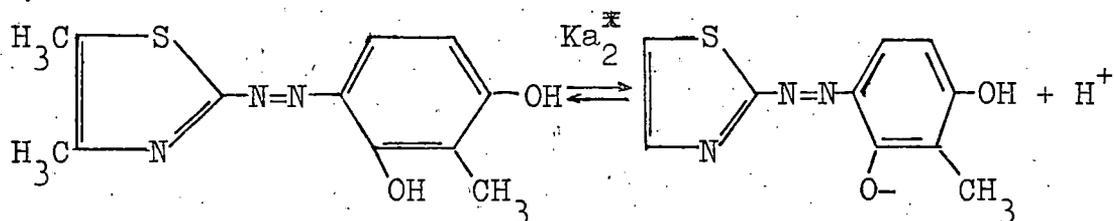
$$K_{1H} = \frac{[MRH]}{[M] [HR]^*} = \frac{K_{11}}{Ka_2^*}$$



$$K_1 = \frac{[MR]}{[M] [R]} = K_1' K_{1H} / Ka_3^*$$

donde  $Ka_2^*$  y  $Ka_3^*$  son las constantes hipotéticas de los

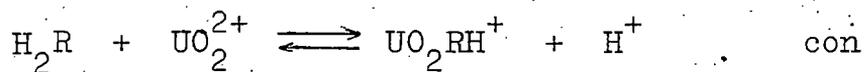
equilibrios:



Estas constantes hipotéticas son necesarias para calcular  $K_{1H}$  y  $K_1$ , porque en la formación del complejo RMH es el protón del grupo o-hidroxilo el que se desplaza. Sin embargo, es el p-hidroxilo el que se disocia primero en ausencia de un catión formador de complejos, no es posible invertir el orden de estas ctes. de disociación y por consiguiente calcular los verdaderos valores de  $K_{a_2}^*$  y  $K_{a_3}^*$ ; nosotros hemos tomado como valores de  $K_{a_2}^*$  y  $K_{a_3}^*$  los de  $K_{a_3}$  y  $K_{a_2}$ , respectivamente.

Calculos de las constantes.-

De acuerdo con las constantes de disociación del DMTAMR  $pK_1 = 1,46$ ,  $pK_2 = 6,78$  y  $pK_3 = 11,78$  y teniendo en cuenta, como se ha mostrado en las curvas absor - bancia-pH que el complejo protonado entre el DMTAMR y el  $UO_2^{2+}$  en las relaciones estudiadas se forma a partir de  $pH > 3$ , el cálculo de la constante de forma - ción de aquél se ha realizado siguiendo el caso c) ex - puesto. Es decir, considerando que la especie existen - te y reaccionante del DMTAMR con el  $UO_2^{2+}$  es únicamen - te la  $RH_2$ . Se tiene entonces el equilibrio:



$$K_{11} = \frac{[UO_2RH^+] \cdot [H^+]}{[H_2R] \cdot [UO_2^{2+}]}$$

Los cálculos han sido realizados para las re - laciones  $UO_2^{2+}/DMTAMR$  80/1, 50/1 y 20/1 de los que ex - ponemos aquí los correspondientes a la primera rela - ción y en la tabla final se adjuntarán los obtenidos para las restantes relaciones.

Cuando  $C_M/C_R = 80:1$  las concentraciones de me - tal y reactivo son:

$$C_M = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{y} \quad C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

A la longitud de onda de 540 nm la absorptividad molar de la especie  $\text{RH}_2$  es  $2,30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Para el cálculo de  $\epsilon_{1H}$  hemos tomado dos puntos de la curva:

$$A_1 = 0,075 \quad [H_1] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$A_2 = 0,110 \quad [H_2] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

A partir de la ecuación(25):

$$\epsilon_{1H} = \frac{a_2 [H_2] \cdot A_1 - a_1 [H_1] \cdot A_2}{C_R (a_2 [H_2] - a_1 [H_1])}$$

podemos calcular  $\epsilon_{1H}$ , donde  $a = A - C_R \cdot \epsilon_{R2}$

$$a_1 = 0,075 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2,30 \cdot 10^3 = 0,029$$

$$a_2 = 0,110 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2,30 \cdot 10^3 = 0,064$$

$$\epsilon_{1H} = \frac{0,064 \cdot 3,98 \cdot 10^{-4} \cdot 0,075 - 0,029 \cdot 10^{-3} \cdot 0,110}{2 \cdot 10^{-5} (0,064 \cdot 3,98 \cdot 10^{-4} - 0,029 \cdot 10^{-3})}$$

$$\epsilon_{1H} = 1,81 \cdot 10^4$$

Conocido  $\epsilon_{1H}$ , el cálculo de  $K_{11}$  no ofrece dificultad, ya que podemos hallarlo a partir de la fórmula

$$\frac{K_{11} \cdot C_M}{[H]} = \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A}$$

o bien, representando gráficamente el  $\log \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A}$  frente al pH nos dará una línea recta de pendiente unidad y de ordenada en el origen igual a  $\log K_{11} + \log C_M$ .

Cálculo de  $K_{11}$  a pH = 3,40.-

$$\frac{K_{11} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{3,98 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,110 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2,30 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1,81 \cdot 10^4 - 0,110}$$

$$K_{11} = 0,063$$

$$\log K_{11} = -1,20$$

Los valores del  $\log \frac{A - C_R \cdot \epsilon_{R2}}{C_R \cdot \epsilon_{1H} - A}$  frente al pH se encuentran representados en la Figura 3.15, y como puede observarse su gráfica da una línea recta de ordenada en el origen igual a -4,00.

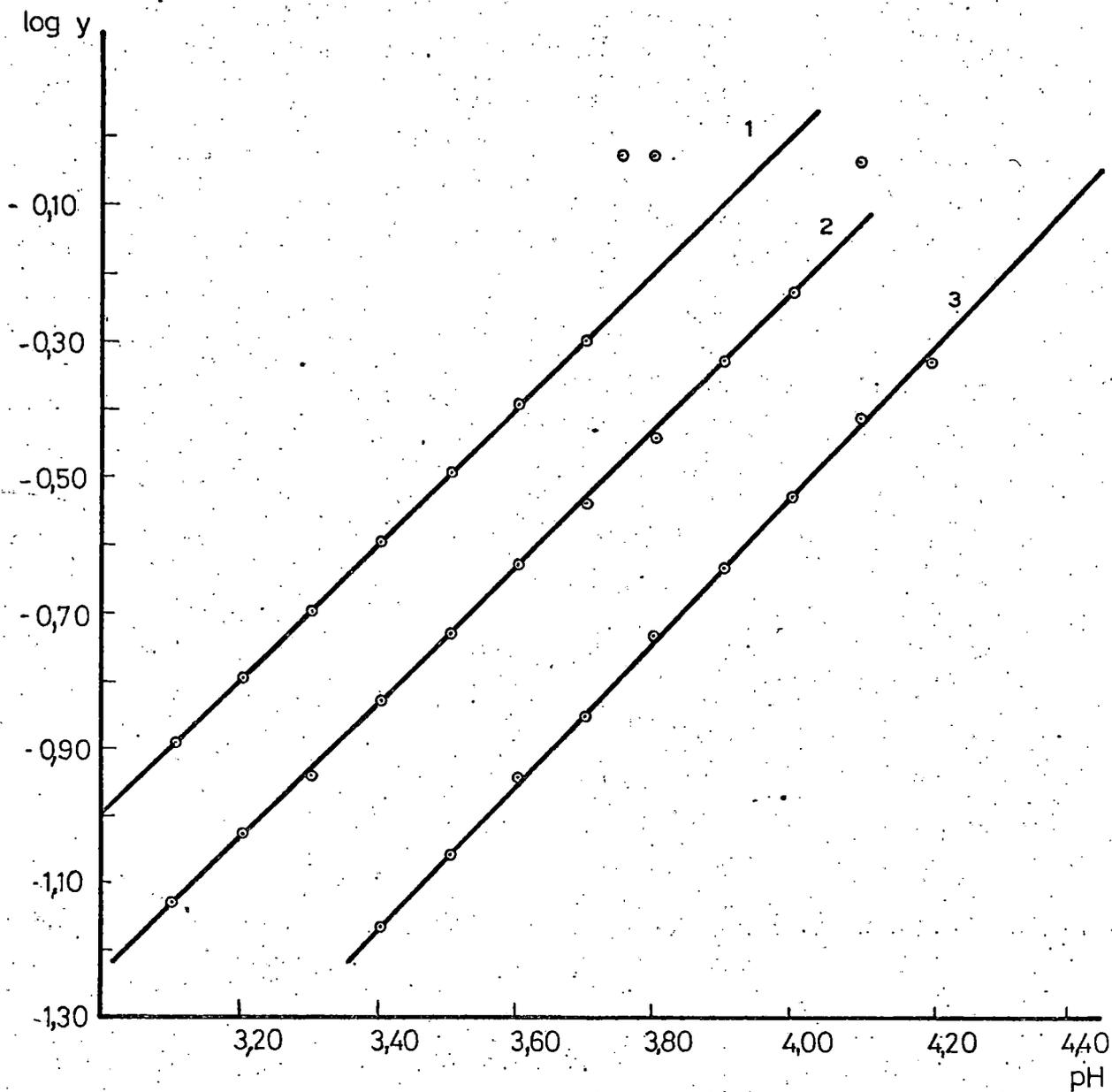


Fig. 3.15.- Análisis de la porción lineal de las curvas absorbancia-pH.

$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C_M/C_R$ : 1.- 80/1; 2.- 50/1; 3.- 20/1

$$\log K_{11} + \log C_M = -4,00.$$

$$\log K_{11} = -4,00 - \log (1,6 \cdot 10^{-3})$$

$$\log K_{11} = -1,20$$

Valor coincidente con el calculado numericamente.

El valor obtenido de  $K_{11}$  nos permite calcular los valores de todas las constantes de los equilibrios involucrados en el sistema que ya hemos expuesto y por tanto conocer la constante de formación del complejo neutro DMTAMR- $UO_2^{2+}$ , que será el analíticamente útil para la determinación espectrofotométrica de uranio (VI), que presentamos.

En efecto, el valor de  $K_{1H}$  es inmediato ya que

$$K_{1H} = \frac{K_{11}}{K_{a2}^*}$$

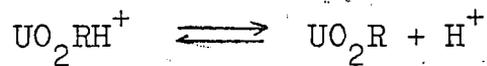
$$K_{a2}^* = K_{a3} = 1,62 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{1H} = \frac{0,063}{1,62 \cdot 10^{-12}}$$

$$K_{1H} = 3,89 \cdot 10^{10}$$

$$\log K_{1H} = 10,59$$

Por otra parte, la constante  $K_1'$  del equilibrio



$$K_1' = \frac{[UO_2R][H^+]}{[UO_2RH^+]}$$

puede ser calculada a pH no muy ácida, a partir de la ecuación:

$$K_1' = \frac{(A - C_R \epsilon_{1H}) [H]}{C_R \epsilon_1 - A}$$

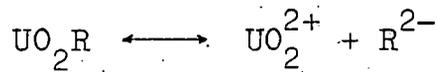
$$A \text{ pH} = 5,2 \quad A = 0,366$$

$$K_1' = \frac{(0,366 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot 1,81 \cdot 10^4) \cdot 6,31 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 26.500 - 0,36}$$

$$K_1' = 1,48 \cdot 10^{-7}$$

$$\log K_1' = -6,82$$

Finalmente, conocidas  $K_1'$  y  $K_{1H}$  podemos calcular el valor de la constante de equilibrio



$$K_1 = \frac{[\text{UO}_2\text{R}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{R}^{2-}]}$$

$$K_1 = K_1' \cdot K_{1H} / K_{a3}^*$$

$$K_{a3}^* = K_{a2} = 1,66 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1 = \frac{1,48 \cdot 10^{-7} \cdot 3,89 \cdot 10^{10}}{1,66 \cdot 10^{-7}}$$

$$K_1 = 3,47 \cdot 10^{10}$$

$$\log K_1 = 10,54$$

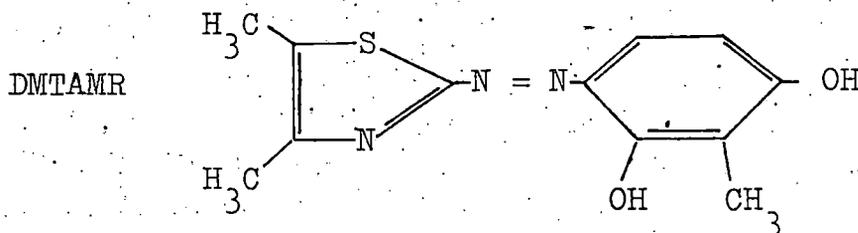
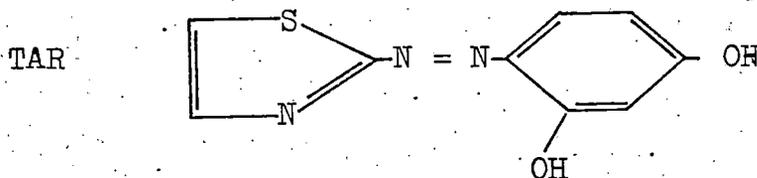
$\text{CUO}_2^{2+}/\text{C}_R$	$\varepsilon_{1H} \cdot 10^{-4}$	$K_{11}$	$\log K_{1H}$	$\log K_1'$	$\log K_1$
20/1	1,6	0,063	10,59	-7,1	10,30
50/1	1,6	0,059	10,55	-6,64	10,68
80/1	1,8	0,063	10,59	-6,82	10,54

Como puede observarse los valores de  $\varepsilon_{1H}$ ,  $K_{1H}$ ,  $K_1'$  y  $K_1$  obtenidos son concordantes.

Un estudio comparativo entre los valores de las constantes de formación de los complejos  $UO_2^-$ -DMTAMR,  $K=10^{10,6}$ , obtenido por nosotros, con el de el complejo  $UO_2^-$ -TAR,  $K=10^{11,35}$  aportado por Sommer y Col( 45 ), permite observar un valor algo inferior para el complejo  $UO_2^-$ -DMTAMR.

Por otra parte, los quelatos  $UO_2^-$ -TAR se forman a valores de pH algo inferiores a los necesarios para que se originen los correspondientes con DMTAMR.

A la vista de las fórmulas de los dos compuestos quelantes



podemos justificar ambas diferencias, considerando:

a) que la formación de los quelatos protonados y neutro del  $UO_2^{2+}$  con DMTAMR se produzca a valores de pH superiores a los correspondientes con TAR como consecuencia del carácter menos ácido del DMTAMR que del TAR;

	$K_1$	$K_2$	$K_3$
TAR	$10^{-0,70}$	$10^{-6,40}$	$10^{-10,50}$
DMTAMR	$10^{-1,60}$	$10^{-6,78}$	$10^{-11,95}$

lo que es motivado preferentemente por el grupo metilo que se encuentra sobre el resorcinol en el DMTAMR. Este grupo metilo por efecto inductivo aumenta la densidad electrónica que se traduce en una disminución de la fuerza ácida de los grupos-OH es decir a valores inferiores a las dos últimas constantes de disociación ácidas.

b) Por lo que respecta a la menor estabilidad del  $UO_2$ -DMTAMR que la del  $UO_2$ -TAR, es posible atribuirle a la presencia de los grupos metilos que por efecto inductivo negativo disminuyen la actividad de los grupos coordinantes activos de la molécula del DMTAMR.

T A B L A 3.1.

Método de Vosburg-Cooper para determinar la estequiometría del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-UO<sub>2</sub>(VI).

$$m = \frac{|\text{UO}_2^{2+}|}{|\text{UO}_2^{2+} + \text{DMTAMR}|} \quad \text{pH} = 7,50 \quad 40\% \text{ (v-v) en metanol}$$

UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   10 <sup>6</sup> M	DMTAMR  10 <sup>6</sup> M	m	A(·)		
			λ = 520 nm	λ = 540 nm	λ = 570 nm
4	36	0,10	0,039	0,021	0,035
6	34	0,15	0,094	0,070	0,060
8	32	0,20	0,151	0,125	0,076
12	28	0,30	0,275	0,239	0,150
14	26	0,35	0,332	0,296	0,201
16	24	0,40	0,380	0,351	0,239
20	20	0,50	0,510	0,460	0,328
24	16	0,60	0,420	0,365	0,263
28	12	0,70	0,314	0,276	0,204
32	8	0,80	0,211	0,197	0,140
36	4	0,90	0,109	0,091	0,071

(·) Valores corregidos.

T A B L A 3.2.

Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolil)lazo-2-metil-resorcinol-UO<sub>2</sub>(VI).

$$R = \frac{|\text{DMTAMR}|}{|\text{UO}_2^{2+}|} \quad C_{\text{UO}_2^{2+}} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad 40\%(\text{v-v}) \text{ en metanol}$$

$ \text{DMTAMR}  \cdot 10^6 \text{ M}$	R	A(·) a $\lambda = 520 \text{ nm}$	A(·) a $\lambda = 570 \text{ nm}$	A(·) a $\lambda = 620 \text{ nm}$
4	0,20	0,097	0,071	0,034
6	0,30	0,145	0,105	0,040
8	0,40	0,201	0,140	0,055
10	0,50	0,251	0,165	0,066
12	0,60	0,305	0,211	0,080
14	0,70	0,347	0,232	0,092
16	0,80	0,403	0,256	0,111
18	0,90	0,446	0,290	0,116
20	1,00	0,478	0,304	0,121
24	1,20	0,501	0,320	0,132
28	1,40	0,501	0,327	0,130
32	1,60	0,500	0,320	0,132
36	1,80	0,490	0,320	0,132

T A B L A 3.3.

Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2- metil-resorcinol-UO<sub>2</sub>(VI).

$$R = \frac{|\text{UO}_2^{2+}|}{|\text{DMTAMR}|} \quad C_R = 20 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad 40\% \text{ (v-v) en metanol}$$

$ \text{UO}_2^{2+}  \cdot 10^6$ M	R	A(·) a $\lambda = 520\text{nm}$	A(·) a $\lambda = 570\text{nm}$	A (·) a $\lambda = 620\text{nm}$
4	0,20	0,100	0,065	0,010
6	0,30	0,145	0,102	0,025
8	0,40	0,220	0,133	0,052
10	0,50	0,248	0,160	0,060
12	0,60	0,310	0,203	0,074
14	0,70	0,345	0,230	0,090
16	0,80	0,401	0,254	0,104
18	0,90	0,451	0,280	0,121
20	1,00	0,486	0,305	0,130
24	1,20	0,502	0,323	0,140
28	1,40	0,502	0,320	0,137
30	1,50	0,508	0,318	0,140
32	1,60	0,502	0,319	0,139
36	1,80	0,502	0,320	0,139

T A B L A 3.4.

Método de la relación de pendientes para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR- $\text{UO}_2(\text{VI})$ .

$$C_{\text{UO}_2^{2+}} = 20 \cdot 10^{-6} \quad 40\% \text{ (v-v) en metanol}$$

[DMTAMR] · 10 <sup>6</sup> M	Absorbancia a $\lambda =$		
	520 nm	570 nm	620 nm
4	0,096	0,071	0,030
6	0,145	0,105	0,040
8	0,202	0,140	0,055
10	0,251	0,165	0,066
12	0,308	0,211	0,080
14	0,347	0,232	0,095

$$C_{\text{DMTAMR}} = 20 \cdot 10^{-6} \quad 40\% \text{ (v-v) en metanol}$$

[ $\text{UO}_2^{2+}$ ] · 10 <sup>6</sup> M	Absorbancia a $\lambda =$		
	520 nm	570 nm	620 nm
4	0,100	0,065	0,010
6	0,151	0,102	0,025
8	0,219	0,133	0,052
10	0,248	0,160	0,060
12	0,310	0,203	0,074
14	0,345	0,225	0,091

T A B L A 3.5.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo  $UO_2(VI)$ -DMTAMR.

$$C_{DMTAMR} = 2 \cdot 10^{-5} M$$

$$C_{UO_2^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$$

pH	Absorbancia a $\lambda =$		
	520 nm	540 nm	570 nm
3,00	0,161	0,075	0,051
3,20	0,165	0,091	0,070
3,40	0,174	0,110	0,100
3,50	0,180	0,125	- - -
3,60	0,195	0,143	0,130
3,70	0,222	0,162	0,222
3,75	0,252	0,200	0,235
3,90	0,284	0,262	0,276
4,00	0,290	0,290	0,295
4,20	0,305	0,310	0,305
4,40	0,315	0,325	0,319
4,50	0,322	0,335	0,342
4,70	0,322	0,342	0,346
4,90	0,325	0,350	0,357
5,10	0,333	0,356	0,372
5,20	0,354	0,360	- - -

T A B L A 3.6.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo  $UO_2$ -DMTAMR.

$$C_R = 2.10^{-5} \text{ M.}$$

$$C_M = 4.10^{-4} \text{ M}$$

pH	Absorbancia a $\lambda =$		
	= 520 nm	540 nm	570 nm
2,80.	0,120	0,025	0,013
2,85	0,128	0,040	0,014
3,20	0,141	0,050	0,025
3,50	0,152	0,065	0,032
3,90	0,165	0,100	0,065
4,50	0,186	0,152	0,115
4,70	0,191	0,173	0,143
5,20	0,242	0,241	0,244
5,80	0,291	0,292	0,319
6,10	0,337	0,319	0,355
6,50	0,400	0,385	0,390
7,00	0,470	0,469	0,432
7,40	0,528	0,495	0,450
7,80	0,540	0,515	0,452
8,30	0,560	0,522	0,460
8,60	0,575	0,525	0,463
9,30	0,590	0,530	0,470
9,80	0,560	0,533	0,475

T A B L A 3.7.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo  $UO_2$ -DMTAMR.

$$C_R = 2.10^{-5} M$$

$$C_M = 2.10^{-5} M$$

pH	Absorbancia a $\lambda =$		
	= 520 nm	540 nm	570 nm
2,00	---	0,019	---
2,50	---	0,020	---
3,00	0,069	0,027	0,011
3,60	0,084	0,039	0,015
4,00	0,101	0,050	0,018
4,50	0,126	0,070	0,025
5,00	0,163	0,125	0,057
5,40	0,193	0,191	0,119
5,80	0,230	0,269	0,179
6,00	0,249	0,298	0,209
6,20	0,276	0,350	0,245
6,60	0,348	0,426	0,304
7,00	0,401	0,481	0,366
7,50	0,485	0,504	0,394
8,10	0,511	0,513	0,399
8,40	0,516	0,519	0,404
9,00	0,522	0,521	0,410
9,60	0,525	0,525	0,411
10,30	0,528	0,530	0,409

T A B L A 3.8.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo  
 $UO_2 - DMTAMR.$

$\lambda = 540 \text{ nm}$

$C_{DMTAMR} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$C_{UO_2^{2+}} = 10^{-3} \text{ M}$

pH	A	pH	A
3,00	0,060	4,20	0,229
3,10	0,065	4,30	0,258
3,30	0,075	4,40	0,284
3,40	0,082	4,50	0,301
3,50	0,090	4,60	0,310
3,60	0,097	4,80	0,324
3,80	0,120	4,90	0,330
3,90	0,135	5,05	0,332
4,00	0,152	5,20	0,335

T A B L A 3.9.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo  $UO_2$ -DMTAMR.

$$\lambda = 540 \text{ nm}$$

$$C_R = 2.10^{-5} \text{ M}$$

pH	A	
	$C_{UO_2^{2+}} = 10^{-4} \text{ M}$ $C_R = 2.10^{-5} \text{ M}$	$C_{UO_2^{2+}} = 2.10^{-5} \text{ M}$ $C_R = 4.10^{-5} \text{ M}$
3,00	0,035	----
3,30	0,045	----
3,50	0,051	0,050
3,80	0,062	----
4,00	0,071	0,065
4,40	0,090	0,090
4,60	0,111	0,114
5,05	0,155	0,161
5,40	0,220	----
6,00	0,303	0,300
6,30	0,339	0,452
6,70	0,388	----

(continúa)

Tabla 3.9. (continuación).

pH	A	
	$C_{\text{UO}_2^{2+}} = 10^{-4} \text{ M}$ $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$C_{\text{UO}_2^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_{\text{R}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
7,00	0,455	0,535
7,40	0,461	0,531
8,00	0,469	0,538
8,50	0,472	0,520
8,80	0,475	0,538
9,00	0,481	0,535
9,50	0,483	0,531
10,20	0,490	---

### 3.2.- Determinación espectrofotométrica de uranio con DMTAMR.-

Como ya hemos señalado, el complejo  $\text{UO}_2^{2+}$ -DMTAMR, neutro y de color violeta, que se origina en la reacción entre el ión uranilo y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol, cuando se procede a  $\text{pH} \sim 7$ , resulta por su gran estabilidad, y características fotométricas favorables, adecuado para la determinación espectrofotométrica de uranio (VI).

Después de estudios previos el pH seleccionado para realizar la determinación, ha sido el 7,5-7,8 valor al que el complejo señalado se forma cuantitativamente aún cuando el ligando presente no se encuentre en gran exceso respecto al ion metálico, siendo entonces posible enmascarar a iones metálicos interferentes con complejantes auxiliares convenientes.

Para situar y mantener las disoluciones a pH 7,5-7,8 se han ensayado el empleo de las disoluciones reguladoras acetato sódico, trietanol amina, TRIS-(hidroximetil aminometano) y urotropina (hexametilén-tetraamina). Ninguna de ellas influye en las absorbancias del complejo  $\text{UO}_2$ -DMTAMR al menos hasta las concentraciones ensayadas 0,2 a 0,5 M.

Entre ellas hemos seleccionado el empleo de una disolución 0,1 M de trietanolamina que se sitúa a pH 7,5-7,8 con  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Variaciones en el ajuste de la fuerza iónica de las disoluciones entre 0,1 a 0,3 M con  $\text{ClO}_4\text{Na}$  no tiene influencia sobre los valores de las absorbancias del complejo. Sin embargo, el empleo de  $\text{ClNa}$  o  $\text{ClK}$  para el ajuste de la fuerza iónica a 0,1 y 0,3 M producen una disminución en los valores obtenidos de las absorbancias.

El tiempo necesario para la lectura de A es de 5-10 minutos después que las muestras han sido preparadas.

Técnica.- En matraces aforados de 25 ml se adicionan entre 0,5 ml a 7,00 ml de  $\text{UO}_2^{2+} 10^{-4}$  M como nitrato de uranilo, 5,00 ml de disolución metanólica al 40% de DMTAMR  $5 \cdot 10^{-4}$  M; 5 ml de disolución reguladora trietanol amina- $\text{ClO}_4\text{H}$  de pH 7,60 y 2,50 ml de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  1 M. Se deja reposar 5-10 minutos y se enrasa el matraz con agua desionizada. Se mide la absorbancia a 570 nm tomando como blanco una disolución de igual concentración de DMTAMR en el mismo disolvente y a igual pH.

Ley de Beer, absorptividad molar y gráfico de Ringbom.-

Para estudiar la influencia de la concentración de  $UO_2^{2+}$  se preparan muestras con cantidades crecientes del ión metálico siguiendo la técnica arriba descrita y se miden las absorbancias a 570 nm, los resultados numéricos obtenidos y su representación gráfica se encuentran en las Tablas 3.10 y en la Figura 3.13; se observa el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de 1 a 6 ppm de  $UO_2^{2+}$ .

En la misma tabla aparecen también los valores de la absorptividad molar del complejo; el valor medio es  $\epsilon = 2,65 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a sensibilidades de  $8,98 \cdot 10^{-3} \mu\text{g } UO_2^{2+}/\text{cm}^2$  según la notación de Sandell (52).

El gráfico de Ringbom (53) a la longitud de onda seleccionada de 570 nm se ilustra en la Figura 3.14 obtenida con los valores de la Tabla 3.11; el tramo de mayor pendiente y por tanto el intervalo de concentraciones en el cual el error es mínimo se encuentra entre 1 y 5,7 ppm.

Precisión y seguridad del método.- Se preparan 10 muestras iguales que contienen 4,10 ppm de

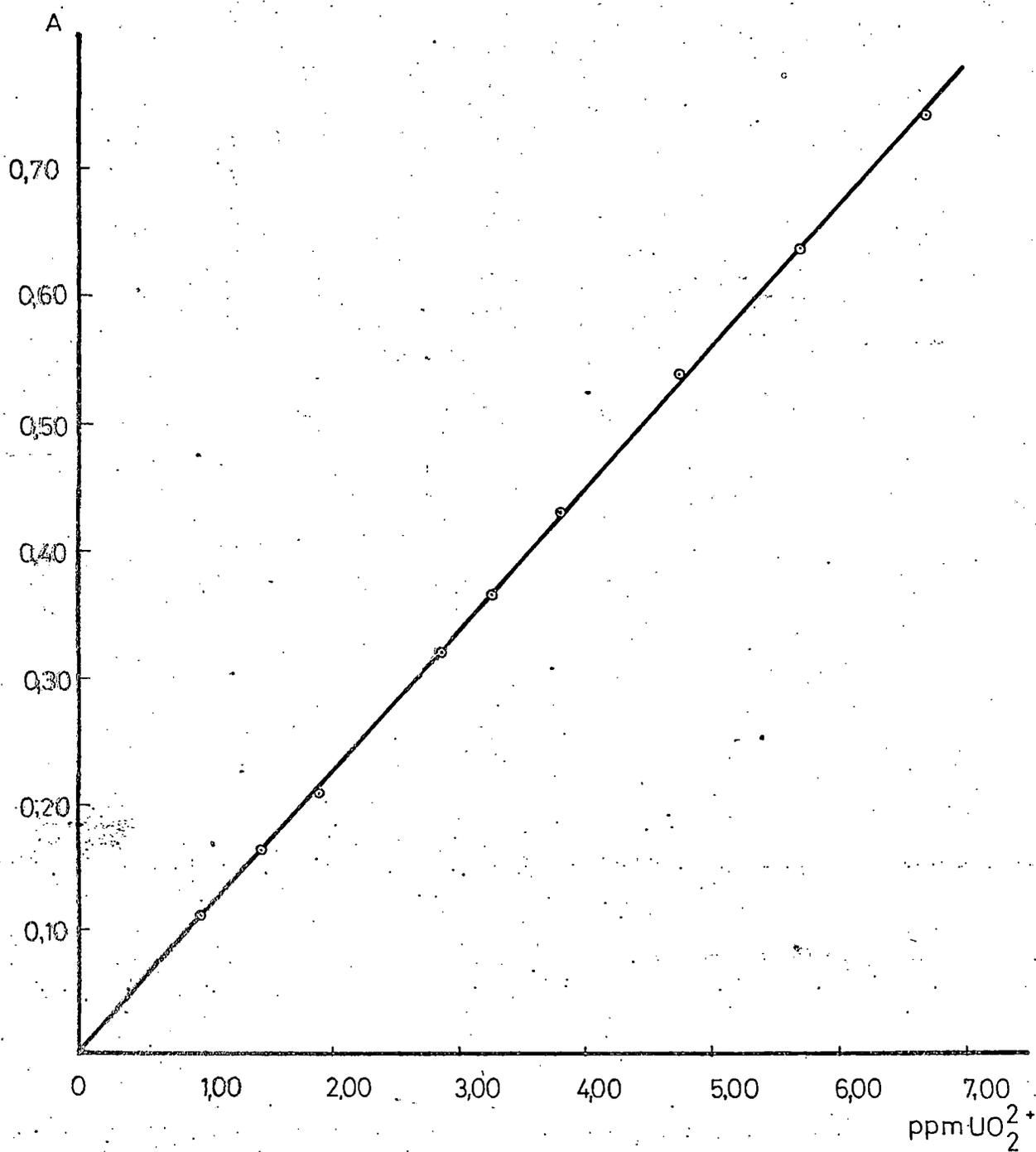


Fig. 3.13.- Ley de Lambert-Beer para el complejo DMTAMR-UO<sub>2</sub>(VI).

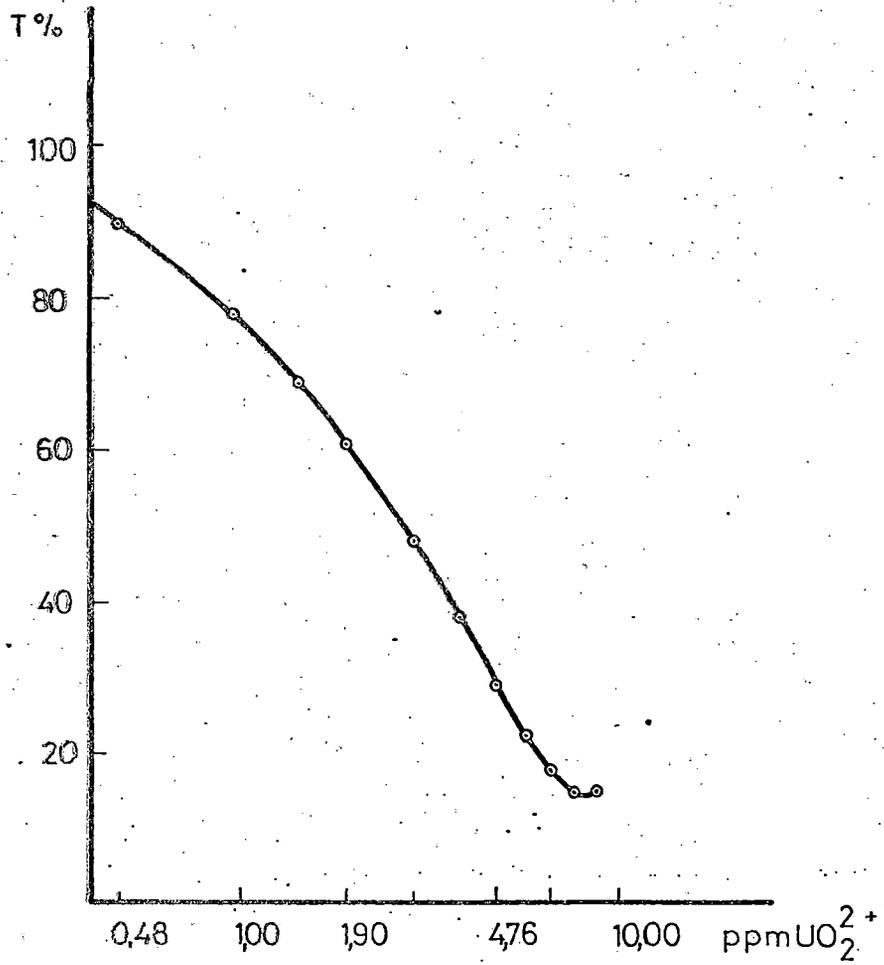


Fig. 3.14.- Gráfico de Ringbom para la determinación de  $UO_2(VI)$  con DMTAMR.

$\text{UO}_2^{2+}$ , siguiendo la técnica recomendada. Se miden las absorbancias a 570 nm. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.12.

De los valores de dicha Tabla se deduce que

$$\bar{A} = 0,4558$$

$$S = \pm 3,05 \cdot 10^{-3}$$

$$S_m = \pm 9,63 \cdot 10^{-4}$$

% de error sobre la media es  $\pm 0,48$  %

$$t_{\text{exp}} = 0,07$$

$$t'_{\text{exp}} = 0,21$$

siendo "t" una constante que depende del límite de confianza fijado y de n- 1 grados de libertad. El porcentaje de error cae dentro del admitido en espectrofotometría.

Interferencias.- Se ha realizado un estudio bastante extenso de las interferencias de los cationes y aniones más frecuentes y la manera de eliminarlas, mediante el empleo de agentes complejantes auxiliares.

Influencia de la presencia de aniones y cationes.- Las interferencias que la presencia de distin-

tos aniones y cationes ensayados pueden ocasionar en la determinación espectrofotométrica de U(VI) con DMTAMR, siguiendo la técnica recomendada, se encuentran en las Tablas 3.13 y 3.14. Se observa en la Tabla 3.13 que los aniones fosfato, tartrato, y carbonato interfieren fuertemente, que los aniones 1-2 diaminociclohexanotetraacetato (ADCT)  $F^-$ , sulfosalicilato y  $C_2O_4^{2-}$  pueden estar presentes hasta relaciones anión/ $UO_2^{2+}$  de 30, 100, 80 y 10 respectivamente.

Los aniones  $CH_3-COO^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$  no interfieren sino se encuentran a concentraciones muy altas respecto al  $UO_2^{2+}$  presente.

Precisamente una mezcla constituida por la sal disódica del ácido diaminociclohexano tetraacético, fluoruro sódico y ácido sulfosalicílico, a pH 7,5-8, recomendada por Florence y Farrar como agente complejante auxiliar conveniente para aumentar la selectividad de algunas reacciones en las que interviene el uranio (VI) (54), es utilizada en esta Memoria para eliminar varias interferencias originadas por los cationes que forman complejos coloreados con el DMTAMR.

De la observación de la Tabla 3.14 se puede resumir que los iones Ni(II), Co(II), V(V) y V(IV), interfieren aún en presencia de la mezcla complejante

auxiliar. El Fe(III) origina errores considerables para relaciones  $\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$  superiores a uno. En presencia de los agentes complejantes auxiliares recomendados los iones Mn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Zn(II), Bi(III), Mo(VI) y W(VI) pueden estar presentes hasta relaciones molares  $10 \text{ Me}^{n+}/1\text{UO}_2^{2+}$ .

Los iones Ca(II), Ba(II), Sr(II), As(III), Al(III), etc que no forman complejos con el DMTAMR no interfieren.

T A B L A 3.10.

Ley de Lambert-Beer y absortividades molares del complejo DMTAMR- $UO_2$ .

$$C_R = 10^{-4} M$$

$$pH = 7,60$$

40% (V-V) en MeOH

$ UO_2^{2+} $ en p.p.m.	A	$\epsilon$ DMTAMR - $UO_2(VI)$
0,476	0,046	23.000
0,952	0,108	27.000
1,428	0,160	26.666
1,904	0,212	26.500
2,856	0,319	26.580
3,808	0,425	26.562
4,760	0,538	26.900
5,712	0,638	26.580
6,664	0,745	26.600
7,616	0,824	25.750
8,568	---	---
9,520	---	---

T A B L A 3.11.

Datos para la construcción del gráfico de Ringbom correspondiente al complejo DMTAMR- $UO_2(VI)$ .

$$C_R = 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 7,60 \quad 40\% \text{ (V-V) en MeOH}$$

$ UO_2^{2+} $ en p.p.m.	$\log  UO_2^{2+} $ p.p.m.	transmitancia %
0,476	-0,3224	90,00
0,952	-0,0214	78,00
1,428	0,1547	69,10
1,904	0,2796	61,40
2,856	0,4558	48,00
3,808	0,5807	37,50
4,760	0,6776	29,00
5,712	0,7568	23,00
6,664	0,8237	18,00
7,616	0,8817	15,00
8,568	---	---

T A B L A 3.12.

Reproductibilidad del método en la formación del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-UO<sub>2</sub>(VI).

$A_i \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A}) \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A})^2 \cdot 10^6$
458	+ 2,2	4,84
456	+ 0,2	0,04
455	- 0,8	0,64
458	+ 2,2	4,84
454	- 1,8	3,24
461	+ 5,2	27,04
458	+ 2,2	4,84
451	- 4,8	23,04
452	- 3,8	14,44
455	- 0,8	0,64

$$(A_i - \bar{A})^2 = 8,360 \cdot 10^{-5}$$

$$\bar{A} \cdot 10^3 = 455,8$$

(continúa)

$$v = \frac{8,360 \cdot 10^{-5}}{9} = 9,29 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \pm 3,05 \cdot 10^{-3}$$

$$s_m = \pm \frac{3,05 \cdot 10^{-3}}{10} = \pm 9,63 \cdot 10^{-4}$$

Al nivel de confianza del 95% y  $n-1 = 9$   $p=0,05$   $t=2,26$

$$\% \text{ error} = \pm 100 \text{ smt} / \frac{x}{x} = \pm 0,48 \%$$

$$t_{\text{exp}} = 0,07$$

$$t'_{\text{exp}} = 0,21$$

T A B L A 3.13

Determinación espectrofotométrica de U(VI) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de varios aniones.

$$U^{6+} \text{ puesto} = 119,02 \mu\text{g}/25 \text{ ml} = 4,76 \mu\text{g}/\text{ml}$$

Sal añadida	Anión Interf. $\mu\text{g}/\text{ml}$	R. molar Anión/ $UO_2^{2+}$	$U^{6+}$ hallado $\mu\text{g}$ .	Error rel. aproxim. %
ADCT- $H_2$ - - $Na_2$	30,03	5	119,02	0,00
	60,07	10	119,00	-0,02
	120,10	20	116,70	-1,95
	180,20	30	111,90	-5,98
FNa	7,60	20	119,00	-0,02
	15,20	40	119,02	0,00
	30,40	80	119,60	+0,49
	38,00	100	120,80	+1,50
Acido 5- -sulfosal- cílico	87,29	20	119,02	0,00
	130,90	30	119,02	0,00
	218,20	50	116,04	-2,50
	349,20	80	113,06	-5,00

(continúa)

Tabla 3.13 (continuación).

Sal añadida	Anión Interf. $\mu\text{g}/\text{ml}$	R. molar Anión/ $\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U}^{6+}$ hallado $\mu\text{g}$ .	Error rel. aproxim. %
$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$4,48 \cdot 10^3$	2.000	119,03	+0,01
	$11,20 \cdot 10^3$	5.000	119,04	+0,02
	$22,40 \cdot 10^3$	10.000	118,98	-0,03
$\text{CH}_3\text{COONa}$	236	200	119,02	0,00
	472	400	118,01	-0,80
	590	500	116,60	-2,00
	708	600	114,30	-3,90
$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	Interf.	---	---	---
$\text{CO}_3\text{Na}_2$	2,40	2	119,00	-0,02
	4,80	4	118,00	-0,80
	7,20	6	118,91	-0,10
	12,00	10	115,40	-3,00
IK	1015,20	400	119,50	+0,40
	1522,80	600	118,90	-0,10
	2538,00	1000	119,00	-0,02
CLK	284,00	400	118,50	-0,44
	426,00	600	118,60	-0,35
	710,00	1000	119,20	0,00

(continúa)

Tabla 3.13 (continuación).

Sal. añadida	Anión interf. $\mu\text{g/ml}$ .	R. molar Anión/ $\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U}^{6+}$ hallado $\mu\text{g}$ .	Error rel. aproxim. %
$\text{CrO}_4\text{K}_2$	4,64	2	118,20	-0,70
	11,60	5	119,00	-0,02
	23,20	10	121,00	+1,70
Tartrato	Interfier.	---	---	---

T A B L A 3.14.

Determinación espectrofotométrica de U(VI) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de iones metálicos.

$U^{6+}$  puesto = 119,02  $\mu\text{g}/25\text{ ml} = 4,76\ \mu\text{g}/\text{ml}$ .

Sal añadida	Ión Interf. $\mu\text{g}/\text{ml}$	R. molar ión/ $UO_2^{2+}$	$U^{6+}$ hallado $\mu\text{g}$	Error rel. aproxim. %
$(NO_3)_3Al$	1,08	2	119,06	+0,03
	2,70	5	118,60	-0,35
	5,40	10	118,80	-0,20
	10,80	20	117,20	-1,50
$SO_4 Mn$	2,20	2	119,02	0,00
	5,49	5	119,00	-0,02
	10,99	10	118,80	-0,20
	16,48	15	123,20	+3,51
$(NO_3)_2Cd$	4,496	2	119,02	0,00
	11,24	5	119,07	+0,03
	22,48	10	119,15	+0,10
	33,72	15	122,70	+3,09

(continúa)

Tabla 3.14 (continuación).

Sal añadida	Ión Interf. $\mu\text{g/ml}$	R. molar ión/ $\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U}^{6+}$ hallado $\mu\text{g.}$	Error rel. aproxim. %
$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$	8,024	2	119,0	-0,02
	20,06	5	121,1	+1,7
	40,12	10	124,0	+4,2
$\text{SO}_4\text{Cu}$	2,542	2	119	-0,02
	6,354	5	119,12	+0,10
	12,71	10	120,5	+1,1
$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	interfiere		---	---
$(\text{NO}_3)_2\text{Co}$	"	---	---	---
$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$	2,615	2	119,0	-0,02
	6,537	5	119,02	0,00
$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$	13,07	10	119,6	+0,50
	62,7	15	122,0	+2,5
$(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$	8,36	2	119,04	+0,02
	20,9	5	119,02	0,00
	41,8	10	119,4	+0,30
	62,7	15	122,0	+2,5
$(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$	1,12	1:1	122,0	+2,5
	2,24	2:1	123,8	+4,0

(continúa)

Tabla 3.14 (continuación)

Sal añadida	Ión Interf. $\mu\text{g/ml}$	R. molar ión/ $\text{UO}_2^{2+}$	$\text{U}^{6+}$ hallado $\mu\text{g}$	Error mol. aproxim. %
$\text{MoO}_4\text{Na}_2$	76,75	40	118,7	-0,30
	95,94	50	119,02	0,00
	191,9	100	117,2	-1,50
	287,8	150	115,8	-2,70
$\text{VO}_3\text{NH}_4$	Ir-----	1:1	126,7	+6,4
	-----	2:1	134,4	+13,0
$\text{SO}_4(\text{VO})$	Interfiere	---	---	---
$\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,354	2	119,02	0,00
	18,39	5	119,02	0,00
	36,77	10	117,6	-1,20
	73,54	20	116,1	-2,5
$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	No interf.	---	---	---
$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$	No interf.	---	---	---
$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	No interf.	---	---	---

### 3.3.- PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.3.1.- Aparatos utilizados.-

Espectrofotómetro Beckman DB (de 220 a 800 nm), equipado con registrador automático y celdas de cuarzo de 1 y 4 cm de espesor. Las medidas se realizaron a la temperatura ambiente 20° C.

Potenciómetro Radiometer pH-Meter 4, equipado con electrodo de vidrio y calomelanos saturado.

Potenciómetro Radiometer pH-29, equipado con un electrodo doble vidrio-calomelanos saturado.

Ambos potenciómetros han sido calibrados con disoluciones reguladoras de la casa Radiometer de distintos valores de pH a 20° C.

#### 3.3.2.- Reactivos y disoluciones empleadas.-

Disolución de nitrato de uranilo M/10; M/100; M/1000 y M/10000.- La disolución M/10 se preparó disolviendo 51,24 g de  $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck pa, en 100 ml de  $\text{HClO}_4$  y diluyendo con agua desionizada a un litro. En estas condiciones de preparación, la disolución no se ve afectada por fenómenos de hidrólisis, y se valoró gravimétricamente pesándose como oc-

taóxido de triuranio; el contenido encontrado fué de 23,80 mg de uranio por ml. Las demás disoluciones se prepararon por dilución conveniente y exacta de la M/10.

Disoluciones M/100 y M/1.000 pueden también valorarse por el siguiente procedimiento volumétrico, comprobado e introducido por nosotros.

De 10 - 15 ml de la muestra a valorar de  $\text{UO}_2^{2+}$ , M/100 a M/1000 se coloca en un vaso de precipitados, se le añade un volumen exactamente medido de disolución de  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$  M/100 o M/500, de forma que queden de 5 a 20 ml de  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$  en exceso respecto del  $\text{UO}_2^{2+}$  presente, se adiciona ahora una pequeña cantidad de ácido ascórbico sólido y se calienta a ebullición durante 5-10 minutos, con lo que el uranio (VI) se reduce a U(IV), formando el complejo  $\text{AEDT-U(IV)}$  de color verde. Se le añade disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH 5,5 y se valora el exceso de  $\text{AEDT-H}_2^{2-}$  con disolución contrastada de  $\text{Zn}^{2+}$  M/100 ó M/500 utilizando como indicador metalocrómico naranja de xilenol. El viraje es muy cortante, resultando el procedimiento muy exacto y de alta reproductibilidad.

Disolución de DMTAMR  $10^{-3}$  M. - Se disuelven

26,3 mg del producto, previamente secado a 90° C, en metanol y diluyendo con el mismo disolvente en matraz aforado a 100 ml. La disolución así preparada mantenía absorbancias constantes, a cualquier longitud de onda y en todo el rango de pH, por lo menos durante quince días. Las disoluciones  $5 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M se prepararon por diluciones exactas de la anterior.

Disolución reguladora trietanolamina-ácido perclórico.- Se preparó una disolución tomando 149,19 gr de trietanolamina y disolviéndola en un litro de agua desionizada. A 100 ml de esta disolución se le añadía ácido perclórico, concentrado al principio luego diluido, hasta obtener el pH deseado.

Disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH 5 y 5,5.- Para la primera se pesan 108,85 g de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se disuelven en pequeño volumen de agua y se añaden 28,60 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pe = 1.05; 99-100%), enrasando luego a 500 ml con agua desionizada. Para la segunda se procede de igual forma con 342,2 g de la sal y 28,60 ml de ácido acético.

Disoluciones de los iones ensayados como interferencias M/10, M/100, M/1.000 y M/10.000.- Se pre

pararon disoluciones M/10 de los siguientes iones Ca (II), Al(III), Mn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Bi(III), Fe(III),  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4\text{H}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cr}_4^{2-}$  y  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$ . Empleándose  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ó  $\text{NO}_3^-$  cuando se trataba de estudiar el catión y de sales sódicas, potásicas ó amónicas cuando era el anión. En los casos de cationes hidrolizables las disoluciones se prepararon en medio ácido. Cuando fué necesario las disoluciones se valoraron por los métodos usuales.

Disolución de  $\text{NaClO}_4$ .- Preparado por reacción entre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck pa) y ácido perclórico (Merck pa) según método descrito por Biedermann (55). La disolución obtenida resultó ser 7,0 M en perclorato sódico. A partir de ésta, se prepararon las disoluciones más diluidas.

Mezcla complejante auxiliar.- Contiene 25 gramos de dietilenociclohexanotetraacétato dihidrogeno disódico ( $\text{ADCT-Na}_2$ ), 0,25 gramos de fluoruro sódico y 65 gramos de ácido 5-sulfosalicílico disueltos en agua desionizada, la disolución se neutraliza con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, se filtra y ajusta a pH 7,5-8 con  $\text{NH}_4\text{OH}$

diluido, se diluye hasta un litro.

Otros reactivos utilizados.-

Acido ascórbico sólido: Merck, p.a.

Acido perclórico Merck, p.a.

Hidróxido sódico Merck, p.a.

Metanol Merck, p.a.

3.3.3.- Técnicas de trabajo.

Espectros de absorción de  $UO_2^{2+}$  con DMTAMR.-

Se ha determinado el espectro de absorción en el visible de diversas disoluciones del complejo de  $UO_2^{2+}$  a diferentes valores del pH. Para ello, se prepararon en sendos matraces aforados de 25 ml, disoluciones que contenían 5 ml de DMTAMR  $10^{-4}$  M, 5 ml de metanol, 2,5 ml de  $NaClO_4$  1 M, 5ml de uranilo de la concentración que conviniera para obtener las relaciones CM/CR de 1:1, 5:1, 10:1, 20:1, 50:1, 80:1 y 1:2, y agua desionizada hasta 25 ml, con la cantidad de NaOH o de  $HClO_4$  diluidos necesaria para ajustar el pH al valor deseado. Todas las medidas de absorbancia se han realizado referidas al agua desionizada. Los correspondientes espectros se presentan en

las Figuras 3.1 a 3.5.

Curvas absorbancia-pH.- Se ha seguido la misma técnica de preparación que en el apartado anterior, las medidas de absorbancia de las disoluciones se han hecho a  $\lambda = 520, 540$  y  $570$  nm. Los resultados se presentan en las tablas 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 y se representan en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12.

Estequiometría de los complejos.- Se ha calculado siguiendo los métodos de Vosburg-Cooper, Yoe y Jones y de la relación de pendientes.

Para el método de Vosburg-Cooper se prepararon en matraces aforados de 25 ml disoluciones que contenían volúmenes variables de disolución de uranio  $10^{-4}$  M y de DMTAMR  $10^{-4}$  M, de forma que la suma de los volúmenes de las dos especies sea en todos los casos constantes, se añaden los ml de metanol necesario para que unidos al volumen de colorante usado hagan 10 ml, se adicionan 5 ml de la disolución reguladora adecuada y disolución de  $\text{NaClO}_4$  para ajustar la fuerza iónica a un valor final de 0,1 M, y se completa el volumen con agua desionizada.

Al aplicar el método de la razón molar de Yoe

y Jones se ha operado de forma similar al caso anterior, pero haciendo que permanezca constante la concentración de ión metálico o la del colorante según los casos.

Para el método de la relación de pendientes se preparan dos series de disoluciones cada una de la siguiente manera: en la primera serie se mantiene constante e igual a  $2 \cdot 10^{-5}$  M la concentración del reactivo y se varía la concentración total de uranio; en la segunda, se opera manteniendo constante la concentración de uranio igual  $2 \cdot 10^{-5}$  M y se varía la concentración del reactivo.

En cada caso se añaden igualmente 2,5 ml de la disolución reguladora de pH 7,50, volumen de  $\text{NaClO}_4$  para mantener la fuerza iónica 0,1 M y metanol hasta que la disolución sea un 40 % en éste y finalmente se enrasa a 25 ml.

Procedimiento para la determinación espectrofotométrica de  $\text{UO}_2^{2+}$  con DMTAMR. - Muestras con contenidos en  $\text{UO}_2^{2+}$  comprendidos entre 1 ppm y 6 ppm pueden ser valoradas espectrofotométricamente con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol, siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

Se construye en primer lugar una curva de calibrado. Para ello se toman con una pipeta una serie de muestras con concentraciones de  $UO_2^{2+}$  perfectamente conocidas, comprendidas dentro del intervalo antes señalado, se colocan en matraces aforados de 25,00 ml, se añaden a cada uno 2,50 ml de disolución reguladora de pH 7,60, 2,50 ml de  $ClO_4Na$  1 M, 5,00 ml de disolución metanólica al 40% de DMTAMR  $5 \cdot 10^{-4}$  M y se adiciona agua desionizada hasta el enrase. Las absorbancias leídas frente a una disolución en blanco, preparada de igual forma que las anteriores pero sin ión metálico, se representan en ordenadas y los ppm de uranilo en abscisas.

Cuando se va a determinar el uranio en pre - sencia de cationes interferentes, la curva de cali - brado se realiza de forma análoga, pero añadiendo 1 ml de disolución enmascarante auxiliar.

Construida la curva de calibrado se procede a realizar las determinaciones espectrofotométricas de las muestras problema, con los mismos reactivos y de igual modo al descrito en la construcción de la curva anterior.

Procedimiento para la determinación espectro  
fotométrica de  $UO_2^{2+}$  con DMTAMR en presencia de iones

interferentes.- Todos los ensayos se han realizado de la siguiente manera: En matraces aforados de 25 ml se coloca un volumen de solución patrón de uranio, de forma que tras diluir y enrasar su concentración sea constante e igual a 4,76 ppm, se añaden volúmenes variables de catión o anión cuya interferencia se estudia, 2,5 ml de disolución reguladora de pH = 7,60, 1 ml de disolución enmascarante auxiliar (si se estudian cationes), 5 ml de disolución metanólica de DMTAMR  $5 \cdot 10^{-4}$  M, 5 ml de metanol, volúmenes de  $\text{NaClO}_4$  para ajustar la fuerza iónica a 0,10 M y se afora a 25 ml.

A continuación se mide la absorbancia a  $\lambda = 570$  nm de las disoluciones así preparadas frente a blancos constituidos de igual forma pero en ausencia de uranio y del ión interferente. Los errores en cada caso, se determinaron utilizando los datos obtenidos en el estudio estadístico y de la ley de Beer.

## CAPITULO 4

LA REACCION DE SUSTITUCION ENTRE EL Cu(II)-4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL Y EL ACIDO 1-2 DIAMINOCICLOHEXANOTETRAACETICO.  
ESTUDIO CINETICO.

En los Capítulos siguientes se expondrán los excelentes comportamientos analíticos de los compuestos 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol; 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol, como indicadores metalocrómicos en valoraciones quelométricas con el agente 1-2-diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico. El viraje de estos colorantes, en este tipo de complexometrías, implica reacciones de intercambio entre ligandos multidentados. Por ello nos pareció interesante abordar el estudio, desde el punto de vista cinético, del proceso de desplazamiento de un ligando tridentado de uno de aquellos tiazolilazocompuestos de uno de sus quelatos, el Cu-DMTAMR, por el hexadentado del ADCT. Reacciones en las que competen dos ligandos voluminosos y multidentados para los mismos puestos de coordinación de un mismo ión metálico.

La evolución de una reacción en términos de sus propiedades cinéticas básicas, tales como sus

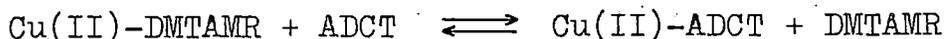
leyes de velocidad y mecanismos de reacción, es siempre una investigación delicada y no fácil. Cuando además los procesos implican intercambios en los que intervienen ligandos multidentados, la cinética de las reacciones resulta todavía mucho más complicada dada la naturaleza, a veces muy compleja, de las etapas intermedias y de la intervención de gran número de variables.

Los estudios y resultados presentados aquí constituyen solamente un primer avance sobre la cinética de uno de estos procesos de desplazamiento. Un número mucho mayor de experiencias e investigaciones han de sucederse tanto para la misma reacción que aquí se presenta, estudiándola en otras condiciones, como ampliándolos a otros procesos en los que se empleen otros tiazolilazocompuestos, se varíe el ión metálico y se ensayen otros poliaminopolicarboxilatos.

La comparación de los resultados obtenidos en los distintos procesos podrán conducir a una visión general y certera de la cinética de estas complejas reacciones y admitir con cierta seguridad los mecanismos por los que transcurren los procesos de intercambio.

Un apreciable número de interesantes trabajos sobre la cinética de formación de complejos entre iones metálicos y aniones poliaminopolicarboxilados, y sobre procesos de sustitución de los cationes de los quelones por otros iones metálicos se encuentran en la bibliografía. Cabe destacar los realizados por la Escuela Científica de Margerum y colaboradores (56-64). Menos atención se ha prestado a la cinética de las reacciones de sustitución de ligandos multidentados de quelatos por otros ligandos; en esta línea se encuentran publicaciones como las de Bosnich (65), Rogers (66), Libby (67), Yatssimirki (68) y Tamaka (69 - 72). Y ningún trabajo hemos encontrado en el que el ligando multidentado fuera un compuesto con el grupo tiazolilazo.

Dado que, el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metilresorcinol (DMTAMR) actúa como un indicador de metales muy exacto y con virajes precisos y constantes en la valoración de  $\text{Cu}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{Na}_2$ , en un amplio intervalo de pH, seleccionamos este sistema para iniciar los estudios. Así pues el proceso es



donde el DMTAMR actúa como un ligando tridentado formando un quelato bastante estable con  $\text{Cu(II)}$ . En ade

lante también será escrito como  $RH_2$  (tridentado); con ADCT se representa el anión del ácido trans-1-2-diaminociclohexanotetraacético que, como es conocido, origina un quelón hexadentado con el Cu(II) muy estable.

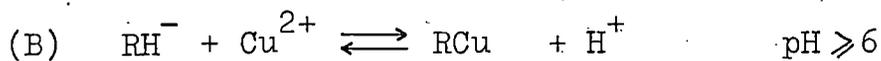
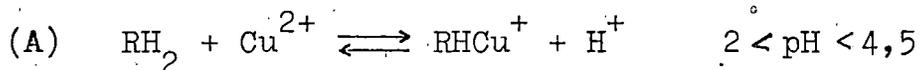
Complejos del Cu (II) con DMTAMR.— El Cu(II) forma con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol un compuesto de color violeta, a partir de pH 4,50.

La estequiometría de los complejos originados entre el Cu(II) y el DMTAMR ha sido determinada siguiendo los métodos convencionales (Vosburg-Cooper, etc.), en distintas condiciones experimentales y longitudes de onda, y corresponden a la estequiometría 1:1 (48).

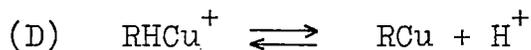
Por estudios y cálculos basados en las curvas absorbancia-pH, se ha comprobado que el DMTAMR origina con el Cu(II) dos especies complejas; una protonada  $RHCu^+$ , predominante en el intervalo de pH 2 a 4,5, y una especie neutra  $RCu$  la cual tiene su predominio a  $pH \geq 6$ .

La formación de estos complejos, de acuerdo con las constantes de disociación ácidas del DMTAMR y después la distribución de las distintas espe-

cies del DMTAMR en función del pH (43), pueden originarse a través de los equilibrios siguientes



Además el complejo protonado se transforma en el neutro, por elevación del pH, a través del equilibrio



La existencia de estos equilibrios se confirma también a través de los espectros de absorción de mezclas DMTAMR+Cu(II) en distintas relaciones molares, diferentes pH, etc.(39).

El valor de la constante de formación de la especie neutra RCu que es la que existe al pH 9 al que realizamos los estudios cinéticos, que aquí presentamos, fué calculada a partir de los datos de las curvas absorbancia-pH de mezclas  $\text{Cu}^{2+}$ -DMTAMR a diferentes relaciones molares y condiciones experimentales. Su valor medio resultó a pH 8,40, fuerza iónica 0,1 M (perclorato sódico), a 25° C de  $2,76 \cdot 10^{11}$ .

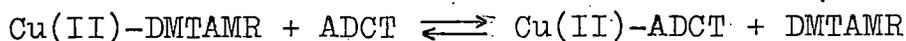
Procedimiento para las medidas de la velocidad de la reacción de sustitución.

La disolución de Cu(II)-DMTAMR conteniendo distintos excesos de DMTAMR se situó a pH 9 con una disolución reguladora ácido bórico-NaOH. La fuerza iónica se mantuvo constante a 0,1 M con  $\text{ClO}_4\text{Na}$ . La disolución termostataada se coloca en el espectrofotómetro. La disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  fué mantenida también a la temperatura en equilibrio, en baño termostatado. La reacción de sustitución se realizó añadiendo volúmenes variables de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  sobre la de Cu(II)-DMTAMR. Los valores de las absorbancias fueron medidos a 570 nm y recogidos automáticamente en función del tiempo.

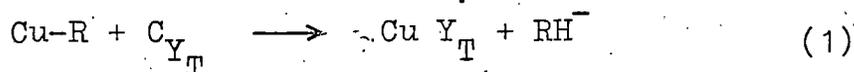
En las condiciones utilizadas, en las que las concentraciones de los ligandos DMTAMR y el ADCT están en gran exceso respecto a la de  $\text{Cu}^{2+}$ , las representaciones gráficas para determinar las constantes de la velocidad fueron lineales hasta que había transcurrido  $\sim 70\%$  de la reacción. Cuando la reacción avanza más los puntos obtenidos tienden a desviarse de la linealidad especialmente en las experiencias con excesos de ligandos no muy altos. Para evitar cualquier error debido a estas desviaciones las representaciones y los datos correspondientes usados

para determinar las constantes de la velocidad se realizaron al 50% de la reacción.

Resultados obtenidos.- En las condiciones experimentales a que procedemos y teniendo en cuenta los valores de las constantes de formación de ambos complejos el desplazamiento del equilibrio



está muy favorecido hacia la derecha, la reacción tiende a su completitud y en consecuencia, la reacción inversa es despreciable en el estudio cinético. Podemos considerar pues que el sistema es



donde RCu representa al complejo neutro 1:1 que forma el colorante DMTAMR con el  $\text{Cu}^{2+}$ , al pH 9 a que se procede,

$$\text{C}_{\text{Y}_T} = \text{C}_{\text{Y}^-} + \text{C}_{\text{YH}^{3-}} + \text{C}_{\text{YH}^{2-}}, \text{ formas en las}$$

que, con mayor o menor porcentaje, se encuentra el ADCT- en ese medio y con  $\text{RH}^-$  el colorante libre en su forma monoprotonada, predominante a pH 9.

Si la reacción con DMTAMR y ADCT en grandes excesos es de orden "p" con respecto a  $[\text{RCu}]$  la

ecuación de la velocidad vendrá dada por

$$v = \frac{d [\text{Cu Y}^{2-}]}{dt} = - \frac{d [\text{CuR}]}{dt} = K [\text{CuR}]^p \quad (2)$$

Si el complejo Cu(II)-DMTAMR (CuR) obedece la ley de Beer, las medidas de las absorbancias de las disoluciones (corregidas respecto a las concentraciones de DMTAMR libre), del complejo CuR, nos conducirá a la medida de su concentración. Si designamos por  $A_0$ ,  $A_t$  y  $A_\infty$  las absorbancias del sistema reaccionante medidas a  $t=0$ ,  $t$ , y  $\infty$ , respectivamente;  $[\text{RCu}]_0$  la concentración inicial de Cu(II)-DMTAMR, la expresión (2) se transforma en:

$$-d \left( \frac{A_t - A_\infty}{dt} \right) = \frac{A_0 - A_\infty}{[\text{RCu}]_0} K_{o(R,Y,H)} C_{\text{RCu}_0} \left( \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right)^p \quad (3)$$

en la que  $\frac{A_0 - A_\infty}{[\text{RCu}]_0}$  es  $\epsilon_{\text{RCu}}$ ;  $[\text{RCu}]_t = [\text{RCu}]_0 \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$

y  $K_{o(R,Y,H)}$  es una constante de velocidad condicional ya que depende de las condiciones experimentales, involucrando términos de concentraciones de DMTAMR, ADCT y  $\text{H}^+$ .

Para calcular el orden de la reacción se ha elegido el método diferencial; tomando logaritmos en (2)

$$\log \left( - \frac{d [\text{CuR}]}{dt} \right) = \log K + p \log [\text{CuR}] \quad (4)$$

$$\text{ó } \log \left( - \frac{d (A_t - A_\infty)}{dt} \right) = \log K + p \log (A_t - A_\infty) \quad (5)$$

la representación de

$$\log \left( - \frac{d (A_t - A_\infty)}{dt} \right) \text{ contra } \log (A_t - A_\infty)$$

conducirá a una recta de pendiente "p" y ordenada en el origen log K. El orden de la reacción con respecto a CuR vendrá dada por "p".

En la Tabla 4.1 y Figuras 4.1 y 4.2 se encuentran los datos obtenidos y sus representaciones gráficas. Puede observarse que se obtiene una recta de pendiente 1 y la reacción es pues de primer orden con respecto a CuR, entonces:

$$-\frac{d[\text{CuR}]}{dt} = K_{o(R,Y,H)} [\text{CuR}] \quad (6)$$

La constante de velocidad condicional  $K_o$  se determinó para varias concentraciones de DMTAMR, es decir, distintas relaciones DMTAMR/Cu(II) siempre bastante superiores a 1, dejando constantes el pH del medio y la concentración de ADCT.

Los datos obtenidos para la relación 10 DMTAMR/1Cu(II) se encuentran en la Tabla 4.2 y la representación gráfica de  $K_{o(R,Y,H)}$  para aquella relación en la Figura 4.3.

Los distintos valores de  $K_{o(R,Y,H)}$  y su representación contra  $1/[\text{RH}^-]$  se encuentran en la Figura 4.4. Se obtiene una línea recta que señala pues una relación lineal entre  $K_{o(R,Y,H)}$  y el valor inverso de la concentración de DMTAMR. Entonces la ecuación puede expresarse como

$$-\frac{d[\text{CuR}]}{dt} = K_{o(Y,H)} \frac{[\text{CuR}]}{[\text{RH}^-]} \quad (7)$$

Para calcular la nueva constante  $K_{o(y,H)}$  se integra (7), introduciendo  $C_{R_T} = [\text{CuR}] + [\text{RH}^-]$

$$-\frac{d[\text{CuR}]}{[\text{CuR}]} (C_{R_T} - [\text{CuR}]) = K_{O(Y,H)} dt \quad (8)$$

de donde integrando entre los límites  $t$  y  $0$  resulta

$$C_{R_T} \ln \frac{[\text{CuR}]_0}{[\text{CuR}]_t} + [\text{CuR}]_t - [\text{CuR}]_0 = K_{O(Y,H)} \cdot t \quad (9)$$

y pues

$$C_{R_T} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} + [\text{CuR}]_0 \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} - [\text{CuR}]_0 = K_{O(Y,H)} \cdot t \quad (10)$$

$$C_{R_T} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} + [\text{RCu}]_0 \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} - 1 = K_{O(Y,H)} \cdot t \quad (11)$$

$$C_{R_T} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} + [\text{RCu}]_0 \frac{A_t - A_0}{A_0 - A_\infty} = K_{O(Y,H)} \cdot t \quad (12)$$

6

$$C_{R_T} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} - [\text{RCu}]_0 \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} = K_{O(Y,H)} \cdot t \quad (13)$$

La constante condicional  $K_{o(Y,H)}$  puede obtenerse a partir de representaciones de la ecuación (13).

En la Figura 4.5. se encuentran los valores de  $K_{o(Y,H)}$  determinados para valores de pH comprendidos entre 8,67 y 9 y para las concentraciones de ADCT  $2 \cdot 10^{-4}$  M. La Figura 4.6. es una representación de  $K_{o(Y,H)}$  obtenida a pH 9 contra  $[ADCT]$  comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-4}$  a  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

Entre los límites de  $[ADCT]$  y de  $[H^+]$  estudiados, la ecuación resulta de primer orden respecto a ellas.

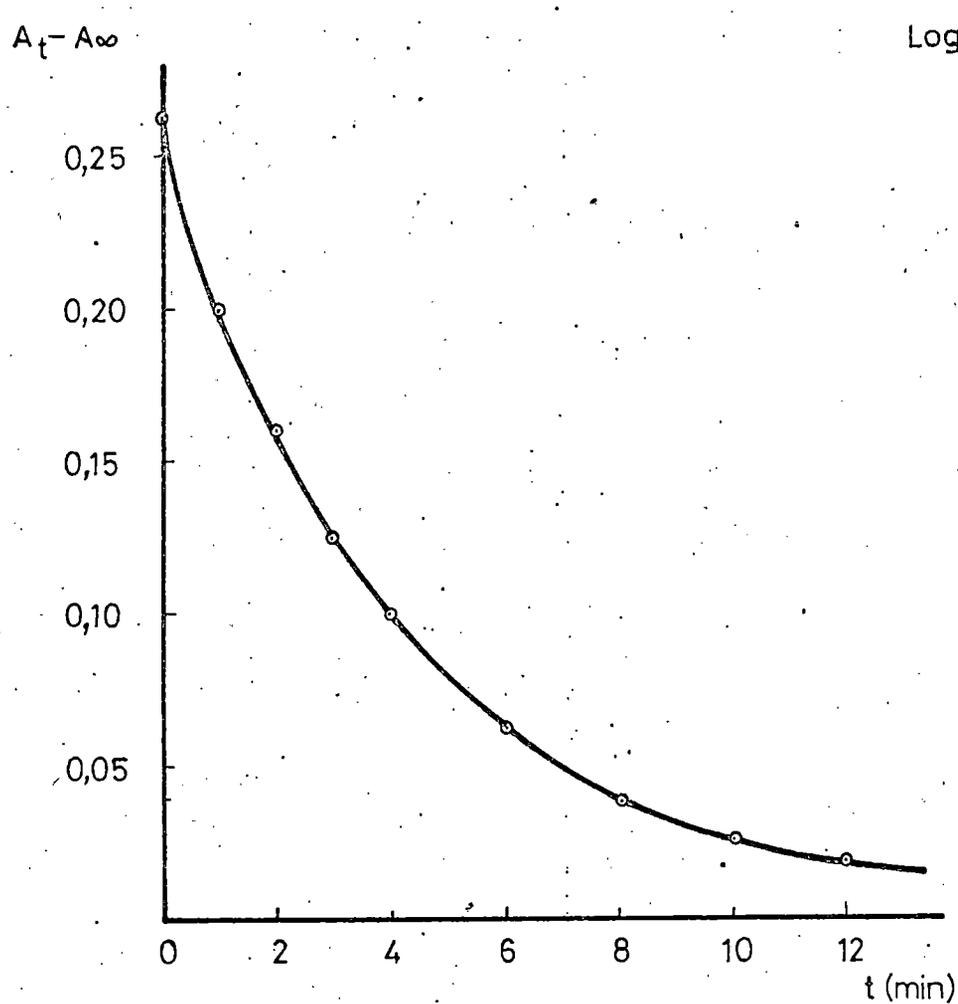


Fig. 4.1.- Determinación de la velocidad de la reacción de desplazamiento del Cu(II)  
 $\text{Cu(II)} + \text{DMTAMR} + \text{ADCT} \longrightarrow \text{ADCT-Cu(II)} + \text{DMTAMR}$

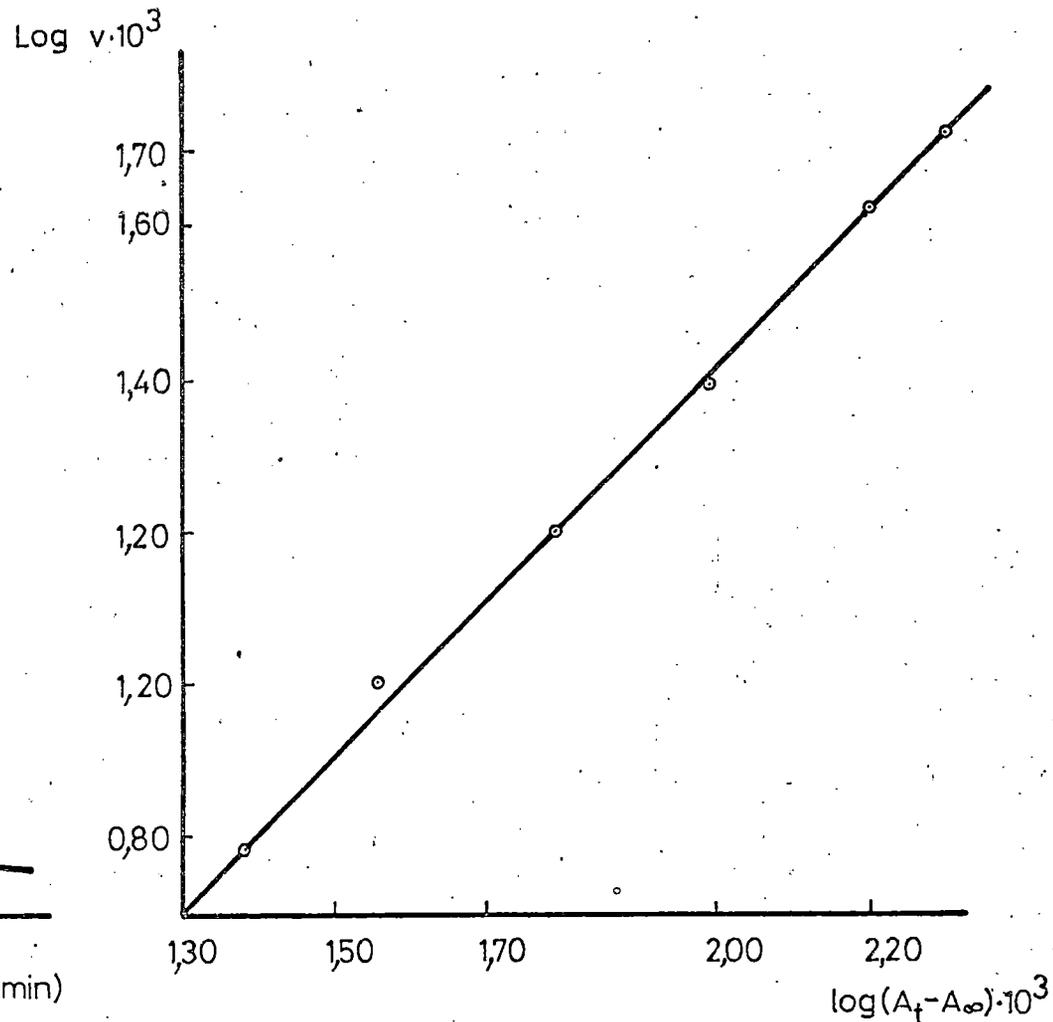


Fig. 4.2.- Determinación del orden de la reacción.

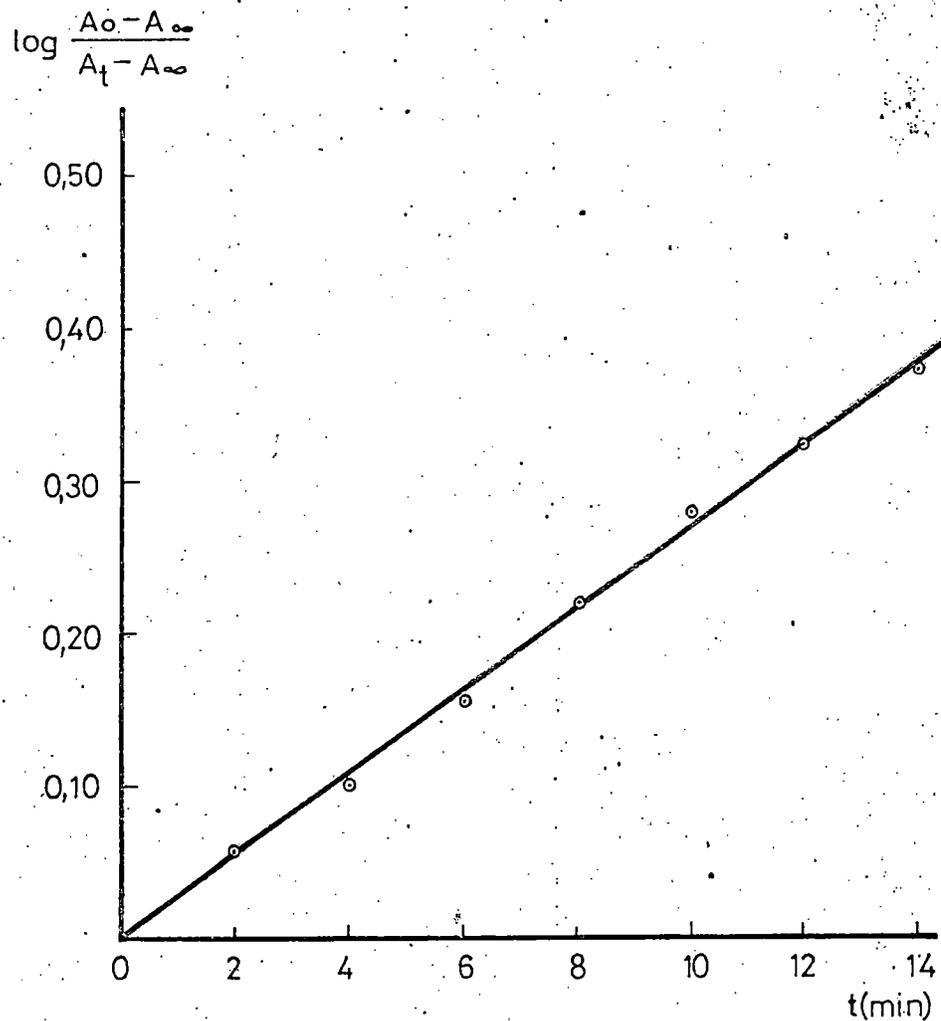


Fig. 4.3.- Cálculo de  $K_0(R, Y, H)$   
 $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $[\text{ADCT-H}_2^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\frac{[\text{DMTAMR}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10$

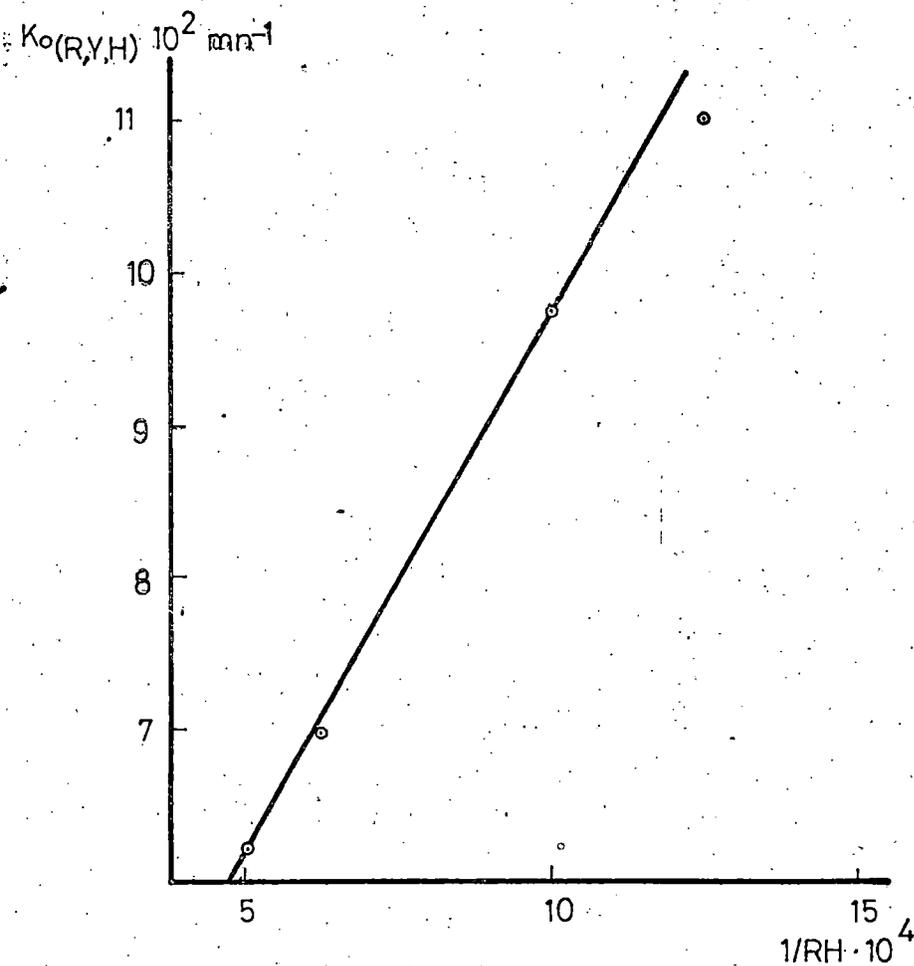


Fig. 4.4.- Variación de  $K_0(R, Y, H)$  con la inversa de la concentración de DMTAMR

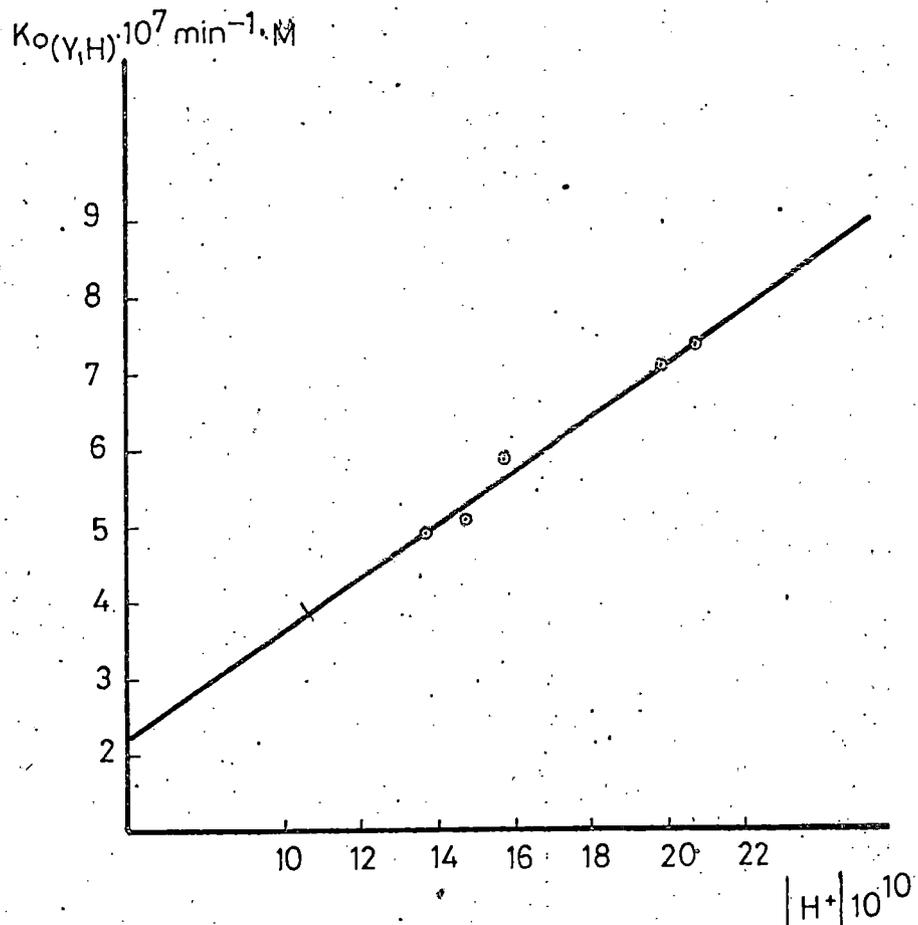


Fig. 4.5.- Variación de  $Ko(Y,H)$  con la concentración de  $H^+$ .  
 $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} M$ ;  $[DMTAMR] = 6 \cdot 10^{-6} M$ ;  
 $[ADCT-H_2^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} M$ .

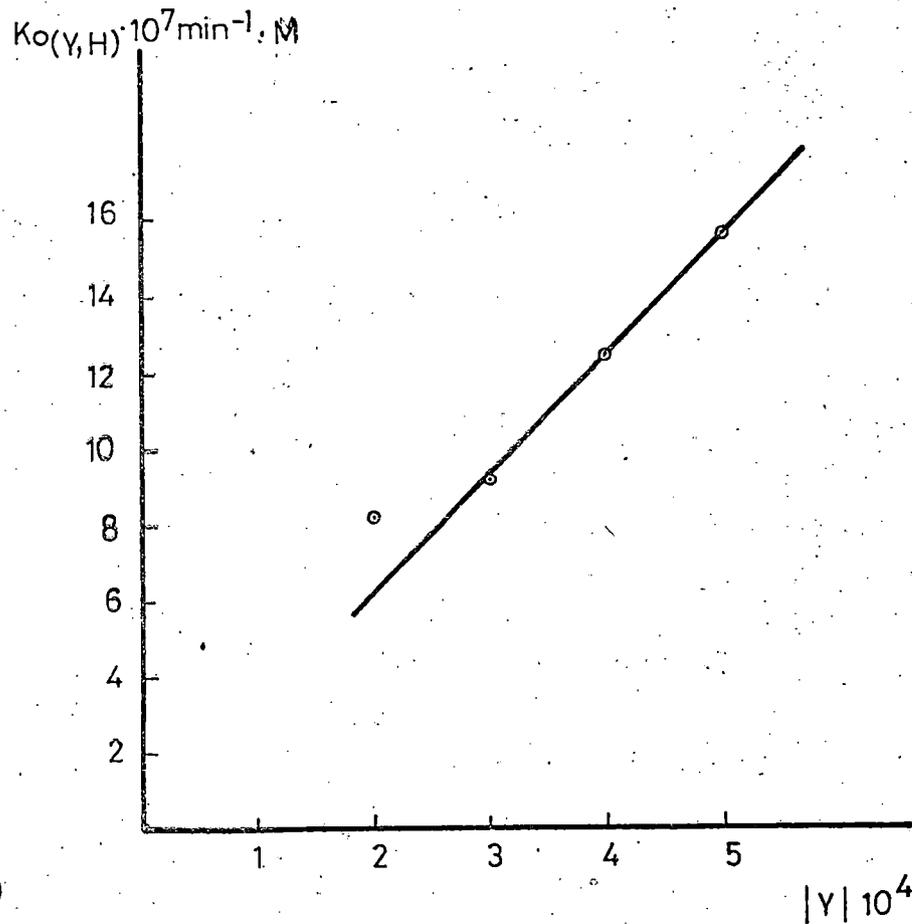
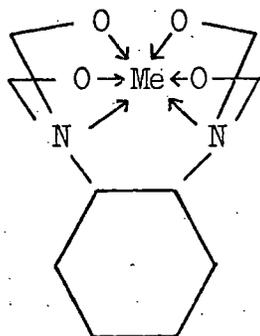


Fig. 4.6.- Variación de  $Ko(Y,H)$  con la concentración de  $ADCT-H_2^{2-}$ .  
 $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} M$ ;  $[DMTAMR] = 6 \cdot 10^{-6} M$ ;  
 $pH = 9$ .

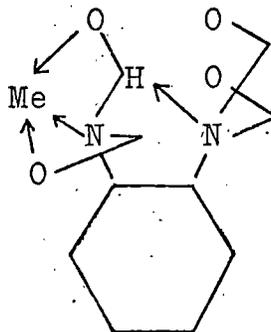
Posible mecanismo de la reacción, revisión bibliográfica.-

Margerum y colaboradores (56-64), en estudios cinéticos realizados sobre reacciones de desplazamiento por iones metálicos, de quelones con AEDT demuestran, que los procesos de sustitución transcurren a través de la formación de complejos mixtos que involucran al anión etilendiaminotetraacetato y a los dos iones metálicos participantes. Sin embargo, cuando en la reacción de sustitución, el ligando que interviene formando el quelón, es el ADCT, en lugar del AEDT. (u otros), el proceso únicamente se produce a través de un mecanismo similar al anteriormente señalado, cuando el sustituyente es el ión hidrógeno, siendo distinto cuando los reemplazantes son iones metálicos. Este comportamiento diferente puede comprenderse fácilmente si se tiene en cuenta los impedimentos estéricos en el caso del ligando ADCT.

Así la estructura de la Figura I representa, de forma esquemática, la forma estable de un quelón metálico con ADCT. Para añadir un protón y formar el complejo mixto (u otro catión) como en la estructura II, el enlace metal iminodiacetato tiene que girar antes de que el nitrógeno quede libre

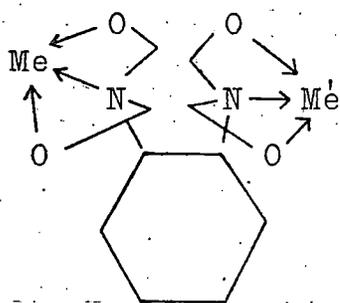


I

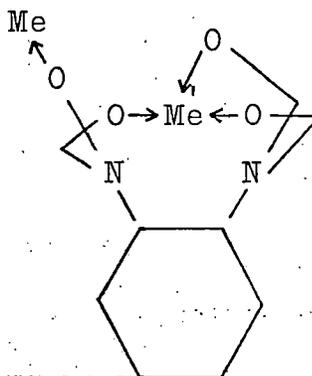


II (REACCION INTERMEDIA)

Un segundo ión metálico (en lugar del  $H^+$ ) no puede introducirse en el sitio ocupado por el protón, como consecuencia de la rotación de los átomos de carbono e hidrógeno del enlace del grupo acetato; y por otra parte, no es posible la rotación de los dos nitrógenos de forma que sus superficies de coordinación estén en direcciones opuestas (como se muestra en la estructura III).



III (estéricamente imposible)



IV

En la molécula del AEDT no existe el anillo ciclohexano que impida la rotación del grupo etilénico entre los átomos de nitrógeno y por tanto con el

AEDT las reacciones de desplazamiento pueden tener lugar a través de intermediarios  $MeYMe$  con un metal enlazado a cada átomo de nitrógeno.

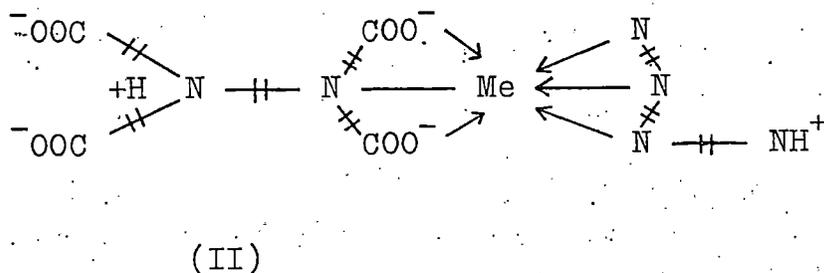
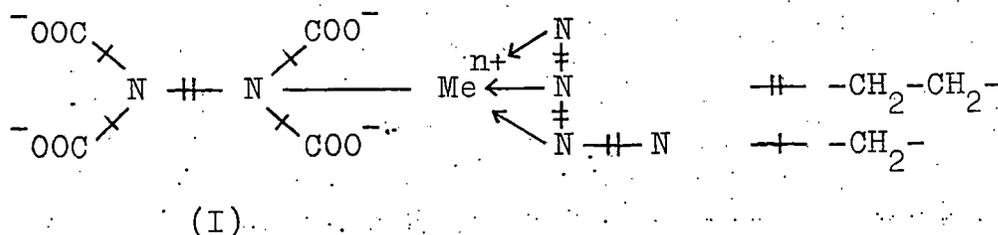
Las reacciones de desplazamiento en los quelones ADCT-Me, por otros iones metálicos, tienen lugar a velocidades bastante inferiores a los procesos similares con AEDT y los valores obtenidos concuerdan bien con un mecanismo en el que se implica una etapa en la cual se incorpora un protón sobre uno de los átomos de nitrógeno del ADCT, antes de que el segundo enlace metal-nitrógeno se rompa.

Las constantes de velocidad obtenidas están en consonancia con los valores conocidos para las velocidades de sustituciones acuosas entre el ADCT y los iones metálicos y con los valores de las constantes de estabilidad de los quelones protonados y neutros con ADCT.

Cuando las reacciones de desplazamiento implican sustituciones entre un ligando como el AEDT o ADCT con otros ligandos multidentados como son las poliaminas alifáticas: en (etilenodiamina), trien (trietilenotetramina), tetrén (tetraetilpentamina) ó pentén (N-N-N'-N' tetra-(2-amino-etil)-etilenodiamina, conforme a lo que se acaba de exponer para intercambio con iones metálicos, la Escuela de Margerum seña

la que se originan también complejos mixtos entre los dos ligandos participantes y el ión metálico, LMeY, pero ahora tanto con el AEDT como con el ADCT. Si el ligando sustituyente es el  $\text{NH}_3$  ó diaminas los complejos mixtos resultan lo suficientemente estables para que no se produzcan las reacciones totales de sustitución, o se realicen de forma muy lenta.

Las poliaminas con tres o más átomos de nitrógeno dadores, son capaces de desplazar a velocidades medibles a los ligandos AEDT ó ADCT haciéndolo a través de la formación de intermediarios pero ahora inestables. Uno de estos complejos se muestra en la reacción siguiente que corresponde a un Me-AEDT y el trien



Estructuras como la I y II en las que el grupo etileno del AEDT ha rotado completamente no son posibles con el ADCT. No obstante, configuraciones en las cuales el grupo iminodiacetato del ADCT se torsiona lo suficiente si pueden producirse (esta fué también la explicación dada para la reacción de asociación protónica al Me-ADCT, antes expuesta). En consecuencia, tres nitrógenos de la poliamina pueden coordinarse y la reacción tiene lugar a través de un mecanismo similar al del AEDT, es decir, con formación de complejos mixtos como intermediarios, pero con disminución de la reactividad por mayor impedimento estérico.

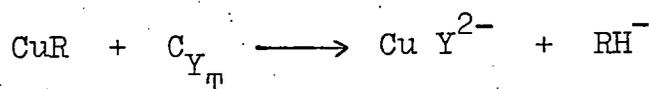
La Escuela de Tanaka (69), estudia algunas reacciones de desplazamiento de quelatos de iones metálicos divalentes con el piridilazo resorcinol (PAR) por los aniones AEDT y AEGT (no han considerado al ADCT) y admiten también la formación de complejos mixtos PAR-MeY<sup>4-</sup> como etapa intermedia en la reacción de sustitución total; este intermediario se disocia rápidamente para dar los productos finales YMe<sup>2-</sup> y PAR. Proceso en el que se implican 1º) formación de enlaces entre Me<sup>2+</sup> y átomos dadores del AEDT ó AEGT y 2º) ruptura de los enlaces entre el Me<sup>2+</sup> y el ligando PAR. Por los valores de las constantes de velocidad obtenidas y por el hecho, demostrado por ellos, de que las

especies protonadas  $\text{YH}^{3-}$  e  $\text{YH}_2^{2-}$  del anión poliaminopolicarboxilado presentan igual reactividad, señalan como muy improbable que la coordinación del AEGT al MePAR es decir, la formación del complejo mixto sea la etapa determinante de la velocidad. Puesto que la molécula del PAR es poco flexible parece admisible que tan pronto como átomo dador del PAR se separe del ión metálico en el intermediario  $\text{RMeY}^{4-}$  los otros dos se separen también. Esta etapa deberá ser entonces la determinante de la velocidad. La alta carga negativa del intermediario y la donación electrónica desde el AEDT o AEGT al  $\text{Me}^{2+}$  son responsables de la velocidad bastante alta de separación del PAR del complejo mixto, superior al de las especies no cargadas de los quelatos MePAR.

Estos autores comprueban que para un mismo complejo Me-PAR las sustituciones con AEDT, bajo condiciones iguales, son  $\sim 100$  veces más rápidas que con AEGT ácido etilenglicol bis ( $\beta$ -aminoetil éter N-N'-N' tetraacético). Si la liberación del anión del PAR de intermediario es la etapa determinante de la velocidad, el efecto electrostático, donación electrónica del anión poliaminopolicarboxilado al metal y el efecto estético de el AEDT ó AEGT deben operar en determinar la velocidad de desplazamiento. De estos

efectos, los dos primeros pueden asumirse razonablemente que son aproximadamente los mismos para el AEDT y AEGT (e igual sería para el ADCT). En consecuencia las menores velocidades de las reacciones con AEGT que con AEDT deben atribuirse al mayor impedimento estérico que exhibe el primer ligando, el cual se encuentra mucho más empaquetado cuando está parcialmente coordinado.

De acuerdo con todo lo que acabamos de exponer parece razonable admitir que en la reacción de desplazamiento del Cu(II)-DMTAMR por el ADCT, cuyo estudio aquí se ha iniciado, y en la que el proceso total es



donde

$$\text{C}_{\text{Y}_T} = [\text{ADCT}^{4-}] + [\text{ADCT-H}^{3-}] + [\text{ADCT-H}_2^{2-}]$$

y  $\text{RH}^-$  la especie monoprotonada del DMTAMR, tenga lugar a través de la formación del complejo mixto  $\text{DMTAMR-Cu-ADCT}^{4-}$  como intermediario reactivo, el cual se disocia por la donación electrónica del ADCT al Cu(II), para dar los productos resultantes  $\text{ADCT-Cu(II)}$  y DMTAMR, siendo esta probablemente la etapa determi-

nante de la velocidad.

Sin embargo, el mayor impedimento estérico del ADCT en comparación con el AEGT y sobre todo con el AEDT, debe conducir a una pérdida de reactividad y disminución de la velocidad de la reacción de desplazamiento.

Con los estudios, actualmente en marcha, en los que se ensayan otros poliaminopolicarboxilatos (AEDT, ADTP, AEGT, etc.), otros iones además del Cu(II) y otros tiazolilazo compuestos más sencillos, como el TAR, permitirán comparar los resultados de las velocidades de las distintas reacciones y confirmar los mecanismos por los que transcurren los procesos.

T A B L A 4.1.Cálculo del orden de la reacción.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{ADCT-H}_2^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{DMTAMR}] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$A_{\infty} = 0,168.$$

t	At - A	v = $\frac{d(\text{At}-A)}{dt}$	$\log 10^3 v$	$\log 10^3 (\text{At}-A)$
0	0,258	-----	-----	-----
1	0,200	0,052	1,7160	2,3010
2	0,160	0,042	1,6232	2,2041
4	0,098	0,024	1,3802	1,9912
6	0,062	0,016	1,2041	1,7924
8	0,036	0,010	1,0000	1,5563
10	0,024	0,006	0,7782	1,3802

T A B L A 4.2.Calculo de  $K_o$  (R, Y, H,)

$$[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\frac{[DMTAMR]}{[Cu^{2+}]} = 10$$

$$[ADCT-H_2^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$A_{\infty} = 0,3979$$

$t$ (min)	$A_t$	$A_t - A_{\infty}$	$\frac{A_0 - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}}$	$\log \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}}$
0	0,7100	-----	-----	-----
2	0,6676	0,2697	1,1572	0,0634
4	0,6478	0,2499	1,2488	0,0965
6	0,6198	0,2219	1,4064	0,1481
8	0,5859	0,18806	1,6595	0,2200
10	0,5607	0,1628	1,9170	0,2826
12	0,5452	0,1473	2,1188	0,3260
14	0,5302	0,1323	2,3590	0,3727
16	0,5127	0,1148	2,7186	0,4343
18	0,5086	0,1107	2,8193	0,4501

## 4.2.- PARTE EXPERIMENTAL.

### 4.2.1.- Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro Beekman DB (descrito en el Capítulo 3).

Potenciómetro Radiometer pH-Meter 4 equipado con electrodos de vidrio y calomelanos.

### 4.2.2.- Reactivos empleados.

Disolución de Cobre (II).- Se preparó una disolución patrón M/100 de sulfato de cobre pentahidratado, Merck. El contenido en cobre se determinó volumetricamente con una disolución patrón de AEDT -  $\text{-H}_2\text{-Na}_2$  M/100 a pH=5 empleando DMTAMR como indicador metalocrómico.

Las disoluciones más diluidas se preparan por diluciones convenientes y exactas de la M/100.

Disolución de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR).- Se preparó disolviendo 32,875 mg de DMTAMR en 100 ml de acetona, a continuación se le añaden 100 ml de agua desionizada conteniendo 95,355 mg de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . La disolución resultante se llevó a un matraz aforado de 250 ml enra-

sándo con agua desionizada. La disolución resultó ser  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

Disolución de ADCT- $\text{H}_2$ - $\text{Na}_2$ .- Se preparó una disolución M/100 de ácido diaminociclohexano, -N,N,N',N'-tetraacético por disolución de 3,6436 g del ácido dihidratado Merck, en 200 ml de una disolución conteniendo 15,256 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , calentando seguidamente a ebullición. La disolución obtenida, una vez fría, se diluye a 1000 ml en matraz aforado y se valora con una disolución contrastada de Zn(II), empleando Negro de eriocromo T como indicador metalo-crómico.

Disolución reguladora ácido bórico/borato sódico.- Se preparó pesando 4,768 g. de bórax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , disolviéndola en agua bidestilada y diluyendo hasta 500 ml. A 50 ml de esta disolución se le añade HCl 0,1M ó NaOH 0,1M hasta el pH deseado. En nuestro caso se prepararon por este procedimiento disoluciones reguladoras desde pH 8,60 a 9,50.

Disolución de  $\text{NaClO}_4$  1 M.- Se preparó por dilución de una disolución 7,0 M, obtenida haciendo reaccionar  $\text{HClO}_4$  (Merck) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck) según se describe en el capítulo 3.

#### 4.2.3.- Técnica experimental.

En matraces aforados de 50,00 ml se colocan 5 ml de disolución de  $\text{Cu}^{2+} 10^{-4}\text{M}$ , 3 ml de disolución de DMTAMR  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ , 5 ml de  $\text{NaClO}_4 1\text{M}$ , 5ml de disolución reguladora bórico/borato de pH deseado, 5 ml de acetona y agua destilada hasta el enrase. Se homogeneiza esta disolución y se espera veinte minutos en baño termostatado (tiempo suficiente para que el color del complejo  $\text{Cu(II)-DMTAMR}$  se desarrolle totalmente). De esta disolución, se toman 2 ml y se colocan en una cubeta de cuatro centímetros de espesor añadiendo además 2 ml de  $\text{ADCT-H}_2^{2-} 10^{-3}\text{M}$  de solución termostatada a igual temperatura y 6 ml de agua destilada. A continuación se registra la variación de la absorbancia, a  $\lambda = 570\text{ nm}$ , del complejo  $\text{Cu(II)-DMTAMR}$  en función del tiempo.

En aquellos casos en los que se estudia la variación de la velocidad de la reacción en función de la concentración de DMTAMR ó  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  se procede de idéntica manera, salvo en los volúmenes añadidos de estos ligandos. La concentración de cobre fué siempre constante e igual a  $2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ .

## CAPITULO 5

LOS TIAZOLILAZO-COLORANTES DMTAMR, TAMR Y BTAMR CO  
MO INDICADORES METALOCROMICOS EN VALORACIONES DI -  
RECTAS DE IONES METALICOS CON ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Se presentan en este capítulo estudios y aplicaciones analíticas de los compuestos 4-(4,5 di metil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol; 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol como indicadores metalocrómicos en valoraciones directas de iones metálicos con 1-2 diamino ciclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico ( $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ ).

Como es conocido, la mayor parte de los indicadores denominados metalocrómicos ó de pMe son colorantes orgánicos que muestran un marcado cambio de color al variar el valor del pMe en la disolución, al igual que los indicadores ácido-base cambian de color al modificarse el pH del medio. Por otra parte, aquellos indicadores generalmente presentan también propiedades típicas ácido-base.

El concepto "Lewis" de ácido-base es aplicable a los indicadores de metales. El anión del colorante es una base capaz de compartir uno o más pares de electrones y puede, por tanto, funcionar como un ligando. Este anión puede reaccionar o con el ión hidrógeno ó con un ión metálico (o con otras especies electrofilicas). Frecuentemente el color del complejo

metálico es muy parecido al del anión libre y el cambio de color se produce cuando uno o más iones hidrógeno son reemplazados por un catión.

Körb y Pribil (74), les designaron con el nombre de indicadores metalocrómicos.

La teoría de la actuación de estos indicadores es más compleja que la de los indicadores ácido-base. La razón es que ellos funcionan simultáneamente como indicadores de metales y ácido-base. En consecuencia, no sólo han de considerarse las constantes de formación de los complejos metálicos sino también las constantes de estabilidad de los complejos protonados.

En un indicador  $RH_n$  capaz de formar un complejo metálico  $MeR$ , el cambio de color ocurre cuando  $[MeR] \approx [R']$ , siendo  $R'$  la concentración de indicador no complejoado con  $Me$ ; usualmente  $[R']$  es igual a la suma de las concentraciones de varios complejos protonados. Si  $Me$  no participa en otras reacciones secundarias el valor correspondiente al color de transición es

$$pMe_{TRANS} = \log K_{MeR'}$$

Si el ión metálico está implicado en alguna reacción secundaria -por ejemplo con los integrantes de la disolución reguladora ó con los iones

hidroxilo- tiene que considerarse un coeficiente  $\alpha_{Me}$  y entonces la constante condicional es

$$K_{M_e'R} = K_{MeR} / \alpha_{Me} \cdot \alpha_R$$

El valor de  $pM_e'$  se obtiene simplemente restando  $\alpha_{M_e}$  al valor de  $pM_e$

$$pM_e' \text{ TRANS.} = pM_{\text{TRANS}} - \alpha_{Me}$$

En consecuencia para que una sustancia pueda utilizarse como indicador metalocrómico, ha de cumplir las condiciones siguientes:

- 1.- La reacción que produzca con el catión debe ser sensible y rápida, para que aún en las proximidades del punto final cuando ya no existen mas que trazas del ión metálico libre, sea todavía suficientemente intenso el color. El máximo de absorción del complejo indicador-metal debe de estar suficientemente alejado del de el indicador libre, al mismo pH; de lo contrario el cambio de color es poco claro.
- 2.- La reacción debe ser al menos selectiva.

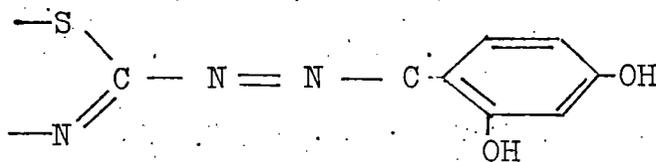
- 3.- La constante de estabilidad "condicional" del complejo indicador-metal deber ser alta, pero inferior a la del quelón correspondiente; a fin de que el complejo del indicador se mantenga estable hasta las proximidades del punto final, para que el ligando complejante le descomponga al llegar a este punto.
- 4.- Las condiciones anteriores deben cumplirse en el intervalo de pH adecuado para la formación del quelón que se origina en la valoración.
- 5.- Tanto el indicador como los complejos metálicos deben ser suficientemente solubles en agua.

Los colorantes DMTAMR, TAMR y BTAMR que aquí aplicamos cumplen perfectamente las condiciones 1) y 5); con la excepción de muy pocos cationes,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , entre muchos estudiados y utilizando como reactivo valorante el ácido 1-2 diamino ciclohexanotetraacético, que en este trabajo se emplea, cumplen también perfectamente los requisitos 3) y 4). Sin embargo, estos tiazolilazo colorantes no satisfacen la condición 2) ya que reaccionan con gran número de iones metálicos produciendo quelatos

fuertemente coloreados; únicamente no lo hacen con los iones alcalinos, alcalino térreos, aluminio y cromo(III) y algún otro; carecen por tanto de selectividad. En el Capítulo 6 de la Memoria, no obstante, se aplicaran como indicadores metalocrómicos para valoraciones de varias mezclas distintas de cationes, procediéndose en condiciones experimentales convenientes ó con el uso de agentes complejantes auxiliares adecuados.

Los atributos necesarios de un indicador metalocrómico podemos considerar que dependen del balance adecuado de tres características estructurales de la molécula 1) grupos funcionales forma -dores de complejos metálicos, 2) sistema electrónico del indicador y 3) propiedades ácido-base; también pueden influir la presencia de otros sustituyentes en la molécula.

Los tres tiazolilazo compuestos que presentamos como indicadores metalocrómicos muestran un balance satisfactorio de los atributos necesarios que acabamos de reseñar. Los tres compuestos conser-  
van en su molécula el conjunto estructural.



En consecuencia, las moléculas poseen grupos funcionales capaces de formar con los cationes complejos con estructuras tipo quelato. En efecto, es conocido desde los trabajos de Pfeiffer, (75,76), Bamberger (77,78), Drew (79,80) y Morgan (81) que el grupo azo participa en la complejación de iones metálicos siempre que en posición orto exista en la molécula un grupo hidroxilo, carboxilo ó amino. Además el grupo dador  $-N =$  del anillo del tiazol, en posición adecuada, es capaz también de participar activamente en la formación de complejos metálicos.

Las moléculas poseen sistemas resonantes suficientemente fuertes, lo que se traduce, por otra parte, en originar formas disociadas intensamente coloreadas.

Por último, presentan marcadas propiedades ácido-base originando varios equilibrios; y el cambio de color provocado por la formación de los quelatos está situado dentro de los límites del intervalo logrado por las variaciones de la concentración de hidrogeniones. Los restantes y distintos sustituyentes introducidos en la molécula -grupo metilo, y benzo- afectan en mayor ó menor extensión en las propiedades físicas de estas sustancias y de sus quelatos así como el comportamiento ácido-base de los mismos.

De los quelatos que los tres colorantes forman con los distintos iones metálicos, y que han sido reseñados en el Capítulo 2, el reactivo que lante ácido 1-2 diamino-ciclohexanotetraacético desplaza en condiciones experimentales adecuadas a todos los iones metálicos, para originar los respectivos quelones; únicamente no son desplazados los quelatos de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  con el 4-(4-5 dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (Ni(II)-DMTAMR) y Co(II)-DMTAMR), el de  $\text{Co}^{2+}$  con el 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (Co(II)-TAMR) y los de Mn(II), Ni(II) y Co(II) con el 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol (Mn(II)-BTAMR; Ni(II)-BTAMR y Co(II)-BTAMR.

Por la amplitud del tema hemos seleccionado y presentamos aplicaciones de estos tres colorantes como indicadores metalocrómicos para las valoraciones con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , de Cu(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III), Ni(II) y Mn(II) y de Zn(II) en presencia de Cu(II), Hg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) ó Al(III). De Cu(II) en presencia de Al(III) y iones alcalino-térreos y de Bi(III) en presencia de Al(III) y Ca(II), Sr(II) ó Ba(II).

Aunque los estudios se han realizado con los tres indicadores sólo se exponen los resultados numéricos obtenidos con el DMTAMR. En el caso de

la determinación de Ni(II) de acuerdo con lo expuesto y con los datos experimentales obtenidos sólo puede realizarse utilizando como indicador el 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol.

De acuerdo con las características analíticas del ión metálico y de sus complejos con los colorantes y con el ADCT- $H_2^{2-}$  se ha procedido en medios ácidos o amoniacales. Así para la valoración de  $Bi^{3+}$  se opera a  $pH < 3$  por el carácter ácido del  $Bi^{3+}$  y la gran estabilidad de su quelón; para Pb(II), Hg(II), Ni(II) y Cd(II) a  $pH 5-6$  y para Cu (II) y Zn(II) tanto en el intervalo de  $pH 5-6$  como en medio amoniacal a  $pH 10$  al que son estables estos iones por formar complejos aminados. Siendo forzoso operar únicamente a  $pH \gg 9$  para la valoración del Mn(II).

Antes de exponer los procedimientos analíticos recomendados para la valoración de cada ión y los resultados numéricos obtenidos se exponen para cada uno de ellos las características analíticas más sobresalientes de los complejos  $Me^{n+}$ -DMTAMR, sus espectros de absorción a distintos valores de  $pH$ , estequiometrias de los quelatos, constantes aparentes

de formación de los mismos y curvas foto-volumétricas realizadas a distintos pH de las diferentes quelometrías estudiadas.

5.1.- Valoración de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- En el Capítulo 2 se expuso que el Cu<sup>2+</sup> reacciona con los compuestos 4-(4,5-dimetil-2 tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR), 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol (BTAMR) originando quelatos de color violeta estables en el amplio intervalo de pH 5-14. Las tres reacciones son muy sensibles, 7,7 y 8,3 p.p.m., respectivamente, a pH 5 (39) (40). Sin embargo, como también se apuntó en el Capítulo 2 de la Memoria, el ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup> destruye aquellos quelatos para originar el quelón ADCT-Cu<sup>2-</sup> muy estable, K<sub>f</sub>:10<sup>21,3</sup> (73).

Presentamos aquí el comportamiento analítico y aplicaciones del 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como indicador metalocrómico en las valoraciones de Cu<sup>2+</sup> con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>. De estos estudios se ha derivado también las condiciones experimentales idóneas para poder utilizar los otros dos tiazolilazo derivados como indicadores de pCu en las valoraciones de este ión con el mismo reactivo valorante.

La Figura 5.1.1. representa espectros de absorción, a distintos pH del quelato Cu(II)-DMTAMR y del colorante libre. Así las curvas 1 y 2 corresponden a barridos espectrales del complejo Cu(II)-DMTAMR a pH 5,80 y 9,00, respectivamente. Puede observarse que

presentan un máximo de absorción bien definido a 550 nm. Las curvas 3 y 4 de la misma Figura corresponden a los espectros del DMTAMR libre a pH 5,40 y 9,80 respectivamente. La comparación entre ellas pone de manifiesto que la especie metálica presenta su máximo de absorción suficientemente separado de los del colorante libre, a pH similares. Una de las propiedades o atributos exigidos para que una sustancia pueda ser utilizada como indicador de pM, según hemos expuesto en la introducción a este capítulo.

El complejo Cu(II)-DMTAMR responde a la estequiometría 1:1 con una constante aparente de formación a pH 8,40 de  $2,76 \cdot 10^{11}$  y de  $8,1 \cdot 10^7$  a pH 5,40, según estudios realizados anteriormente en el Departamento (39).

Las gráficas de la Figura 5.1.2. realizadas a pH 4,80, 5,50 y 10,30 representan las variaciones en la absorbancia que se producen en el transcurso de valoraciones con  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  M/100 cuando se efectúan en presencia de DMTAMR. Se han medido aquellas a 550 nm que corresponde a la absorbancia máxima del complejo Cu(II)-DMTAMR. Se observa que en el punto final de las quelometrías se produce un brusco descenso de A, coincidente con el punto de equivalencia, en todo el

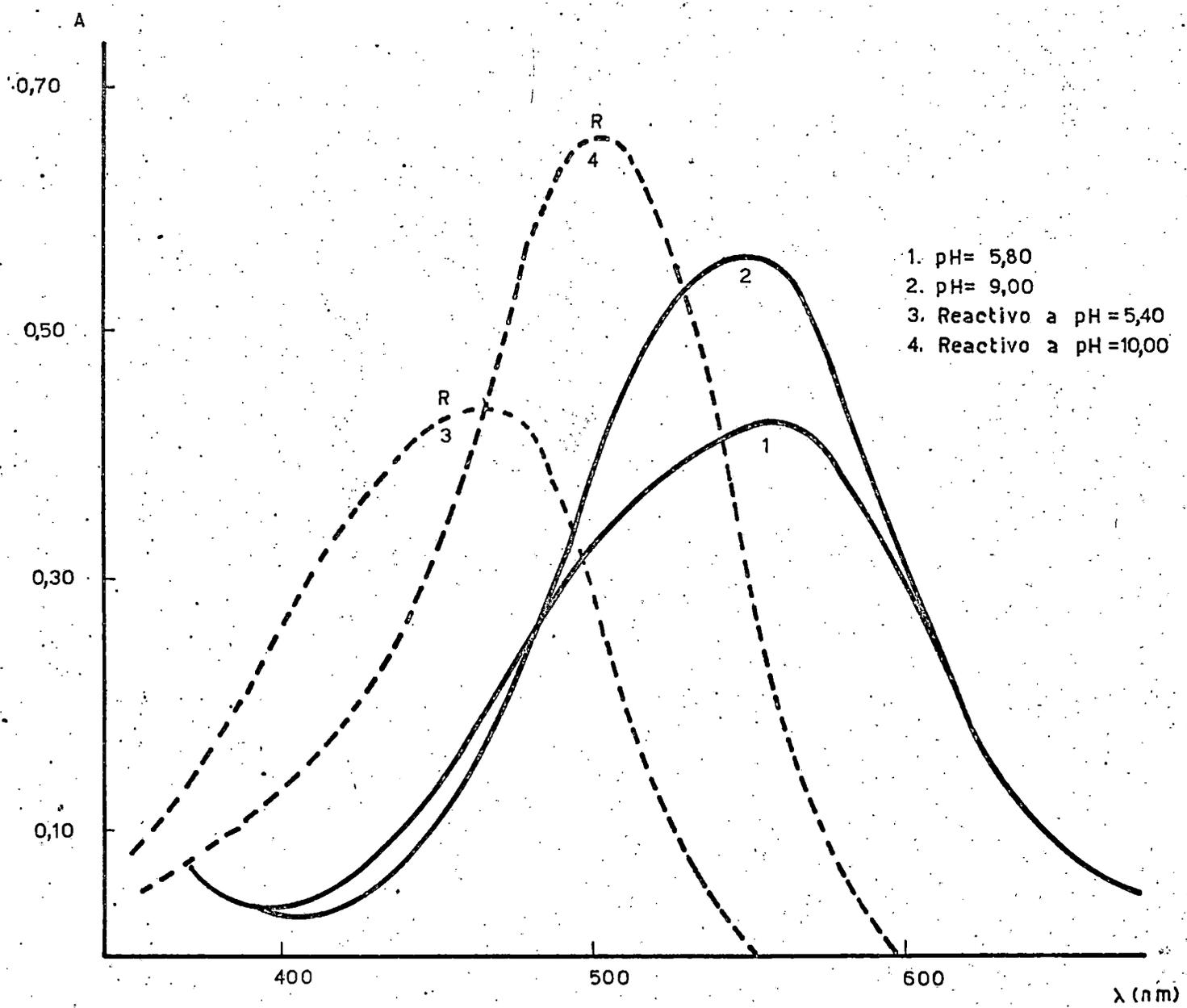


Fig. 5.1.1.- Espectros de absorción correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) a varios pH.

intervalo de pH estudiado.

Las mayores variaciones de  $\Delta A/\Delta V$  se consiguen, en los medios debilmente ácidos 4,80-6,0. Ello es motivado porque el colorante al quedar libre lo hace preferentemente en su forma  $RH_2$  amarilla, muy poco absorbente a 550 nm. En medio amoniacal pH 10, curva 3, el DMTAMR al quedar libre del quelato metálico queda prácticamente todo en la forma  $RH^-$ , de color naranja con mayor absorción a 550 nm que la anterior. Sin embargo, en ambos medios son perfectamente viables las valoraciones de  $Cu^{2+}$ , como se justifica en las gráficas de la Figura 5.1.2, y se confirma empíricamente.

De acuerdo con los datos que acabamos de exponer se aplicó el DMTAMR como indicador metalocromico para las quelometrías, con ADCT- $H_2$ - $Na_2$ , de  $Cu^{2+}$  entre los límites de concentración M/50 a M/1000. Se presentan las valoraciones a pH 5 mantenido constante con el empleo de una disolución reguladora ácido acético-acetato sódico y a pH 10 utilizando la  $NO_3NH_4-NH_4OH$ .

Hemos comprobado que con el empleo de este indicador no es necesario operar en caliente, ni en presencia de medios acuo-orgánicos, condiciones experimentales exigidas cuando se utiliza como indicador de la citada quelometría el piridil-azo-naftol (PAN)(73).

El DMTAMR puede sustituirse con resultados igualmente buenos por el TAMR ó el BTAMR, pudiéndose efectuar las valoraciones en el margen debilmente ácido ó amoniacal señalado.

T A B L A 5.1.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración  
de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a varios pH.  
Indicador DMTAMR.

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia		
	pH=4,80	pH=6,50	pH=10,30
0	0,398	0,444	0,530
0,20	0,398	0,444	0,530
0,40	0,397	0,440	0,530
0,60	0,397	0,440	0,533
0,80	0,399	0,438	0,531
0,90	0,396	0,433	0,523
0,95	0,396	0,426	0,520
1,00	0,200	0,123	0,266
1,05	0,073	0,120	0,259
1,10	0,066	0,116	0,256
1,20	0,061	0,119	0,250
1,40	0,061	0,119	0,248
1,60	0,061	0,119	0,250

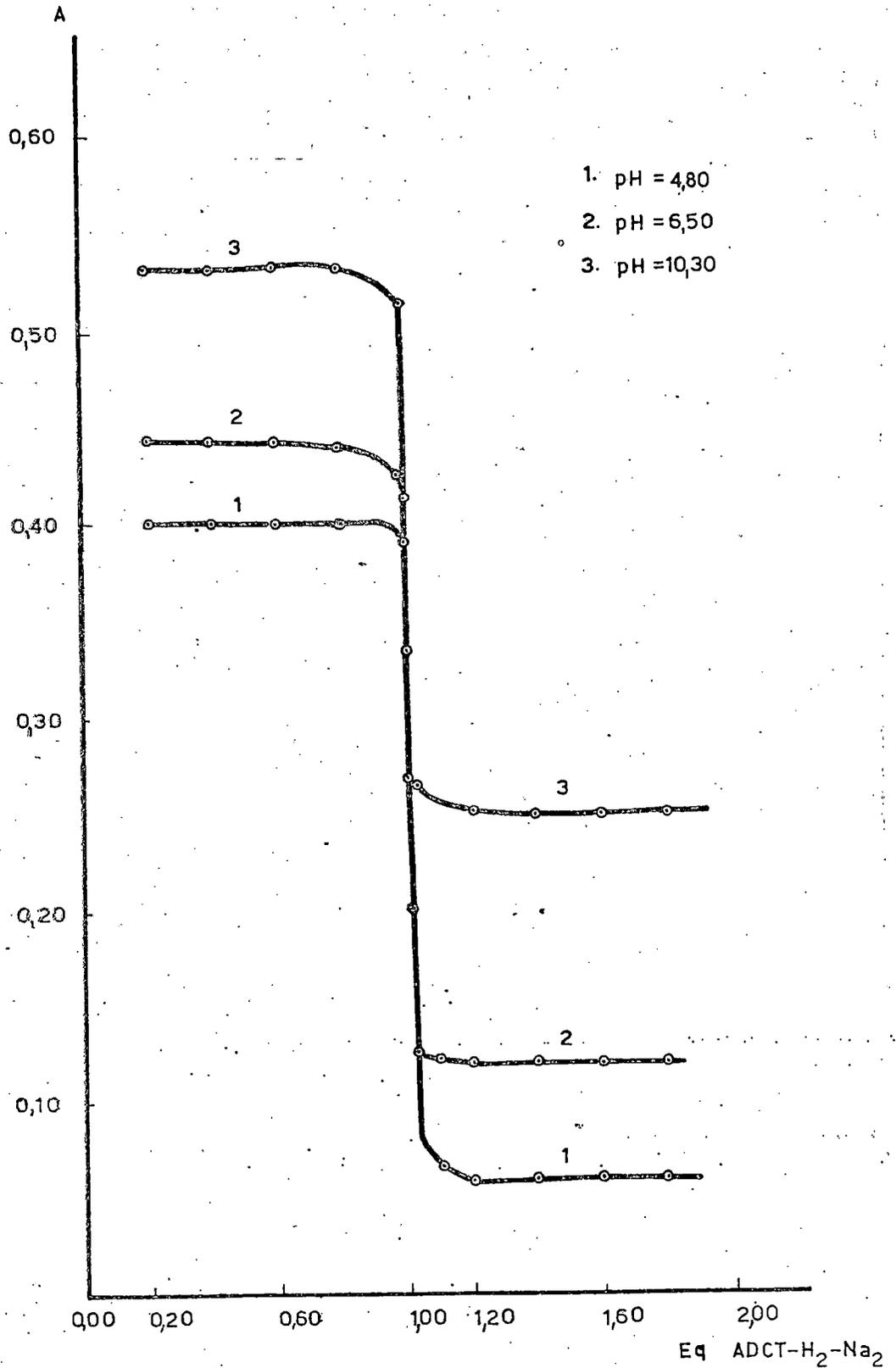


Fig. 5.1.2.- Curvas fotovolumétricas correspondientes a la valoración de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> indicador: DMTAMR.

5.1.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.1.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.1.1.2.- Procedimiento para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH 5.- La muestra de  $\text{Cu}^{2+}$  a valorar, cuyo contenido no debe ser superior a 50 mg/100 ml en  $\text{Cu}^{2+}$ , se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml, se le añade 1-2 ml de disolución reguladora acetato-acético de pH 5 y 1 ml de DMTAMR al 0'003% . A las muestras muy diluidas de  $\text{Cu}^{2+}$  se les adiciona solamente 0'5 ml de cada una de las disoluciones mencionadas. Las muestras así preparadas presentan color violeta.

En las muestras de  $\text{Cu}^{2+}$  muy ácidas (procedentes de ataques ácidos, etc.), se procede previamente a disminuir su acidez por adición de disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  suficientemente concentrada, hasta que el mismo indicador presente tome color violeta, como consecuencia de la formación del complejo  $\text{Cu(II)-DMTAMR}$ , seguidamente se le adiciona la disolución reguladora.

Seguidamente se procede a efectuar la quelometría por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  de aproximadamente igual molaridad que las del ión metálico a valorar.

En el punto final de la volumetría el conjunto agitado violeta cambia bruscamente a verde o amarillo-verdoso para las muestras muy diluidas. El color verde corresponde a la mezcla del indicador libre, que a pH 5 es amarillo con el azul del quelón de Cu(II).

Si se utiliza como indicador el TAMR los virajes son del violeta al verde-azulado en la muestra más concentrada y del rosa-violáceo al verde pálido en las muy diluidas. Y cuando se emplea el BTAMR de violeta a verde-amarillento.

Los resultados numéricos obtenidos agrupados en las tablas 5.1.2, 5.1.3, 5.1.4 y 5.1.5 señalan la exactitud del procedimiento.

5.1.1.3.- Procedimiento para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH 10.- (Disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  con contenido máximo en este ión de 50-60 mg/100 ml pueden valorarse a pH 10 con ADCT- $\text{H}_2\text{Na}_2$  y DMTAMR como indicador.)

La muestra a valorar se coloca en un vaso de precipitados y se lleva a pH 10 por adición de 0'5 ml de disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{NH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ , seguidamente se le añade 0'5 ml de disolución del indicador. Las muestras así preparadas presentan color violeta-azulado.

Si la muestra de  $\text{Cu}^{2+}$  fuese muy ácida se procede como se ha detallado en el apartado anterior.

Se efectúa la valoración por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/50 ó M/100 para las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  de similar concentración, respectivamente; las muestras M/1.000 se valoran con  $\text{ADCT-H}_2$  M/100.

Durante toda la valoración la disolución presenta coloración azul intensa, en el punto final el conjunto agitado cambia bruscamente a violeta-naranja o anaranjado cuando las disoluciones son muy diluidas. Estas coloraciones corresponden a mezcla del color del DMTAMR libre a ese pH y del quelón  $\text{ADCT-Cu(II)}$  que es azul.

Se han realizado valoraciones de muestras con diferentes volúmenes y concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Si se utiliza el TAMR como indicador los virajes son de azul a verde-grisáceo.

Y si se emplea el BTAMR los cambios de color son del azul-violeta al verde pálido.

En las tablas 5.1.6, 5.1.7, 5.1.8 y 5.1.9 quedan reflejados los valores numéricos obtenidos.

#### 5.1.1.4. ESTUDIO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Se han realizado 10 determinaciones independientes tomando 10 ml de disolución de cada una de las concentraciones estudiadas.

A los resultados obtenidos se les ha aplicado el método estadístico. En las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 están reseñados los resultados de cada una de estas series.

En cada una de las series se obtiene el valor medio de los resultados obtenidos  $\bar{x} = \sum x/n$  siendo  $x$  el resultado de cada experiencia aislada y  $n$  el número total de experiencias (diez en nuestro caso).

De los valores de las diferencias  $x - \bar{x}$ , que en unos casos serán positivas y en otros negativas puede calcularse la varianza  $v$  y a partir de ella la desviación standar.

Como es conocido:

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} \quad \text{y la desviación standar}$$

$$s = \pm \sqrt{v}$$

La desviación standar media será:

$$s_m = \pm s / \sqrt{n}$$

Si tomamos un nivel de confianza del 95% y  $n-1$  grados de libertad, se encuentra en las tablas de Fischer  $t = 2,26$  para  $P = 0,05$  y  $n-1 = 9$ .

De esta forma puede calcularse el error relativo de la media

$$\% \text{ error} = \pm 100 \cdot s_m \cdot t / \bar{x}$$

Calcularemos a continuación el valor de  $t_{\text{exp}}$  y  $t'_{\text{exp}}$

$$t_{\text{exp}} = x - \bar{x} / s$$

Un valor de  $t_{\text{exp}}$  menor que la  $t$  de Student indica que el método es correcto.

A continuación se calcula  $t'_{\text{exp}}$

$$t'_{\text{exp}} = x - \bar{x} / s_m$$

Un valor de  $t'_{\text{exp}}$  menor que la  $t$  de Student indica que el método no presenta error sistemático.

T A B L A 5.1.2.Determinación de Cu(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/50a pH = 5.

Exp. nº	Cu(II) puesto mg	Cu(II) encontrado mg	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las diferencias $(x_i - \bar{x})^2 10^6$
1	12'72	12'71		11	121
2	"	12'72		1	1
3	"	12'75	29		841
4	"	12'73	9		81
5	"	12'74	19		361
6	"	12'69		31	961
7	"	12'72		1	1
8	"	12'74	19		361
9	"	12'68		41	1.681
10	"	12'73	9		81

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 4'49 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x} = \sum x_i / n = 12'721$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'125$$

$$v = 4'99 \cdot 10^{-4}$$

$$s_m = \pm 7'05 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 2'23 \cdot 10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'045$$

$$t' \text{ exp} = 0'14$$

T A B L A 5.1.3.

Determinación de Cu(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/100

a pH = 5.

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	6'354
$\bar{x}$	6'3528
v	1'21.10 <sup>-4</sup>
s	± 1'10.10 <sup>-2</sup> .
s <sub>m</sub>	± 3'48.10 <sup>-3</sup>
%error	± 0'123
t exp.	0'109
t'exp.	0'345

T A B L A 5.1.4.

Determinación de Cu(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=5

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	0'6354
$\bar{x}$	0'63560
v	4'09.10 <sup>-7</sup>
s	± 6'39.10 <sup>-4</sup>
s <sub>m</sub>	± 2'02.10 <sup>-4</sup>
% error	± 0'072
t exp.	0'31
t'exp.	0'99

TABLA 5.1.5

Valoración de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 5. Indicador 4-(4,5-dimetil-  
-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Cu(II)	Cu(II)	*Cu(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Cu(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	31,77	31,76	- 0,05
1/50	1/50	20,00	25,42	25,44	+ 0,10
1/50	1/50	10,00	12,72	12,72	0,00
1/100	1/100	20,00	12,72	12,73	+ 0,10
1/100	1/100	15,00	9,491	9,490	0,00
1/100	1/100	10,00	6,354	6,353	+ 0,05
1/100	1/100	5,00	3,177	3,180	+ 0,10
1/1000	1/1000	20,00	1,2718	1,2716	- 0,02
1/1000	1/1000	15,00	0,9491	0,9486	- 0,05
1/1000	1/1000	10,00	0,6354	0,6356	+ 0,10

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

T A B L A 5.1.6.

Determinación de Cu(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

Exp. nº	Cu(II) puesto mg	Cu(II) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferenc. (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	12'72	12'78	45		2.025
2	"	12'76	25		625
3	"	12'69		45	2.025
4	"	12'74	5		25
5	"	12'70		35	1.225
6	"	12'76	25		625
7	"	12'69		45	2.025
8	"	12'75	15		225
9	"	12'70		35	1.225
10	"	12'78	45		2.025

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 12'05 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x} = \sum xi/n = 12'735$$

$$v = 1'34 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 3'65 \cdot 10^{-2}$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'205$$

$$s_m = \pm 1'15 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\text{exp}} = 0'41$$

$$t'_{\text{exp}} = 1'30$$

T A B L A 5.1.7.

Determinación de Cu(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/50

a pH = 10.

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	6'354
$\bar{x}$	6'3548
v	1'664.10 <sup>-4</sup>
s	$\pm$ 1'29.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	$\pm$ 4'08.10 <sup>-3</sup>
% error	$\pm$ 0'145
t exp.	0'062
t'exp.	0'196

T A B L A 5.1.8.

Determinación de Cu(II) M/1000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	0'6354
$\bar{x}$	0'63613
v	2'12.10 <sup>-6</sup>
s	$\pm$ 1'46.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	$\pm$ 4'62.10 <sup>-4</sup>
% error	$\pm$ 0'164
t exp.	0'50
t'exp.	1'58

TABLA 5.1.9

Valoración de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Cu(II)	Cu(II)	* Cu(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Cu(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	10,00	12,72	12,74	+ 0,15
1/100	1/100	20,00	12,72	12,70	- 0,15
1/100	1/100	15,00	9,530	9,530	0,00
1/100	1/100	10,00	6,354	6,355	- 0,20
1/100	1/100	5,00	3,177	3,180	+ 0,10
1/100	1/1000	20,00	1,2718	1,2720	+ 0,05
1/100	1/1000	15,00	0,9530	0,9500	+ 0,30
1/100	1/1000	10,00	0,6354	0,6361	+ 0,30

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

5.2.- Valoración de  $Zn^{2+}$  con  $ADCT-H_2-Na_2$ .

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- Los tres tiazolilazo derivados que estudiamos reaccionan con el  $Zn^{2+}$  a  $pH \gg 5,5$  para originar quelatos de color violeta; el  $Zn^{2+}$  es desplazado de los mismos por el anión 1-2 diaminociclohexanotetracetato con el que el ión forma un quelón bastante estable  $K_f = 10^{18,6}$  (73).

La Figura 5.2.1. representan curvas espectrales a  $pH$  6,40 y 8,50 del complejo DMTAMR- $Zn(II)$ ; el máximo de absorción está situado a 530 nm. Las curvas 3 y 4 de la misma Figura corresponden a los barridos espectrales del colorante libre a  $pH$  5,90 y 9, respectivamente. Comparativamente puede apreciarse que en el margen ácido los máximos de absorción del colorante y de su quelato con  $Zn(II)$  están muy separados, mientras que en el margen alcalino se aproximan considerablemente. Esto justifica el hecho experimental comprobado de que en las quelometrías de  $Zn^{2+}$  con  $ADCT-H_2^{2-}$  utilizando DMTAMR como indicador los virajes son más nítidos y cortantes cuando se procede a  $pH$  6 que en medios amoniacales, si bien en este medio son también perfectamente viables y factibles.

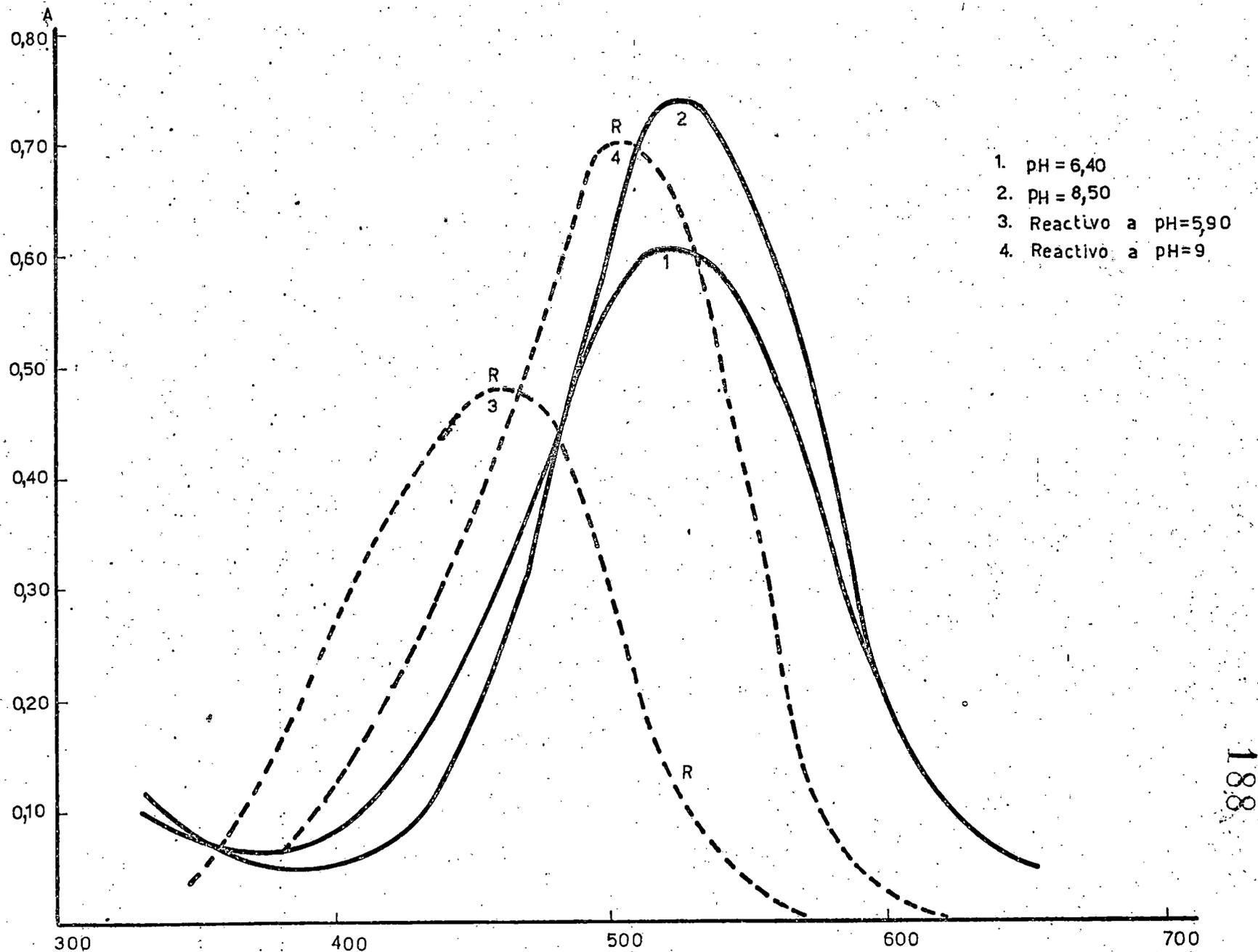


Fig. 5.2.1.- Espectro de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR-Zn(II) y del reactivo libre: λ(nm)

El quelato Zn(II)-DMTAMR corresponde a la estequiometría 1:1 con una constante de formación aparente  $K_f = 1,12 \cdot 10^{10}$  (39).

Las gráficas de la Figura 5.2.2. representan las variaciones de la absorbancia medidas a 530 nm de dos foto-quelometrias de  $Zn^{2+}$  con  $ADCT-H_2^{2-}$  utilizando el DMTAMR como indicador metalocrómico. La experiencia de la curva 1, correspondiente al pH 6,5 muestra un gran valor  $\Delta A/\Delta V$  que confirma la brusquedad y precisión en el viraje, ya citado.

Las valoraciones de  $Zn^{2+}$  con  $ADCT-H_2-Na_2$  utilizando el DMTAMR como indicador se han realizado a pH 6 (reguladora urotropina- $NO_3H$ ) y a pH 10 (amoniac- $NO_3NH_4$ ). Los límites de concentración están comprendidos entre M/50 a M/1000.

Seguidamente en la Parte Experimental se aportan las tablas con los resultados numéricos obtenidos. El procedimiento resulta preciso y suficientemente exacto.

T A B L A 5.2.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Zn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a varios pH.

Indicador DMTAMR.

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia	
	pH=6,50	pH=10,30
0,10	0,551	-
0,20	0,551	0,648
0,40	0,544	0,647
0,60	0,526	0,642
0,80	0,498	0,635
0,90	0,480	0,629
0,95	0,460	0,618
1,00	0,161	0,489
1,05	0,136	0,482
1,10	0,131	0,478
1,20	0,131	0,475
1,40	0,131	0,474
1,60	0,131	0,474

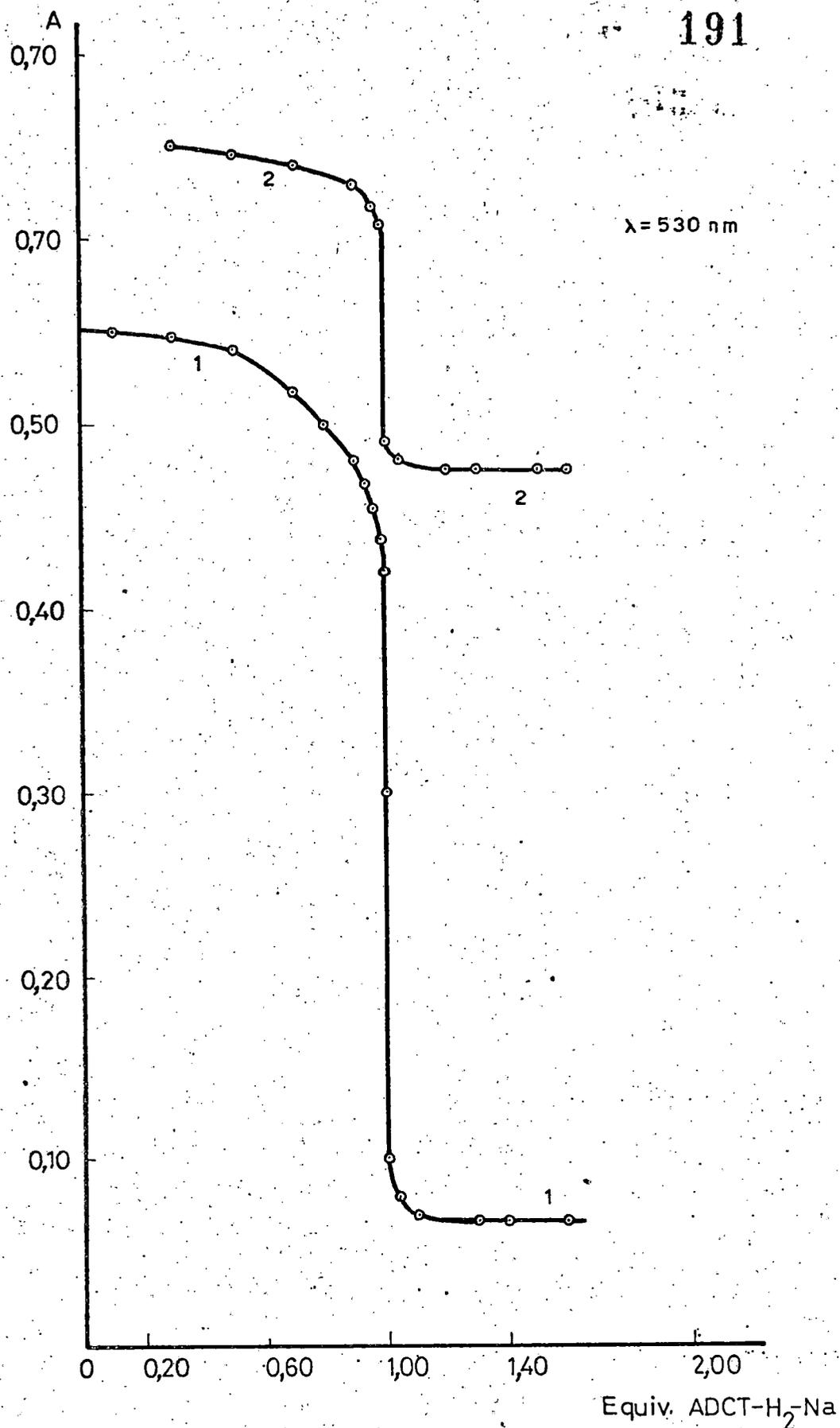


Fig. 5.2.2.- Curvas fotovolumétricas correspondientes a la valoración de Zn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a varios pH. Indicador DMTAMR.

## 5.2.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

### 5.2.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Serán descritos en el apartado 5.9.

### 5.2.1.2.- Procedimiento para la valoración de Zn(II) a

pH 6'5.- La muestra a valorar se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml y se lleva a un pH de aproximadamente 6'5 por adición de unos 2 ml de disolución reguladora de hexametiléntetramina- $\text{NO}_3\text{H}$ ; a continuación se le adicionan de 0'5 - 1 ml de disolución de DMTAMR al 0'003%. Las disoluciones preparadas de esta forma toman entonces, una coloración violeta, color debido al complejo del Zn con el colorante.

Si la muestra de cinc fuera demasiado ácida, previamente se neutraliza con disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , justamente hasta que el colorante presente de color amarillo, cambie a violeta. Seguidamente se añade la disolución reguladora de hexametiléntetramina.

A continuación se procede a realizar la valoración por adición desde la bureta o microbureta de disolución M/50 ó M/100 de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  para las disoluciones de Zn(II) de concentración similar; y de M/100 para las disoluciones M/1.000 de dicho ión metálico.

En el punto final, el conjunto agitado vira bruscamente a un color rosado, ya que el indicador libre a este pH tiene ese color.

Si se utiliza como indicador metalocrómico el TAMR, el cambio de color es del violeta-rojizo al amarillo (color propio del colorante libre), y cuando es el BTAMR el empleado el viraje es del violeta al rosa-naranja, correspondiendo este último color al de la disolución alcohólica de BTAMR a pH 10.

Los resultados numéricos obtenidos se muestran agrupados en las tablas 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4 y 5.2.5.

5.2.1.3.- Procedimiento para la determinación de Zn (II) a pH = 10.- Las muestras de Zn(II) pueden ser también valoradas complexométricamente a pH 10 con la sal disódica del ácido diaminociclohexano tetraacetato de dihidrógeno y DMTAMR, TAMR o BTAMR como indicador.

La disolución a valorar se coloca en un vaso de precipitados de unos 100 ml y se le añade 0'5 -1 ml de disolución de DMTAMR al 0'003%. Cuando las muestras son demasiado ácidas, el indicador presente toma color rojizo, y es preciso neutralizarlas previamente por adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta que el colorante tome color violeta. A continuación se añade aproximadamente 1 ml de disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{NH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ , de pH 10.

Seguidamente se procede a la determinación por adición de disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/50 ó M/100 para las disoluciones de  $\text{Zn(II)}$  de análoga concentración y M/100 para las muestras más diluidas.

Al llegar al punto de equivalencia el conjunto agitado vira bruscamente a un color rojo-naranja, propio del indicador libre a este pH.

Cuando se emplea como indicador de pM el TAMR el cambio de color es del violeta al rosa-pálido, y si es el BTAMR vira del violeta al rosa-naranja. Se han realizado varias determinaciones con diferentes concentraciones y volúmenes de  $\text{Zn(II)}$ .

Los resultados numéricos de estas determinaciones se encuentran reflejados en las tablas 5.2.6 5.2.7, 5.2.8 y 5.2.9, y muestran en todos los casos la exactitud del procedimiento.

5.2.1.4.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico se han realizado 10 determinaciones de 10 ml cada una para las muestras de  $\text{Zn(II)}$  M/50 y M/100, y 10 determinaciones de 25 ml cada una para las muestras de  $\text{Zn(II)}$  M/1000 a pH 6'5. En las determinaciones a pH 10 se han tomado 10 ml de la muestra para toda las concentraciones.

T A B L A 5.2.2.

Valoración de Zn(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 6'5

Exp. nº	Zn(II) puesto mg	Zn(II) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferenc. (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	13'07	13'05		23	529
2	"	13'07		3	9
3	"	13'07		3	9
4	"	13'08	7		49
5	"	13'08	7		49
6	"	13'09	17		289
7	"	13'05		23	529
8	"	13'09	17		289
9	"	13'08	7		49
10	"	13'07		3	9

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 1'81 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x} = 13'073$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'078$$

$$V = 2'01 \cdot 10^{-4}$$

$$s_m = \pm 4'49 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 1'42 \cdot 10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'21 \quad t' \text{ exp} = 0'67$$

T A B L A 5.2.3.

Determinación de Zn(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6'5.

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	6'537
$\bar{x}$	6'5366
v	5'76.10 <sup>-5</sup>
s	± 7'60.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 2'40.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'083
t exp.	0'053
t'exp.	0'17

T A B L A 5.2.4

Determinación de Zn(II) M/1000 con ADCT-H<sub>2</sub>-N<sub>a2</sub> a pH=6'5.

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	1'634
$\bar{x}$	1'6336
v	2'76.10 <sup>-5</sup>
s	± 5'25.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'66.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'23
t exp.	0'076
t'exp.	0'24

TABLA 5.2.5

Valoración de Zn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Zn(II)	Zn(II)	*Zn(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	32,68	32,73	+ 0,15
1/50	1/50	20,00	26,15	26,13	- 0,10
1/50	1/50	10,00	13,07	13,07	0,00
1/50	1/50	5,00	6,537	6,537	0,00
1/100	1/100	20,00	13,07	13,06	- 0,10
1/100	1/100	15,00	9,805	9,812	+ 0,10
1/100	1/100	5,00	3,269	3,267	- 0,05
1/100	1/1000	25,00	1,634	1,634	0,00
1/100	1/1000	20,00	1,307	1,312	+ 0,40
1/100	1/1000	10,00	0,6537	0,6519	- 0,30

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

T A B L A 5.2.6.

Determinación de Zn(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 10

Exp. nº	Zn(II) puesto mg	Zn(II) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferencias (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	13'07	13'09	3'6		12'96
2	"	13'02		3'4	11'56
3	"	13'08	2'6		6'76
4	"	13'05		0'4	0'16
5	"	13'08	2'6		6'76
6	"	13'05		0'4	0'16
7	"	13'06	0'6		0'36
8	"	13'04		1'4	1'96
9	"	13'05		0'4	0'16
10	"	13'02		3'4	11'56

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 5'24 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x} = 13'054$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'13$$

$$v = 5'82 \cdot 10^{-4}$$

$$s_m = \pm 7'62 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 0'024 = \pm 2'41 \cdot 10^{-2} \quad t_{\text{exp}} = 0'66 \quad t'_{\text{exp}} = 2'09$$

T A B L A 5.2.7

Determinación de Zn(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	6'537
$\bar{x}$	6'5419
v	1'229.10 <sup>-4</sup>
s	± 1'11.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	± 3'51.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'121
t exp.	0'44
t'exp.	1'39

T A B L A 5.2.8

Determinación de Zn(II) M/1000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	0'6537
$\bar{x}$	0'65207
v	1'64.10 <sup>-5</sup>
s	± 4'05.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'28.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'289
t exp.	0'402
t'exp.	1'27

TABLA 5.2.9

Valoración de Zn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Zn(II)	Zn(II)	* Zn(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	32,68	32,75	+ 0,20
1/50	1/50	20,00	26,15	26,18	+ 0,10
1/50	1/50	10,00	13,07	13,05	- 0,15
1/100	1/100	20,00	13,07	13,06	- 0,10
1/100	1/100	10,00	6,537	6,542	+ 0,10
1/100	1/100	5,00	3,269	3,271	+ 0,05
1/100	1/1000	25,00	1,634	1,634	0,00
1/100	1/1000	20,00	1,307	1,304	- 0,25
1/100	1/1000	10,00	0,6537	0,6521	- 0,25

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

### 5.3.- Valoración de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- Los tres tiazolilazos derivados en estudio reaccionan con el Cd(II) a  $\text{pH} \geq 9$  para originar complejos de color violeta. El ión metálico es desplazado de éstos por el ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup>, con el que el Cd<sup>2+</sup> forma un quelato bastante estable  $K_f = 10^{19,9}$  (73).

Las reacciones originadas entre los tres colorantes y el Cd<sup>2+</sup> son, por otro lado, muy sensibles -8,3, 6 y 25 ppm para los complejos con DMTAMR, TAMR y BTAMR, respectivamente- (39).

La figura 5.3.1. representa los espectros de absorción a pH 9-10 del complejo DMTAMR-Cd(II) y del reactivo libre. Como puede apreciarse el complejo presenta un máximo de absorción bien definido a una longitud de onda de 530 nm. El máximo de absorción del colorante a un pH similar se sitúa, en cambio, a 500 nm. Ambos máximos por tanto, están lo bastante separados, como para permitir un buen viraje.

Las gráficas de la figura 5.3.2. muestran las variaciones de absorbancia, medidas a 530 nm que tienen lugar en el transcurso de la valoración

de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/100 a pH = 10 y utilizando como indicador metalocrómico DMTAMR. Puede observarse como el punto de equivalencia se corresponde con un elevado valor de  $\Delta A / \Delta V$ , lo cual confirma la brusquedad y precisión del viraje.

Para conseguir el pH adecuado a la valoración se ha utilizado una disolución reguladora nitrato amónico-amoniaco. Los límites de concentración ensayados están comprendidos entre M/50 y M/1000.

En la Parte Experimental se aportan tablas con los resultados numéricos obtenidos y un estudio estadístico de dichos resultados.

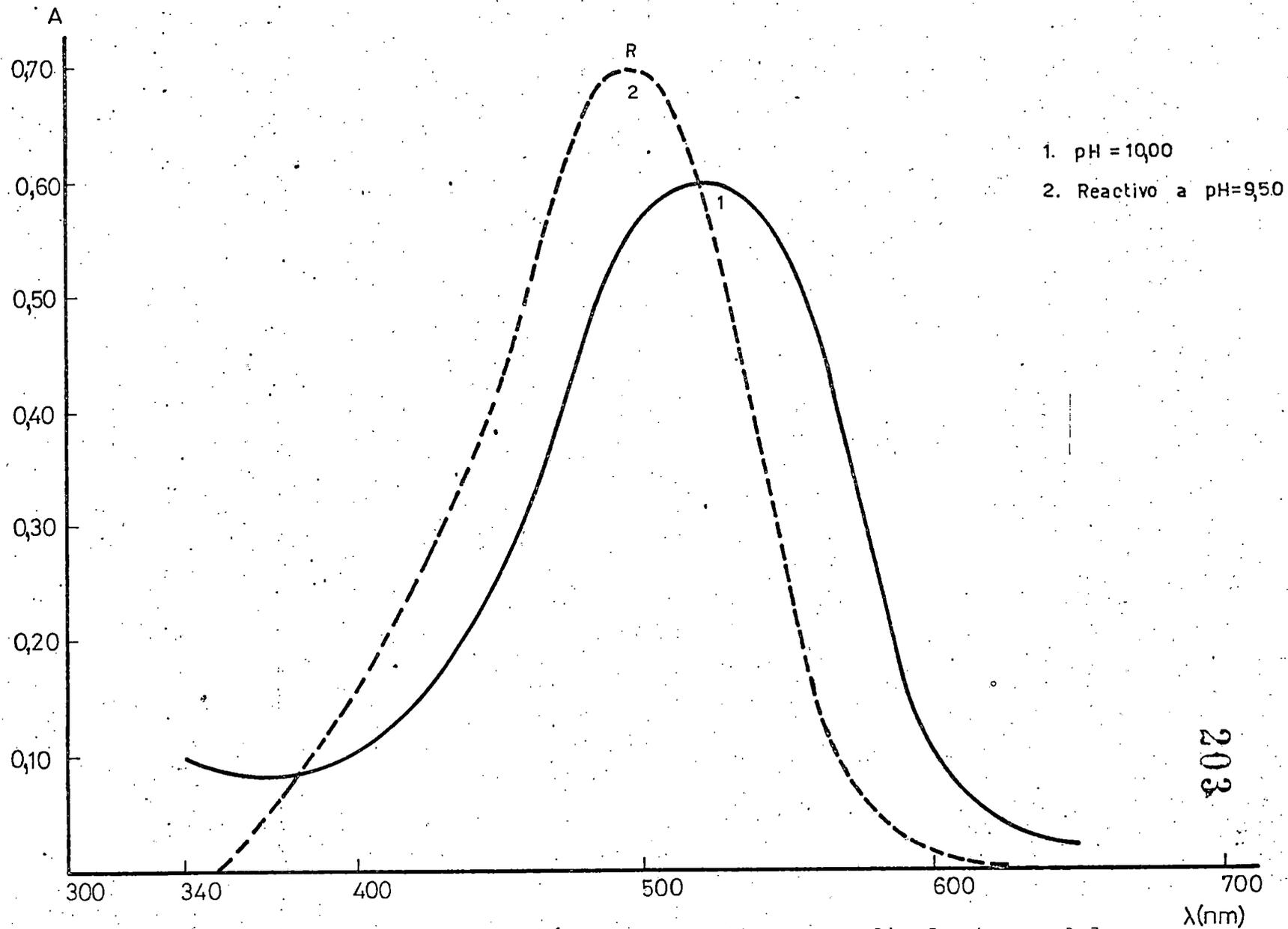


Fig. 5.3.1.- Espectros de absorción correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cd(II) y DMTAMR libre.

T A B L A 5.3.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>. Indicador DMTAMR. pH= 10,3

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia
---	-------------

---

0	0,721
0,20	0,721
0,40	0,721
0,60	0,721
0,80	0,721
0,90	0,719
0,95	0,714
1,00	0,580
1,05	0,504
1,10	0,502
1,20	0,502
1,40	0,502
1,60	0,502

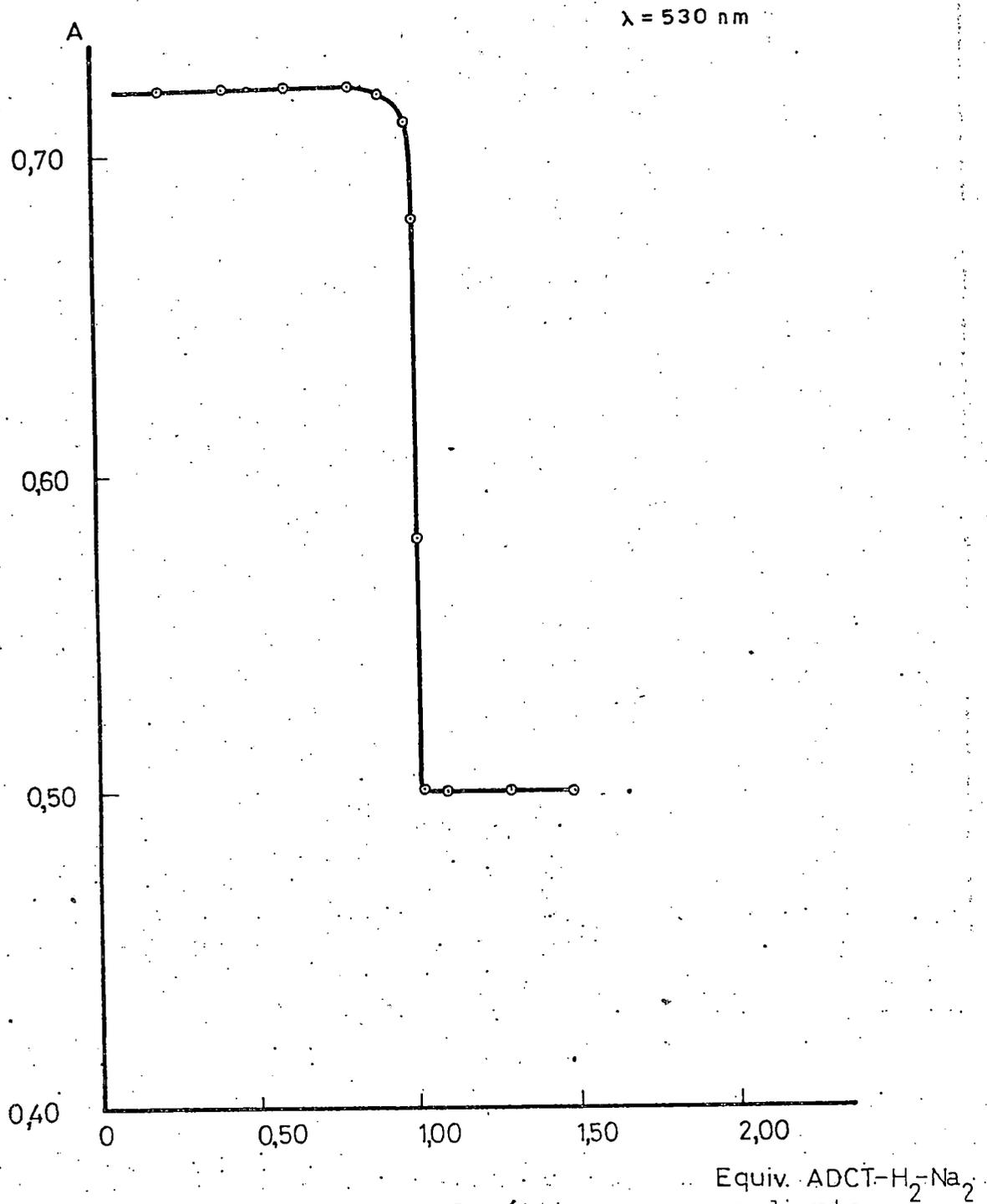


Fig. 5.3.2.- Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>. pH 10,30  
Indicador: DMTAMR.

5.3.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.3.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.3.1.2.- Procedimiento para la determinación de

Cd(II) a pH = 10.- La muestra de Cd(II) a valorar, se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml, se le añade 1 ml de disolución reguladora  $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$  de pH 10 y de 0'5-1 ml de disolución metanólica de DMTAMR al 0'003%.

A las muestras más diluidas de  $\text{Cd}^{+2}$  basta con añadirles 0'5 ml de disolución reguladora y 0'5 ml de la disolución alcohólica del indicador.

Cuando las disoluciones de Cd(II) son muy ácidas es preciso, previamente, disminuir su acidez de forma análoga a como ya se ha indicado para otros iones.

A continuación se procede a realizar la valoración por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT} - \text{H}_2 - \text{Na}_2$  M/50 para las disoluciones de cd(II) de similar concentración y M/100 para las disoluciones metálicas M/100 y M/1.000.

Durante toda la valoración la disolución permanece de color violeta, coloración debida al complejo Cd-DMTAMR a este pH.

En el punto final el conjunto agitado vira bruscamente al rosa-naranja. Este color es debido al indicador libre presente en las disoluciones.

Si se utiliza como indicador el TAMR el cambio de color tiene lugar desde el violeta-rojizo al rosa-pálido, y con BTAMR vira de violeta a anaranjado, comportándose este último colorante, menos preciso y cortante en el viraje que los anteriores que tienen cambios de color más rápidos.

Se han efectuado determinaciones con diferentes concentraciones de Cd(II) y diferentes volúmenes.

Los resultados numéricos de estas experiencias se hallan agrupados en las tablas 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 y 5.3.5.

5.3.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico descrito se han realizado 10 determinaciones de 10 ml. cada una para las muestras de Cd(II) M/50 y M/100 y 10 determinaciones de 25 ml. cada una para las muestras de Cd(II) M/1000.

T A B L A 5.3.2.

Determinación de Cd(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

Exp. nº	Cd(II) puesto mg	Cd(II) encontrado. mg	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las diferenc. $(x_i - \bar{x})^2 10^6$
1	22'48	22'48		2	4
2	"	22'50	18		324
3	"	22'51	28		784
4	"	22'45		32	1.024
5	"	22'46		22	484
6	"	22'42		62	3.844
7	"	22'40		82	6.724
8	"	22'54	58		3.364
9	"	22'50	18		324
10	"	22'56	78		6.084

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 2'296 \cdot 10^{-2}$$

$$\bar{x} = 22'482$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'161$$

$$v = 2'55 \cdot 10^{-3}$$

$$s_m = \pm 1'60 \cdot 10^{-2}$$

$$s = \pm 5'05 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\text{exp}} = 0'0396$$

$$t'_{\text{exp}} = 0'125$$

T A B L A 5.3.3.

Determinación de Cd(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	11'24
$\bar{x}$	11'275
v	4'09.10 <sup>-3</sup>
s	± 6'40.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	± 2'02.10 <sup>-2</sup>
% error	± 0'40
t exp.	0'547
t'exp.	1'73

T A B L A 5.3.4.

Determinación de Cd(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	2'810
$\bar{x}$	2'8083
v	7'89.10 <sup>-5</sup>
s	± 8'88.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 2'81.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'226
t exp.	0'19
t'exp.	0'60

TABLA 5.3.5

Valoración de Cd(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR)).

Molaridad del		Cd(II)	Cd(II)	*Cd(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Cd(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	56,20	56,13	- 0,10
1/50	1/50	20,00	44,96	44,96	0,00
1/50	1/50	10,00	22,48	22,48	0,00
1/100	1/100	25,00	28,10	28,15	+ 0,20
1/100	1/100	15,00	16,86	16,82	- 0,25
1/100	1/100	10,00	11,24	11,28	+ 0,35
1/100	1/100	5,00	5,620	5,623	+ 0,05
1/1000	1/100	25,00	2,810	2,808	- 0,10
1/1000	1/100	20,00	2,248	2,253	+ 0,20
1/1000	1/100	10,00	1,124	1,126	+ 0,20

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

5.4.- Valoración de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- El Pb(II) reacciona con los reactivos indicados a pH > 6 para originar complejos de color violeta. Estos son destruidos por el anión 1-2 diaminociclohexanotetraacetato, con el cual el catión forma un quelato estable  $K_f = 10^{20,3}$  ( 73 ).

Las tres reacciones originadas entre el Pb(II) y los reactivos DMTAMR, TAMR y BTAMR, son muy sensibles.

Las curvas de la Figura 5.4.1. representa los espectros de absorción a diferentes pH del complejo Pb(II)-DMTAMR y del DMTAMR libre. Puede observarse en ellas que el complejo presenta un máximo de absorción bien definido a 550 nm (curvas 1, 2 y 3 de la figura), mientras que el reactivo libre lo hace a 460-470 nm a un pH similar el del complejo (curva 4 de la figura).

El complejo Pb(II)-DMTAMR se encuentra en la relación molar 1:1, con un constante aparente de formación de  $1,7 \cdot 10^{10}$ , según estudios realizados con anterioridad en este Departamento ( 44 ) Este valor es bastante inferior, al correspondiente del quelato Pb(II)-ADCT, lo que hace factible la va

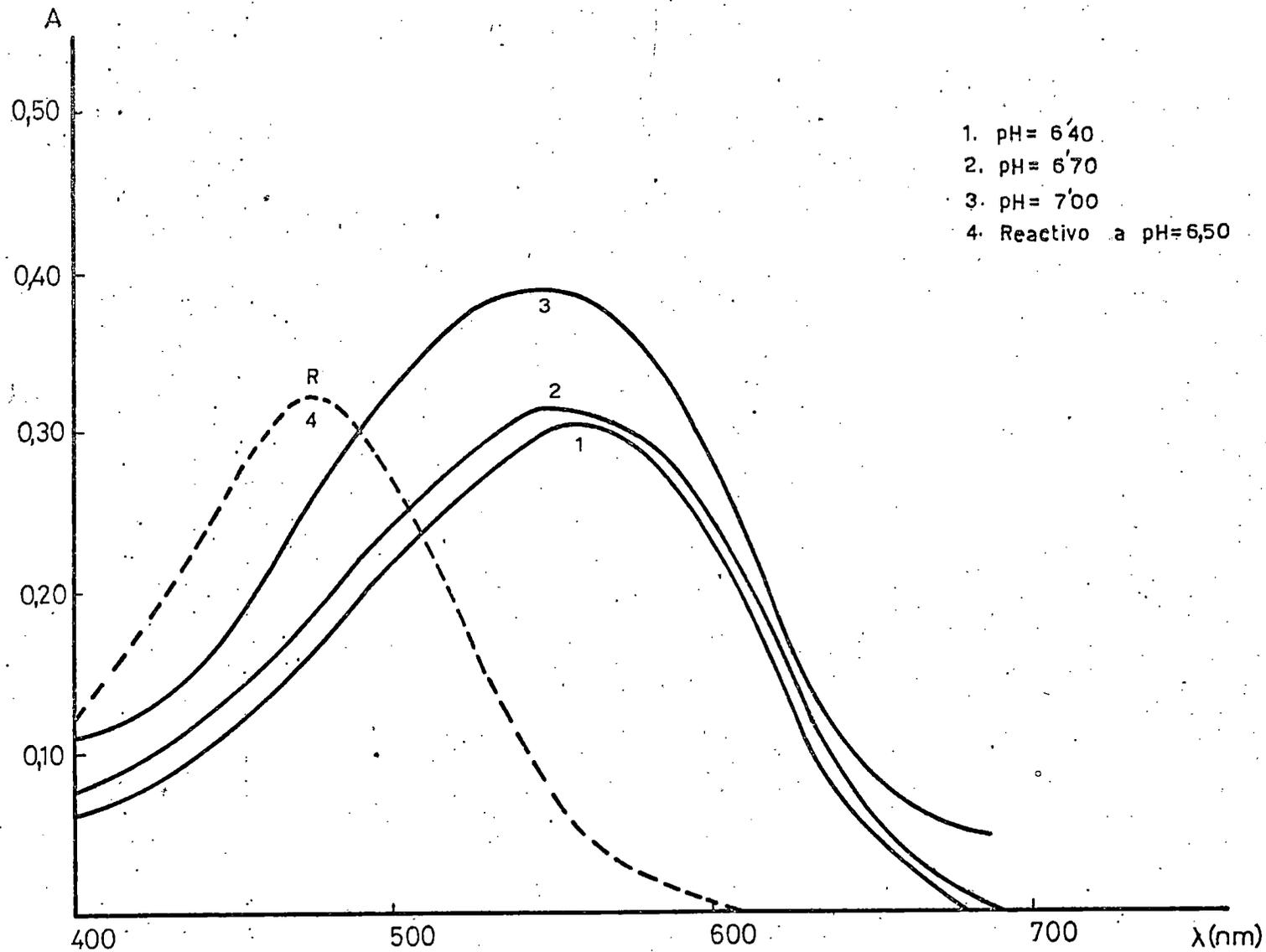


Fig. 5.4.1.- Espectros de absorción correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Pb(II) a varios pH.

loración del Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> empleando como indicador de pM el DMTAMR.

La Figura 5.4.2. representa las variaciones de absorbancia, medidas a 550 nm que se producen durante la valoración de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup> a pH = 6,5 utilizando como indicador metalocrómico el DMTAMR. La pequeña variación de la absorbancia que se produce antes del punto final, debe atribuirse quizás a que parte del Pb(II) esté como hidróxido de plomo y no sea tan rápida su complejación por el anión poliaminopolicarboxilado. Para obtener el pH adecuado se ha utilizado una disolución reguladora de urotropina-NO<sub>3</sub>H de pH 6,5, y, como ya hemos indicado, a pesar de que las valoraciones son perfectamente posibles con los reactivos DMTAMR, TAMR y BTAMR, presentamos sólo los resultados obtenidos con el primero de ellos, para no hacer innecesariamente largo el texto.

A continuación en la Parte Experimental se aportan las tablas con los resultados numéricos obtenidos y los límites de concentración permitidos.

T A B L A 5.4.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración  
de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicador DMTAMR.

pH = 6,5

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia
---	-------------

0	0,629
0,20	0,627
0,40	0,620
0,60	0,595
0,80	0,567
0,90	0,523
0,95	0,496
1,00	0,075
1,05	0,075
1,10	0,075
1,20	0,075
1,40	0,074
1,60	0,075

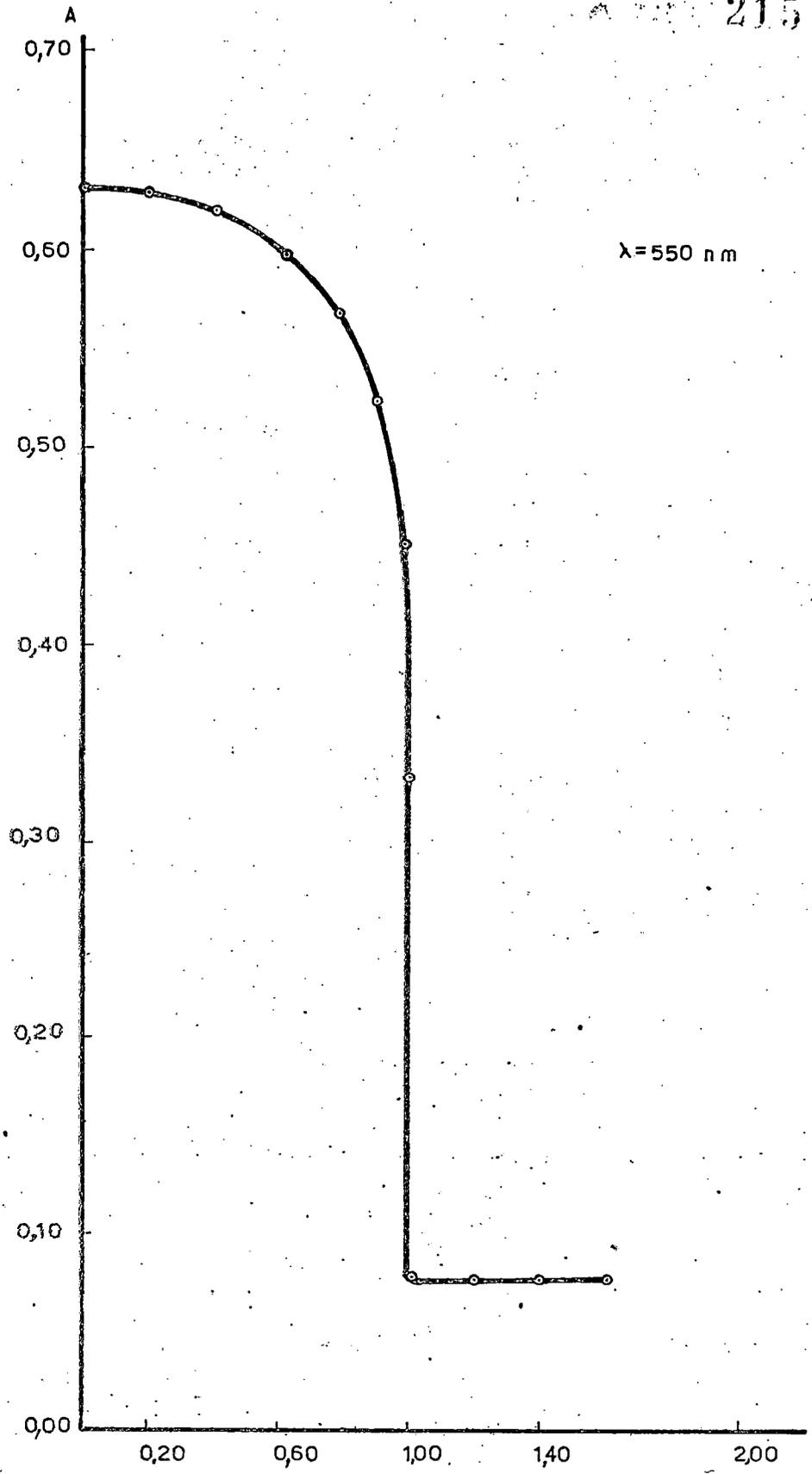
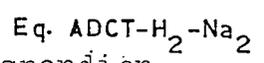


Fig. 5.4.2.-Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,50. Indicador DMTAMR.



5.4.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.4.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.4.1.2.- Procedimiento para la valoración de Pb(II) a pH 6'5.- Las disoluciones de Pb(II) cuyas concentraciones en el ión metálico oscilan entre 1/50 y 1/1.000 han sido valoradas volumétricamente a pH 6'5 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>, empleando DMTAMR, TAMR y BTAMR como indicadores metalocrómicos.

La muestra de Pb(II) a valorar, previa su neutralización si es muy ácida, se coloca en un vaso de precipitados de aproximadamente unos 100 ml, se le añade de 1-2 ml del indicador DMTAMR al 0'003% y de 1-2 ml de disolución reguladora de hexametiléntetramina-nítrico. En estas condiciones las disoluciones deben tomar un color violeta-azulado.

Seguidamente se procede a realizar la complexometría por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/50 para la muestra de Pb(II) de similar concentración y M/100 para las disoluciones M/100 y M/1.000 del ión metálico.

A medida que la valoración progresa el color inicial violeta palidece un poco.

En el punto final el conjunto agitado vira bruscamente a un color rosa-pálido, color del indicador libre al pH de la valoración.

Utilizando como indicador el TAMR, la volumetría es análoga, siendo en este caso el complejo Pb-TAMR de color violeta-rojizo que vira a amarillo en el punto de equivalencia.

Cuando se emplea el BTAMR el viraje es del violeta-rojizo al rosa-naranja.

Los resultados numéricos de estas determinaciones demuestran la precisión y exactitud del método, y se encuentran reunidos en las tablas 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4 y 5.4.5.

5.4.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico descrito se han realizado 10 determinaciones de 10 ml cada una para concentraciones de Pb(II) M/50 y M/100, y 10 determinaciones de 25 ml cada una para las muestras de Pb(II) M/1.000.

T A B L A 5.4.2.

Determinación de Pb(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 6.

Exp. nº	Pb(II) puesto mg	Pb(II) encontrado mg	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las diferenc. $(x_i - \bar{x})^2 10^6$
1	41'44	41'58	92		8.464
2	"	41'52	32		1.024
3	"	41'38		108	11.664
4	"	41'40		88	7.744
5	"	41'53	42		1.764
6	"	41'58	92		8.464
7	"	41'49	2		4
8	"	41'54	52		2.704
9	"	41'44		48	2.304
10	"	41'42		68	4.624

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 4'876 \cdot 10^{-2}$$

$$\bar{x} = 41'488$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'127$$

$$v = 5'42 \cdot 10^{-3}$$

$$s_m = \pm 2'33 \cdot 10^{-2}$$

$$s = \pm 7'36 \cdot 10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'65 \quad t' \text{ exp} = 2'06$$

T A B L A 5.4.3.Determinación de Pb(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=6'5

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	20'72
$\bar{x}$	20'684
v	4'78.10 <sup>-3</sup>
s	$\pm$ 6'91.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	$\pm$ 2'19.10 <sup>-2</sup>
% error	$\pm$ 0'24
t exp.	0'52
t'exp.	1'64

T A B L A 5.4.4.Determinación de Pb(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=6'5

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	5'180
$\bar{x}$	5'1782
v	1'604.10 <sup>-4</sup>
s	$\pm$ 1'27.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	$\pm$ 4'02.10 <sup>-3</sup>
% error	$\pm$ 0'175
t exp.	0'14
t'exp.	0'45

TABLA 5.4.5

Valoración de Pb(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Pb(II)	Pb(II) puesto ml	Pb(II) puesto mg	*Pb(II) encontrado mg	Error rel. aprox. %
1/50	1/50	25,00	103,6	103,5	- 0,10
1/50	1/50	20,00	82,88	82,78	- 0,12
1/50	1/50	10,00	41,44	41,49	- 0,12
1/100	1/100	25,00	51,80	51,82	+ 0,05
1/100	1/100	15,00	31,08	31,14	+ 0,20
1/100	1/100	10,00	20,72	20,68	- 0,20
1/100	1/100	5,00	10,36	10,36	0,00
1/100	1/1000	25,00	5,180	5,178	- 0,05
1/100	1/1000	20,00	4,144	4,146	+ 0,05
1/100	1/1000	10,00	2,072	2,066	- 0,30

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

5.5.- Valoración de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- En el Capítulo 2 se expuso que el Hg<sup>2+</sup> reacciona con los reactivos DMTAMR, TAMR y BTAMR a pH  $\geq$  5 originando complejos de color violeta o violeta-rojizo, que son estables en el amplio intervalo de pH indicado. Las reacciones son además muy sensibles. El ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>, desplaza el ión metálico de estos quelatos para originar el compuesto ADCT-Hg(II) muy estable  $K_f = 10^{25}$  (73).

Las gráficas 1 y 2 de la Figura 5.5.1 representan las curvas espectrales a pH 6,60 y 8,30 del complejo DMTAMR-Hg(II). Puede apreciarse en ellas que representan un máximo de absorción bien definido a una longitud de onda de 540 nm. La curva R de la misma figura corresponde al espectro de absorción del reactivo libre a pH 6,50. La comparación de dichas gráficas pone de manifiesto que el complejo ión metálico-colorante tiene su máximo de absorción suficientemente separado del correspondiente al del colorante libre a un pH análogo.

El complejo Hg(II)-DMTAMR responde a la estequiometría 1:1 con una constante aparente de formación de  $1,25 \cdot 10^9$  (83).

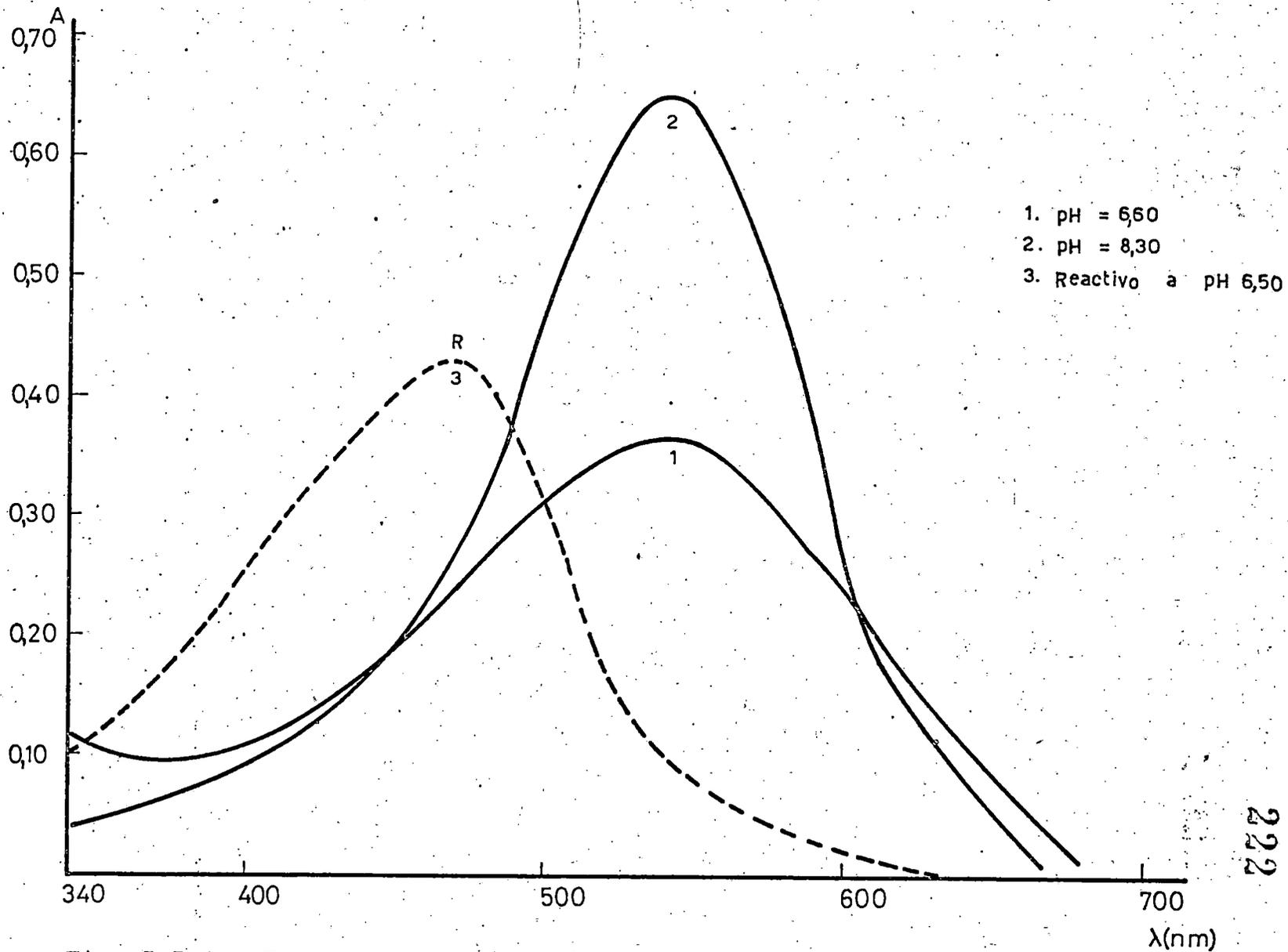


Fig. 5.5.1.- Espectros de absorción correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Hg(II) a varios pH.

La Figura 5.5.2. representa las variaciones de absorbancia, medidas a 540 nm que se producen en el transcurso de una fotoquimetría de  $\text{Hg}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  utilizando el DMTAMR como indicador de pM y a  $\text{pH} = 6,50$ .

Como se observa, en el punto final de la volumetría se produce un brusco descenso de la absorbancia coincidente con el punto de equivalencia. El elevado valor de  $\Delta A / \Delta V$  es debido, como ya hemos indicado en el apartado 5.1., a que la forma  $\text{RH}_2$  amarilla del colorante, presente a este pH, es muy poco absorbente a 540 nm. De acuerdo con todo lo expuesto se presenta el DMTAMR como indicador metalocrómico para las valoraciones de  $\text{Hg}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  entre los límites de concentración M/50 a M/1000. La disolución reguladora utilizada fué una disolución de urotropina- $\text{NO}_3\text{H}$ , no siendo necesario operar en caliente.

El DMTAMR, puede asimismo, sustituirse con resultados satisfactorios por el TAMR o BTAMR a idéntico pH.

Los resultados numéricos obtenidos y otros datos se aportan seguidamente en la Parte Experimental.

T A B L A 5.5.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicador DMTAMR.-

pH = 6,5

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia
---	-------------

0	0,538
0,20	0,538
0,40	0,538
0,60	0,538
0,80	0,532
0,90	0,524
0,95	0,500
1,00	0,161
1,20	0,161
1,40	0,161
1,60	0,161

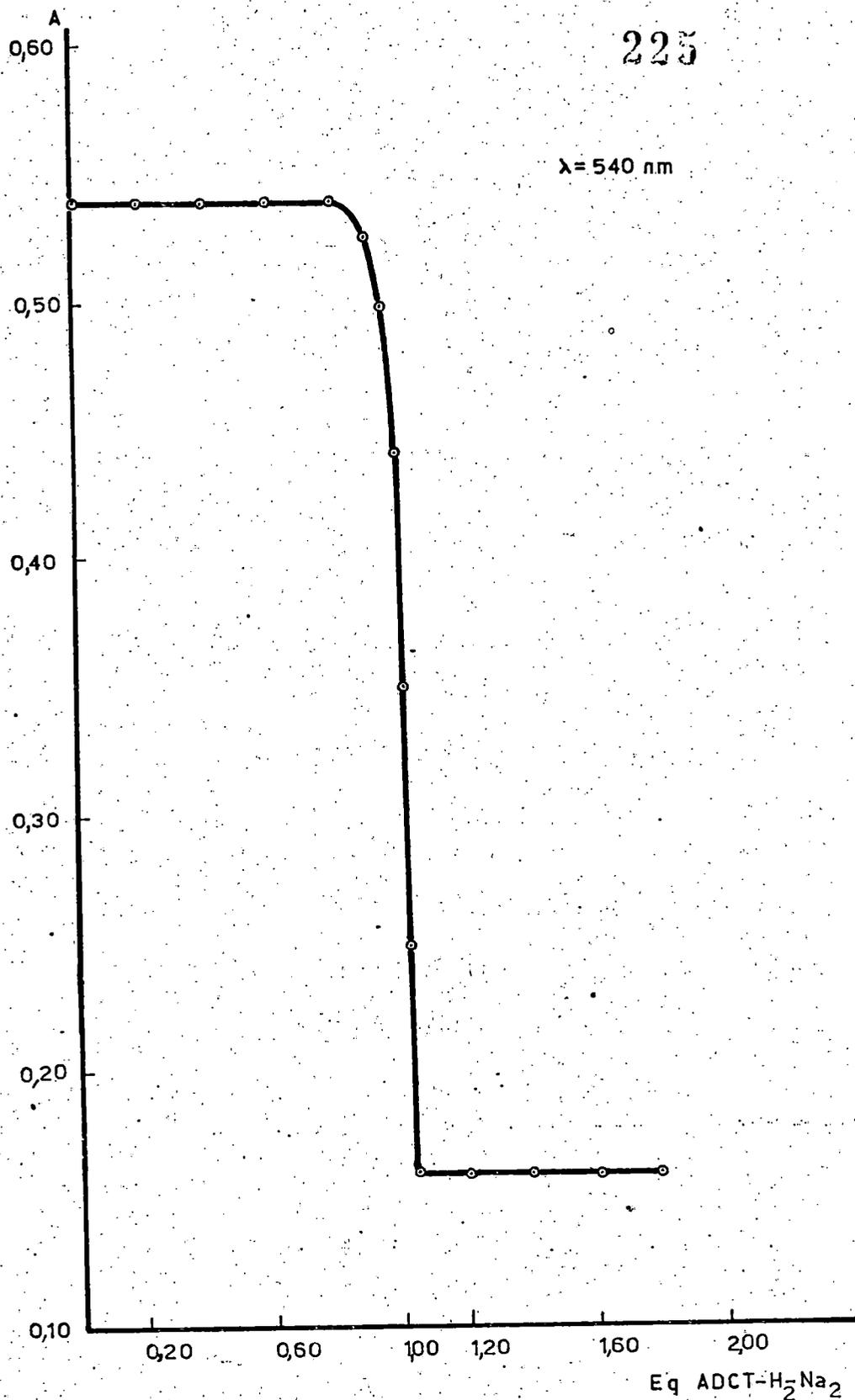


Fig. 5.5.2.- Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,50

5.5.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.5.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Serán descritos en el apartado 5.9.

5.5.1.2.- Procedimiento para la valoración de Hg(II)

a pH 6'5.- La muestra de Hg(II) se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml, y previa su neutralización si fuera muy ácida, se le añade de 1-2 ml de disolución reguladora de hexametilentetramina de pH 6'5. Seguidamente se adicionan entre 1-2 ml (según la concentración del ión metálico) de disolución metanólica de DMTAMR al 0'003%. Las muestras así preparadas toman una coloración violeta, indicativo de la formación del correspondiente complejo metal-indicador.

A continuación se procede a efectuar la determinación por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  de aproximadamente igual concentración que la del ión metálico a valorar para las muestras de Hg(II) M/50 y M/100; las muestras M/1.000 se valoran con ADCT M/100.

En el punto final de la valoración el conjunto agitado cambia bruscamente a un color rosa-amarillento. Este color es debido al indicador libre a pH 6'5.

Cuando es el TAMR el que se utiliza como indicador el complejo ión metálico-TAMR es de color violeta y vira a amarillo pálido, y si se emplea el BTAMR los cambios de color son de rojo-rosado a un rosa pálido.

Se han realizado valoraciones con diferentes volúmenes y concentraciones de Hg(II). Los resultados numéricos de estas determinaciones se encuentran reflejados en las tablas 5.5.2, 5.5.3, 5.5.4 y 5.5.5.

5.5.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico descrito se han realizado 10 determinaciones de 10 ml cada una para concentraciones de Hg(II) M/50 y M/100, y 10 determinaciones de 25 ml cada una para las muestras de Hg(II) M/1.000.

T A B L A 5.5.2.

Determinación de Hg(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6.

Exp. n <sup>o</sup>	Hg(II) puesto mg.	Hg(II) encontrado. mg	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las diferenc. $(x_i - \bar{x})^2 10^6$
1	40'12	40'12		4	16
2	"	40'16	36		1.296
3	"	40'20	76		5.776
4	"	40'04		84	7.056
5	"	40'08		44	1.936
6	"	40'12		4	16
7	"	40'16	36		1.296
8	"	40'08		44	1.936
9	"	40'20	76		5.776
10	"	40'08		44	1.936

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 2'704 \cdot 10^{-2}$$

$$\bar{x} = 40'124$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'097$$

$$v = 3'00 \cdot 10^{-3}$$

$$s_m = 1'73 \cdot 10^{-2}$$

$$s = \pm 5'48 \cdot 10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'073 \quad t' \text{ exp} = 0'23$$

T A B L A 5.5.3.Determinación de Hg(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6.

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	20'06
$\bar{x}$	20'046
v	1'43.10 <sup>-3</sup>
s	± 3'78.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'20.10 <sup>-2</sup>
% error	± 0'135
t exp.	0'37
t'exp.	1'17

T A B L A 5.5.4.Determinación de Hg(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6'

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	2'006
$\bar{x}$	2'0064
v	1'85.10 <sup>-5</sup>
s	± 4'30.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'36.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'153
t exp.	0'093
t'exp.	0'29

TABLA 5.5.5

Valoración de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo-2-metil resorcinol (DMTAMR)).

Molaridad del		Hg(II)	Hg(II)	*Hg(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Hg(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	100,3	100,3	0,00
1/50	1/50	20,00	80,24	80,28	+ 0,05
1/50	1/50	10,00	40,12	40,12	0,00
1/100	1/100	25,00	50,15	50,13	- 0,05
1/100	1/100	15,00	30,09	30,11	+ 0,05
1/100	1/100	10,00	20,06	20,05	- 0,05
1/100	1/100	5,00	10,03	10,03	0,00
1/100	1/1000	25,00	5,015	4,995	- 0,40
1/100	1/1000	10,00	4,012	4,030	+ 0,40
1/100	1/1000	5,00	2,006	2,006	0,00

\* Resultados medios de tres experiencias aisladas

5.6.- Valoración de Mn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR y TAMR.- El Mn(II) reacciona con los colorantes DMTAMR, TAMR y BTAMR a pH  $\geq$  9 para originar quelatos de color violeta. Las tres reacciones son muy sensibles. El ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>, desplaza el ión metálico de los quelones Mn(II)-DMTAMR, y Mn(II)-TAMR, para formar el correspondiente complejo ADCT-Mn(II) más estable  $K_f = 10^{17,4}$  (73). Sin embargo, no es capaz de desplazarlo cuantitativamente de su correspondiente quelón con BTAMR, por lo cual este último reactivo no puede ser empleado como indicador metalocrómico en las volumetrías de manganeso.

Las gráficas de la figura 5.6.1. representan los espectros de absorción del reactivo libre y del complejo Mn(II)-DMTAMR a pH 9,50 y 10 respectivamente. Puede apreciarse en ellas que los máximos de absorción de ambos están lo suficientemente separados como para permitir un buen viraje (500nm y 540nm).

La figura 5.6.2. presenta una fotovolumetría de Mn(II) realizada a pH=10; con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/100 empleando una pequeña cantidad de indicador DMTAMR. Las medidas se realizaron a 540 nm; como se observa hay una fuerte disminución de la absorban-

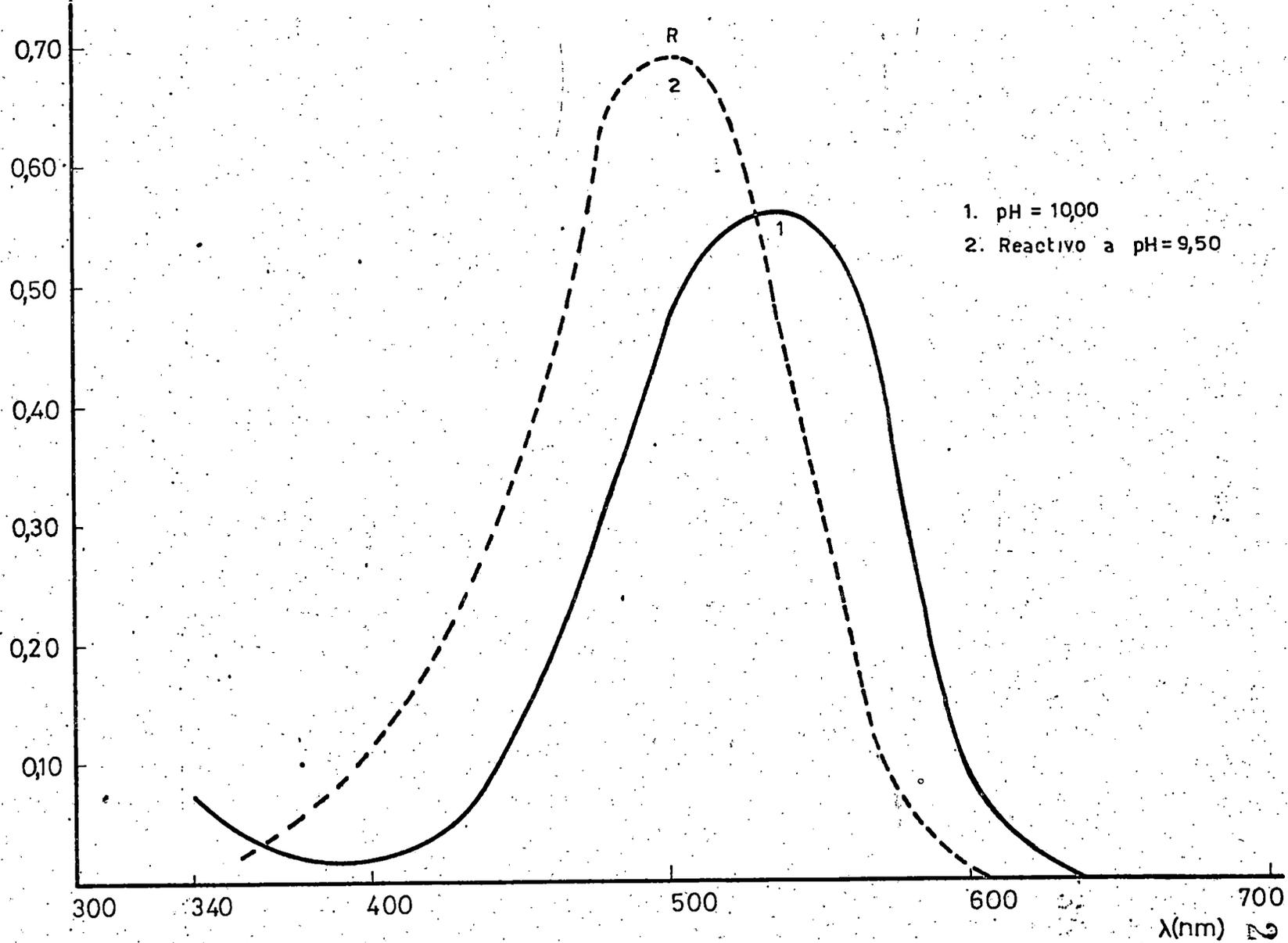


Fig. 5.6.1.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR-Mn(II) y del reactivo libre.

cia coincidente con el punto de equivalencia. Una vez sobrepasado dicho punto la absorbancia permanece constante correspondiente a la forma coloreada del indicador libre a este pH ( $RH^-$ ).

Idénticos resultados se obtienen empleando como indicador metalocrómico el TAMR.

Seguidamente en la Parte experimental, se aportan otros datos referente a las quelometrías de Mn(II) con ADCT- $H_2$ - $Na_2$ , tablas y límites de concentración permitidos.

El procedimiento resulta preciso y suficientemente exacto.

T A B L A 5.6.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Mn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicador. DMTAMR.

pH = 10

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia
0	0,710
0,20	0,710
0,40	0,710
0,60	0,710
0,80	0,699
0,90	0,672
0,95	0,644
1,00	0,444
1,05	0,444
1,10	0,445
1,20	0,445
1,40	0,437
1,60	0,444

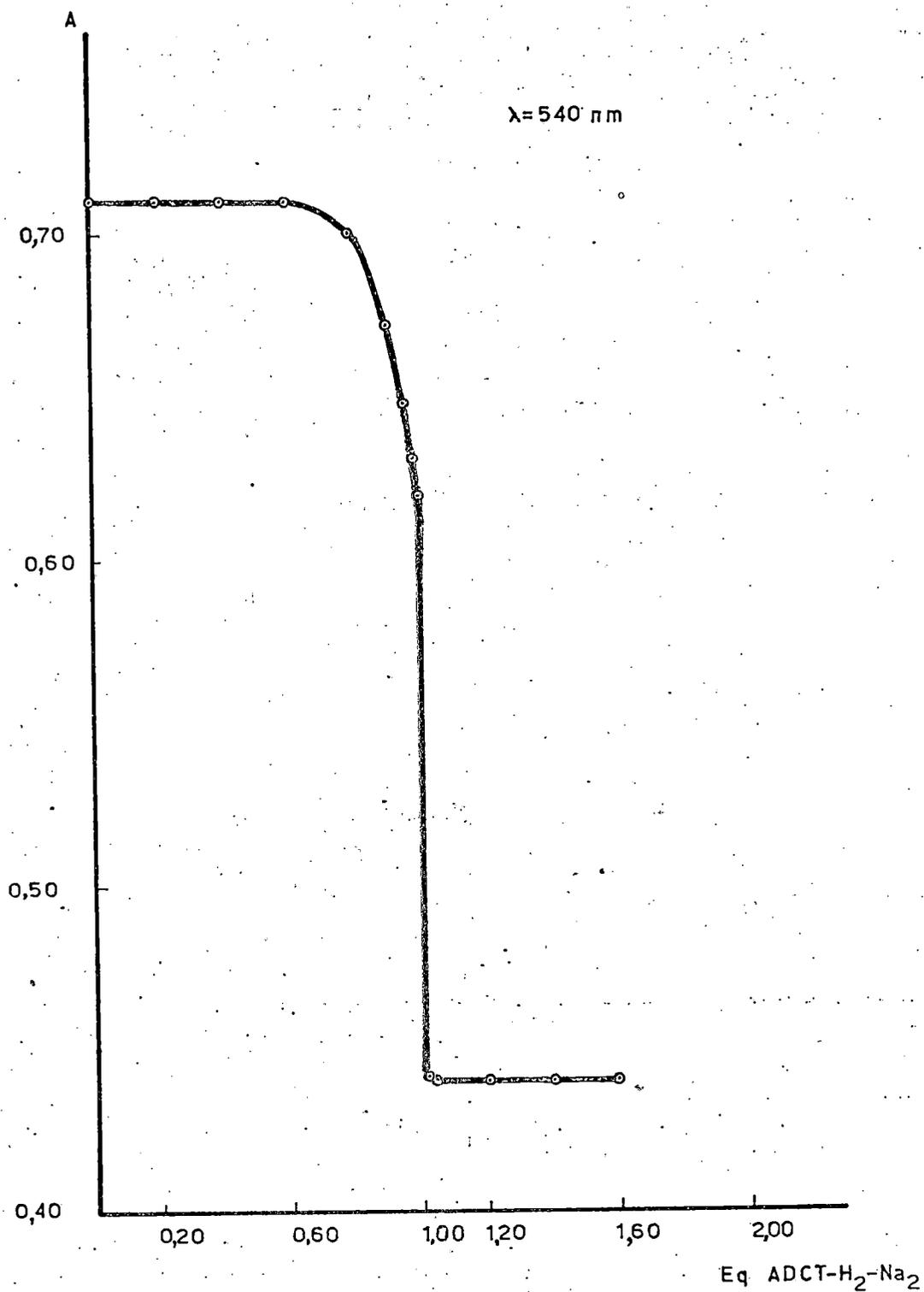


Fig. 5.6.2.- Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Mn(II) con ADCT-Na<sub>2</sub> a pH = 10. Indicador: DMTAMR.

5.6.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.6.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.6.1.2.- Procedimiento para la determinación de

Mn(II) a pH 10.- La muestra de Mn(II) a valorar se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml; y se le añade cantidad suficiente de clorhidrato de hidroxilamina o ácido ascórbico para evitar la oxidación del Mn(II) a Mn(IV). A continuación se lleva al pH deseado por adición de aproximadamente 0'5-1 ml de disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{NH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ ; luego se añade entre 1 y 2 ml de la disolución del indicador al 0'003 %. La muestra toma entonces un color violeta, debido a la formación del complejo Mn-DMTAMR.

Seguidamente se efectúa la valoración por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$  de concentración M/20 para las muestras de Mn(II) M/50, y de M/50 ó M/100 para las disoluciones cuya molaridad en dicho ión metálico sean M/100 ó M/1.000 respectivamente.

A medida que la valoración progresa, el color violeta inicial se va debilitando paulatinamente. En el punto final, el conjunto agitado vira a un color rosa-pálido o rosa amarillento. Cuando se utiliza

como indicador de pM el TAMR los cambios de color son del violeta-rojizo al rosa amarillento, y si se emplea el BTAMR el viraje es del rojo-rosáceo a rosa muy débil. Con este último indicador el cambio de color es menos cortante y más progresivo.

Se han efectuado determinaciones con diferentes volúmenes y concentraciones de ión metálico. Los resultados numéricos de éstas se encuentran agrupados en las tablas 5.6.2, 5.6.3, 5.6.4 y 5.6.5.

5.6.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método descrito se han efectuado 10 determinaciones de 10 ml. cada una para las muestras de Mn(II) M/50, M/100 y M/1.000.

T A B L A 5.6.2.

Determinación de Mn(II) M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 10

Exp. n <sup>o</sup>	Mn(II) puesto mg	Mn(II) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferenc. (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	10'99	11'07	52		2.704
2	"	10'95		68	4.624
3	"	11'07	52		2.704
4	"	10'91		108	11.664
5	"	11'07	52		2.704
6	"	11'09	72		5.184
7	"	10'95		68	4.624
8	"	11'07	52		2.704
9	"	11'04	22		484
10	"	10'96		58	3.364

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 4'076 \cdot 10^{-2}$$

$$\bar{x} = 11'018$$

$$v = 4'53 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 6'73 \cdot 10^{-2}$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'437$$

$$s_m = \pm 2'13 \cdot 10^{-2}$$

$$t \cdot \text{exp} = 0'42$$

$$t' \cdot \text{exp} = 1'31$$

T A B L A 5.6.3.

Determinación de Mn(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	5'494
$\bar{x}$	5'4938
v	9'60.10 <sup>-5</sup>
s	± 9'80.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 3'10.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'127
t exp.	0'020
t'exp.	0'065

T A B L A 5.6.4.

Determinación de Mn(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=10

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	0'5494
$\bar{x}$	0'54891
v	1'14.10 <sup>-5</sup>
s	± 3'37.10 <sup>-3</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'07.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'44
t exp.	0'15
t'exp.	0'46

TABLA 5.6.5

Valoración de Mn(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Mn(II)	Mn(II)	*Mn(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Mn(II)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/20	1/50	25,00	27,47	27,45	- 0,10
1/20	1/50	20,00	21,98	21,98	0,00
1/20	1/50	10,00	10,99	11,04	+ 0,45
1/50	1/100	25,00	13,74	13,74	0,00
1/50	1/100	15,00	8,241	8,252	+ 0,15
1/50	1/100	10,00	5,494	5,494	0,00
1/50	1/100	5,00	2,747	2,742	+ 0,20
1/100	1/1000	25,00	1,374	1,379	+ 0,35
1/100	1/1000	10,00	0,5494	0,5489	- 0,10

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

### 5.7.- Valoración de $\text{Bi}^{3+}$ con $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ .

Indicadores DMTAMR, TAMR y BTAMR.- Como ya ha sido expuesto, en el Capítulo 2, el  $\text{Bi(III)}$  reacciona con los tres tiazolilazo-colorantes, mencionados, en el rango de pH 1,5-2,5, originando complejos de color violeta, que son destruidos por el  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ , ya que el  $\text{Bi(III)}$  forma un complejo muy estable con el anión poliaminopolicarboxilado,  $K_f = 1,58 \cdot 10^{31}$  (73). Las tres reacciones originadas entre el  $\text{Bi(III)}$  y los reactivos DMTAMR, TAMR y BTAMR, son muy sensibles -8,3, 6 y 25 ppm, respectivamente (40,41, 43).

La Figura 5.7.1. representa los espectros de absorción del complejo bismuto (III) DMTAMR y del colorante libre. Las curvas 1 y 2 son las correspondientes al complejo a pH 1,72 y 2,60 respectivamente. Se observa en ellas que aparece un máximo de absorción bien definido a una longitud de onda de 530 nm, mientras que el reactivo libre (curva R de la figura) lo hace a 460 nm. La comparación entre las gráficas del colorante libre y del complejo, ponen por tanto de manifiesto que ambos máximos se encuentran lo suficientemente separados como para permitir un buen viraje en la valoración del ión metálico en estudio con este indicador.

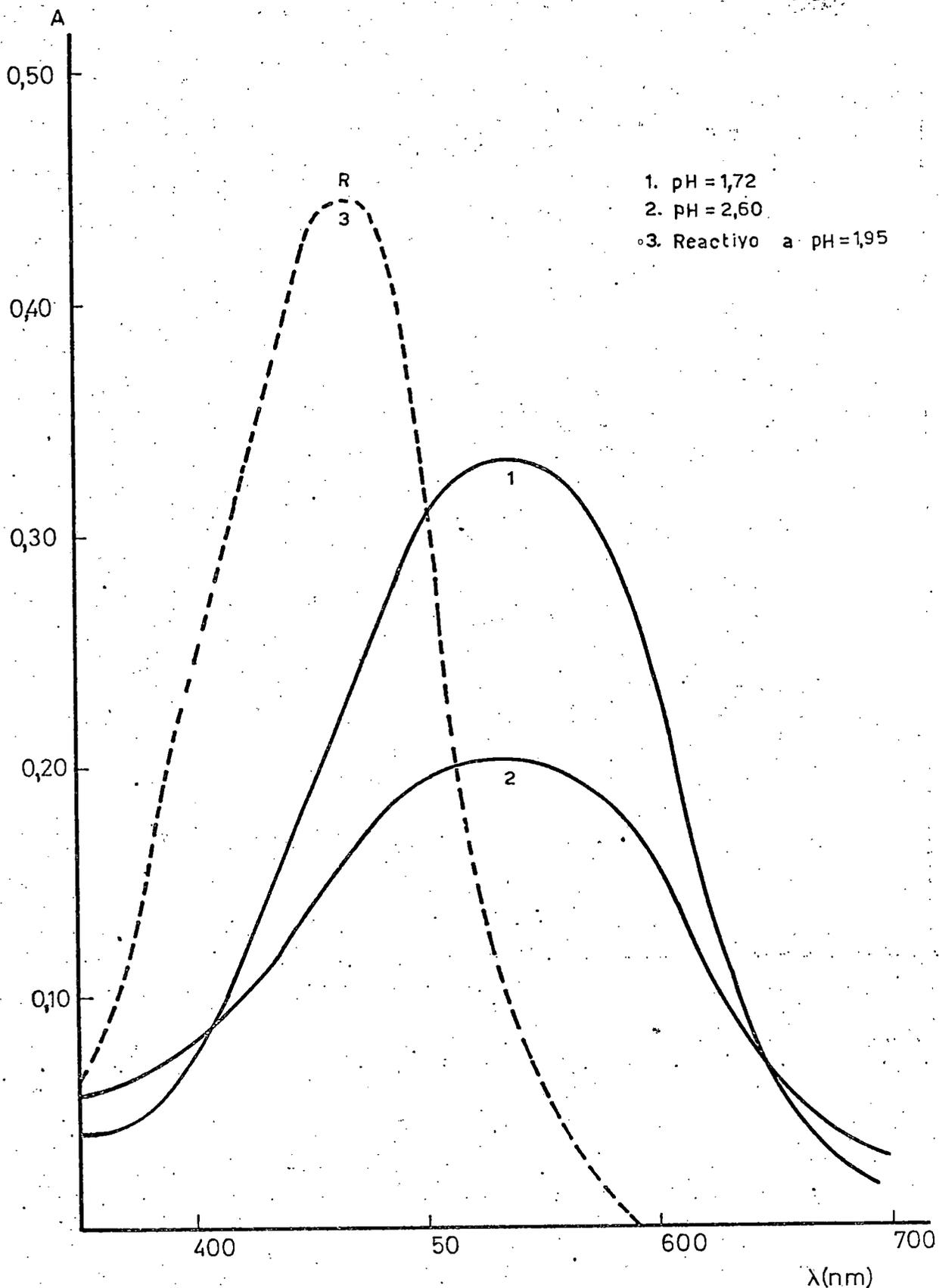


Fig. 5.7.1.- Espectros de absorción correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Bi(III) y del reactivo libre.

El complejo Bi(III)-DMTAMR, responde a la estequiometría 1:1 con una constante aparente de formación de  $1,33 \cdot 10^{11}$  (.44), valor por tanto inferior a la del Bi(III)-ADCT.

La gráfica de la Figura 5.7.2. representa las variaciones de la absorbancia, medida a 530 nm, que se producen durante la valoración de Bi(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>, utilizando como indicador de pMe el DMTAMR, y a un pH 2. El elevado valor de  $\Delta A / \Delta V$  que se aprecia en la curva, demuestra la precisión en el viraje que tiene lugar en el punto esperado.

Para obtener el pH adecuado hemos empleado una disolución saturada de glicocola. En la Parte Experimental se dan otros detalles importantes respecto al procedimiento a seguir en la valoración nos ocupa.

T A B L A 5.7.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Bi(III) con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ .

Indicador DMTAMR.

pH = 2

Equiv. de $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ añadidos	Absorbancia
0	0,403
0,20	0,397
0,40	0,395
0,60	0,392
0,80	0,385
0,90	0,365
0,95	0,328
1,00	0,175
1,05	0,105
1,10	0,105
1,20	0,102
1,40	0,108
1,60	0,105

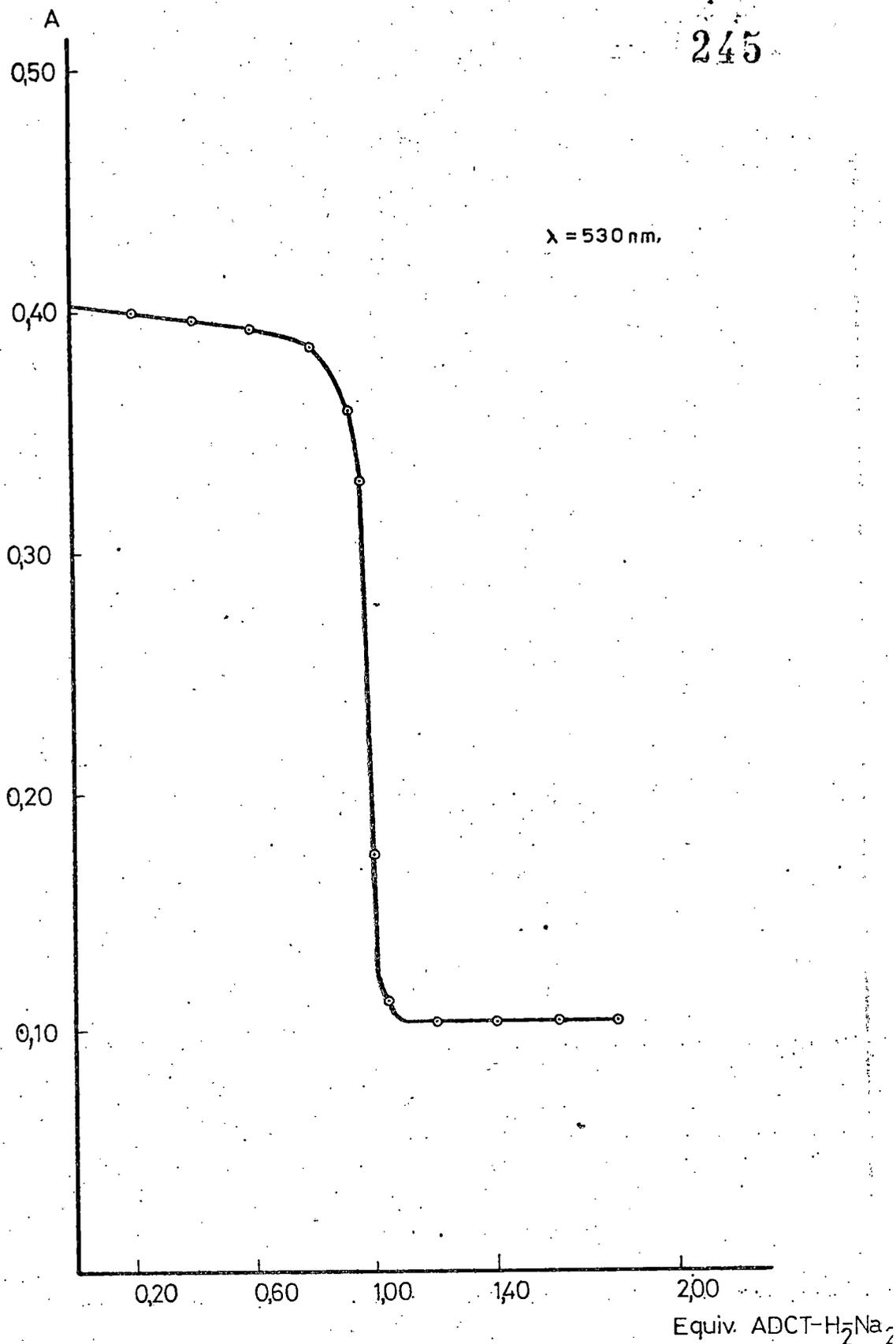


Fig. 5.7.2.- Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Bi(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=2  
Indicador: DMTAMR.

5.7.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.7.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.7.1.2.- Procedimiento para la determinación de

Bi (III) a pH 2.- Se coloca la muestra en un vaso de precipitados de unos 100 ml y se le añade 1-2 ml de disolución saturada de glicocola para llevarlas al pH de la valoración. A continuación se adicionan de 1-2 ml de la disolución metanólica de DMTAMR al 0'003%. La disolución toma entonces un color violeta-azulado, debido a la formación del complejo Bi-colorante. Si la disolución tomara un color rojo-naranja es señal de que está demasiado ácida y es preciso neutralizarla antes cuidadosamente con disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta aparición del color violeta.

Se procede a continuación a efectuar la volumetría por adición de disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/50 para las disoluciones de Bi(III) de similar concentración, y M/100 para las muestras de ión metálico M/100 y M/1.000. Al llegar el punto final, el conjunto agitado vira bruscamente a amarillo neto. Si se observa que la disolución no vira a amarillo y apareciera cerca del punto de equivalencia un color rosáceo es señal de que el pH no es el adecuado, y debe añadirse entonces 1-2 ml de disolución de glicocola hasta obtener el viraje al amarillo.

Cuando se utiliza el TAMR como indicador, la valoración es análoga a como se ha indicado para el DMTAMR, siendo en este caso el complejo ión metálico-colorante rojo-violeta que vira a amarillo brillante (color del indicador libre en estos medios). Inmediatamente un poco antes del punto final la solución toma un color rosa muy pálido.

Utilizando BTAMR los cambios de color son, asimismo, de violeta a amarillo.

Se han efectuado determinaciones con diferentes volúmenes y concentraciones de Bi(III). Los resultados de éstas se encuentran reflejados en las tablas 5.7.2, 5.7.3, 5.7.4 y 5.7.5 y muestran en todos los casos la exactitud del procedimiento.

5.7.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico descrito, se han efectuado 10 determinaciones de 10 ml cada una para las muestras de Bi(III) M/50 y M/100 y 10 determinaciones de 25 ml para las disoluciones M/1.000.

T A B L A 5.7.2.

Determinación de Bi(III)M/50 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2'5

Exp. nº	Bi(III) puesto mg	Bi(III) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferenc. (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	41'80	41'66		87	7.569
2	"	41'79	43		1.849
3	"	41'86	113		12.769
4	"	41'79	43		1.849
5	"	41'70		47	2.209
6	"	41'66		87	7.569
7	"	41'70		47	2.209
8	"	41'86	113		12.769
9	"	41'79	43		1.849
10	"	41'66		87	7.569

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 5'821.10^{-2}$$

$$\bar{x} = 41'747$$

$$\% \text{ error} = 0'138$$

$$v = 6'47.10^{-3}$$

$$s_m = 2'54.10^{-2}$$

$$s = \pm 8'04.10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'66$$

$$t' \text{ exp} = 2'08$$

T A B L A 5.7.3.

Determinación de Bi(III) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2'5

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	20'90
$\bar{x}$	20'904
v	3'12.10 <sup>-3</sup>
s	± 5'58.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	± 1'76.10 <sup>-2</sup>
% error	± 0'190
t exp.	0'072
t'exp	0'23

T A B L A 5.7.4.

Determinación de Bi(III) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH=2'5

<u>Parámetros estadísticos</u>	<u>Valores calculados</u>
x	5'225
$\bar{x}$	5'2253
v	1'26.10 <sup>-4</sup>
s	± 1'12.10 <sup>-2</sup>
s <sub>m</sub>	± 3'54.10 <sup>-3</sup>
% error	± 0'153
t exp.	0'027
t'exp.	0'084

TABLA 5.7.5

Valoración de Bi(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2,5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMRAMR).

Molaridad del		Bi(III)	Bi(III)	*Bi(III)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Bi(III)	puesto ml	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/50	25,00	104,49	104,46	+ 0,05
1/50	1/50	20,00	83,59	83,36	+ 0,30
1/50	1/50	10,00	41,80	41,74	+ 0,15
1/100	1/100	25,00	52,25	52,25	0,00
1/100	1/100	15,00	31,35	31,39	+ 0,15
1/100	1/100	10,00	20,90	20,96	+ 0,30
1/100	1/1000	5,00	10,45	10,46	+ 0,10
1/100	1/1000	25,00	5,225	5,225	0,00
1/100	1/1000	20,00	4,180	4,178	- 0,05
1/100	1/100	10,00	2,090	2,089	- 0,05

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

5.8.- Valoración de Ni(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicador 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (TAMR).- Los reactivos DMTAMR, TAMR y BTAMR, reaccionan con el Ni(II) a pH  $\geq$  5 para originar complejos de color rosa-violáceo. El reactivo quelante 1,2-diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico (ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>) desplaza al catión, del complejo TAMR-Ni(II) para formar el quelato ADCT-Ni(II) más estable  $K_f = 10^{19,4}$  (73). Sin embargo el ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup> no es capaz de desplazar el níquel de los correspondientes complejos Ni(II)-DMTAMR y Ni(II)-BTAMR, por lo que únicamente el 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-(TAMR) puede ser utilizado como indicador metalocrómico del ión metálico.

La Figura 5.8.1. representa los barridos espectrales del complejo Ni(II)-TAMR y del reactivo libre pH 5,80 y 5 respectivamente.

Puede observarse en ellas que el complejo presenta un máximo de absorción bien definido a 540 nm, mientras que el del reactivo libre está situado a 440-450 nm. Ambos máximos, por tanto están lo suficientemente separados como para permitir un buen viraje

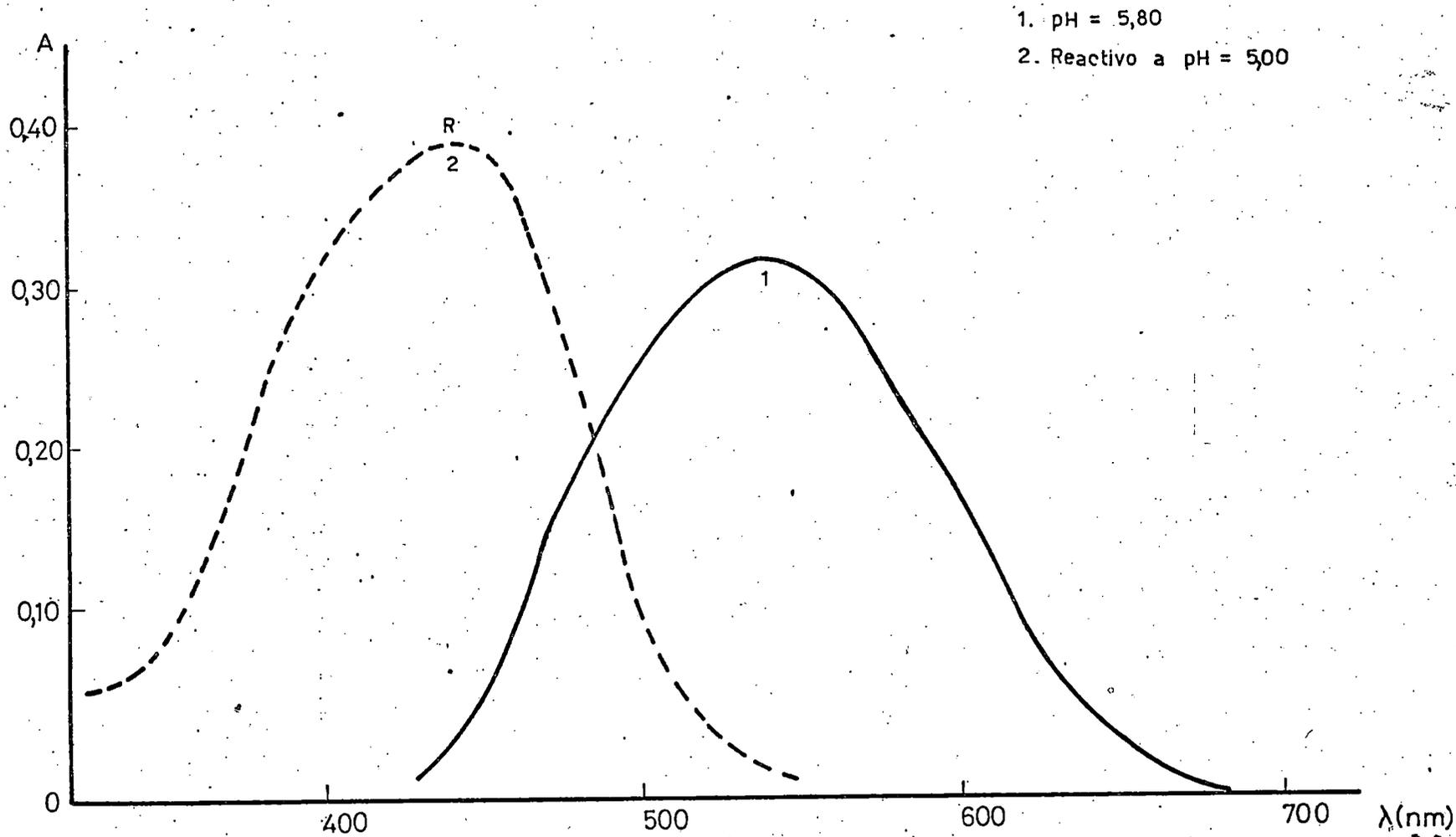


Fig. 5.8.1.- Espectros de absorción de disoluciones del complejo TAMR-Ni(II) y del reactivo libre.

252

en las valoraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando este indicador.

La gráfica de la figura 5.8.2. representa las variaciones de la absorbancia, medidas a 540nm, que se producen durante la valoración de  $\text{Ni}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/100 a pH=5 utilizando una pequeña cantidad de TAMR como indicador de pM.

El valor elevado de  $\Delta A/\Delta V$  que se produce en el punto de equivalencia demuestra la precisión y brusquedad en el viraje, a pesar de que en los comienzos de la valoración la absorbancia tiende a disminuir algo. Para conseguir el pH adecuado se ha utilizado una disolución de ácido acético-acetato sódico de pH = 5.

Otros datos sobre el modo de efectuar esta valoración se aportan en la Parte Experimental.

T A B L A 5.8.1.

Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Ni(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicador TAMR.

pH = 5

Equiv. de ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> añadidos	Absorbancia
0	0,405
0,20	0,398
0,40	0,395
0,60	0,387
0,80	0,367
0,90	0,358
0,95	0,350
1,00	0,215
1,05	0,102
1,10	0,083
1,20	0,073
1,40	0,073
1,60	0,073

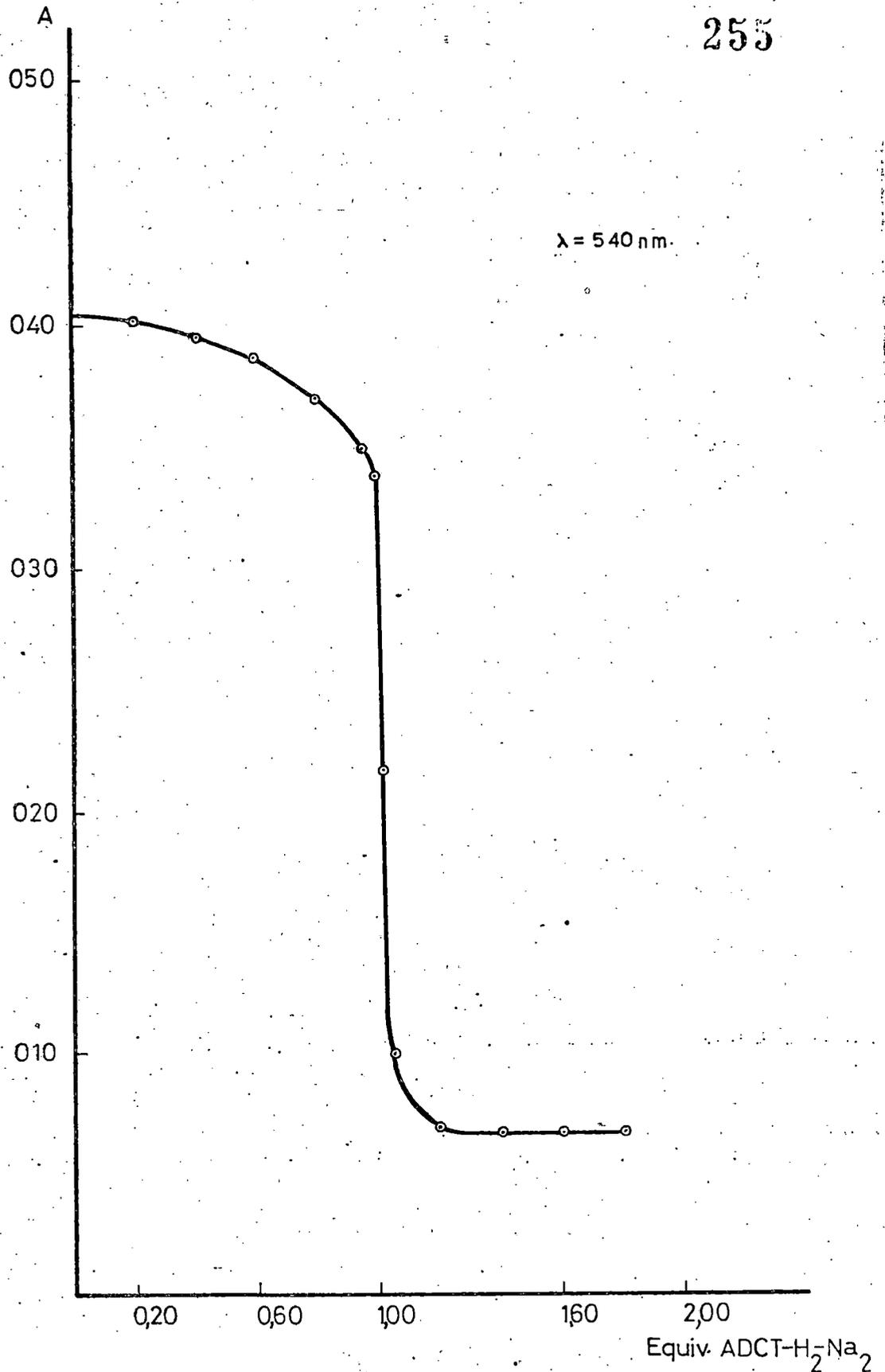


Fig. 5.8.2.- Curva fotovolumétrica correspondiente a la valoración de Ni(II) a pH 5. Indicador TAMR.

5.8.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.8.1.1.- Aparatos y reactivos utilizados.

Descritos en el apartado 5.9.

5.8.1.2.- Procedimiento para la determinación de

Ni(II) a pH 5.- La muestra de Ni(II) a valorar se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml, se le añade 1-2 ml de disolución reguladora AcH-AcNa. de pH 5 y 1 ml de la disolución metanólica de TAMR al 0'003%. La disolución preparada en estas condiciones toma un color violeta pálido debido a la formación del correspondiente complejo. Previamente si la disolución de Ni(II) fuera muy ácida, es preciso neutralizarla de la forma ya indicada para otros iones metálicos.

Seguidamente se procede a efectuar la determinación por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/50 para las disoluciones de Ni(II) M/100, y M/100 para las disoluciones metálicas M/1.000. A medida que la valoración progresa el color inicial violeta se va debilitando gradualmente y cuando se está próximo al punto de equivalencia la disolución se vuelve casi incolora. En el punto final el conjunto agitado vira bruscamente a amarillo verde brillante. Cuando se intenta emplear DMTAMR ó BTAMR como indicadores metalocrómicos, aún cuando se

forma el correspondiente complejo ión metálico-colorante de color violeta, éste debe ser tan estable que el ADCT no es capaz de desplazar el  $\text{Ni}^{++}$  del correspondiente complejo por lo que la valoración con DMTAMR y BTAMR no es factible.

Los resultados numéricos de estas determinaciones se encuentran reflejados en las tablas 5.8.2, 5.8.3, 5.8.4 y 5.8.5 y muestran que es posible la valoración de muestras de Ni(II) cuyo contenido en este ión no sea superior a 15 mg/25ml con resultados satisfactorios.

5.8.1.3.- Estudio estadístico de los resultados obtenidos.- Siguiendo el método estadístico se han realizado 10 determinaciones de 10 ml cada una para las muestras de Ni(II) M/100 y 10 determinaciones de 20 ml cada una para las muestras M/1.000.

T A B L A 5.8.2.

Determinación de Ni(II) M/100 con ADCT-H<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> a pH = 5

Exp. n°	Ni(II) puesto mg	Ni(II) encontrado mg	Dif. positiva. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Dif. negativa. (xi- $\bar{x}$ )10 <sup>3</sup>	Cuadrado de las diferenc. (xi- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup> 10 <sup>6</sup>
1	5'871	5'872	1'8		3'24
2	"	5'848		22'2	492'84
3	"	5'860		10'2	104'04
4	"	5'872	1'8		3'24
5	"	5'885	14'8		219'04
6	"	5'885	14'8		219'04
7	"	5'860		10'2	104'04
8	"	5'880	9'8		96'04
9	"	5'860		10'2	104'04
10	"	5'880	9'8		96'04

$$\sum (xi-\bar{x})^2 = 1'4416 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x} = 5'8702$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'155$$

$$v = 1'60 \cdot 10^{-4}$$

$$s_m = \pm 4'02 \cdot 10^{-3}$$

$$s = \pm 1'27 \cdot 10^{-2}$$

$$t \text{ exp} = 0'062 \quad t' \text{ exp} = 0'20$$

T A B L A 5.8.3.

Determinación de Ni(II) M/1.000 con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH = 5

Exp. nº	Ni(II) puesto mg	Ni(II) encontrado mg	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las diferenc. $(x_i - \bar{x})10^6$
1	1'174	1'179	3'9		15'21
2	"	1'170		5'1	26'01
3	"	1'172		3'1	9'61
4	"	1'177	1'9		3'61
5	"	1'178	2'9		8'41
6	"	1'176	0'9		0'81
7	"	1'178	2'9		8'41
8	"	1'172		3'1	9'61
9	"	1'176	0'9		0'81
10	"	1'173		2'1	4'41

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 8'69 \cdot 10^{-5}$$

$$\bar{x} = 1'1751$$

$$\% \text{ error} = \pm 0'189$$

$$v = 9'66 \cdot 10^{-6}$$

$$s_m = \pm 9'84 \cdot 10^{-4}$$

$$s = \pm 3'11 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 0'35$$

$$t'_{\text{exp}} = 1'12$$

TABLA 5.8.4

Valoración de Ni(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 5. Indicador 4-(2-tiazoli-  
lazo)-2-metil resorcinol (TAMR).

Molaridad del		Ni(II)	Ni(II)	*Ni(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Ni(II)	puesto	puesto	encontrado	aprox.
		ml.	mg	mg	%
1/50	1/100	25,00	14,68	14,71	+ 0,20
1/50	1/100	20,00	11,74	11,74	0,00
1/50	1/100	15,00	8,807	8,796	- 0,10
1/50	1/100	10,00	5,871	5,870	+ 0,05
1/50	1/100	5,00	2,936	2,938	+ 0,10
1/100	1/1000	25,00	1,468	1,463	- 0,35
1/100	1/1000	20,00	1,174	1,175	+ 0,10

\* Resultados medios de tres determinaciones aisladas

De los resultados obtenidos, en las valoraciones de los iones Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Mn(II), Bi(III) y Ni(II), se deduce que el procedimiento analítico es correcto ya que  $t_{exp}$  para todas las series realizadas es inferior a 2,26 para  $n-1=9$  al nivel de significación del 5%.

Asimismo, puesto que en todos los casos  $t'_{exp}$  resulta inferior a 2,26 el procedimiento no presenta error sistemático y los errores relativos son pequeños.

## 5.9. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL

5.9.1. Aparatos y reactivos utilizados.-Aparatos utilizados.-

Espectrofotómetro Beckman DB, abarca longitudes de onda entre 220 y 800 nm.

Potenciómetro Radiometer pH-Meter 4  
Electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Reactivos utilizados.-

Disoluciones de Cu(II) M/20, M/50, M/100, M/500 y M/1000.-

La disolución M/20 se preparó por pesada de 6,232 gramos de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disolviendo en agua y completando hasta 500 ml en matraz aforado. Las disoluciones M/100, M/500 y M/1000 se prepararon por disoluciones exactas y convenientes, en matraz aforado de la M/20.

Se valoran complexométricamente con disoluciones de AEDT- $\text{H}_2$ - $\text{Na}_2$  de concentraciones similares, empleándose PAN como indicador (73).

Disoluciones de  $\text{Zn}^{2+}$  M/20, M/50, M/100, M/500 y M/1000.-

Para la preparación de la disolu-

ción M/20 se pesaron 7,184 gr de  $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que una vez disueltos en agua se diluyeron a 500 ml. Las disoluciones M/100, M/500 y M/1000 se prepararon por dilución exacta, en matraz aforado, de la M/20.

Las disoluciones se valoraron complexométricamente con  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ , empleando el negro de Eriocromo<sup>T</sup> como indicador (74). Otras veces se efectuó utilizando el naranja de xilenol (84).

Disoluciones de Pb(II) M/20, M/50, M/100, M/500 y M/1000.-

Para la preparación de la disolución M/20 se pesan 8,280 gr de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ , se disuelven en agua y se llevan a 500 ml en matraz aforado. Las disoluciones más diluidas se prepararon por diluciones convenientes en matraces aforados de la M/20.

Se contrastan complexométricamente con  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ , utilizando el naranja de xilenol como indicador (85).

Disoluciones de Bi(III) M/20, M/50, M/100 y M/1000.-

La disolución M/20 se preparó por pesada de 12,124 gr de  $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que se disuelven en  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado y se completa con agua hasta 500 ml en matraz aforado. Las restantes disoluciones se prepararon por diluciones convenientes, con agua desionizada, en matraces aforados. Se contrastan con  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ , utilizando naranja de xilenol como indicador.

Disolución de Hg(II) M/50, M/100 y M/1.000.-

La disolución M/50 se prepara por pesada de 6'4920 gramos de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ , el cual se disuelve en la menor cantidad posible de ácido nítrico 1:1 en caliente, una vez fría se afora con agua desionizada hasta 1.000 ml. Las restantes disoluciones se preparan por diluciones adecuadas y exactas de la M/50.

Se contrastan con AEDT- $\text{H}_2$ - $\text{Na}_2$  M/100 usando naranja de xilenol como indicador (84).

Disoluciones de Cd(II) M/50, M/100 y M/1.000.-

La disolución M/ 50 se prepara disolviendo en agua 5'1304 g. de  $3\text{SO}_4\text{cd}.8\text{H}_2\text{O}$  y completando en matraz aforado a 1.000 ml. Las restantes disoluciones se preparan por diluciones convenientes y exactas de la M/50.

Se contrastaron con AEDT- $\text{H}_2$ - $\text{Na}_2$  utilizando naranja de xilenol como indicador (85).

Disoluciones de Mn(II) M/50, M/100 y M/1.000.-

La disolución M/50 se prepara disolviendo en agua 3'3804 g. de  $\text{SO}_4\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$  y completando

En matraz aforado a 1.000 ml. Las restantes disoluciones se preparan por diluciones exactas y convenientes de la M/50.

Se contrastan con AEDT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> utilizando negro de eriocromo-T como indicador (73).

Disoluciones de Ni(II), M/100 y M/1.000.-

1.000 ml de disolución M/100 se preparó disolviendo en agua 2'6286 g de SO<sub>4</sub>Ni.6H<sub>2</sub>O y en rasando con igual disolvente a 1.000 ml en matraz aforado. La M/1.000 se prepara por dilución exacta y conveniente de la M/100.

Se factoran con AEDT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> utilizando indicador murexida (73).

Disoluciones de 1-2 diaminociclohexano N, N, N', N', tetracetato-dihidrógeno disódico. M/10, M/50 y M/100.-

La disolución M/10 se preparó mezclando 36'436 g de ácido 1-2 diaminociclohexano N, N, N', N' tetraacético con 8'00 g de NaOH reactivo. La mezcla de ambos productos se lleva a un vaso de 500 ml añadiéndole agua desionizada y se calienta suavemente en continua agitación.

Una vez disuelta y fría se enrasa a 1.000 ml en matraz aforado.

La disolución M/50 y M/100 se prepara por dilución conveniente de la M/10.

Disolución de 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol al 0'003% (p-v) en metanol.-

Se utiliza en las valoraciones complejométricas.

Disolución de 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol  $10^{-4}$  M.-

Se prepara disolviendo 2'63 mg del producto en metanol y renrasando a 100 ml con el mismo disolvente. Se utiliza para realizar las curvas fotométricas y los espectros de absorción.

Disolución de 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol al 0'003% (p-v) en metanol.

Disolución de 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol al 0'003% (p-v) en metanol.-

Disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH 5.-

Preparada según recomienda Fhasck~~z~~  
 (86). Se disuelven 13'65 g de  $\text{CH}_3\text{-COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en agua  
 que contiene 30 ml de ClH 1M y se completa a 500 ml.

Disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$   
pH = 10.-

Se prepara disolviendo 104'60 g de  
 $\text{NO}_3\text{-NH}_4$  en 570 ml de amoniaco concentrado ( $d = 0'91$ , 25%)  
 y llevando a un volumen de un litro en matraz aforado.

Disoluciones de ácido clorhidrico 1M,  
0'1 M y 0'01 M.-

Empleada para efectuar los ajustes del  
 pH al hacer los espectros de absorción.

Disoluciones de hidróxido sódico 1 M,  
0'1 M y 0'01 M.-

Utilizadas para ajustar el pH al hacer  
 los espectros de absorción.

Disolución reguladora hexametilénate -  
tramina- $\text{NO}_3\text{H}$  de pH 6'5.-

Se preparó una disolución de usotropi  
 na al 20% en agua y se le añadieron gotas de ácido ní  
 trico concentrado, y luego diluido, hasta obtener po  
 tenciométricamente el pH deseado.

Disolución saturada de ácido amino-  
-acético (glicocola).-

Acido ascórbico sólido.- Reactivo ana  
lítico puro.

Clorhidrato de hidroxilamina sólido.-

5.9.2.- Técnica utilizada para las medidas espectrofo  
tométricas.-

Espectros de absorción.-

Los espectros de absorción correspon  
dientes a los complejos entre el DMTAMR con los iones  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se han rea-  
lizado tomando 5 ml del reactivo  $10^{-4}$  M disuelto en  
metanol, 5 ml de disolución  $10^{-3}$  M del ión metálico  
correspondiente y la cantidad adecuada de ClH ó NaOH  
para lograr el pH deseado, envasando luego a 25 ml en  
matraz aforado. Los espectros de absorción de  $\text{Ni}^{2+}$  se  
han efectuado de análoga forma, pero empleando una di  
solución  $10^{-4}$  M de 4-(2-tiazóililazo)-2-metil-resorci-  
nol como complejante.

Curvas fotovolumétricas.-

Para su realización se preparan una serie de matraces aforados de 25 ml, que contienen ca da uno 5 ml de disolución  $10^{-2}$  M del ión metálico, 1 ml de disolución  $5 \cdot 10^{-4}$  M. del reactivo y 2-3 ml de la disolución reguladora apropiada. Se añade a cada matraz volúmenes crecientes de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$   $10^{-1}$  M y se enrasan con agua desionizada.

Las absorbancias correspondientes a estas disoluciones se representan frente a los equivalentes de  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  añadidos.

## CAPITULO 6

LOS TIAZOLILAZO-COLORANTES, DMTAMR Y TAMR COMO INDICADORES METALOCROMICOS EN VALORACIONES DE MEZCLAS DE CATIONES CON ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Se presentan en este capítulo aplicaciones de los compuesto 4-(4,5 dimetil-2 tiazolilazo)-2 metil resorcinol (DMTAMR) y 4-(2 tiazolilazo)-2 metil resorcinol (TAMR), como indicadores metalocrómicos para valoraciones de mezclas de iones metálicos con el reactivo 1-2 diamino ciclohexanotetraacetato dihidrogeno disódico ( $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ ).

Como es conocido, para poder determinar un ión metálico en presencia de otro con un mismo agente complejante en nuestro caso el ligando poliaminopolicarboxilado  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ , es condición necesaria que las constantes de formación de ambos quelones estén lo suficientemente separadas para permitir la valoración del más estable en medio ácido conveniente al que el otro ión no se compleje; se podrá así determinar el primero de ellos. En muestra aparte se procede a efectuar otra quelometría a un pH al que se forma el complejo menos estable, con lo que ahora se valoran los dos iones presentes simultáneamente; por diferencia entre los volúmenes gastados de  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  en ambas volumetrías se puede fácilmente conocer el contenido del catión de complejo menos estable.

Este hecho se presenta y se ha aprovechado en las valoraciones que presentamos de las mezclas  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ó  $Bi^{3+}$  en presencia de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  y en la de  $Bi^{3+}$  junto a aluminio. Los iones  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ó  $Bi^{3+}$  son determinados a pH 6,5 y 2,5 respectivamente.

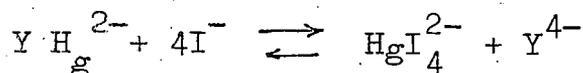
En nuestro caso particular, es decir, cuando se utilizan como indicadores metalocrómicos el DMTAMR ó TAMR el procedimiento está favorecido además por el hecho de que los iones acompañantes  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  y  $Al^{3+}$  no forman quelatos con estos colorantes, con lo que los posibles errores se minimizan considerablemente.

Otro medio para resolver la valoración de un ión metálico en presencia de otro u otros con un mismo agente valorante consiste, como también es sabido, en añadir previamente a la mezcla agentes auxiliares convenientes, es decir, aniones que enmascaren a los iones interferentes mas no al catión a determinar con  $Y^{4-}$ . Esta línea la hemos seguido para la resolución de las determinaciones con  $ADCT-H_2^{2-}$  y usando los colorantes citados como indicadores, de  $Zn^{2+}$  en presencia de  $Cu^{2+}$ ; de  $Zn^{2+}$  en presencia de  $Al^{3+}$  y de  $Zn^{2+}$  en presencia de  $Hg^{2+}$  y de  $Cu^{2+}$  junto a  $Al^{3+}$ . En ellas se ha hecho uso en condiciones experimentales convenientes.

tes de los complejantes auxiliares  $S_2O_3^{2-}$ ,  $F^-$  y  $I^-$  como enmascarantes del  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Hg^{2+}$  respectivamente. En efecto el  $S_2O_3^{2-}$  en exceso al pH 6 a que se opera forma un complejo con el cobre suficientemente estable que no es desplazado por el anión poliaminopolicarboxilado.

En igual sentido se comporta con el  $Al^{3+}$  el anión  $F^-$  para originar el complejo  $AlF_6^{3-}$  bastante estable  $pK = 19,7$  (82) valor superior al del quelón ADCT  $Al^{1-}$   $pK = 17,6$  (82).

El yoduro forma con el  $Hg^{2+}$  el conocido complejo  $HgI_4^{2-}$  con un  $pK$  tan alto como 30 (82) el cual no es desplazado tampoco por el anión ADCT- $H_2^{2-}$  a pesar de que el correspondiente quelón con  $Hg^{2+}$  es muy estable  $pK = 24,4$  (82). Precisamente la reacción que tiene lugar con valor muy alto de la cte. de equilibrio es:



En la Parte Experimental se señalan otras mezclas ensayadas pero que no conducen a resultados satisfactorios analíticamente al menos en las condiciones experimentales utilizadas.

6.1.- Determinación de Zn(II) en presencia de otros iones metálicos, con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

Indicadores DMTAMR ó TAMR.- Presentamos las valoraciones de Zn<sup>2+</sup> junto a Cu<sup>2+</sup> problema analítico siempre interesante y práctico, y las de Zn<sup>2+</sup> en presencia de Hg<sup>2+</sup> y de iones alcalino-terreos.

6.1.1.- Procedimiento para la determinación de Zn<sup>2+</sup> en presencia de Cu<sup>2+</sup>.

Las mezclas conteniendo relaciones molares variables de Zn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> se colocan en un vaso de precipitados de 50-100 ml y si fuesen muy ácidas se les añade disolución de NH<sub>4</sub>OH hasta pH ~ 4. Seguidamente se adiciona disolución reguladora urotropina-NO<sub>3</sub>H de pH 6'5 y tiosulfato sódico sólido hasta total decoloración del azul debido al Cu<sup>2+</sup>, y unos cristallitos de ácido ascórbico, en las muestras de mayor contenido en Cu<sup>2+</sup>; finalmente se añade de 0'5-1 ml de disolución de dimetil-tiazolil-azo-metil resorcinol. El conjunto debe quedar de color violeta propio del complejo DMTAMR-Zn(II) al pH de trabajo.

Se procede a efectuar la valoración del Zn<sup>2+</sup> por adición desde la bureta o microbureta de disolución M/50 ó M/100 de ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>.

En el punto final de la determinación correspondiente a la concentración de  $Zn^{2+}$  presente, el color violeta cambia bruscamente a naranja-amarillento.

Los resultados numéricos obtenidos se encuentran agrupados en la Tabla 6.1. Cada valor aportado es media de tres determinaciones aisladas.

Similares resultados se obtienen utilizando como indicador metalocrómico el tiazolil-azo-metil resorcinol (TAMR).

6.1.2.- Procedimiento para la determinación de  $Zn^{2+}$  +  $Cu^{2+}$ .- La muestra medida de ambas iones se coloca en un vaso de precipitados y se lleva a pH 10 por adición de 1-2 ml de disolución reguladora  $ClNH_4-NH_4OH$  de ese pH. La muestra que queda azul cambia a azul-violeta al adicionarle 1 ml del colorante DMTAMR.

Si la muestra original fuese muy ácida (procedente de ataque químico ácido), se lleva previamente a pH 3 con disolución de  $NH_4OH$  concentrado.

Seguidamente se efectúa la valoración por adición desde la bureta o microbureta de disolución

de ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>, M/50 ó M/100.

El viraje, llegado el punto final correspondiente a la suma de ambos iones metálicos, consiste en el cambio a gris-violáceo, para relaciones molares C<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> superiores a 5:1 y a naranja claro para relaciones inferiores a esta.

Los resultados numéricos se encuentran en la Tabla 6.2.

6.1.3.- Procedimiento para la valoración de Zn<sup>2+</sup> en presencia de Hg<sup>2+</sup>.- La muestra medida de ambos iones se coloca en un vaso de precipitados de 100 ml y se le adiciona IK sólido, con el fin de complejar al Hg<sup>2+</sup> presente, y seguidamente 1-2 ml de disolución de urotropina-NO<sub>3</sub>H de pH 6. Como en el caso anterior si la muestra original fuese muy ácida antes de la adición de IK se disminuye su acidez por adición de disolución de Na OH diluida, sin llegar al pH de precipitación del Hg<sup>2+</sup>. Por último se le añade de 0'5 a 1 ml del indicador DMTAMR. La muestra queda de color violeta.

Se valora con disolución de ADCT-H<sub>2</sub><sup>2-</sup> de concentración similar a la del Zn<sup>2+</sup> presente, si bien aquella puede ser más concentrada. En el punto

final para un volumen de  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$  añadido correspondiente al contenido en  $\text{Zn}^{2+}$  de la mezcla, se produce un brusco cambio de violeta a amarillo anaranjado.

Sin la presencia de IK el volumen consumido de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , en iguales condiciones experimentales, corresponde al contenido suma de los dos iones metálicos.

En la Tabla 6.3. quedan reseñados los valores numéricos y otros pormenores de las determinaciones.

La relación molar máxima permisible es  $1/\text{zn}^{2+}/30 \text{ Hg}^{2+}$ . Iguales resultados se obtienen utilizando como indicador el TAMR.

6.1.4.- Procedimiento para la valoración de  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ..- La muestra de  $\text{Zn}^{2+}$  y del ión alcalino terreo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ó  $\text{Ba}^{2+}$ , ó de  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia simultánea de los tres, se coloca en un vaso de precipitados y se lleva a pH 6 por medio de 1-2 ml de disolución reguladora urotropina-ácido nítrico de aquél pH. Si la muestra original contiene excesiva acidez se añade primeramente disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrada hasta

pH 4, siendo innecesario esta operación para problemas de  $\text{pH} > 1$ . Seguidamente se le añade de 0'5 a 1 ml, según la concentración en  $\text{Zn}^{2+}$  de la muestra, de disolución de DMTAMR. La disolución debe quedar color violeta.

Se procede a la valoración del  $\text{Zn}^{2+}$  por adición desde la bureta o microbureta de disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , M/50.

El viraje consiste en un cambio brusco del color violeta al naranja-amarillento.

Los iones alcalino térreos no interfieren hasta las altas proporciones señaladas en la Tabla correspondiente, ya que no forman complejos con el DMTAMR y al pH a que se procede es primera y prácticamente total la complejación del  $\text{Zn}^{2+}$  por el anión  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ .

En la tabla 6.4. quedan reseñadas algunas de las valoraciones realizadas.

TABLA 6.1

Determinación de Zn(II) en presencia de Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6,5.  
Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Zn(II) puesto mg	Cu(II) puesto mg	Zn(II) encontrado mg	Error rel. aprox. %
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	Cu(II)				
1/50	1/100	1/100	3,269	0,3177	3,273	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	3,269	0,6354	3,273	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	3,269	1,271	3,267	- 0,05
1/50	1/100	1/100	3,269	2,542	3,269	0,00
1/50	1/100	1/100	3,269	3,177	3,264	- 0,15
1/50	1/100	1/100	3,269	6,354	3,269	0,00
1/50	1/100	1/50	3,269	12,71	3,271	+ 0,05
1/50	1/100	1/20	3,269	15,89	3,270	+ 0,05
1/50	1/100	1/20	3,269	31,77	3,259	- 0,30

TABLA 6.2

Valoración del total de la mezcla Zn(II). + Cu(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10.  
Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Zn(II)	Cu(II)	µmoles tot.	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	Cu(II)	puesto µmoles	puesto µmoles	encontrado	aprox. %
1/50	1/100	1/100	50,00	5,00	55,13	+ 0,20
1/50	1/100	1/100	50,00	10,00	60,00	0,00
1/50	1/100	1/100	50,00	20,00	70,06	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	50,00	40,00	90,10	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	50,00	50,00	99,91	- 0,10
1/50	1/100	1/100	50,00	100,00	149,70	- 0,20
1/50	1/1000	1/100	5,00	20,00	24,89	- 0,45
1/50	1/1000	1/100	5,00	25,00	30,00	0,00
1/50	1/1000	1/100	5,00	50,00	55,10	+ 0,20

TABLA 6.3

Determinación de Zn(II) en presencia de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6.  
Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Zn(II) puesto mg	Hg(II) puesto mg	Zn(II) encontrado mg	Error rel. aprox. %
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	Hg(II)				
1/50	1/100	1/100	3,269	10,03	3,255	- 0,45
1/50	1/100	1/50	3,269	20,06	3,267	- 0,05
1/50	1/100	1/50	1,307	20,06	1,310	+ 0,25
1/50	1/100	1/50	1,307	40,12	1,308	+ 0,10
1/50	1/100	1/50	1,307	60,18	1,307	0,00
1/50	1/100	1/50	1,307	80,24	1,307	0,00
1/50	1/100	1/10	1,307	120,4	1,312	+ 0,40

TABLA 6.4

Determinación de Zn(II) en presencia de Ca(II), Sr(II) y Ba(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 6. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Zn(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	Zn(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Zn(II)	puesto mg	puesto mg	puesto mg	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/100	3,269	0,4008	0,8762	1,373	3,269	0,00
1/50	1/100	3,269	0,8016	1,752	2,747	3,257	- 0,40
1/50	1/100	3,269	2,004	4,381	6,867	3,274	+ 0,15
1/50	1/100	3,269	4,008	8,762	13,73	3,275	+ 0,20
1/50	1/100	2,615	4,008	8,762	13,73	2,606	- 0,35
1/50	1/100	1,307	4,008	4,381	6,867	1,309	+ 0,15
1/50	1/100	3,269	8,016	17,52	27,46	3,260	- 0,30
1/50	1/100	1,307	4,008	8,762	13,73	1,306	- 0,10
1/50	1/100	1,307	8,016	8,762	13,73	1,314	+ 0,50

6.2.- Determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de otros iones metálicos, con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ .

Indicadores DMTAMR ó TAMR.- Se presentan las valoraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de  $\text{Al}^{3+}$  y de aquél junto a los iones alcalino-térreos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

6.2.1.- Procedimiento para la determinación de  $\text{Cu(II)}$  en presencia de  $\text{Al(III)}$ .- La muestra de  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Al(III)}$  a valorar se coloca en un vaso de precipitados de 50-100 ml y se le añade una punta de espátula de  $\text{FNH}_4$  para complejar el aluminio presente.

A continuación, se lleva a pH 10 por adición de 0'5-1 ml de disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  y a continuación 0'5 a 1 ml de disolución metanólica de DMTAMR. Como consecuencia de ello, la disolución que era de color azul, debido al complejo amoniacal de cobre, se torna violeta-azulado.

Seguidamente se procede a efectuar la valoración por adición desde la bureta o microbureta de disolución M/50 ó M/100 de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . A medida que la volumetría progresa el color azul-violeta se va debilitando.

Al llegar al punto final, correspondiente al  $\text{Cu}^{2+}$  presente la disolución vira bruscamente a un color gris-azulado, para muestras de alto contenido en  $\text{Cu}^{2+}$  mientras que las más diluidas lo hacen a un color anaranjado.

Empleando TAMR, los cambios de color son similares a como ya quedó indicado en la valoración de  $\text{Cu(II)}$  (5.1.1.3.).

Se han efectuado determinaciones en muestras con diferentes valoraciones de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ . Los resultados numéricos obtenidos se encuentran reseñados en la tabla (6.5). Cada valor dado es media de tres determinaciones aisladas.

La desviación media aproximada del error cometido es  $\pm 0.15\%$ .

6.2.2.- Procedimiento para la determinación de  $\text{Cu(II)}$  en presencia de  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  y  $\text{Ba(II)}$ .- La muestra a valorar con los cationes indicados se coloca en un vaso de precipitados, se le añade 1 ml de disolución de DMTAMR al 0.003%; y se lleva a un pH 5 por adición de 1-2 ml de disolución reguladora acetato-sódico-ácido-acético de este valor de pH. En estas condiciones la

disolución debe tomar un color violeta, indicativo de la formación de los correspondientes complejos  $\text{Cu}^{2+}$ -DMTAMR ó  $\text{Cu}^{2+}$ -TAMR, cuando se utilice este último colorante.

Se procede a continuación a efectuar la volumetría por adición desde la bureta o microbureta de la disolución M/50 ó M/100 de  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ .

En el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de cobre presente el conjunto agitado vira a un color verdoso-azulado. Este viraje es más lento en las muestras con gran contenido en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

Se han realizado valoraciones con muestras de diferente contenido en Cu(II) y alcalino-térreos. Los resultados numéricos de estas se encuentran reflejados en la Tabla (6.6). Cada valor es media de tres determinaciones aisladas.

La desviación media aproximada del error relativo que se comete es de  $\pm 0.15\%$ .

TABLA 6.5

Determinación de Cu(II) en presencia de Al(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 10.  
Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Cu(II) puesto mg	Al(III) puesto mg	Cu(II) encontrado mg	Error rel. aprox. %
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Cu(II)	Al(III)				
1/50	1/100	1/100	3,177	0,2698	3,180	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	3,177	0,5396	3,173	- 0,15
1/50	1/100	1/100	3,177	1,079	3,177	0,00
1/50	1/100	1/100	3,177	1,349	3,183	+ 0,20
1/50	1/100	1/100	3,177	2,698	3,175	- 0,05
1/100	1/100	1/10	1,271	2,698	1,268	- 0,25
1/100	1/100	1/10	1,271	5,396	1,271	0,00
1/100	1/100	1/10	1,271	10,792	1,274	+ 0,25
1/100	1/100	1/10	1,271	13,49	1,275	+ 0,30
1/100	1/100	1/10	1,271	16,19	1,273	+ 0,15

TABLA 6.6

Determinación de Cu(II) en presencia de Ca(II), Sr(II) y Ba(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Cu(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	Cu(II)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Cu(II)	puesto mg	puesto mg	puesto mg	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/100	6,354	0,4008	0,8762	1,373	6,353	- 0,05
1/50	1/100	6,354	2,004	4,381	6,867	6,354	0,00
1/50	1/100	3,177	0,4008	0,8762	1,373	3,167	- 0,30
1/50	1/100	3,177	0,8016	1,752	2,746	3,179	+ 0,05
1/50	1/100	3,177	2,004	4,381	6,867	3,177	0,00
1/50	1/100	3,177	4,008	8,762	13,73	3,170	- 0,20
1/50	1/100	3,177	8,016	17,52	27,47	3,188	+ 0,35
1/100	1/100	1,271	4,008	8,762	13,73	1,273	+ 0,15
1/100	1/100	1,271	8,016	17,52	27,47	1,268	- 0,25

6.3.- Determinación de Bi(III) en presencia de otros iones metálicos.- Se han efectuado las valoraciones de Bi(II) en presencia de Al(III) y de Bi(III) junto a los iones alcalinos.

6.3.1.- Procedimiento para la determinación de Bi(III) en presencia de Ca(II), Sr(II) y Ba(II).- La muestra a valorar constituida por bismuto y uno de los iones alcalino-térreos ó  $\text{Bi}^{3+}$  en presencia simultánea de los tres se coloca en un vaso de precipitados de 100-150 ml y se lleva a un pH 2'5 por adición de una disolución saturada de glicocola. Se le añade a continuación 1 ml de DMTAMR al 0'003%. Las muestras así preparadas toman un color rosa-violáceo debido a la formación del correspondiente complejo Bi(III)-DMTAMR.

Seguidamente se efectúa la determinación por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/50. Durante toda la valoración el color violáceo del complejo permanece invariable. Al llegar al punto final el conjunto agitado cambia bruscamente a un color amarillo brillante, color de la forma del indicador libre a este pH, ( $\text{RH}_2$ ).

Cuando se emplea TAMR como indicador metalocrómico los cambios de color son similares al que acabamos de describir con el DMTAMR.

Se han efectuado determinaciones de Bi(III) con diferentes relaciones Bi(III)/alcalino-térreos. Los resultados numéricos de éstas se encuentran agrupados en las Tablas (6.7 y 6.8). Las desviaciones medias aproximadas de los errores relativos cometidos son  $\pm 0'10\%$  y  $\pm 0'15\%$  respectivamente.

6.3.2.- Procedimiento para la valoración de Bi(III) en presencia de Al(III).- Las muestras de Bi(III) con relaciones molares variables de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se colocan en un vaso de precipitados de 50-100 ml y se le añade 1-2 ml de disolución saturada de glicocola para llevarlas a pH 2'5.

Seguidamente se adicionan de 1-2 ml de disolución de DMTAMR. De esta forma el conjunto toma una coloración violeta (o rosa violáceo cuando se emplea el TAMR), propia del complejo formado bismuto-indicador al pH de trabajo.

Se procede, a efectuar la volumetría del  $\text{Bi}^{+3}$  por adición desde la bureta o microbureta de la disolución de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  M/50.

Al llegar al punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de Bi(III) presente, el conjunto, en agitación, vira a un color amarillo.

Los resultados numéricos de estas experiencias se encuentran agrupados en la Tabla 6.9. La desviación media del error relativo cometido es de  $\pm 0.20\%$ .

---

Se han ensayado por procedimientos similares, utilizando estos indicadores metalocrómicos y distintos agentes complejantes auxiliares las valoraciones de:  $\text{Bi}^{3+}$  en presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  ó  $\text{Mn}^{2+}$ ; de  $\text{Cd}^{2+}$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  ó de  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  ó de  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  junto a  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , no habiéndose conseguido hasta ahora resultados satisfactorios analíticamente en ningún caso.

En la actualidad se ensayan modificaciones a estos procedimientos así como a otras posibles mezclas de iones metálicos.

TABLA 6.7

Valoración de Bi(III) en presencia de Ca(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2,5.  
Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Bi(III) puesto mg	Ca(II) puesto mg	Bi(III) encontrado mg	Error rel. aprox. %
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Bi(III)	Ca(II)				
1/50	1/100	1/100	10,45	2,004	10,48	+ 0,30
1/50	1/100	1/100	10,45	4,008	10,46	+ 0,10
1/50	1/100	1/50	10,45	8,016	10,44	- 0,10
1/50	1/100	1/10	10,45	20,04	10,45	0,00
1/50	1/100	1/10	10,45	40,08	10,46	+ 0,10
1/50	1/100	1/10	10,45	80,16	10,45	0,00
1/50	1/100	1/10	10,45	100,2	10,43	- 0,20
1/50	1/100	1/100	10,45	0,8016	10,45	0,00
1/50	1/100	1/100	10,45	1,603	10,46	+ 0,10

TABLA 6.8

Determinación de Bi(III) en presencia de Ca(II), Sr(II) y Ba(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2,5. Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del		Bi(III)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	Bi(III)	Error rel.
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Bi(III)	puesto mg	puesto mg	puesto mg.	puesto mg	encontrado mg	aprox. %
1/50	1/100	10,45	0,8016	1,752	2,747	10,45	0,00
1/50	1/100	10,45	1,603	3,505	5,494	10,44	- 0,10
1/50	1/100	10,45	2,004	4,381	6,867	10,44	- 0,10
1/50	1/100	10,45	4,008	8,762	13,73	10,48	+ 0,30
1/50	1/100	10,45	8,016	17,52	27,46	10,44	- 0,10
1/50	1/100	10,45	16,03	35,05	54,94	10,45	0,00
1/50	1/100	10,45	20,04	43,81	68,67	10,47	+ 0,20
1/50	1/100	10,45	40,08	87,62	137,34	10,43	- 0,20

TABLA 6.9

Valoración de Bi(III) en presencia de Al(III) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> a pH 2,5.

Indicador 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil resorcinol (DMTAMR).

Molaridad del			Bi(III) puesto mg	Al(III) puesto mg	Bi(III) encontrado mg	Error rel. aprox. %
ADCT-H <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	Bi(III)	Al(III)				
1/50	1/100	1/100	10,45	0,2698	10,43	- 0,20
1/50	1/100	1/100	10,45	0,5396	10,45	0,00
1/50	1/100	1/100	10,45	1,079	10,46	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	10,45	1,349	10,46	+ 0,10
1/50	1/100	1/100	10,45	2,698	10,41	- 0,40
1/50	1/100	1/100	10,45	5,396	10,43	- 0,20
1/50	1/100	1/10	10,45	10,79	10,44	- 0,10
1/50	1/100	1/10	10,45	13,49	10,49	+ 0,40

## 6.4.- PARTE EXPERIMENTAL GENERAL

6.4.1.- Aparatos y reactivos utilizados.-Aparatos utilizados.-

Son los descritos en el apartado 5.9 del capítulo anterior.

Reactivos utilizados.-Disoluciones de Cu(II) M/20, M/100 y M/1.000.-

Se han preparado y valorado como que de do indicado en el apartado 5.9.

Disoluciones de Zn(II) M/50, M/100 y M/1.000.-

Preparadas y valoradas según se ha descrito en el apartado 5.9.

Disoluciones de Bi(III) M/50, M/100 y M/1.000.-

Su preparación y valoración ya ha sido descrita en el apartado 5.9.

Disoluciones de Pb(II) M/50, M/100 y M/1.000.-

Descritas en el apartado 5.9.

Disoluciones de Ca(II) M/10 y M/100.-

La disolución M/10 se prepara por pesada directa de 8'20 grs. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ , que se disuelven en agua y se llevan a 500 ml en matraz aforado. La disolución M/100 se obtiene por dilución conveniente y exacta de la M/10.

Disoluciones de Ba(II) M/10 y M/100.-

La disolución M/10 se obtiene por pesada de 13'07 grs de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ , que una vez disuelta en agua se llevan a 500 ml en matraz aforado. La disolución M/100 se preparó por dilución de la M/10.

Disoluciones de Sr(II) M/10 y M/100.-

Se prepara la disolución M/10 por pesada de 10'58 grs de  $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ , que se disuelven en agua y se llevan a 500 ml en matraz aforado. La disolución M/100 se obtiene por dilución conveniente y exacta de la M/10.

Disoluciones de Al(III) M/10 y M/100.

Se prepara la M/10 por pesada de 18'75 grs de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  disueltas en agua y llevándose a 500 ml en matraz aforado. Por dilución conveniente de ésta se preparó la disolución M/100.

Disoluciones de 1-2, diaminociclohexa-  
no N, N, N', N', tetracetato dihidrógeno disódico. M/10.  
M/50 y M/100.-

Su preparación ya ha sido descrita en  
el apartado 5.9.

Disoluciones de Hg(II) M/10, M/50 y  
M/100.-

Preparadas y valoradas, según, se ha  
indicado en el apartado 5.9.

Disolución de 4-(4'5-dimetil-2-tiazo-  
lilazo)-2-metil-resorcinol al 0'003% (p-v) en metanol.

Su preparación ya ha sido descrita en  
el apartado 5.9.

Disolución de 4-(2-tiazolilazo)-2-me-  
til-resorcinol al 0'003% (p-v) metanol.-

Preparada según se ha descrito en el  
apartado 5.9.

Disolución reguladora acetato sódico-  
ácido acético pH 5.-

Disolución reguladora  $\text{NO}_3\text{NH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$   
pH = 10.-

Disolución saturada de ácido amino-acé-  
tico (Glicocola).-

Fluoruro amónico sólido.- Reactivo ana-  
lítico puro.

Acido ascórbico sólido.- Reactivo ana-  
lítico puro.

Tiosulfato sódico sólido.- Reactivo ana-  
lítico puro.

Disolución reguladora de hexametilén-  
tetramina-NO<sub>3</sub>H de pH 6'5.-

Se prepara una disolución de hexameti-  
lén-tetramina en agua al 20% y se van añadiendo gotas de  
NO<sub>3</sub>H, primero concentrado y luego diluido, hasta obte-  
ner potenciométricamente el pH deseado.

CONCLUSIONES.

1.- Se estudia la reaccionabilidad frente a los diferentes iones metálicos del producto sintetizado en el Departamento 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol. Se deduce que el DMTAMR es un reactivo muy sensible pero que carece de selectividad, ya que produce reacciones coloreadas con la mayor parte de los cationes.

Con el fin de aumentar su selectividad se ensayaron las reacciones en presencia de complejante 1-2 diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico. En su presencia y a pH adecuados, solo producen reacciones coloreadas, con el DMTAMR, los iones Ni(II), Co(II), Pd(II), V(V), Os(IV), In(III), Tl(I), Ag(I), La(III), Rh(III) y U(VI).

2.- Se comprueba la reactividad del 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol, también preparado en el Departamento, frente a los iones metálicos. Se observa que presenta un comportamiento cualitativo similar al del DMTAMR. En presencia de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  y medio conveniente solo reaccionan con el TAMR los iones V(V), Fe(II), Pd(II), Co(II), V(IV), U(VI).

- 3.- Se aporta el estudio cualitativo del 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol, también sintetizado en el Departamento, frente a los diferentes cationes. Presenta un comportamiento cualitativo muy parecido al DMTAMR y TAMR si bien, en general, sus reacciones son algo menos sensibles. En presencia de  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  únicamente producen reacciones coloreadas con el BTAMR los iones  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Rh(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{V(IV)}$  y  $\text{V(V)}$ .
- 4.- Con el fin de aplicar el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como reactivo fotométrico para  $\text{U(VI)}$  se estudian las características analíticas de los complejos  $\text{U(VI)-DMTAMR}$ . Se aportan espectros de absorción verificados para diferentes relaciones molares uranio/colorante y distintos valores de pH. Aparece una especie con máximo de absorción a 530 nm y una banda de gran absortividad entre 510 a 570 nm. La zona óptima de pH, para su formación, esta comprendida entre 7 y 9.
- 5.- Se determina la composición de los complejos  $\text{U(VI)-DMTAMR}$  por los métodos convencionales de Vosburg-Cooper, Yoe-Jones y relación de pendientes. En todas las condiciones experimentales ensayadas la es

tequimetría encontrada es la 1:1.

- 6.- Mediante estudios y cálculos numéricos sobre las curvas absorbancia-pH, verificadas para varias relaciones molares  $\text{UO}_2^{2+}/\text{DMTAMR}$  y medidas a diferentes longitudes de onda, se demuestra que el DMTAMR forma con el U(VI) dos tipos de complejos, una especie protonada  $\text{UO}_2\text{RH}^+$  y una especie neutra  $\text{UO}_2\text{-R}$ ; la primera predominante a valores de  $\text{pH} \leq 4,0$  y la segunda a  $\text{pH} > 6$ . Esta es por sus excelentes características fotométricas y gran estabilidad; la especie seleccionada para la determinación de U(VI).
- 7.- Se determinan, por diferentes procedimientos de cálculos, los valores de las constantes de formación de los dos complejos que forma el U(VI) con el DMTAMR. Sus valores medios son  $K_{\text{UO}_2\text{RH}^+} = 0,063$  y  $K_{\text{UO}_2\text{R}} = 10^{10,51}$ .
- 8.- Se describe la técnica recomendada para la nueva determinación espectrofotométrica de U(VI) con DMTAMR. Como se justifica, las absorciometrías se realizan a pH 7,5 - 7,8. La ley de Beer se cumple entre 1,0 y 6,0 p.p.m. de U(VI), a 570 nm. La absorptividad molar del complejo es 26.500 l.  $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . La zona de mínimo error está compren

dida entre 1,0 y 5,7 p.p.m. El método es reproducible con un error de  $\pm 0,48\%$

- 9.- Se han estudiado las interferencias de cationes y aniones frecuentes, en la determinación espectrofotométrica de U(VI) con DMTAMR. Interfieren muchos iones metálicos que al pH 7,5 producen reacciones coloreadas con DMTAMR. De los aniones deben estar ausentes  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  entre otros.
- 10.- Se consigue eliminar la mayor parte de las interferencias metálicas con el empleo de una mezcla constituida por los complejantes auxiliares 1-2-diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico, saliciliato sódico y fluoruro sódico. En estas condiciones el método propuesto resulta altamente selectivo para U(VI), sin pérdida apreciable de sensibilidad.
- 11.- Se propone un nuevo procedimiento volumétrico para la valoración de uranio, con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  y el empleo del DMTAMR ó naranja de xilenol como indicadores metalocrómicos. Se basa en la reducción con ácido ascórbico, del complejo ADCT-U(VI) al correspondiente de U(IV) seguido de una quelometría por retroceso con disoluciones estandar de

$Zn^{2+}$  ó  $Pb^{2+}$ .

- 12.- Se inician estudios cinéticos sobre el proceso de desplazamiento del quelato  $Cu(II)$ -DMTAMR por el anión 1,2-diaminociclohexanotetraacetato. Reacción de intercambio de ligandos multidentados que se produce en las proximidades del punto final de las valoraciones quelométricas de  $Cu(II)$  con  $ADCT-H_2-Na_2$  cuando se utiliza el DMTAMR como indicador metalocrómico.
- 13.- En las condiciones experimentales ensayadas la reacción de desplazamiento por el ADCT del  $Cu$ -DMTAMR es de primer orden respecto a la concentración de  $Cu$ -DMTAMR. La constante condicional de velocidad es directamente proporcional a las concentraciones de  $ADCT-H_2-Na_2$  y iones hidrógeno e inversamente proporcional a la de tiazolilazo colorante. Se apoya con datos bibliográficos el posible mecanismo de la reacción de sustitución.
- 14.- Se introducen los colorantes 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol; 4-(2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol y 4-(2-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol como indicadores metalocrómicos para valoraciones directas de iones metálicos con el complejante 1-2-diaminociclohexanotetraacetato di

hidrógeno disódico.

En todos los casos estudiados cuando se utiliza el DMTAMR se efectúan estudios previos que incluyen curvas de absorción, y curvas fotométricas, verificadas a distintos pH, con el fin de seleccionar las condiciones experimentales idóneas para las quelometrías.

15.- Se aplica el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como indicador metalocrómico para la valoración directa del  $\text{Cu}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . Las quelometrías pueden realizarse tanto en medios debilmente ácidos, pH 5, como en presencia de amoniaco, pH 9. En todos los medios se producen virajes muy claros y precisos, si bien recomendamos el margen ácido. Los límites de concentración en  $\text{Cu}^{2+}$  se sitúan entre M/50 a M/1000, con errores no superiores a  $\pm 0,30$  %. Los colorantes TAMR y BTAMR se comportan de forma similar al DMTAMR..

16.- Se emplean los colorantes DMTAMR, TAMR y BTAMR como indicadores visuales excelentes para determinaciones con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  de  $\text{Zn}^{2+}$  desde pH 6,5 a 10. Las quelometrías resultan muy exactas y precisas entre los límites de concentración M/50 a M/1000. Procediendo en medio amoniacal, pH 10,

resulta factible valorar por el mismo procedimiento y a diluciones similares el ión Cd (II).

- 17.- Las determinaciones de Pb(II) y de Hg(II) con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> empleando como indicadores metalo - crómicos los colorantes DMTAMR, TAMR ó BTAMR resultan muy exactas y precisas por originarse virajes muy perceptibles. Se realizan a pH 6,5 utilizando una disolución reguladora urotropina-nítrico.

Los límites de concentración en Pb(II) ó Hg(II) se sitúan entre M/50 a M/1.000. Los errores caen siempre muy por debajo de los tolerados en análisis volumétrico.

- 18.- En medio ácido pH 2, es posible emplear los tres colorantes citados como indicadores visuales para valoraciones de Bi<sup>3+</sup> con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>. Los errores son siempre inferiores a  $\pm 0,30$  % para los límites de dilución M/50 a M/1.000.

- 19.- Para valoraciones de Mn<sup>2+</sup> con ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> sólo son útiles los tiazolilazocolorantes DMTAMR y TAMR. Se aportan las condiciones óptimas para realizar las quelometrías y concentraciones en Mn<sup>2+</sup> y ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> que deben utilizarse. Los errores cometidos son siempre inferiores a  $\pm 0,50$  %.

20.- De los tres colorantes que venimos estudiando unicamente el TAMR resulta útil para la valoración de  $\text{Ni}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . Las quelomettrías se realizan en medio debilmente ácido con excelentes viraj es para concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  M/100 a M/1000. Los errores son siempre inferiores a los permisibles en Análisis Volumétrico.

21.- Los colorantes DMTAMR ó TAMR pueden utilizarse como indicadores metalocrómicos para valoraciones de la mezcla  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ . La determinación de  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  se consigue en muestra aparte utilizando el anión tiosulfato como complejante auxiliar para el  $\text{Cu}^{2+}$ , en condiciones experimentales adecuadas.

22.- El empleo del  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$  como reactivo volumétrico resulta excelente para las determinaciones de  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , cuando se utilizan DMTAMR ó TAMR como indicadores metalocrómicos. Las valoraciones se realizan a pH 6.

En presencia de  $\text{I}^-$  en exceso y en medio debilmente ácido son posibles las valoraciones quelométricas de  $\text{Zn}^{2+}$  en presencia de grandes cantidades de  $\text{Hg}^{2+}$ .

23.- Procediendo a pH 5 y con el empleo de DMTAMR ó TAMR como indicadores visuales son posibles las determinaciones, con  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de grandes cantidades de los iones alcalinotérreos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ . Utilizando  $\text{F}^-$ , como enmascarante auxiliar, y a pH 10 se han conseguido también las quelometrías de  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de  $\text{Al}^{3+}$ . Se aportan los procedimientos recomendados y relaciones molares  $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  permisibles.

24.- Debido a que el  $\text{Bi}^{3+}$  forma quelatos coloreados con DMTAMR y TAMR en medios bastantes ácidos, pH 2, y a la alta constante de formación del  $\text{ADCT-Bi}^{1-}$  son posibles las valoraciones quelométricas, con  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ , de  $\text{Bi}^{3+}$  en presencia de diversos iones metálicos, utilizando como indicadores metalocrómicos el DMTAMR y TAMR. Se presentan las valoraciones de  $\text{Bi}^{3+}$  en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ .

## BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- KAWASE, A.: Bunseki Kagaku, 13, 609 (1964); Chem. Abstr, 61, 11325 d (1964).
- 2.- HNILICKOVA, M.L. y SOMMER, L.: Talanta, 16, 681 (1969).
- 3.- MINCZEWSKI, J. y KASIURA, K.: Chem. Anal. (Warsaw), 10, 21 (1965); Chem. Abstr, 63, 17109g (1965).
- 4.- KASIURA, K.: Chem. Anal. 12, 401 (1967).
- 5.- MINCZEWSKI, J. y KASIURA, K.: Chem. Anal. 10, 719 (1965).
- 6.- SCHWARZENBACH, G. y ACKERMAN H.: Helv. Chim. Acta, 32, 1682 (1949).
- 7.- SCHWARZENBACH, G., Gut, R. y ANDEREGG, G.: Helv. Chim. Acta, 37, 937 (1954).
- 8.- KROLL, H. y GORDON, H.: Ann N. Y Acad. Sci., 88, 341 (1960).
- 9.- SUDMEIER, J. L. y REILLEY, C.N.: Anal. Chem., 59, 596 (1955).
- 10.- BJERRUM, J., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L. G.: "Stability Constants", Chem. Soc. nº 6. (1957).

- 11.- HOLLECK, L. y LIEBOLD, G.: Naturwissenschaften,  
22, 582 (1957).
- 12.- KROLL, H. y GORDON, H.: Federation, Proc, 20, 51  
(1961).
- 13.- BOND, J. y JONES, I.: Trans. Faraday Soc.:  
55, 1310(1959).
- 14.- HOLLECK, L. y ECKARDT, D.: Z. Naturforsch,  
9a, 347; 9b, 274 (1954).
- 15.- PRIBIL, R.: Collec. Czech. Chem. Com., 20, 162  
(1955).
- 16.- SIR, Z. y PRIBIL, R.: Coll. Czech. Chem. Com.,  
20, 871 (1955).
- 17.- GOETZ, C.A. y DEBRECHT, F.H.: Anal. Chem.,  
27, 1972 (1955).
- 18.- PRIBIL, R. y VESELEY, V.: Talanta, 9, 23 (1963)
- 19.- PRIBIL, R. y ROUBAL, Z. y SVATEK, E.: Coll.  
Czech. Chem. Com., 18, 43 (1953).
- 20.- ECKARD, D. y HOLLECK, L.: Z. Elektrochem,  
59, 202 (1955).
- 21.- MATYSKA, B., DOLEZAL, J. y ROUBALOVA, D.: Chem.  
Listy, 49, 1012.
- 22.- MOELLER, T. y HORWITZ, E.P.: J. Inorg. Nuclear

Chem, 12, 49 (1959).

- 23.- BOGUCKI, R.F. y MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4170 (1958).
- 24.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 443, (1958); Chem. Abstr. 53, III 45 (1959).
- 25.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 445, (1958).
- 26.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 448 (1958).
- 27.- KANENIWA, N., YOSHIZAWA, F. y HOMMA, Y.: Kanaza wa Daigaku Yakugakubu Kenkyn Nempo, 10, 48 (1960).
- 28.- KANENIWA, N., YOSHIZAWA, F. y HOMMA, Y.: Kanaza wa Daigaku Yakugakubu Kenkyn Nempo, 10, 52 (1960).
- 29.- JENSEN, B.S.: Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
- 30.- JENSEN, B.S.: Dansk Kemi, 44, 35 (1963).
- 31.- ANDERSON, R.G. y NICKLESS, G.: The Analyst, 92, 1093 (1967).
- 32.- KAWASE, A.: Bunseki Kagaku Japan Analyst, 11,

- 621 (1962); Chem. Abstr. 57, 7878 d (1962).
- 33.- KAWASE, A.: Bunseki Kagaku Japan Analyst, 11, 628 (1962).
- 34.- NAKAGAWA, G. y WADA, H.: J. Chem. Soc. Japan, 85, 202 (1965).
- 35.- HUNG SHUI-CHIEF y JEN, Hung-Te.: Acta Chim. Sinica, 31, 91 (1965); Chem. Abstr. 62, 15421 b (1965).
- 36.- WADA, H. y NAKAGAWA, G.: Bunseki Kagaku, 14, 28 (1965); Chem. Abstr. 62, 12419 c (1965)
- 37.- KAWASE, A.: Bunseki Kagaku, 12, 817 (1963); Chem. Abstr. 60, 6208 f (1964).
- 38.- POLLARD, F.H., NICKLESS, G. y JENKINS, H.: "Proceedings of the International Symposium on Analytical Chemistry". Edt. West, P. W., Macdonald, A.M.G. y West, F.S. Birmingham University, 1962, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, New York y London 1963, pag. 10.
- 39.- GONZALEZ DIAZ, V.: Tesis Doctoral, Univ. La Laguna (1973).
- 40.- ASIN CABRERA, I.: Tesina Licenciatura, Univ. La Laguna (1973).

- 41.- GONZALEZ DIAZ, V., SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GARCIA MONTELONGO, F.: Quím. Anal. 28, 211 - 216 (1974).
- 42.- GONZALEZ DIAZ, V. y SANCHEZ-PEDREÑO, C.: Quim. Anal. 29, 11 - 16 (1975).
- 43.- SANCHEZ-PEDREÑO, C., GARCIA MONTELONGO, F. y GONZALEZ DIAZ, V.: Anal. Real. Soc. Esp. Fis y Quim. 71, 79 - 84 (1975).
- 44.- SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GONZALEZ DIAZ, V.: Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. 71, 158 - 163 (1975).
- 45.- SOMMER, L. y IVANOV, V. M.: Talanta, 14, 171 (1967).
- 46.- SOMMER, L., KUCEROVA, J., PROCHAZKOVA, H. y HNILICKOVA, M.: Publi. Fac. Sci. Univ. Bruo, 464, 249 (1965).
- 47.- HNILICKOVA, M.: Chem. Abstr, V., 109.601 (1967).
- 48.- VOSBURG, N.C. y COOPER, G.R.: J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- 49.- YOE, J.H. y JONES, A.L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 211 (1944).

- 50.- HARVEY, A.E. y MANNING, D.L.: J. Am. Chem. Soc.,  
72, 4488 (1950).
- 51.- JOB, P.: Ann. de Chimie, 9, 113 (1928)
- 52.- SANDELL, E.B. "Colorimetric Determination of  
Traces of Metals". Interscience Publi  
shers, London. (1959).
- 53.- RINGBOM, A.: Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939).
- 54.- FLORENCE, T.M. y FARRAR, Y.: Anal. Chem. 35,  
1613 (1963).
- 55.- BIERDERMAN, G.: Arkiv Kemi, 9, 277(1956).
- 56.- BYDALEK, T.J. y MARGERUM, D.W.: J. Am. Chem. Soc.  
83, 4326 (1961).
- 57.- MARGERUM, D.W. y BYDALEK, T. J.: Inorg. Chem.,  
1, 852 (1962).
- 58.- BYDALEK, T.J y MARGERUM, D.W.: Inorg. Chem.,  
2, 678 (1963).
- 59.- RORABACHER, D.B. y MARGERUM, D.W.: Inorg. Chem.  
3, 382 (1964).
- 60.- MARGERUM, D.W. y BYDALEK, T.J.: Inorg. Chem.  
2, 683, (1963).
- 61.- MARGERUM, D.W., Jones, D.L. y ROSEN, H.M.: J. Am.  
Chem. Soc. 87, 4463 (1965).

- 62.- JANES, D.L. y MARGERUM: Inorg. Chem. 5, 1135  
(1966).
- 63.- MARGERUM, D.W., MENARDI, P.J. y JANES D.L.: Inorg.  
Chem. 6, 283 (1967).
- 64.- CARR, J.D., LIBBY, R.A. y MARGERUM, D.W.: Inorg.  
Chem., 6, 1083 (1967).
- 65.- BOSNICH, B. DWYER, F.P y SARGESON A.M.: Nature  
186, 966 (1962).
- 66.- ROGERS, D.W., AIKENS, D.A. y REILLEY, C.N.: J.  
Phys. Chem. 66, 1582 (1962).
- 67.- LIBBY, R.A. y MARGERUM, D.W.: Biochemistry, 4,  
619 (1965).
- 68.- YATSSIMIRKII, K.B., HAL'KOVA, T.V. y BUDARIN, L.  
I.: "Proceedings of the Xth Internatio  
nal. Conference on Coordination Chemis  
try", 290 (1960).
- 69.- TANAKA, M., FUNAHASHI, S. y SHIRAI, K.: Inorg.  
Chem. 7, 575 (1968).
- 70.- FUNAHASHI, S. y TANAKA H.: Inorg. Chem, 8, 2159  
(1969).
- 71.- FUNAHASSHI S., YAMADA S. y TANAKA H.: Inorg.  
Chem, 10, 257 (1971).

- 72.- FUNAHASSHI, S. y TANAKA, M.: Inorg. Chem., 9,  
2092 (1970).
- 73.- SCHWARZENBACH, G., FLASCHKA, H. "Complexometric  
Titrations". Methuen, London (1969).
- 74.- KORBL, J. y PRIBIL, R.: Coll. Czech. Chem. Com  
mun, 22, 1122 (1957).
- 75.- PFEIFFER, P.: Ber, 44, 2653, (1.911); Ann, 398,  
137 (1.913).
- 76.- PFEIFFER, P. y SAVRE, S.: Ber, 74, 935 (1941).
- 77.- BAMBERGER, O.: Ber, 33, 1951 (1900).
- 78.- BAMBERGER, O.: Ber, 33, 3188 (1.900).
- 79.- DREW, H.D.K. y LANDSQUIST, J.K.: J. Chem. Soc.  
292 (1938).
- 80.- DREW, H.D.K. y FAIRBAIRN, R.H.: J. Chem Soc.,  
823 (1939).
- 81.- MORGAN, G.T. y MAIN SMITH, J.D.: J. Chem. Soc.  
125, 1731 (1924).
- 82.- MEITES, L.: HANDBOOK OF ANALYTICAL CHEMISTRY,  
Mac Graw-Hill, London (1963).
- 83.- TALLO GONZALEZ, C.: Tesina Univ. La Laguna (1974).
- 84.- BIEDERMAM, W. y SCHWARZENBACH, G.: Chinúa (Switz),  
2, 1(1948).

85.- KORBL, J. y PRIBIL, R.: Chem. Analyst, 45, 102 (1956); 46, 28 (1957).

86.- FLASCHKA, H.A.: EDTA titrations, 2<sup>o</sup> Ed., Pergamon Press, London (1964), pág. 85.

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. D. Fernando Lema Jimenez (Presidente), Dr. D. Juan Lancha Gomez, Dr. D. Antonio Gonzalez Gonzalez, Dr. D. Agustin Alvarez Medina y D.º enuncion Sanchez-Pedreira (Secretario) mereciendo la calificación de Subsistente con Lander

La Laguna, 26 de Junio de 1975

