

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

Fecha 14-7-77

ENTRADA NUM. 2925

R. 20849

COMPLEJONAS DE LA ANTRAPURPURINA Y DE LA QUINIZARINA

APLICACIONES ANALITICAS INORGANICAS

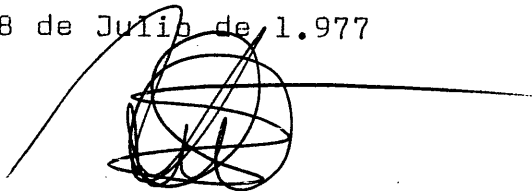
por

José Luis Vilchez Quero

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	615053696
N.º Copia	11699231

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

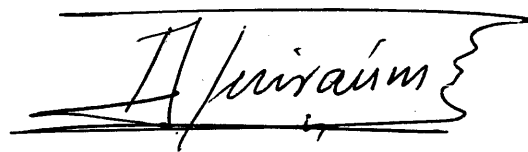
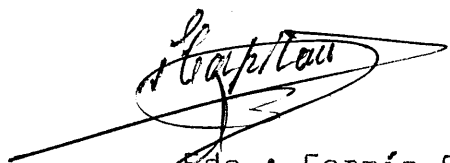
Granada, 8 de Julio de 1.977



Fdo.: José Luis Vilchez Quero, Licenciado en -
Ciencias, Sección de Químicas:

VISADO: En Granada a 8 de Julio de 1.977

Directores de la Tesis Doctoral.



Fdo.: Fermín Capitán Garcia, Catedrático Direc-
tor del Departamento de Química Analítica de la Fa-
cultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y -
Alfonso Guiraúm Pérez, Profesor Adjunto del mismo De-
partamento.

U N I V E R S I D A D D E G R A N A D A

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

T E S I S D O C T O R A L

COMPLEJONAS DE LA ANTRAPURPURINA Y DE LA QUINIZARINA

APLICACIONES ANALITICAS INORGANICAS

JOSE LLIS VILCHEZ QUERO

GRANADA 1.977

... el Pío, ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

... de ...

A mis padres

He de expresar mi mejor y más sincero agradecimiento al Prof. Dr. Fermín Capitán Garcia por la enseñanza, dirección y constante estímulo que de él, - en todo momento, he recibido.

Al Dr. Guiraúm Pérez por su constante dedicación, eficaz consejo e incondicional apoyo.

Al Dr. Salinas por sus muy valiosas sugerencias.

A los Dres. Arenas y Alonso por su colaboración en el capítulo de Polarografía.

A mi amigo Luis Fermín Capitán Vallvey por la ayuda prestada, así como a todos mis compañeros de Departamento que de una u otra forma han contribuido a la realización de éste trabajo.

Introducción, antecedentes y fundamentos

El sistema de control interno

1.1.1. El sistema de control interno

1.1.2. El sistema de control interno

1.1.3. El sistema de control interno

1.1.4. El sistema de control interno

1.1.5. El sistema de control interno

1.1.6. El sistema de control interno

1.1.7. El sistema de control interno

1.1.8. El sistema de control interno

1.1.9. El sistema de control interno

1.1.10. El sistema de control interno

1.1.11. El sistema de control interno

1.1.12. El sistema de control interno

1.1.13. El sistema de control interno

1.1.14. El sistema de control interno

1.1.15. El sistema de control interno

1.1.16. El sistema de control interno

1.1.17. El sistema de control interno

1.1.18. El sistema de control interno

INDICE

INDICE

	<u>Pag.</u>
Objeto de la Tesis	13
Introducción	17

Capítulo 1

Obtención, identificación y propiedades de la antrapurpurincomplexona

Síntesis	57
Análisis Elemental	59
Punto de Fusión	59
Espectro infrarrojo	59
Análisis Térmico de la Antrapurpurincomple xona y anhidra y dihidratada.....	61
Espectro de resonancia magnética nuclear..	66
Espectro de masas	71
Solubilidad	73
Espectro de Absorción en función del pH...	76

Capítulo 2

Estudio Polarográfico de la antrapurpurin- complexona

Calibrado del capilar	90
Estudio de la reacción de reducción de la Antrapurpurincomplexona en el electrodo de gotas de mercurio	100
Influencia de la altura de la columna de - mercurio sobre la corriente límite.....	100
Influencia de la temperatura sobre la co-- rriente de difusión	106

Influencia del pH sobre el potencial de semi-onda	113
Estudio de la influencia de la concentración de reactivo	121
Cálculo de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión.....	126
Determinación del número de electrones n intercambiados en el proceso de electrodo....	127

Capítulo 3

Determinación de los pK de la antrapurpurin complexona

Métodos Potenciométricos

Método de BJERRUM.....	139
Método de IRVING Y ROSSOTTI.....	144
Método de MAKOTO OTOMO.....	152

Métodos Espectrofotométricos

Método de PEASE Y WILLIAMS.....	163
Discusión de los resultados.....	167
Fracciones iónicas.....	172

Capítulo 4

Reaccionabilidad cualitativa de la antrapurpurincomplexona frente a iones inorgánicos.

Estudio comparativo de la reaccionabilidad cualitativa de la antrapurpurina y la antrapurpurincomplexona frente a iones inorgánicos.....	194
--	-----

Capítulo 5

<u>Estudio espectrofotométrico de los complejos</u>	
<u>antrapurpurincomplexona-Co(II)</u>	
Espectros de absorción del complejo en función del pH	200
Estudio del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II) a pH = 4,6	210
Estabilidad	212
<u>Determinación de la estequiometría del complejo</u>	
Método de YOE Y JONES	214
Método de JOB	217
Método de HARVEY Y MANNING	220
<u>Determinación espectrofotométrica de Co(II)</u>	
<u>mediante antrapurpurincomplexona</u>	
Influencia del exceso de reactivo	224
Influencia del orden de adición	226
Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.....	227
Método	231
Reproducibilidad	231
Zona de mínimo error	234
<u>Valoraciones fotométricas de Co(II) con antrapurpurincomplexona</u>	
.....	236
<u>Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II)</u>	
Método de MEITES	243
Método de HOLME Y LANGMHYR	245
Método de ROSE Y DRAGO	250

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo antrapurpurin complexona-Co(II)

Método de BJERRUM 254

Capítulo 6

Estudio de los productos resultantes de la reacción antrapurpurin complexona-Cu(II)

Estudio del compuesto sólido antrapurpurin complexona-Cu(II) 268

Síntesis 268

Análisis elemental 268

Análisis térmico 268

Espectro infrarrojo 271

Espectro ultravioleta y visible del complejo en N,N dimetilformamida 273

Determinación del tipo de electrolito por medidas de conductividad 276

Determinación del producto iónico por medidas de conductividad 276

Estudio espectrofotométrico de los complejos solubles antrapurpurin complexona-Cu(II)

Espectros de absorción en función del pH.... 286

Estudio espectrofotométrico del complejo a
pH = 4,6 293

Estabilidad 296

Determinación de la estequiometría del complejo

Método de YOE Y JONES..... 298

Método de JOB 301

Método de HARVEY Y MANNING 304

Determinación espectrofotométrica de Cu(II)

mediante la antrapurpurincomplexona a pH 4,6

Influencia del exceso de reactivo	308
Influencia del orden de adición.....	311
Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.....	312
Método	316
Reproducibilidad	316
Zona de mínimo error	319

Determinación espectrofotométrica de la cons-
tante de estabilidad del complejo

Método de HOLME Y LANGMYHR	321
Método de ROSE Y DRAGO	324
<u>Estudio conductométrico del complejo entra- purpurincomplexona-Cu(II) formado en medio - ácido</u>	328

Capítulo 7

Síntesis, identificación y propiedades de la
quinizarincomplexona

Síntesis	337
Análisis elemental	341
Punto de fusión	341
Espectro infrarrojo	341
Cromatografía en capa fina	341
Espectros de absorción en función del pH....	344

Capítulo 8

Reaccionabilidad cualitativa de la quiniza-
rincomplexona frente a iones inorgánicos....

Estudio comparativo de la reaccionabilidad -	351
--	-----

cualitativa del quinizarinsulfonato sódico y de la quinizarincomplexona.....	362
Estudio comparativo de la reaccionabilidad cualitativa de la quinizarincomplexona y de la entrapurpurincomplexona.....	365

Capítulo 9

Estudio espectrofotométrico del complejo quinizarincomplexona-Be(II)

Influencia de la acidez en los espectros de absorción del complejo	372
Estabilidad del reactivo	380
Estabilidad del complejo. Influencia del exceso de reactivo	382
Efecto que produce la calefacción del sistema	383
Influencia del orden de adición	388
Método	389
Error del método	389
Reproducibilidad	390
Zona de mínimo error	393
Interferencias	394

Estequiometría del complejo quinizarincomplexona-Be(II) a pH = 6

Método de YOE Y JONES	398
Método de JOB	405
Método de HARVEY Y MANNING	410

Determinación espectrofotométrica de las constante de estabilidad del complejo

Método de HOLME Y LANGMHR	416
Método de ROSE Y DRACO	419

CONCLUSIONES	423
BIBLIOGRAFIA	433
Apéndice de tablas	441
Apéndice de gráficas	461

OBJETO DE LA TESIS:

1º.- Completar el estudio de las aplicaciones analíticas inorgánicas del compuesto 1,2,7 trihidroxiantraquinona 3 metilimino N N diacético (antrapurpurincomplexona) aportando nuevos datos que permitan demostrar su utilidad como reactivo analítico.

2º.- Estudiar así mismo, las propiedades y reaccionabilidad de la 1,4, dihidroxiantraquinona 3 metilimino N N diacético (quinizarincomplexona).

3º.- Comparar el comportamiento analítico inorgánico de ambas hidroxiantraquinoncomplexonas.

Aunque el compuesto 1, 2, 7 trihidróxiantraquinona, 3 metilamino N,N diacético, (antrapurpurincomplexona) -- fué estudiado en este departamento hace algunos años desde algunos puntos de vista (1) y (2) en especial como -- reactivo analítico para la determinación espectrofotométrica de Ca(II) (3) y Mn(II) (4) no lo estudiamos entonces con la atención y extensión que su potencialidad como reactivo analítico merece. En la presente Memoria recogemos los datos fundamentales que hemos obtenido a traves de numerosas experiencias. Con ello hemos profundizado algo más en el campo de las propiedades y aplicabilidad analítica de este compuesto. Por otra parte, tras -- sintetizar el compuesto 1, 4 dihidroxiantraquinona 3 metilimino N N diacético (quinizarincomplexona) hemos comparado la actuación de ambos compuestos como reactivos -- analíticos en Análisis Inorgánico.

INTRODUCCION

Una de las características dominantes de la Química Analítica de los 40 últimos años ha sido, sin duda, al lado del prodigioso desarrollo alcanzado por los métodos instrumentales, el enorme avance logrado en la consecución de nuevos reactivos orgánicos aplicables al campo de la Química Analítica tanto Cualitativa como Cuantitativa, Inorgánica u Orgánica.

Desde el año 1931 en el que el investigador austriaco Fritz Feigl iniciara la publicación de sus obras acerca del Análisis a la gota, hoy clásicas en la literatura analítica mundial, la importancia de los reactivos orgánicos como poderoso medio de conseguir reacciones más selectivas o específicas ha crecido en forma que puede calificarse de exponencial. Hoy se cuentan por millares -- los reactivos de valía indudable.

Uno de los caminos que impulsó Feigl y que ha llevado el estado actual de esta cuestión, nació indudablemente de la investigación sistemática del efecto que la introducción de grupos funcionales en la molécula de los compuestos orgánicos ejerce sobre su reaccionabilidad. Cualquier analista familiarizado con este tipo de compuestos o dedicado a la investigación de los mismos, conoce cómo la presencia de grupos fenol, tiol, amina, carboxilo, sulfónico, sulfínico, arsónico, oximino, nitro, enol, tiofenol, tioenol, sulfonamídico, nitroso, etc., incluso de agrupaciones más complejas tales como las de la quinoleína, antraquinonas, benzotiazol, aldoximas, diciandiamidas, aminoácidos y ácidos aminocarboxílicos, tioácidos, carbazonas y tiocarbazonas, tioxamidas, nitrosonaftoles nitrosoarilhidroxilaminas, aciloinoximas y otras oximas y dioximas etc., dota a la molécula que los contiene de so-

lutilidad, reaccionabilidad y características, en términos generales, notablemente diferentes de la sustancia original, dando origen, con ello, en muchas ocasiones, a reactivos que, si no son específicos de un ión determinado, sí lo son, al menos selectivos, de un número limitado de ellos.

Entre los grupos cuya presencia confiere potencialidad analítica a la molécula orgánica que los contiene -- destaca de manera extraordinaria el grupo metiliminodiacético. (N bis carboximetil) - $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{COOH})_2$, grupo que caracteriza y origina las propiedades de los reactivos de que se ocupa esta Memoria.

Los reactivos que vamos a ir estudiando a continuación forman parte más concretamente de un grupo de compuestos que cabe denominar complexonas derivadas de las antraquinonas, grupo de compuestos cuyo estudio fué iniciado en 1958 por los investigadores Welcher, Leonard y West y alguno de los cuales ha sido motivo de atención de la actividad investigadora de éste Departamento y dando origen a diversas publicaciones y Tesis Doctorales, (I-1 a I-14) en las cuales se ha recogido en forma exhaustiva, y puede consultarse, por lo tanto, la bibliografía que a esta clase de complexonas concierne. Por ello, para evitar inútiles repeticiones, hemos considerado más útil introducir ésta Memoria con éste Capítulo en el que trataremos de mostrar, recogiendo en apretada síntesis -- datos generales e históricos, la extraordinaria importancia que el grupo de compuestos orgánicos que llamamos -- complexonas tiene en la Química actual en términos generales y muy en particular en la Química Analítica.

En una sesión científica que la Swiss Chemical Society celebró en el verano de 1.945 presentó el investigador suizo Gerold Schwarzenbach una comunicación titulada "Säuren, Basen und Komplexbildner" que fué publicada por la revista Chemical Zeitung en el mismo año (1).

El punto esencial de esta comunicación, que en principio pudo parecer intrascendente, radicaba en la demostración inequívoca de que los cationes metálicos-que Schwarzenbach consideraba como ácidos Lewis- podían ser valorados con las sales alcalinas de unos ácidos orgánicos hasta entonces --- prácticamente desconocidos: nitrilotriacético y etilendiaminotetracético, pudiéndose detectar el punto final de la valoración por el cambio de pH que en él tiene lugar. De esta comunicación, de los datos que a ella condujeron y, sobre todo de sus consecuencias posteriores, iba a nacer, como iremos viendo, una de las aportaciones a la Química en general y a la Analítica en particular más trascendentales de las nacidas en el presente siglo.

Afirma Schwarzenbach en uno de sus escritos que " éste descubrimiento fué el fruto inesperado de estudios sistemáticos realizados sobre la formación de complejos de ácidos -- aminocarboxílicos".

A nuestro parecer éste "fruto inesperado" fué en realidad la consecuencia natural de una admirable investigación llevada a cabo con un rigor científico poco común, de la que existían antecedentes insignificantes tanto en cantidad como en número.

.....

(1) G. Schwarzenbach, Chem. Ztg. nº 9 (1.945).

En el año 1.935 dos investigadores alemanes, Fick y Ulrich (2) de la empresa I.G. Farbenindustrie, patentaron en nombre de esta firma, las sales sódicas de dos ácidos, el nitrilotriacético y el etilendiaminotetracético, con los nombres comerciales de Trilon A y Trilon B respectivamente, "por su excelente comportamiento como ablandadores de aguas duras naturales y como auxiliares del teñido ("dyeing assistants") en la industria colorante".

Diez años más tarde empiezan a aparecer en la literatura Química algunos trabajos relativos a estos "Trilones". El primero de ellos-creemos saber - es el que con el nombre de "Calcium and Copper complex salts of Trilons A y B" publicaron Pfeiffer y Offerman en 1.942 (3). En él describen con detalle métodos para aislar complejos de Ca(II) y Cu(II) y tras afirmar que estos compuestos, trilones, sirven para "el descobreado de hilados y tejidos probablemente por formación de sales complejas de Ca(II) y Cu(II)" proponen una estructura para las combinaciones complejas formadas.

Son también significativos estos datos: Pfeiffer y Offerman relacionan constitucionalmente estos complejos con los que forma el Cu(II) con la glicocola, comprueban que la sal potásica del complejo de Ca(II) con el Trilon B (nuestro EDTA) es más estable que la del Trilon A (NTA actual) y obtienen, por otra parte, la sal potásica del complejo Mg(II)-etilen bisnitrilo diacético "sustancia transparente e inco-

.....

(2) Fick y Ulrich, Ger. Pat. 638071, Nov 9 (1.936).

(3) Pfeiffer y Offerman, Ber. 75 B,1 (1.942) C.A. 6141 (1942)

azul y su comportamiento frente a NH_4OH , NaOH y CNK es análogo al del complejo de Cu(II) . Es interesante constatar que el complejo no muestra la clásica reaccionabilidad del catión Ni(II) frente a la dimetilglioxima ni precipita SNi ante el paso de SH_2 .

También demuestran que el complejo con el catión $\text{UO}_2(\text{II})$ es insoluble. Digna de destacar es su interesante suposición de que en los complejos de Ni(II) y Cu(II) "existen anillos de 5 miembros".

En el mismo año, 1942, Klem y Radatz (6) dan a conocer sus experiencias sobre aspectos magnéticos de los complejos de Ni(II) con Trilon A y Trilon B.

Cronológicamente las investigaciones acerca del Trilon B prosiguen con los estudios de Brintzinger y colaboradores (7) quienes, en 1.943, estudian la reacción de esta sustancia con el catión Pb(II) , establecen que el compuesto obtenido no es un complejo y que la fórmula empírica de la sal obtenida en determinadas condiciones es $\text{Pb}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Destacan el hecho de que es "el primer ejemplo de una sal en el que un mol de Trilon B (de EDTA) se une con dos iones metálicos pesados bivalentes". En el mismo trabajo estudian también los complejos de Co(II) , Cr(III) , Fe(III) , Nd(III) , Th(IV) , U(IV) y La(III) . Un

.....

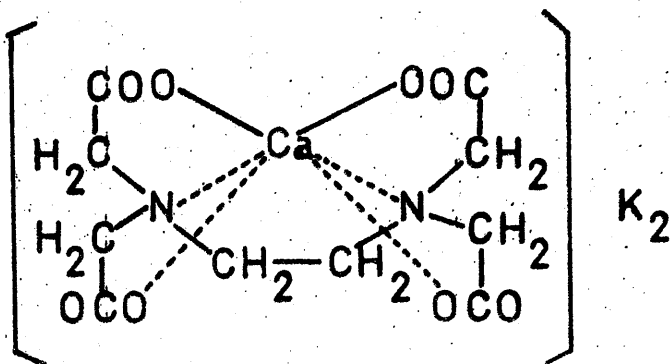
(6) W. Klem y K. H. Radatz, Z. anorg. allg. Chem. 250, 204 (1942)

(7) Brintzinger, H. Tiele y U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 251, 285-94 (1.943).

dato interesante que transcribimos literalmente: "La reacción con La(III) puede servir para la determinación gravimétrica de este catión".

Más de todas estas publicaciones relativas a Trilones es decir, de los antecedentes de las publicaciones de Schwarzenbach, queremos destacar la que Pfeiffer y Simmons -- (8) publicaron en 1.943 con el título "Inner complex salts of the alkaline earth metals" y en la que demuestran el -- papel esencial que en la actuación del ácido etilendiamino tetracético desempeña el puente etilénico y los dos grupos COOH presentes.

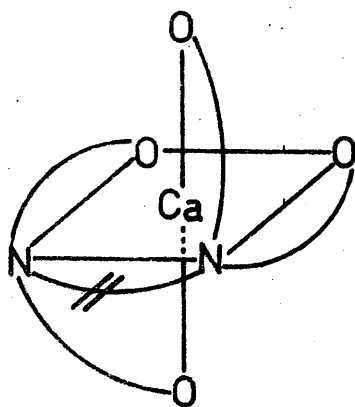
Al estudiar la acción de este compuesto sobre las sales de Ca(II) obtienen un compuesto, al que por semejanza con el compuesto cúprico descrito por Pfeiffer y Offermann (3) asignan la estructura:



.....
 (8) P. Pfeiffer y H. Simmons. B. 76B, 847-855 (1.943)

A través de una excelente labor - cuya descripción nos vemos obligados a omitir aquí por razón de brevedad - y cuyo objetivo es llegar a conocer la actuación del -- puente etilénico y de los grupos carboxilo llegan a establecer inequívocamente que " para llegarse a formar la sal compleja, los dos átomos de N deben ser terciarios y el anillo ha de cerrarse mediante un puente etilénico -- que ejerce una acción estabilizadora".

La fórmula anteriormente propuesta " debe ser modificada para mostrar que los grupos carbonilos extra, también quedan unidos al átomo central de Ca. De esta manera la agrupación resulta ser octaédrica con el átomo de Ca rodeado de 4 átomos de O y dos de N y éstos unidos entre sí por el puente etilénico en la forma que la siguiente figura indica:



y en la que las dos barras cruzadas (//) representan un puente $-CH_2-CH_2-$ y los otros arcos, puentes CH_2-CO . Estas ideas fueron inicio de los estudios acerca de la estructura de este tipo de complejos que unos cuantos años después iba a quedar claramente establecida.

Quizás uno de los resultados más interesantes de los logrados por estos investigadores fué la comprobación de que los cationes por ellos estudiados forman con el Trilon B complejos de estequiometría 1:1 "hecho importante - como diría West unos años más tarde - que confiere a estos compuestos un excepcional valor como agentes reactivos en valoraciones complexométricas " pues se evitan los problemas que lleva consigo la formación de complejos sucesivos en complejos de estequiometría distinta de aquella", - problemas que habian puesto de manifiesto, unos años antes, las publicaciones de Bjerrum.

Preciso es así mismo consignar que en un orden puramente cronológico las aportaciones de Schwarzenbach no -- fueron tampoco las primeras al campo de las aplicaciones de las complexonas a la Química Analítica.

En 1.946 demostró Beck (9) que los elementos de las tierras raras se disuelven en soluciones de Nitrilotriacético debilmente alcalinizadas. Cuando el pH se eleva a -- 9-10 por adición de NaOH precipitan los hidróxidos o sales básicas de estos elementos. Formados los complejos de estos elementos y añadido oxalato sódico precipitan los oxala--tos de aquéllos si la solución se acidifica cuidadosamente. Como quiera que esa precipitación tiene lugar a pH suficienen

.....

(9) Beck, G. Helv.Chim.Acta, 29, 357-60 (1.946); C.A. 40, 4308 (1946).

temente diferente para La, Pr, Nd, Sm, Gd y Er el procedimiento permite un fraccionamiento de los mismos" y la obtención de La casi puro". El más estable de los complejos citados es el $\text{La}(\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{COO})_3)_2$ el cual da un precipitado muy insoluble de fórmula $\text{La}(\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{COO})_3)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ al añadirlo a una disolución amoniacal de ión $\text{Co}(\text{II})$. Un precipitado similar se obtiene con la mayor parte de los elementos de las tierras raras y con $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Be}(\text{II})$ y $\text{Tl}(\text{III})$ pero no con $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$ y $\text{Bi}(\text{III})$. - Este hecho podría ser - afirma - "un buen ensayo cualitativo para las tierras raras".

El mismo autor, un año más tarde, (10) describe las reacciones de Sc, tierras raras, Zr y Th con murexida y propone un método para la identificación de Sc y otro para la determinación volumétrica de este elemento mediante NTA y murexida.

El investigador norteamericano Harvey Diehl en un artículo que publicó Analytical Chemistry con el título -- "Development of Metallochromic Indicators" en el año 1967 y que escribió a consecuencia de haberle sido concedido - el Premio Anachem de 1966 (10),relata con un estilo peculiar y un tanto pintoresco algunos datos inéditos acerca de la historia de las complexonas. Cuenta en el citado artículo que un químico llamado Mr. Frederick Bersworth - que había sido años atrás discípulo de Werner en Zurich - le -- proporcionó una pequeña cantidad de un producto que deno-

.....

(10) Beck, G. Anal.Chim.Acta,1,69 (1.947).

(10) Diehl, H. Anal.Chem. 30 A (nº 3) 1.967

minaba Versene y que se vendía como ablandador de aguas, asegurándole que tal propiedad la debía a su facilidad para formar "iones no disociados" con los metales alcalinotérreos y afirmando que podía ser utilizado para la determinación cuantitativa de Ca(II) y Mg(II), noticia a la que Diehl no dió crédito pues "era bien sabido que -- los metales alcalinotérreos no forman compuestos de coordinación en solución acuosa ni con NH_3 ni con aminas".

Unos años más tarde, 1947, de nuevo Mr. Bersworth le proporciona una nueva cantidad, cuantiosa esta vez, de Versene que Diehl y sus colegas emplean según su expresión "to clean the ring off the bath tub, to remove lime from newly laid brigs and to dissolve the shells of eggs". En la misma época hallándose en la necesidad de realizar numerosas determinaciones de dureza de aguas, él y Mr. Hach utilizan el "Versene de Bersworth" como agente valorante y jabón como indicador. El punto final de la valoración viene marcado por la aparición de una espuma permanente. Poco después comprueban que el punto final es más nítido si emplean oxalato cálcico como indicador -- pues ahora aquél queda de manifiesto por la desaparición de una ligera turbidez. Utilizan el método profusamente, lo difunden entre sus colegas y cuando se disponían a publicarlo leen en el Chemical Abstracts la reseña del artículo de Biedermann y Schwarzenbach (11) de 1.948 en la que estos autores proponen el uso de EDTA y Negro de Eriocrmmo T para la valoración de durezas de aguas. Es curioso constatar que Diehl y los que con él utilizaban Versene supieron de este trabajo pero no del que dos años antes 1946, publicaron Schwarzenbach, Biedermann y Bengert en la que utilizaban EDTA y murexida para la determi

.....

(11) Schwarzenbach y W. Biedermann Helv. Quim. Acta 31, - 678 (1948).

nación de tal dureza, trabajo del que tuvieron noticia - posteriormente.

El método - sigue diciendo Diehl - les proporcionó al adoptarlo excelentes resultados. Elaborados los detalles del método "a manuscript describing the method was submitted during September of 1948 and despite of a prompt and favorable review, several difficulties were encountered that conspired to delay publication on the paper"(12).

Sea como fuere el método fué rápidamente aceptado y en expresión de Diehl "de hecho es probable que en la Historia de la Química Analítica nunca un método fué tan rápidamente aceptado" y añade " también es posible que nunca hubo un método tan malo como el de la "Valoración con jabon" - al que aquel desplazó".

De ser así - y lo es sin duda - no fué, por tanto -- Schwarzembach el primero en utilizar el EDTA para valorar Ca(II), pero también es evidente que este antecedente en nada resta a su mérito.

Debemos añadir, en justicia, que Diehl, interesado a fondo por el tema, publicó en años sucesivos estudios de notable valía sobre la naturaleza de la reacción Ca(II)-NET y que a él se deben indicadores metalocrómicos - que al mismo tiempo resultaron ser excelentes agentes fluorométricos - como la calmagita o la calceína-aunque haya -- que leer en su trabajo " Judging from de amount of Calma-

.....

(12) H.Diehl, C.A.Goetz y C.C.Huch, J.Am.Water Works Assoc. 42,40 (1.950).

gite currently being sold, it has displaced Eriochrome Black T in routine work" expresión o creencia que no -- creemos exacta en términos generales.

Los datos consignados en cuanto antecede demuestran claramente que con anterioridad a las investigaciones de Gerold Schwarzenbach existía un cierto conocimiento, - acerca de la reaccionabilidad de los dos Trilonos. Pero no es menos cierto que ninguno de los investigadores men cionados conocieron - ni intuyeron - la extraordinaria - importancia del tema que habían iniciado. Sólo Schwarzem bach y sus colaboradores fueron conscientes de la impor tancia del tema, aunque quizás no sospecharon la trascen dencia que para la Química iban a suponer las investiga ciones por ellos iniciadas.

Y además de estos antecedentes ajenos a la Química Analítica existe, a nuestro entender, otra base, mucho - más esencial que la que aquellos pudieron, aportar como punto de partida de las investigaciones de Schwarzenbach: el conocimiento y dominio por su parte de las aportacio nes científicas del investigador danés Jannik Bjerrum.

Se ha dicho - y con certera apreciación sin duda - que "el desarrollo explosivo de la Química de la Coordi nación se debe en gran medida a las aportaciones de Bje rrum". Es cierto que los conceptos e investigaciones i- niciales y fundamentales acerca de los compuestos com- plejos nacieron con Alfred Werner (es curioso quizás cons tatar que Werner era suizo como Schwarzenbach y que su - teoría de la coordinación y los trabajos de ambos "nacie- ron" en Zurich) y se desarrollaron, en sus inicios, gra--

cias a Lewis, Sigdwick, Pauling, Lowry y Orgel -- --
 o Morgan (quien en 1.920 propone la palabra "quelato" hoy
 tan familiar para el químico) pero el punto de arranque e-
 sencial y los conceptos vertebrales se hallan en la Tesis
 Doctoral que con el título "Metal ammine formation in a-
 queous solution" defendió en Copenhagen J. Bjerrum en ---
 1.941 (13) y cuyo contenido dió lugar a diferentes publi-
 caciones en el mismo año. En ella establecía un método -
 general de tratamiento asentado en sólidas bases químico-
 físicas y un procedimiento, basado en la utilización de -
 técnicas potenciométricas, de determinación de constantes
 de estabilidad de complejos aminados. Confirmaba, por o--
 tra parte, brillantemente, los resultados de trabajos su--
 yos anteriores (14) en los que había demostrado que la --
 formación de especies complejas de estequiometría distin-
 ta de la 1:2--sus investigaciones primeras las realizó con
 las especies complejas tiociano-Cr(III) - tiene lugar en
 etapas sucesivas, en forma escalonada ("stepwise formation
 of complexes" en la expresión inglesa).

En las ideas de Bjerrum y en su método que habían si-
 do confirmadas y complementadas por Leden en 1.941 y 1943
 halló Schwarzenbach la base y el fundamento teórico de --
 sus investigaciones.

.....

- (13) Bjerrum, J. "Metal ammine formation in aqueous solu-
 tion" Haase, Copenhagen, 1941.
- (14) Bjerrum, J. Z. anorg. Chem. 118, 131 (1921); 119, 39, 54, 179
 (1921) (los primeros resultados de estas investiga-
 ciones comenzaron a publicarse en idioma danés en -
 1915)

La importancia de la aportación de Bjerrum queda perfectamente reflejada en un hecho excepcional en la Historia de la Química: su tesis Doctoral fué vuelta a publicar como tal en el año 1957, dieciseis años después de haber sido publicada por vez primera.

La aportación fundamental de Schwarzenbach fué a nuestro juicio su conocimiento de que los compuestos orgánicos que ensayaba formaban compuestos complejos estables, el estudio sistemático, científico, de los mismos basado en las ideas de Bjerrum que le condujo al uso de las constantes de estabilidad aparentes - a las que Kolthoff prefiere llamar condicionales y Reylley y Schmidt efectivas-, (que tienen en cuenta la presencia de otras sustancias en el medio de valoración y las posibles - o inevitables - reacciones secundarias consiguientes) y la introducción de sus coeficientes α o coeficientes de reacción secundaria, la relación de estos coeficientes con aquellas constantes, el uso habitual del concepto de pM y de sus representaciones gráficas en función de los volúmenes - o número de moles - de agente complejante o del pH y el descubrimiento, como más adelante resumimos - de los indicadores metalocrómicos a los que dada su habitual estructura de complexona pudo aplicar un tratamiento teórico similar, fuente esencial de su especialísimo desarrollo. Y como consecuencia de todo ello, su propuesta de valoraciones de metales, el nacimiento práctico de una nueva rama de la Volumetría: las complexometrías de Schwarzenbach que no fueron por tanto el resultado de una experimentación empírica, sino el resultado feliz de una investigación científica perfectamente planeada y conseguida.

Desde que se conocieron los primeros resultados de los trabajos del equipo Schwarzenbach la atención de muchos investigadores destacados dentro del campo de la Química de la Coordinación y en especial la de los químicos analistas se polarizó hacia este nuevo campo.

Nos ha parecido innecesario traer aquí una relación de los trabajos que al tema dedicara Schwarzenbach pues figuran en las obras especializadas y muchos de ellos - en los libros de texto de Química Analítica Cuantitativa. Tampoco hemos creído útil tratar de demostrar el -- vertiginoso avance de las volumetrías complexométricas. Por ello nos limitaremos a consignar que, a partir de 1945, - Schwarzenbach y sus colaboradores Kampitesch, Steiner, - Willi, Bach, Sulzberger, Ackerman, Biedermann, Benger-- ter, Keller y otros, publican numerosos trabajos relativos a estos nuevos compuestos para los que proponen el término "Komplexone". Un sólo dato elegido totalmente - al azar: una de las obras clásicas dentro de este tema "The analytical uses of ethylenediamine tetracetic acid" - de Welcher menciona 26 trabajos publicados por el equipo de Schwarzenbach solo entre los años 1945 y 1954. Otro dato de mayor interés: Su tarea iba a ser compartida por investigadores ilustres cuyo nombre es familiar a todo químico analista: Pribil, Ringbom, Flashka, West, Bermejo, Bailar, Busch, Martell, Calvin, Budensky, Okada, Svoboda, Anderer, Belcher, Leonard, etc.

Otra prueba demostrativa del interés que suscitó - el empleo de esta clase de compuestos fué que el término "komplexone" propuesto por Schwarzenbach para la denominación genérica de los mismos fué registrado como -

nombre propio exclusivo y patentado por su primer fabricante a escala comercial, la firma suiza Chemische Fabrik Uetikon (15) quien llegó incluso a demandar la revista Zeitschrift für Analytische Chemie (16) por uso indebido o no autorizado del mismo. La reclamación tuvo como consecuencia una proliferación de nombres comerciales bajo los que numerosas firmas fabricaron estos compuestos poliaminopolicarboxílicos análogos al Etilendiaminotetracético.

De otra parte promovió la propuesta de algunos autores para sustituir la palabra complexona y la expresión "valoraciones complexométricas". De todas ellas la que más eco ha encontrado es el término "chelon" propuesto por Reylley (17) (18), ampliamente utilizado en la literatura alemana con el nombre "Chelone" y con el de quelón en castellano, nombre, éste último, cuya propuesta de aceptación fué preconizada en 1.958 por la Comisión Iberoamericana de Normalizaciones y recomendada por la Comisión Española formada por F. Bermejo, J. Barceló, A. Prieto y A. Badrinas. El propio Bermejo al no haberse aceptado de manera general el término quelón o chelón prescinde de éstas denominaciones y utiliza el de agentes quelantes o secuestrantes poliaminopolicarboxílicos.

.....

(17) Reylley, Chemist-Analyst 46,59 (1.957).

(18) Reylley, C.N. Anal.Chem. 30,957 (1.958).

(15) Chemische Fabrik Uetikon (Schweiz).U.S. Trademark 563,341 (26 de Agosto 1956) Intern.Reg. 124,537 y 169,873.

(16) Z.Anal.Chem. 153,464 (1956)

Posteriormente el Comité de la Sección de Química Analítica de I.U.P.A.C., a propuesta según creemos saber de Feigl, hace derivar el término de "complex anión", proponiendo denominar "complexans o complexans" a tales compuestos, que recibirían en castellano, en consecuencia, la denominación de complexonas o complejantes, expresiones que, en todo caso, aumentan la confusión - sin que nada positivo aporten, especialmente la denominación de complejantes con la que evidentemente cabe denominar no sólo esta concreta clase de sustancias poliminopolicarboxílicas sino cualquiera otra de las innumerables que pueden formar complejos.

Hasta la propia expresión volumetrías complexométricas con las que quedaron perfectamente denominadas - y distinguidas de todas las demás -escasísimas en número pero existentes- basadas en la formación de cualquier tipo de complejos ha sido controvertida. Parece que la denominación más aceptada es la de valoraciones quelométricas o quelometrías y no valoraciones complexanométricas o complejantometrías como en nuestro idioma habría que designarlas de seguir la recomendación de la I.U.P.A.C., reservando el término complejometrías para las valoraciones en que los reactivos fueran agentes complejantes distintos de éstos.

No han faltado intentos de aumentar la confusión - (19) con la propuesta de denominar Nitrilometrías a la

(19) P. Wehber y W. Johannsen, Z. Anal. Chem; 153, 324 (1.956).

que emplean NTA, Entametría si es el EDTA, Chentametría si el DCTA, etc.

A pesar de todo cuanto antecede, cabe afirmar que aunque las denominaciones citadas han encontrado más o menos seguidores lo cierto es que cualquier analista -- químico entienda perfectamente que cuando se refiere a una complexona está tratando de aquellas sustancias a las que Schwarzenbach diera nombre en 1.945.

La importancia del tema queda reflejada, de otra parte, por un hecho absolutamente significativo: el de los centenares de trabajos que sobre complexonas se han publicado y el muy elevado número de obras que hoy existen dedicadas a su estudio.

A continuación hemos ordenado si nó en forma exhaustiva, sí amplia, las obras sobre el tema de las que hemos tenido conocimiento o noticia.

LIBROS DEDICADOS AL ESTUDIO EXCLUSIVO DE COMPLEXONAS Y DE
SUS APLICACIONES ANALITICAS

<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
G. Schwarzenbach	"Complexones"	Chemical Co. Switzerland.	1948
G. Schwarzenbach	"Prospekt über Komplexonmethoden".	B. Siegfried, Zofingen, Schweiz.	1948
R. Pribil	"Komplexony Chemické Analyse".	CSAV, Praga	1954(1ª Ed) 1957(2ª Ed)
G. Schwarzenbach	"die Komplexometrische Titration".	T, Enke, Stuttgart	1955(1ª Ed) 1956(2ª Ed) 1957(3ª Ed) 1959(4ª Ed) 1965(5ª Ed)
R. Pribil	"Komplexometrische Titration"	Ed. Statni Nacakovskího Vysokého Učeništví, Praga.	1955
G. Schwarzenbach y Flaschka.	"Complexometric Titrations"		1956(1ª Ed)
Merck	"Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex".	E. Merck	1956(2ª Ed)
Barnard A.J., Broad W.C. y Flaschka.	"The EDTA titration nature of methods of end point detection".	Baker, Phillippsburg (Ohio) U.S.A.	1957

(1) Es una monografía de unas 100 páginas.

(2) En colaboración con H. Flaschka.

LIBROS DEDICADOS AL ESTUDIO EXCLUSIVO DE COMPLEXONAS Y DE SUS
 APLICACIONES ANALITICAS

(Continuación)

<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
R. Pribil	"Komplexometrie" Vyd I "Zakladni Stanone- vi"	Stani Kakl Tech Lit Prague.	1957
	Vyd II "Analysa Slitin"	" " " "	1959
"	"Komplexometrie" Band I "Prinzipien und - Grundbestimmungen"	VEB Deutscher Verlag für Stoffindustrie, Lei- zig.	1960
	Band II "Analyse von Le- gierungen"	" " " " "	1962
F.G. Welcher	"The Analytical uses of etylendiamine tetrace- tic acid"	D. Van Nostrand, N.Y.	1958
Geigy Co Ltd.	"EDTA bibliography Of Analytical uses"	Manchester	1958
H. Flaschka	"EDTA Titrations; An in- troductio <u>n</u> to theory and practice".	Pergamon Press, Lon- don.	1959
H. Flaschka	"EDTA Titrations"	Pergamon Press, N.Y.	1964 (2ª Ed)
T. S. West y A.S. Sykes	"Analytical Applications of diamino-ethanetetrace- tic acid"	The British Drug Hou- ses, Poole, England.	1959
Ueno, Ynamuna, Magamura, Danzu- ka y Saito.	"Bibliography on the ap- plications of Chelons in Analytical Chemistry"	Dojindo, Co. Fukuoka Japan.	1959
Bermejo y Pri <u>e</u> to.	"Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares".	Imprenta del Semina- rio Conciliar, Santia- go de Compostela.	1960

LIBROS DEDICADOS AL ESTUDIO EXCLUSIVO DE COMPLEXONAS Y DE SUS
 APLICACIONES ANALITICAS (Continuación)

<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
Ueno	"Kireto Tekiteiho" (Valoraciones complexométricas)	Nankodo Ltd. Tokyo	1960 (2ª ed.)
Holasek A. y Flaschka H.	"Komplexometrische und - andere Titrimetrische Methoden der Klinischen Laboratoriums" Traducido al español por F. Bermejo - con el título: "Métodos quelométricos y otros métodos volumétricos de análisis clínicos"	Springer, Viena	1961
		Ed. Reverté, Barcelona.	1964
R. Pribil	"Chelometry Basic Determinations"	Chemapol, Praga	1961
R. Pribil	"Komplexe in der Chemischen Analyse"	VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin.	1961
West, T.S.	"Complexometry with EDTA and related reagents"	British Drug Houses Poole, England.	1969
Dyatlova N.M., Tyomkina V.Y., y Kolpakeva L.F.	"Complexonas" (en ruso)	Khimia, Moscú	1970

NOTAS. - La segunda edición alemana de la obra de Schwarzenbach se traduce como "Complexometric Titrations" Metthuen, London 1957 y con el mismo título por la Intersciencie N.Y. 1957.
 La tercera edición alemana se traduce al español con el título "Las Complexonas en el Análisis Químico" Editorial Atlas 1959.

LIBROS EN LOS QUE SE DEDICAN CAPITULOS AMPLIOS AL ESTUDIO DE LAS COMPLEXONAS Y DE SUS APLICACIONES ANALITICAS.

<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
E. Leroi	"Las Complexes et leurs applications analytiques en Pharmacie" en "Mises au point de Chimie Analytique et d'analyse bromatologique".	1ª Serie, Masson Paris.	1953
Ringbom	"Treatise on Analytical Chemistry" dedica 77 págs. (548-625), dentro del capítulo "Complexation Reactions" del Vol. I, a complexoras.	Intersciencie Publishers N.Y.	1958
C.N. Reilley, - J.A. Barnard y R. Püschel.	"Handbook of Analytical Chemistry" escriben el capítulo "Complexometric Titrations" con 248 pag. y 716 citas bibliográficas, seleccionadas, como corresponde a la índole de la obra, que en su casi totalidad hacen referencia al uso de complexonas.	Mc-Graw-Hill	1963
F. Bernejo	"Chelates in Analytical Chemistry" Escribe en el Vol. V el capítulo "EDTA and other aminopolycarboxylic acids as chromogenic agents". Abarca 159 págs. y 266 citas bibliográficas.	M. Dekker	1976

LIBROS NO DEDICADOS AL ESTUDIO DE LAS COMPLEJONAS; PERO MUY UTILES PARA EL CONOCIMIENTO DEL FUNDAMENTO DE ACTUACION DE LAS MISMAS Y DE SUS APLICACIONES.

<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
Martelli A.E. y Galvin M.	"Chemistry of Metal - Chelate compounds"	Prentice-Hall N.Y.	1956
Bjerrum, Schwanzenbach y Sillen	"Stability Constants" Part. I "Organic Ligands" Part. II "Inorganic Ligands".	Chemical Society, - London.	1957 1958
Flagg J.F.	"Organic Reagents"	Intersciencie N.Y.	1958
R.L. Smith	"The Sequestrations - of metals"	Chapman & Hall, London, Mac Millan N.Y.	1959 1959
Lewis J. y -- R.G. Wilkins	"Modern Coordination Chemistry"	Intersciencie N.Y.	1959
H. Kroll, J.R. Kuykendall y J.A. Powers	"Chelations"	Wiley, N.Y.	1959
Busev A.I. y - Polianskii N.C.	"The use of organic - reagents in inorganic analysis"	Pergamon Press N.Y.	1960
Yatsimirskii - K.E. y Vasilev V.P.	"Instability constants of complex compounds".	Pergamon press N.Y.	1960
Rossotti F.J.C. y Rassotti M.	"The determinations of stability constants"	Mac Graw-Hill Book Co. N.Y.	1961
Ringbon	"Complexations in Analytical Chemistry"	Intersciencie N.Y. - (Editado en frances por la casa Dunod, Paris.	1963

LIBROS NO DEDICADOS AL ESTUDIO DE LAS COMPLEJONAS PERO MUY ÚTILES PARA EL CONOCIMIENTO DEL FUNDAMENTO DE ACTUACION DE LAS MISMAS Y DE SUS APLICACIONES. (Continuación)

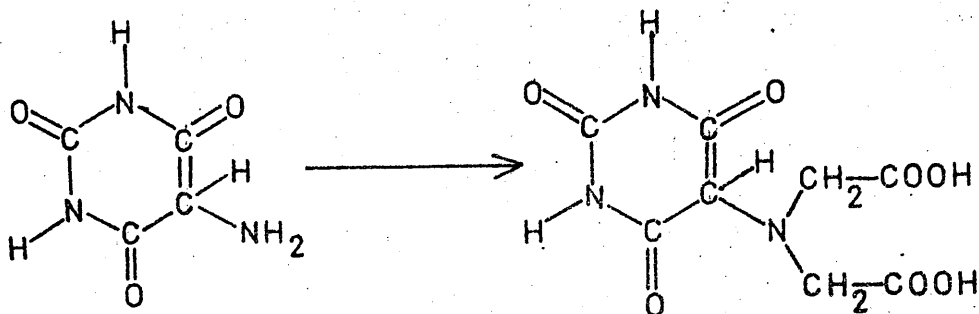
<u>Autor</u>	<u>Título</u>	<u>Editorial</u>	<u>Año</u>
Dwyer F.P. y Mellor D.P.	"Chelating Agents and Metals Chelates"	Academic Press N.Y.	1964
Martín D.F. y Martín D.B.	"Coordination Compounds"	Mac Graw-Hill N.Y.	1964
Perrín D.D.	"Organic Complexing Reagents Structure, Behavior and applications to inorganic analysis"	Interscience Pub. N.Y.	1964
L.G. Sillen y E. Martell	"Stability Constants of Metal ions complexes"	London Special Pub. No 17 Chemical Society.	1964
Merck	"Reactivos Orgánicos para el Análisis Inorgánico"	Darmstadt	1966
Perrín D.D.	"Masking and demasking of Chemical Reactions, Theoretical Aspects and Practical Applications on analytical Chemistry and its applications"	Wiley N.Y.	1970
Högfeltd E.	"Coordination Chemistry in Solution"	Swedish Natural Science Research Council. Stockholm.	1972

Otra gran aportación de Schwarzenbach al campo de las volumetrías complexométricas fué el descubrimiento de indicadores apropiados, aportación tan sumamente interesante que no podemos dejar de citar aquí algunos aspectos de la misma.

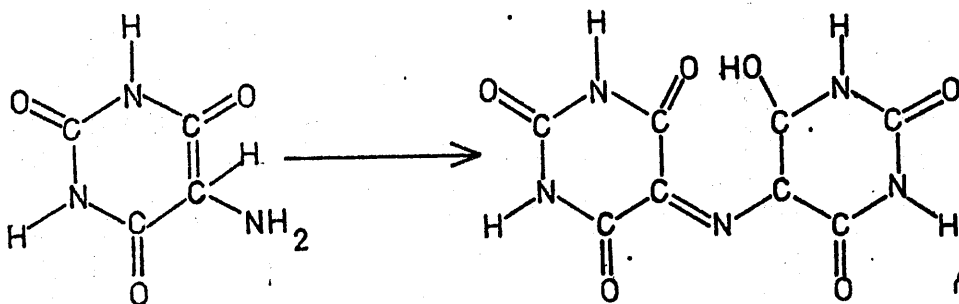
Aún cuando los indicadores utilizados en sus trabajos primeros fueron indicadores ácido base, el primer indicador diferente y de auténtica valía por él empleado fué la murexida (sal amónica del ácido purpúrico (ácido 5,5 Nitrilodibarbítúrico)).

En el prefacio de la primera edición alemana de su obra atribuye a mera casualidad el descubrimiento de la reacción que le indujo a la propuesta de este indicador. Se hallaba Schwarzenbach iniciando sus trabajos sobre la acción complejante del ácido uramildiacético, compuesto que obtenía a partir del ácido aminobarbítúrico, cuando observó que, en algunas de las ocasiones en que intentaba la síntesis, la mezcla reaccionante tomaba color rojo al dejarla en reposo, hecho que atribuyó a que, por oxidación atmosférica, se formaba murexida.

En efecto, es bien sabido que el ácido uramildiacético se obtiene a través del proceso:



y que el ácido aminobarbitúrico se oxida por la acción - del aire lenta y parcialmente a ácido purpúrico:



(Una reacción clásica en Análisis Orgánico para el reconocimiento del ácido úrico (2,6,8 trioxipurina) - que la dan también otros muchos derivados de la purina - es precisamente la llamada "reacción de la murexida". En ella el ácido úrico se evapora a sequedad con NO_3H y el residuo se tiñe en rojo púrpura al añadir NH_4OH ; se ha formado murexida).

Sigue Schwarzembach relatando que al "ser lavados - con agua corriente los matraces empleados en aquella obtención se observó "casi por casualidad" que el color -- púrpura cambiaba a rosa más o menos intenso," hecho que - atribuyó a que la murexida formada reaccionaba con los - iones Ca(II) presentes en el agua corriente.

Son los indicadores metalocrómicos sustancias colorantes capaces de formar complejos quelatos, sustancias quelantes, por tanto, en las que alguno - uno por lo menos de sus átomos donores- entra a formar parte de los -

grupos auxocrómico o cromofórico del colorante por lo que simultaneamente con el proceso de quelación tiene lugar un cambio de color. No serían indicadores metalocrómicos si el cromóforo fuera el ión metálico. Esta diferencia es esencial aunque forzoso es admitir que en la actualidad muchos de los indicadores que se califican de metalocrómicos, no son verdaderos metalocrómicos en el sentido que Schwarzembach y Pribil dieron a esta expresión, sino indicadores de metales en su sentido general, en los cuales el cromóforo proviene no siempre del agente quelante, sino muchas veces del metal quelado. De aquí que se esté prefiriendo, por no pocos autores, el empleo de la expresión indicadores de metales, que engloba unos y otros, aunque los de mayor valía son sin duda los verdaderos metalocrómicos y de entre ellos los que en sí son complexonas coloreadas, -- pues contienen el grupo N bis (carboximetil): anaranjado de xilenol, anaranjado de semixilenol, azul de metiltimol, rojo de glicinresol, azul de Prolintimol, metalftaleína, timolftalexona, alizarincomplexan, etc).

La gran utilidad mostrada por el NET como indicador impulsó el estudio de este tipo de compuestos. A la metalftaleína (3,3' dimetil, 5,5' N,N di(carboximetil)aminometil fenolftaleína), (también llamada complexona de la o-cresolftaleína) preparada por Schwarzembach; (20) -- en 1954 y que es, en consecuencia, el segundo indicador metalocrómico en un orden histórico, sigue la obtención por Pribil y Körbl (21), en 1.956, del Anaranjado --

.....

(20) Schwarzembach, Anderegg G., Flaschka H., Sallermann R., Helv. Chim. Acta 37, 113 (1954).

(21) Körbl, Pribil R. Coll. Czech. Chem. Comms. 22, 1122 (1957)

de Xylenol (3,3' bis [N,N' di(carboximetil)aminometil]o-
cresolsulfonftaleina y por Körbl (20) del Azul de metil
timol (3,3' bis [N,N' di(carboximetil)aminometil] timol--
sulfoftaleina).

A partir del año 1956 se inicia una intensa investi-
gación cuyo objetivo es el hallazgo de nuevos y mejores
indicadores de metales, investigación que ha conseguido
que el analista de hoy disponga de un número realmente -
importante de excelentes indicadores de este tipo fácil-
mente asequibles.

Tan importante ha sido -y sigue siendo- la disponi-
bilidad de este tipo de indicadores que nos parece muy -
afortunada la expresión de Pribil cuando afirma que la -
aparición de estos indicadores -especialmente de los ver-
daderos metalocrómicos- "establece definitivamente las va-
loraciones complexométricas".

En realidad -y sólo cabe anotar lo aquí a título de
mera curiosidad histórica- Schwarzembach no descubrió la
reacción calcio-murexida sino que la "redescubrió". A tal
efecto cabe aducir que ya Beilstein la conocía en 1858 -
(22) y que Beck, como ya comentamos, propuso en 1.947 un
método de valoración de Sc mediante NTA en el que emplea
ba murexida como indicador, datos que evidentemente no -
conocía Schwarzembach.

Sea como fuere lo que se puede afirmar sin lugar a
duda alguna es el que el conocimiento de esta reacción -
hizo nacer en el grupo Schwarzembach el deseo de hallar
sustancias que pudieran servir como indicadores de este

.....

(22) Beilstein F., Annalen 107, 186 (1858).

tipo de volumetrías o en otros términos que el "redescubrimiento" de la reacción con la murexida fué el paso primero hacia la consecución del tipo de indicadores que hoy, a propuesta del mismo Schwarzenbach (23) y de Körbl y Pribil (24) denominamos metalocrómicos o como propusiera Puschel y Lassner (25), con poca fortuna, quelatocrómicos y que esta aportación de Schwarzenbach constituyó su segunda gran contribución al desarrollo de la Q. Analítica. Continuando sus investigaciones sobre el nuevo tipo de indicadores Schwarzenbach y operando con colorantes tipo mordiente, consiguieron sintetizar un indicador de valía -- tan excepcional que hoy, transcurridos más de 30 años, -- sigue siendo uno de los más utilizados; el Negro de Eriocromo T (1-(1 hidroxí-2 naftilazo) 6-nitro- 2 naftol: 4 - sulfónico). En enero de 1.940 aparecía la primera determinación -de dureza de aguas- que utilizaba EDTA y NET como un método universal de valoración de iones metálicos.

Su importancia práctica puede quedar de manifiesto con unos simples datos: El "Handbook of Analytical Chemistry" de Meites (obra que por su naturaleza selecciona datos) cita y da detalle acerca del empleo de 94 indicadores azoicos y 88 derivados antraquinónicos, triaril-

(23) Schwarzenbach G., Experientia Suppl.V.1956,162

(24) Körbl y Pribil, R.Col. Czech.Chem.Comms.22,1122 (1957)

(25) PÜschel, R. Lassner E., Chemist Analyst 49,58 (1960)

metánicos, ftaleínicos y sulfonftaleínicos, recomendables como indicadores de metales, con 716 citas bibliográficas a ellos referentes. Otro dato elocuente: La obra "Indicators" de Bishop (26), dedica 226 páginas (pag, 209 a la - 435) al estudio o descripción de estos indicadores, ordenando y dando relación en ellas a 550 de los mismos con 787 citas a ellos referentes.

Mas no ha sido exclusivamente en el campo de la Volumetría en donde el nacimiento de las complexonas encontró una amplísima utilidad. Su empleo como agentes enmascarantes que nace de la diferente estabilidad de los quelatos metálicos y de su diferente comportamiento frente a sustancias orgánicas e inorgánicas es origen al mismo tiempo de su gran selectividad si se opera en presencia simultánea de otros reactivos orgánicos con lo que se alcanza en no pocas ocasiones reacciones de muy elevada sensibilidad.

Muchos de los nuevos indicadores metalocrómicos conteniendo el grupo iminodiacético han resultado ser excelentes reactivos espectrofotométricos. Su síntesis, por tanto, ha aportado valiosos reactivos al campo de la espectrofotometría. Otro tanto cabe decir en lo que a la espectrofluorometría concierne.

Las reacciones de numerosos cationes para formar com

.....

(26) "Indicators" E. Bishop. Pergamon Press, (1.972)

plejos quelatos con las complexonas provocan desplazamientos notables de los potenciales de onda media y un cambio que, en muchas ocasiones, es considerablemente acusado en los potenciales de oxidación-reducción de los sistemas presentes. Ello ha conducido a la propuesta de nuevos métodos potenciométricos y polarográficos.

El cambio en la carga eléctrica -los quelatos formados son, en muchas ocasiones, de carga negativa- con respecto al metal quelado, ha posibilitado la utilización de las complexonas en métodos electroforéticos, cromatográficos o de cambio iónico. No debe olvidarse, a este respecto, la importancia que la síntesis de resinas de cambio, que poseen en su esqueleto grupos iminodiacético, ha abierto nuevas perspectivas al uso de los llamados cambiadores de iones quelantes.

La utilidad de las complexonas no sólo ha alcanzado el campo de la Química Analítica o preparativa a escala de Laboratorio sino que ha prestado servicios de gran utilidad en campos totalmente alejados de las mismas.

La industria textil, a la que ya prestaron buen servicio los Trilones, se beneficia por ejemplo del hecho de que algunos quelones -el $Mg(II)$ - DTPA puede ser un buen ejemplo- actúan como estabilizantes del peróxido de hidrógeno empleado como agente blanqueante.

La industria farmacéutica aprovecha la estabilidad de los quelatos para conseguir una mayor estabilidad en fármacos y la Medicina para "bloquear" la acción tóxica de determinados iones metálicos como el $Pb(II)$.

La Cosmética los utiliza para impedir decoloraciones debida a la presencia de pequeñas cantidades de catión -- Cu(II) fenómeno similar al que se da en ciertos productos alimenticios.

La Agricultura se esta beneficiando desde hace unos años suministrando quelatos de oligoelementos necesarios para el desarrollo de las plantas.

Y la industria, en general, sigue utilizando las complejones, como lo hizo con los Trilonos hace 40 años, utilizandolos como ablandadores de aguas duras, como descalcificantes en calderas, y determinadas industrias como la metalurgica los utiliza en la purificación de tierras raras o en baños electrolíticos.

La obra que en 1.945 iniciara Gerold Schwarzenbach - ha sido universalmente reconocida como de mérito excepcional. Creemos que la lectura de las páginas que anteceden son prueba suficiente de la justicia de tal apreciación. Sólo agregaremos para terminar dos datos en pro de ello:

En el año 1.963 le fué concedida la Talanta Medal - En la página 1 del volúmen correspondiente a tal año, al dar la noticia de la concesión de tan importante distinción, los editores de la revista escribieron "in the opinion of the Editorial Board, Professor Schwarzenbach studies have change the face of titrimetic analysis. Determinations wich were previously impossible can now be simply, and determinations wich were long and tedious have been made rapid. In adition Professor Schwarzenbach work has been followed up by so many other investigators that the number of papers of importance to analytical chemist

must now run into thousands".

Más expresivas son todavía las palabras con las que Diehl, en el ligero esbozo de la historia de las comple-xonas que incluye en el artículo a que hicimos referencia en páginas anteriores, enjuicia la obra de Schwarzenbach: "This is scientific work of the highest order w^{ich} in - overall impact and in general utility to the analytical chemistry can be considered second only to the develop-ment of gas chromatography. The work should bring to the brilliant Swiss chemist a Nobel Prize", opinión, espe-cialmente esta última, que es compartida por un conside-rable número de químicos analíticos.

El campo de investigación que Schwarzenbach abrió ha dado frutos copiosos. Es difícil predecir si se con-seguirá sintetizar nuevos derivados del ácido iminodia-cético que puedan superar en versatilidad de uso o en -bondad a las complexonas múltiples que conocemos en la actualidad. Lo que sí es evidente que, a pesar de la enor-me aportación mundial al tema, éste no se halla agotado. Queda un inmenso campo por explorar y fundadas esperan-zas de que las futuras investigaciones produzcan nuevos quelones y nuevas importantes aplicaciones de los mismos a las más variadas ramas del saber científico.

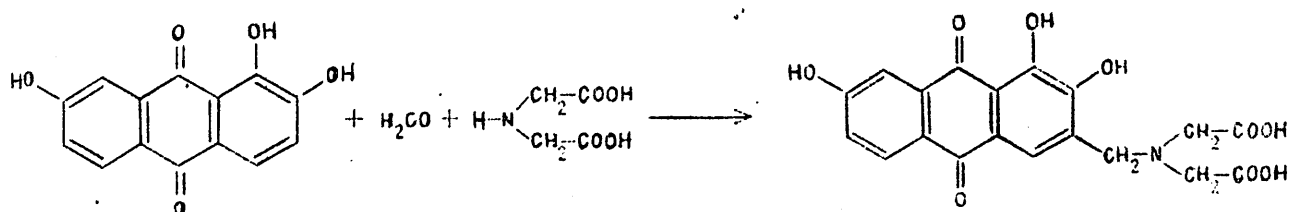
PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO I

OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE
LA ANTRAPURPURINCOMPLEXONA.

Síntesis de la antrapurpurincomplexona

Hemos utilizado el procedimiento propuesto por Belcher, Leonard y West (5) (6) para la obtención de diversas complexonas de antraquinonas, y que consiste en una condensación tipo Mannich, a partir de la antraquinona - en nuestro caso la 1,2,7 trihidroxiantraquinona - formaldehído y ácido imino diacético:



Como resultado de esta síntesis se obtiene siempre según estos autores, el producto monosustituido y en posición tres, datos éstos que hemos podido corroborar no nosotros en el presente trabajo y en otros ya publicados (1) (2).

Método Operatorio

Cinco gramos de 1,2,7 trihidroxiantraquinona y trece gramos de ácido iminodiacético suspendidos en 15 ml. de agua destilada, se tratan con 7,81 gr. de NaOH disueltos en 20 ml. de agua, y se añaden a continuación 3,5 ml. de formaldehído del 30%. La mezcla se diluye a 75 ml. y se mantiene a 70°C, agregándose 2,5 ml. de formaldehído a la media hora de alcanzada esta temperatura. - Transcurrida una hora desde esta última adición, se dilu

ye a 250 ml. y se precipita con $\text{ClH } 5 \text{ N}$ gota a gota.

El precipitado, despues de filtrado, se disuelve en 200 ml. de agua destilada y la mínima cantidad de $\text{NaOH } 2 \text{ N}$ y se vuelve a precipitar a 45°C añadiendo, hasta franca acidez, $\text{ClH } 5 \text{ N}$. Dejado en reposo durante dos horas se filtra y se lava, primero con agua destilada - conteniendo una pequeña cantidad de ClH y despues con unos mililitros de etanol-eter 1:1. La torta ácida se dispersa en un litro de agua tamponada a pH 5 (0,8 ml. de AcH y 0,8 gr. de $\text{AcNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), se trata con una pequeña cantidad de carbón vegetal a 45°C durante dos horas y se filtra a través de pulpa de papel.

El filtrado se extrae con eter para eliminar las trazas de antrapurpurina y se adicifica con $\text{ClH } 5 \text{ N}$ para precipitar el ácido puro, se deja en reposo durante una noche; despues de lo cual se filtra a través de una placa filtrante del nº 3 y se lava a continuación con etanol-eter 1:1.

El producto así obtenido lo hemos secado de dos formas diferentes: Al vacío sobre pentóxido de fósforo, y al vacío en placa caliente a 100°C sobre pentóxido de fósforo. Como demostraremos posteriormente por el primer método operatorio obtenemos la antrapurpurincomplexona dihidratada, y por el segundo el compuesto anhidro.

El rendimiento es muy elevado (92%).

IDENTIFICACIONAnálisis elementalAntrapurpurincomplexona dihidratada

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Experimental	51,84	4,22	3,49
Calculado para $C_{19}H_{19}O_{11}N$	52,17	4,35	3,20

Antrapurpurincomplexona anhidra

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Experimental	55,40	3,80	3,43
Calculado para $C_{19}H_{15}O_9N$	56,86	3,74	3,49

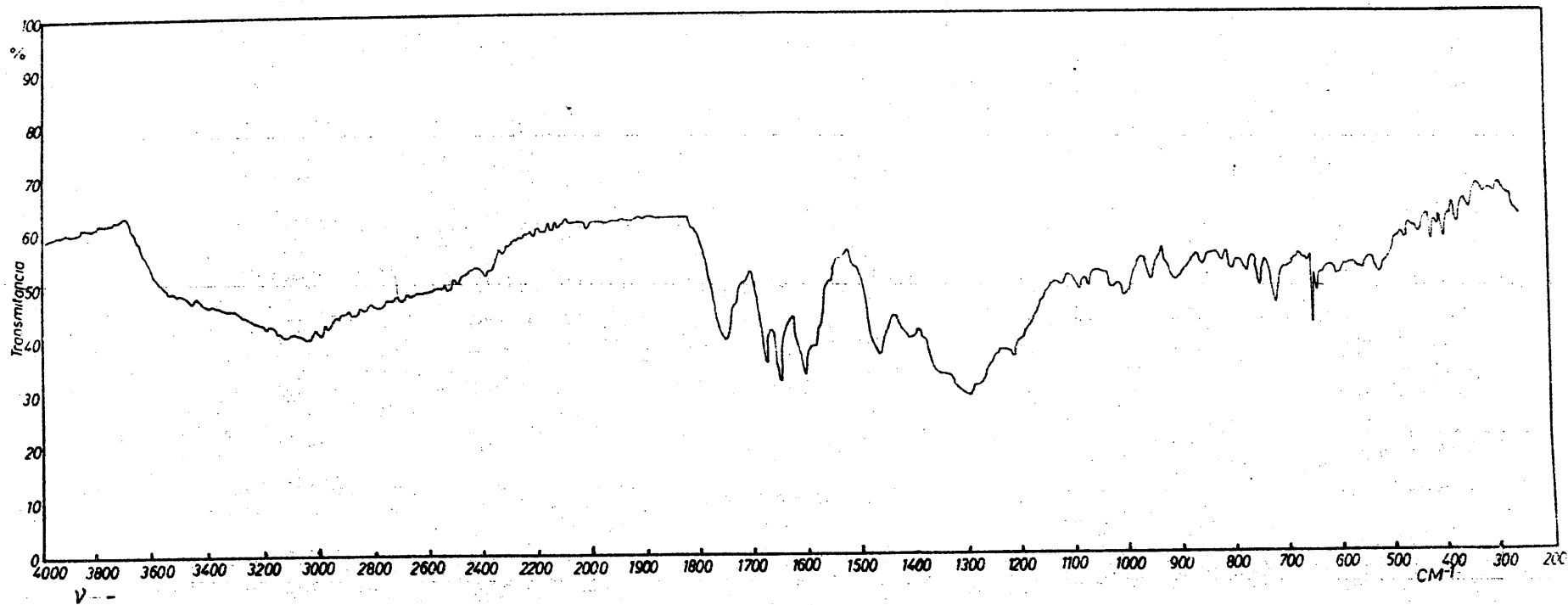
Punto de fusión.- La sustancia funde a 184°C con descomposición valor coincidente con el indicado por Welcher y col. (5).

ESPECTRO INFRARROJO

Se ha registrado el espectro infrarrojo de la antra purpurincomplexona en pastilla BrK, en la región de -- 4.000-250 cm^{-1} , en un equipo Beckman mod 4240.

El espectro obtenido se representa en la gráfica -- nº 1 .

La estructura de esta molécula determina que su espectro sea muy complejo, razón por la cual solo asignamos -- las bandas más importantes. Así a 3.460 cm^{-1} aparece una banda ancha característica de la vibración del OH del --



GRAFICA Nº 1

grupo ácido. A 1.743 cm^{-1} se observa una banda atribuible a la vibración del grupo $\text{C}=\text{O}$ ácido. A 1.295 cm^{-1} aparece una banda ancha probablemente debida al grupo $-\text{C}-\text{N}$. Estas bandas no aparecen en el espectro de la 1,2,7 trihidroxiantraquinona encontrado en la bibliografía (7).

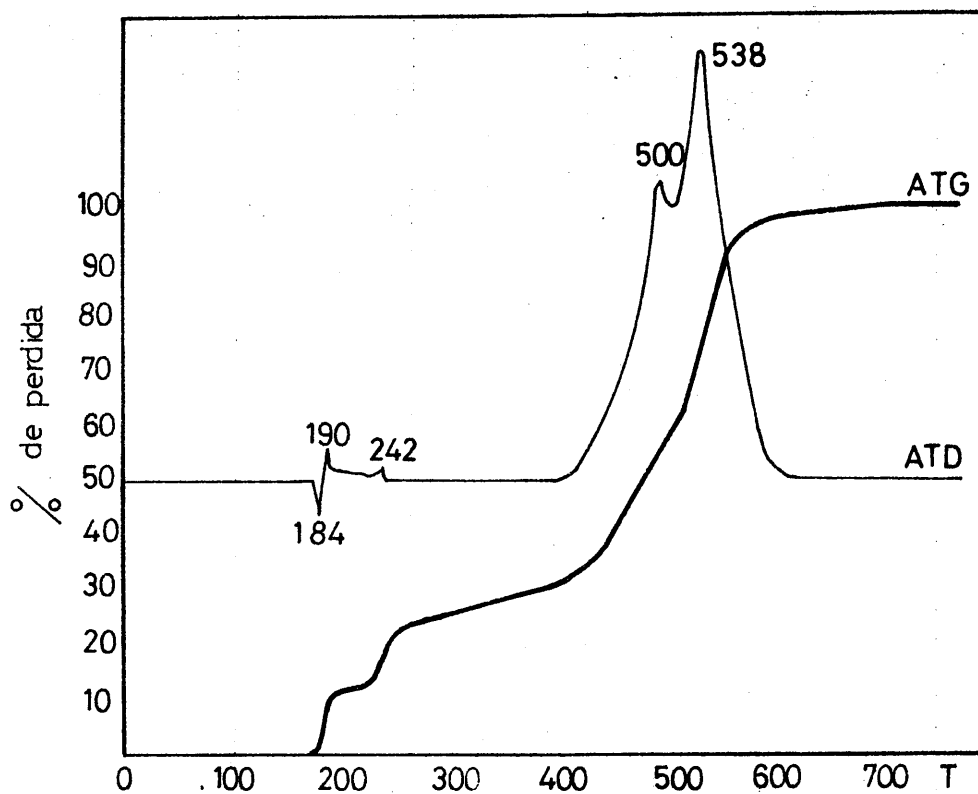
Análisis térmico

Hemos realizado el termograma del reactivo secado previamente a 100°C en estufa de vacío sobre pentóxido de fósforo (gráfica nº 2) y el del reactivo secado a vacío sobre pentóxido de fósforo a temperatura ambiente, (gráfica nº 4).

Ha sido realizado usando unos 20 miligramos de muestra en un aparato SETARAM modelo GDTD-10 provisto de una electrobalanza B-70 con termopares de Pt/Pt-Rh, en soporte de alúmina, usando crisoles de platino de cinco milímetros de diámetro y calentando a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Se operó siempre en atmósfera estática de aire. El ATD fué realizado utilizando como sustancia de referencia alúmina calcinada a 1000°C de un tamaño de partícula menor de 63mn igual al de la muestra.

En el termograma nº 2 correspondiente al reactivo anhidro observamos un efecto endotérmico a 184°C seguido de un exotérmico a 190°C al que corresponde una pérdida de masa del 10,9 % atribuible a una monodescarboxilación de la antrapurpurincomplexona (teórico 11,0%). Esto ha sido comprobado sometiendo la antrapurpurincom

GRAFICA N° 2

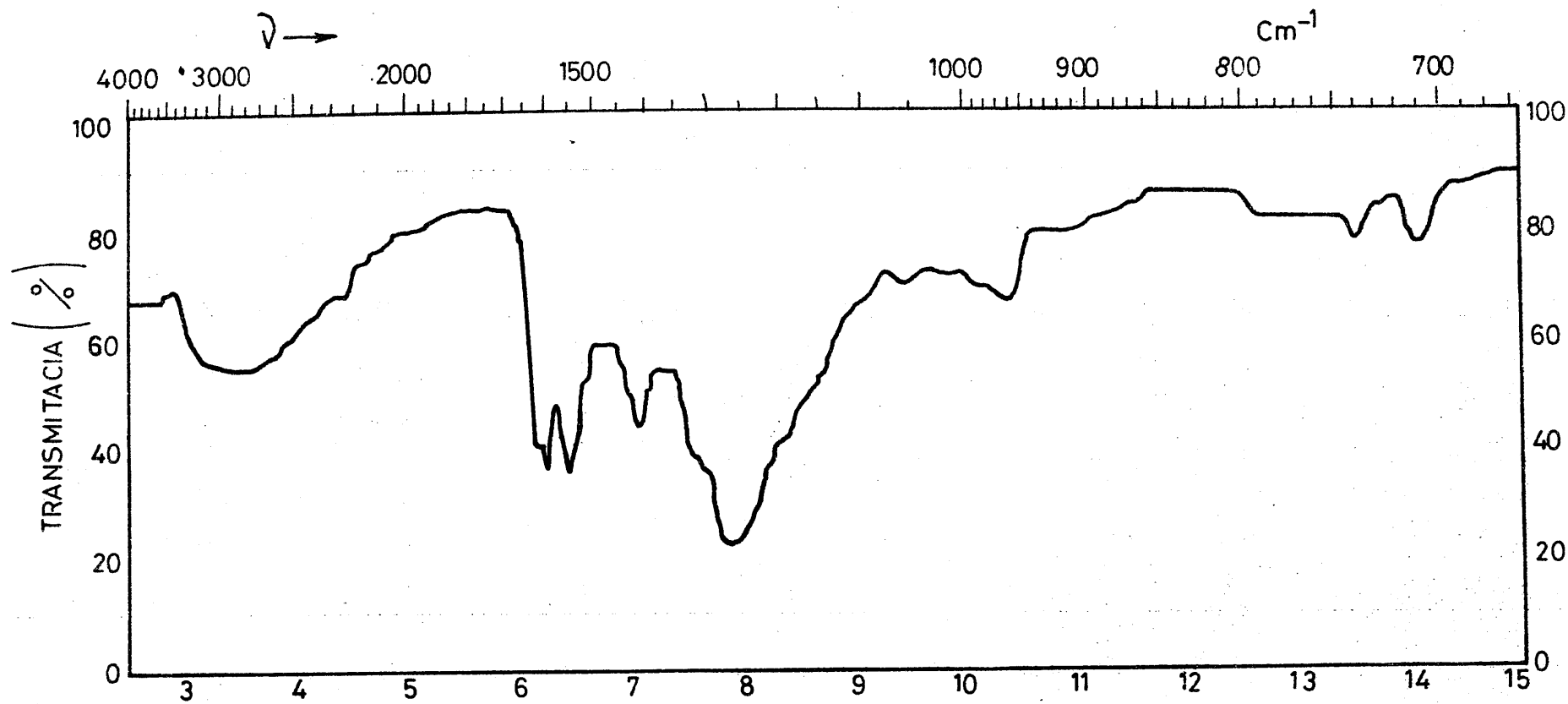
Análisis térmico de la antrapurpurincomplexona -
anhidra.

plexona a una temperatura de 184°C durante media hora y realizando posteriormente el análisis elemental (para la fórmula empírica $C_{18}O_7H_{15}N$ corresponden los siguientes - tantos por ciento: teóricos: 60,50 % C; 4,20 % H; 3,92 % N. Los valores encontrados experimentalmente son: 58,48 % C; 3,93 % H; 3,92 % N).

A 42°C aparece un nuevo efecto exotérmico que corresponde también a una pérdida de masa del 10,9 % y atribuye a una nueva descarboxilación, hipótesis que hemos corroborado realizando el espectro infrarrojo de la sustancia calentada a 245°C durante una hora, gráfica nº 3 . donde se puede observar la desaparición de las bandas correspondientes a la vibración del grupo C=O (1.700 cm^{-1}) y a la del O-H del grupo carboxilo (1.450 cm^{-1}).

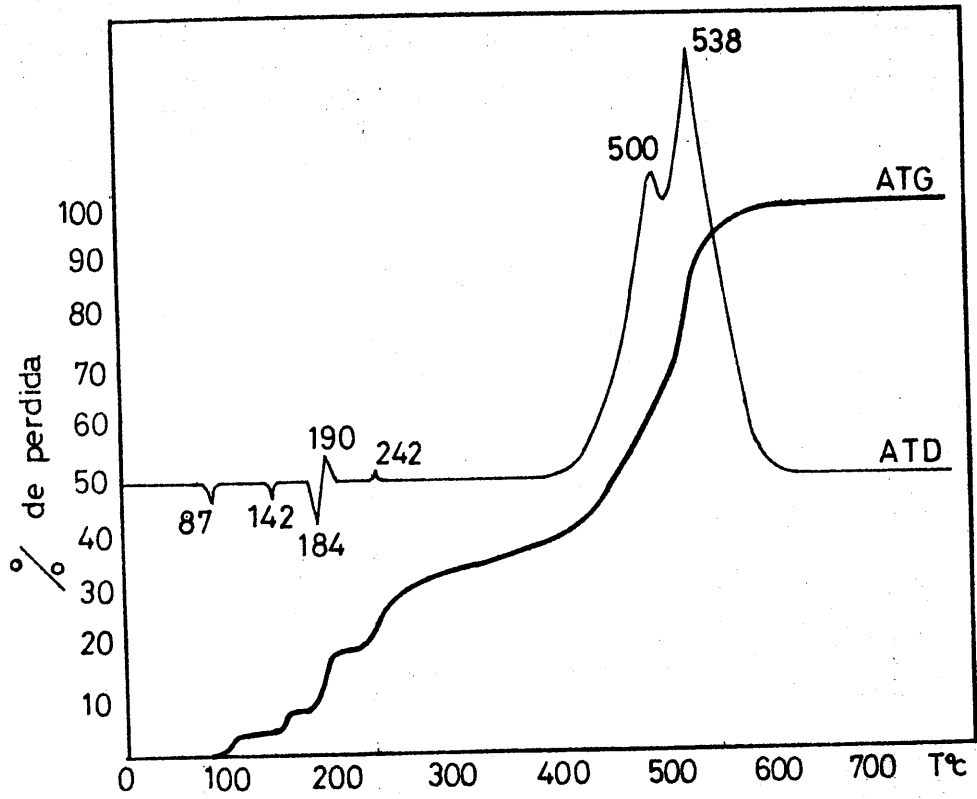
Finalmente observamos dos grandes exotérmicos a 500 y 538°C correspondientes a la combustión de la molécula.

En el termograma nº 4 , correspondiente a la sustancia desecada a temperatura ambiente, se observan los mismos efectos anteriormente descritos y además dos efectos endotérmicos a 87°C y 140°C, correspondientes a una pérdida de masa del 4% en cada uno, que cabría atribuir a la pérdida sucesiva de las dos moléculas de H_2O .



64

GRAFICA N° 3

GRAFICA Nº 4

Análisis térmico de la antrapurpurincomplexona -
dihidratada.

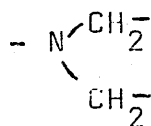
La baja temperatura del primer efecto endotérmico - (87°C) hace pensar que esta primera molécula de H₂O es tá como agua de hidratación.

El segundo efecto endotérmico, a 140°C, corresponde a la pérdida de la segunda molécula de agua. El hecho de que dicha pérdida de agua se produzca a una temperatura tan relativamente elevada, hace pensar en que esté retenida mediante enlaces de hidrógeno a la molécula de -- complexona.

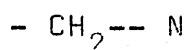
Espectro de Resonancia Magnética Nuclear.-

El estudio del espectro de la antrapurpurincomplexona, realizado en (CD₃)₂SO, solo permite observar con -- claridad las siguientes señales correspondientes a protones alifáticos (gráfica nº 5):

3,67 : señal correspondiente a los 4 protones del grupo.



4,1 : señal correspondiente a los 2 protones del grupo.

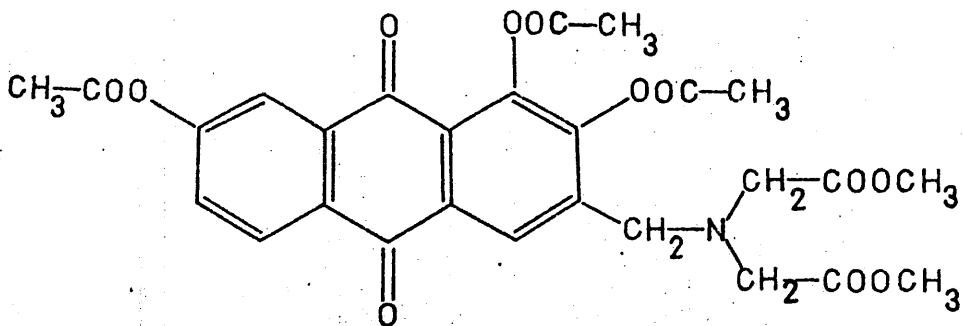


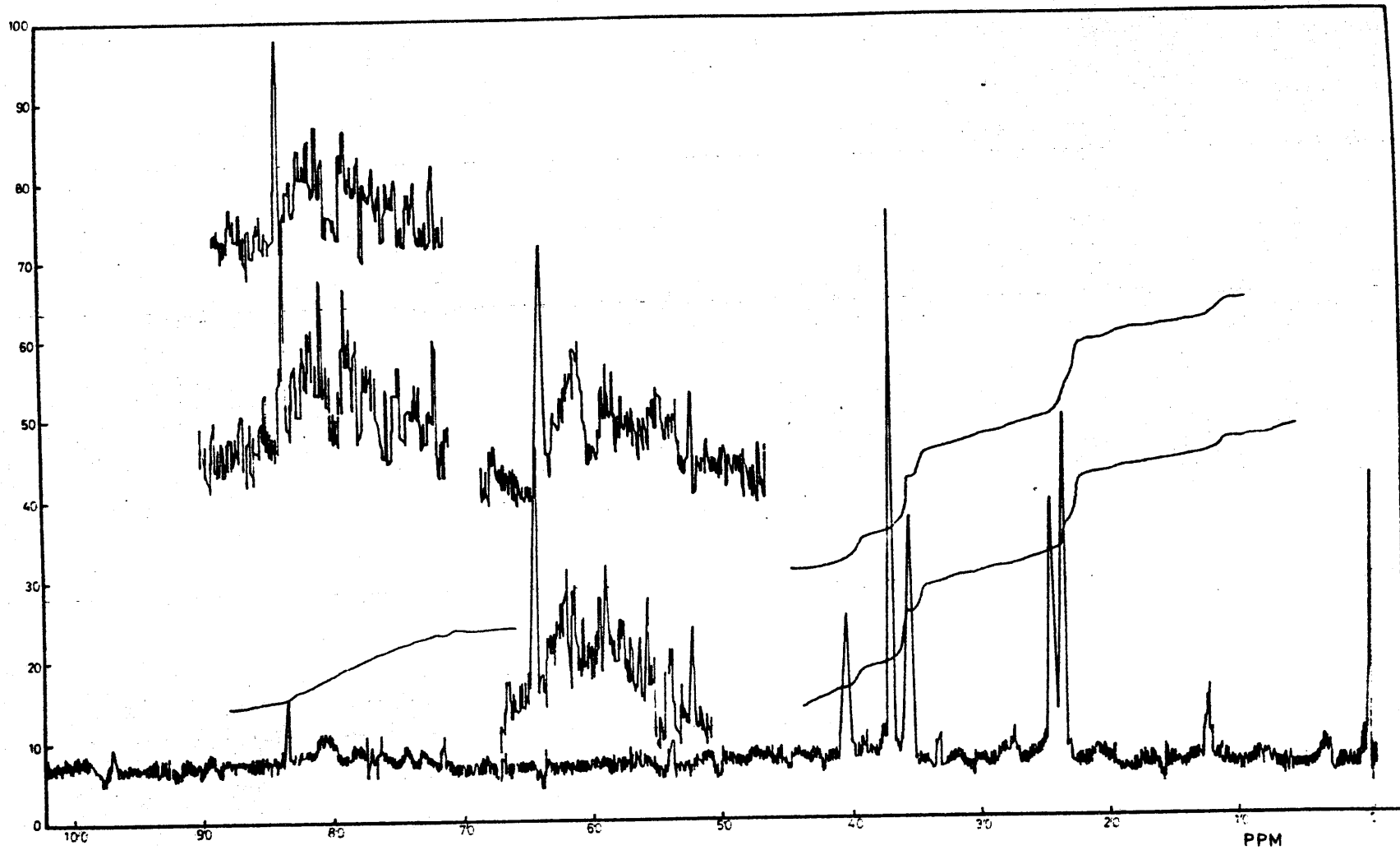
sin que aparezca ninguna otra señal característica.

Este hecho, que creemos debido a la insuficiente so lubilidad de la antrapurpurincomplexona en los disolventes normalmente utilizados en Resonancia Magnética Nu-- clear, nos impedía sacar conclusiones útiles, mediante esta técnica. Con objeto de aumentar aquella obtuvimos el triester etílico, diester metílico derivado de la --

complexona, empleando el siguiente método:

100mgr. de antrapurpurincomplexona disueltos en 20ml. de disolución 4 N. de ClH en metanol absoluto, obtenido por paso de la cantidad adecuada de ClH gaseoso por metanol absoluto, se calientan y mantienen a reflujo durante media hora con lo cual se consigue obtener el éster metílico. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad en rota vapor, se disuelve la masa seca en 3 ml. de piridina, se añaden 3 ml. de anhídrido acético y se somete nuevamente a reflujo durante 7 horas. Así conseguimos ahora la esterificación de los tres grupos OH antraquinónicos. Añadimos H_2O con lo cual precipita el éster, filtramos, lavamos y secamos en estufa. La identidad del compuesto obtenido se comprobó por análisis elemental.





TEMP	□ °C
SOLVENT	Cl ₃ CD
CONC	/
REFERENCE	TMS
SWEEP WIDTH	600 δ m
SWEEP TIME	400 SEC
TIME CONST	0.05 SEC
SCAN	/
SENSITIVITY	8x10
DATE	
OPERATOR	
REMARKS	

69

GRAFICA N° 6

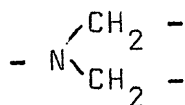
Realizamos a continuación el espectro de RMN utilizando como disolvente CL_3CD , (gráfica nº6)

El estudio del espectro permite identificar los distintos grupos funcionales existentes en la molécula por la correspondiente señal producida que detallamos a continuación:

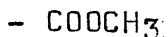
2,34 ppm señal correspondiente a 2 grupos $AcO-$ en posición 2 y 7

2,45 ppm señal correspondiente a 1 grupos $AcO-$ en posición 1

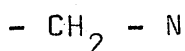
3,53 ppm señal correspondiente a 4 protones del grupo



3,67 ppm señal correspondiente a 6 protones del grupo.



4,03 ppm señal " " 2 " " "



8,35 ppm señal " " 1 " atribuible al hidrógeno que está en posición 4 en el núcleo antraquinónico.

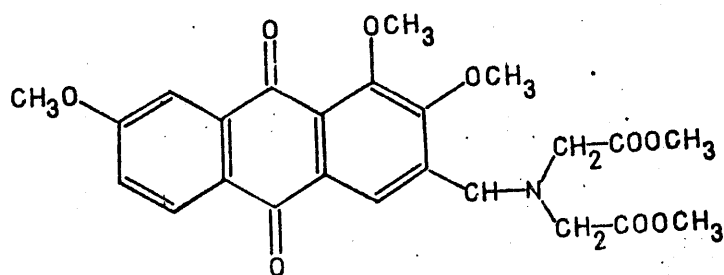
7,5 - 8,3 aparece una señal amplia y compleja de los protones 5,6 y 8.

Parece que la forma de la señal de los protones aromáticos, independientemente del singlete a 6,4 ppm que -- puede atribuirse al protón 4, no está en discordancia con un agrupamiento de tipo ABX en que existen constantes de acoplamiento 10, 4 y 1 aproximadamente y diferencia de -- desplazamiento químico próxima en un caso a las 20 ppm. Ese tipo de agrupación es la que correspondería a la es--

estructura propuesta.

Espectro de masas

Como criterio de identificación tratamos de obtener el espectro de masas del reactivo, no pudiéndose establecer debido a su escasa volatilidad, por lo que se procedió a obtener el del derivado pentametilado de volatilidad presumiblemente mayor. Para ello se disolvieron 30 mgr. de complexona en metanol anhidro y se trataron con diazometano con lo que se obtuvo cuantitativamente el trimetil eter dimetil ester derivado de peso molecular 471. La identidad del compuesto obtenido se comprobó por análisis elemental.

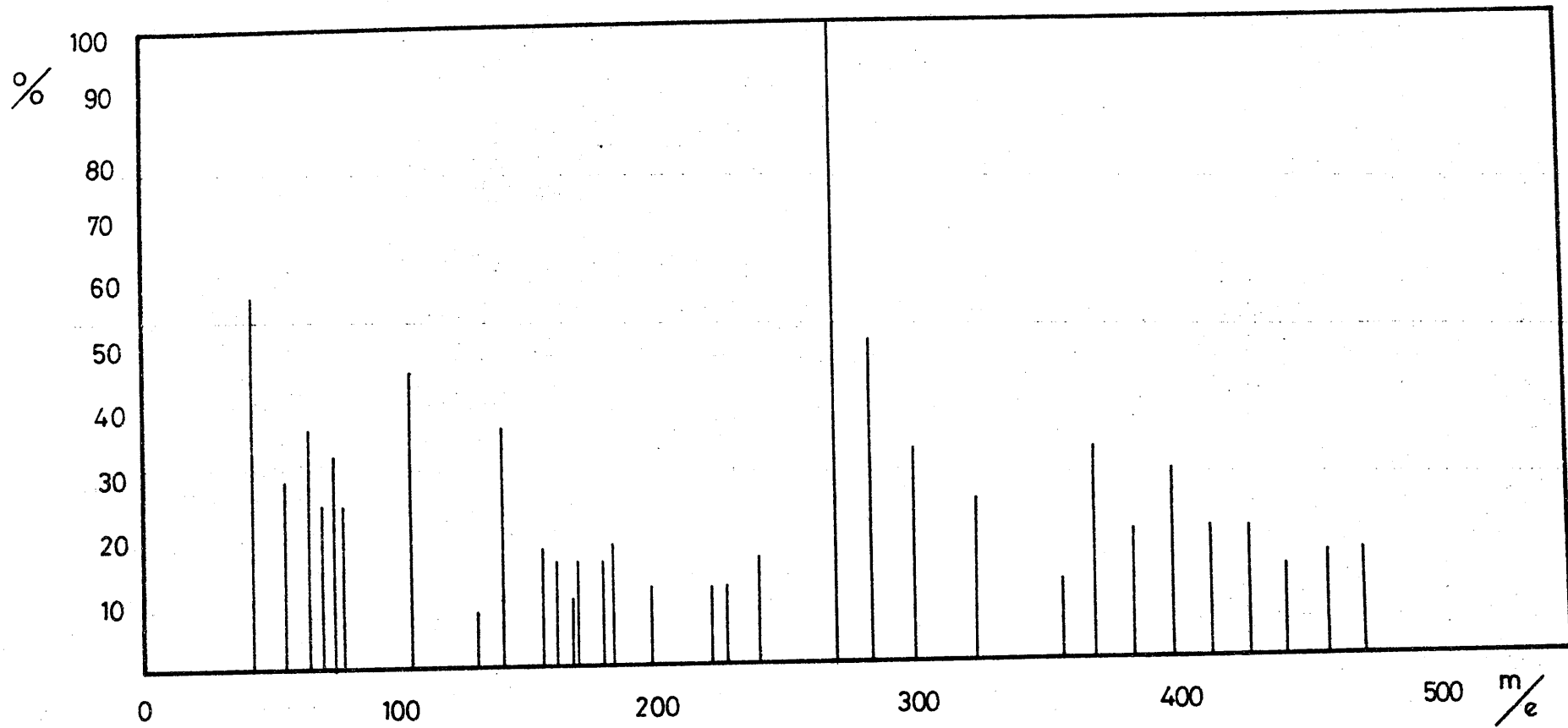


El espectro de masas de este compuesto presentó el pico molecular a 471, lo que confirma nuevamente la estructura de la complexona. (gráfica nº 7).

En la tabla nº 1 exponemos los picos observados en el espectro y su abundancia relativa.

El pico molecular a 471 confirma nuevamente la estructura de la molécula.

La complejidad de este compuesto determina que sean múltiples las posibles rutas de fragmentación, de las que a través de un estudio posterior más profundo propon



GRAFICA Nº 7

dremos algunas

TABLA N^o 1

<u>m/</u>	<u>%</u>	<u>m/</u>	<u>%</u>	<u>m/</u>	<u>%</u>
471	16	281	50	154	18
457	16	267	100	139	37
441	14	237	16	129	8
427	20	225	12	103	46
412	20	209	12	77	25
398	29	196	12	74	33
382	20	181	19	69	35
368	33	178	16	63	37
354	12,5	168	16	55	29
311	25	166	10	42	58
297	33	160	16		

Solubilidad de la antrapurpurincomplexona en agua a 25°C

Para su determinación hemos empleado el método de ROSE (8), convenientemente modificado por nosotros, tal como se esquematiza en la figura n^o 8 donde se representa el montaje utilizado.

El procedimiento empleado es el siguiente: En el matraz de cuello alargado B se introduce suficiente cantidad de reactivo sólido, y unos 10 cc. de agua desionizada. A continuación se introduce dicho matraz B en el baño G, termostatzado a la temperatura a que se desea realizar la determinación, y se mantiene en constante agita

ción mediante la varilla C, que está conectada al agitador A, durante media hora, tiempo suficiente para alcanzar la saturación de la disolución. Transcurrida ésta se conecta el sistema a una bomba por el orificio H, con lo que pasa la disolución saturada, filtrada por la placa porosa E, al matraz F que previamente ha sido pesado.

Una vez recogido en el matraz F un cierto volumen de disolución saturada, se vuelve a pesar y se elimina el disolvente introduciendolo en un desecador a vacío -- termostado a 40°C. Volviendo a pesar nuevamente el matraz seco y por diferencia, se calcula la solubilidad de la sustancia que resultó ser de 0,0191 gramos de soluto por 100 gramos de disolvente, como promedio de tres determinaciones realizadas a 25°C ± 0,1.

	1ª	2ª	3ª
Solubilidad			
gr/100gr.	0,0190	0,0195	0,0187

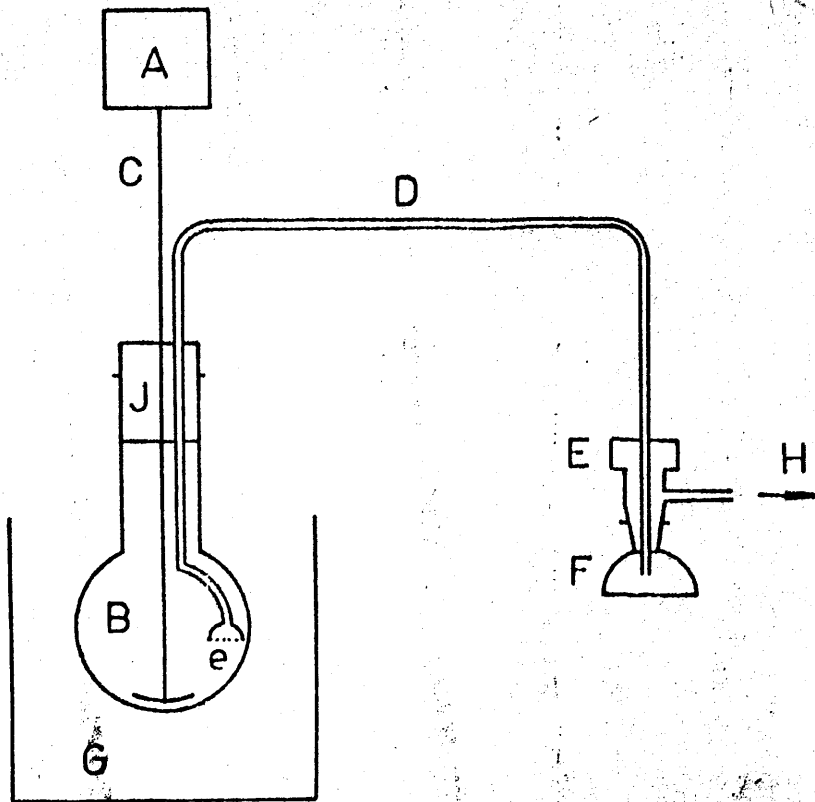


Figura nº 8

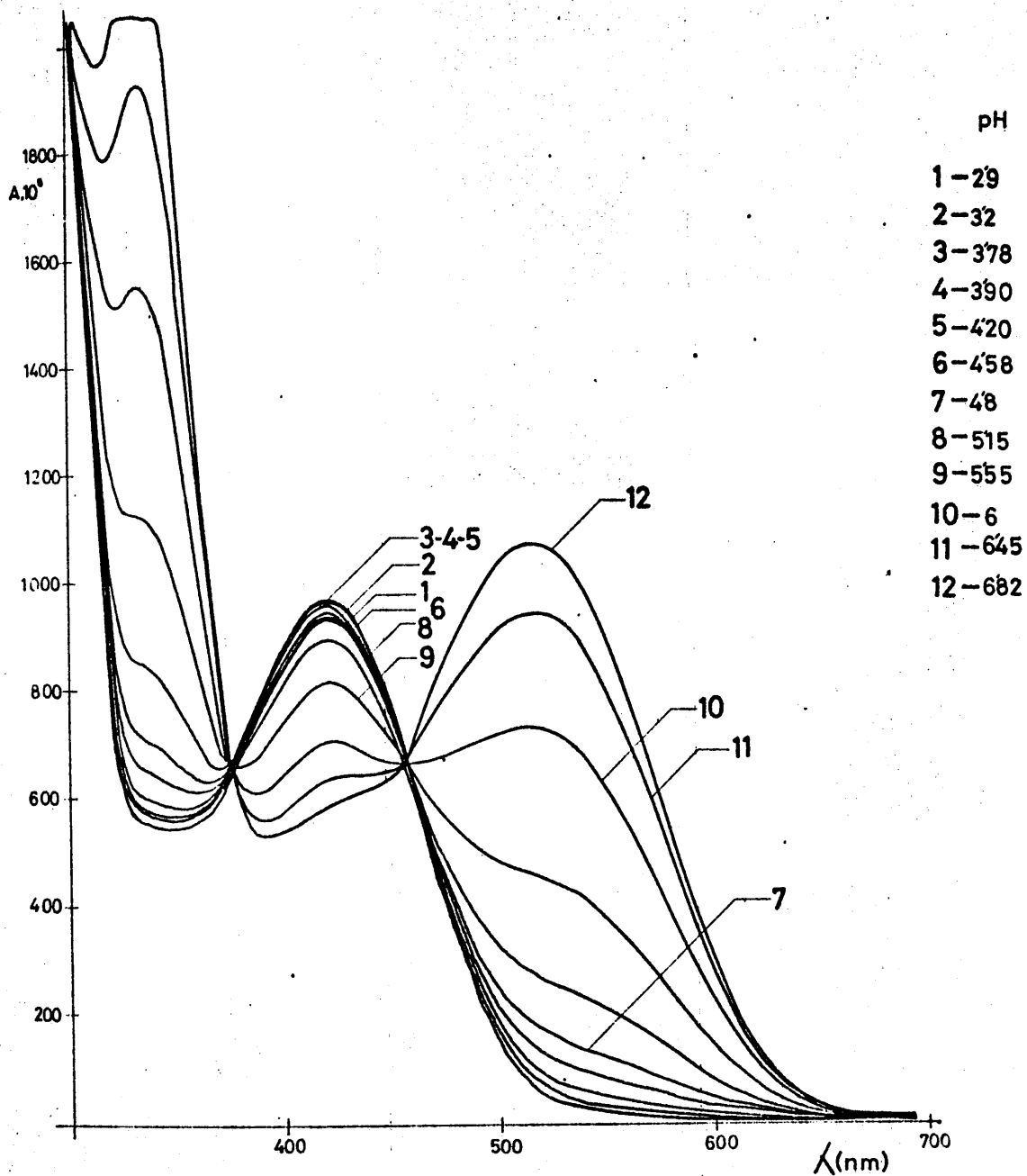
- A : agitador mecánico.
 B : matraz de cuello largo.
 C : agitador.
 D : tubo acodado.
 e : placa de vidrio molido nº 2.
 E : cabeza roscada provista de macho esmerilado y tubulada lateral para vacio.
 F : matraz de 10cc. provisto de boca esmerilada.
 G : baño termostatzado.
 H : salida para vacio.

Espectros de absorción de la antrapurpurincomplexona en -
función del pH.-

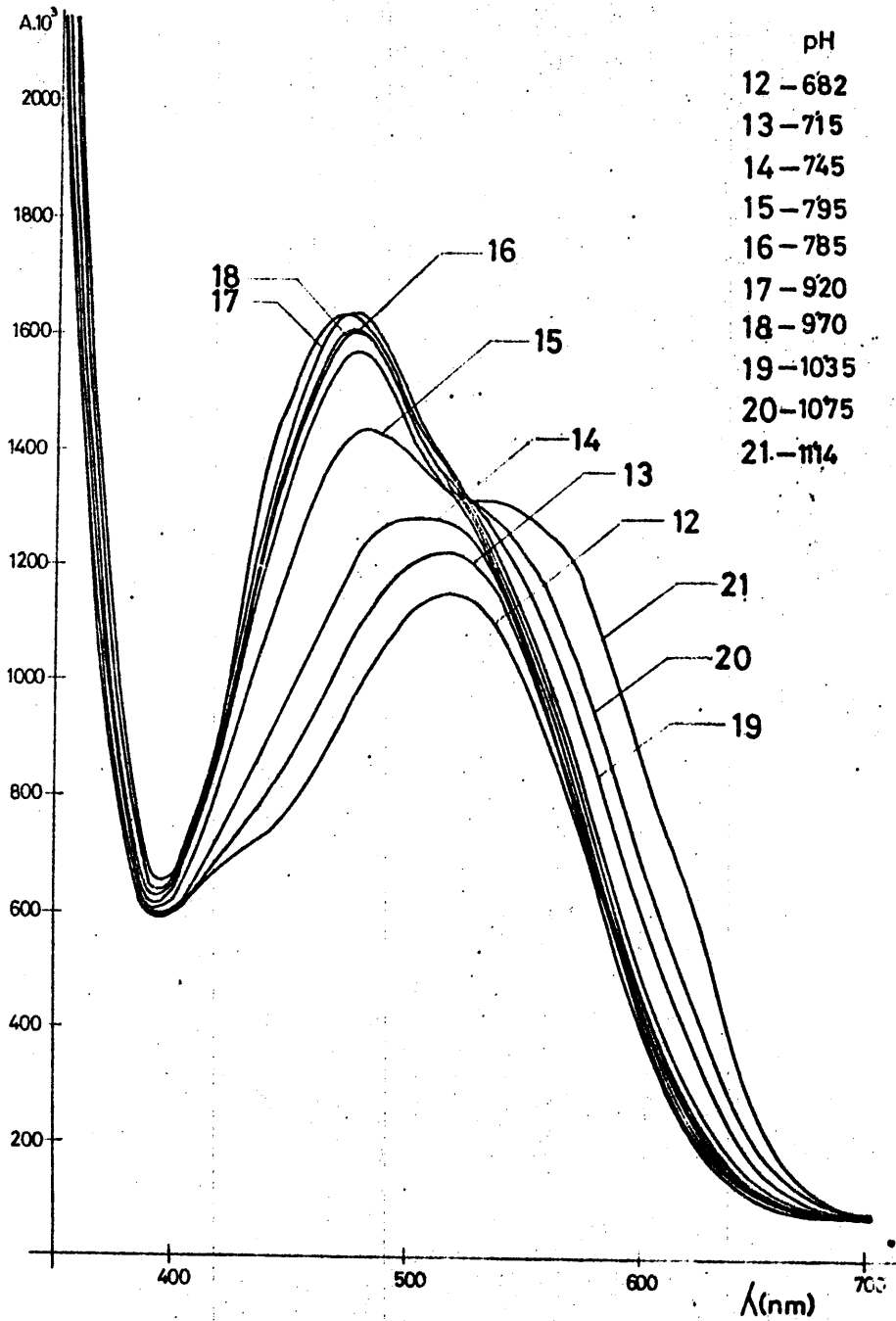
En un trabajo publicado por este Departamento (1) en el año 1.970 F. Capitan, M. Roman y A. Guiraúm estudian el espectro de absorción de la antrapurpurincomplexona, así como el efecto que sobre el mismo ejerce el pH. Realizadas por nosotros nuevas experiencias utilizando un espectrofotómetro Acta III de Beckman de mayor poder de resolución que el empleado entonces, hemos comprobado la exactitud de aquellos datos, por lo que nos limitamos a reproducir aquí un extracto de los resultados entonces obtenidos.

En las siguientes gráficas nº9,10 y 11 se representan los espectros de absorción de la antrapurpurincomplexona en disolución acuosa $2 \cdot 10^{-4}$ M, y en la tabla nº 2 recogemos los datos más significativos de éstas.

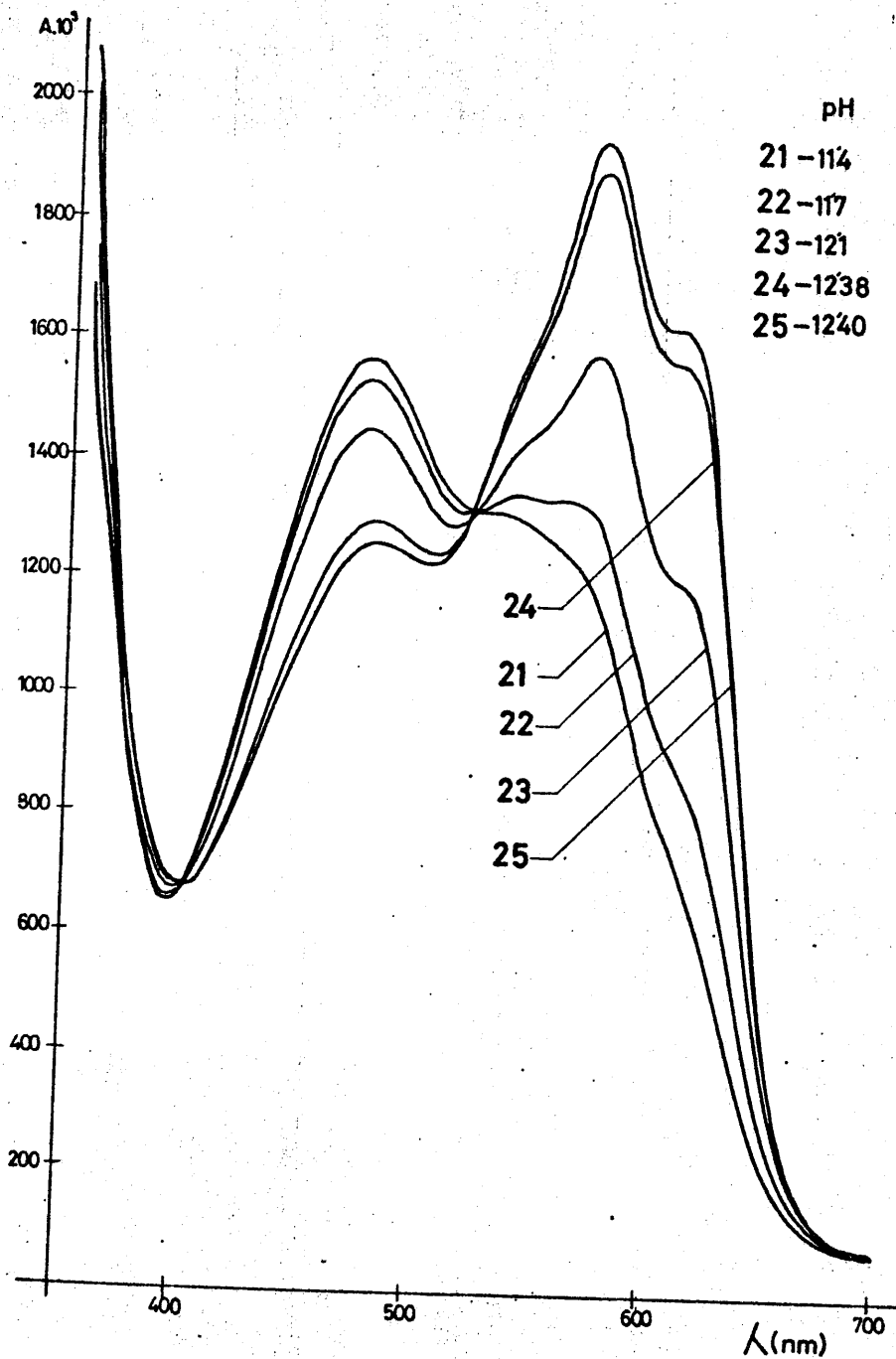
GRAFICA Nº 9



Espectros de Absorción de la antropurpurincomplexona
en función del pH.

GRAFICA N° 10

Espectros de Absorción de la antrapurpurincom-
plexona en función del pH.

GRAFICA Nº 11

Espectros de Absorción de la antropurpurincomple-xona en función del pH.

TABLA Nº 2

pH	λ max (nm)	λ min.(nm)	isob.(nm)
5,5	415	350	375,455
6	415,515	390	
6,45	--- 515	390	
6,82	--- 515	390	
7,15	--- 510	390	
7,45	--- 505	390	410,510
7,95	--- 483	390	
8,75-11,4	--- 475	390	403,520
11,5	--- 475,568	405	

De la observación de la ^{cs} anterior gráfica nº 9, 10 y 11 o de la tabla nº 2, donde se recogen los datos esenciales de aquella, destacan los siguientes puntos:

Para valores de pH inferiores a 5,5 el espectro de absorción presenta un sólo máximo a una longitud de onda de 415 nm.

A pH 6 subsiste ese máximo - menos acusado -, pero aparece otro a una longitud de onda de 515 nm., máximo - éste que se conserva a esa longitud de onda, sólo en el intervalo de pH 6 - 7,15 ya que a partir de ese valor y hasta 11,4 tiene lugar un corrimiento de la longitud de onda del máximo hacia valores menores (475 nm). Se da pues, en ese intervalo un efecto hipsocromico, al aumentar los valores de pH.

A pH 11,4 se insinúa y a pH 11,7 ya claramente se observa, aunque subsista el máximo a 475 nm., otro máximo a una longitud de onda de 568 nm., que es el único que permanece a pH superior.

Respecto a los mínimos cabe destacar que, en todo el intervalo de pH estudiado, sólo aparece uno de longitud de onda prácticamente invariable, 390 nm., salvo para los valores de pH inferiores a 5,5 (con mínimo a 350 nm.) y superiores a 11,5 en que se observa otro a 568 nm., además de aquel.

Asimismo en todo el intervalo de pH estudiado, se observa la aparición de cuatro puntos isobésticos nitidamente. Dos (a 455 nm. y 375 nm.) en el intervalo de pH comprendidos entre 3 y 7, que probablemente correspondan al equilibrio entre dos formas, una amarilla y otra anaranjada. Otros dos (a 403 nm y 520 nm), entre pH 11,4 y 12,4, que posiblemente correspondan al equilibrio entre otras dos formas, de color violeta y azul en este caso. En el intervalo de pH 7 - 11 se insinúan dos puntos isobésticos (a 410 nm y 510 nm.) que en todo caso corresponderían a la transición de las formas anaranjada y violeta.

... en el año de 1900, cuando se celebró el primer...

... de la ciudad, con el objeto de mejorar las condiciones...

... en el año de 1900, cuando se celebró el primer...

... de la ciudad, con el objeto de mejorar las condiciones...

... en el año de 1900, cuando se celebró el primer...

CAPITULO II

ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA ANTRAPURPURIN-
COMPLEXONA.

CHAPTER II

THE POLARIZATION OF THE AMERICAN PEOPLE
- LEXON

Este estudio - cuyos datos y primeros resultados - hemos recogido en las páginas siguientes - se halla en período de realización. Pretendemos continuar el tema - pues lo juzgamos interesante, ya que si bien existen algunos datos en la bibliografía acerca del comportamiento polarográfico de derivados antraquinónicos (9), (10) y (11) no hemos encontrado ninguno relativo a las correspondientes complexonas.

Aunque cronologicamente este capítulo fué el último realizado, lo incluimos en este lugar de la Memoria por considerarlo el más idóneo.

La polarografía estudia las curvas, intensidad de corriente que pasa a través de un electrolito en función del potencial en el electrodo de gotas de mercurio, -- cuando se opera en condiciones tales que es la difu-- sión y no la convección ni la migración el único responsable del transporte de carga eléctrica.

La ecuación de Nernst relaciona la intensidad y el potencial. A 25°C adopta la forma:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

El valor límite de la corriente, para los procesos controlados por difusión, se expresa matemáticamente por la ecuación de ILKOVIC:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

En la que i_d es la corriente media de difusión expresada en microamperios, n el número de electrones que

toman parte en el proceso de reducción catódica; D, el coeficiente de difusión de la sustancia expresado en cm^2 . por segundo; m, la masa de Hg (en mg.) que fluye desde el capilar por segundo; t, el tiempo (en segundos) que transcurre entre dos gotas sucesivas; y C la concentración de sustancia reducible expresada en milimoles por litro.

Como observamos la corriente de difusión i_d depende del capilar utilizado (es decir, de m y t), de la sustancia concreta y de su concentración.

Para el caso de una sustancia determinada y en unas condiciones operatorias también determinadas, todos los parámetros son constantes, pudiendo expresarse i_d como:

$$i_d = K.C$$

Además de los factores mencionados, $E_{1/2}$ (potencial de semionda) e i_d dependen de la temperatura, electrolito soporte, etc. dependencia que nos proporciona una valiosa información acerca de los procesos que tienen lugar y que se estudian a continuación.

Parte Experimental

Disoluciones Empleadas

- Disolución de antrapurpurina incomplexona 10^{-3} M.
- Disolución de tampón AcH-AcNa 0,1 M. pH = 4,61.
- Disolución de tampón AcH-AcNa 2 M. pH = 4,61.
- Disoluciones de ácido perclórico e hidróxido sódico de distintas concentraciones.

Aparatos Utilizados

- pH-metro Radiometer mod. pH-METER 29.
- Electrodo de gotas de mercurio.

- Electrodo de referencia: calomelanos saturado en ClK, construido por nosotros. El contacto con la disolución en estudio se establece mediante una placa porosa (del nº 3) de 12 mm de diametro, sobre la que se coloca una capa de Agar-agar.
- Potenciostato Metrohm Herisau E-524.
- Termostato Colora.
- Calculadora Hewlett Packard mod.
- Polarógrafo Sargent mod. XVI. Operando con las -
condiciones:
Rango de voltage: 0, -2 volt.
Velocidad del papel: lenta (1 pulgada/minuto)
Velocidad de voltage: media (0,4 volt./minuto)
Damping: posición 3.
Altura de la columna de mercurio: 57 cm.

Calibrado del Capilar

La corriente límite depende de las características del capilar utilizado, concretamente del flujo de Hg m (en mgr/seg) y del tiempo de goteo t (seg/gota). Siendo por tanto afectada por sus variaciones.

Con objeto de conocer las características del capilar utilizado estudiamos como variaba el flujo y el tiempo del goteo en función de la altura, de la columna de mercurio y del potencial aplicado en los dos electrolitos soporte $\text{AcH}-\text{AcNa}$ 0,1 M a $\text{pH} = 4,6$ y $\text{ClO}_4\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0,2 M.

Dependencia con la altura de la columna de mercurio

A 25°C la expresión que nos dá el valor de m en función de las demás variables de que dependen viene dada por (12):

$$m = 4,64 \cdot 10^9 \frac{r_c^4}{1} \left[h_{\text{Hg}} - \frac{h_{\text{sol}} d_{\text{sol}}}{13,5} - \frac{3,1}{(mt)^{1/3}} \right]$$

Donde la suma algebraica de los términos incluidos en el parentesis es la denominada altura corregida de la columna de mercurio.

Se observa pues que m es directamente proporcional a la altura corregida, y en cambio t es inversamente prop

porcional.

Hemos establecido la dependencia de m y t con la -- altura en las dos disoluciones siguientes:

Disolución de AcNa-AcH 0,1 N a $\text{pH} = 4,6$.-- Se tomaron 40 c.c. de la disolución y se llevaron a un volumen final de 100 ml. de H_2O desionizada.

Disolución de $\text{ClO}_4\text{Na.H}_2\text{O}$ 0,2 M.-- Se preparó por pesada de 2,8 gr. de dicha sal en un volumen final de 100 ml.

En ambos casos se eliminó el O_2 haciendo pasar una corriente de N_2 N-47 y se realizaron polarogramas a diferentes alturas de columnas de mercurio.

Los resultados se expresan en las tablas nº 3 y 4 y gráficas nº 12 y 13, donde se observa una dependencia lineal entre el flujo y la altura de la columna de Hg.

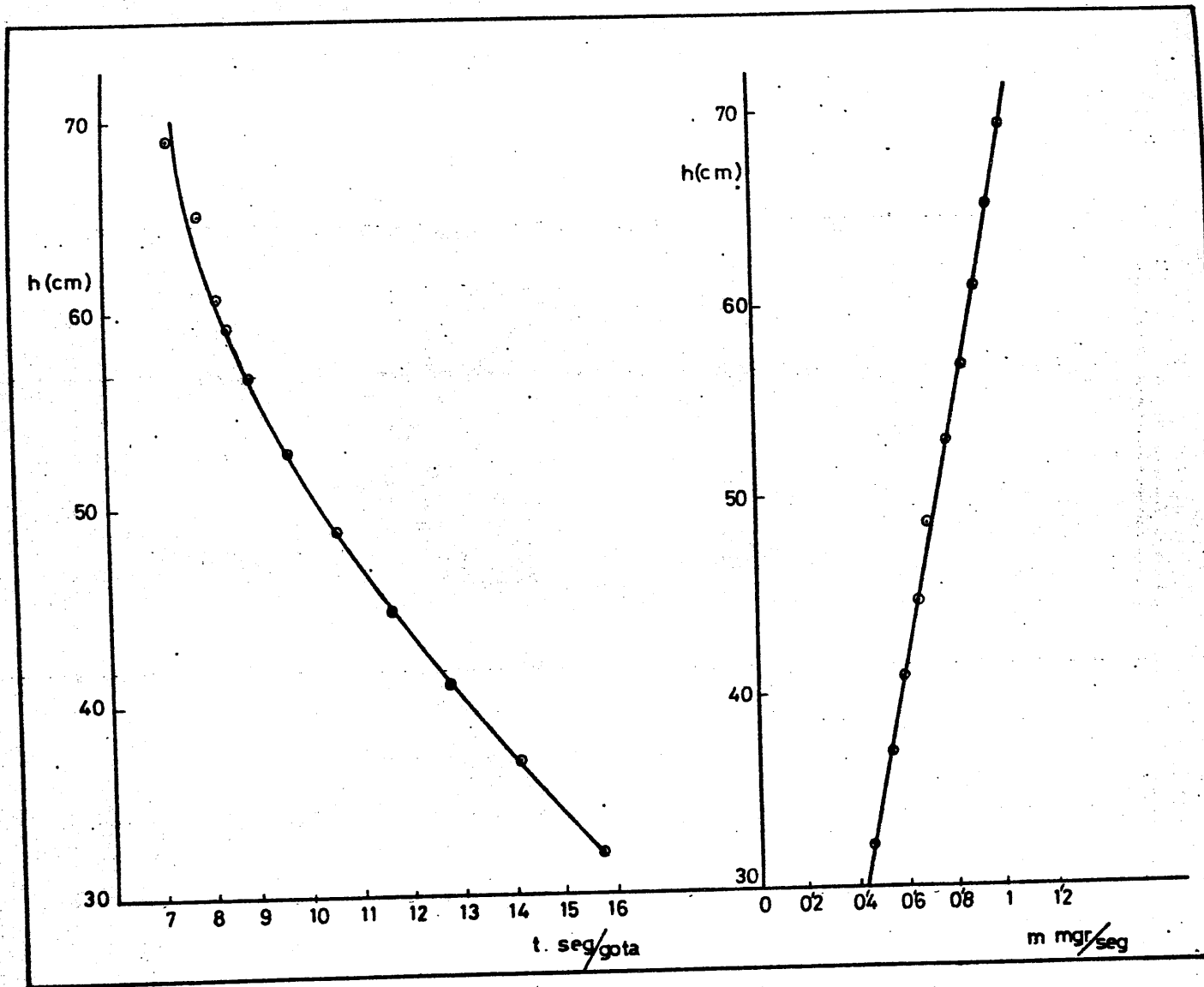
TABLA Nº 3

Calibrado del Capilar. Electrolito soporte AcH-AcNa

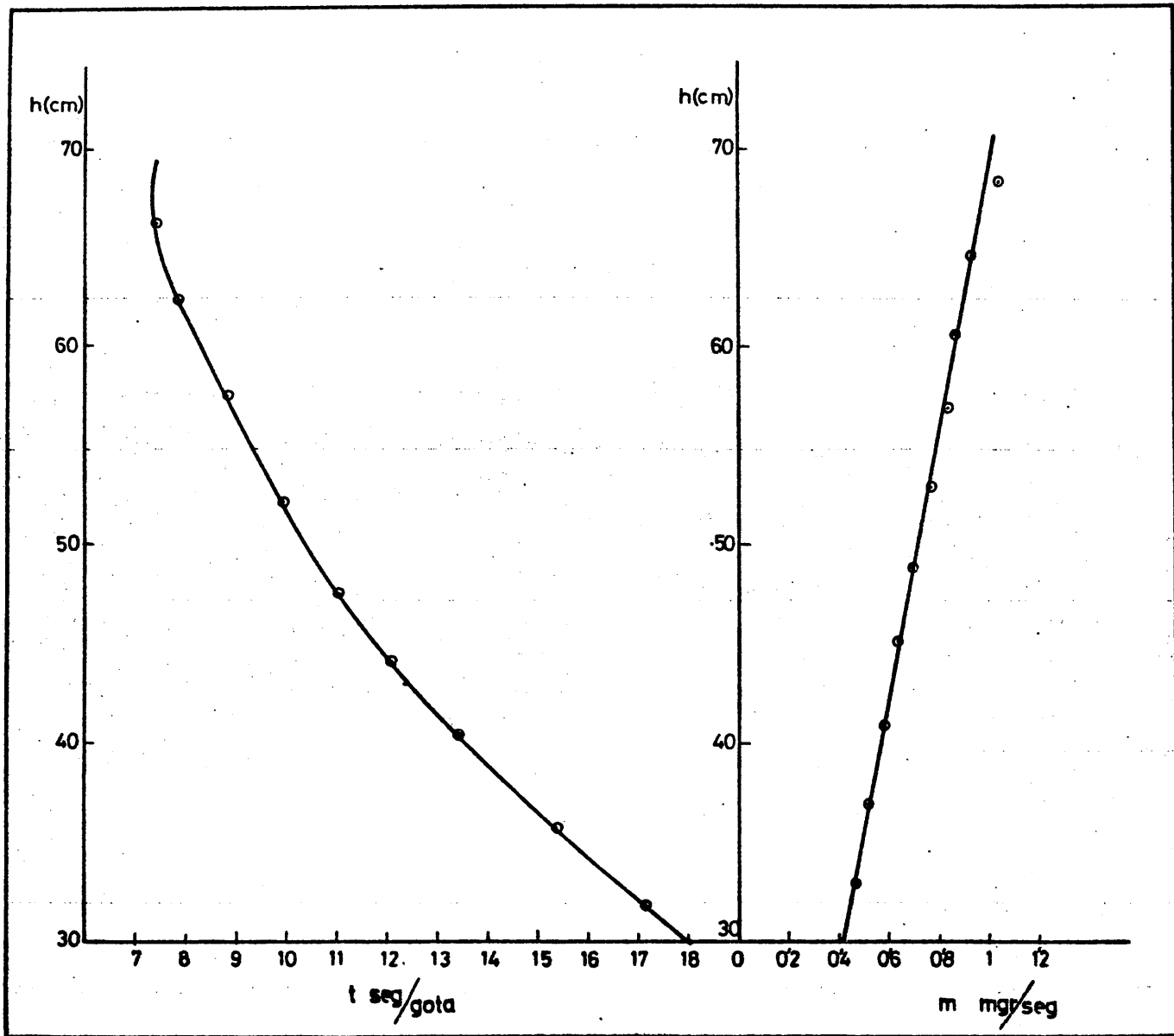
h cm	m_{total} gr	nº gotas	tiempo seg	t seg.gota ⁻¹	m mgr.sec ⁻¹
68,9	0,73798	99	720	7,3	1,025
64,1	0,68958	92	725	7,88	0,95
60,8	0,65135	87	722	8,3	0,9
56,8	0,61803	82	723	8,82	0,855
52,9	0,5581	75	723	9,64	0,772
48,9	0,51964	70	747	10,671	0,694
44,8	0,49837	67	778	11,612	0,641
40,8	0,45316	61	778	12,754	0,582
36,9	0,45838	61	864	14,164	0,530
32	0,39764	55	864	15,8	0,460

TABLA N^o 4Calibrado del Capilar. Electrolito soporte $\text{ClO}_4\text{Na.H}_2\text{O}$

<u>h</u> <u>cm</u>	<u>m_{total}</u> <u>gr</u>	<u>n^o gota</u>	<u>t_{total}</u> <u>seg</u>	<u>t</u> <u>seg.gota⁻¹</u>	<u>m</u> <u>mqr.seg⁻¹</u>
68,5	1,01520	133	980	7,37	1,036
64,7	0,69921	94	741	7,88	0,929
60,6	0,68808	93	798	8,58	0,862
56,9	0,65974	89	798	8,97	0,827
52,9	0,57910	77	750	9,74	0,772
48,9	0,61673	82	873	10,65	0,706
45,2	0,54724	73	846	11,59	0,647
41	0,49607	66	860	13,03	0,577
37	0,50287	67	980	14,63	0,513
33,2	0,44169	59	942	15,97	0,469
30,5	0,39284	52	936	18	0,420



GRAFICA N° 12



GRAFICA Nº 13

Dependencia con el Potencial

Lipman (13) que fué el primer investigador en medir e interpretar la relación existente entre la tensión superficial del Hg y la diferencia de potencial entre la interfase mercurio-disolución, demostró que la tensión superficial del mercurio polarizado catódicamente crece primero y decrece después, para incrementos negativos del potencial según una función de tipo parabólico.

La tensión superficial total esta sometida a dos efectos:

1.- Fuerza atractiva, Van der Waals, entre los átomos o moléculas de la superficie, lo que origina una disminución de dicha superficie.

2.- Una contribución eléctrica de la energía de la superficie debido a una fuerza repulsiva de tipo coulombiano entre las cargas fijadas en la superficie, con lo que aquella se incrementa contrarrestando de esta manera la acción de las fuerzas de Van der Waals.

Como resultado de estos efectos la tensión interfacial neta decrece. El cambio en la tensión total de la superficie (de acuerdo con la curva electrocapilar) en ausencia de sustancias activas capilarmente es debido al cambio de magnitud y signo de las fuerzas eléctricas con el cambio de potencial aplicado.

Al comienzo de la curva (potencial cero) el mercurio tiene carga positiva, lo que disminuye la tensión superficial. Una polarización catódica de mercurio disminuye la carga positiva y por tanto la tensión superfi

cial crece hasta un máximo donde el mercurio no está cargado. En soluciones capilarmente inactivas ese máximo será el punto isoeléctrico que tiene lugar a $-0,56V$ referido a E.C.S. Frumkin (14) da valores de ese máximo para distintos electrolitos.

Nosotros hemos estudiado esa dependencia usando - las mismas disoluciones empleadas anteriormente, fijando la altura y realizando polarogramas a potencial fijo y creciente de 0 a $-2V$. Los resultados obtenidos se expresan en las tablas nº 5 y 6 y gráficas nº 14 y 15.

TABLA Nº 5

Calibrado del Capilar. Electrolito soporte AcH-AcNa

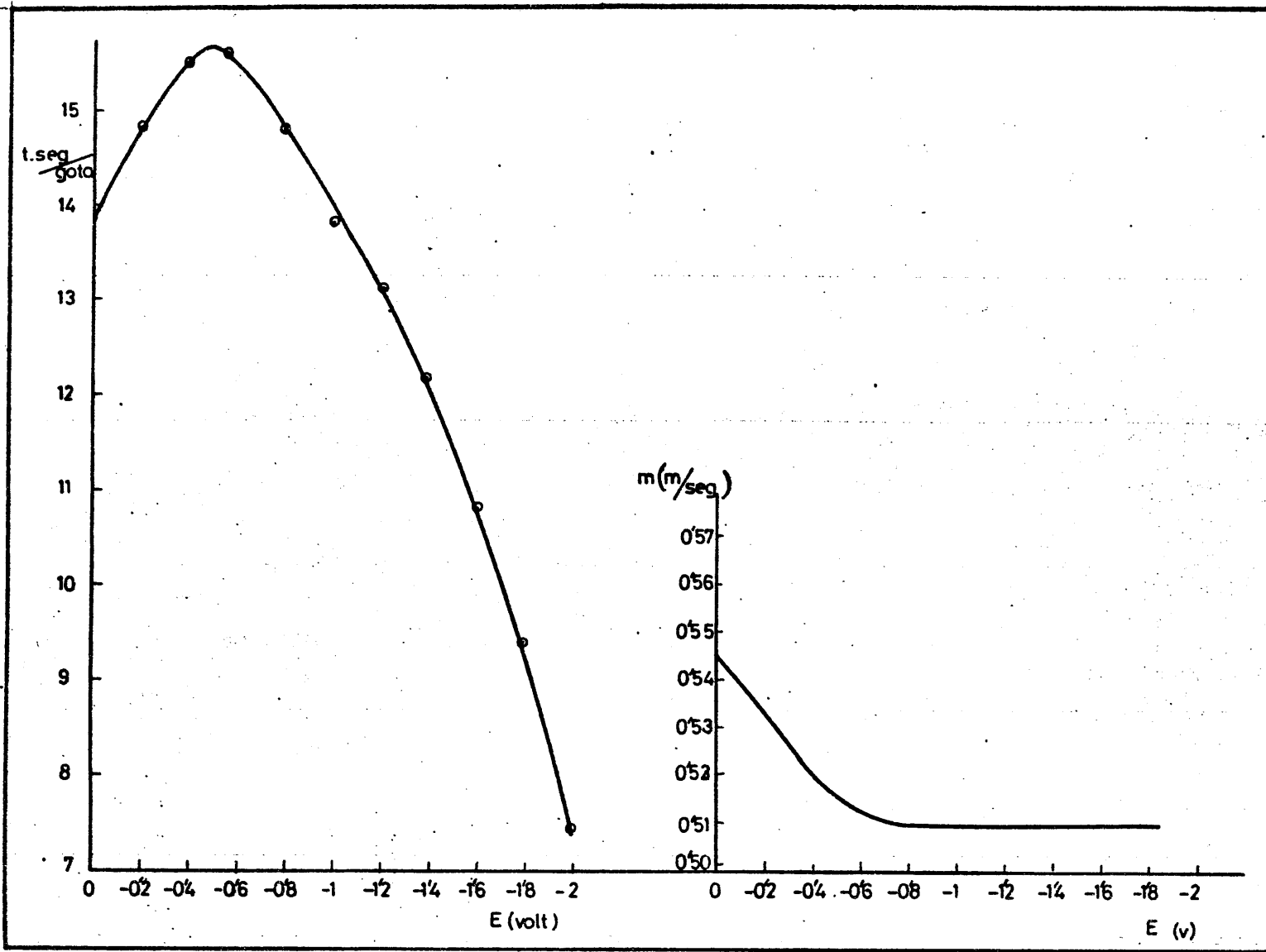
<u>E</u> <u>Volt</u>	<u>nº</u> <u>Gotas</u>	<u>m</u> <u>total</u> <u>gr</u>	<u>t</u> <u>total</u> <u>seg</u>	<u>m</u> <u>mg. seg</u> ⁻¹	<u>t</u> <u>seg. gota</u> ⁻¹	<u>mt</u> <u>mgr. gota</u> ⁻¹
0	53	0,39971	733	0,545	13,8	7,54
-0,2	68	0,53929	1009	0,534	14,8	7,93
-0,4	48	0,38759	744	0,520	15,5	8,07
-0,6	55	0,44415	867	0,5123	15,7	8,07
-0,8	56	0,43911	831	0,528	14,8	7,84
-1	64	0,47996	888	0,540	13,8	7,50
-1,2	101	0,70756	1332	0,531	13,1	7,00
-1,4	75	0,48434	918	0,527	12,2	6,46
-1,6	82	0,46557	893	0,521	10,8	5,68
-1,8	93	0,44942	882	0,509	9,4	4,83
-2	130	0,50690	966	0,525	7,4	3,90

TABLA N° 6

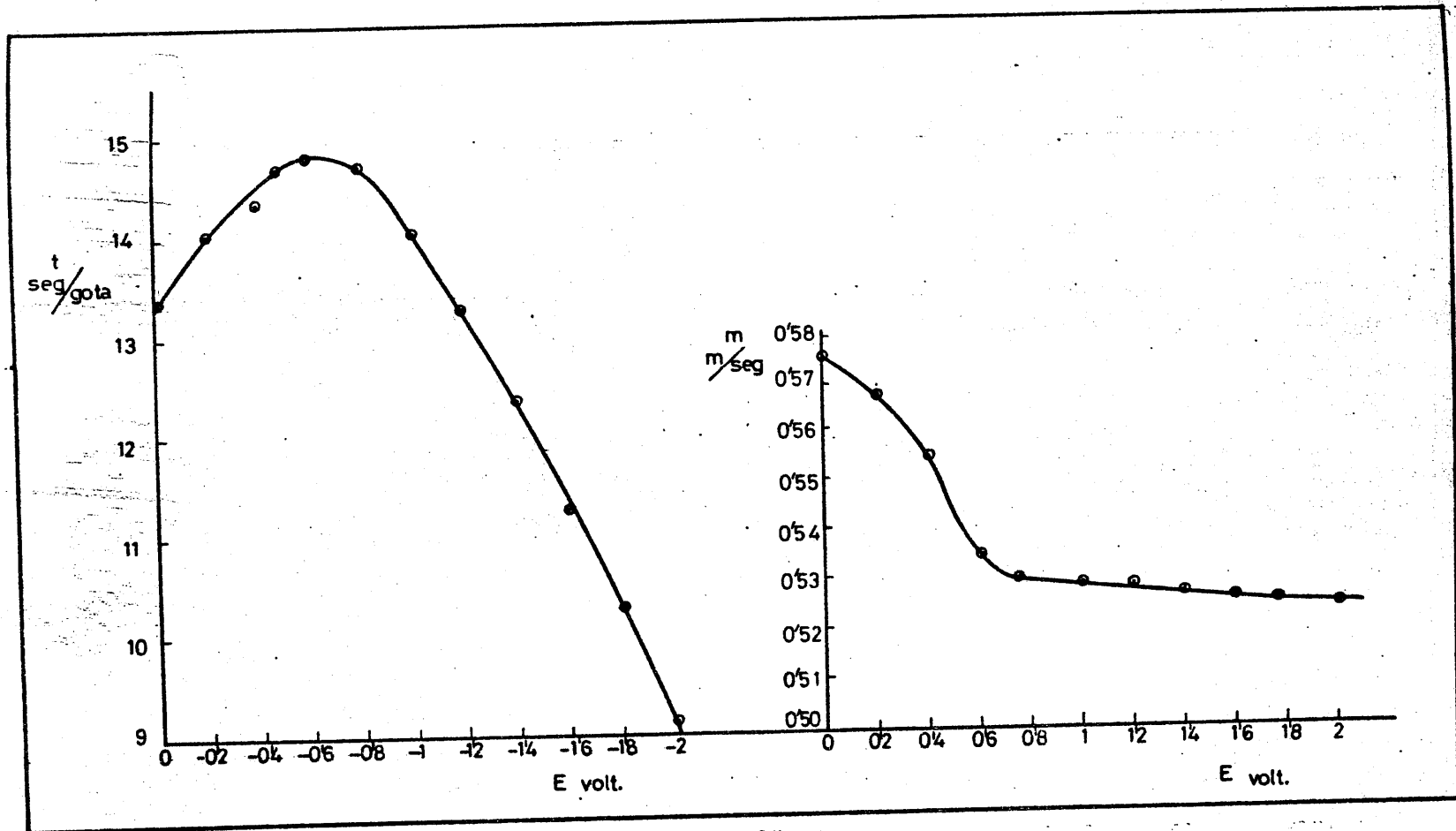
Calibrado Capilar. Electrolito soporte $\text{ClO}_4\text{Na.H}_2\text{O}$

h Vblt	n° Gotas	m_{total} gr	t_{total} seg.	m mg.seq ⁻¹	t seg.gota ⁻¹	mt mgr.gota ⁻¹
0	54	0,4162	724	0,575	13,33	7,71
-0,2	52	0,41314	729	0,567	14,02	7,95
-0,4	51	0,40588	732	0,555	14,35	7,96
-0,6	51	0,40376	756	0,534	14,82	7,92
-0,8	52	0,4047	765	0,529	14,71	7,78
-1	52	0,385792	730	0,529	14,04	7,42
-1,2	61	0,42754	810	0,529	13,23	7,01
-1,4	62	0,40339	766	0,527	12,35	6,51
-1,6	108	0,639655	1216	0,526	11,26	5,92
-1,8	77	0,41943	795	0,527	10,32	5,45
-2	133	0,63516	1215	0,523	9,13	4,78

Podemos observar en dichas curvas, que tanto su forma como la posición del máximo son concordantes con las -
previsiones teóricas.



GRAFICA Nº 14



GRAFICA Nº 15

Estudio de la reacción de reducción de la antrapurpurin-complexona en el electrodo de gotas de mercurio. Tipo de proceso que tiene lugar.-

Es muy importante determinar el tipo de proceso que tiene lugar en la reducción de la sustancia en el electrodo de gotas de mercurio, en relación a sus posibles aplicaciones analíticas.

Los cuatro fenómenos principales que pueden controlar la reducción de una sustancia electroactiva en el cátodo de gotas de mercurio son: Catalítico, Cinético, Difusivo y de adsorción. De los que suele frecuentemente predominar uno.

Los estudios que reunimos seguidamente, influencia de la altura de la columna de mercurio, de la temperatura, de la concentración etc... sobre la corriente límite así como sobre el potencial de semionda, tienen por finalidad conocer cuál de ellos predomina en el caso de la reducción catódica de la antrapurpurinocomplexona.

Influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la corriente límite.-

La dependencia entre la intensidad límite y la altura de la columna de mercurio viene dada en general por la función exponencial (15):

$$i_d = k \cdot h^y$$

Donde el valor del exponente "y" nos da idea sobre -

el tipo de fenómeno que controla el proceso en el electrodo, así:

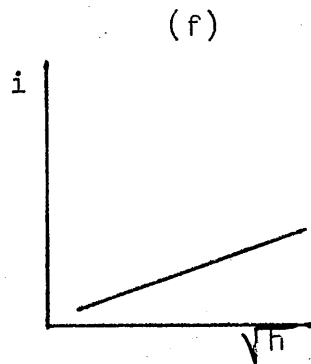
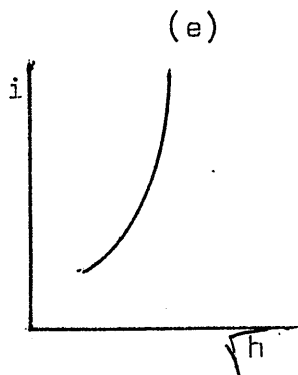
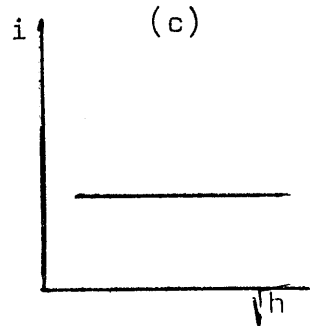
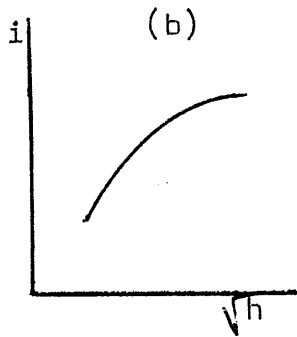
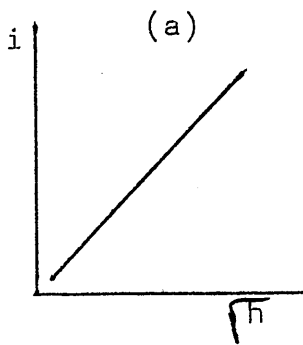
Para $y < 0$ se trata de un proceso catalítico.

$y = 0$ " " " " " cinético.

$y = 1/2$ " " " " " difusivo.

$y = 1$ " " " " " de adsorción.

Representando la corriente límite frente a la variación de la altura corregida de la columna de mercurio, - se obtendrían las siguientes representaciones. (51):



(a) y (b) Corriente de difusión

(c) Corriente cinética.

(e) y (f) Corriente de adsorción.

Concretamente para un proceso controlado por difusión, la corriente de difusión viene dada por la ecuación de ILKOVIC:

$$i_d = K \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

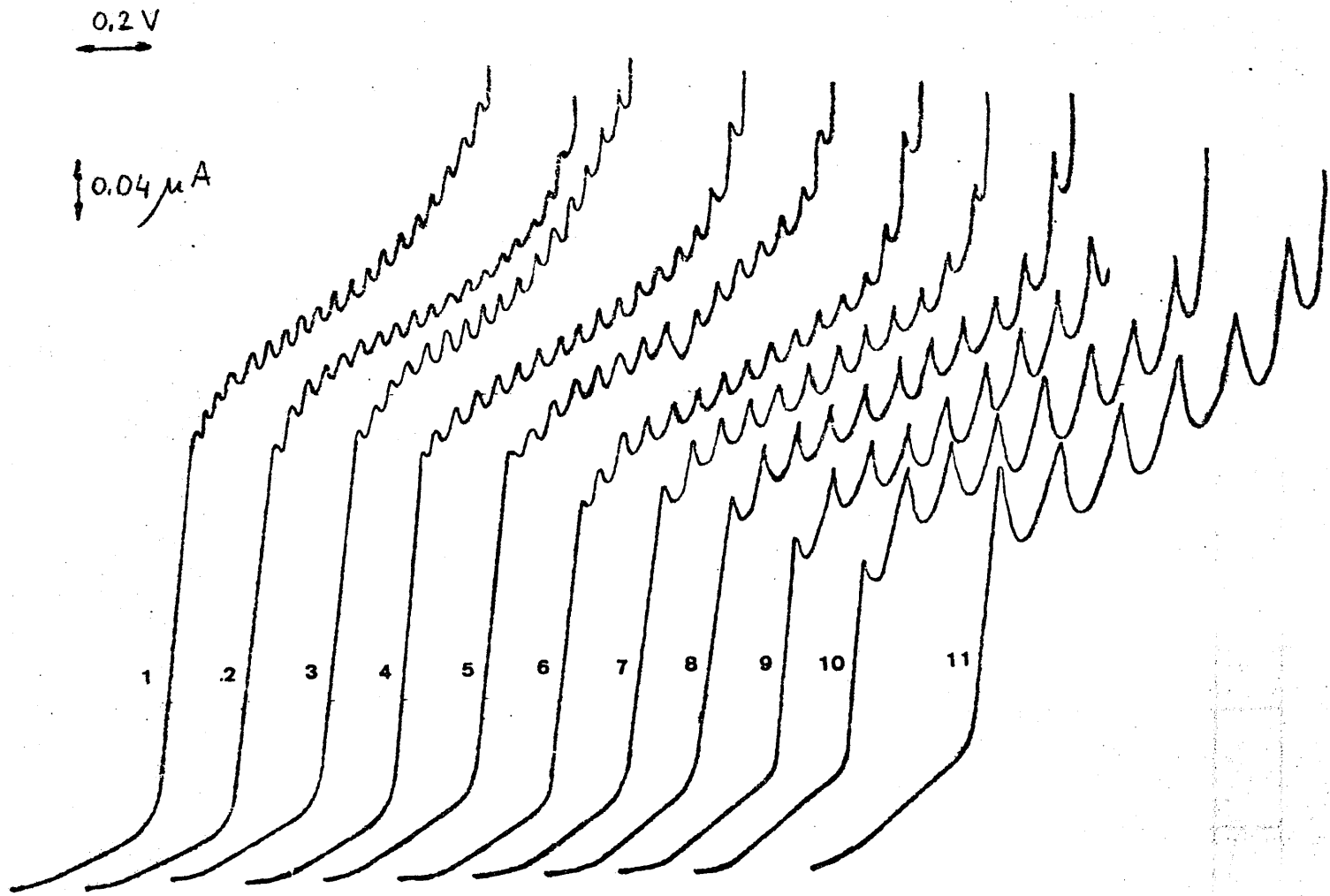
donde m es la velocidad de flujo del mercurio y t el tiempo de goteo. Ambos varían de manera lineal e inversamente lineal respectivamente con la altura, es decir:

$$m = K_1 \cdot h \qquad t = K_2 / h$$

Sustituyendo:

$$i_d = K \cdot (K_1 \cdot h)^{2/3} \cdot \left(\frac{K_2}{h} \right)^{1/6} = K \cdot h^{1/2}$$

Con objeto de determinar la influencia de la altura de la columna de Hg sobre la i_d (corriente límite) y de esta forma determinar el tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo, se preparó una disolución de reactivo que en un volumen de 100ml. contenía 10 c.c. de reactivo $10^{-3} M$ y 40 c.c. de tampón AcH-AcNa 0,1M, a la cual se le hicieron sucesivos polarogramas (gráfica nº 15) a las diferentes alturas de la columna de Hg que se muestran en la tabla nº7.

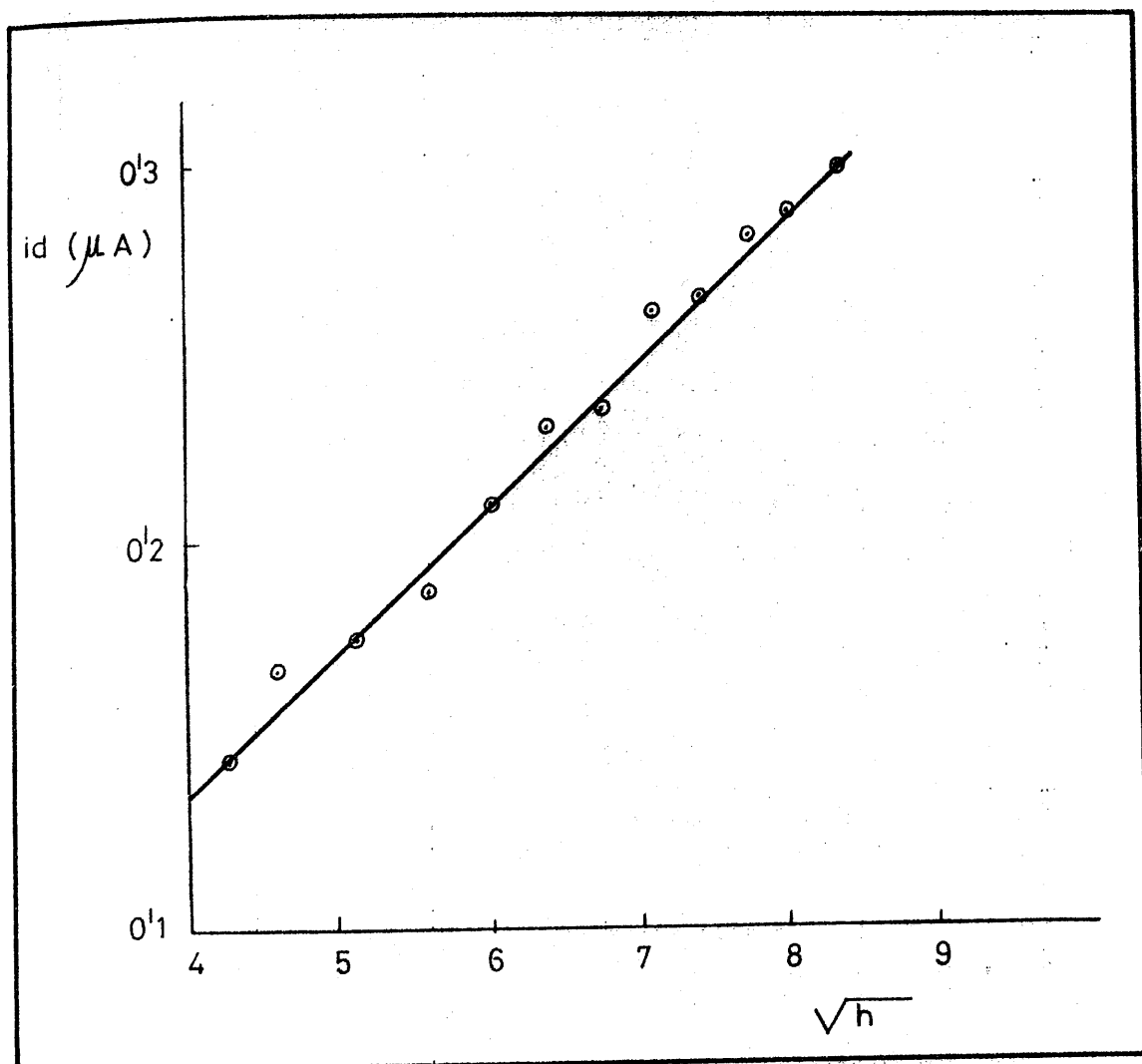


GRAFICA Nº 16

TABLA N^o 7

Polarograma n ^o	h	i _d	lg h	lg i	\sqrt{h}	E _{1/2}
1	69,7	0,3	1,84	-0,5229	8,35	0,50
2	64,7	0,3	1,81		8,04	0,50
3	60,3	0,282	1,78	-0,5497	7,76	0,50
4	55,2	0,266	1,74	-0,5751	7,43	0,50
5	50,5	0,262	1,70	-0,5817	7,11	0,50
6	45,5	0,236	1,66	-0,6271	6,74	0,50
7	40,6	0,232	1,61	-0,6345	6,37	0,50
8	35,7	0,214	1,55	-0,6696	5,97	0,50
9	31	0,188	1,49	-0,7258	5,57	0,50
10	26	0,176	1,41	-0,7545	5,1	0,50
11	20,9	0,168	1,32	-0,7747	4,57	0,50

Representando las corrientes de difusión en función de la raíz cuadrada de la altura (gráfica n^o17) se observa una dependencia lineal, lo que demuestra que se trata de un proceso difusivo.

GRAFICA N° 17

Influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la corriente límite.

Influencia de la temperatura sobre la corriente de difusión.-

Para los procesos controlados por difusión, la ecuación que nos dá la corriente límite (ec. de ILKOVIC) adopta la forma:

$$i_d = 607 n D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} C \quad (1)$$

Se puede determinar si un proceso es difusivo o no, estudiando su dependencia con la temperatura. Dicha dependencia se puede deducir diferenciando la expresión anterior respecto a T, considerando que también la constante $607 = \lambda$ es función de la temperatura así como todos los parámetros que aparecen, excepto n.

$$\frac{1}{i_d} \cdot \frac{d i_d}{d T} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d \lambda}{d T} + \frac{1}{2D} \cdot \frac{d D}{d T} + \frac{1}{C} \cdot \frac{d C}{d T} + \frac{2}{3 m} \cdot \frac{d m}{d T} + \frac{1}{6t} \cdot \frac{d t}{d T}$$

La contribución de cada uno de estos términos es muy diferente (16):

- Se demuestra (17) que la dependencia de λ con la densidad del mercurio d, viene dada por la expresión:

$$\lambda = -\frac{3455}{d^{2/3}}$$

derivando respecto a la temperatura y dividiendo por λ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} &= -\frac{2}{3d} \frac{dd}{dT} \\ \text{A } 25 \text{ } ^\circ\text{C} \frac{dd}{dT} &= -0,000181 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned} \right\} \frac{1}{\lambda} = \frac{d\lambda}{dT} = 0,00012 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

La variación de λ es pues de un 0,012 % por $^\circ\text{C}$.

- Para estudiar la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión D , se expresa esta en función de la conductividad a dilución infinita (λ^0), llegando a la expresión:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{1}{\lambda^0} \frac{d\lambda^0}{dT} + \frac{1}{T} \quad T = \text{temperatura absoluta.}$$

- La contribución de la concentración C es la misma que la de la densidad de la disolución, y es tan pequeña que puede ser despreciada.

- El cálculo del coeficiente de temperatura de m se realiza a partir de su expresión general:

$$m = \frac{\pi \cdot r_c^4 \cdot d}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad (\text{hdg})$$

donde se observa que las magnitudes de mayor dependencia con la temperatura son la densidad del mercurio d y la viscosidad η . Por tanto su dependencia con la temperatura

viene dada por:

$$\frac{1}{m} \frac{dm}{dT} = \frac{1}{d} \frac{dd}{dT} - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$$

El coeficiente de temperatura de la densidad es $-0,000181$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ y el de la viscosidad $-0,0038$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Se obtiene, -- por tanto, para m un coeficiente de temperatura de $0,0036$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

- El tiempo de goteo t es proporcional a la tensión de la interfase mercurio-disolución; su variación con la temperatura es tan pequeña que puede ser despreciada.

Queda pues la expresión:

$$\frac{1}{i_d} \frac{di_d}{dT} = 0,0037 + \frac{1}{2k^0} \frac{dk^0}{dT} \quad \text{a } 25^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

donde el primer término es más pequeño que el segundo, -- es decir, la mayor contribución al coeficiente de temperatura de i_d es aportada por el coeficiente de temperatura de la conductividad equivalente del ión reducible; depende por tanto del ión concreto que se trate y se demuestra que para la mayor parte de los iones está comprendido -- entre $0,02$ y $0,027$ grado $^{-1}$.

Sustituyendo, finalmente, en la expresión (2) se deduce que el coeficiente de temperatura de i_d , ha de estar comprendido entre $1,3$ y $1,6$ % $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Tomando el límite superior para las siguientes deducciones, queda pues:

$$\frac{1}{i_d} \frac{di_d}{dT} = 0,016 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

integrando obtenemos la función $i = f(T)$.

$$\frac{di_d}{i_d} = 0,016 \text{ } dT$$

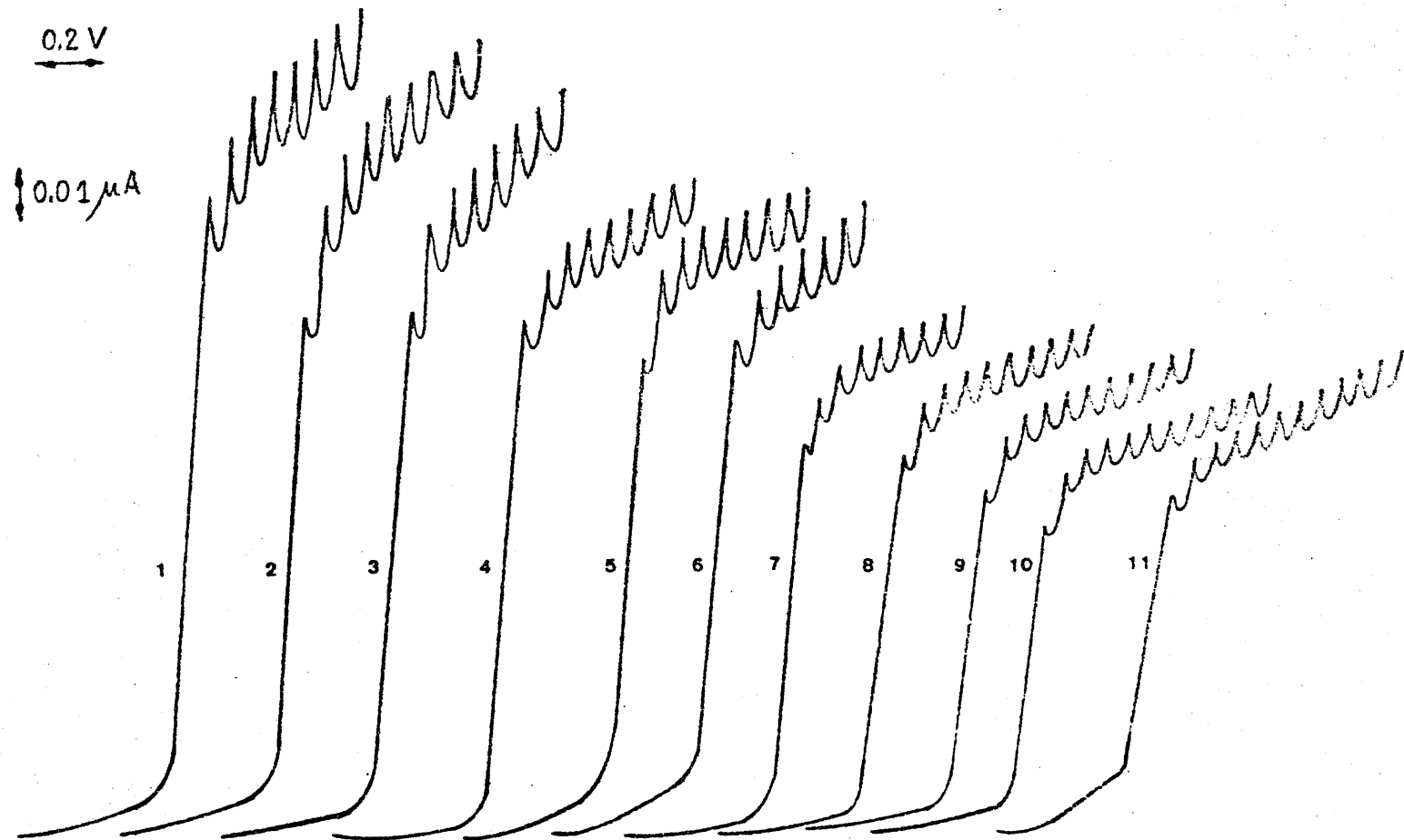
$$\begin{aligned} \text{la } i_d &= C \pm 0,016 T & \left. \begin{array}{l} \ln i_d = \ln i_{d \text{ } T=0} + 0,016 T \\ \lg i_d = \lg i_{d \text{ } T=0} + 0,007 T \end{array} \right\} \\ \text{para } T=0 & \ln i_{d \text{ } T=0} = C \end{aligned}$$

Con objeto de verificar dicha dependencia, preparamos las siguientes experiencias: En un matraz de 100 ml. introdujimos 25 c.c. de reactivo 10^{-3} M , 40 c.c. de tampón AcH-AcNa de pH = 4,6, que actúa, así mismo de soporte, y agua desionizada hasta el enrase. Se realizaron polarogramas a temperaturas crecientes de 20 a 80 $^\circ\text{C}$ (gráfica nº 18). Los valores obtenidos se expresan en la tabla nº 8.

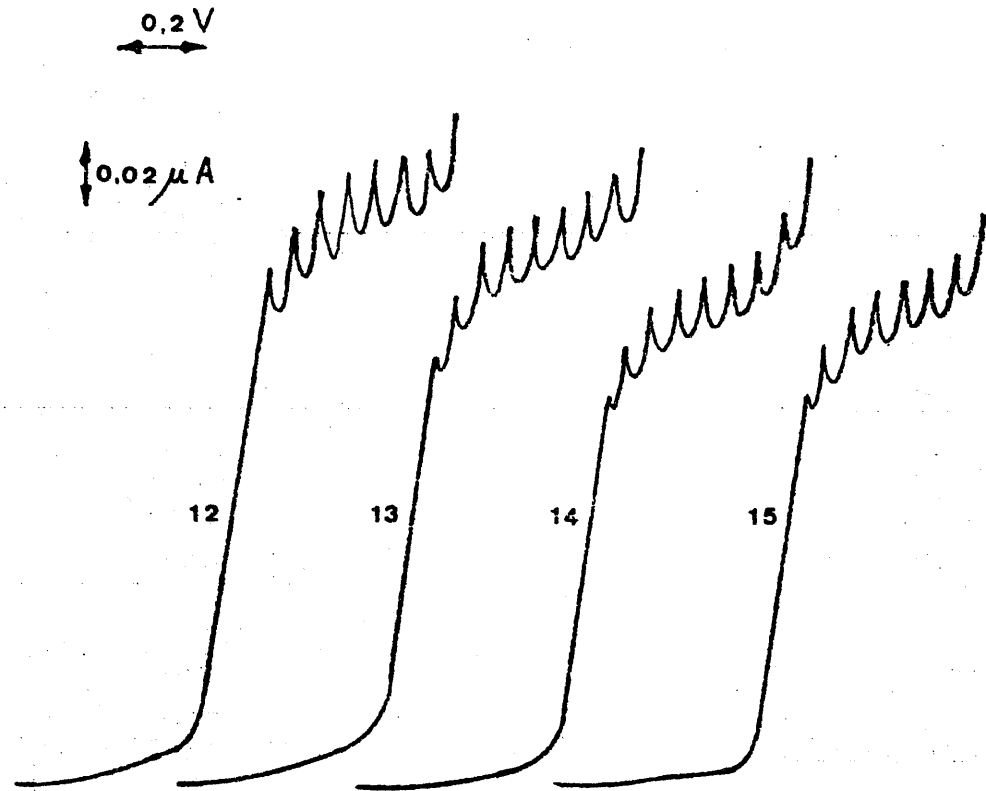
TABLA N^o 8

Polarograma n ^o	T e _c	i _d A	log i _d
11	20	0,57	-0,24
10	25	0,66	-0,18
9	30	0,71	-0,15
8	35	0,775	-0,11
7	40	0,83	-0,08
6	45	0,865	-0,06
5	50,5	0,98	-0,01
4	55	1,035	0,01
3	60	1,075	0,03
2	65	1,15	0,06
1	70	1,19	0,07
15	75	1,28	0,11
14	80	1,44	0,16
13	85	1,66	0,22

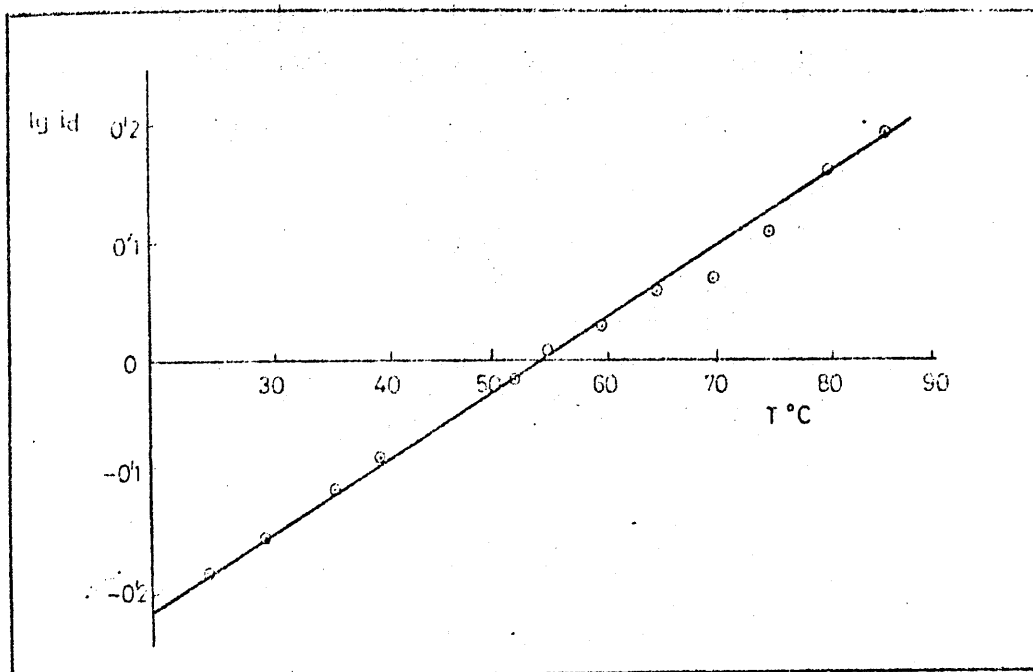
En la siguiente gráfica n^o 19 representamos log i_d - en función de la temperatura.



GRAFICA Nº 18



GRAFICA Nº 18 (Continuación)

GRAFICA Nº19

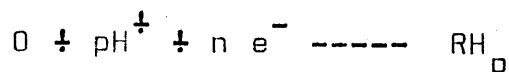
Se obtiene una línea recta, cuya pendiente, ajustada por mínimos cuadrados, resulta ser 0,0064, valor muy próximo a 0,007 que según se demostró (pág.) corresponde a un proceso controlado por difusión, lo que nos confirma que el proceso en estudio es de éste tipo.

Influencia del pH sobre el potencial de semionda.-

Del estudio polarográfico de los sistemas redox orgánicos reversibles pueden determinarse algunas constantes termodinámicas como el potencial de semionda ($E_{1/2}$), que corresponde muy aproximadamente al potencial normal E^0 del sistema, y de su variación con el pH se pueden obtener las constantes de disociación del ácido K_a de las formas oxidada y reducida. La dependencia del poten-

cial de semionda con el pH puede ser representada por extrapolación, como una serie de segmentos lineales de diferentes pendientes, las cuales están determinadas por la razón entre el número de protones y el número de electrones intercambiados entre la forma oxidada y reducida. La abscisa donde se cortan los diferentes segmentos nos da el valor de los distintos pK.

Esto es debido a que, en general, se consumen hidrogenoiones cuando un compuesto orgánico se reduce y se liberan cuando se oxida. Así en el proceso:



en el que la forma oxidada (O) toma p protones y n electrones para dar la forma reducida RH_p .

Si la sustancia involucrada en la semireacción no es apreciablemente ácida o básica en las condiciones de trabajo, la dependencia de su potencial de semionda respecto del pH se puede expresar, despreciando los coeficientes de actividad y el potencial de unión líquida, como:

$$E_{1/2} = \text{cte} - \frac{0,059}{n \cdot \alpha} \cdot p \cdot \text{pH}$$

derivando respecto a pH:

$$\frac{d E_{1/2}}{d(\text{pH})} = - \frac{0,059}{n \cdot \alpha} p \quad (3)$$

expresión que puede ser utilizada para determinar el número de protones que interviene en el proceso. Para ello se

representa $-E_{1/2}$ frente al pH y de la pendiente de cada uno de los segmentos, conocido n , podemos deducir p .

En el caso de reacciones de electrodo irreversibles, por otra parte, la dependencia del potencial de semionda con el pH puede a veces ser expresado por una serie de segmentos lineales como en el caso de las reacciones reversibles; la dependencia se determina solamente para la sustancia que reacciona en el electrodo, pero no para el producto de reacción. Una relación teórica del potencial de semionda y el pH de un caso simple de reducción irreversible - se transfiere un electrón lento procedido de una protonación - fué deducido por primera vez por SAITO (16) quién usaba un método aproximado de cálculo. Posteriormente Laviron llegó al mismo resultado resolviendo un sistema apropiado de ecuaciones diferenciales (19). A partir de la relación resultante se sigue, que en la región de pH donde aparece la despolarización y la concentración de la sustancia en equilibrio que está en mayor proporción es la protonada, el potencial de semionda es independiente del pH. A valores mayores del pH la dependencia potencial-pH es una línea recta cuya pendiente esta determinada por el número de protones comprometidos en el proceso de protonación, el número de electrones transferidos n , y el coeficiente de transferencia α . El punto de intersección de dos segmentos extrapolados corresponden al pK_a de la forma oxidada. Esta conclusión ha sido verificada para diversos compuestos por varios autores (20), (21), (17).

Estudio de la influencia del pH en medio AcH-AcNa.-

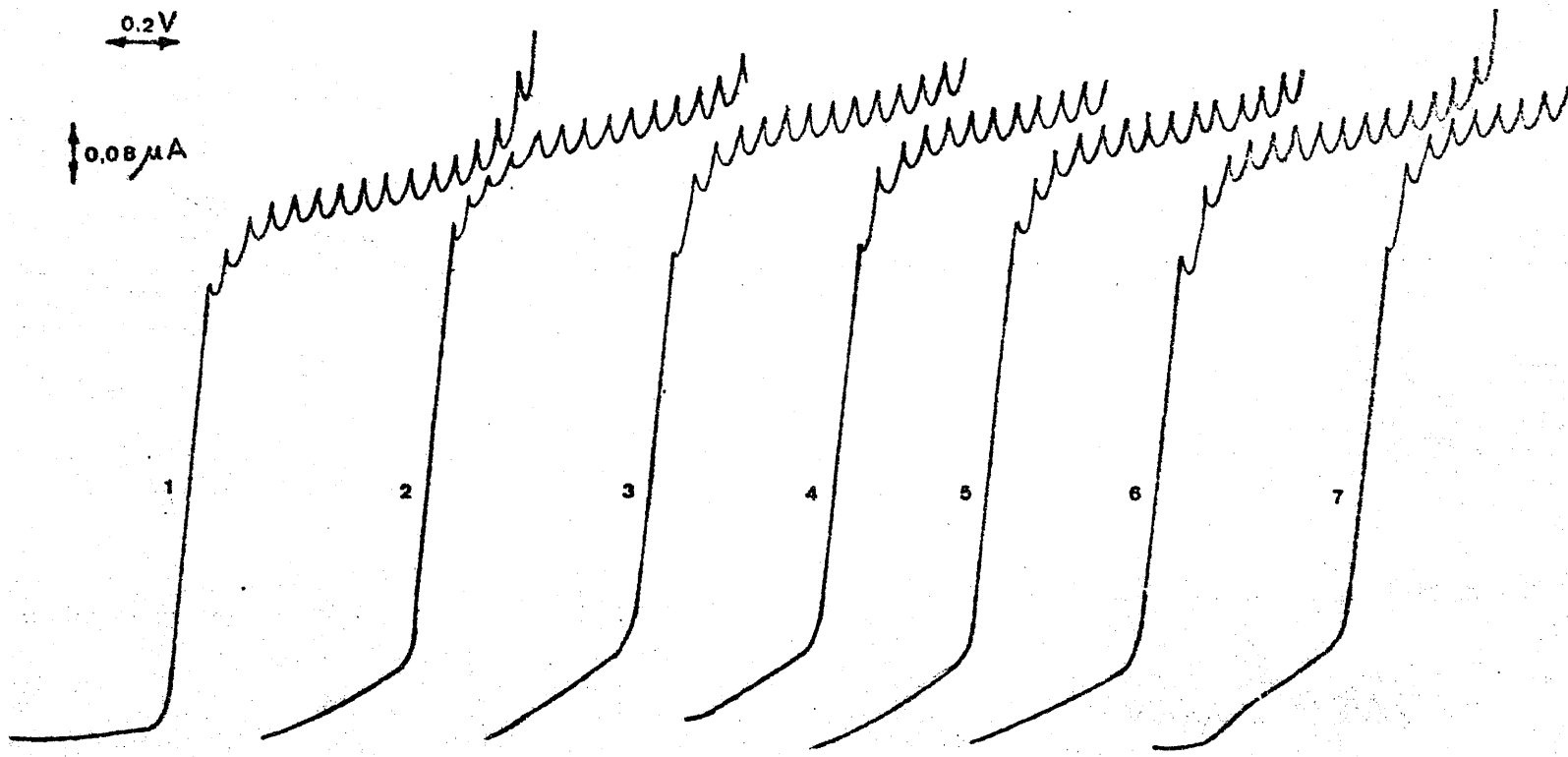
Hemos estudiado el comportamiento del sistema a distintos pH, utilizando como electrolito soporte el tampón AcH-AcNa por que tal como se deduce de los estudios espectrofotométricos realizados no forma complejos mixtos y -- reacciones secundarias con la antrapurpurincomplexona ni con los cationes metálicos ensayados.

Para realizarlo experimentalmente preparamos una serie de disoluciones que, en un volumen final de 100 ml. -- contenían 25 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 20 c.c. de tampón AcH-AcNa 0,2 M de diferentes -- pH, y agua desionizada hasta el enrase. Transferimos sucesivamente las disoluciones a la celda polarográfica, termostatada a $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ por medio de una corriente de agua que circula a través de sus dobles paredes. Con objeto de eliminar el O_2 disuelto pasamos una corriente de nitrógeno N-47 por tiempo suficiente, y a continuación efectuamos los correspondientes polarogramas.

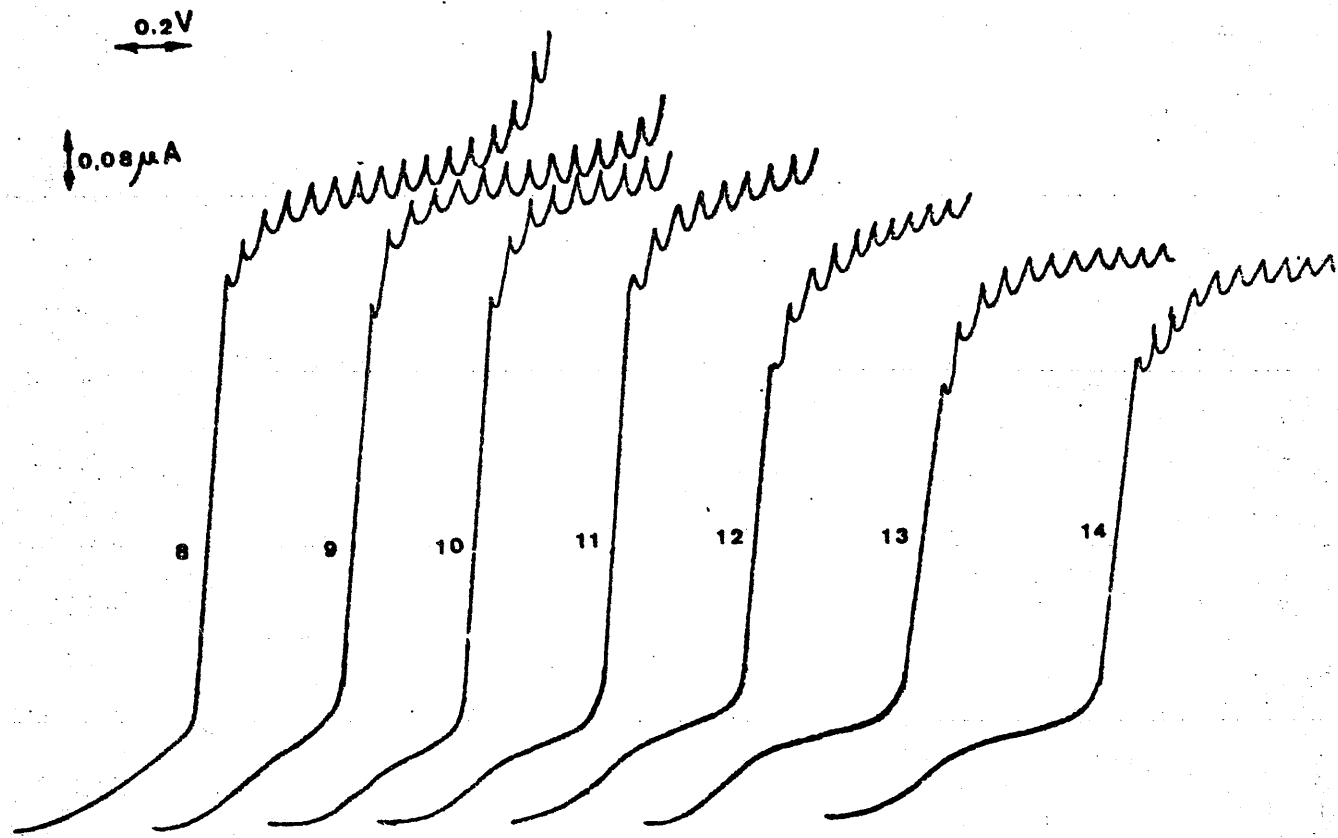
De los polarogramas realizados, gráfica nº 20, se -- pueden determinar las corrientes de difusión y los potenciales de semionda, mediante la representación de Tomes -- en la que la E de la ecuación

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

se representa gráficamente en función de $\log \frac{i}{i_d - i}$. En realidad en lugar de hacerlo gráficamente se han obtenido dichos valores mediante un programa, ajustando por mínimos -- cuadrados los puntos experimentales. Los resultados para $E_{1/2}$, $\frac{0,059}{n\alpha}$, y $n\alpha$ se expresan en la tabla nº 9.



GRAFICA Nº 20



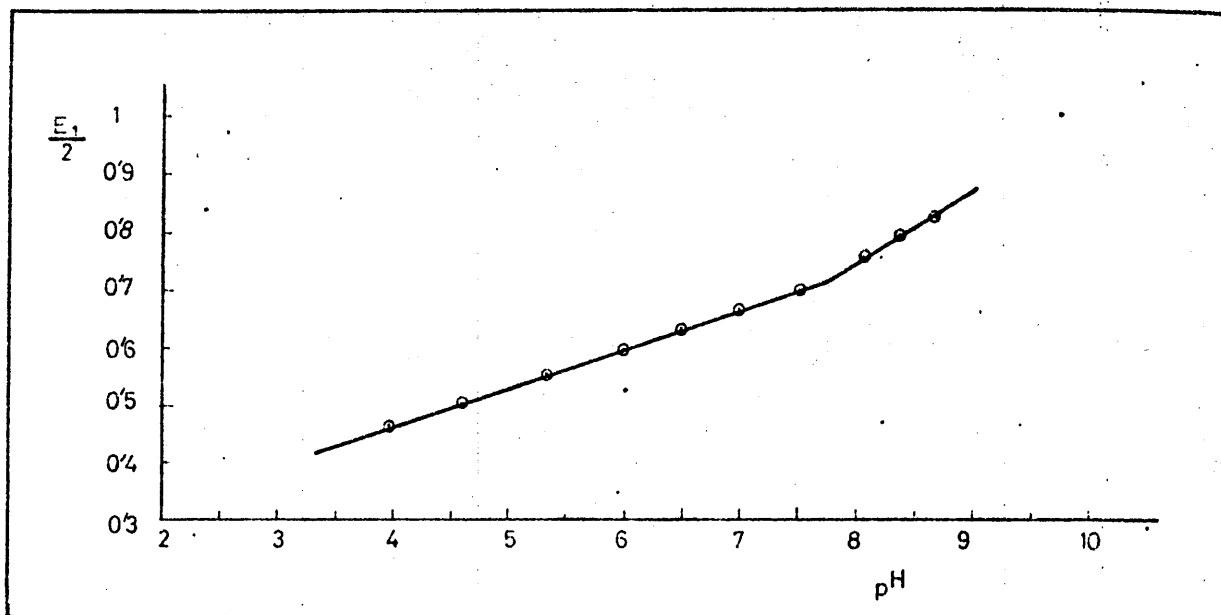
GRAFICA Nº 20 (Continuación)

TABLA N^o 9

Polarograma n ^o	pH	$E_{1/2}$	$\frac{0,059}{n\alpha}$	$n\alpha$
1	3,75	-0,44	0,074	0,8
2	3,95	-0,46	0,077	0,77
3	4,25	-0,48	0,075	0,79
4	4,60	-0,51	0,076	0,78
5	4,85	-0,52	0,070	0,84
6	5,35	-0,56	0,070	0,84
7	5,70	-0,58	0,070	0,84
8	6	-0,61	0,070	0,84
9	6,50	-0,64	0,070	0,84
10	7	-0,67	0,071	0,83
11	7,75	-0,72	0,072	0,82
12	8,1	-0,76	0,072	0,81
13	8,35	-0,80	0,073	0,83
14	8,7	-0,83	0,071	0,82

$$\overline{n\alpha} = 0,82$$

GRAFICA N°21



Del análisis de la gráfica nº21 en la que se representa $E_{1/2}$ frente al pH se puede deducir:

- Se observa una dependencia lineal entre ambas magnitudes en forma de dos segmentos bien definidos cuyas pendientes obtenidas por mínimos cuadrados son 0,068 para pH inferior a 7,77 y 0,12 para pH superiores.

- Teniendo en cuenta el valor de esas pendientes, se puede calcular el número de protones que intervienen en el proceso de electrodo como indicamos en la introducción de este apartado, sustituyendo esos valores en la expresión (4), así como el valor medio de n, α que resulta ser de -- 0,62:

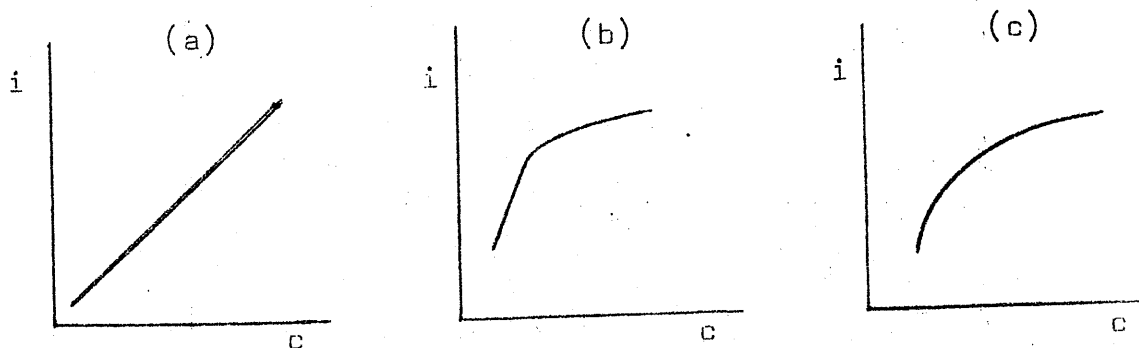
$$p = - \frac{\frac{dE_{1/2}}{d(\text{pH})}}{\frac{0,05915}{n}} \quad (4)$$

Efectuado los cálculos resulta un número de protones $p = 1$ para los valores del pH inferiores a 7,75 y dos ($p = 2$) para pH superiores.

- La intersección de ambos segmentos tiene lugar a $\text{pH} = 7,75$ valor que concuerda con el tercer pK_3 de disociación, calculado con anterioridad, potenciométricamente.

Estudio de la Influencia de la Concentración de Reactivo

El estudio de la influencia de la concentración de reactivo, sobre la corriente límite, nos proporciona así mismo información acerca del tipo de proceso que tiene lugar: difusivo o cinético, de absorción y catalítico, dependiendo de la forma que adopte la curva $i_1 = f(c)$; como se muestra en las siguientes gráficas (51).

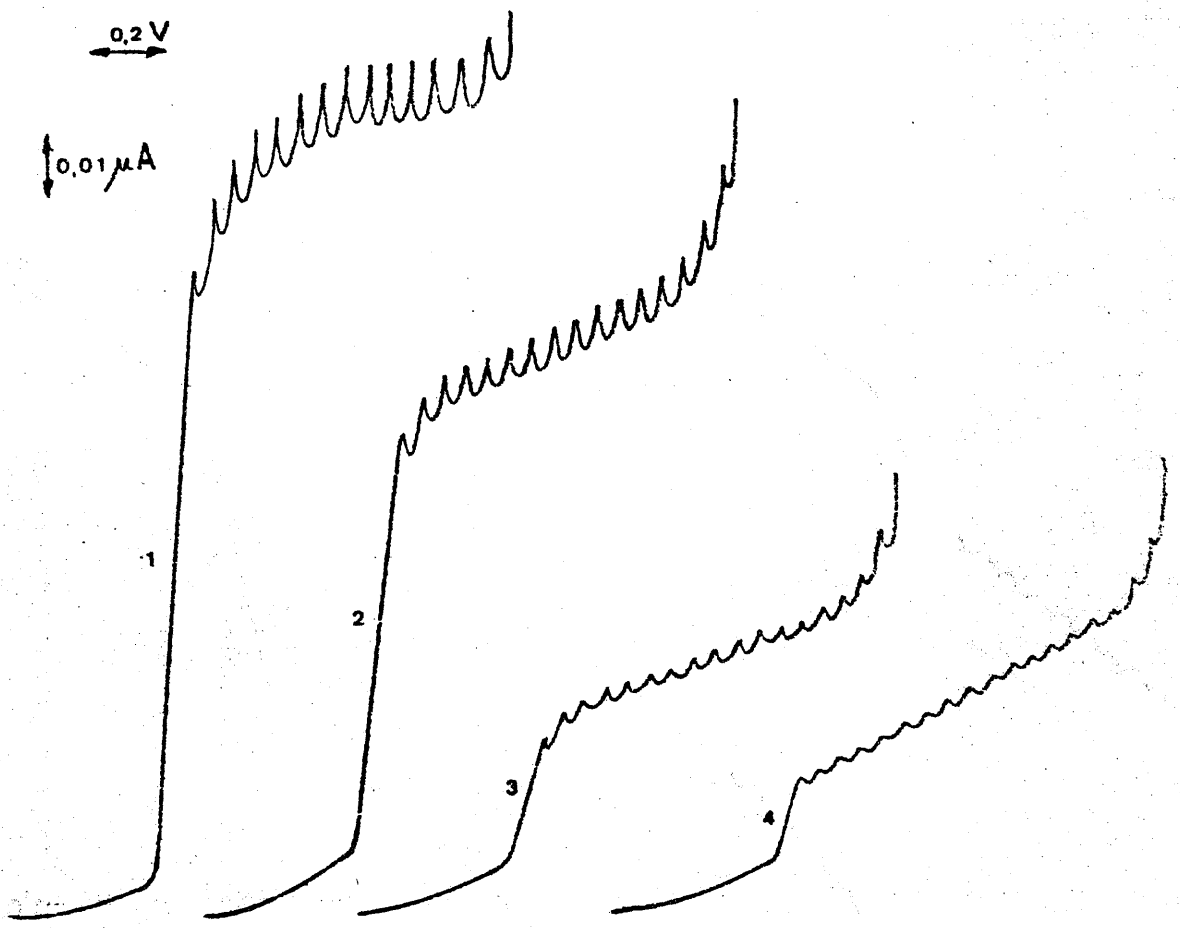


- (a) Corrientes de difusión y cinética de primer orden.
 (b) y (c) Corrientes de adsorción y catalítica.

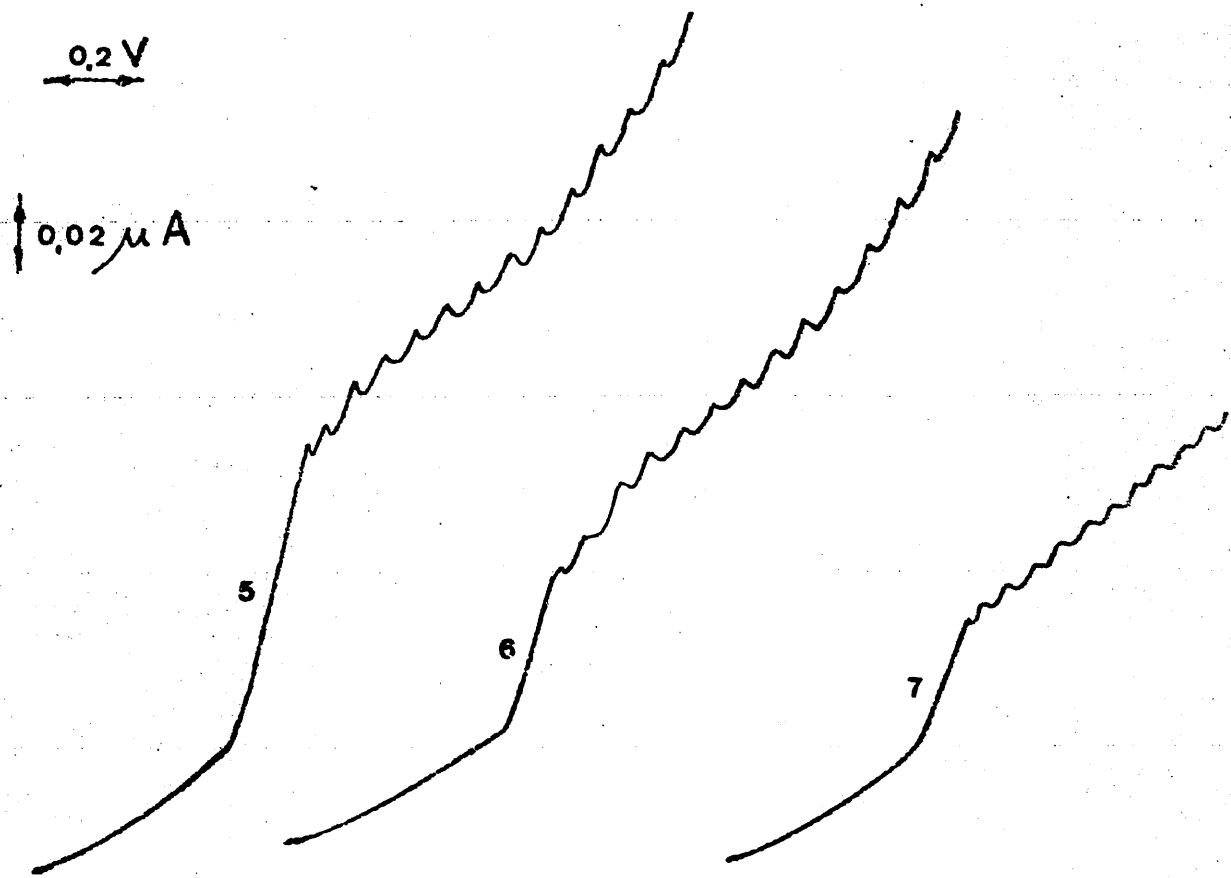
La dependencia de la corriente de difusión se ha establecido en el rango de concentraciones de $6 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ M, para lo cual se prepararon siete matraces de 100 ml. en los que se introdujeron volúmenes crecientes (de 0,6 a 50 c.c.) de reactivo 10^{-3} M, 40 c.c. de tampón AcH -AcNa de pH = 4,6 que actuaba como electrolito soporte y agua desionizada hasta el enrase. Una vez obtenidos los polarogramas (fig. 22) calculamos la corriente de difusión y el potencial de semionda, tabla nº 10 y lo representamos en función del pH (gráfica nº 23).

TABLA Nº 10

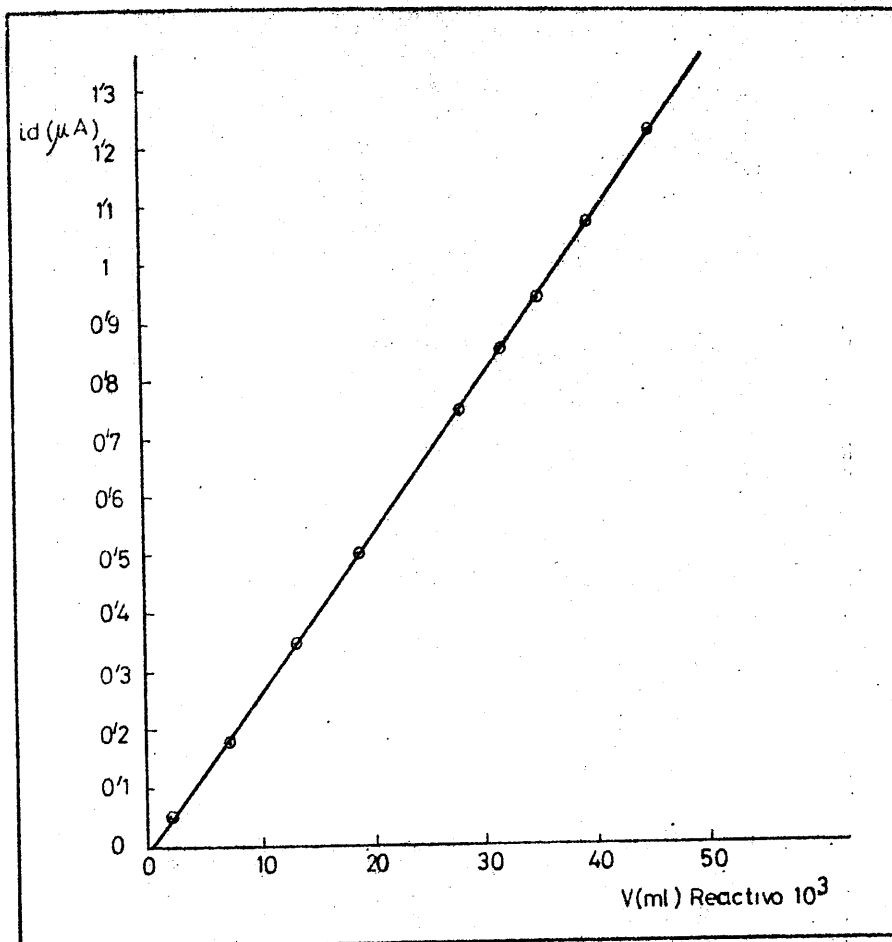
Polarograma nº	V(ml) Reactivo	M/l	i_d	$E_{1/2}$
7	0,6	$6 \cdot 10^{-6}$	0,017	-0,50
6	1	10^{-5}	0,029	-0,50
5	3	$3 \cdot 10^{-5}$	0,08	-0,50
4	6	$6 \cdot 10^{-5}$	0,152	-0,50
3	10	10^{-4}	0,255	-0,49
2	30	$3 \cdot 10^{-4}$	0,79	-0,50
1	50	$5 \cdot 10^{-4}$	1,36	-0,49



GRAFICA Nº 22



GRAFICA Nº 22 (Continuación)

GRAFICA Nº 23

De la anterior gráfica nº 23. se deduce que la dependencia de la corriente de difusión con la concentración es lineal, dato que nos vuelve a confirmar que el proceso es difusivo.

De la tabla nº 10 se deduce que el valor del potencial de semionda del sistema, $E_{1/2}$, no depende de la concentración en el rango de concentraciones estudiado.

Cálculo de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión.-

De la ecuación de ILKOVIC se puede calcular la llama da constante de la corriente de difusión I y el coeficien te de difusión D.

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

reagrupando:

$$I = \frac{i_d}{m^{2/3} t^{1/6} C} = 607 D^{1/2} n$$

donde I es la constante de la corriente de difusión. En - nuestras condiciones operatorias:

$$n = 2$$

$$m = 0,68 \text{ mg/seg.}$$

$$t = 9,7 \text{ seg.gota}^{-1}.$$

$$i_d/C = 2,72 \text{ } \mu\text{A/milimol, deducido de la pendiente de la gráfica } i_d \text{ frente a la concentración (Graf.23).}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$D = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$I = 2.41$$

Estos valores son del mismo orden de magnitud que los reseñados por FURMAN y STONE (9) para algunas hidroxiantraquinonas. Así por ejemplo para la 1,2,4 trihidroxian--

traquinona (purpurina) obtiene los valores $D = 3,9 \cdot 10^{-6}$ e $I = 3,08$ en medio dioxano-agua al 40 %, y para la 1,2 dihidroxiantraquinona (rojo de alizarina S) $D = 3,5 \cdot 10^{-6}$ e $I = 2,80$.

Determinación del número de electrones n intercambiados en el proceso de electrodo.-

Se ha realizado mediante una coulombimetría de tres - electrodos a potencial de cátodo controlado. Esta técnica, como indica Skoog, (22), posee todas las ventajas de la electrogravimetría y no se queda limitada por la necesidad de existencia de un producto pesable. Es por tanto adecuada para el estudio que nos proponemos realizar, pues tanto la forma oxidada de la antrapurpurincomplexona como su forma reducida permanecen en disolución.

Para la realización práctica utilizamos un potencióstato MetrohmE 524, que puede proporcionar potenciales comprendidos en el intervalo de ± 2.999 mV. Dicha fuente iba conectada a los tres electrodos situados en la celda como se indica en la figura nº 24.

Como electrodo de trabajo se utilizó un pozo de mercurio conectado al cátodo, como auxiliar uno de platino - unido a la disolución por medio de un puente salino de ClK saturado (23), como electrodo indicador uno de calomel saturado.

La diferencia de potencial entre el electrodo auxiliar y el de trabajo, se mantuvo por el potencióstato, de tal forma que coincidiera con la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el indicador, que era seleccionada directamente en la fuente.

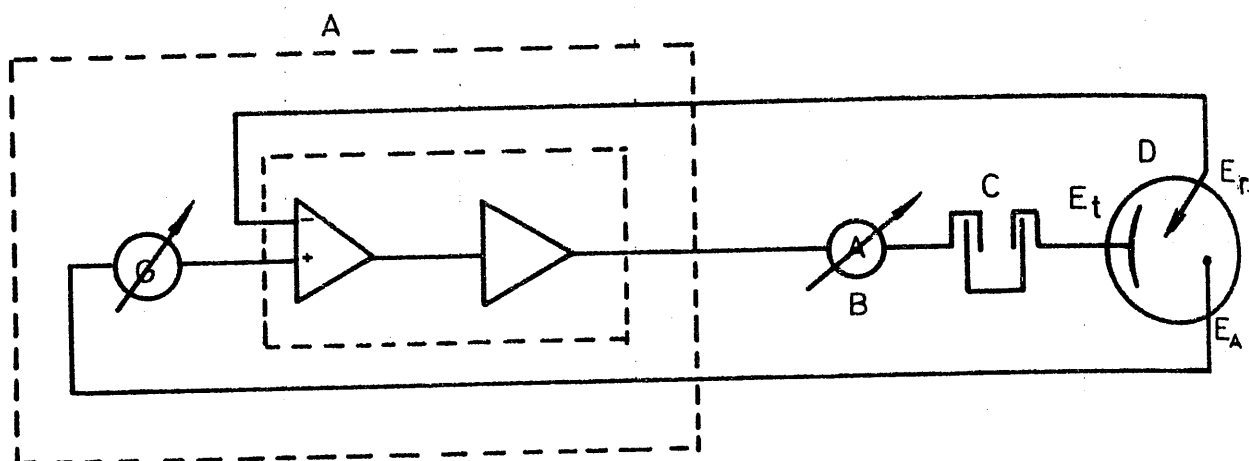


Figura nº 24

- | | |
|----------------------------------|---------------------------|
| E_T = Electrodo de trabajo. | A = Potenciostato |
| E_A = Electrodo auxiliar. | B = Microamperímetro. |
| E_R = Electrodo de referencia. | C = Culombímetro Químico. |
| | D = Celda Culombimétrica. |

En serie con el electrodo de trabajo colocamos un miliamperímetro de baja resistencia, para que la caída de potencial fuese despreciable, y un culombímetro químico - constituido por un recipiente que contenía unos 400 c.c. de disolución de $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ de 150gr/l, 20 gr. de SO_4H_2 - concentrado y 20 c.c. de etanol. Dos placas de cobre de peso conocido, que se sumergían en la disolución al comenzar la experiencia actuaban como electrodos, De esta forma podíamos conocer la cantidad de electricidad local que pasaba simplemente, determinando el aumento de peso de la placa de cobre situada en el cátodo o la pérdida sufrida en el ánodo.

simplemente determinando el aumento de peso de la placa - de cobre situada en el cátodo o la pérdida sufrida en el ánodo.

Las concentraciones inicial y final de antrapurpurin complexona se determinan polarográficamente, antes y después de la coulombimetría, resultando estos últimos despreciables en todos los casos.

El polarograma inicial nos sirvió así mismo para determinar el valor del potencial al que debe realizarse la experiencia. Este es el mínimo para el cual se alcanza la corriente límite.

Estas experiencias se realizaron en atmosfera inerte de N_2 y su término se puso de manifiesto por la caída de la intensidad en el microamperímetro conectado en serie.

Parte Experimental

Preparamos una serie de disoluciones que en un volúmen final de 100 ml contenían 0,16040 gr de antrapurpurin complexona, 50 c.c. de disolución de electrolito soporte $AcH-AcNa$, que en todos los casos era 2M, y agua desionizada hasta el enrabe. Tras pasar nitrógeno durante 20 minutos se realizó polarograma a la disolución, con objeto de determinar el potencial a aplicar en cada caso, (el mínimo para el cual se alcanza la intensidad de difusión). Seguidamente en la misma celda, cuyo esquema representamos en la figura nº 25, realizamos la coulombimetría y una vez realizada ésta (lo que nos fué indicado por el galvanómetro colocado en serie según hemos especificado anteriormente) realizamos otro polarograma donde pudimos apreciar

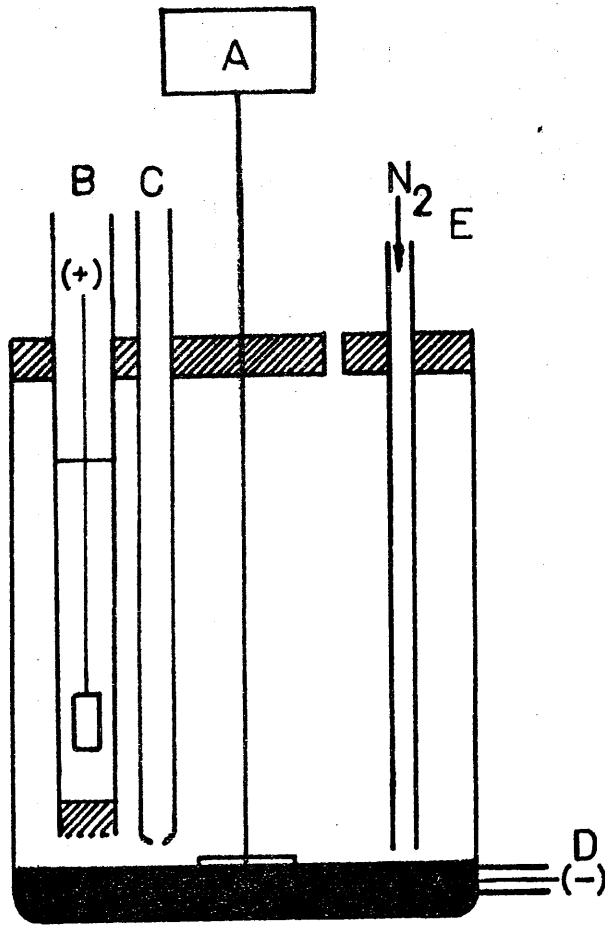


Figura nº 25

- A - Agitador mecánico.
- B - Electrodo auxiliar (E_A).
- C - Electrodo de referencia (calomelanos) (E_R)
- D - Electrodo de trabajo (pozo de Hg) (E_T).
- E - Entrada de nitrógeno.

que la onda inicial a $E_{1/2} = -0,50$ V había desaparecido, apareciendo una nueva onda a $E_{1/2} = -1,22$ V.

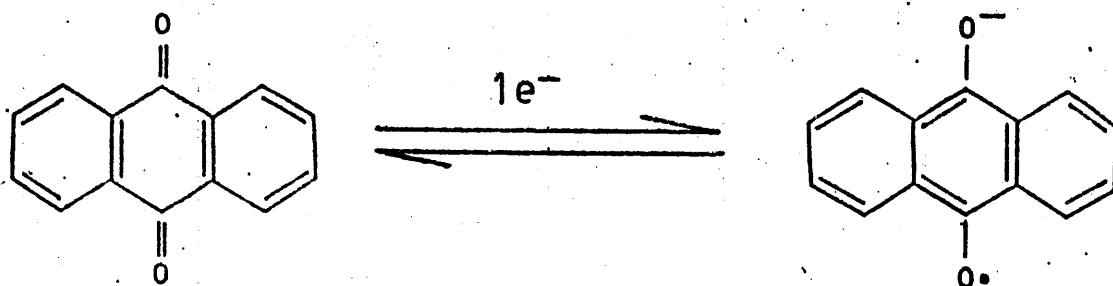
De los datos obtenidos, reunidos en la tabla nº 11 se deduce que, en las condiciones operatorias citadas, - el número de electrones que interviene en el proceso de electrodo, es dos en todos los casos.

TABLA Nº 11

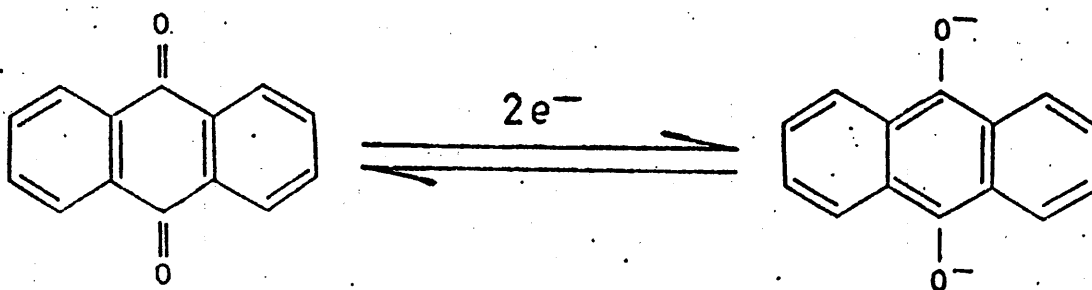
<u>Electrolito soporte</u>	<u>Potencial aplicado</u>	
AcH-AcNa pH = 3,25	-0,70	2,09
" pH = 3,25	-0,70	2,1
" pH = 3,25	-0,70	2,15
AcH-AcNa pH = 4,6	-0,70	2,2
" pH = 4,6	-0,70	2,17
" pH = 4,6	-0,70	2,07
AcH-AcNa pH = 5,8	-0,70	2,14
" pH = 5,8	-0,70	2,05
" pH = 5,8	-0,70	2,13

La reducción de una antraquinona puede tener lugar a través de dos diferentes mecanismos, que a veces pueden ser sucesivos:

- Reducción con formación de un sistema semiquinónico, mediante la aceptación de un electrón.



- Reducción con formación de un sistema hidroquinónico, mediante la excepción, de dos electrones.

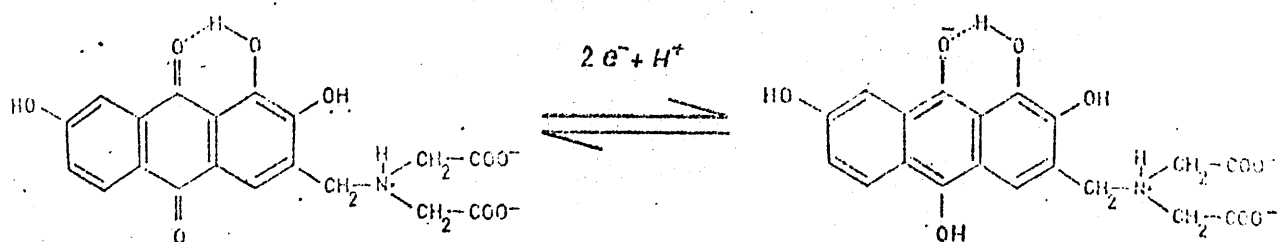


El que la reducción de una antraquinona concreta se verifique por uno u otro de estos dos mecanismos depende de los sustituyentes, del pH y del electrolito soporte.

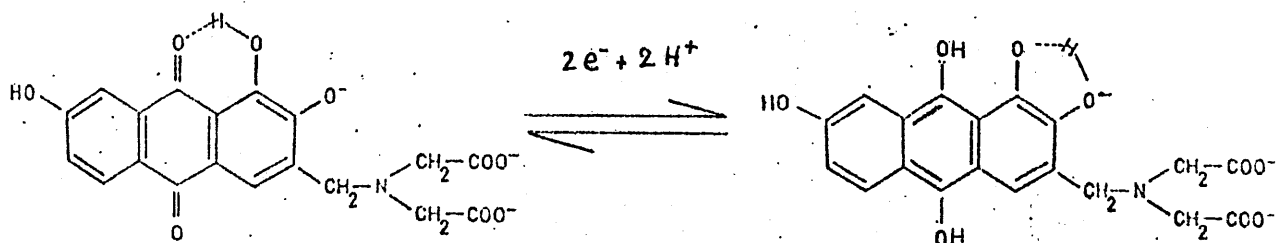
En el concreto caso del derivado antraquinónico en estudio, de los datos anteriormente obtenidos, se desprende que en los dos medios y en todos los pH ensayados son dos los electrones intercambiados en el proceso de electrodo, haciendonos pensar que el producto de reducción de la antrapurpurincomplexona sea probablemente el correspondiente derivado hidroquinónico. De ser así --

los procesos serían teniendo en cuenta el número p de protones que acepta la sustancia previamente a su reducción, que ha sido calculado con anterioridad:

Medio AcH-AcNa a pH ácido menor que 7,75.- La antrapurpurincomplexona se reduce captando dos electrones y un protón:



Medio AcH-AcNa comprendido entre 7,75 y 9,95.- La antrapurpurincomplexona se reduce captando dos electrones y -- dos protones:



Teóricamente podríamos justificar este hecho, aparentemente anómalo, admitiendo que a pH inferior a 7,75 los

grupos OH en posición 1,y2 no se encuentran disociados, hecho que se deduce de los valores respectivos pK calculados anteriormente, por lo que cabe esperar que el O⁻ quinónico, una vez reducido, delocalice su carga negativa a través del puente de hidrógeno que puede formar con el protón del OH en posición 1.

A pH superior a 7,75, el OH en posición 2 se encuentra disociado, puesto que le corresponde un pK de --- 7,62, compitiendo con el O⁻ quinónico en la formación del correspondiente puente de hidrógeno, pudiendo entonces captar éste el segundo protón para formar así el derivado hidroquinónico no disociado.

CAPITULO III

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIA-
CION DE LA ANTRAPURPURINCOMPLEXONA.

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..

Determinación de las constantes de disociación de la an-
trapurpurincomplexona

No se ha encontrado en la bibliografía consultada - las constantes de disociación de la antrapurpurincomplexona, por lo que abordamos su estudio por los siguientes métodos:

- Método Potenciométrico de Bjerrum (24).
- Método Potenciométrico de Irving y Rossotti (25).
- Método Potenciométrico de Makoto Otomo (26) y (27).
- Método Espectrofotométrico de Pease y Williams (28)

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOSAparatos Empleados

Aparatos empleados:

Potenciómetro Beckman mod. Research.

Termostato Colora.

Agitador magnético.

Microbureta Afora Clase A.

Se utilizó como referencia para las medidas de pH, un electrodo de calomelanos saturado Beckman y un electrodo de vidrio Beckman modelo 1263 B-40.

Disoluciones empleadas

Disolución de NaOH 0,016 N y 0,5995 N. Se prepararon disolviendo en agua desionizada la cantidad aproximada de sodio metálico, al objeto de obtener disoluciones de NaOH exentas de carbonatos (29), necesaria para preparar disoluciones 0,015 N y 0,5 N. Posteriormente se contrastaron frente a una disolución de monohidrógeno ftalato potásico, resultando ser sus concentraciones, como promedio de tres determinaciones, las anteriormente expresadas.

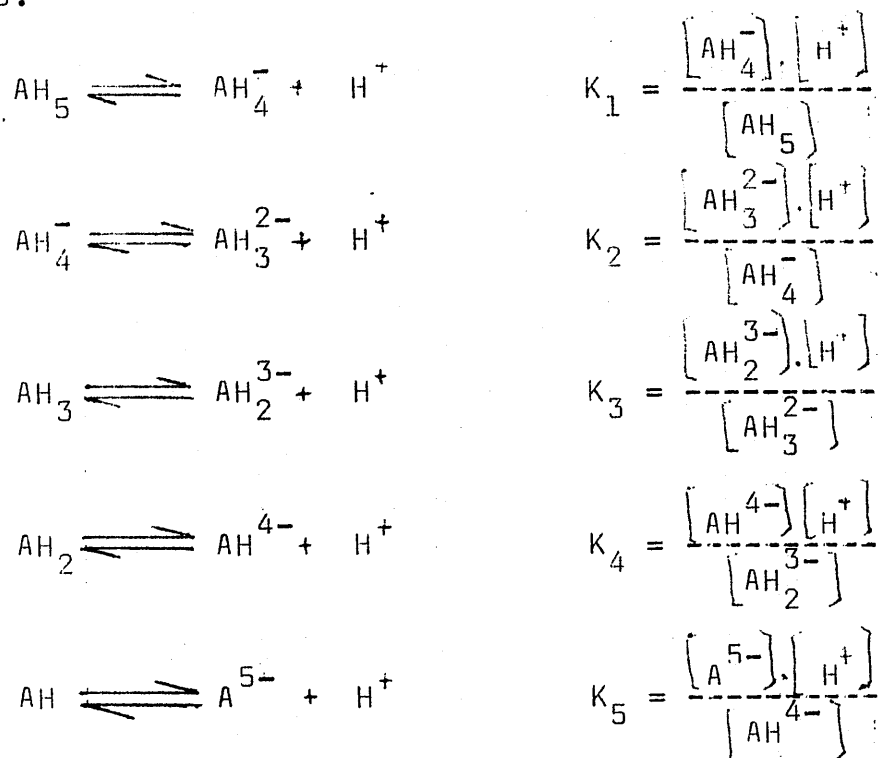
Disoluciones de ClH 5,55 N y ClO_4H 0,571 N..- Preparadas por dilución conveniente de ácidos clorhídrico y perclórico concentrados de la casa Probus, siendo posteriormente contrastadas potenciométricamente con disolución NaOH de concentración conocida.

Disoluciones tampones..-Para el contraste del pH-metro

se utilizaron disoluciones patrones de pH 4,01 , 7 y 9,27 suministradas por la casa Beckman.

Método de BJERRUM

Iniciamos el estudio potenciométrico del reactivo aplicando el método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de disociación, que corresponde a los siguientes equilibrios:



Si se designa por C_a la concentración total de especies ácidas y por "a" el número de moles de base agregada por mol de ácido presente, en la región de bajo pH, donde la concentración de las formas AH_3^{2-} , AH_2^{3-} , AH^{4-} y A^{5-} son despreciables, se cumplirá que:

$$C_a = [\text{AH}_5] + [\text{AH}_4^-] \quad (1)$$

y aplicando la regla de electroneutralidad:

$$aC_a + [\text{H}^+] = [\text{AH}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (2)$$

despejando AH_4^- de (2) y AH_5 de (1) queda:

$$[AH_4^-] = aC_a + [H^+] - [OH^-] \quad (3)$$

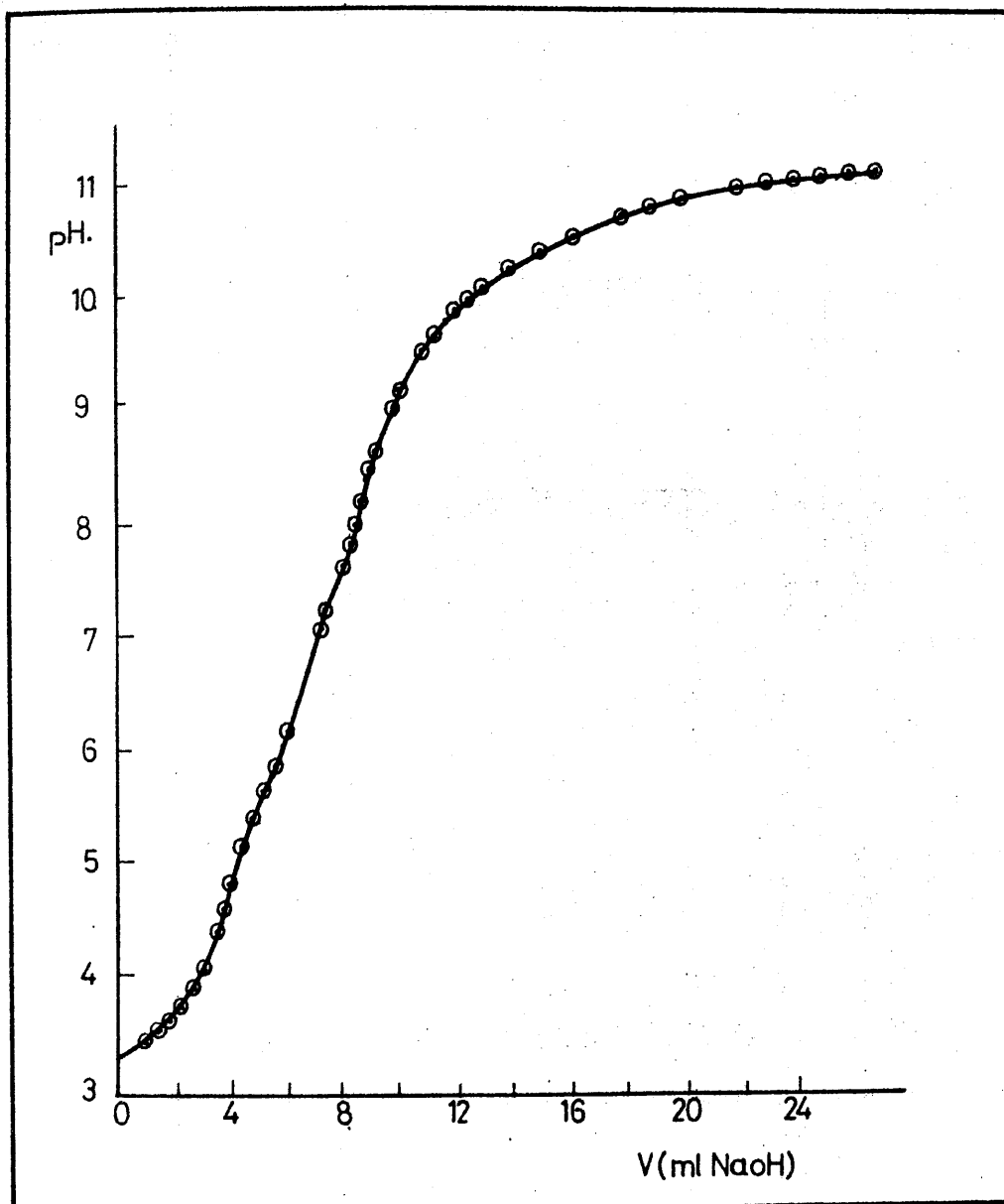
$$[AH_5] = C_a - [AH_4^-] \quad (4)$$

En este método se considera a la sustancia ácida, a la que se quieren determinar las constantes, como un complejo en el que el ión hidrógeno es el ligando y el anión de la complexona el ión central. De esta forma el número de moles de ligando complejados por mol de ión central " \bar{n} " se define como:

$$\bar{n} = \frac{5 [AH_5] + 4 [AH_4^-] + 3 [AH_3^{2-}] + 2 [AH_2^{3-}] + [AH^-]}{C_a}$$

Los valores de \bar{n} , calculados por medio de esta expresión, representados en función del pH nos darán para $\bar{n} = 0,5, 1,5, \dots$ los valores de pK_5, pK_4, \dots respectivamente.

Para su aplicación práctica obtenemos las curvas de neutralización como se indica a continuación: Pesamos la cantidad necesaria de complexona (0,02005 gr) para obtener 105 ml de disolución $4,762 \cdot 10^{-4} M$, añadimos el ClO_4Na suficiente (1,29gr) para que la fuerza iónica fuese 0,1M y efectuamos la valoración con $NaOH$ 0,016 N en un vaso de doubles paredes por el que circulaba una corriente de agua, al objeto de mantener constante la temperatura e igual a $25^\circ C \pm 0,1$, y en atmosfera inerte de nitrogeno, para lo cual la vasija cerraba herméticamente por medio de un tapón de goma con cinco orificios, donde entraban respectivamente el electrodo de vidrio, el de calomelanos, la microbureta provista de un fino capilar al objeto de evitar fe-

GRAFICA Nº 26

Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplexona
 $4,762 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,016 N (1ª Valoración).

nómenos de difusión en la disolución, un tubo para la entrada de nitrógeno y un termómetro.

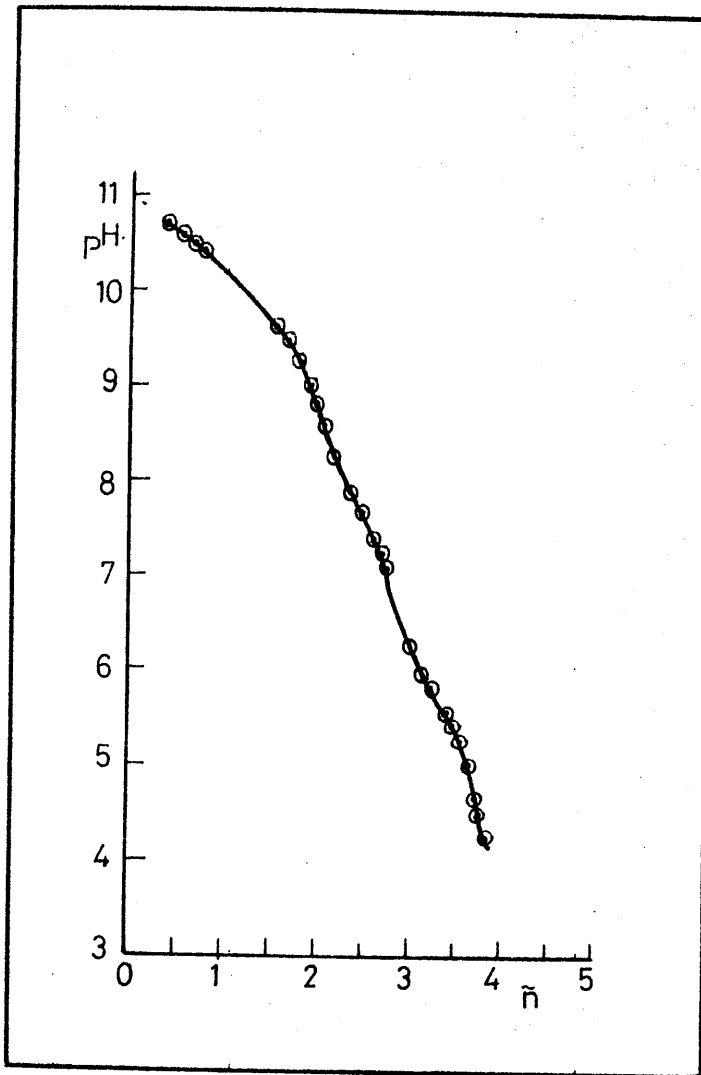
Los resultados obtenidos se expresan en las tablas núms. A-3, 4, 5 y gráficas núms. A-8, A-9 del apéndice, representándose en la gráfica nº 26 la curva de neutralización de la primera valoración.

El método ha sido aplicado calculando en cada caso la función α de Bjerrum y haciendo las hipótesis restrictivas de que en cada intervalo de "a" sólo existen las especies comprometidas en los correspondientes equilibrios, tal como se expresa en la siguiente tabla:

TABLA Nº 12

<u>a</u>	<u>especies comprometidas en el cálculo.</u>	
$a < 1$	AH ₅	AH ₄ ⁻
$1 < a < 2$	AH ₄ ⁻	AH ₃ ²⁻
$2 < a < 3$	AH ₃ ²⁻	AH ₂ ³⁻
$3 < a < 4$	AH ₂ ³⁻	AH ₁ ⁴⁻
$4 < a < 5$	AH ₁ ⁴⁻	A ⁵⁻

Esta aproximación realizada es válida para los tres primeros pK, pues sus valores son suficientemente distintos, no siendolo totalmente para pK₄ y pK₅. Por ello los valores obtenidos para estos últimos se someten a sucesivas iteraciones, obteniendose valores coherentes ya para la primera, como puede observarse en la siguiente tabla en la que hemos reunido estos datos.

GRAFICA Nº 27

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 , pK_3 , pK_4 y pK_5 . (1ª Valoración).

TABLA Nº 13

	1ª Valoración		2ª Valoración		3ª Valoración	
	sin iterar	1ª iteración	sin iterar	1ª iteración	sin iterar	1ª iteración
pK ₁	--	--	--	--	--	--
pK ₂	5,38	5,38	5,33	5,33	5,30	5,30
pK ₃	7,61	7,61	7,60	7,60	7,64	7,64
pK ₄	9,73	10,0	9,68	9,96	9,67	9,95
pK ₅	10,76	11,01	10,62	10,98	10,58	10,95

De la anterior tabla se deducen los siguientes valores medios de pK para el reactivo por el método de Bjerrum:

$$\begin{aligned}
 \text{pK}_1 &= -- \\
 \text{pK}_2 &= 5,3 \pm 0,1 \\
 \text{pK}_3 &= 7,6 \pm 0,1 \\
 \text{pK}_4 &= 10,0 \pm 0,1 \\
 \text{pK}_5 &= 11,0 \pm 0,1
 \end{aligned}$$

Método de IRVING y ROSSOTTI

Fundamentalmente es el método de Bjerrum modificado, - pues análogamente considera a la sustancia ácida AH₅, como un complejo entre el ligando A⁵⁻ y el hidrógeno. Se define así mismo la función \bar{n}_a como:

$$\bar{n}_a = \frac{\text{concentración total de H unido a ligando}}{\text{concentración total de ligando}}$$

Las constantes de disociación se obtienen de la representación del pH frente a \bar{n}_a , para valores de esta de 0,5 y 1,5 , ...

Difiere del método de Bjerrum en la forma de evaluar \tilde{n}_a .

Como se deduce de su definición, \tilde{n}_a se puede expresar como:

$$\tilde{n}_a = \frac{C_h - [H^+]}{C_l} \quad (1)$$

siendo:

C_h la concentración analítica de protones (ácido) en disolución.

C_l la concentración analítica de ligando.

El término desconocido en esta expresión es el numerador, ya que, si bien conocemos C_h , $[H^+]$ puede variar bastante, y así, hacer variar a C_h . Por esto vamos a evaluar \tilde{n}_a de otra forma.

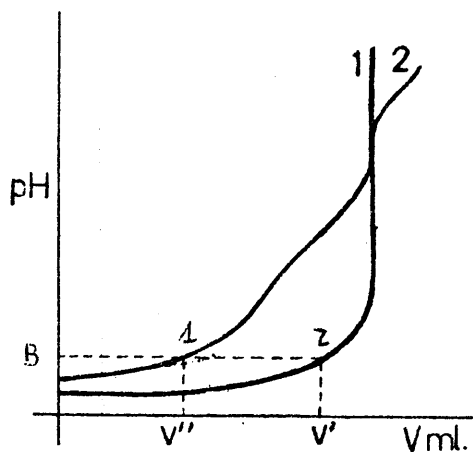
Si a una determinada concentración E de ácido mineral, añadimos una cantidad suficiente de ligando, se origina la formación de un complejo del tipo AH_y , dando lugar a una concentración total de ligando C_l . Entonces la concentración total de hidrógeno será, al principio, $E + yC_l$. Durante el transcurso de una valoración con hidróxido sódico resultará que:

$$C_h = E + yC_l - [Na^+] + [OH^-] \quad (2)$$

El cálculo de \tilde{n}_a mediante la ecuación (1) requiere un exacto conocimiento de $[H^+]$, pues si el dato se toma a partir de un único valor de pH de una curva de valoración de ácido mineral y ligando tal que $[Na^+]$ y $[OH^-]$ sean despreciables y E mucho mayor que C_l , entonces $[H^+]$ es aproximadamente igual a E , El valor calculado para $C_l - [H^+]$ será

muy sensible a pequeños errores cometidos en la medida de $[H^+]$. Existe un método para subsanar ampliamente esta dificultad.

El método consiste en hacer una valoración potenciométrica de ácido mineral solo, y ácido mineral y ligando representando los correspondientes valores de pH frente/ al volumen de base añadida. Colocadas las dos gráficas - sobre los mismos ejes de coordenadas resulta una representación como la que se muestra en la siguiente figura.



La curva 1 representa la valoración de ácido mineral, la curva 2 la valoración de ácido mineral y ligando.

Ahora se elige un valor para la ordenada y se traza una paralela al eje de abcisas que cortará a las dos curvas dando sobre el eje de abcisas unos volúmenes determinados de base.

Para la curva de valoración del ácido mineral se cumplirá que:

$$[H^+]^I = E^I + [OH^-]^I - [Na^+]^I \quad (3)$$

y para el ácido mineral mas ligando, de la misma forma:

$$[H^+]^{II} = E^{II} + [OH^-]^{II} - [Na^+]^{II} + yC_1 - \tilde{n}_a C_1 \quad (4)$$

Para una misma ordenada, B, de la gráfica anterior - y si la fuerza iónica de ambas disoluciones es la misma,

$$\begin{aligned} [H^+]^I &= [H^+]^{II} \\ [OH^-]^I &= [OH^-]^{II} \end{aligned}$$

restando la ecuación (3) de la (4) y despejando \tilde{n}_a se obtiene:

$$\tilde{n}_a = \frac{(E^{II} - E^I) - ([Na^+]^{II} - [Na^+]^I) \gamma C_1}{C_1}$$

Suponiendo un volumen inicial de disolución V^0 , unas concentraciones de ácido mineral y ligando A^0 y C_1^0 respectivamente, las mismas en cada valoración, y que los volúmenes V^I y V^{II} de base de concentración N fueran añadidos en los puntos respectivos (1 y 2), entonces:

$$E^{II} = \frac{V^0 E^0}{V^0 + V^{II}} \quad E^I = \frac{V^0 E^0}{V^0 + V^I}$$

$$[Na^+]^{II} = \frac{V^{II} N}{V^0 + V^{II}} ; \quad [Na^+]^I = \frac{V^I N}{V^0 + V^I} ; \quad C_1 = \frac{V^0 C_1^0}{V}$$

sustituyendo estos valores en la ecuación (5) obtenemos - despues de simplificar y reagrupar:

$$\tilde{n}_a = \frac{\gamma C_1^0 + \frac{(V^I - V^{II})(N + E^0)}{V^0 + V^I}}{C_1^0}$$

donde \tilde{n}_a es la misma \tilde{n}_a que ha aparecido en ecuaciones anteriores, solo con objeto de mantener la nomenclatura.

Para el caso en que N sea bastante mayor que E^0 y V^0 mayor que V, la ecuación (5) se puede simplificar quedando:

$$\tilde{n}_a = \frac{yC_1^0 + \frac{(V' - V'') N}{V^0}}{C_1^0}$$

Tanto la ecuación (5) como la (4) pueden servirnos - para el cálculo de \tilde{n}_a .

Los pK se obtienen de la representación del pH frente a \tilde{n}_a , para valores de esta función de 0,5 , 1,5 ...

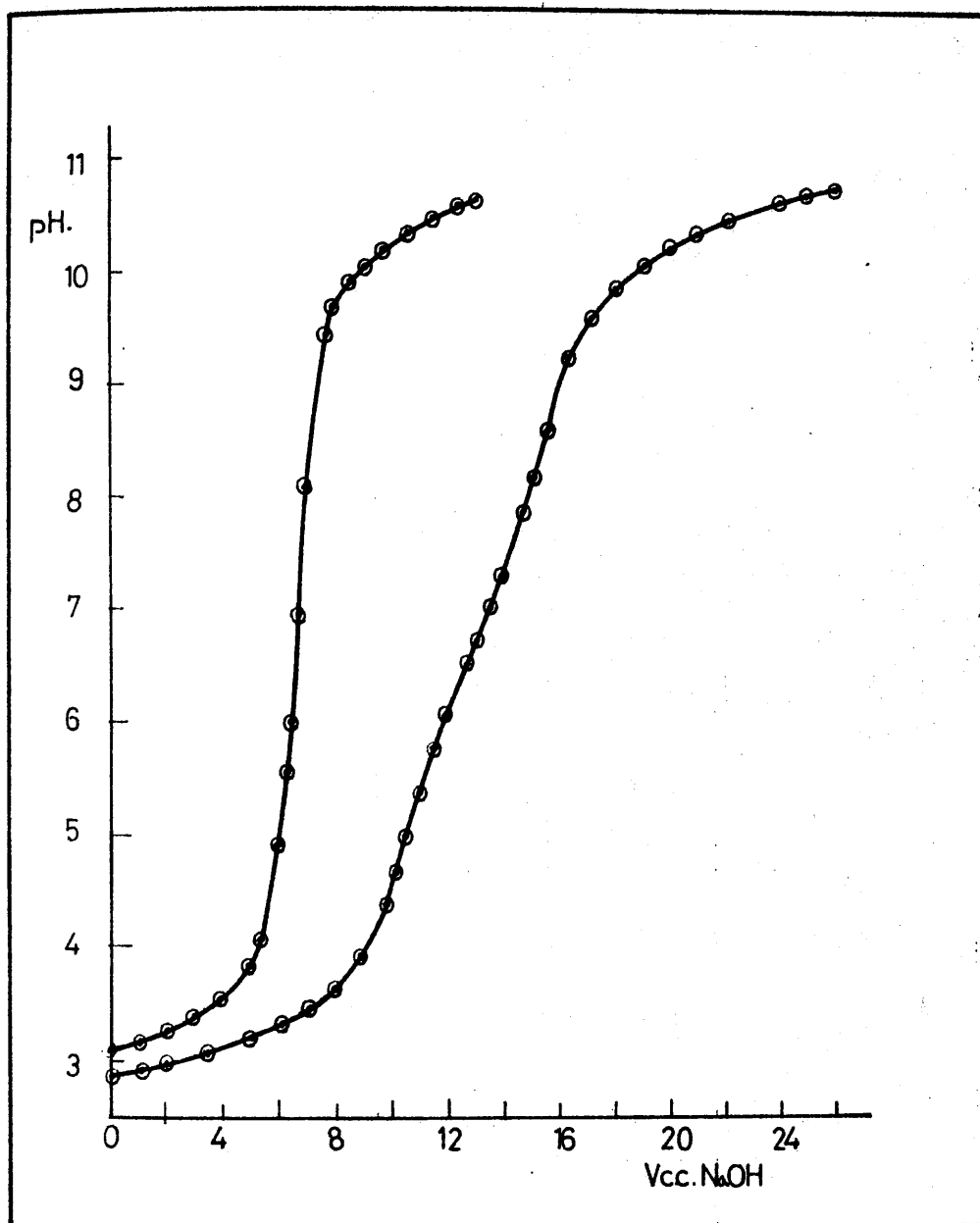
Pará su realización práctica valoramos con NaOH una cantidad de ácido mineral, necesaria para conseguir un valor de pH suficientemente bajo, con objeto de protonar el reactivo y a continuación efectuamos otra valoración con la misma disolución de NaOH, de la misma cantidad de áci- do más el reactivo al que queremos determinar sus constantes.

Valoramos en primer lugar con NaOH $1,599 \cdot 10^{-2}$ N 2 ml de ClH $5,556 \cdot 10^{-2}$ M en un volumen final de 105 ml y a una fuerza iónica de 0,1 M en ClK. Posteriormente realizamos la valoración de 105 c.c. de disolución $4,462 \cdot 10^{-4}$ M de - reactivo que además contenía 2 c.c. de ClH $5,556 \cdot 10^{-2}$ M - siendo también 0,1 M. en ClK.

Todas las experiencias se han repetido tres veces, - en un vaso de dobles paredes que permite termostatar --- a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ (Tablas núms. A 18-21 y -- gráficas núms. A-12,13 del apéndice). En la gráfica nº 28 - representamos la curva de neutralización de la primera valoración.

Los pK se han obtenido de la representación del pH -

GRAFICA N°28



Curva n° 1. Valoración de ClH $1,05 \cdot 10^{-4}$ N.

Curva n° 2. Valoración de antrapurpurincomplexona -
 $4,462 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-4}$ M.

frente a \tilde{n}_a para valores de esta función 0,5 , 1,5 ... vi-
niendo dada \tilde{n}_a por la expresión:

$$\tilde{n}_a = Y + \frac{N + E^0}{C_1^0} \cdot \frac{V' - V''}{V^0 + V'}$$

Siendo:

Y número de protones valorables, cinco en nuestro ca-
so.

V^0 volumen inicial 105 ml.

C_1^0 concentración de complexona, $4,762 \cdot 10^{-4}$.

E^0 concentración de ácido mineral puesta, $1,058 \cdot 10^{-3} N$

V' volumen gastado en la valoración de ácido en ausen-
cia de ligando.

V volumen gastado en la valoración de ácido en pre-
sencia de ligando.

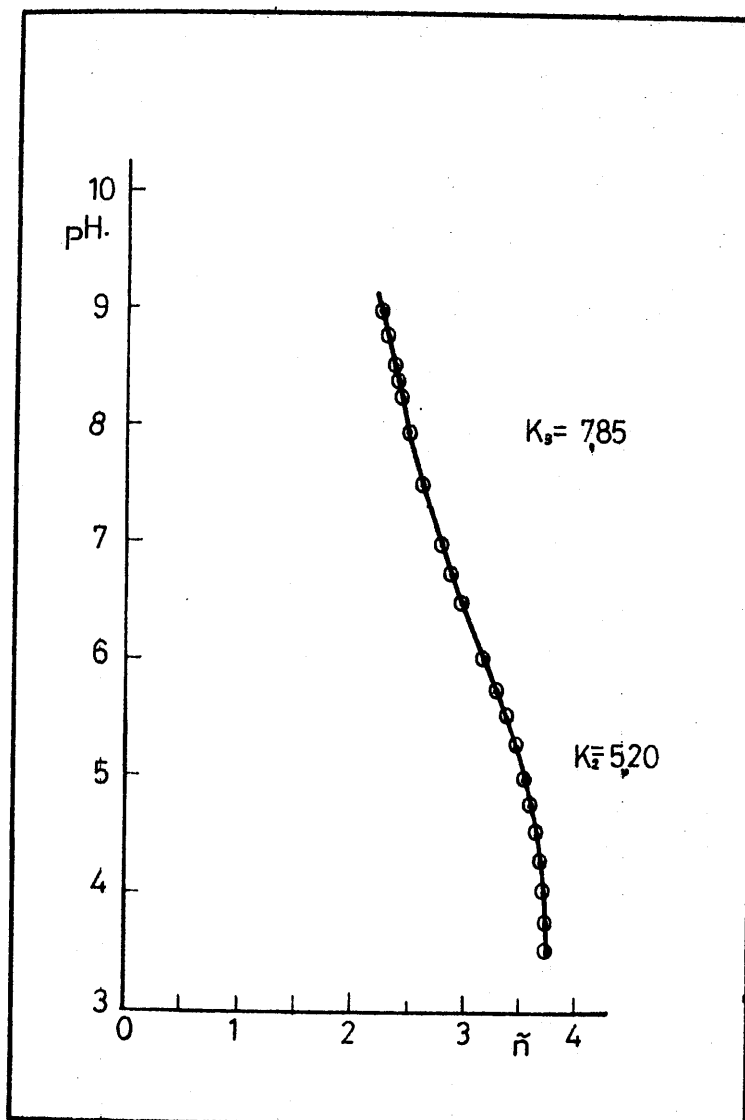
N concentración de la base empleada en la valoración
 $1,599 \cdot 10^{-3}$.

Los resultados obtenidos, deducidos de la gráfica -
nº 29 para la 1ª Valoración y A-12 y A-13 del apéndice pa-
ra las restantes, se reúnen en la tabla nº 14.

TABLA Nº 14

	<u>1ª Valoración</u>	<u>2ª Valoración</u>	<u>3ª Valoración</u>	<u>pK</u>
pK ₁	---	---	---	---
pK ₂	5,20	5,24	5,20	5,2 0,1
pK ₃	7,85	7,79	7,79	7,8 0,1
pK ₄	---	---	---	---
pK ₅	---	---	---	---

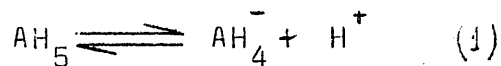
De la aplicación de este método sólo obtenemos valo-
res para los pK intermedios, estando fuera de los límites

GRAFICA Nº 29

Determinación de las constantes de diso
ciación de la antropurpurincomplexona.-
Método de IRVING y ROSSOTTI.

el pK_1 , pK_4 , y pK_5 , por lo que para su cálculo hemos aplicado otros métodos.

- No pudo calcularse pK_1 por no alcanzarse un pH suficiente bajo, ya que la repetición de la experiencia con mayor concentración de ácido mineral, con objeto de retrogradar el equilibrio (1)



hacia la formación de especie no disociada, no fué posible debido a que el reactivo precipitaba.

- pK_4 y pK_5 tampoco pudieron ser evaluados por este método debido a que la concentración del agente valorante no fué lo suficientemente elevada como para conseguir la disociación de las correspondientes especies, su repetición con agente valorante (NaOH) más concentrado introducía una notable dispersión en los valores de pK encontrados.

Método de Makoto Otomo

Vamos a resumirlo para el caso de un ácido triprótico AH_3 , para mayor simplicidad y porque posteriormente -- así será utilizado.

La disociación se lleva a cabo según los equilibrios:



Si, en las constantes termodinámicas encontramos parámetros de difícil determinación, hemos de buscar un método más o menos complejo que nos permita su evaluación.

En caso de utilizar una técnica potenciométrica en las determinaciones, relacionamos las constantes con el pH de una disolución del ácido de concentración C_1 durante el transcurso de su valoración con una sustancia adecuada.

Antes de comenzar la valoración se cumplirá:

$$[H^+] = [AH_2^-] + 2 \cdot [AH^{2-}] + 3 \cdot [A^{3-}] + [OH^-] \quad (4)$$

y en cualquier instante de la valoración:

$$[H^+] = C_1(3 - a) + [AH_2^-] + 2 \cdot [AH^{2-}] + 3 \cdot [A^{3-}] + [OH^-] \quad (5)$$

siendo "a" el número de moles de sustancia valorante añadida por mol de ligando.

Por otra parte para C_1 también se cumplirá:

$$C_1 = [AH_3] + [AH_2^-] + [AH^{2-}] + [A^{3-}] \quad (6)$$

Despejando AH_2^- , AH^{2-} y A^{3-} , en función de AH_3 , de las ecuaciones (1), (2) y (3), y sustituyendo en (5) y (6) obtenemos:

$$[H^+] = C_1(3-a) + \frac{K_1[AH_3]}{[H^+]} + 2 \frac{K_1K_2[AH_3]}{[H^+]^2} + 3 \frac{K_1K_2K_3[AH_3]}{[H^+]^3} + [OH^-] \quad (7)$$

reagrupando:

$$[H^+] = C_1(3-a) + [AH_3] \left[\frac{K_1[H^+]^2 + 2K_1K_2[H^+] + 3K_1K_2K_3}{[H^+]^3} \right] \quad (8)$$

Análogamente para C_1 :

$$C_1 = [AH_3] + \frac{K_1[AH_3]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[AH_3]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[AH_3]}{[H^+]^3} \quad (9)$$

reagrupando:

$$C_1 = [AH_3] \left[\frac{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}{[H^+]^3} \right] \quad (10)$$

Despejando AH_3 de la ecuación(10) y sustituyendo en (8) llegamos a la expresión final siguiente:

$$R[H^+]^3 + (R-1)[H^+]^2K_1 + (R-2)[H^+]K_1K_2 + (R-3)K_1K_2K_3 = 0 \quad (11)$$

donde R representa:

$$R = \frac{C_1(3 - a) + [H^+] + [OH^-]}{C_1}$$

Tenemos pues una ecuación en la que todos los parámetros son determinados durante la valoración excepto K_1 , K_2 y K_3 .

La resolución de esta ecuación con tres incógnitas -- puede llevarse a cabo de dos formas:

- De una forma general podemos resolverla eligiendo -- tres momentos distintos de la valoración, para los -- cuales tendremos valores distintos de R y $[H^+]$. Por -- tanto serán tres las ecuaciones de que disponemos, -- permitiendo así el cálculo de las tres constantes de disociación.

- Conociendo el orden de magnitud de las constantes, /

eliminando el término de menor valor de la ecuación/ (11), lo que en nuestro caso es posible debido a la diferencia entre el valor de las constantes, y ordenándolo. Este procedimiento permite calcular primero dos de ellas y por último la tercera constante de di sociación.

Nosotros hemos aplicado ambos sistemas.

Experimentalmente se ha realizado en dos series de - tres experiencias:

1.- Valoración del ácido libre con NaOH 0,5995 N.

Pesamos la cantidad necesaria de complexona para obtener 100 ml. de disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M, añadimos al ClO_4Na - suficiente para que la fuerza iónica fuese 0,1 M y efectuamos la valoración con NaOH 0,5995 N en un vaso de doubles paredes con objeto de mantener la temperatura constante e igual a 25°C 0,1 y en atmosfera inerte de nitrógeno como en las anteriores valoraciones. En las gráficas núms. A-18 y A-19 y tablas núms. A-25, A-26 y A-27 del apéndice, se - expresan los resultados obtenidos. En la gráfica nº30 repre sentamos la curva de neutralización de la 1ª valoración.

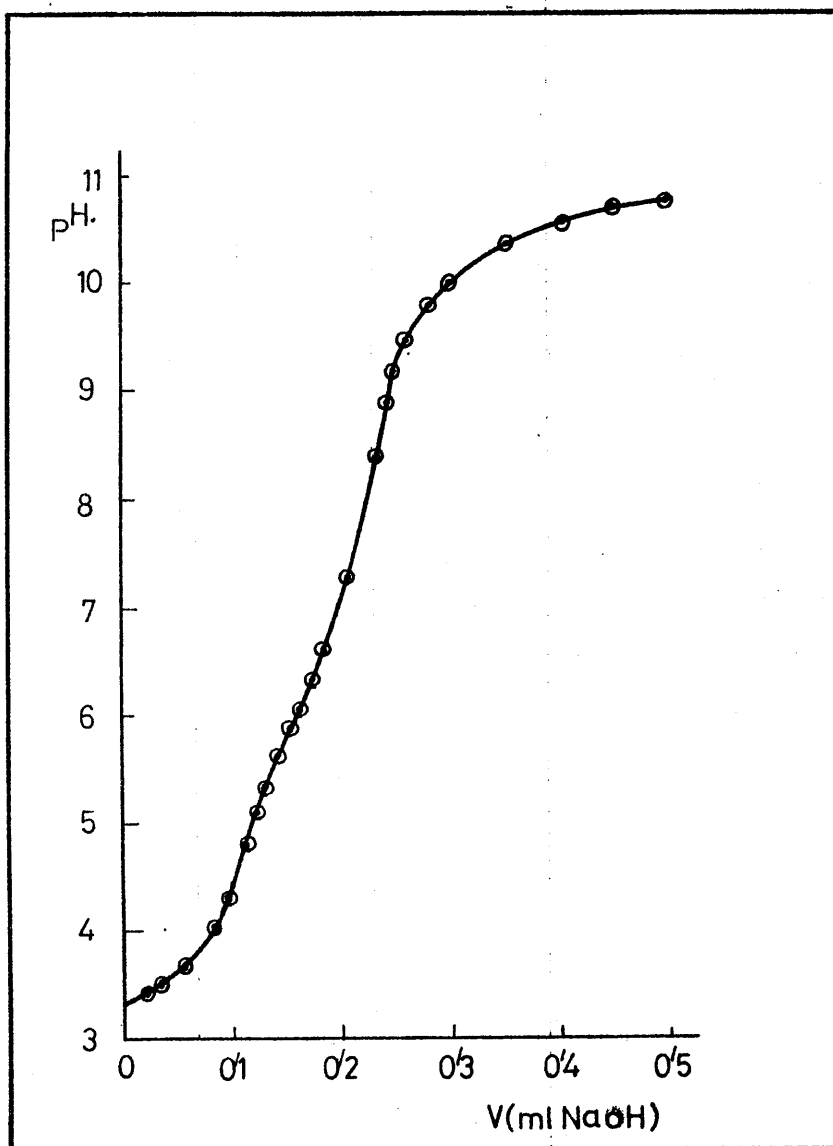
Los cálculos se efectuaron a partir de la expresión:

$$R = \frac{(5 - a) \cdot C_1 + [H^+] + [OH^-]}{C_1}$$

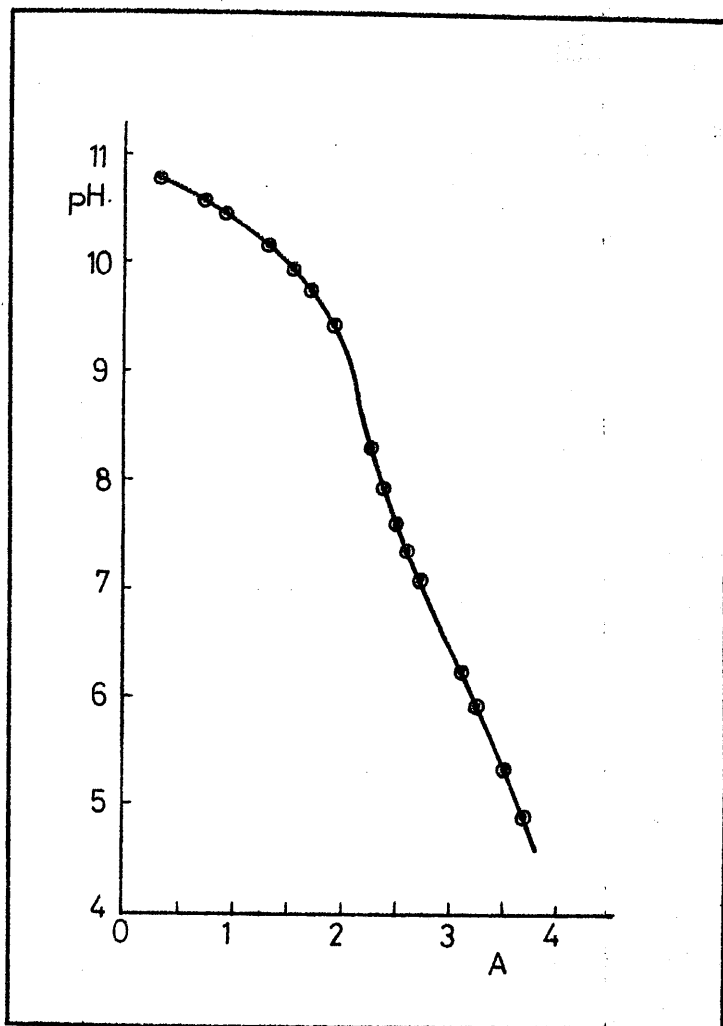
siendo:

a número de moles de NaOH agregado por mol de ligando.

C_1 concentración analítica de ligando.

GRAFICA Nº 30

Valoración Potenciométrica de antrapurpurinccm
plexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (1ª Valora--
ción).

GRAFICA Nº 31

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_2 , pK_3 , pK_4 y pK_5 . (1ª Valoración). (Tablas núms. A-28, A-29, A-30 y A-31).

Representando pH frente a A, para A= 0,5 , 1,5 , -- 2,5 etc. obtenemos los respectivos pK. Gráfica nº 31 del texto para la primera valoración y A-18 , A-19 del apéndice para las restantes.

En la siguiente tabla resumimos los valores obtenidos:

TABLA Nº 15

	<u>1ª Valoración</u>	<u>2ª Valoración</u>	<u>3ª Valoración</u>	<u>pK</u>
pK ₁	---	---	---	---
pK ₂	5,30	5,38	5,34	5,3 ± 0,1
pK ₃	7,55	7,63	7,60	7,6 ± 0,1
pK ₄	10,10	10,11	10,00	10,1 ± 0,1
pK ₅	10,70	10,73	10,74	10,7 ± 0,1

Para el cálculo del pK₁ no se obtienen valores de R satisfactorios, por lo que aplicamos nuevamente el método de Makoto Otomo a la sal trisódica como se indica a continuación.

2.- Valoración de la sal trisódica con ClO₄H 0,571 N.

Del desarrollo del método para tres constantes se obtenía la expresión:

$$R [H^+]^3 + (R-1)K_1 [H^+]^2 + (R-2)K_1 K_2 [H^+] + (R-3)K_1 K_2 K_3 = 0 \quad (1)$$

siendo:

$$R = \frac{C_1 (3 - a) + [H^+] + [OH^-]}{C_1}$$

Para intervalo de pH suficientemente bajo (0 a 2) -

se cumple que el cuarto sumando de la expresión (1) no es significativo frente a los demás por lo cual lo despreciamos, quedando:

$$R [H^+]^3 + (R - 1)K_1 [H^+]^2 + (R - 2)K_1K_2 [H^+] = 0$$

dividiendo la expresión anterior por $K_1 [H^+] (R - 2)$ se llega a la expresión:

$$\frac{(1 - R)[H^+]}{(R - 2)} = \frac{R [H^+]^2}{(R - 2)} \cdot \frac{1}{K_1} + K_2 \quad (2)$$

donde representando $\frac{(1 - R)H}{(R - 2)}$ frente a $\frac{RH}{(R - 2)^2}$ se obtiene una recta de pendiente $1/k_1$ y ordenada en el origen K_2 .

K_3 se calcula directamente despejandola de la ecuación (1):

$$K_3 = \frac{R[H^+]^3}{K_1K_2(3-R)} + \frac{(R-1)[H^+]^2}{K_2} + \frac{(R-2)[H^+]}{(3-R)} \quad (3)$$

En esta expresión (3) para pH suficientemente altos (2 a 3), se cumple que los dos primeros sumandos no son significativos, por lo que se pueden despreciar quedando:

$$K_3 = \frac{(R - 2)[H^+]}{(3 - R)}$$

Al objeto de aplicar este método, se valoró la sal trisódica de la siguiente forma:

Pesamos la cantidad necesaria de complexona para obtener 100 ml. de disolución $5 \cdot 10^{-4} M$. le añadimos el volu-

men conveniente de NaOH de concentración conocida para - obtener la sal trisódica, ajustamos la fuerza iónica con ClO_4Na como en todas las experiencias, y valoramos con ClO_4H 0,571 en atmosfera inerte.

En las gráficas A-20 y A-21 y tablas A-40, 41 y 42 del - apéndice se expresan los resultados obtenidos. En la grá - fica nº32 representamos la curva de neutralización de la primera valoración.

Donde representando $\frac{(1 - R) [\text{H}^+]}{R - 2}$ frente a $\frac{R \cdot [\text{H}^+]^2}{R - 2}$

se obtiene una linea recta de pendiente $1/k_1$ y ordenada en el origen K_2 (gráfica nº33 del texto y tablas A-43, 44 y 45 y gráficas A-22 y A-23 del apéndice). K_3 es calculada directamente por la ecuación:

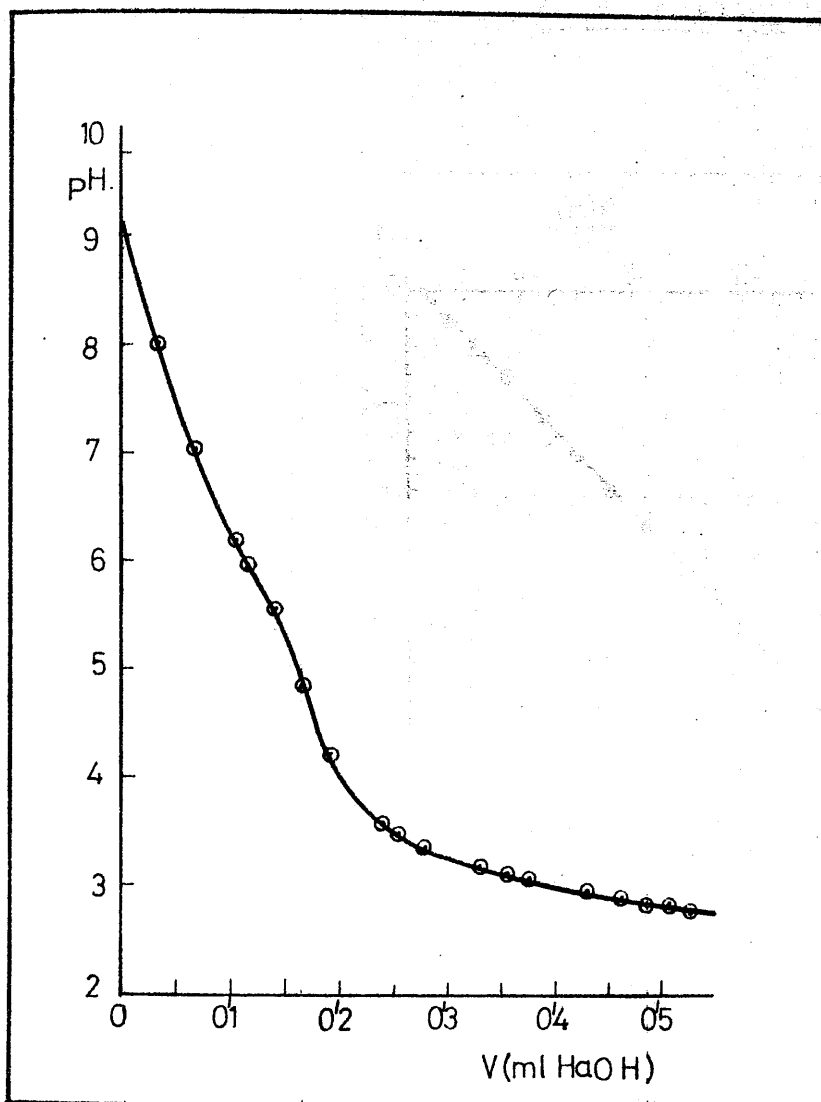
$$K_3 = \frac{(R - 2) [\text{H}^+]}{3 - R}$$

El valor de las constantes obtenidas se expresa a - continuación:

TABLA Nº 16

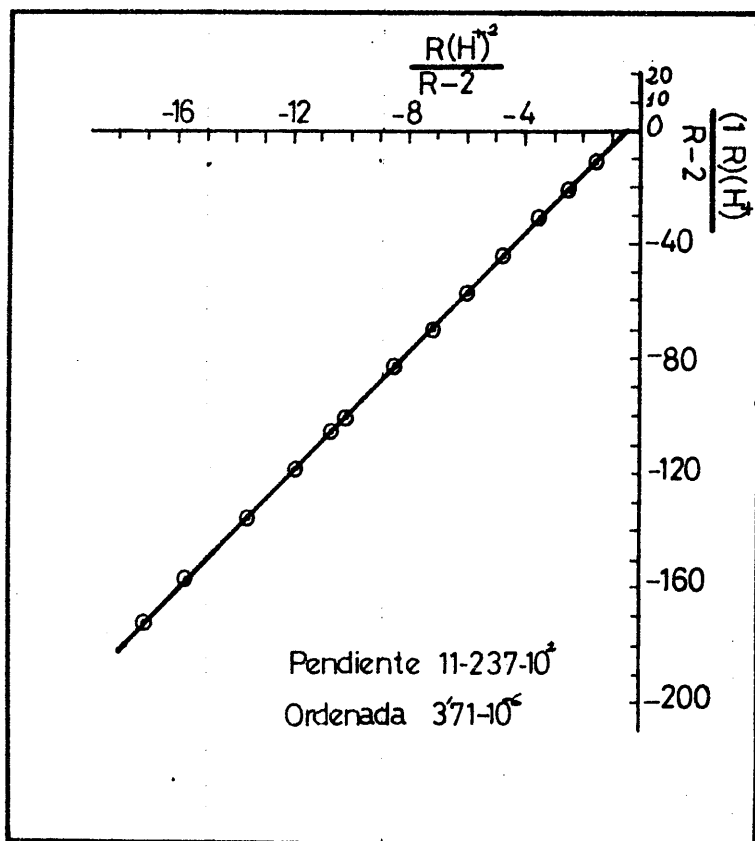
	<u>1ª Valoración</u>	<u>2ª Valoración</u>	<u>3ª Valoración</u>	<u>pk</u>	
pK ₁	3,05	3,02	3,01	3,0	0,1
pK ₂	5,33	5,28	5,29	5,3	0,3
pK ₃	7,65	7,61	7,65	7,6	0,2

A continuación y como resumen de las tablas nº15 y 16 exponemos los resultados obtenidos por este método:

GRAFICA Nº 32

Valoración potenciométrica de la sal trisódica $5 \cdot 10^{-4}$ M de la antrapurpurincomplexona, con ClO_4H 0,571 N (1ª Valoración).

GRAFICA N° 33



Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_1 y pK_2 . (1ª Valoración). Tabla A-43.

A continuación y como resumen de las tablas nº 15 y 16 exponemos los resultados obtenidos por este método:

$pK_1 = 3,0$	$K_1 = 9,33 \cdot 10^{-4}$
$pK_2 = 5,3$	$K_2 = 4,68 \cdot 10^{-6}$
$pK_3 = 7,6$	$K_3 = 2,40 \cdot 10^{-8}$
$pK_4 = 10,1$	$K_4 = 8,51 \cdot 10^{-11}$
$pK_5 = 10,7$	$K_5 = 1,99 \cdot 10^{-11}$

Método Espectrofotométrico

Para su establecimiento se obtuvieron los espectros del reactivo en función del pH en disolución $4,761 \cdot 10^{-4}$ M. y 0,1 M en ClO_4Na al objeto de fijar la fuerza iónica; el pH se fijó en cada caso por la adición de la cantidad conveniente de ClH o $NaOH$ 2 N, 0, 2N etc. (Gráficas núms. 34 y 35)

Aplicamos el método de Pease y Williams a diferentes longitudes de onda, para lo cual obtuvimos el valor de la absorbancia para cada pH a una determinada longitud de onda. Calculamos en cada caso el valor de la función:

$$\log \frac{A - A_1}{A_2 - A_1}$$

en la que: A_1 es la absorbancia menor de la serie.

A_2 es la absorbancia mayor de la serie.

A cada uno de los restantes valores.

Representando esta función logarítmica frente al pH, el punto en que aquella se anula corresponde al valor del pK. (Tablas núms. A-1, A-2 y gráficas núms. A-1 a A-7).

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 17.

TABLA N^o 17

λ_{nm}	pK_2	pK_3	pK_5
405	5,62	7,70	---
425	5,60	7,65	---
440	5,45	7,60	---
515	5,60	---	---
550	---	---	12,1
575	---	---	12,1
600	---	---	12,16

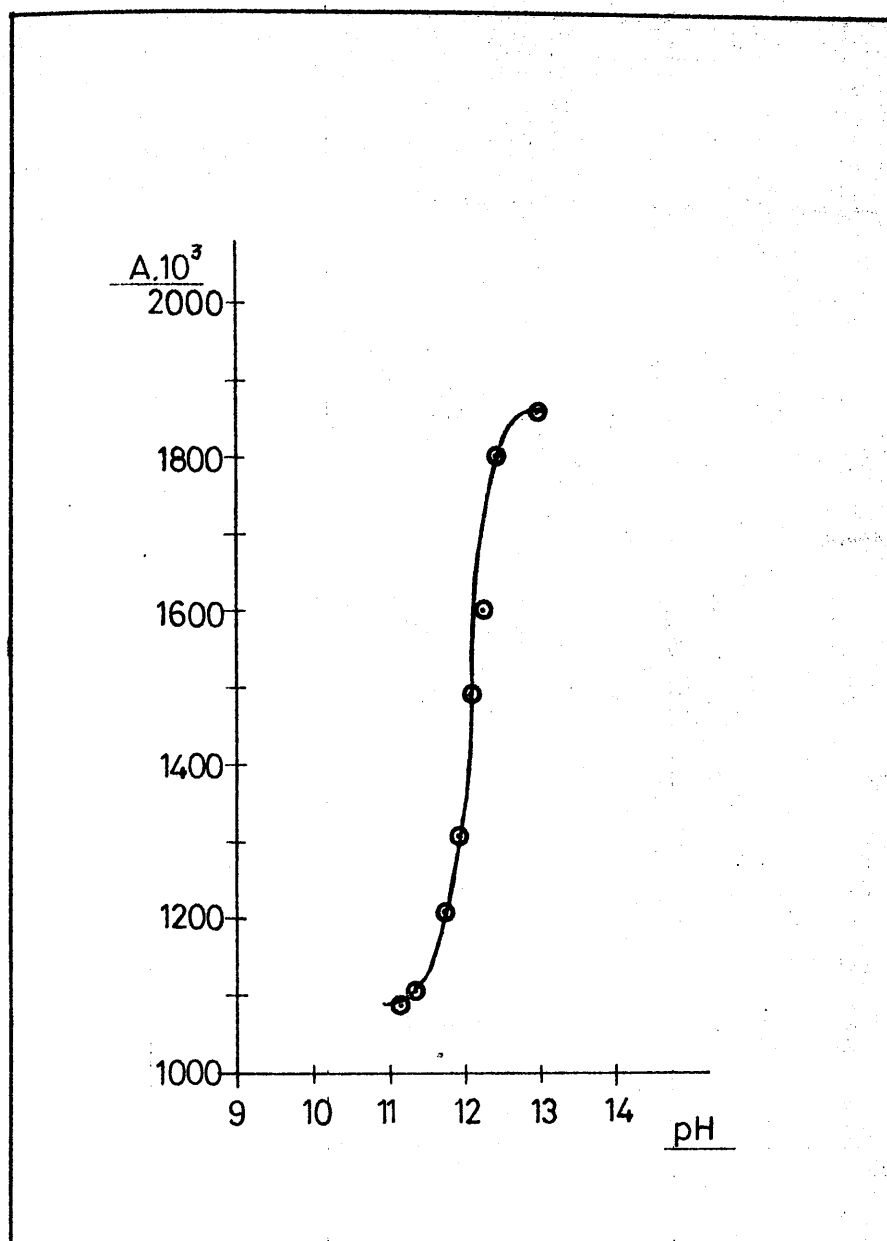
De la observación de la anterior tabla se deduce - que espectrofotométricamente sólo obtenemos valores para pK_2 , pK_3 y pK_5 , cuyos valores medios admitiendo un intervalo de confianza del 95 % son respectivamente:

$$pK_2 = 5,6 \pm 0,1$$

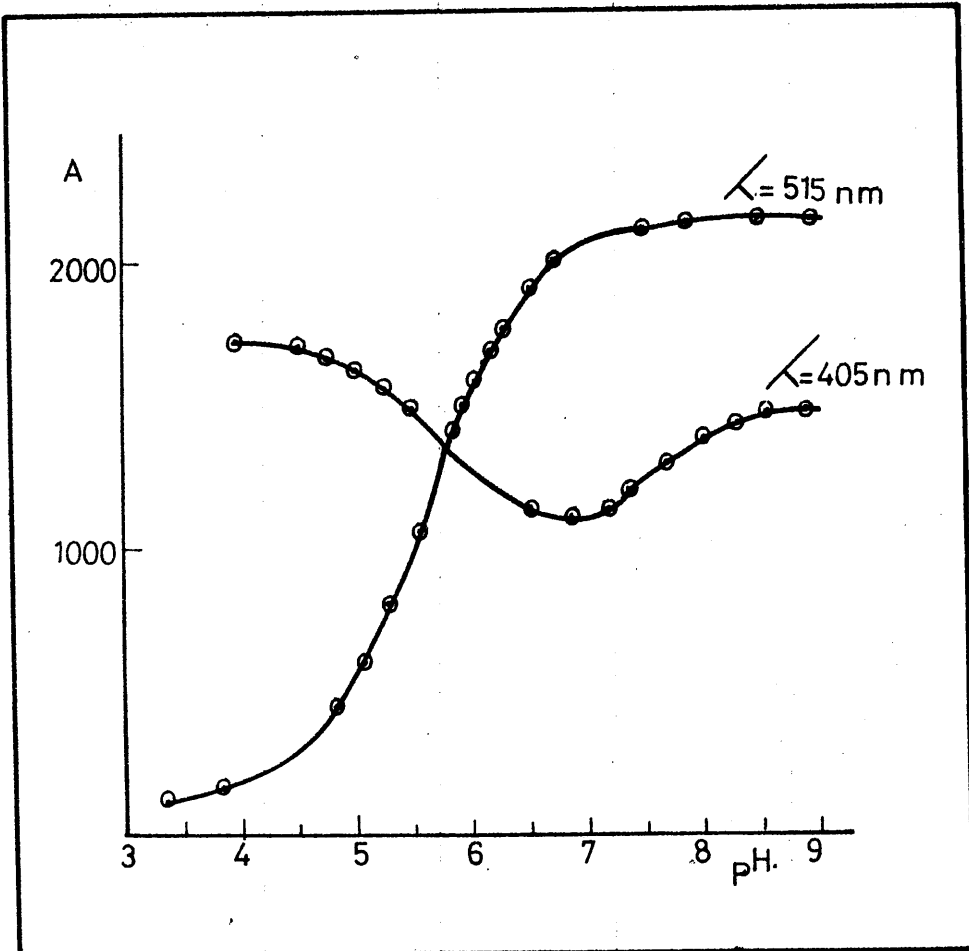
$$pK_3 = 7,6 \pm 0,1$$

$$pK_5 = 12,1 \pm 0,1$$

que identificamos como tales por analogía con los valores obtenidos potenciométricamente.



Determinación Espectrofotométrica de los pK de la antrapurpurincomplexona. Método de PEASE y WILLIAMS.

GRAFICA N° 35

Determinación Espectrofotométrica de los pK de -
la antrapurpurincomplexona. Método de PEASE y -
WILLIAMS.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

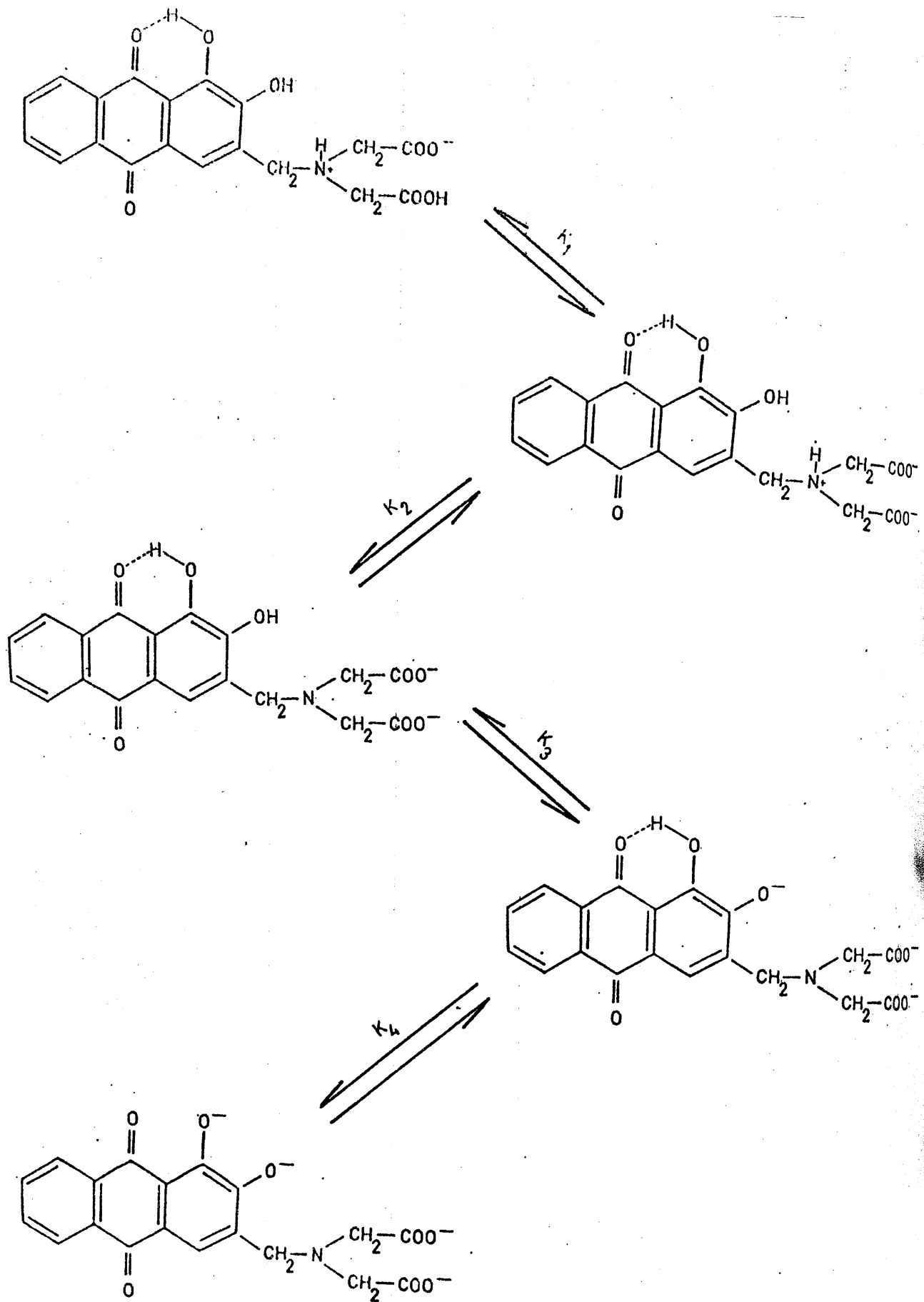
En la tabla nº18 ofrecemos un resumen de los métodos aplicados y los resultados obtenidos. De su detenido análisis hemos de resaltar la buena concordancia de los valores observables por los distintos métodos.

TABLA Nº 18

<u>Método</u>	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
PEASE Y WILLIAMS	---	5,56	7,6	---	12,1
BJERRUM	---	5,3	7,6	10,0	11,0
IRVING Y ROSSOTTI	---	5,2	7,8	---	---
MAKOTO OTOMO	3,0	5,3	7,6	10,	10,7
POLAROGRAFICO	---		7,6		---

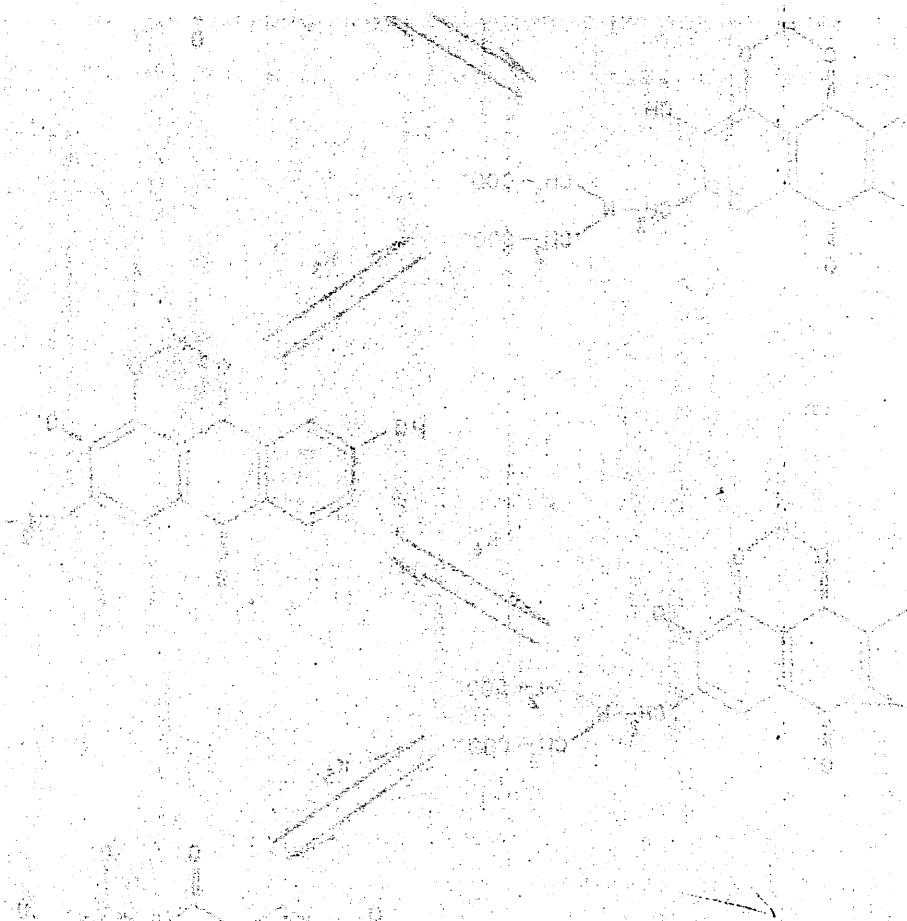
Observamos pues la existencia de cinco constantes correspondientes a la disociación de los cinco protones existentes en la molécula.

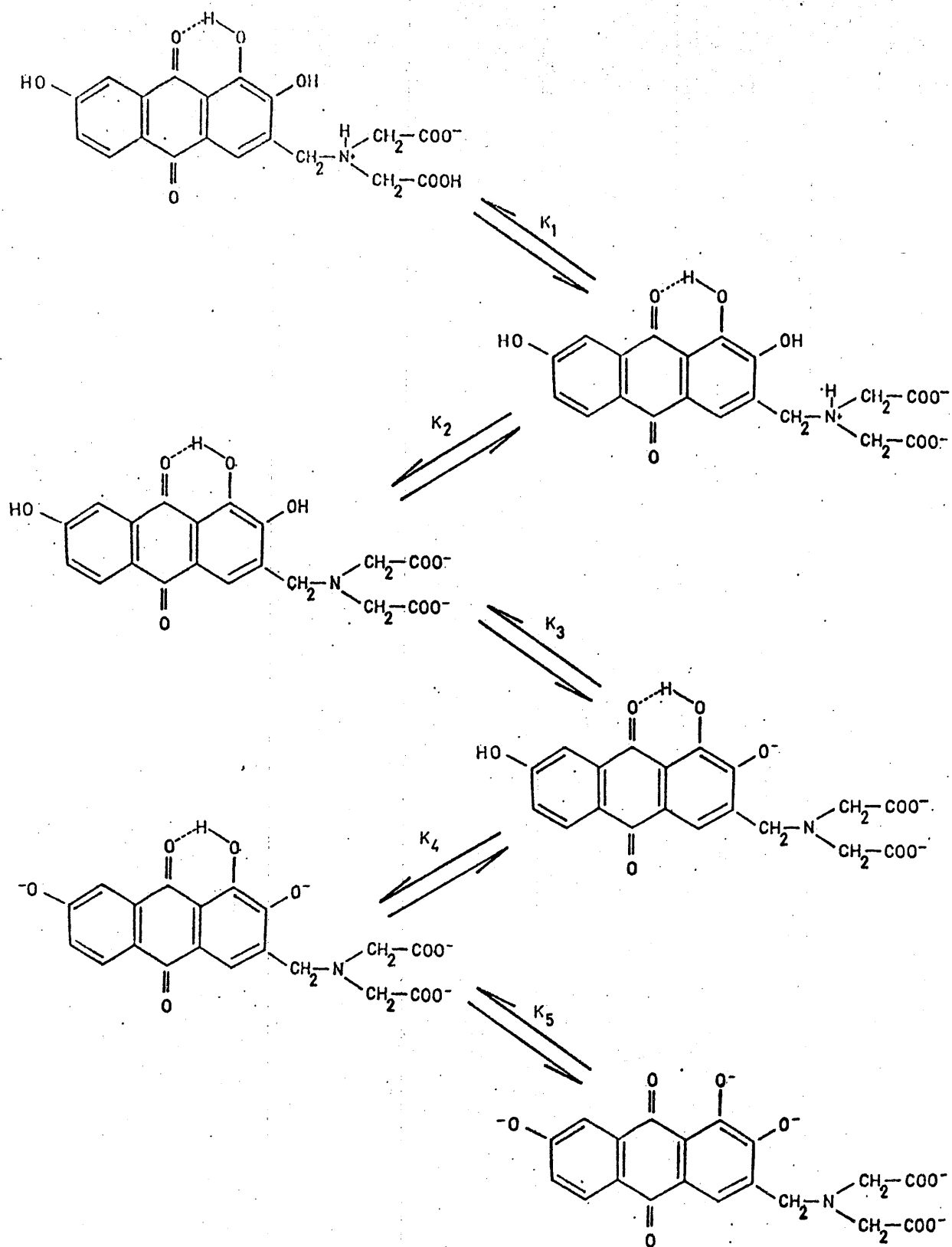
En bibliografía hemos encontrado algunos trabajos relativos a la determinación de constantes de disociación de moléculas semejantes. Así en un trabajo publicado por Murray y Col. (30), determina las cuatro constantes de la 1,2 dihidroxiantraquinona 3 metilimino N-N -- diacético proponiendo el siguiente diagrama de disociación:



Nuestros resultados concuerdan muy bien con los obtenidos por este autor. Hemos encontrado un pK más puesto que hay un OH más en posición 7 y parece lógico asignarle a este el valor $pK_3 = 7,65$ ya que ha de ser más ácido que los OH en posición 1 y 2, pues estos poseen átomos de elevada electronegatividad cercanos, con los que podrían formar puentes de hidrógeno.

Por tanto la disociación de la antrapurpurincomplejona debe tener lugar en las cinco etapas siguientes:





La primera constante de disociación $pK_1 = 3,03$ corresponde a un ácido carboxílico fuerte, y es característico del grupo: $R_2 - NH - CH_2 - COO^-$.

El grupo amino resultante de la primera disociación es menos ácido $pK_2 = 5,35$, valor concordante con compuestos análogos.

El tercer $pK = 7,62$ tal como hemos justificado anteriormente lo atribuimos a la disociación del protón perteneciente al OH en posición 7.

Todos los trabajos encontrados (31), (32) están de acuerdo en que de los dos protones que restan por disociar, lo hace primero el perteneciente a el grupo OH en posición 2, $pK_4 = 10,07$, pues aunque los dos pueden formar puentes de hidrógeno, es lógico pensar que el que se encuentra en posición 1 será más robusto y por eso le atribuimos el $pK_5 = 10,70$.

FRACCCIONES IONICAS

Con las cinco constantes obtenidas potenciométrica-
mente por el método de MAKOTO OTOMO, hemos calculado la
existencia de las diferentes fracciones iónicas a dis-
tintos pH tabla nº19, definidas como:

$$f_{AH_5} = \frac{[AH_5]}{C_a} \quad f_{AH_4} = \frac{[AH_4^-]}{C_a} \quad f_{AH_3} = \frac{[AH_3^{2-}]}{C_a}$$

$$f_{AH_2} = \frac{[AH_2^{3-}]}{C_a} \quad f_{AH} = \frac{[AH^{4-}]}{C_a} \quad f_A = \frac{[A^{5-}]}{C_a}$$

En la siguiente gráfica nº36 se muestran los resul-
tados obtenidos:

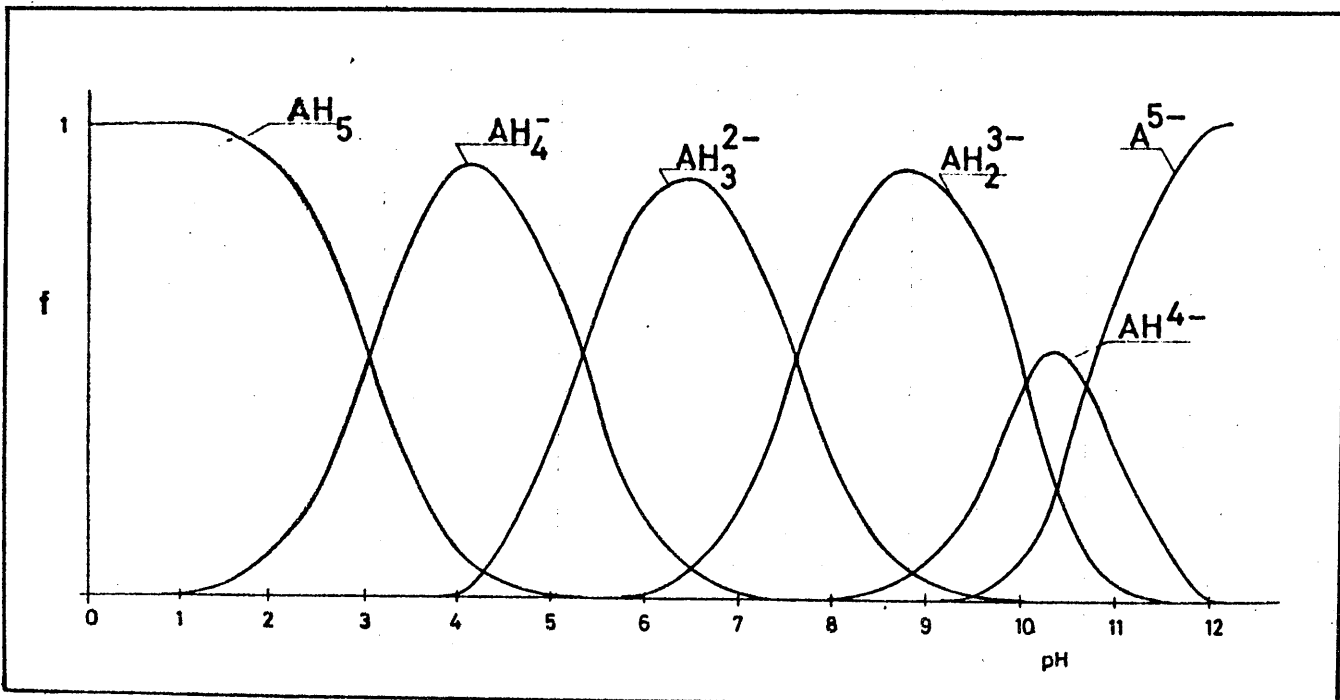
GRAFICA Nº 36

TABLA Nº 19

pH	H^+	f_{AH_5}	$f_{AH_4^-}$	$f_{AH_3^{2-}}$	$f_{AH_2^{3-}}$	$f_{AH^{4-}}$	$f_{A^{5-}}$
0	1	0,99907	0,00093	-----	-----	-----	-----
1	10^{-1}	0,99076	0,00924	-----	-----	-----	-----
2	10^{-2}	0,9147	0,08533	-----	-----	-----	-----
2,5	$3,16 \cdot 10^{-3}$	0,7722	0,2278	-----	-----	-----	-----
3	10^{-3}	0,5173	0,4827	-----	-----	-----	-----
3,5	$3,16 \cdot 10^{-4}$	0,2502	0,7389	-----	-----	-----	-----
4	10^{-4}	0,0968	0,9032	-----	-----	-----	-----
4,5	$3,16 \cdot 10^{-5}$	0,0283	0,8463	0,1253	-----	-----	-----
5	10^{-5}	0,0072	0,6763	0,3165	-----	-----	-----
5,5	$3,16 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,3969	0,5877	0,014	-----	-----
6	10^{-6}	-----	0,1726	0,8079	0,0194	-----	-----
6,5	$3,16 \cdot 10^{-7}$	-----	0,0590	0,8745	0,0664	-----	-----
7	10^{-7}	-----	0,0169	0,7926	0,1902	-----	-----
7,5	$3,16 \cdot 10^{-8}$	-----	0,0038	0,5655	0,4295	0,0010	-----
8	10^{-8}	-----	-----	0,2927	0,7018	0,0060	-----
8,5	$3,16 \cdot 10^{-9}$	-----	-----	0,1136	0,8681	0,0232	-----
9	10^{-9}	-----	-----	0,0370	0,8875	0,0755	-----
9,5	$3,16 \cdot 10^{-10}$	-----	-----	0,0101	0,7696	0,2072	0,0130
10	10^{-10}	-----	-----	-----	0,4949	0,4212	0,084
10,5	$3,16 \cdot 10^{-11}$	-----	-----	-----	0,1845	0,4996	0,3146
11	10^{-11}	-----	-----	-----	0,038	0,3218	0,6403
11,5	$3,16 \cdot 10^{-12}$	-----	-----	-----	0,0051	0,1363	0,8586

Account	Balance	Debit	Credit	Balance
1000	1000.00			1000.00
1010				
1020				
1030				
1040				
1050				
1060				
1070				
1080				
1090				
1100				
1110				
1120				
1130				
1140				
1150				
1160				
1170				
1180				
1190				
1200				
1210				
1220				
1230				
1240				
1250				
1260				
1270				
1280				
1290				
1300				
1310				
1320				
1330				
1340				
1350				
1360				
1370				
1380				
1390				
1400				
1410				
1420				
1430				
1440				
1450				
1460				
1470				
1480				
1490				
1500				

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

CAPITULO IV

REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA ANTRAPUR
PURINCOMPLEXONA FRENTE A IONES INORGANICOS.

EXHIBIT IV

UNITED STATES DEPARTMENT OF JUSTICE
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION

ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA ANTRA-
PURPURINCOMPLEXONA

En el primero de los trabajos (1) a que hacemos referencia en las líneas precedentes consignamos algunos datos relativos al comportamiento cualitativo de la antrapurpurincomplexona frente a distintos iones inorgánicos. A continuación se resumen las experiencias realizadas con objeto de completar el estudio cualitativo entonces iniciado.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.-

Disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M.- se preparó por pesada de 0,4010 gr. del compuesto y disolución en un cc. de NaOH 1 N, debido a que su solubilidad en agua no permite obtener una disolución de esta concentración (ver determinación de la solubilidad en el capítulo 1). Se diluye a continuación a un volumen de unos 800 cc., se añade ClH 0,1 N hasta que la disolución adquiere un pH igual a 5, enrasando finalmente a 1 litro.

Disoluciones de cationes.- Se prepararon por disolución en agua disionizada de las sales que se indican en la tabla nº 20, en concentración de 1 gr/l en catión, todos ellos de marcas Merck, B.D.H. o Schuchardt y calidad R.A.

Sales empleadas en la disolución de cationes de 1 gr/l.

<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>
Ag(I)	NO_3Ag	Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Th(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tl(I)	NO_3Tl	Mn(II)	$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Tl(III)	Cl_3Tl	Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	Cl_2Hg	Ca(II)	Cl_2Ca
Bi(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$	Sr(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$
W(VI)	WO_4Na_2	Ba(II)	Cl_2Ba
Cu(II)	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Mg(II)	$(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}6\text{H}_2\text{O}$
Pd(II)	Cl_2Pd	Li(I)	NO_3Li
Cd(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rb(I)	NO_3Rb
As(III)	As_2O_3	K(I)	NO_3K
As(V)	As_2O_5	Y(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sb(III)	Cl_3Sb	In(III)	Cl_3In
Sn(II)	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ru(III)	Cl_3Ru
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Os(VIII)	OsO_4
Au(III)	$\text{Cl}_4\text{AuH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ce(IV)	$(\text{SO}_4)_2\text{Ce} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fe(II)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Rh(III)	Cl_3Rh
Fe(III)	$\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Se(IV)	SeO_3Na_2
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pt(IV)	$\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cr(III)	$\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ga(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Ga} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ti(IV)	Cl_4Ti	Cs(I)	NO_3Cs
UO_2 (II)	$(\text{CH}_3 - \text{COO})_2\text{UO}_2$	NH_4 (I)	NO_3NH_4
La(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na(I)	NO_3Na
Zr(IV)	$\text{Cl}_4\text{Zr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ge(VI)	GeO_2
V(V)	VO_3NH_4	Ce(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Be(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		

Otras disoluciones empleadas.-

Acido clorhídrico, ácido acético, hidróxido amónico, e hidróxido sódico de concentración 2 N, 0,2 N, y 0,02 N.

TECNICA EMPLEADA EN LOS ENSAYOS REALIZADOS

Los ensayos se han realizado utilizando tubos de ensayo de 1,5 cm. de diámetro y 15 cm. de longitud.

Todos los ensayos fueron realizados siguiendo el mismo orden de adición; se tomaron tres gotas de la disolución acuosa del catión a estudiar y se agregaron seis gotas (0,26 cc.) de la disolución acuosa de reactivo, ajustando a continuación el pH deseado y diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de 2 cc.

Simultáneamente se preparó el correspondiente ensayo en blanco que contenía todas las sustancias antes indicadas, excepto el catión en estudio. Después de unos minutos se compararon todos los ensayos con el blanco correspondiente, anotándose como límite de dilución provisional el correspondiente a la disolución más diluida que producía una diferencia perceptible con el blanco. Se confirmó finalmente, el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces. Solo en el caso de que todos los ensayos de esta segunda serie hubiesen sido positivos, se tomó el límite de dilución como definitivo.

A continuación resumimos brevemente, para mayor claridad, los principales datos observados en las reacciones encontradas en la tabla nº 21 así como un pequeño comentario a propósito de cada catión.

TABLA N°21

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio neutro pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag ⁺	---	---	---	amarillo (1:10 ⁵)	amarillo (1:10 ⁵)
Pb ²⁺	---	pp. naranja (1:4.10 ⁵)	pp. rosa (1:10 ⁶)	color. rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁵)
Hg ₂ ²⁺	---	anaranjado (1:2.10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁵)	---	---
Tl ⁺	---	---	naranja (1:10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁵)	rosa violeta (1:2.10 ⁵)
Hg ²⁺	---	---	naranja (1:10 ⁴)	rosa pálido (1:6'6.10 ⁴)	---
Bi ³⁺	turb. naran. (1:10 ⁵) color. naran. (1:4.10 ⁵)	turb. paran. (1:10 ⁵) color. naran. (1:4.10 ⁵)	turb. naran. (1:6'6.10 ⁵) color. naran. (1:2.10 ⁵)	rosa (1:10 ⁵)	rosa (1:10 ⁵)
Cu ²⁺	---	naranja (1:2.10 ⁵)	rosa (1:4.10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁶)
Cd ²⁺	---	naranja (10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁵)	rosa violeta (1:4.10 ⁵)	rosa violeta (1:6'6.10 ⁵)
Pd ²⁺	---	naranja (1:6'6.10 ⁵)	---	---	---
As ³⁺	---	---	naranja (1:10 ⁶)	rosa violeta (1:10 ⁵)	violeta (1:6'6.10 ⁴)
As ⁵⁺	---	---	---	---	violeta (1:10 ⁶)

TABLA N° 21 (Continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio neutro pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Sr ³⁺	---	---	naranja (1:6'6.10 ⁵)	rojo pardo (1:6'6.10 ⁵)	---
Sr ²⁺	---	naranja (1:4.10 ⁵)	naranja (1:4.10)	naranja (1:10 ⁶)	viol.-rojiz. (1:2.10 ⁵)
Az ³⁺	---	---	---	---	---
Se ⁴⁺	---	---	---	---	violeta (1:10 ⁴)
Pt ⁴⁺	---	---	---	---	---
Os ⁸⁺	---	---	---	---	violeta (1:10 ⁴)
W ⁶⁺	turb.naran. (1:2.10 ⁵)	naranja (1:4.10 ⁵)	naranja (1:10 ⁶)	rojo (1:4.10 ⁴)	---
V ⁵⁺	amari.verd. (1:4.10 ⁵)	amar.gris. (1:6.10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:5.10 ⁵)	---
Mo ⁶⁺	turb.naran. (1:4.10 ⁵)	naranja (1:5.10 ⁵)	naranja (1:10 ⁶)	---	---
Al ³⁺	---	naranja (1:3'3.10 ⁵)	naranja (1:10 ⁶)	naran. esc. (1:5.10 ⁵)	---
Fe ³⁺	naran. pard. (1:10 ⁵)	naran. pard. (1:3'3.10 ⁵)	pardo (1:10 ⁶)	naran. rojiz. (1:5.10 ⁵)	rosa (1:4.10 ⁵)
Cr ³⁺	---	---	naran. rojiz. (1:10 ⁴)	naran. rojiz. (1:4.10 ⁴)	---

TABLA Nº 21 (Continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio neutro pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Tl ³⁺	---	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:10 ⁶)	rojo vinoso (1:10 ⁶)
Be ²⁺	---	naranja (1:10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁶)	pp. rosa (1:6'6.10 ⁴) color. rosa (1:10 ⁶)	pp. rosa (1:6'6.10 ⁴) color. rosa (1:10 ⁶)
Ga ³⁺	---	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:10 ⁶)	rosa (1:10 ⁵)
In ³⁺	---	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:6'6.10 ⁵)	naranja (1:6'6.10 ⁵)	rosa (1:4.10 ⁵)
Fe ²⁺	---	naran. oscu. (1:4.10 ⁵)	beig (1:2.10 ⁵)	naran. oscur. (1:10 ⁶)	violeta (1:10 ⁶)
La ³⁺	---	rosa (1:3'3.10 ⁵)	rosa (1:6'6.10 ⁵)	pp. rosa ⁵ (1:6'6.10 ⁵)	rosa violet. (1:10 ⁷)
Y ³⁺	---	naranja (1:4.10 ⁶)	turb. rosa (1:4.10 ⁶)	rosa (1:10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)
Th ⁴⁺	naranja (1:2.10 ⁵)	turb. naran. (1:10 ⁴) color. naran. (1:4.10 ⁵)	turb. naran. (1:3.10 ⁴) color. naran. (1:10 ⁶)	violeta (1:10 ⁵)	violeta (1:5.10 ⁵)
Ti ⁴⁺	---	turb. naran. (1:5.10 ⁴) color. naran. (1:2.10 ⁶)	pp. naranja (1:5.10 ⁴)	pp. naranja (1:5.10 ⁴)	pp. rosa (1:5.10 ⁴) col. rosa (1:10 ⁶)
Zr ⁴⁺	naranja (1:5.10 ⁵)	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁵)	rosa (1:5.10 ⁵)

TABLA N° 21 (Continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio neutro pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
UO ₂ ²⁺	---	pp. pardo (1:10 ²) color. parda (1:4.10 ⁵)	pp. beig (1:5.10 ⁴) color. beig (1:10 ⁶)	rosa-violet. (1:6'6.10 ²)	rosa (1:5.10 ⁵)
Mn ²⁺	---	---	naranja (1:6'6.10 ⁵)	rosa-viole. (1:2.10 ⁶)	turb. rosa (1:6'6.10 ⁵)
Co ²⁺	---	naranja (1:2.10 ⁵)	naranja (1:4.10 ⁶)	rosa (1:10 ⁶)	violeta (1:4.10 ⁶)
Ni ²⁺	---	naranja (1:2.10 ⁶)	rosa-violeta (1:4.10 ⁶)	violeta (1:10 ⁶)	violeta ₅ (1:5.10 ⁵)
Zn ²⁺	---	naranja (1:4.10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁶)	rosa-violeta (1:6'6.10 ⁵)	rosa-violeta (1:5.10 ⁵)
Ca ²⁺	---	---	---	rosa-violeta (1:10 ⁶)	rosa-violeta (1:4.10 ⁵)
Sr ²⁺	---	---	---	violeta ₅ (1:4.10 ⁵)	violeta ₅ (1:2.10 ⁵)
Ba ²⁺	---	---	---	rosa-violeta (1:4.10 ⁵)	violeta ₅ (1:2.10 ⁵)
Mg ²⁺	---	---	naranja (1:4.10 ⁵)	rosa violeta (1:2.10 ⁵)	rosa-violeta (1:2.10 ⁵)
Ge ⁴⁺	---	naranja ₅ (1:2.10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁷)	rosa-violeta (1:2.10 ⁵)	violeta ₅ (1:6'6.10 ⁵)
Ce ³⁺	---	rosa (1:4.10 ⁵)	turb. rosa (1:10 ⁶)	rosa-violeta (1:2.10 ⁶)	violeta ₅ (1:5.10 ⁵)

TABLA Nº 21 (Continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio neutro pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Ce ⁴⁺	---	rosa (1:10 ⁶)	rosa (1:10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	violeta ₆ (1:4.10 ⁶)
Hb ⁺	---	---	---	---	---
Cs ⁺	---	---	---	---	---
Li ⁺	---	---	---	---	---
NH ₄ ⁺	---	---	---	---	---
K ⁺	---	---	---	---	---
Na ⁺	---	---	---	---	---
Rh ³⁺	---	---	---	---	---

Ag (I)

No reacciona a pH ácido; a pH = 11,5 tanto en medio amoniacal como alcalino, aparece lentamente una coloración amarilla que se intensifica por la acción del calor.

Pb (II)

A pH 3,5, se origina un precipitado naranja cuyo volumen aumenta con el pH hasta el pH 10 al que se redissuelve por la acción de la sosa o amoniacal diluidos, formando un complejo de color rosa.

Hg₂ (II)

Forma este catión en medio acético (pH = 3,5) un complejo de color amarillo-anaranjado que desaparece en medio básico.

Tl (I)

A pH 7 forma un complejo naranja que por la adición de amoniacal o sosa diluidos pasa a rosa.

Hg (II)

Se forma a pH 7 una coloración naranja, que por la adición de NH₄OH diluido pasa a color rosa y desaparece al agregar NaOH.

Bi (III)

Tanto en medio ácido fuerte y débil como neutro, origina una turbidez naranja en el seno de la disolución también naranja, turbidez que se redissuelve en NH₄OH o NaOH diluidos, dando una coloración rosa.

Cu (II)

A pH comprendido entre 4 y 6 se forma una coloración

ción naranja y si disminuimos el pH aparece un precipitado anaranjado que no se redisuelve en exceso de ácido -- fuerte, en medio neutro (pH = 7) aparece una turbidez rosa que se redisuelve en exceso de NH_4OH o NaOH .

Cd (II)

A pH 7 origina una coloración naranja, por la adición de NaOH o NH_4OH pasa a rosa y desaparece por la adición de AcH o ClH .

Pd (II)

Solo produce reacción en medio acético (pH = 4), donde aparece una coloración naranja, que desaparece por la adición de ácido o base.

As (III)

A pH 7 se forma un complejo naranja que desaparece por la adición de ácido, en medio amoniacal (pH = 9) la coloración es rosa-violácea y a (pH = 11) violeta.

As (V)

Solo reacciona a pH = 11 en el que forma un complejo de color violeta,

Sb (III)

A pH 7 se forma un complejo de color naranja que pasa a rojo pardo en medio amoniacal (pH = 9,5) desapareciendo por la adición de NaOH o de ClH .

Sn (II)

A pH ácido débil, neutro y ligeramente alcalino origina este ión con la antrapurpurincomplexona un complejo de color naranja. En medio fuertemente alcalino presenta

color violeta rojizo.

Au (III)

Aunque no se observa ninguna reacción con este catión, sin embargo debe de formar complejo en medio amoniacal y - alcalino fuerte pues no hay precipitación de oro elemental cuando existe reactivo en el medio.

Se (IV)

Con este catión solo observamos que al adicionarle re activo en medio alcalino fuerte aparece una coloración vio leta más intensa que la que presenta el reactivo.

Pt (IV)

No observamos ningún tipo de reacción con este catión.

Os (VIII)

Reacciona solamente en medio alcalino fuerte, donde - forma un complejo de color violeta,

W (VI)

A pH ácido fuerte origina este catión, cuando le adi-- cionamos antrapurpurincomplexona, una turbidez naranja, -- turbidez que desaparece en medio ácido débil o neutro para dar una coloración naranja. En medio alcalino débil se ob-- tiene una coloración roja.

V (V)

Cuando a una disolución de este catión en medio ácido débil o fuerte se le agrega antrapurpurincomplexona, su co lor amarillo se intensifica pasando a una tonalidad verdo-- sa. En medio neutro y alcalino débil se observa una colora ción naranja.

Mo (VI)

El Mo (VI) origina con el reactivo en medio ácido fuerte una turbidez naranja, en medio ácido débil y neutro una coloración naranja.

Al (III)

Reacciona con la antrapurpurincomplexona en medio neutro y ácido o básico débiles formando un complejo naranja que desaparece por la adición de NaOH o ClH.

Fe (III)

Al tratar una disolución conteniendo Fe (III) con el reactivo en los medios ácido fuerte y débil, neutro y básico débil, aparece una coloración naranja oscura. En medio alcalino fuerte el color es rosa.

Cr (III)

Solo produce reacción visible en medio neutro y débilmente básico de color naranja-rojizo.

Tl (III)

Las disoluciones de Talio (III) reaccionan con el reactivo en medio neutro, ácido débil, y alcalino débil originando un complejo naranja. En medio básico fuerte el color es rosa.

Be (II)

El Be (II) forma con el reactivo complejos de color naranja en medio acético y rosa en medio neutro. A pH alcalino se origina una coloración rosa o precipitado rosa si la concentración de catión es elevada.

Ga (III)

In (III)

Ambos cationes originan las mismas reacciones. A pH

neutro, ácido débil y alcalino débil coloración naranja.
A pH fuertemente básico coloración rosa.

Fe (II)

Al añadir a una disolución de Fe (II) antrapurpurin-complexona en medio ácido débil, neutro y alcalino débil, se originan coloraciones análogas a las observadas con -- Fe (III). En medio alcalino fuerte la coloración es violeta.

La (III)

En medio debilmente ácido y neutro se forma un com--plejo rosa. En medio amoniacal se produce un precipitado rosa que es cuantitativo, pues no se ha encontrado La(III) en la disolución. A pH alcalino fuerte aparece una coloración rosa.

Y (III)

Con este ión observamos que al añadirle reactivo se origina en medio ácido débil una coloración naranja. En medio neutro una turbidez rosa que se redisuelve por la -adición de NH_4OH o NaOH .

Th (IV)

Reacciona este catión en todos los intervalos de pH. En medio ácido fuerte se observa una coloración naranja, al aumentar el pH aparece una turbidez naranja que se mantiene hasta pH neutro. En medio alcalino la disolución adquiere una tonalidad violeta.

Ti (IV)

Origina precipitados de distinto color según el in--tervalo de pH, naranja en los medios ácido débil, neutro

y alcalino débil, y rosa cuando el medio es fuertemente alcalino.

Zr (IV)

Reacciona con el reactivo produciendo coloración naranja en medio ácido y neutro, y rosa a pH alcalino.

UO₂ (II)

Este catión origina en medio neutro y ácido un precipitado pardo que se redisuelve por la adición del ClH. En medio alcalino aparece una coloración rosa.

Mn (II)

Forma un complejo de color naranja en medio neutro, y rosa violeta en medio alcalino débil, ambos se decoloran al añadir EDTA. En medio alcalino fuerte aparece una turbidez rosa.

Co (II)

Zn (II)

Ambos cationes originan el mismo tipo de reacciones con sensibilidades análogas, así en medio neutro o debilmente ácido, observamos una coloración naranja que pasa a rosa violácea por la adición de NH₄OH o NaOH.

Ni (II)

Reacciona de manera similar a como lo hace el Co(II) y el Zn(II), con la diferencia de que ya a pH neutro se inicia la formación de una coloración rosa-violeta, que los otros cationes la dan en medio alcalino.

Ca (II)
 Sr (II)
 Ba (II)

Se comportan de manera muy similar frente a la antra-purpurincomplejona, pues solo reacciona en medio alcalino originando coloraciones rosa-violetas, siendo el color violeta más acusado en el caso de Sr(II), las sensibilidades son como veremos muy parecidas.

Mg (II)

El comportamiento de este catión es análogo a los de Ca(II), Sr(II) y Ba(II) con la diferencia de que, en medio neutro, aparece una coloración naranja. Las sensibilidades son análogas.

Ge (IV)

Cuando a una disolución de este catión en medio neutro o ácido débil se le añade reactivo, se origina un complejo naranja que desaparece por la adición de ClH. En medio básico aparece una coloración rosa-violácea.

Ce (III)
 Ce (IV)

También estos dos cationes actúan de una forma muy similar frente al reactivo. Así a pH ácido débil ambos originan una coloración rosa, en medio alcalino una coloración rosa-violácea. Se diferencian en su reacción a pH neutro, pues mientras el Ce(III) origina una turbidez rosa, el Ce(IV) produce una coloración rosa.

Rb (I)
 Cs (I)
 Li (I)
 NH₄ (I)
 K (I)
 Na (I)
 Rh (III)

Con estos cationes no se observó ningún tipo de reacción en los medios ensayados.

De las tablas que anteceden destacamos como datos -- más interesantes los siguientes:

A.- No reaccionan en ninguno de los medios ensayados los siguientes cationes: Au (III), Pt (IV), Rh (III), -- NH₄ (I), Li (I), Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I).

B.- En medio clorhídrico (pH 2) reaccionan: 7 de los 52 cationes ensayados: Bi (III), W (VI), Mo (VI), Fe (III) V (V), Th (IV), Zr (IV). Todos ellos producen coloración naranja excepto el V (V), que la produce amarillo-verdosa.

El Bi (III) y el W (VI) originan además turbidez naranja.

C.- Reaccionan en medio "acético" los que lo hacían en medio clorhídrico y además: Pb (II), Hg (I), Cu (II) - Cd (II), Pd (II), Sn (II), Al (III), Tl (III), Be (II), - Ga (III), In (III), Fe (II), La (III), Y (III), Ti (IV), - UO₂ (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Ge (IV), Ce (III), -- Ce (IV), es decir un total de 29 iones.

La mayor parte de estos iones reaccionan originando coloraciones naranja excepto el La(III), Ce(III) y Ce(IV) que la dan rosa. El V(V) produce coloración amarilla oscura.

Se observa turbidez naranja, además de la coloración con Pb(II), Bi(III), Th(IV), Ti(IV), con el $\text{UO}_2(\text{II})$ aparece un precipitado pardo.

Las sensibilidades son medias y destacan entre ellas las de las reacciones con: Tl(III) $1:10^6$, Ga(III) $1:2 \cdot 10^6$, In(III) $1:10^6$, Y(III) $1:4 \cdot 10^6$, Th(IV) $1:10^6$, Ti(IV) $1:2 \cdot 10^6$, $\text{UO}_2(\text{II})$ $1:10^6$, Ni(II) $1:2 \cdot 10^6$, Ce(IV) $1:10^6$.

D.- En medio neutro (pH = 6-7) dan reacción todos -- los cationes que la daban en medio acético y además: Tl(I), Hg(II), As(III), Sb(III), Cr(III), Mn(II), Mg(II) y deja de reaccionar Pd(II). Dan pues reacción positiva 35 cationes en total.

También en medio neutro la mayor parte de las reacciones son de color naranja.

Ca(II), Sr(II), y Ba(II) no reaccionan en este medio Mg(II) si.

En cuanto a las sensibilidades, hay un aumento de -- sus valores, como cabía esperar, respecto de los valores encontrados en medio acético, pareciéndonos anómalas las reacciones con Bi(III), Ga(III), In(III), Fe(II), Zr(IV) que son más sensibles en medio acético que en neutro. Entre las reacciones más sensibles, merecen destacar las -- que tienen lugar con: V(V) $1:2 \cdot 10^6$, Y(III) $1:4 \cdot 10^6$, Co(II) $1:4 \cdot 10^6$, Ni(II) $1:4 \cdot 10^6$, Zn(II) $1:2 \cdot 10^6$, Ge(IV) $1:2 \cdot 10^7$.

E.- Reaccionan todos los cationes que lo hacen en medio neutro y además: Ag(I), Ca(II), Sr(II), Ba(II). Sin embargo no reaccionan: Hg(I), Mo(VI). Dan reacción positiva 37 iones.

Originan precipitado:

Be(II), La(III), Ti(IV), todos los demás producen coloración.

Presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 :

Pb(II) $1:2 \cdot 10^6$, Sn(II) $1:10^6$, Tl(III) $1:10^6$, Be(II) $1:10^6$
 Ga(III) $1:10^6$, Fe(II) $1:10^6$, Y(III) $1:10^6$, Mn(II) $1:2 \cdot 10^6$
 Co(II) $1:10^6$, Ni(II) $1:10^6$, Ca(II) $1:10^6$, Ce(III) $1:2 \cdot 10^6$
 Ce(IV) $1:2 \cdot 10^6$.

F.- Medio alcalino (pH = 10,5-11) reaccionan todos los cationes que lo hacían en medio amoniacal y además: - As(VI), Se(IV), Os(VIII). Dejan de reaccionar: Hg(II), -- Sb(III), W(VI), V(V), Al(III), Cr(III). Es decir dan reacción positiva un total de 34 cationes.

Originan precipitado: Be(II), Ti(IV), Mn(II). Todos los demás producen coloración.

Presentan sensibilidad igual o superior a $1:10^6$:

Cu(II) $1:2 \cdot 10^6$, As(V) $1:10^6$, Tl(III) $1:10^6$, Be(II) $1:10^6$ -
 Fe(II) $1:10^6$, La(III) $1:10^7$, Y(III) $1:2 \cdot 10^6$, Ti(IV) $1:10^6$
 Co(II) $1:4 \cdot 10^6$, Ce(IV) $1:4 \cdot 10^6$.

Si se comparan estos datos con los obtenidos anteriormente en este Departamento al estudiar la reaccionabilidad cualitativa de la antrapurpurina (14) se concluye:

1.- No hay reacción visible, en ninguno de los dos - medios comparados, de ambos reactivos con los iones de metales alcalinos, Se(IV), Pt(IV), y Os(VIII).

2.- La introducción de un grupo complexona determina:

A.- Una disminución de la selectividad del reactivo sobre todo en medio amoniacal, donde la reaccionabilidad de la complexona es más acusada que de la antraquinona ya que reacciona con 12 cationes más: Hg(I), Tl(I), Hg(II), - Cd(II), Sb(III), Cr(III), Tl(III), Be(II), Ga(III), - - - In(III), Ti(IV), Ce(IV). Deja de reaccionar sin embargo - con As(V), Au(III), y Ca(II).

B.- Un notable aumento de la sensibilidad en casi -- todas las reacciones observadas excepto en el caso del -- Al(III), Cd(II), Y(III), Ca(II) y Mg(II) que disminuyen.-
Tabla nº 23 .

TABLA N^o 23

Comparación de sensibilidades de reacciones de la antrapurpurina y antrapurpurincomplexona con algunos iones metálicos.

<u>Catión</u>	Antrapurpurina		Antrapurpurincomplexona	
	Medio		Medio	
	<u>Neutro</u>	<u>Amoniacal</u>	<u>Neutro</u>	<u>Amoniacal</u>
Pb ²⁺	1:6.10 ⁵	1:8.10 ⁴	1:10 ⁶	1:2.10 ⁶
Sn ²⁺	----	1:5.10 ⁵	1:4.10 ⁵	1:10 ⁶
Ga ³⁺	----	1:2.10 ⁵	1:10 ⁶	1:10 ⁶
Mn ²⁺	1:6,5.10 ³	1:6.10 ⁴	1:6,6.10 ⁵	1:2.10 ⁶
Co ²⁺	1:2.10 ⁴	1:1,5.10 ⁵	1:4.10 ⁶	1:10 ⁶
Zn ²⁺	1:4,5.10 ³	1:10 ⁵	1:2.10 ⁶	1:6,6.10 ⁵
Ba ²⁺	----	1:2.10 ⁴	----	1:4.10 ⁵
Ce ⁴⁺	----	1:2.10 ⁵	1:10 ⁶	1:2.10 ⁶
Mo ⁶⁺	1:1,5.10 ⁵	1:4,5.10 ³	1:10 ⁶	----
Be ²⁺	----	1:6.10 ⁴	1:2.10 ⁶	1:10 ⁶
Cd ²⁺	----	1:10 ⁶	1:2.10 ⁵	1:4.10 ⁵
Th ⁴⁺	1:2.10 ⁶	1:3.10 ⁴	1:10 ⁶	1:10 ⁵
Ca ²⁺	1:10 ⁴	1:2,5.10 ⁶	----	1:10 ⁶
Mg ²⁺	1:10 ⁴	1:2.10 ⁶	1:4.10 ⁵	1:2.10 ⁵

CAPITULO V

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLE-
JOS ANTRAPURPURINCOMPLEXONA-Co(II).

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

W. D. J. ...

... ..

Estudio espectrofotométrico del complejo antrapurpurin
complexona Co(II).-

En el estudio de la reaccionabilidad de la antra--
purpurincomplexona que fué llevada a cabo hace unos años
en este Departamento se consiguieron, entre otros muchos,
dos datos que hacen referencia al catión Co(II) y que -
consignamos a continuación:

1º) Si a una disolución conteniendo este catión se
añade un exceso del reactivo en estudio no aparece pre-
cipitado alguna, al añadir NaOH, y sí, por contra, una -
intensa coloración, hechos ambos que sugieren la forma-
ción de un complejo soluble.

2º) La sensibilidad de esta reacción, tanto en me-
dio neutro como alcalino es notablemente elevada, pues
su concentración límite es , en ambos medios, de $1:4.10^6$
(pD = 6,6).

Estos datos, entonces apuntados, nos han inducido
ha estudiar esta reacción y su aplicabilidad analítica.
Los datos obtenidos los resumimos a continuación.

Iniciamos este estudio estableciendo el espectro
del citado complejo y la influencia que el pH ejerce -
sobre el mismo.

Disoluciones empleadas

- Disolución de cloruro de cobalto (II) 10^{-2} M.-
Preparada por dilución conveniente de una disolución

$1,5 \cdot 10^{-2} M$ de cloruro de cobalto (II) que previamente fue contrastada electrogravimétricamente (35).

- Disolución de antrapurpurincomplexona $10^{-3} M$. -
Preparada por pesada directa del ácido libre como se indica en el capítulo anterior.

Otras disoluciones empleadas:

Acido clorhídrico 0,02 N. 0,2N. 2N.

Hidróxido sódico 0,02N. 0,2N. 2N.

Disolución reguladora AcH-AcNa pH = 4,60

Aparatos empleados.-

Espectrofotómetro Beckman mod. Acta III.

pH-metro Radiometer mod. pH-49.

Termostato Colora.

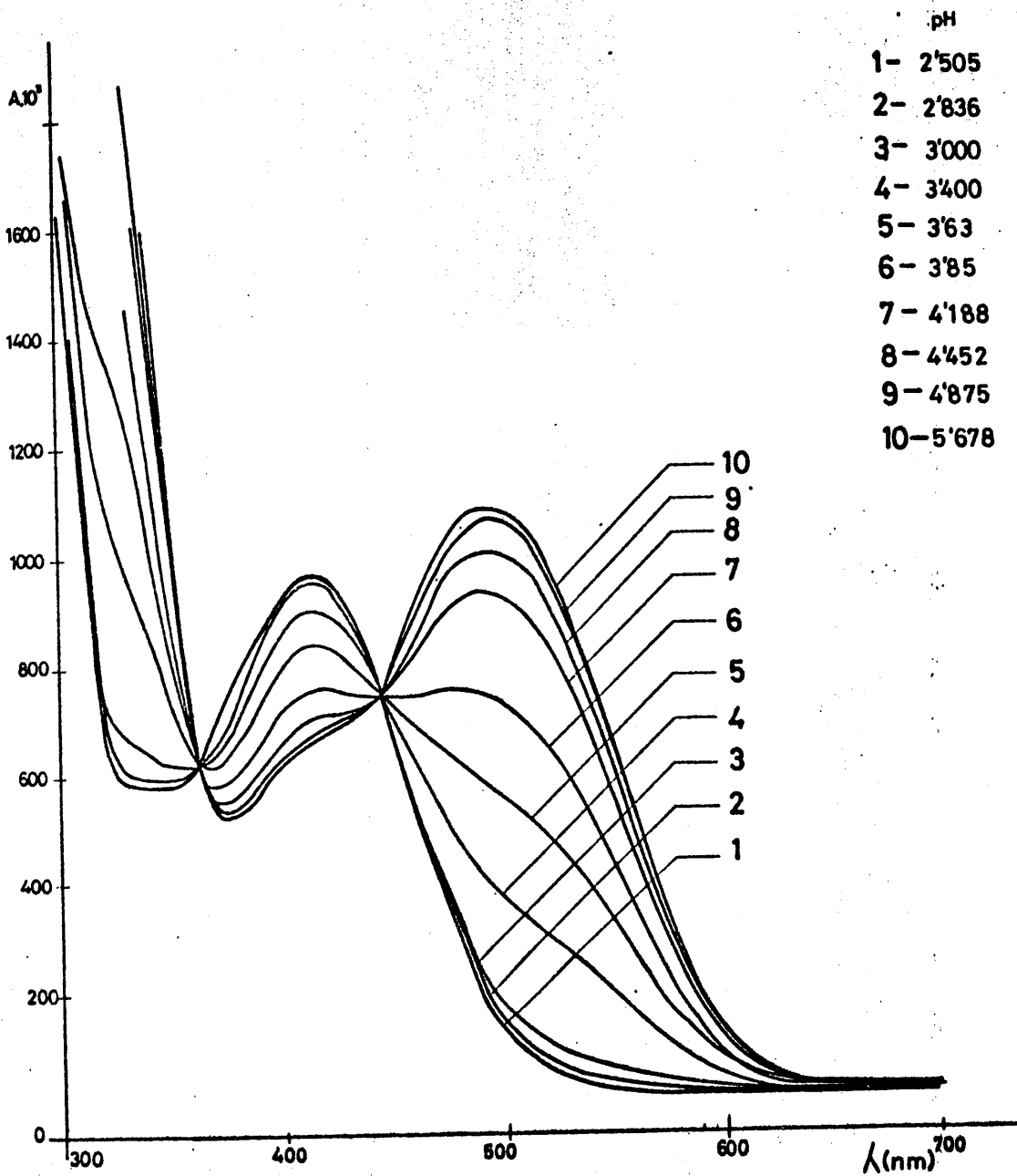
Espectros de absorción del complejo antrapurpurincomplexona-Cc(II) en función del pH.-

Para el establecimiento de los mismos se prepararon dos disoluciones idénticas (una para la zona ácida y otra para la básica) que, en un volumen final de 250ml, contenían 5 c.c. de disolución de Cc(II) $10^{-2} M$, 50 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona $10^{-3} M$, y agua desionizada hasta el enrase.

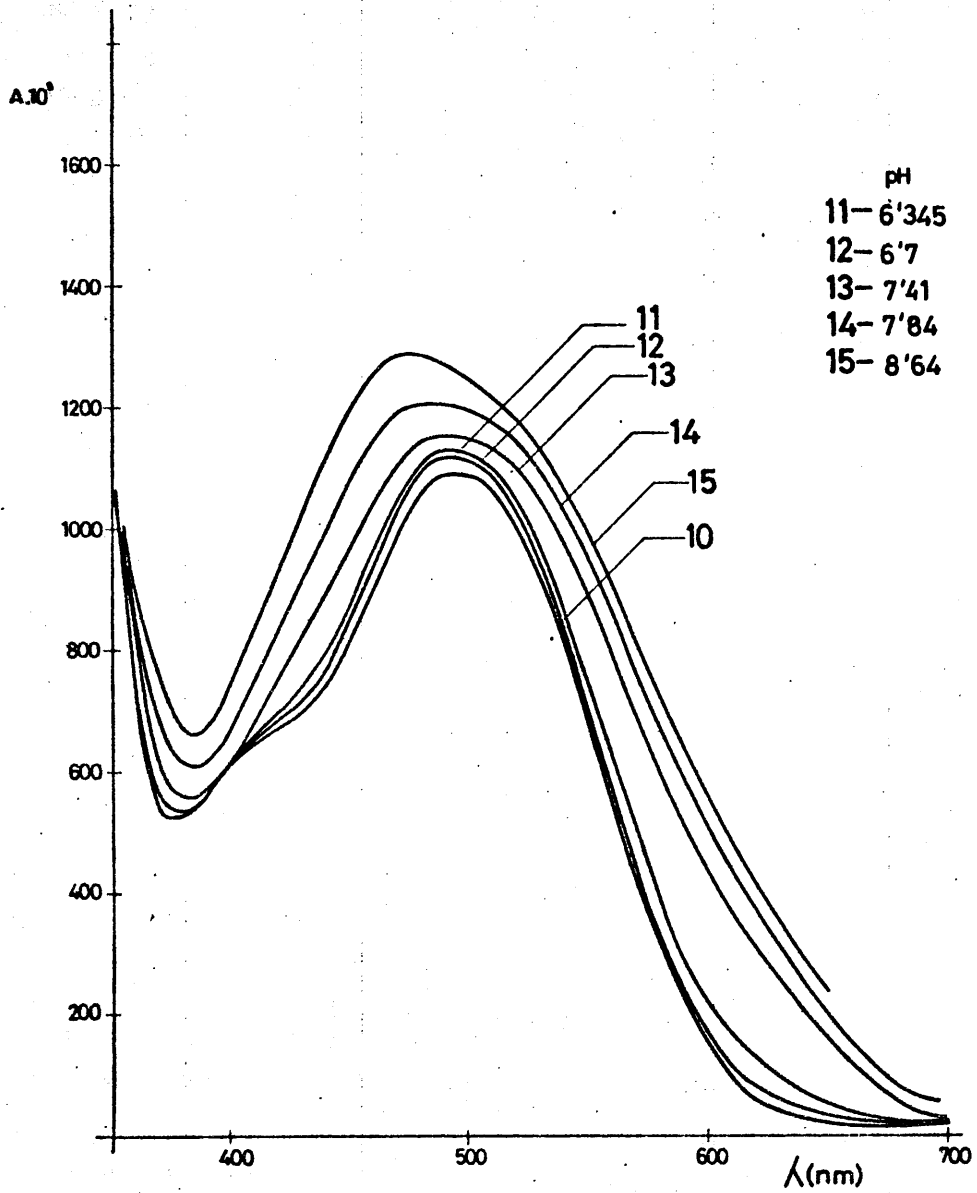
Seguidamente se establecieron los espectros siguientes del mismo método operatorio utilizado con el reactivo, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 700 nm.

Los resultados obtenidos se han representado en las gráficas nº 37, 38 y 39.

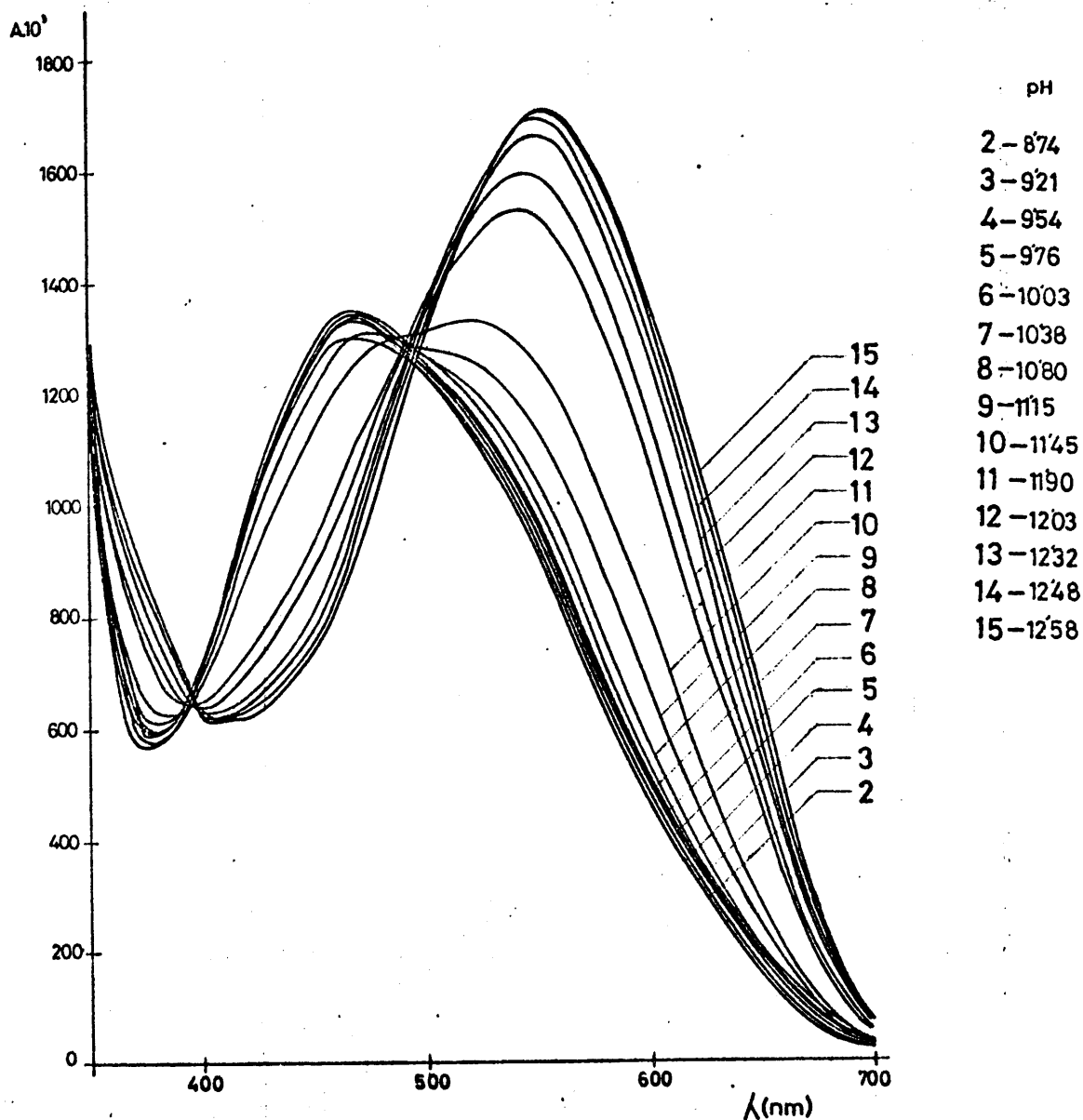
GRAFICA N° 37



Espectros de Absorción del complejo entrapurpurincom-
plexona-Co(II) en función del pH.

GRAFICA N° 38

Espectros de Absorción del complejo antrapurpurin-complexona-Co(II) en función del pH.

GRAFICA N° 39

Espectros de Absorción del complejo antrapurpurincom-
plexona-Co(II) en función del pH.

En la tabla nº 24 se recogen para mayor claridad los valores de las longitudes de onda a las que se observan máximos y mínimos de absorción y puntos isobéuticos en los espectros anteriores.

TABLA Nº 24

	λ max	λ min	λ isob.	pH existencia
Reactivo	415-420	340-350		< 3,4
Complejo I	495	375	365, 445	3,6-7,4
Complejo II	465-470	375	---	8,6-11
Complejo III	550-555	405-415	495, 395	> 11,4

El estudio de las anteriores gráficas, o el de la tabla en que se han reunido los datos esenciales de aquellas, permite apreciar la existencia de cuatro distintos espectros bien definidos en todo el intervalo de pH. El primero de ellos solamente se observa a pH inferior a -- 3,4 presenta el máximo de absorción a una λ de 415-420 nm y lo atribuimos al reactivo sin complejar (ver gráfica nº 9).

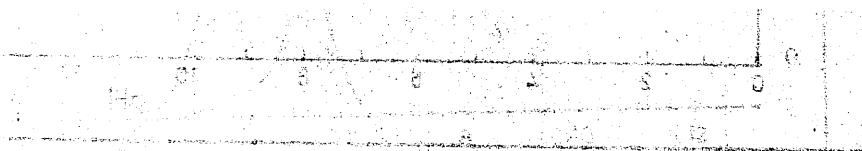
A pH 3,4 se insinúa y a pH 3,6 ya perfectamente se observa la aparición de un máximo a 495 nm coincidiendo con un cambio de color de la disolución de amarillo a rojo. Presenta, así mismo, un mínimo a 375 nm y su equilibrio con el reactivo sin complejar se pone de manifiesto con la existencia de dos isobéuticos a 365 y 445 nm.

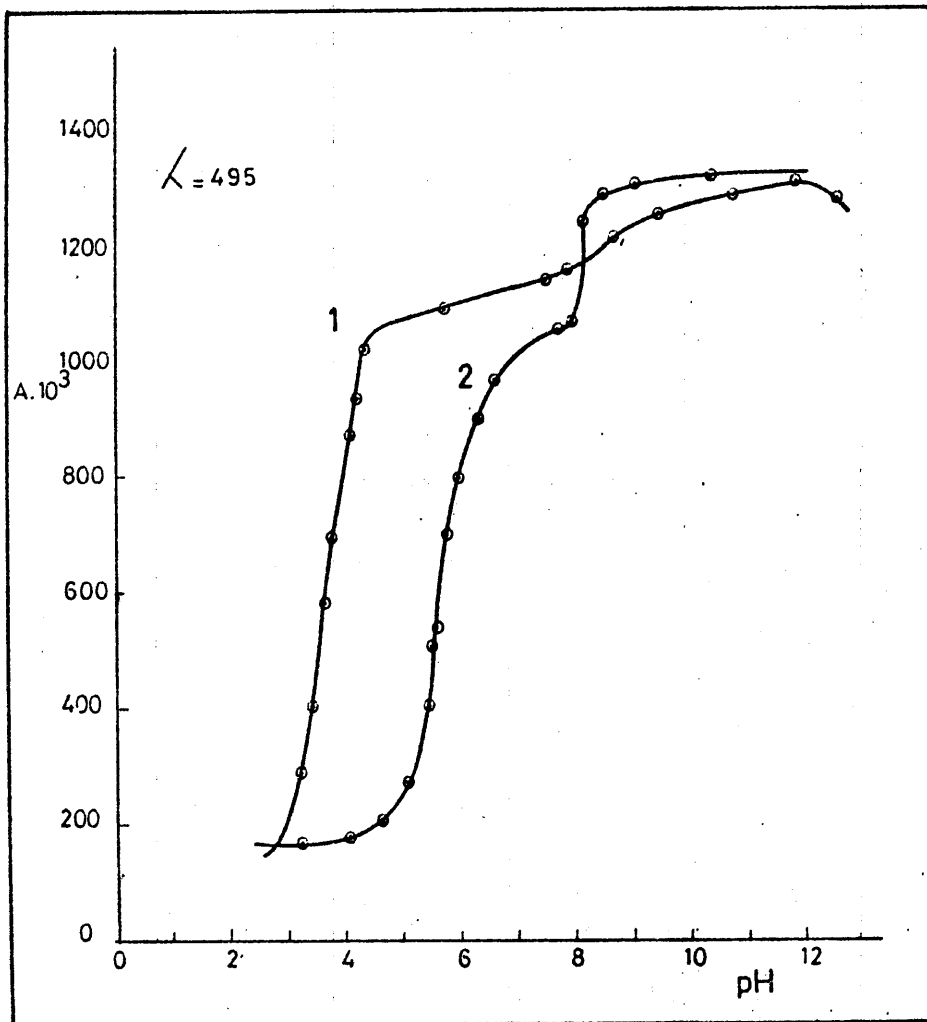
A partir pH 8 se observa un desplazamiento progresivo del máximo a 495 nm hacia longitudes de onda menores, es decir se produce en esta zona de pH un efecto hipsocrómico, estabilizándose a partir de pH 8,7 a 470 nm hasta pH 11. Presenta esta forma un mínimo a 375 nm y a 400 nm se insinúa un isobéctico, lo que nos indicaría un equilibrio con la forma anterior (complejo II).

A partir de pH 10,4 se vuelve a observar un desplazamiento del máximo, pero esta vez a longitudes de onda crecientes, es decir se produce un efecto batocrómico, hasta llegar a pH 12,3 donde permanece invariable a 550 nm.

Presenta esta nueva forma un mínimo a 410 nm y tres isobécticos a 495 y 395 nm con la forma III lo que permite sospechar un equilibrio entre ambas formas.

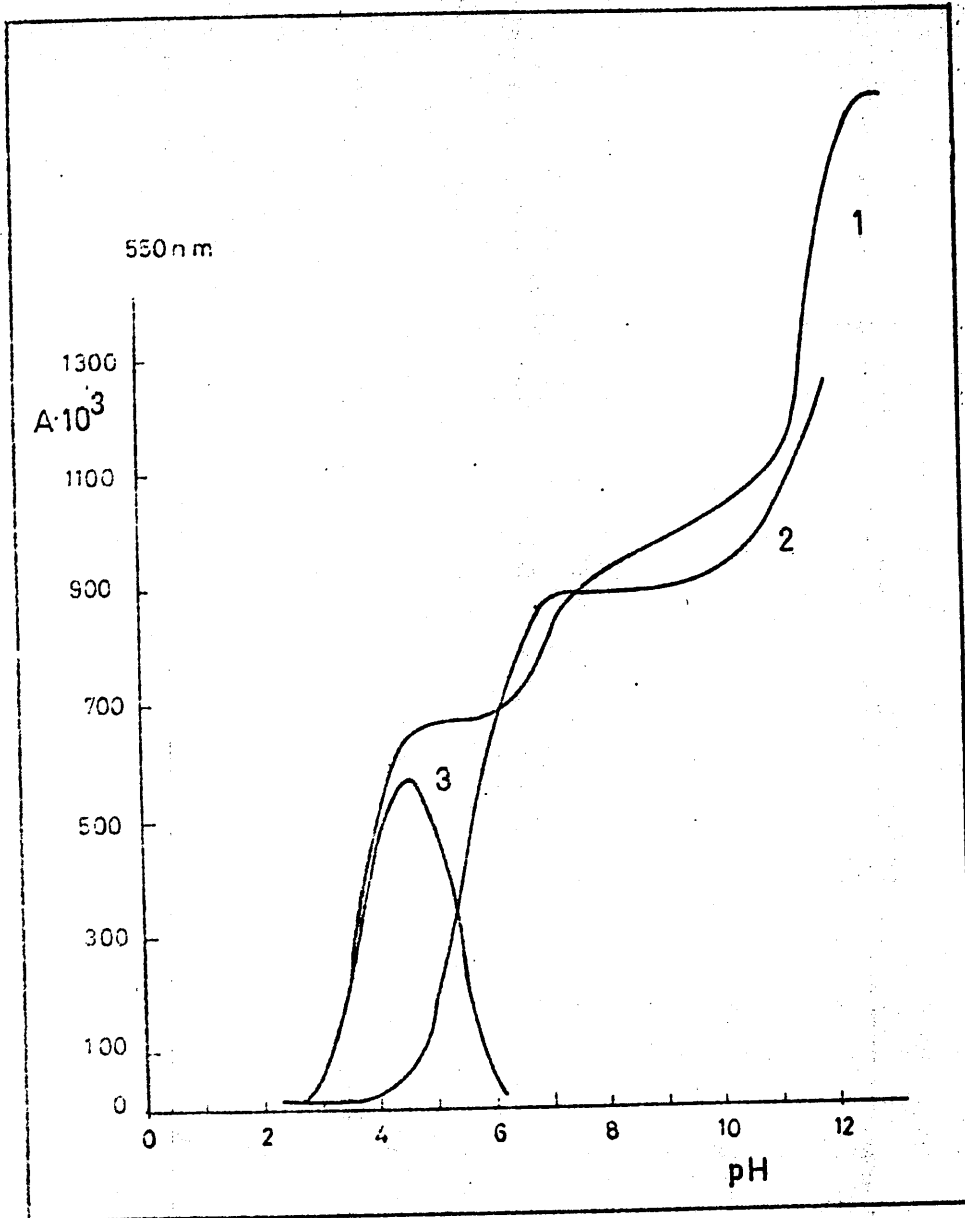
A continuación representamos las absorbancias del complejo y del reactivo, de los respectivos espectros en función del pH, a 495 y 550 nm de longitud de onda, gráficas nº 40 y 41.



GRAFICA N^o 40

1 - Complejo

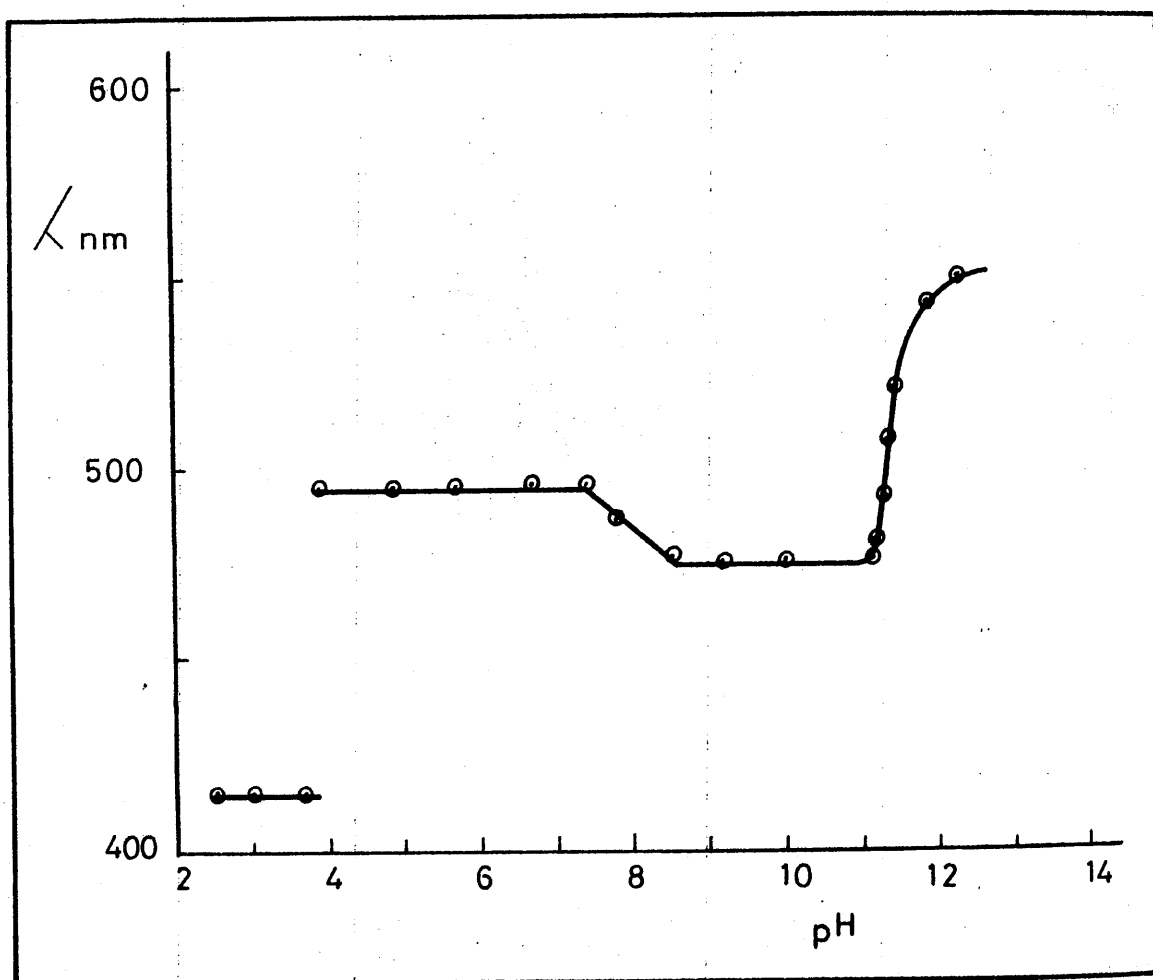
2 - Reactivo

GRAFICA Nº 41

- 1 - Complejo
- 2 - Reactivo
- 3 - Espectro diferencia

La existencia de estos tres complejos en zonas de pH diferenciadas para cada una de ellas, puede apreciarse a caso con mayor claridad en las gráficas A-pH - (gráficas 40 y 41) o en la siguiente λ -pH (gráfica 42).

GRAFICA Nº 42



Estudio del complejo antrapurpurincomplexona Co(II) apH = 4,6.-

Tras diversas experiencias orientativas hemos seleccionado para su estudio el complejo cuyo máximo se da a pH = 4,60, complejo que presenta, como a continuación iremos describiendo, condiciones adecuadas bajo el punto de vista analítico.

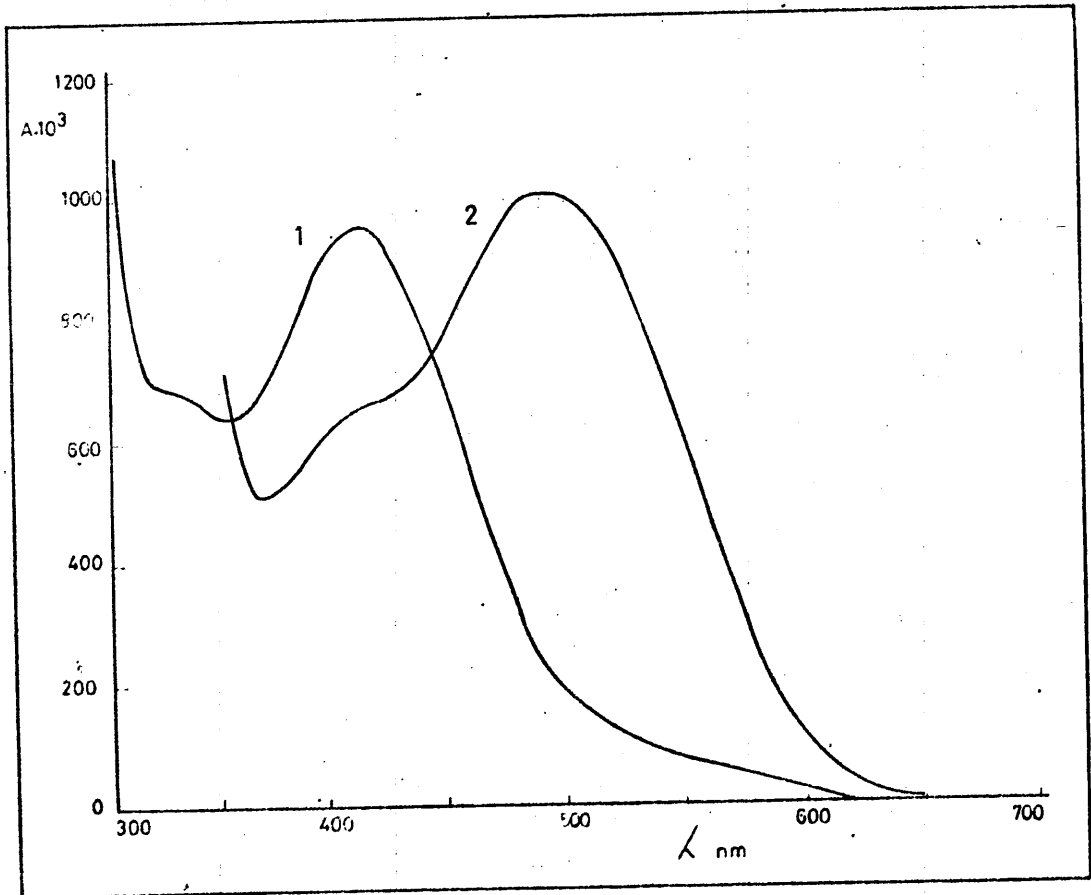
Ante la necesidad de tamponar el medio a pH = 4,60, elegimos para sucesivas experiencias el tampón de pH = 4,60 AcH-AcNa, una vez comprobado que éste no modificaba la absorbencia del complejo y del reactivo respecto a los espectros obtenidos en el capítulo anterior por simple adición de ClH a la disolución.

Establecimos entonces el espectro del complejo y del reactivo, así como el espectro diferencia de ambos, como se indica a continuación:

Se prepararon dos disoluciones una de complejo y otra de reactivo. La disolución de complejo contenía en un volumen final de 25 ml, 5 c.c. de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 0,5c.c. de disolución de Co(II) 10^{-2} M, 10 c.c. de disolución reguladora AcH-AcNa de pH 4,60 y agua desionizada hasta el enrase.

La disolución de reactivo contenía las mismas sustancias en las mismas proporciones excepto Co(II) que no contenía.

Se registraron a continuación los espectros de ambas disoluciones, frente a un blanco que contenía agua desionizada y tampón en la misma proporción, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 700 y 350 nm. (gráfica nº 43)

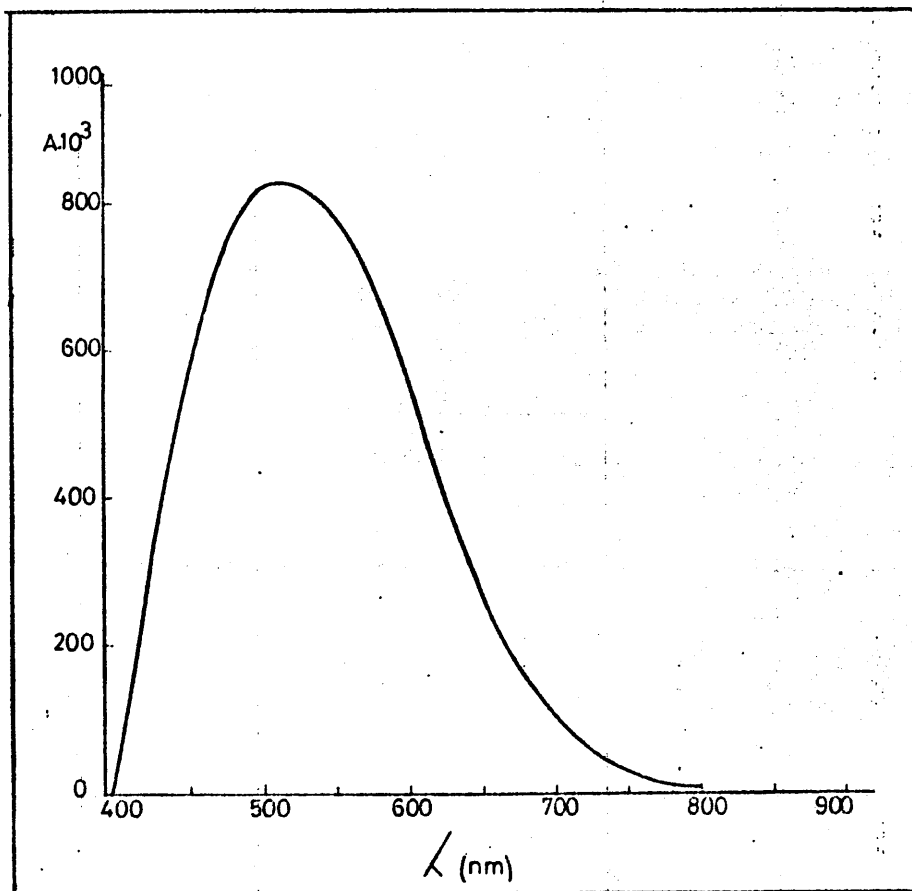
GRAFICA Nº 43

1 - Complejo

2 - Reactivo

El espectro diferencia se obtuvo registrando el espectro de la disolución de complejo frente a la disolución de reactivo, en el intervalo de longitudes de onda de 700 y 445 nm, pues a las longitudes de onda inferiores absorbe más el reactivo que el complejo, los resultados obtenidos los expresamos en la siguiente gráfica nº 44 .

GRAFICA Nº 44



De la observación del espectro diferencia entre complejo y reactivo (gráfica nº44), se deduce que la longitud de onda donde la diferencia de absorbancias entre ambos es máxima a 505 nm, si bien existe un intervalo (de 495 a 515 nm) que nos permite efectuar las medidas con una mínima dispersión.

Estabilidad

Para establecerla preparamos dos disoluciones, una de complejo y otra de reactivo, que, en un volúmen final de 50 ml, contenían 1 c.c. de disolución de cobalto (II) 10^{-2} M, 10 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 10 c.c. de disolución reguladora AcH-AcNa de pH 4,60 y agua desionizada hasta el enrase, la correspondiente al complejo, y 10 c.c. de reactivo 10^{-3} M, 10 c.c. de disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase, la de reactivo.

Las medidas de absorbancia se efectuaron a la longitud de onda de 505 nm para el complejo, y de 430 nm para el reactivo, frente a una disolución de blanco compuesta por 10 c.c. de disolución reguladora y agua desionizada hasta un volúmen final de 50 ml.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 25.

TABLA Nº 25

tiempo horas	Abs. Reactivo. 10^3 $\lambda = 430$ nm	Abs. Complejo. 10^3 $\lambda = 505$ nm
0	940	1050
0,25	950	1030
0,50	950	1040
0,75	940	1060
1	940	1050

TABLA N° 25

(Continuación)

tiempo horas	Abs. Reactivo. 10^3 $\lambda = 430 \text{ nm}$	Abs. Complejo. 10^3 $\lambda = 505 \text{ nm}$
1,50	940	1040
2	950	1060
2,5	940	1050
3	940	1030
4	940	1040
6	930	1020
8	960	1040
10	940	1030
24	940	1030
48	940	1050

De la observación de dicha tabla se deduce:

- Que el reactivo permanece estable en dicho medio al menos durante 48 horas.
- Que el complejo se forma instantaneamente una vez mezclados los reactivos, permaneciendo estable durante 48 horas, por lo que no es necesario esperar ningún tiempo antes de efectuar las medidas de absorbancia.

Estecuiometría del complejo reactivo Co(II)Método de Yoe y Jones (31)

Se realizaron dos tipos de experiencias. En la primera de ellas se operó con concentración constante de reactivo e igual a 5 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, y cantidades crecientes (de 0,1 a 1,4 c.c.) de disolución de Co(II) 10^{-2} M, y 10 c.c. de tampón de pH=4,61 enrasando, finalmente con agua desionizada hasta un volúmen de 25 ml.

Como blanco se empleó una disolución que contenía 5 c.c. de reactivo 10^{-3} M, 10 c.c. de disolución tampón y agua desionizada hasta el enrase, realizandose las medidas espectrofotométricas a las longitudes de onda de 475, 505 y 550 nm.

Los valores obtenidos se resumen en la tabla nº 26

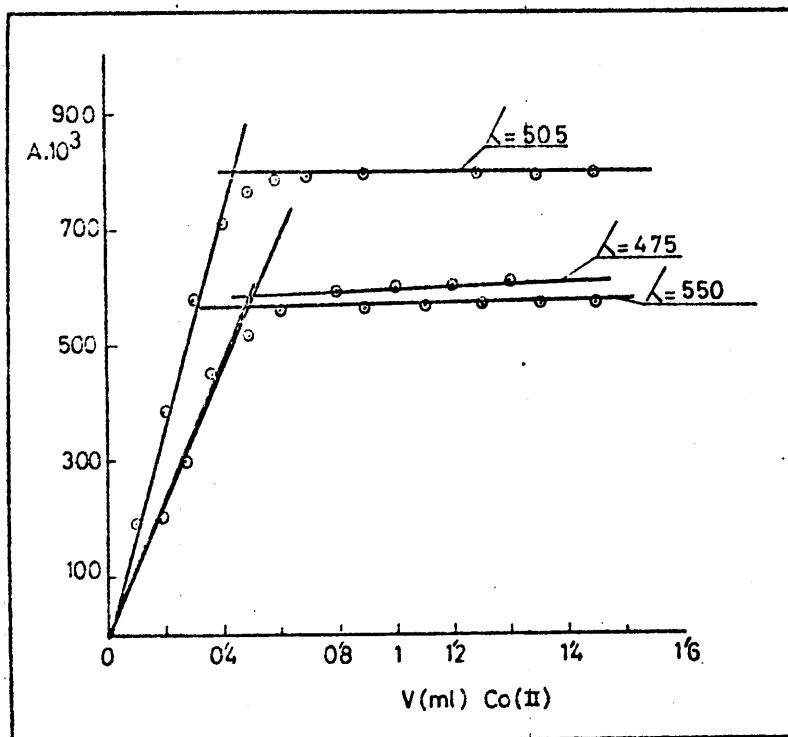
TABLA Nº26

Método de Yoe y Jones.- Experiencia a $[R] = \text{cte.}$

c.c. Co(II)	A_{475}	A_{505}	A_{550}
0,1	120	190	115
0,2	240	390	230
0,3	360	580	340
0,4	470	710	450
0,5	530	770	510
0,6	565	790	535
0,7	590	800	540
0,8	595	800	555
0,9	600	800	560
1	600	800	570
1,1	605	800	565
1,2	610	800	570
1,3	605	800	575
1,4	610	800	570

En la siguiente gráfica nº 45 se representa el valor de la absorbancia en función del volúmen del catión agregado que espectrofotométricamente se detecta la existencia de un sólo complejo de estequiometría 1:1.

GRAFICA Nº 45



En la segunda experiencia se mantuvo constante la concentración de Co^{2+} , para ello, en matraces de 25ml se introdujeron 0,5 c.c. de disolución de $\text{Co}^{2+} 10^{-2} \text{M}$, cantidades variables de reactivo (de 1 a 14 c.c. de disolución) 10^{-3}M , 10 c.c. de disolución de tampón de pH - 4,61 y agua desionizada hasta el enrase.

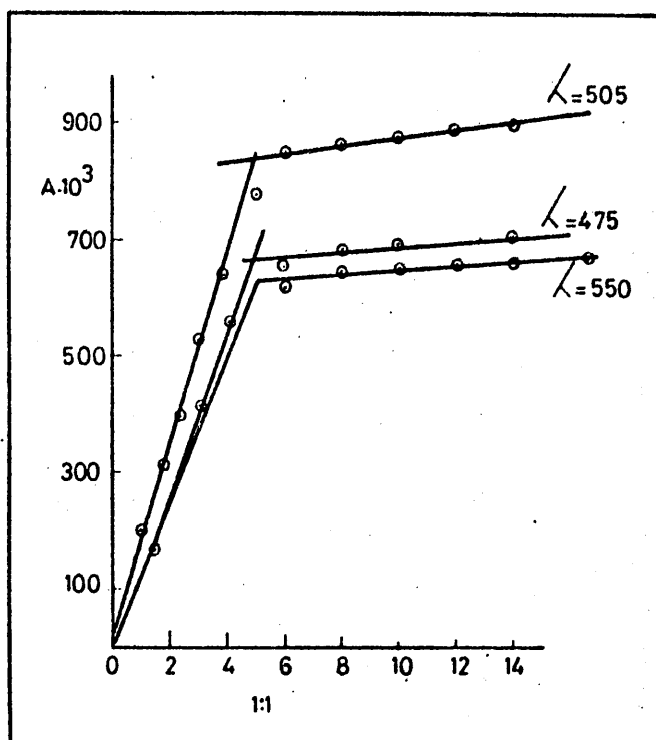
Las medidas se realizaron a las longitudes de onda 475, 505 y 550 nm frente al correspondiente blanco que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón y agua desionizada hasta 25 ml, de volúmen final.

Los resultados se expresan en la siguiente tabla - nº 27 y gráfica nº 46 donde se confirma la estequiometría 1:1.

TABLA Nº 27

Método de Yoe y Jones
Experiencia a $[\text{Co(II)}] = \text{cte.}$

c.c. $\text{R} \cdot 10^{-3} \text{M}$	A_{475}	A_{505}	A_{550}
1	135	200	125
2	270	350	255
3	415	580	375
4	560	640	500
5	610	780	570
6	655	880	620
7	670	950	640
8	680	950	650
9	685	970	650
10	690	980	655
11	695	980	650
12	700	980	660
13	700	980	660
14	705	980	665



Método de Job (37) y (38)

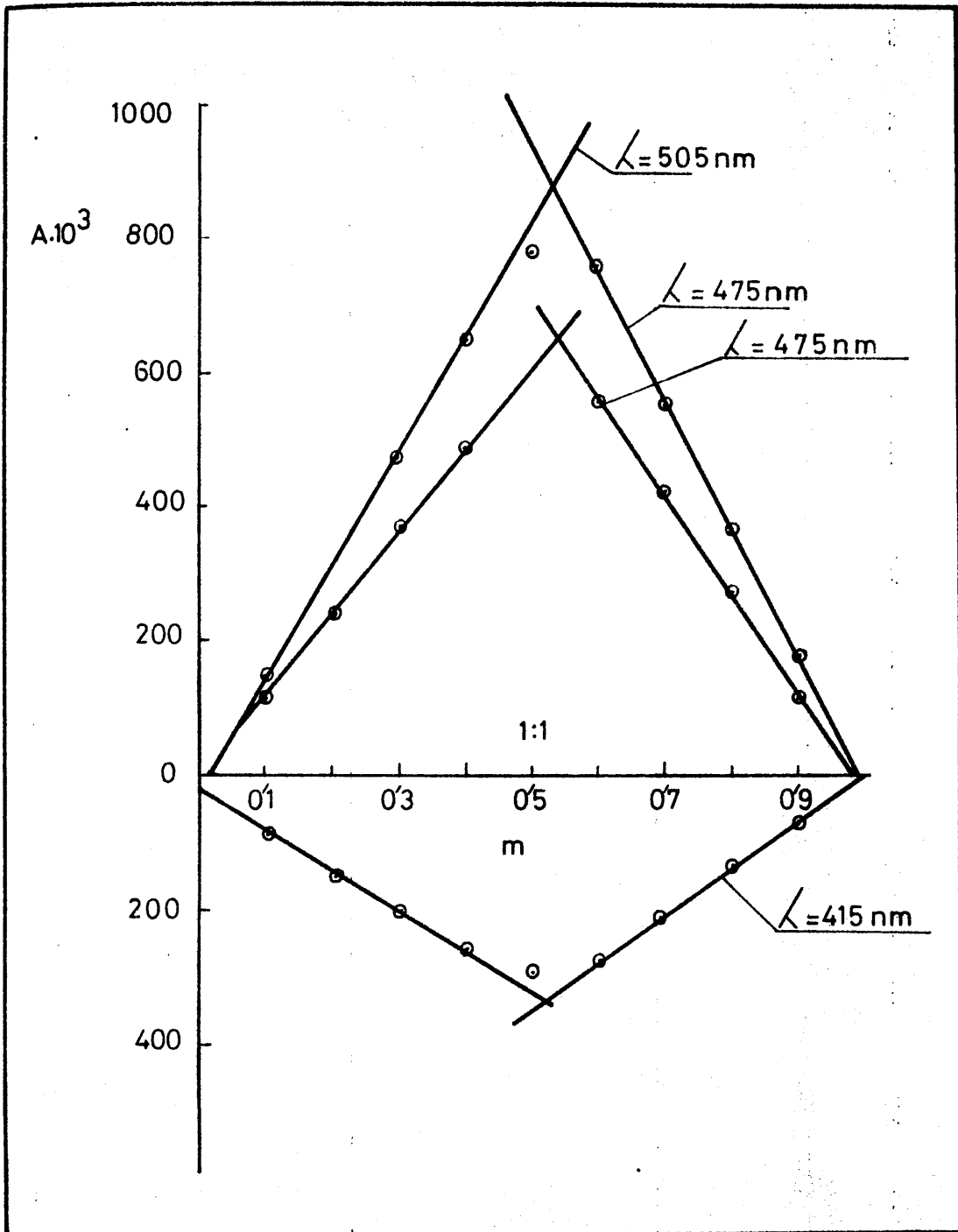
Se utilizaron disoluciones cuya concentración total suma de reactivo y de Co(II) era constante e igual a $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Las medidas se realizaron a 415, 475, 505 y 525 nm.

La siguiente tabla nº28 se expresan los resultados obtenidos y en la gráfica nº 47 se representan las absorbancias en función del cociente $m = \frac{x}{x+y}$ siendo x = concentración de reactivo e y = concentración de Co^{2+} .

TABLA № 28

c.c. $R \cdot 10^{-3} M$	c.c. $Co^{2+} \cdot 10^{-2} M$	$A \cdot 10^3$				
		415	475	505	525	m
1	0,9	90	100	140	130	0,1
2	0,8	150	240	315	305	0,2
3	0,7	195	375	475	500	0,3
4	0,6	253	490	650	665	0,4
5	0,5	310	580	780	800	0,5
6	0,4	325	570	760	805	0,6
7	0,3	265	435	605	620	0,7
8	0,2	195	265	365	390	0,8
9	0,1	118	115	175	190	0,9

GRAFICA Nº 47



De la anterior gráfica nº 47 se deduce la existencia de un complejo de estequiometría 1:1.

Todos los matraces contenían 10 ml de tampón pH = 4,61. Las medidas se realizaron frente al blanco correspondiente.

Método de Harvey y Manning (39) y (40)

Se prepararon dos series de matraces, en una de ellas se mantuvo un exceso de reactivo y en la otra de catión.

La primera serie se preparó poniendo en cada matraz 15 c.c. de disolución $10^{-3}M$ de reactivo, 8 c.c. de tampón pH = 4,61 y volúmenes variables (de 0,1 a 0,6 c.c.) de disolución $10^{-2}M$ de Co^{2+} enrasando a continuación -- con agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Como blanco se preparó una disolución con las mismas cantidades de reactivo y tampón.

Para preparar la 2ª serie, se tomó, en matraces aforados de 25 ml, una cantidad constante (1,5 c.c.) de disolución $10^{-2}M$ de Co^{2+} , volúmenes crecientes de (1 a 6 c.c.) de reactivo $10^{-3}M$ y 8 c.c. de tampón enrasando -- con agua desionizada.

Las medidas se realizaron a 505, 475 y 550 nm frente a un blanco que contenía la misma cantidad de reactivo tampón y agua desionizada.

Los resultados los expresamos en las siguientes tablas nº 29, 30 y gráfica nº 48 .

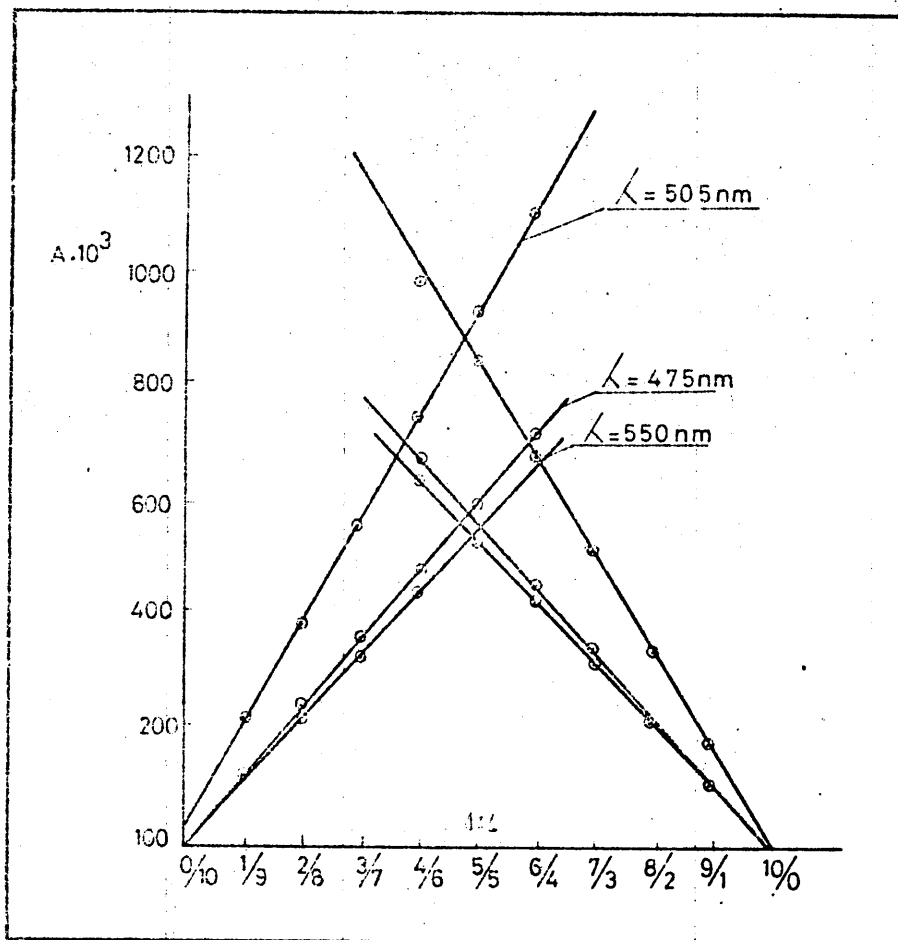
TABLA Nº 29

Experiencia con reactivo cte. = 15 ml. $10^{-3} M$			
c.c. Co^{2+}	$A_{505} \text{ nm}$	$A_{475} \text{ nm}$	$A_{550} \text{ nm}$
0,1	225	110	120
0,2	380	220	240
0,3	550	330	360
0,4	745	440	475
0,5	930	560	590
0,6	1100	675	710

TABLA Nº 30

Experiencia a Co^{2+} = cte = 1,5 ml. disolución $10^{-2} M$			
R	$A_{505} \text{ nm}$	$A_{475} \text{ nm}$	$A_{550} \text{ nm}$
1	175	100	110
2	335	210	220
3	510	310	330
4	670	415	440
5	840	525	560
6	980	630	670

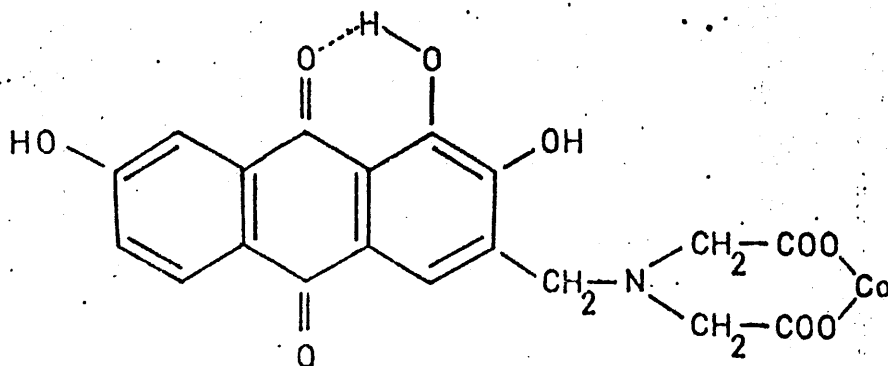
GRAFICA N° 48



De los resultados obtenidos podemos afirmar que el complejo, en las condiciones en que se realiza su estudio, presenta una estequiometría 1:1.

Podemos, pues afirmar que espectrofotométricamente, a pH 4,60, sólo se detecta la existencia de un complejo entre la antrapurpurincomplexona y el cobalto (II) de es-

tequiometría 1:1, la cual puede interpretarse atribuyendo al citado complejo la estructura:



que se hallaría en concordancia con la propuesta por -- F. Burriel y A. Cabrera (39) para el complejo alizarin-- complexona-Zn(II), y por M. A. Leonard (40) para el complejo alizarincomplexona-Th(IV).

Determinación espectrofotométrica de cobalto (II) mediante antrapurpurincomplexona a pH 4,6

Del estudio anteriormente realizado, se deduce que es a pH 4,60 donde mayor diferencia existe entre los espectros de absorción del reactivo y del complejo. Así mismo el estudio cualitativo de la antrapurpurincomplexona (capítulo 4) se observa que en este medio presenta mayor selectividad que a pH neutro o básico. Por estas razones, ante la posibilidad de establecer un nuevo método espectrofotométrico de determinación de cobalto (II), realizamos las siguientes experiencias.

Influencia del exceso de reactivo

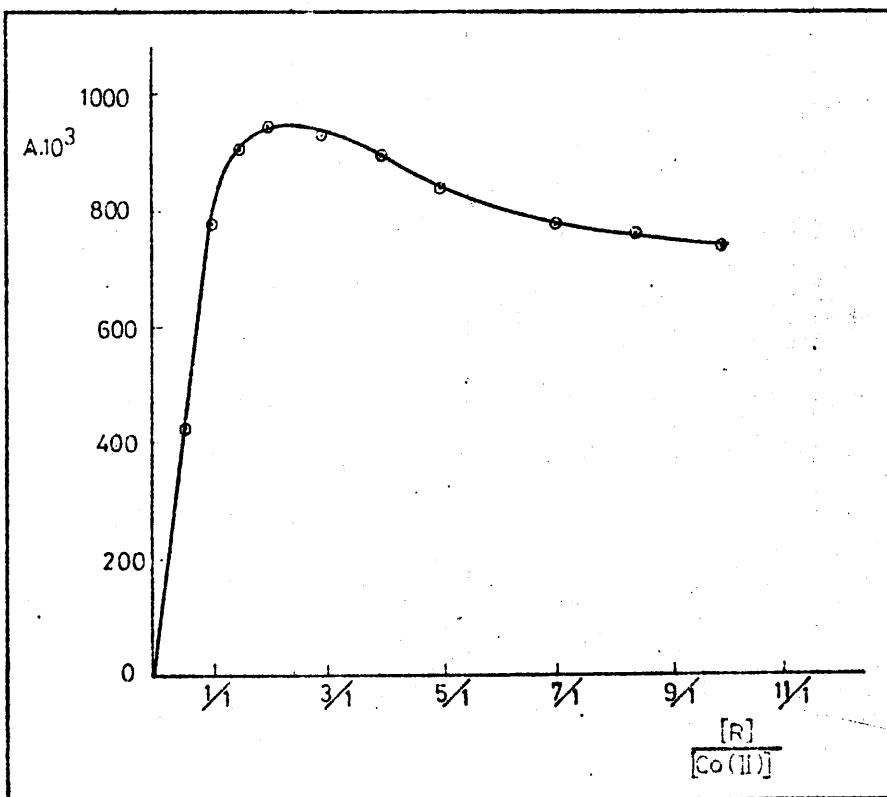
Para establecerla se prepararon 8 matraces de 25ml que contenían 0,5 c.c. de $\text{Co}^{2+} 10^{-2}\text{M}$, una cantidad creciente (de 0,5 a 10 c.c.) de disolución $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ de reactivo, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase. Las medidas se han efectuado a una $\lambda = 505 \text{ nm}$ frente a un blanco que contenía las mismas sustancias en las mismas proporciones pero exento de catión.

Los resultados se expresan en la tabla nº 31 y gráfica nº 49.

TABLA Nº 31

<u>matraz nº</u>	<u>cc. Co²⁺ 10⁻² M</u>	<u>cc. R 5.10⁻³ M</u>	<u>R:C</u>	<u>A</u>
1	0,5	0,5	0,5:1	420
2	0,5	1	1:1	780
3	0,5	1,5		910
4	0,5	2	2:1	940
5	0,5	3	3:1	930
6	0,5	4	4:1	910
7	0,5	5	5:1	840
8	0,5	7	7:1	780
9	0,5	10	10:1	740

GRAFICA Nº 49



Del estudio de la anterior gráfica nº 49, donde se representa la absorbancia de las distintas disoluciones en función de la relación molar (reactivo-cación), se deduce que dicha absorbancia es máxima para la relación molar 1:1, a la que corresponde un volúmen de reactivo de 2 c.c. de disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M. Produciéndose una inversión en la absorbancia para concentraciones de reactivo mayores. Por tanto esta será la cantidad elegida para sucesivas experiencias.

Influencia del orden de adición de los reactivos

El orden de adición de los reactivos que normalmente hemos seguido ha sido: cobalto (II), reactivo, disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase. Con el fin de conocer el posible efecto de la variación en el orden de adición sobre la formación del complejo, se realizó la experiencia que exponemos a continuación:

Se prepararon cuatro series de matraces que contenían en un volúmen final de 25 ml cantidades crecientes (de 1 a 4 c.c.) de cobalto (II) de 75 ppm, 2 c.c. de reactivo -- $5 \cdot 10^{-3}$ M, y agua desionizada hasta el volúmen final. Las cuatro series eran pues idénticas, diferenciándose entre sí solamente en el orden en que se adicionaron los reactivos.

Se midió a continuación la absorbancia de cada disolución frente al blanco correspondiente, a la longitud de onda de 505 nm.

En la tabla nº 32 se expresan los resultados obtenidos.

TABLA Nº 32

Orden	Absorbancia			
	Co(II)			
	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm
Catión + reactivo + tampón	155	310	480	645
Reactivo + catión + tampón	150	315	485	650
Reactivo + tampón + catión	160	310	480	650
Catión + tampón + reactivo	150	315	480	650

De la observación de dicha tabla podemos deducir - que el orden de adición de los reactivos no influye en la absorbancia del complejo.

Ley de Lambert Beer

Se ha establecido para 4 concentraciones de reactivo: 1, 2, 3, y 4 c.c. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$, se han utilizado matraces de 25 ml donde se introducía la cantidad de -- reactivo anteriormente indicada, volúmenes crecientes -- (2 a 10 c.c.) de Co^{2+} de 50 ppm, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas se han efectuado a 505 nm de longitud - de onda, frente a la disolución de blanco correspondien- te.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguien te tabla nº 33 y gráfica nº 50.

TABLA N° 33

Con 1 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$.

<u>V(c.c.) Co(II) 50 ppm</u>	<u>Co(II) ppm</u>	<u>$A_{505} \cdot 10^3$</u>
1	2	145
2	4	305
3	6	470
4	8	630
5	10	795
6	12	960
7	14	1100
8	16	1250
9	18	1380
10	20	1480
11	22	1510

Con 2 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$

<u>V(c.c.) Co(II) 50 ppm</u>	<u>Co(II) ppm</u>	<u>$A_{505} \cdot 10^3$</u>
1	2	160
2	4	320
3	6	480
4	8	650
5	10	815
6	12	980
7	14	1140
8	16	1310
9	18	1470
10	20	1600
11	22	1700

TABLA N°33

(Continuación)

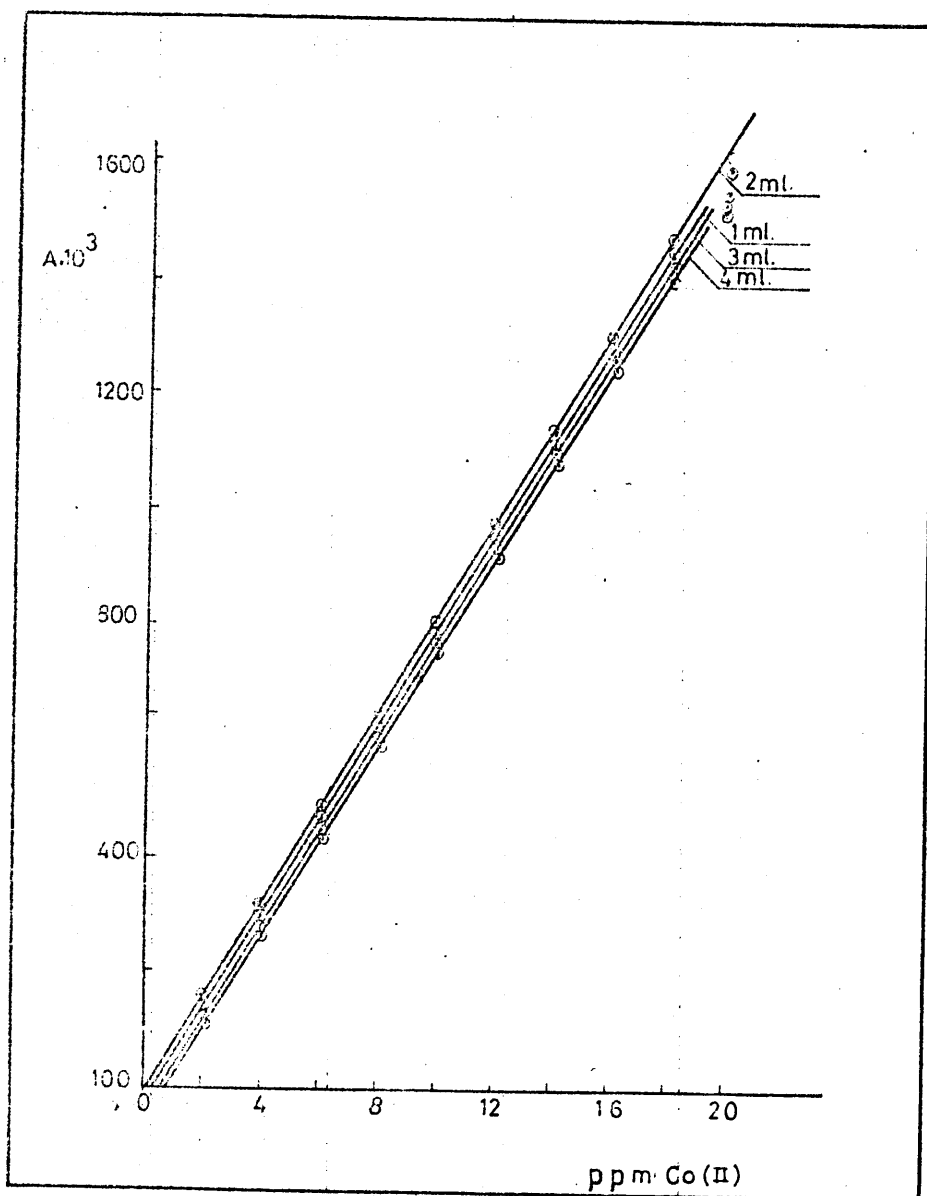
Con 3 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M.

<u>V(c.c.) Co(II) 50 ppm</u>	<u>Co(II) ppm</u>	<u>$A_{505} \cdot 10^3$</u>
1	2	130
2	4	290
3	6	455
4	8	610
5	10	775
6	12	940
7	14	1090
8	16	1250
9	18	1420
10	20	1570
11	22	1630

Con 4 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M.

<u>V(c.c.) Co(II) 50 ppm</u>	<u>Co(II) ppm</u>	<u>$A_{505} \cdot 10^3$</u>
1	2	110
2	4	270
3	6	435
4	8	590
5	10	750
6	12	920
7	14	1070
8	16	1220
9	18	1370
10	20	1550
11	22	1650

GRAFICA N° 50



De la observación de la anterior gráfica n° 50, donde se representan las absorbancias de las disoluciones frente a la concentración de ión metálico se puede deducir:

- Existe una inversión de la absorción para disoluciones que contienen más de 2 ml de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M. Confirmando los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la concentración de reactivo.

- Existe un buen cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer para aquellas disoluciones que poseen 2 c.c. de reactivo $5.10^{-3}M$ y una concentración de Co(II) igual o inferior a 18 p.p.m.

Método

Se introduce en un matraz aforado de 25 ml el volumen de disolución de Co(II) necesario para que su concentración este comprendida entre 1 y 18 p.p.m.

Se le agrega 2 c.c. de reactivo $5.10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón acético-acetato sódico de pH = 4,61 y agua desionizada hasta el enrase.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 505 nm frente a un blanco compuesto por reactivo, tampón y agua desionizada en igual cantidad -- que las disoluciones del complejo.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Co(II) conteniendo 4, 8, 12, 15, y 18 p.p.m. tratada de igual forma que las disoluciones problema.

Reproducibilidad

Se ha obtenido para dos concentraciones de Co^{2+} distintas: 4 y 8 ppm. Para lo cual preparamos dos series de matraces conteniendo 2 y 4 c.c. de Co^{2+} de 50 ppm respectivamente, 2 c.c. de reactivo $5.10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta 25 ml.

Las medidas las realizamos frente a un blanco que contenía 2 c.c. de reactivo, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta 25 ml.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 34 y 35.

TABLA N°34

<u>matraz n°</u>	<u>Co²⁺ puesto ppm</u>	<u>A₅₀₅</u>	<u>Co²⁺ encontrado ppm</u>
1	4	315	4
2	4	310	3,95
3	4	310	3,95
4	4	315	4
5	4	320	4,05
6	4	315	4
7	4	315	4
8	4	310	3,95
9	4	320	4,05
10	4	320	4,05

TABLA N°35

<u>matraz n°</u>	<u>Co²⁺ puesto ppm</u>	<u>A₅₀₅</u>	<u>Co²⁺ encontrado ppm</u>
1	8	650	8
2	8	645	7,95
3	8	635	7,90
4	8	650	8
5	8	650	8
6	8	660	8,1
7	8	650	8
8	8	655	8,05
9	8	650	8
10	8	650	8

Con los datos de la tabla anterior, es fácil llegar a deducir los siguientes valores:

- Varianza

$$V_{4\text{ppm}} = \frac{150 \cdot 10^{-4}}{9} = 16,67 \cdot 10^{-4}$$

$$V_{8\text{ppm}} = \frac{250 \cdot 10^{-4}}{9} = 27,77 \cdot 10^{-4}$$

- Desviación típica:

$$\sqrt{V}_{4\text{ppm}} = \pm 4,08 \cdot 10^{-2} \quad \sqrt{V}_{8\text{ppm}} = \pm 5,27 \cdot 10^{-2}$$

- Desviación media:

$$\sqrt{m}_{4\text{ppm}} = \frac{4,08 \cdot 10^{-2}}{3} = \pm 1,36 \cdot 10^{-2}$$

$$\sqrt{m}_{8\text{ppm}} = \pm 1,76 \cdot 10^{-2}$$

Teniendo en cuenta que en la tabla de Fischer se obtiene para $P_1 = 0,05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2,62$ resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites $\bar{X} \pm \sqrt{t}$, es decir entre 4,09 y 9,91 para 4ppm y entre 8,14 y 7,86.

Así mismo el valor medio tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{X} \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 4,03 y 3,97 para 4ppm y entre 8,05 y 7,95 para 8 p.p.m.

El error relativo sobre el valor medio resulta ser:

$$E_{r_{4\text{ppm}}} = \frac{100 \cdot m \cdot t}{\bar{X}} = 0,77\% \quad // \quad E_{r_{8\text{ppm}}} = 0,58\%$$

Zona de mínimo error

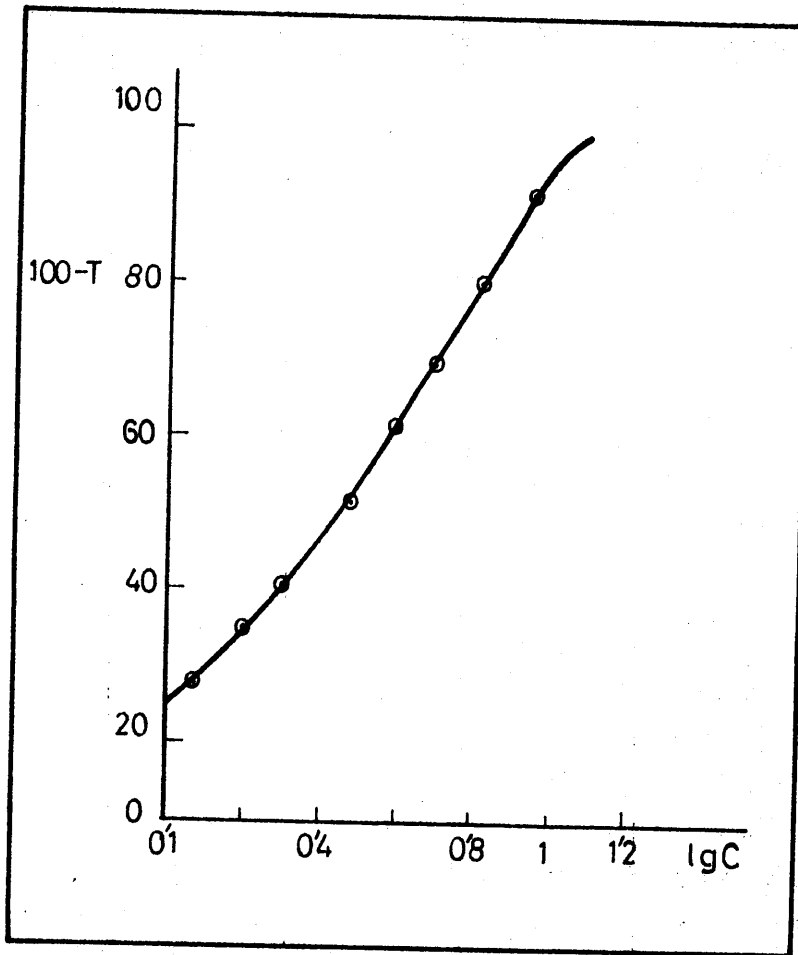
La hemos establecido preparando 10 matraces de 25ml que contenían todos ellos 2 c.c. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$ volúmenes crecientes de Co^{2+} (de 0,5 a 6 c.c.) 50 ppm y - 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas como en casos anteriores se efectuaron a 505 nm, frente al blanco correspondiente. A continuación expresamos los resultados obtenidos.

TABLA Nº 36

<u>V Co²⁺</u>	<u>250 ppm</u>	<u>C ppm</u>	<u>A</u>	<u>lg C</u>	<u>T%</u>	<u>100 - T</u>
0,5		1	70	0	85	15
1		2	155	0,30	70	30
1,5		3	235	0,48	58,2	41,8
2		4	315	0,60	48,5	51,5
2,5		5	395	0,70	40,4	59,6
3		6	480	0,778	33,3	66,7
4		8	650	0,90	22,5	77,5
5		10	810	1	15	85
5,5		11	880	1,04	13,2	86,8
6		12	960	1,08	11	89

De la representación de Ringbom (gráfica Nº 51) se deduce que la zona de mínimo error - correspondiente al tramo lineal - es la comprendida entre 1,5 y 5 ppm de $Co(II)$.

GRAFICA Nº 51

Representación de RINGBON.

Valoración fotométrica de Co(II) con antrapurpurincom-
plèxona

En el estudio espectrofotométrico del complejo que forma la antrapurpurincomplexona con el Cobalto(II), se ha puesto de manifiesto el notable incremento de coloración que experimenta las disoluciones de Cobalto(II), - cuando se les adiciona el reactivo, así como la gran diferencia de absorbancia que existe, a pH 4,60 , entre - reactivo y complejo a una longitud de onda de 505 nm. - Todo esto unido al hecho de que a dicho pH solo existe un complejo de estequiometría 1:1 (Reactivo:Cación), -- nos indujo a estudiar la posibilidad de establecer un - método para la valoración fotométrica de cobalto.

Son muy abundantes las publicaciones realizadas sobre el tema de las valoraciones fotométricas, y muy di- versos los mecanismos propuestos para la determinación del punto final. Nosotros hemos elegido, para la detec- ción de dicho punto final, el llamado de autoindicación que no necesita indicador, ya que se puede seguir el -- transcurso de la valoración por los cambios de absorban- cia de una o varias especies en la disolución. El punto final se determina mediante la representación gráfica - de dicha absorbancia frente al volúmen de reactivo a-- gregado, mediante la intersección de dos rectas.

Disoluciones empleadas

- Disolución de Co^{2+} 10^{-3} M.
- Disolución de reactivo 10^{-3} M.
- Tampón de pH = 4,60 (25 ml. siempre).

Aparatos empleados

- Espectrofotómetro Beckman modelo B adaptado para valoraciones fotométricas.
- Cubeta para las valoraciones, que tienen la forma y las dimensiones que se indican en la gráfica nº 52 .
- Microbureta Afora clase A de 50 ml, graduada en 0,1 ml.

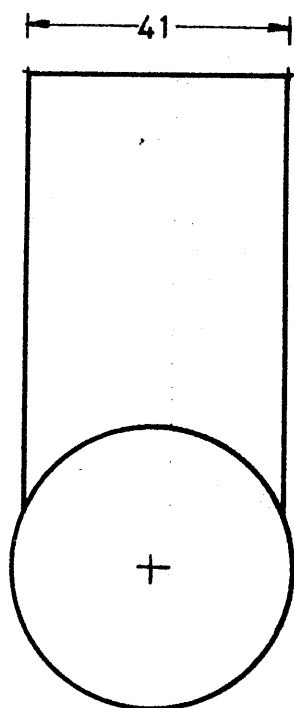
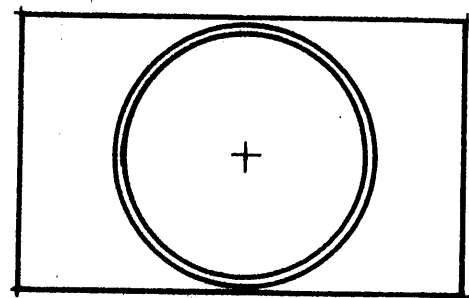
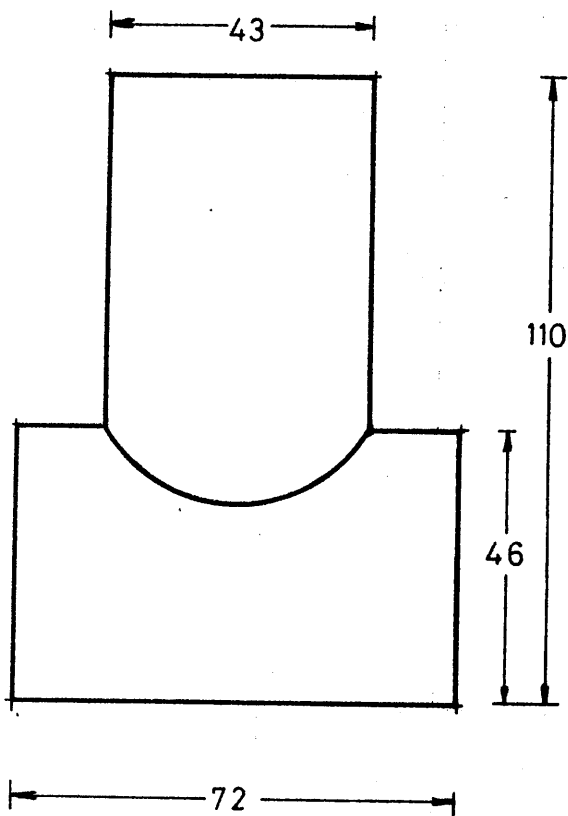
Método operatorio

Se introduce en la cubeta de valoración la cantidad necesaria de disolución de Co^{2+} , tal que la cantidad de Co^{2+} esté comprendida entre 0,03 y 0,15 mgr. se le agrega 25 c.c. de tampón pH = 4,60 y agua desionizada hasta unos 100 ml. A continuación se fija la sensibilidad adecuada en el aparato y se ajusta el cero, eliminando de esta manera la absorbancia del catión. A -- continuación se inicia la valoración con el reactivo 10^{-3} M leyendo la absorbancia después de cada adición a una longitud de onda de 505 nm.

Determinación del error

Para su establecimiento se valoraron según el método operatorio anterior cantidades de Co^{2+} comprendidas entre 0,03 y 0,15 mgr. Se tomaron estas cantidades como límite porque por debajo de 0,03 mgr. la absorbancias eran muy pequeñas y por encima de 0,15 mgr. demasiado elevadas.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 37 y la gráfica nº 53 .



Cubeta para
valoraciones fotométricas

Cotas en mm.
Escala I:125

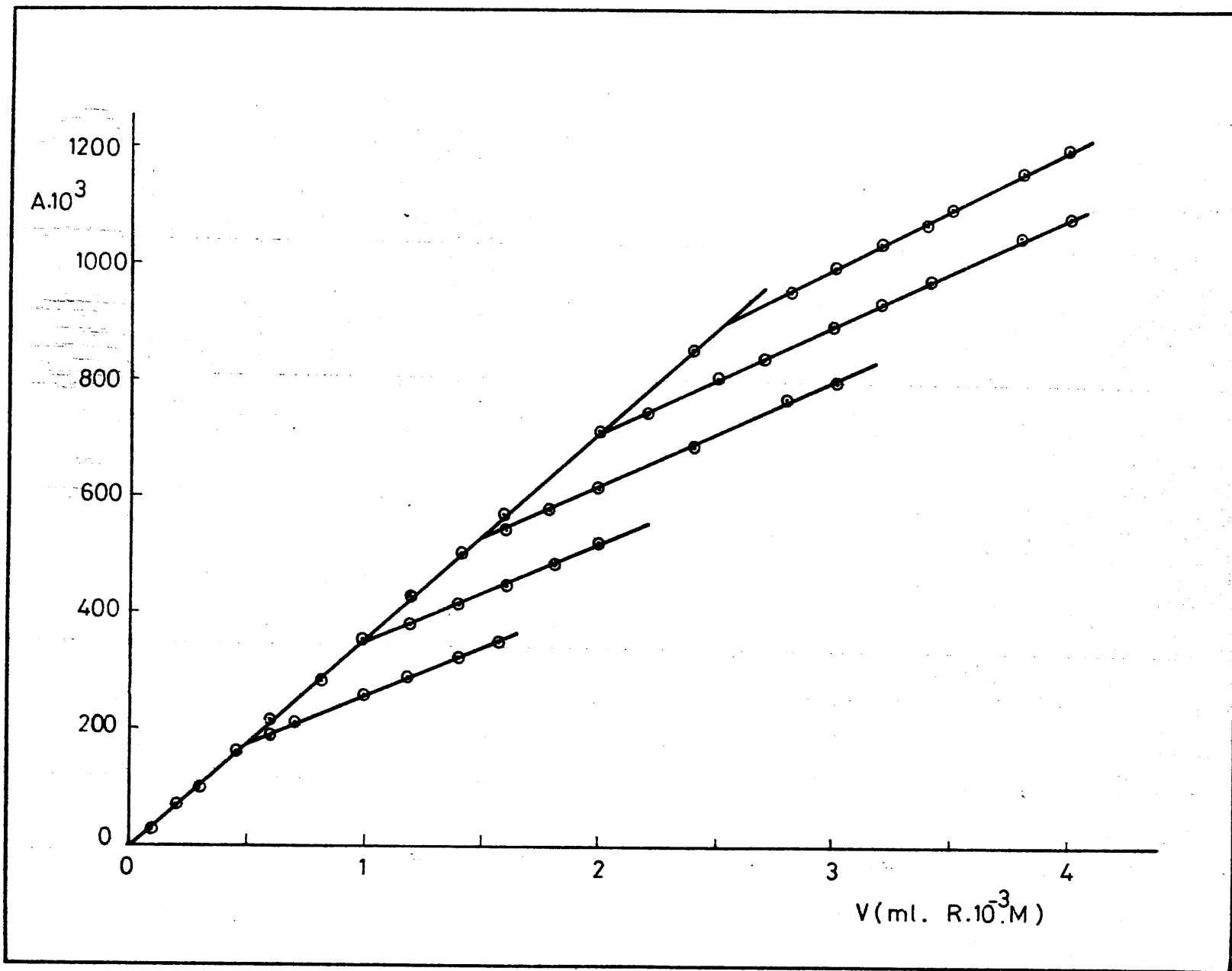
TABLA Nº 37

c.c. Co ²⁺ puesto	Co ²⁺ encontrado	Error %	Error medio %
0,5	0,5	0	
0,5	0,5	0	0,6
0,5	0,49	2	
1	1	0	
1	1,01	1	0,3
1	1	0	
1,5	1,51	0,6	
1,5	1,50	0	0,2
1,5	1,50	0	
2	1,975	1,25	
2	2	0	0,14
2	2	0	
2,5	2,5	0	
2,5	2,47	1,2	0,63
2,5	2,48	0,8	

De la observación de la tabla anterior, puede deducirse que se pueden valorar fotométricamente, en las condiciones operatorias expuestas, disoluciones de Co(II) - cuyo contenido en catión esté comprendido entre 0,03 y - 0,15 mgr., con un error igual o menor del 0,7 %.

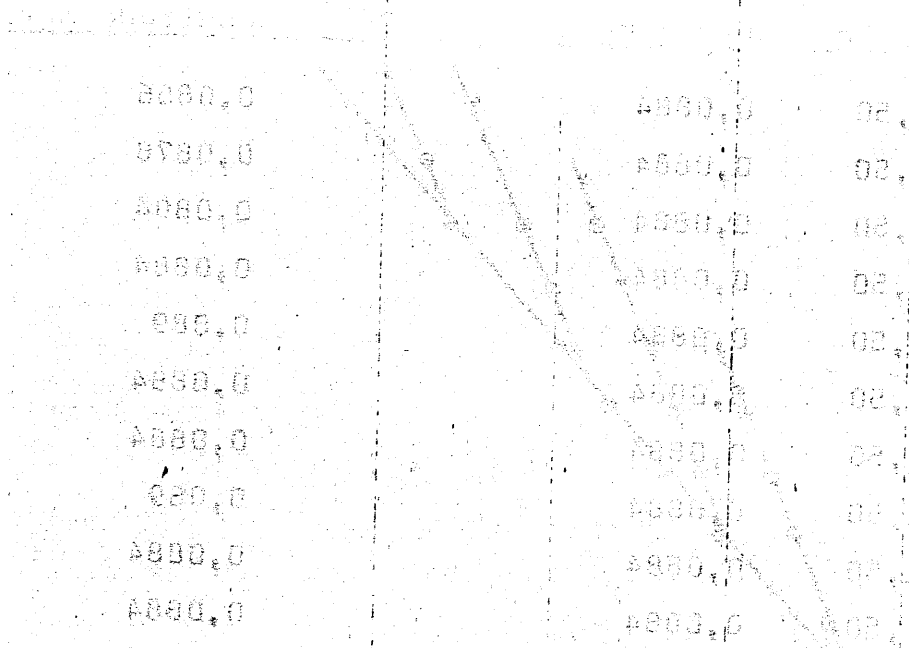
La gráfica nº 53 tiene la forma que cabía esperar en principio, pues inicialmente hay un gran exceso de -- Co(II) en la disolución; al ir añadiendo reactivo se formará el complejo y la absorbancia a 505 nm crecerá muy deprisa. Una vez formado el complejo de estequiometría - 1:1 la absorbancia sigue creciendo, aunque en menor ex--

GRAFICA Nº 53



tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{t}$ es decir entre 0,09281 y 0,0836. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{m}t$ es decir entre 0,08974 y 0,0867.

El error relativo sobre el valor medio cometido es de 0,67 %.



El error relativo sobre el valor medio cometido es de 0,67 %.

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo
antrapurpurincomplexona Co(II) espectrofotométricamente

Se ha determinada aplicando los métodos de :

- Meites. (41)
- Rose y Drago. (42)
- Holme y Langmyhr. (43)

Método de Meites

Podemos expresar la disociación del complejo antra-purpurincomplexona Co(II) según el siguiente equilibrio:



La constante de inestabilidad viene dada por:

$$K_{\text{inest}} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{Co}^{2+}]}{[\text{ACo}]}$$

Expresandola en función del grado de disociación:

$$\begin{aligned} [\text{A}^{2-}] &= c \cdot \alpha \\ [\text{Co}^{2+}] &= c \cdot \alpha \\ [\text{ACo}] &= c(1-\alpha) \end{aligned}$$

$$K_{\text{inest}} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Se define α como:

$$\alpha = \frac{\text{Absorbancia máxima teórica} - \text{Absorbancia máxima experiment.}}{\text{Absorbancia máxima teórica}}$$

Aplicamos este método a los datos deducibles del cálculo de la estequiometría del complejo por el método de Yoe y Jones realizado en el capítulo anterior.

En las siguientes tablas nº 39 y 40 expresamos los resultados obtenidos:

TABLA Nº 39

Experiencia a $[\text{Co(II)}] = \text{cte.}$

	$\lambda=505$	$\lambda=475$	$\lambda=550$
Abs. Máx. Teor.	870	680	640
Abs. Máx. Exp.	780	610	570
α	0,103	0,103	0,109
c M/l	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{inest.}}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$
log K	5,62	5,62	5,57

TABLA Nº 40

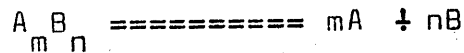
Experiencia a $[\text{Reactivo}] = \text{Cte.}$

	$\lambda=505$	$\lambda=475$	$\lambda=550$
Abs. Máx. Teor.	795	590	565
Abs. Máx. Esp.	715	530	510
α	0,1	0,1	0,097
c M/l	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{inest.}}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
log K	5,66	5,66	5,68

El valor del log K medio obtenido mediante la aplicación de este método resulta ser de 5,64.

Método de Holme y Langmyhr

Sea el complejo $A_m B_n$, que se disocia según el equilibrio:



y cuya constante de inestabilidad viene dada por la expresión:

$$K_{inest} = \frac{(A)^m (B)^n}{A_m B_n} \quad (1)$$

Una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones de los reactivos son:

$$(A) = a - m (A_m B_n) \quad (2)$$

$$(B) = b - n (A_m B_n) \quad (3)$$

donde a y b son las concentraciones iniciales de A y B.

Despejando la concentración de especie complejada de la expresión de la Ley de Beer:

$$(A_m B_n) = \frac{E}{\epsilon \cdot d} \quad (4)$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción, E la extinción y d el espesor de la cubeta (1cm).

Sustituyendo las anteriores expresiones en (1) y despejando adecuadamente queda:

$$a - M \frac{E}{\xi \cdot d} \quad (B)^n = K_{inest.} \frac{E}{\xi \cdot d} \quad (5)$$

Para el caso particular de una experiencia en que se mantenga constante la concentración de A y se incremente la de B, la concentración de complejo se aproxima al límite:

$$\lim (A_m B_n) = \frac{a}{b} \quad (6)$$

$$(B) \longrightarrow \infty$$

A dicha concentración límite le correspondería un límite de extinción que denominamos E_0 .

Sustituyendo la expresión (6) en la (4) queda:

$$d = \frac{m E_0}{a} \quad (7)$$

que con la ecuación (3) dá:

$$(A_m B_n) = \frac{aE}{m E_0} \quad (8)$$

Combinando las expresiones (1), (2), (3) y (8) resulta la expresión:

$$K_{inest.} = \frac{\left(a - \frac{E}{E_0} a\right)^m \left(b - \frac{n E}{m E_0} a\right)^n}{\frac{a E}{m E_0}} \quad (9)$$

Comparando esta expresión (9) con la (1) se deduce:

$$(B)^n = \left(b - \frac{n E}{m E_0} a \right)^n \quad (10)$$

Sustituyendo (10) en (9), despejando e escribiendo la inversa:

$$\frac{1}{(B)^m} = \frac{1}{\left(b - \frac{n E}{m E_0} a \right)^n} = \frac{1}{K_{inest}} m a^{m-1} \left(1 - \frac{E}{E_0} \right)^m \frac{E_0}{E} \quad (11)$$

Elevando a $\frac{1}{m}$:

$$\frac{1}{(B)^{n/m}} = \frac{1}{\left(b - \frac{n E}{m E_0} a \right)^{n/m}} = \left(\frac{1}{K_{inest}} m a^{m-1} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E} \right) \left(\frac{E_0}{E} \right)^{\frac{1}{m}}$$

A partir de esta expresión, los autores deducen una ecuación que representada gráficamente permite el cálculo de E_0 . Para ello en abscisas se representa $\frac{1}{E}$ y en ordenadas

$$\frac{n}{m} \cdot \frac{1}{\left(b - \frac{n}{m} a \right)^{n/m}} \cdot 10^{-4} \quad (12)$$

La constante se obtiene según la ecuación siguiente:
(9) .:

$$K_{\text{inest.}} = \frac{\left(b - \frac{n E}{m E_0} a\right)^n \left(a - \frac{E}{E_0} a\right)^m}{\frac{a E}{m E_0}}$$

Siendo:

E = Absorbancia Experimental.

E_0 = Absorbancia límite.

a = Concentración de reactivo.

b = Concentración de Co(II).

n y m = Coeficientes de la reacción.

En nuestro caso $n=m=1$ ya que la estequiometría del complejo es 1:1. La expresión de la constante queda:

$$K_{\text{inest.}} = \frac{\left(b - \frac{E}{E_0} a\right) \cdot \left(a - \frac{E}{E_0} a\right)}{\frac{a E}{E_0}} \quad (13)$$

Parte experimental

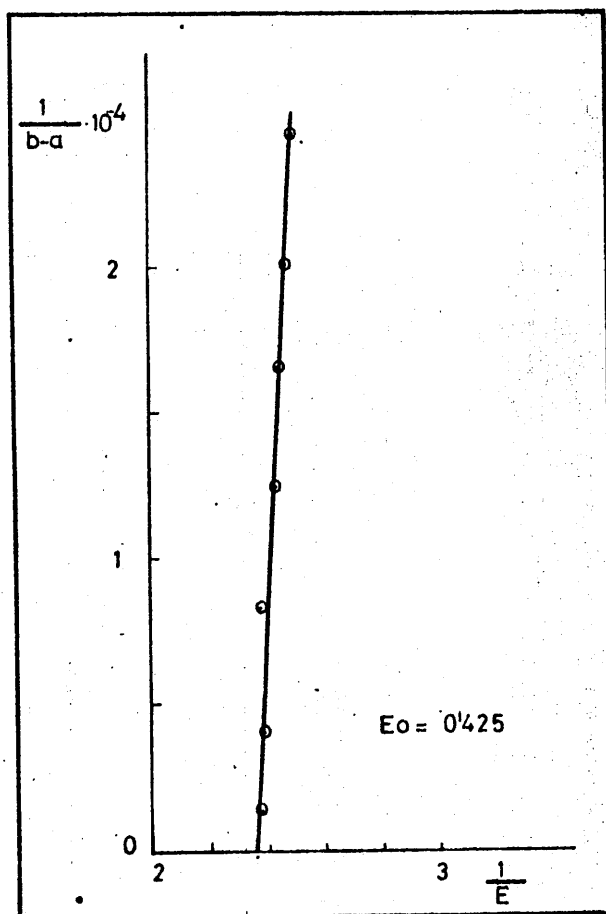
En matraces aforados de 25 ml se introdujeron 2,5 - cc. de disolución de reactivo $10^{-3} M$, cantidades de Co(II) comprendidas entre 0,35 y 0,50 cc. de disolución $10^{-2} M$, - 10 c.c. de disolución reguladora de pH 4,60 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 505 nm, frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Los resultados se expresan en la tabla nº 41.

Cálculo de E_0

Mediante la representación de la gráfica nº 54 se obtiene el valor de $1/E_0$, para ello tal como se indica en la introducción se representan en valor de $1/E$ en abscisa y $1/b-a \cdot 10^{-4}$ en ordenada.

GRAFICA Nº 54

En la gráfica anterior, la intersección de la línea recta con el eje de abscisas nos da un valor para $1/E_0$ que resulta ser 2,35, correspondiéndole un valor de $E_0 = 0,425$.

Cálculo de la constante

Sustituimos en la expresión (13) el valor de E_0 y todas las magnitudes obtenidas experimentalmente obteniéndose los valores de $\log K$ que se muestran en la siguiente tabla nº 41

TABLA Nº 41

$V_{cc.Co(II)}$	$A_{505} \cdot 10^3$	b Moles/l	$\frac{1}{b-a}$	$\frac{1}{E}$	$\log K$
0,35	400	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4$	2,5	5,54
0,40	405	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^4$	2,47	5,50
0,45	410	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^4$	2,44	5,51
0,50	415	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^4$	2,41	5,61

El valor de $\log K$ medio obtenido por uso de este método resulta ser de 5,54, algo inferior al obtenido por el método de Meites.

Método de Rose y Drago

El desarrollo del método es similar al anterior. En un trabajo publicado por J. Rosse y S. Drago (42), ambos autores lo establecen para un complejo de estequiometría 1:1, que es nuestro caso concreto, llegando finalmente a la expresión:

$$K^{-1} = \frac{A}{\xi_C - \xi_R} - a - b + \frac{a \cdot b (\xi_C - \xi_R)}{A}$$

siendo:

A - Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

ξ_r - Coeficiente de extinción molar del reactivo.

ξ_c - Coeficiente de extinción molar del complejo.

a - Concentración molar del reactivo.

b - Concentración molar del catión.

Como puede observarse, todas las variables que aparecen en la expresión anterior son experimentalmente determinables excepto K y ξ_c . Se puede resolver gráficamente la ecuación asignándole distintos valores concretos a ξ_c , y representando las rectas que se obtienen. Las coordenadas del punto de intersección de todas ellas corresponden a la solución de dicha ecuación.

Parte experimental

Cálculo del coeficiente de extinción molar del reactivo

Procedimos en primer lugar al cálculo del coeficiente de extinción molar del reactivo, en nuestras condiciones operatorias concretas. Preparamos para ello tres matraces que en un volumen final de 25 ml, contenía cada uno 5 cc. de disolución 10^{-3} M de antrapurpurincomplexona 10 cc. de tampón de pH 4,60 y agua desionizada hasta el enrase. Realizamos las medidas de absorbancia a una longitud de onda de 505 nm, y resultaron ser 0,298, 0,300 y 0,302 respectivamente, medidas que determinan un coeficiente de extinción molar para el reactivo de 1.500.

Cálculo de la Constante

Para la aplicación práctica del método, hemos utilizado algunos puntos de la experiencia de determinación de la estequiometría por el método de Yoe y Jones a concentración de reactivo constante e igual a $2 \cdot 10^{-4} M$. (Tabla nº 42).

TABLA Nº 42

matraz	a	b	A_{505}
1	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,800
2	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,803
3	$2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,810

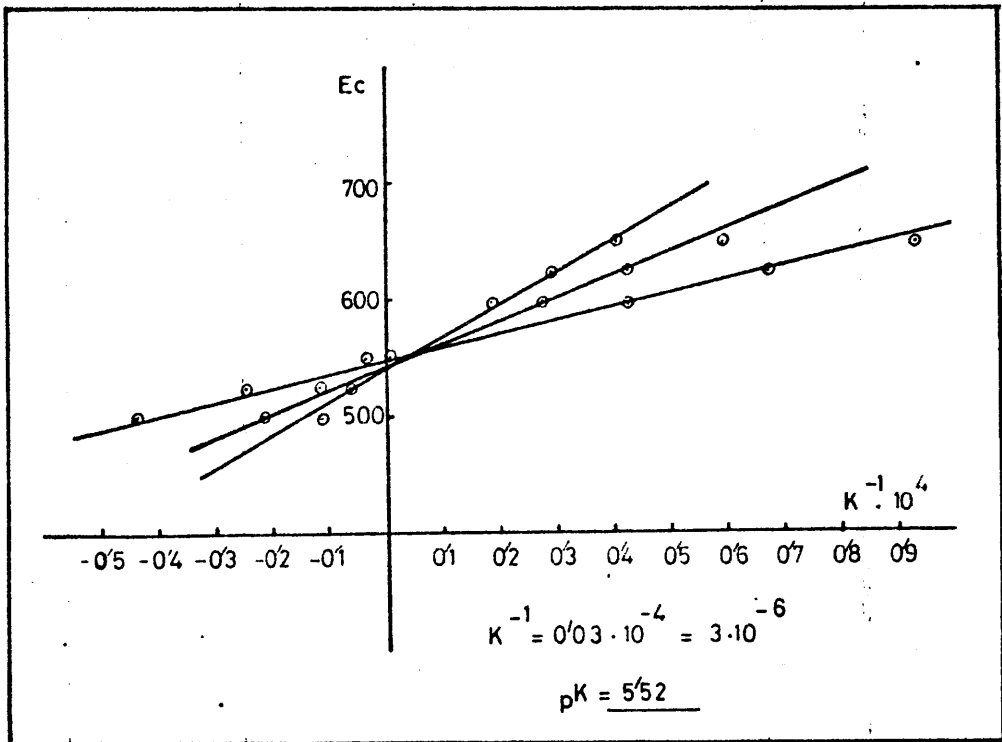
El coeficiente de extinción molar del complejo ϵ_c , vimos, por tanteo, que estaba comprendido entre 5.000 y -- 6.500. Sustituyendo estos valores y alguno intermedio -- más, así como todas las demás magnitudes, en la expresión de la constante, obtenemos distintas series de valores -- de K, que expresamos en la tabla nº 43

TABLA Nº 43

ϵ_c	Matraz nº:		
	1	$K^{-1} \cdot 10^{-4}$ 2	3
5.000	-0,115	-0,219	-0,446
5.250	-0,067	-0,123	-0,250
5.500	0	-0,008	-0,044
6.000	0,177	0,267	0,422
6.250	0,284	0,422	0,673
6.500	0,400	0,587	0,933

Representamos a continuación ϵ_c en función de K^{-1} , obteniendo tres rectas correspondientes a las tres series de valores (gráfica nº55)

GRAFICA Nº 55

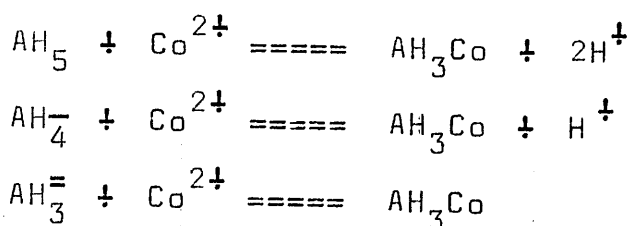


De la gráfica anterior se deduce que el punto de intersección de las tres rectas nos da un coeficiente de extinción molar para el complejo de 5.500, y una constante de disociación $K = 3 \cdot 10^{-6}$, a la que le corresponde un $\log K_{est}$ 5,52 valor coincidente plenamente con el obtenido por el método de Holme y Langmyhr.

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II) de estequiometría 1:1

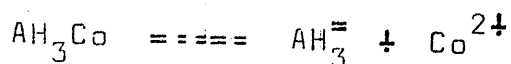
Según hemos determinado espectrofotométricamente a pH ácido, la antrapurpurincomplexona sólo forma un complejo de estequiometría 1:1 con el Co(II), si el medio posee una acidez comprendida entre 3,6 y 7.

Los posibles equilibrios comprometidos en la formación del complejo en esta zona de pH son, según se desprende del diagrama de existencia de especies iónicas en función del pH (capítulo 3):



Hemos comprobado que a pH comprendido entre 3 y 5,5 la especie complejada existente en disolución es AH_3Co . Para ello realizamos la electroforesis del complejo sobre papel, a pH 3, 3,5, 4 y 4,5 utilizando AcH-AcNa como electrólito soporte. La mancha de complejo permaneció fija en todos los casos, mientras que la de reactivo, utilizada como testigo, migraba lentamente hacia el ánodo.

Al objetode determinar potenciométricamente por el método de Bjerrum la constante de estabilidad del complejo:



desarrollamos el método para este caso.

La constante de equilibrio que Bjerrum llama constante de complejación es:

$$\beta = \frac{[AH_3Co]}{[Co^{2+}][AH_3]}$$

Bjerrum demostró que midiendo el pH de disoluciones conteniendo aminas y sales metálicas, pueden calcularse las constantes de formación sucesivas de la siguiente manera:

Llamamos C_a a la concentración total de ligando:

$$C_a = [AH_5] + [AH_4^-] + [AH_3^-] + [AH_2^{2-}] + [AH] + [A] + [AH_3Co]$$

a pH ácido:

$$[AH_2^{3-}] + [AH_4^{4-}] = [AH_5^{5-}] = 0$$

queda:

$$C_a = [AH_5] + [AH_4^-] + [AH_3^-] + [AH_3Co] \quad (1)$$

Análogamente C_m es la concentración total de ión metálico:

$$C_m = [AH_3Co] + [Co^{2+}] \quad (2)$$

La condición de electroneutralidad del sistema es:

$$aC_a + [H^+] - [OH^-] + 2[Co^{2+}] = 2C_m + [AH_4^-] + 2[AH_3^-] \quad (3)$$

sustituyendo C_m en (3):

$$\begin{aligned}
 aC_a + [H^+] - OH^- + 2 [Co^{2+}] &= \\
 = 2 [AH_3Co] + [Co^{2+}] + [AH_4^-] + 2 [AH_3^=] & \quad (4)
 \end{aligned}$$

Multiplicando la expresión (1) por 2 y restandole la (4): queda una vez reagrupado:

$$AH_3^= = \frac{(2 - a) C_a - [H^+] + [OH^-]}{\frac{[H^+]}{K_2} + 2 \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}} \quad (5)$$

Por otra parte se define la función \bar{n} de Bjerrum - como el número de moles de ligando complejado por mol - de ión central, éste vendrá dado por la expresión:

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= \frac{[AH_3Co]}{C_m} = \frac{C_a - [AH_5] - [AH_4^-] - [AH_3^=]}{C_m} = \\
 &= \frac{1}{C_m} \left[C_a - \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right) \cdot [AH_3^=] \right] \quad (6)
 \end{aligned}$$

Bjerrum demuestra (26) que representando los valores de \bar{n} , deducidos de la expresión anterior, en función de $-\log [AH_3^=]$ el valor de este cologaritmo para $\bar{n} = 0,5$ nos da el $\log K$.

Parte ExperimentalDisoluciones Empleadas

- Disoluciones de NaOH 0,016N .- Preparada como se especifico en el capítulo (3).
- Disoluciones de NO_3K - 0,21M.-
- Disoluciones reguladoras de distintos pH para el contraste del potenciómetro.

Aparatos Utilizados

- Potenciómetro Beckman mod Research.
- Termostato Colora.

Método Operatorio

Para establecer la curva de valoración del complejo antrapurpurincomplexona - Co(II), en la relación molar 1:1 (reactivo:cación), se procedió de la siguiente manera: Se pesaron 0,0200 gr. de antrapurpurincomplexona y se disolvieron en 5ml de disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ 10^{-2}M , añadiendo a continuación 50 ml. de NO_3K 0,1M -- para mantener la fuerza iónica constante e igual a -- 0,1 M y 50 ml. de agua. La disolución así preparada resultó ser $4,762 \times 10^{-4}\text{M}$. Se introdujo en un vaso de doubles paredes por el que circulaba una corriente de agua al objeto de mantener la temperatura del sistema a $25^\circ\text{C} \pm 0,1$.

La valoración se realizó con disolución de NaOH

0,016 N, en atmosfera inerte de nitrógeno. Para ello la vasija cerraba herméticamente por medio de un tapón de goma con cinco orificios, donde entraban respectivamente el electrodo de vidrio, el de calomelanos, la microbureta provista de un fino capilar al objeto de evitar fenómenos de difusión en la disolución, un tubo para la entrada de nitrógeno y un termómetro.

El potenciómetro fué contrastado antes de comenzar la experiencia con un tampón de pH 7. Se comprobó que la respuesta del aparato era buena midiendo el pH a una disolución tampón distinta de la anterior.

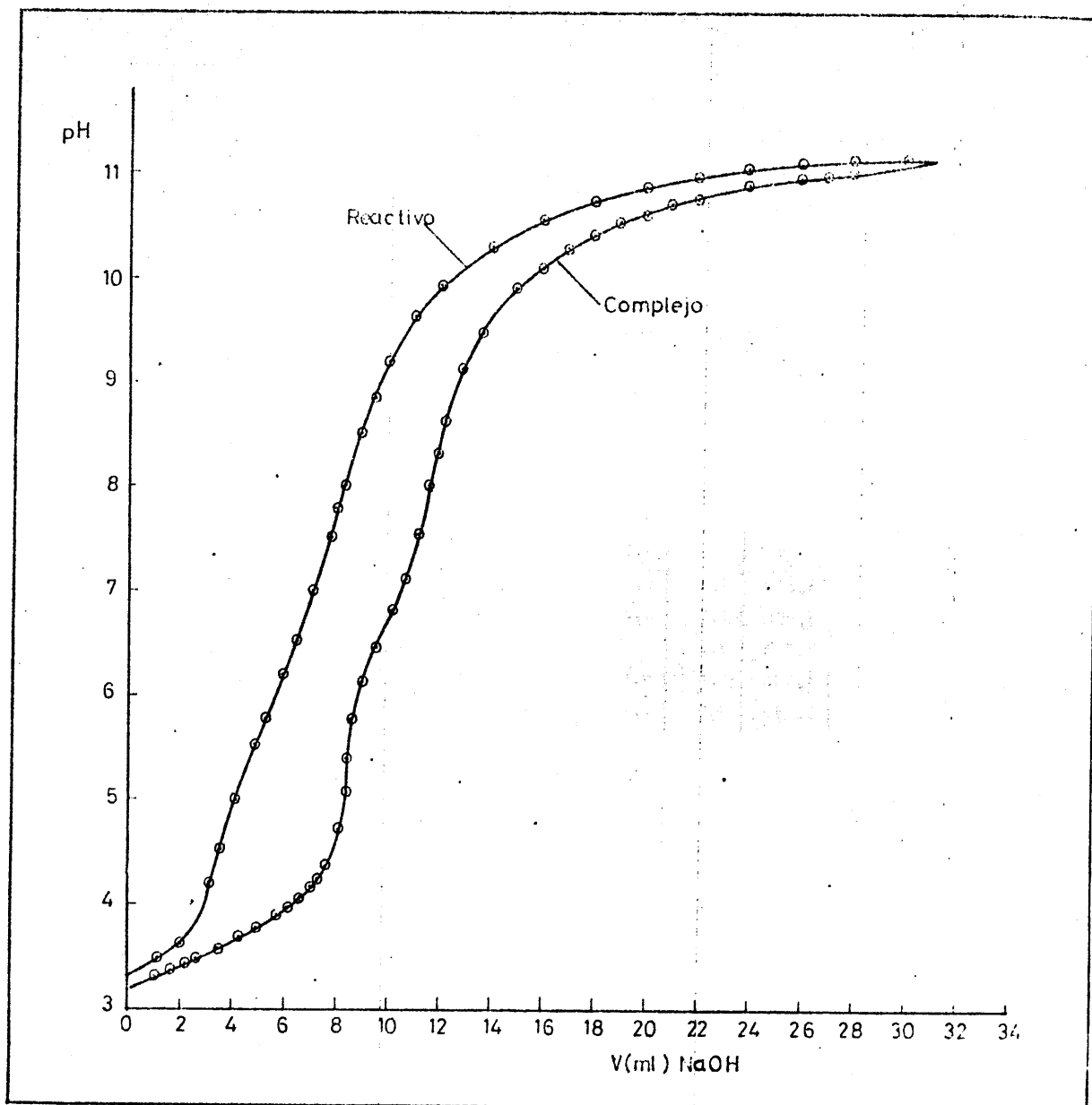
La experiencia se repitió tres veces. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla nº44 y gráfica nº 56 para la primera determinación, donde así mismo se representa la curva de neutralización del reactivo en ausencia de catión.

TABLA N^o 44

Valoración potenciométrica de la antrapiridinocobalamina en presencia de Co(II).

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0	3,164	3,2	3,526	7,8	6,034	11,4	7,740	15	9,989	19,4	10,556
0,1	3,180	3,3	3,533	7,9	6,049	11,5	7,770	15,1	9,919	19,5	10,552
0,15	3,206	3,4	3,552	8	6,055	11,6	7,803	15,2	9,848	19,6	10,545
0,2	3,211	3,5	3,568	8,1	6,078	11,7	8,032	15,3	9,973	20	10,606
0,25	3,215	3,6	3,584	8,2	6,030	11,8	8,202	15,4	9,583	20,2	10,638
0,3	3,221	3,7	3,600	8,3	6,072	11,9	8,304	15,5	10,024	20,4	10,645
0,35	3,227	3,8	3,609	8,4	6,254	12	8,404	15,6	10,026	20,6	10,658
0,4	3,244	3,9	3,622	8,5	6,446	12,1	8,513	15,7	10,039	20,8	10,672
0,45	3,249	4	3,635	8,6	6,640	12,2	8,605	15,8	10,072	21	10,689
0,5	3,256	4,1	3,643	8,7	6,796	12,3	8,709	15,9	10,088	21,2	10,707
0,6	3,265	4,2	3,650	8,8	6,940	12,4	8,790	16	10,112	21,4	10,731
0,7	3,270	4,3	3,663	8,9	6,063	12,5	8,874	16,1	10,137	21,6	10,757
0,8	3,283	4,4	3,674	9	6,157	12,6	8,922	16,2	10,158	21,8	10,752
0,9	3,291	4,5	3,692	9,1	6,258	12,7	9,014	16,3	10,170	22	10,765
1	3,303	4,6	3,700	9,2	6,325	12,8	9,080	16,4	10,179	22,2	10,780
1,1	3,315	4,7	3,724	9,3	6,385	12,9	9,130	16,5	10,179	22,4	10,787
1,2	3,321	4,8	3,738	9,4	6,432	13	9,197	16,6	10,200	22,6	10,803
1,3	3,328	4,9	3,752	9,5	6,488	13,1	9,243	16,7	10,229	22,8	10,817
1,4	3,334	5	3,766	9,6	6,545	13,2	9,285	16,8	10,252	23	10,832
1,5	3,344	5,1	3,780	9,7	6,605	13,3	9,354	16,9	10,254	23,2	10,849
1,6	3,354	5,2	3,800	9,8	6,664	13,4	9,382	17	10,278	23,4	10,865
1,7	3,363	5,4	3,827	9,9	6,716	13,5	9,430	17,1	10,292	23,6	10,873
1,8	3,373	5,6	3,857	10	6,761	13,6	9,470	17,2	10,30	23,8	10,892
1,9	3,381	5,8	3,894	10,1	6,816	13,7	9,508	17,3	10,314	24	10,887
2	3,397	6	3,936	10,2	6,851	13,8	9,532	17,4	10,329	24,5	10,890
2,1	3,410	6,2	3,985	10,3	6,900	13,9	9,573	17,5	10,345	25	10,911
2,2	3,318	6,4	4,030	10,4	6,975	14	9,600	17,6	10,355	25,5	10,938
2,3	3,435	6,6	4,076	10,5	7,045	14,1	9,629	17,7	10,361	26	10,964
2,4	3,446	6,8	4,128	10,6	7,108	14,2	9,664	17,8	10,378	26,5	10,977
2,5	3,458	7	4,187	10,7	7,168	14,3	9,707	18	10,402	27	10,937
2,6	3,463	7,2	4,252	10,8	7,235	14,4	9,732	18,2	10,426	27,5	11,022
2,7	3,482	7,3	4,302	10,9	7,320	14,5	9,757	18,4	10,440	28	11,037
2,8	3,489	7,4	4,336	11	7,405	14,6	9,792	18,6	10,470	28,5	11,055
2,9	3,496	7,5	4,375	11,1	7,48	14,7	9,825	18,8	10,486	29	11,078
3	3,509	7,6	4,425	11,2	7,574	14,8	9,847	19	10,498	29,5	11,092
3,1	3,516	7,7	4,471	11,3	7,563	14,9	9,869	19,2	10,513	30	11,110

GRAFICA N° 56



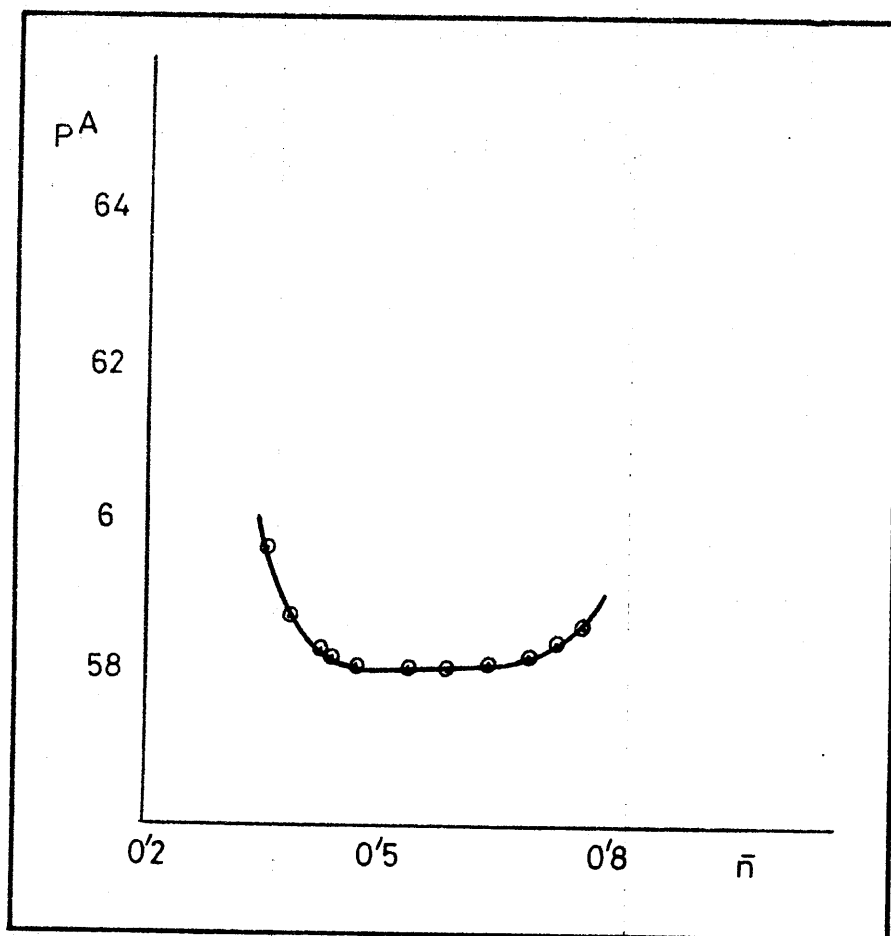
Determinación Potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II).

El método ha sido aplicado calculando en cada caso la función \bar{n} de Bjerrum y el $-\log[AH_3^=]$, correspondiente aplicando las formulas deducidas en la introducción. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 45 para la primera valoración.

TABLA Nº 45

cc. NaOH	pH	$H^+ \cdot 10^4$	$C_a \cdot 10^4$	$C_m \cdot 10^4$	a	$AH_3^= 10^6$	$pAH_3^=$	\bar{n}
0,2	3,211	6,152	4,753	4,753	0,06396	1	6	0,35
1	3,303	4,977	4,717	4,717	0,3198	1,34	5,87	0,38
1,4	3,334	4,634	4,699	4,699	0,4477	1,35	5,83	0,43
1,8	3,373	4,236	4,682	4,682	0,5756	1,55	5,81	0,48
2	3,397	4,009	4,673	4,673	0,6396	1,584	5,80	0,49
3	3,508	3,105	4,629	4,629	0,9594	1,57	5,80	0,63
3,2	3,526	2,978	4,621	4,621	1,0234	1,55	5,81	0,67
3,6	3,584	2,606	4,604	4,604	1,1513	1,51	5,82	0,72
3,8	3,609	2,460	4,596	4,596	1,2152	1,41	5,85	0,75
4	3,635	2,317	4,587	4,587	1,2792	1,335	5,87	0,78

Representando gráficamente $pAH_3^=$ frente a \bar{n} , para $\bar{n} = 0,5$ se deduce el valor $\log K$. En la siguiente gráfica nº 57 se realiza la representación para la primera valoración:



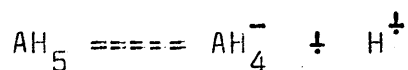
Complejo antrapurpurincomplexona-Co(II). Representación de BJERRUM.

Los resultados obtenidos, por la aplicación de este método, son 5,80 , 5,78 y 5,79 de donde se deduce un $\log K$ medio de 5,79.

Discusión de los resultados

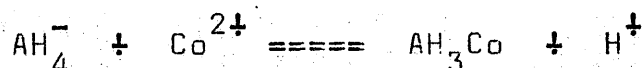
De la observación de la anterior gráfica nº 56 se puede apreciar que cuando la antrapurpurincomplexona se encuentra en solución, en presencia del catión Co(II) , el medio experimenta un incremento en la acidez respecto a la que produce el reactivo sólo en todo el intervalo del pH. Este hecho nos indica que tal como hemos supuesto inicialmente la reacción de complejación implica una disociación del reactivo y probablemente debe tener lugar en sucesivas etapas.

El primer fenómeno que debe tener lugar es la disociación de la antrapurpurincomplexona:



Según se desprende del estudio espectrofotométrico, realizado con anterioridad, la especie no disociada de la antrapurpurincomplexona (AH_5) no debe formar complejo con el catión Co(II) .

El segundo paso podría ser la reacción de complejación entre la especie monodisociada y el catión:



A este equilibrio le correspondería un pK aparente de 5,79 calculado potenciométricamente.

Conforme aumenta el pH del medio, las posibilidades de formación de complejos de estequiometrías diferentes a la 1:1 también aumenta, punto este que pretendemos estudiar en sucesivos trabajos.

En la siguiente tabla nº 46 resumimos los resultados obtenidos por los distintos métodos aplicados:

TABLA Nº 46

<u>Método Aplicado</u>	<u>log K</u>
Meites	5,64
Rose y Drago	5,52
Holme y Langmyhr	5,54
Bjerrum	5,79

Observamos que por todos los métodos estudiados, espectrofotométricos y potenciométricos, obtenemos para el complejo antrapurpurincomplexona-Co(II) constantes de estabilidad del mismo orden de magnitud.

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS RESULTANTES DE LA
REACCION ANTRAPURPURINCOMPLEXONA-Cu(II).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

SECTION 1

ARTICLE

Faint, illegible text in the middle section of the page, possibly a list or table.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

SECTION 2

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding paragraph.

ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS RESULTANTES DE LA REACCION -
Cu(II) ANTRAPURPURINCOMPLEXONA.-

En el estudio de la reaccionabilidad frente a iones inorgánicos que se recoge en capítulo (4), pudimos observar que el feactivo investigado reacciona con el catión Cu(II) dando origen a un precipitado de color anaranjado, si la disolución posee un pH inferior a 4. En cambio, si el pH se halla comprendido entre 4 y 6, no aparece tal precipitado, sino una simple coloración anaranjada. Hechos, éstos, que parecen indicar la formación de uno o varios complejos Cu(II) - antrapurpurincomplexona.

A continuación hemos resumido, en dos apartados consecutivos, primero un estudio del complejo sólido - antrapurpurincomplexona-Cu(II) y a continuación un estudio espectrofotométrico del complejo en disolución.

A) Estudio del compuesto sólido antrapurpurincomplexona Cu(II).-

Síntesis

Fué preparado por mezcla de 250 c.c. de disolución 10^{-2} M de antrapurpurincomplexona con 250 c.c. de disolución 10^{-2} M de Cu(II). Con lo que aparece en el seno de la disolución, una turbidez rojiza que va aumentando -- con el tiempo. Después de un día de reposo se recoge el precipitado anaranjado que se forma, se lava con agua desionizada y se seca a vacío sobre pentóxido de -- fósforo en placa caliente a una temperatura de 50°C.

Se obtiene así 0,8530 gr. de un sólido marrón rojizo de aspecto pulverulento. (Rendimiento 69%).

Análisis Elemental

	% C	% H	% N
Experimental	45,35	3,37	2,85
Teórico para R-Cu	49,30	2,81	3,03
Teórico para R-CuH ₂ O	47,45	3,12	2,91
Teórico para R-Cu2H ₂ O	45,74	3,41	2,81

Parece pues evidente que el complejo precipita con 2 moléculas de agua.

Análisis Térmico

Ha sido realizado utilizando unos 10 mgr. de muestra, previamente desecada a 50°C en estufa de vacío sobre pentóxido de fósforo, en un aparato SETARAM mod. GDTD-10 pro

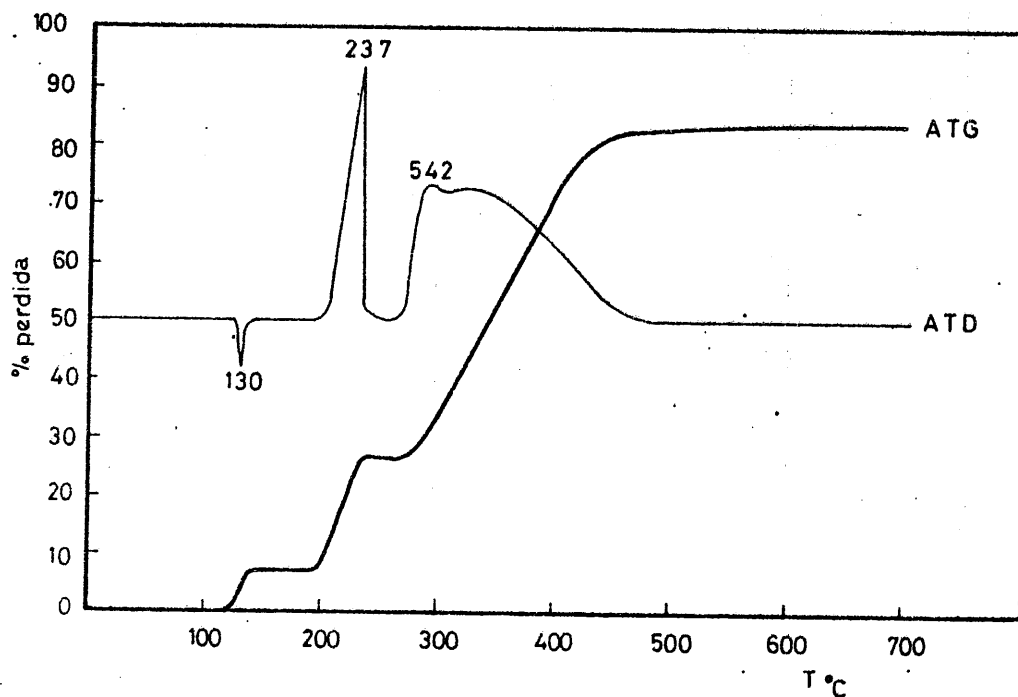
visto de una electro balanza B-70, con termopares de Pt/Pt-Rh, en soporte de alúmina, usando crisoles de platino de cinco milímetros de diametro y calentando a una velocidad de 10°C/minuto.

Se operó siempre en atmosfera estática de aire. El ATD fué realizado utilizando como sustancia de referencia alúmina calcinada a 1.000°C de un tamaño de partícula menor que 63 mn igual al de la muestra.

El termograma obtenido se representa en la gráfica nº 58 donde se puede apreciar que a 130 °C aparece un efecto endotérmico al que acompaña una pérdida de masa -- del 7,35 % que según hemos comprobado, mediante análisis elemental y espectro infrarrojo del compuesto desecado -- durante media hora a 130 °C, se trata de dos moléculas -- de agua (porcentaje teórico 7,22 %). La elevada temperatura a que se lleva a cabo la pérdida de estas dos moléculas de agua, nos hace pensar que se trata de agua de -- coordinación.

A 237 °C aparece un efecto exotérmico correspondiente a una pérdida de masa del 19,29 % atribuible a una doble descarboxilación (cuya pérdida de masa teórica es -- del 19,1%).

A 342 °C se observa un gran efecto exotérmico característico de la combustión del complejo.

GRAFICA N° 58

Análisis Térmicos del complejo sólido antrapurpurin-complexona-Cu(II).

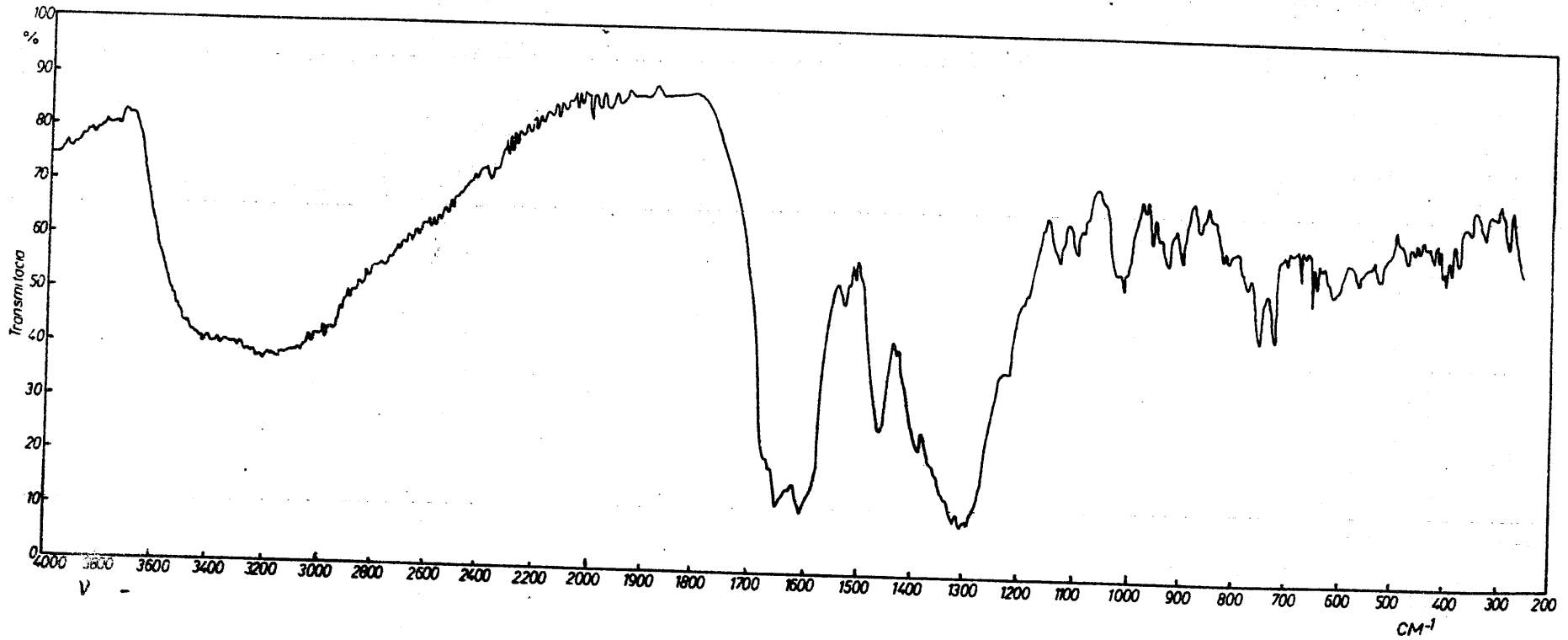
En el crisol permanece un resto no combustible de óxido de cobre que corresponde al 16,65 % de la masa total puesta. Todo ello parece indicar que se trata de un complejo del tipo R-Cu, (cuyo contenido teórico en CuO es del 16,46 %), lo que está de acuerdo además con los resultados del análisis elemental.

Espectro Infrarrojo

Se ha establecido el espectro infrarrojo del complejo antrapurpurincomplexona-Cu(II) sólido en pastilla de BrK en la región comprendida entre 4.000 y 250 cm^{-1} .

El elevado número de átomos del sistema determina la complejidad del espectro (gráfica nº59) por lo que solamente destacamos el desplazamiento de las bandas de tensión de los grupos carboxilato hacia frecuencias menores respecto a las bandas de los mismos grupos en el espectro de la sal disódica de la antrapurpurincomplexona - obtenido en las mismas condiciones. Ello confirma, como era de esperar por otra parte, la participación de estos grupos en la formación del complejo.

GRAFICA N° 59



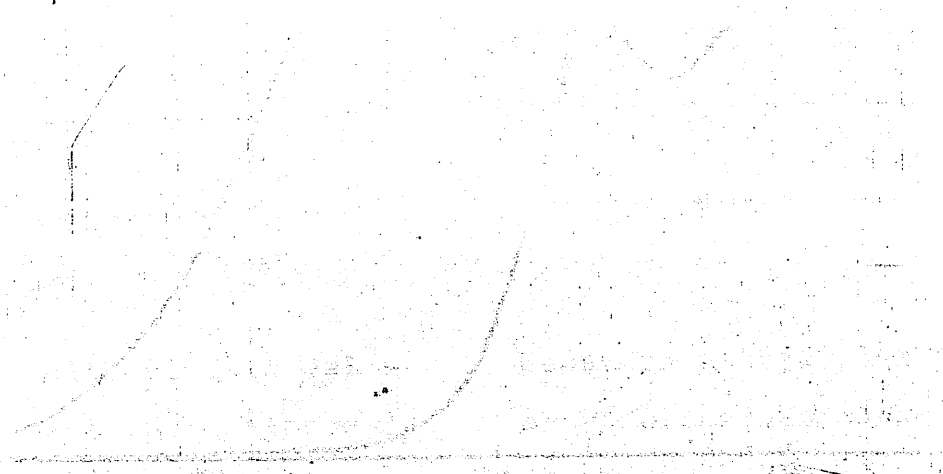
Espectro infrarrojo del complejo sólido antrapurpurincomplexona-Cu(II).

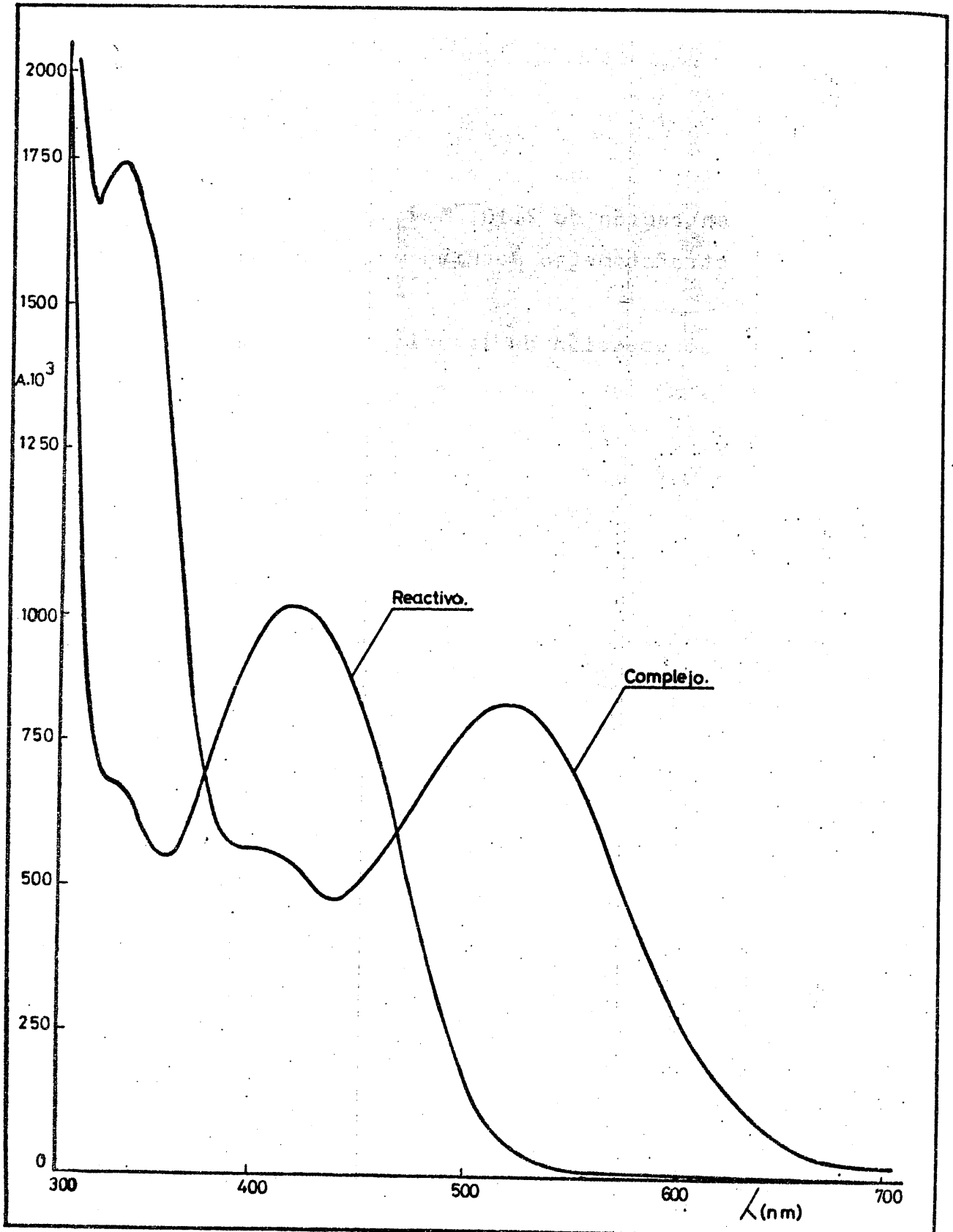
Espectros Ultravioleta y visible del complejo y del reactivo en N-N dimetilformamida.-

Se han establecido los espectros visibles y ultravioleta del complejo y del reactivo, en N-N dimetilformamida a una concentración de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ respectivamente en un espectrofotómetro Beckman mod. Acta III (fig.nº60-62)

De la observación de los citados espectros, se puede deducir que, en las condiciones operatorias mencionadas, el reactivo presenta un máximo a 425-430 nm y un mínimo a 365-370 nm, mientras que el complejo presenta dos máximos a 525-530 nm y 350 nm, así como dos mínimos a 460-465 nm y 320-325 nm respectivamente.

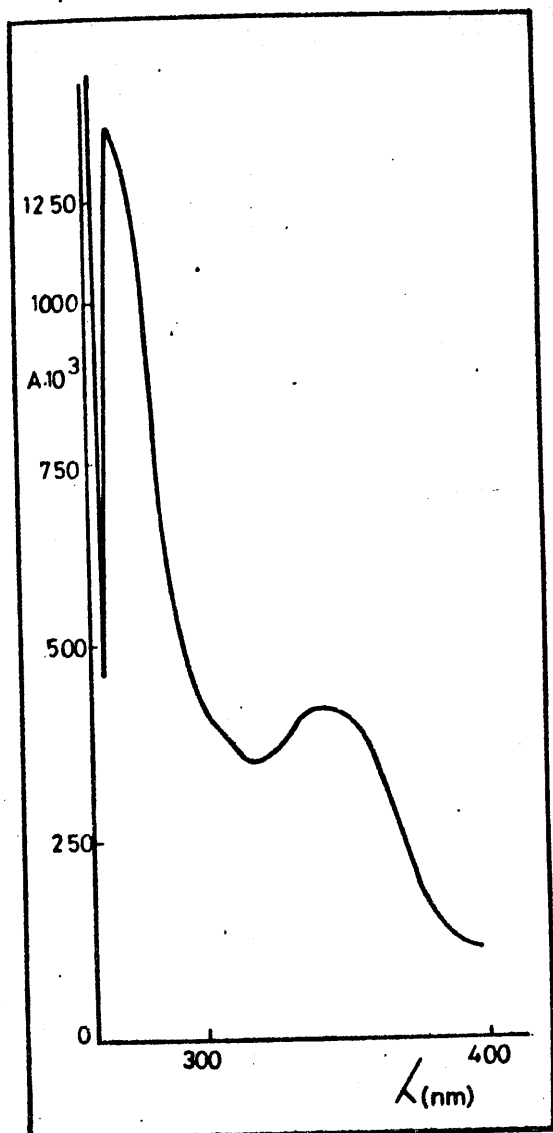
Debido a la intensidad de la banda en el visible a 525-530 nm, no ha sido posible identificar ninguna banda propia del complejo, que serían mucho más débiles.





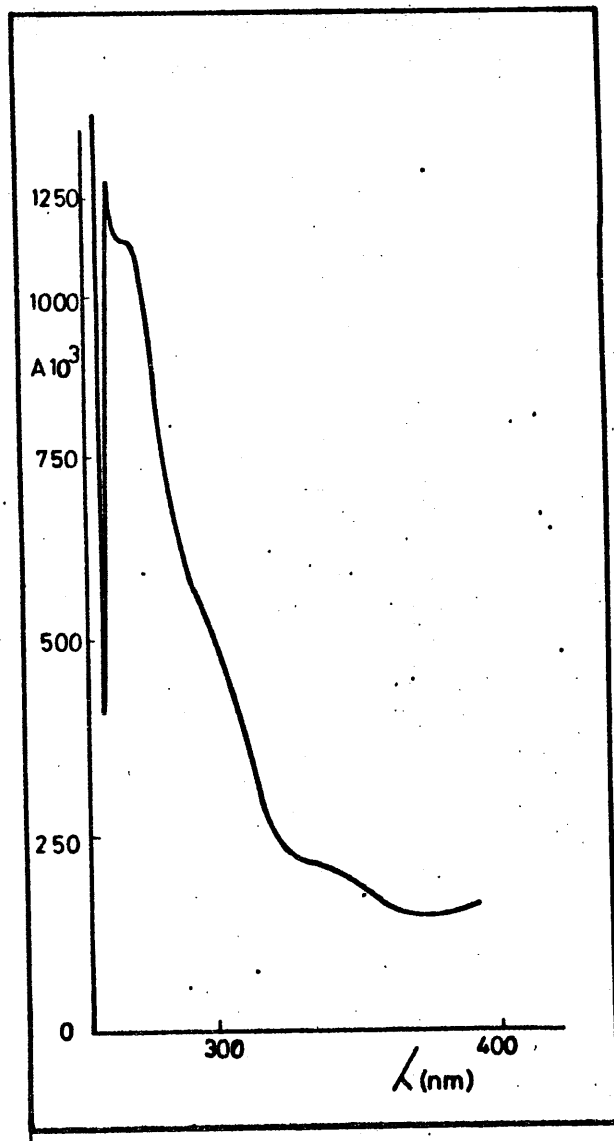
Espectro visible del complejo y del reactivo.

GRAFICA Nº 61



Espectro ultravioleta del -
 complejo antrapurpurincomple
 xona-Cu(II) en DMF.

GRAFICA Nº 62



Espectro ultravioleta de la
 antrapurpurincomplexona en
 DMF.

DETERMINACION DEL TIPO DE ELECTROLITO Y CALCULO DEL PRO-
DUCTO IONICO POR MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.-

La conductividad de un electrolito en disolución -- viene dada por la expresión (41)(45).

$$C = X \cdot \frac{S}{l} \quad (1)$$

siendo:

- $\frac{S}{l}$ El factor de la célula que en nuestro caso es 1.
X La conductividad específica en mhos.cm^{-1} , que se calcula despejandola de la ecuación anterior.

Se define la conductividad molar (Λ_m), como la conductividad específica referida a un mol de electrolito. Si la concentración de la disolución es: c M/L queda:

$$\Lambda_m = \frac{X}{c/10^3} = \frac{X \cdot 10^3}{c}$$

Esta conductividad molar, fácilmente determinable experimentalmente, es función de las especies presentes en la disolución. Su magnitud nos va a permitir, por tanto, conocer el caracter del complejo disuelto, es decir si es o no electrolito y en caso afirmativo de que tipo de electrolito se trata.

Nosotros hemos empleado como disolvente N-N dimetilformamida, debido a la escasa solubilidad del complejo en los disolventes comunmente utilizados en conductometría.

Sabemos por la bibliografía consultada(46,47) a 25°C y en dimetilformamida, la relación existente entre la conductividad molar y el tipo de electrolito que le corresponde, relación que recogemos en la siguiente tabla nº 47

TABLA Nº47

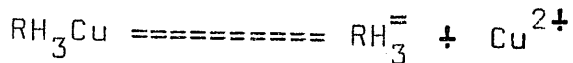
κ_m mhos.cm ² /mol	Tipo de electrolito
< 60	no electrolito
60 - 85	1 : 1
140 - 170	2 : 1
200 - 260	3 : 1

Con objeto de determinar que tipo de electrolito es el complejo antrapurpurincomplexona-Cu(II), preparamos la siguiente experiencia: Preparamos una disolución 10^{-3} M de complejo en dimetilformamida, para lo cual pesamos $11,56 \cdot 10^{-3}$ gr. de complejo sólido, lo disolvemos en DMF y llevamos a un volúmen final de 25 ml. A continuación medimos la conductividad específica que resultó ser de $8 \cdot 10^{-6}$ mho.cm⁻¹, de donde se calcula que la conductividad molar es de 8 mhos.cm²/mol.

Comparando el resultado obtenido con los valores que se expresan en la tabla nº47 observamos que el complejo se comporta como NO ELECTROLITO.

Cálculo del producto iónico por conductometría

Según hemos demostrado en el estudio del complejo sólido precedente, este es del tipo $RH_3Cu \cdot 2H_2O$, el equilibrio a considerar cuando se encuentra en contacto con la fase acuosa será por tanto:



aún cuando el equilibrio se hallará netamente desplazado hacia la izquierda.

La expresión del producto iónico viene dado por:

$$S_{RH_3Cu} = [RH_3^+][Cu^{2+}] = N \cdot N = N^2$$

La conductividad que presenta una disolución saturada de complejo (que puede ser determinada experimentalmente) puede ser expresada en función de las conductividades iónicas de las especies que aparecen en la disociación. - Como las concentraciones son muy bajas se puede admitir, en primera aproximación que la conductividad equivalente (Λ_e) y la conductividad equivalente a dilución infinita (Λ_e^0) son iguales:

$$\Lambda_e = \Lambda_e^0 = \frac{X \cdot 10^3}{N} = \lambda_{RH_3^+} + \lambda_{Cu^{2+}}^0 \quad (2)$$

Λ_e Conductividad Equivalente.

Λ_e^0 Conductividad Equivalente Dilución Infinita.

X Conductividad Específica.

N Normalidad

$$\lambda_{Cu^{2+}}^0 = 57 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Eq^{-1} (20^\circ C)$$

En la anterior expresión (2) X es determinable experimentalmente, $\lambda_{Cu^{2+}}^0$ es conocido ($57 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Eq^{-1}$ a $25^\circ C$). Podemos despejar N y sustituirla en la expresión del producto iónico (2), pero previamente hemos de conocer $\lambda_{RH_3^+}^0$, cuyo cálculo realizamos a continuación.

CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD IONICA DE RH_3

Para un electrolito en disolución la conductividad - equivalente es:

$$\Lambda_e = \frac{X \cdot 10^3}{N} \quad (3)$$

X = Conductividad específica.

N = Normalidad.

Λ_e = Conductividad Equivalente.

Tambien se puede expresar en función de las conducti- vidades iónicas de las especies presentes en la disolución que en nuestro caso será, partiendo de la sal disódica:

$$\Lambda_e = \frac{X \cdot 10^3}{N} = 2 \lambda_{\text{Na}^+}^e + \lambda_{\text{RH}_3}^e$$

La conductividad específica X puede medirse. La con- ductividad equivalente es calculable teniendo en cuenta - la ley de dilución de Ostwald, cuya expresión matemática a 25 °C es:

$$\Lambda_e = \Lambda_e^0 + A\sqrt{C} \quad (4)$$

Λ_e = Conductividad equivalente experimental.

Λ_e^0 = Conductividad equivalente a dilución infinita.

A = Constante de proporcionalidad.

C = Concentración de la disolución.

Por otra parte la conductividad equivalente a dilu- ción infinita vale:

$$\Lambda_e^0 = 2 \Lambda_{Na^+}^0 + \Lambda_{RH_3}^0 \quad (3)$$

$$\Lambda_{Na^+}^0 = 50,9 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Eq}^{-1} \text{ a } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Lambda_{RH_3}^0 = \text{Conductividad equivalente iónica a dilución}$$

Vemos que es inmediato el cálculo de $\Lambda_{RH_3}^0$.

Parte Experimental

Aparatos Utilizados

- Conductímetro PHILIPS mod. PW 9501/01 provisto de compensador de célula.
- Célula de conductividad PHILIPS PW 9510.
- Termostato BECKMAN mod. COLORA.
- Agitador magnético.

Método Operatorio

Preparáramos una serie de matraces de 25 ml. conteniendo cantidades crecientes de la sal disódica de la antra--purpurincomplexona en disolución acuosa. Medimos a 25 °C la conductividad equivalente en cada caso. Representando la conductividad equivalente en función de la raíz cuadrada de la concentración, ecuación (4), obtenemos una línea recta que se puede extrapolar a concentración cero dándonos el valor de $\Lambda_e^0 = 196 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Eq}^{-1}$.

Con ese valor de Λ_e^0 y sabiendo que $\Lambda_{Na^+}^0$ vale a -20°C 50,9 aplicamos la ecuación (3), obtenemos $\Lambda_{RH_3^=}^0$, que resultó ser $94,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Eq}^{-1}$.

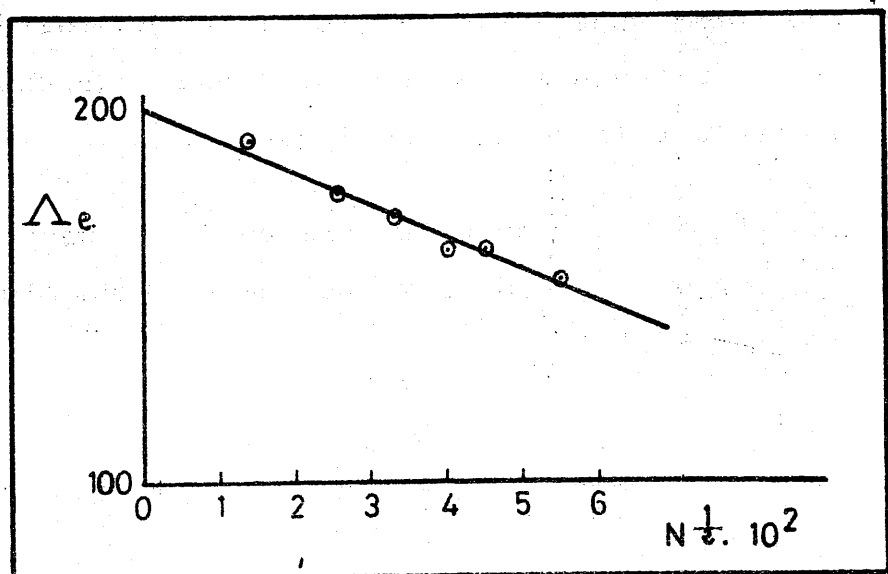
Los datos obtenidos se expresan en la tabla nº 48 y gráfica nº 63 .

TABLA Nº 48

Conductividad equivalente iónica de $RH_3^=$ de dilución infinita.

Nº	$N \cdot 10^3$	$N^{1/2} \cdot 10^2$	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^6$	Λ_e
1	0,182	1,35	34,5	189,3
2	0,625	2,50	111	177,6
3	1,056	3,25	182	172,3
4	1,6	4	260	162,5
5	2,025	4,50	330	163
6	3,025	5,50	473	156

GRAFICA Nº 63



Cálculo del producto iónico del complejo.

Para determinar el producto iónico, preparamos una serie de diez matraces de 25 ml. conteniendo todos ellos un exceso del complejo antrapurpurincomplexona-Cu(II) sin disolver. Se mantuvieron a 20°C durante seis horas, tiempo suficiente para que se alcance la saturación del sistema. A continuación se realizaron las medidas de conductividad, sustituyéndose los valores obtenidos en la expresión (2). En la siguiente tabla nº 49 se resumen los datos obtenidos:

TABLA Nº 49

matraz. nº	X. $\frac{-1}{\text{cm}} \cdot 10^6$	N. 10^5	N ² . 10^9
1	7,3	4,83	2,33
2	7,3	4,83	2,33
3	7,4	4,89	2,39
4	7,3	4,83	2,33
5	7,4	4,89	2,39
6	7,3	4,83	2,33
7	7,4	4,89	2,39
8	7,3	4,83	2,33
9	7,3	4,83	2,33
10	7,4	4,89	2,39

De la anterior tabla nº 49 se deduce los siguientes valores:

$$\text{Varianza: } V = \frac{(\sum x - \bar{X})^2}{n - 1} = 9,6 \cdot 10^{-22}$$

$$\text{Desviación Típica: } \sigma = \sqrt{V} = \pm 3 \cdot 10^{-11}$$

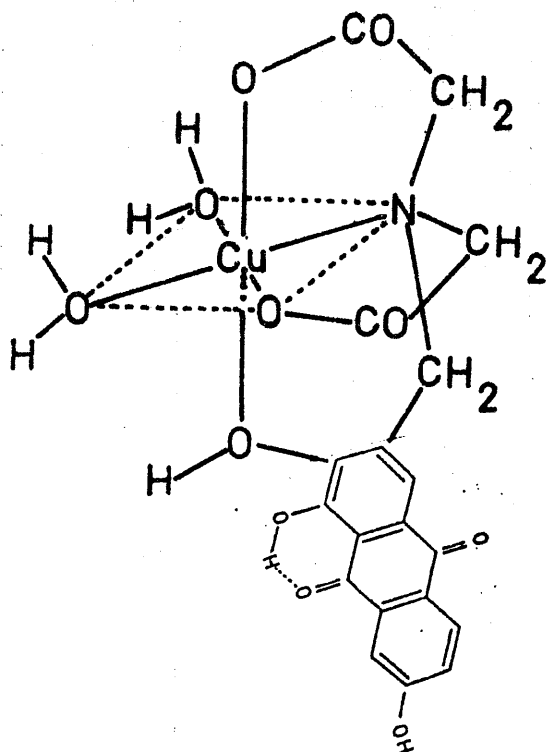
$$\text{Desviación Media: } \sigma_m = \frac{V}{n} = 10^{-11}$$

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer dá por $P = 0,05$ y $N = 9$ un valor de $t = 2,262$, resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tienen el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendidas entre $\bar{X} \pm \sigma \cdot t$ es decir entre $2,28 \cdot 10^{-9}$ y $2,42 \cdot 10^{-9}$. Así mismo el valor medio tiene el 95 % de probabilidad de encontrarse comprendido entre $\bar{X} \pm \sigma_m \cdot t$ es decir, entre $2,32 \cdot 10^{-9}$ y $2,38 \cdot 10^{-9}$.

El error relativo cometido sobre el valor medio resulta ser:

$$E_r = \frac{100 \cdot \sigma_m \cdot t}{\bar{X}} = 2,9 \%$$

A lo vista de los datos anteriores, cabe asignar al complejo sólido aislado la estructura siguiente, en la que el Cu(II) se coordina octaédricamente con una molécula de ligando que actúa como tetradentado completando dos moléculas de agua las restantes posiciones de coordinación.



Estructura que responde a la fórmula bruta calculada ($\text{RCu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El análisis térmico nos indica, entre otros datos, la existencia de dos moléculas de agua estructural (130°C). Las medidas de conductividad realizadas en DMF, indican que no es electrolito como cabía esperar a la vista de la estructura anterior. El único dato que aporta el espectro infrarrojo es la participación de los grupos carboxilato en el enlace, ya que las bandas correspondientes sufren desplazamiento por complejación.

La estructura propuesta está en buena concordancia con la sugerida por F.H. Cox (48) para el complejo alizarincomplexona-Ce(III).

Estudio espectrofotométrico de los complejos solubles -
antrapurpurincomplexona.-

Como anteriormente dijimos, si el pH del medio operatorio es superior a 4 no aparece un precipitado, sino un compuesto soluble de color anaranjado.

A continuación resumimos la tarea realizada con el objetivo de conocer la naturaleza del compuesto formado en estas condiciones y las posibles aplicaciones analíticas de esta reacción.

Disoluciones Empleadas.

- Disolución de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M -. Preparada por pesada de la cantidad necesaria de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck y - contrastada posteriormente por electro-deposición, según la técnica habitual (29), resultando ser su concentración 0,1037 M.

- Disolución de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3}$ M-. Preparada por pesada directa, siguiendo el método operatorio expuesto en el capítulo (4).

Otras Disoluciones Empleadas

Acido Clorhídrico 0,02 N, 0,2N, 2N.

Hidróxido sódico 0,02 N, 0,2N, 2N.

Disolución reguladora AcH-AcNa de pH = 4,6.

Aparatos empleados.

Los mismos que en el anterior estudio espectrofotométrico.

Espectros de absorción del complejo antrapurpurincom-
plexona - Cu(II) en función del pH.-

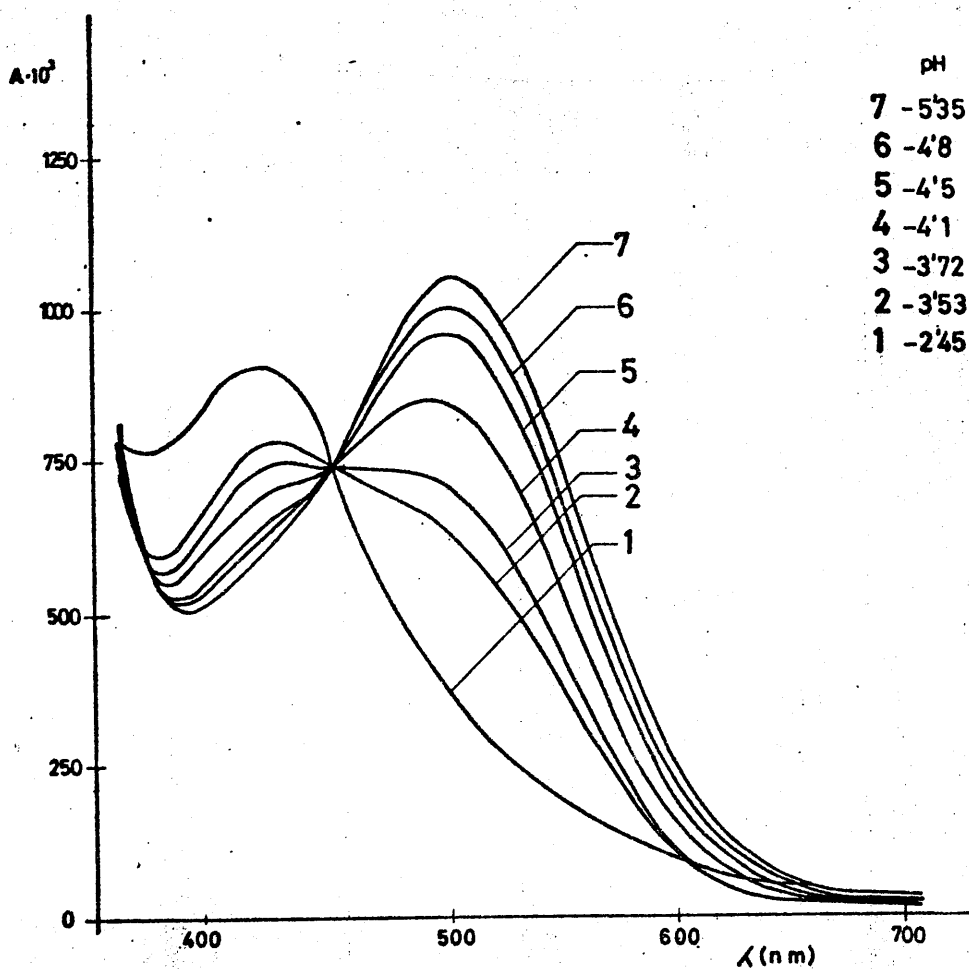
Para el establecimiento de los espectros de absorción en función del pH del citado complejo, preparamos dos disoluciones idénticas (una para la zona ácida y otra para la básica) que en un volumen final de 250 ml. contenían 0,5 c.c. de disolución de Cu(II) 0,1M , 10 c.c. de reactivo disolución de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3}$ M y agua desionizada hasta el enrase,

Se introdujo la disolución en una celda termostata- da a 25°C y mediante una bomba peristáltica, se hizo lle- gar a una cubeta de flujo continuo situada en el espectro- fotómetro.

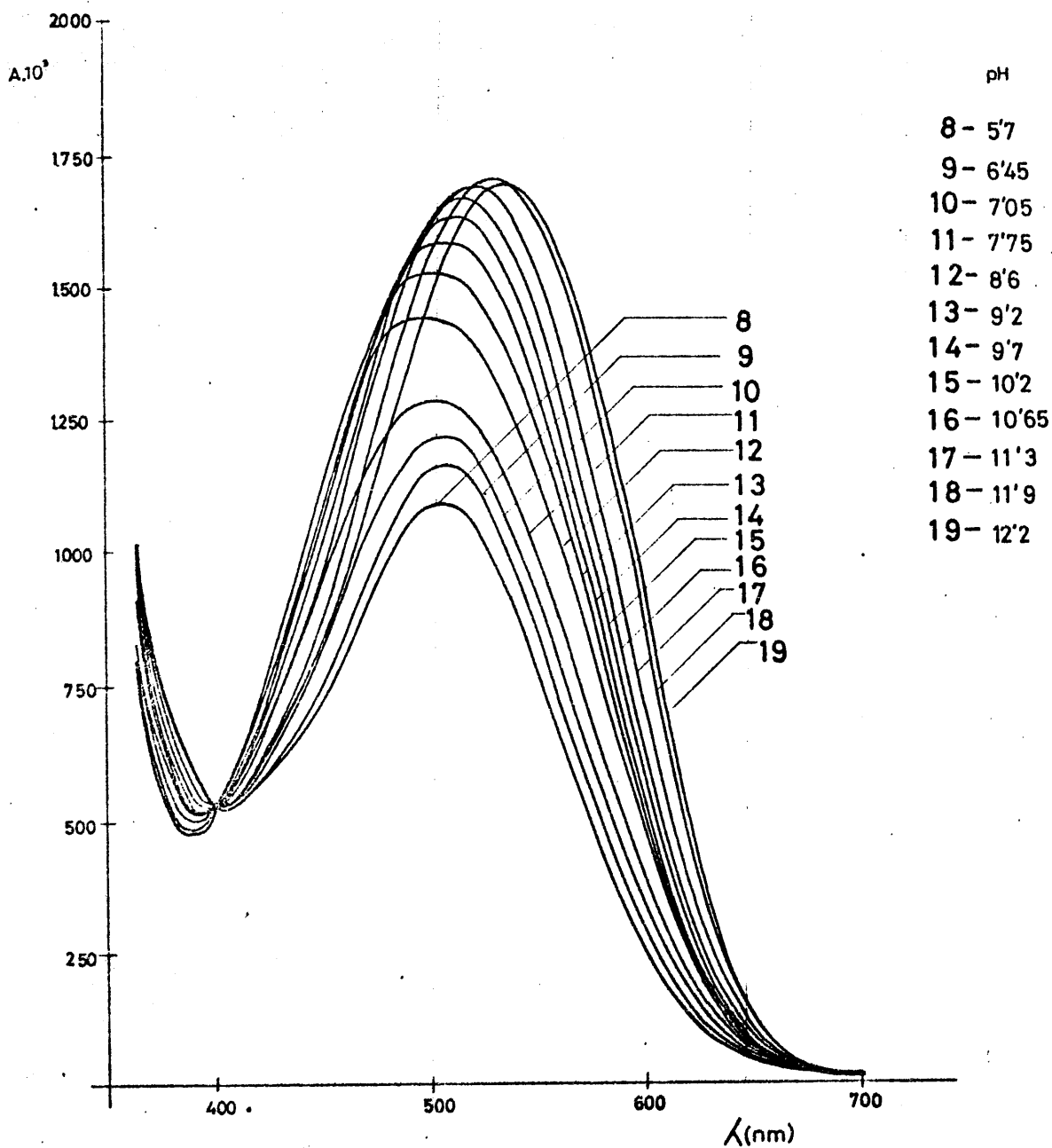
La variación del pH se conseguía mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl o NaOH de concentración -- conveniente. Una vez conseguido el pH deseado se registró el espectro correspondiente en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 700 nm.

Los resultados obtenidos se han representado en las siguientes gráficas nº 64 y 65.

GRAFICA Nº 64



Espectros de Absorción del complejo entrapurpurincomplexona-Cu(II) en función del pH.

GRAFICA Nº 65

Espectros de Absorción del complejo antrapurpurin-complexona-Cu(II) en función del pH.

En la tabla nº 50, se recoge para mayor claridad, - los valores de las longitudes de onda a las que se observa máximos y mínimos de absorción y puntos isobésticos - en los espectros anteriores.

TABLA Nº 50

	<u>max</u>	<u>min</u>	<u>isob.</u>	<u>pH existen.</u>
Complejo I	420	375	455	< 3,72
ComplejoII	505	390-395	400	4,1-9,2
ComplejoIII	535-540	390		> 12

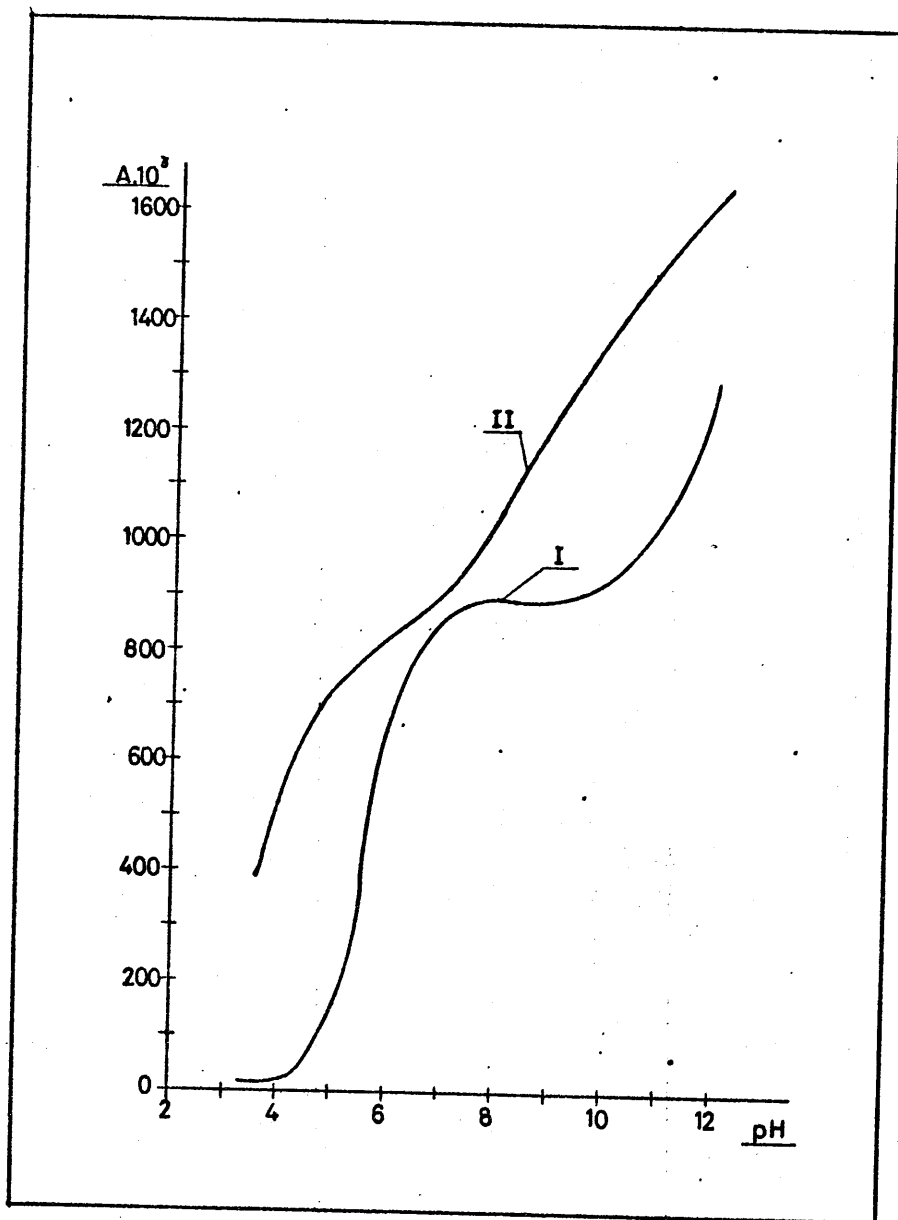
El estudio de las anteriores gráficas, o el de la - tabla en que se han reunido los datos esenciales de aque- llas, permite apreciar la existencia de tres espectros - bien definidos en todo el intervalo de pH. El primero de ellos (Complejo I) sólo se observa a pH inferior a 3,72, presenta un máximo de absorción a una longitud de onda - de 420 nm. A pH 3,72 se insinúa y a pH 4,1 ya perfecta- mente se observa la aparición de un máximo a 505 nm coin- cidiendo con el cambio de color de la disolución de ama- rillo-naranja a rojo (Complejo II). Presenta asimismo un mínimo a 390-395 nm. Y su equilibrio con la forma ante- rior se pone de manifiesto mediante la existencia de un punto isobéstico a 455 nm.

A partir de pH 9,2 se observa un desplazamiento del máximo a 505 nm hacia longitudes de onda mayores, es de- cir se produce en esta zona de pH un efecto batocrómico, estabilizandose a partir de pH = 12,15 en 535-540 nm (Com- plejo III). Presenta así mismo esta forma un mínimo a 390 nm y su equilibrio con la forma anterior se pone de mani-

fiesto por la existencia de un punto isobéptico a 400nm.

A continuación representamos las absorbancias del complejo y del reactivo, de los respectivos espectros, en función del pH a 505 y 550 nm de longitud de onda gráfica nº 66 y 67.

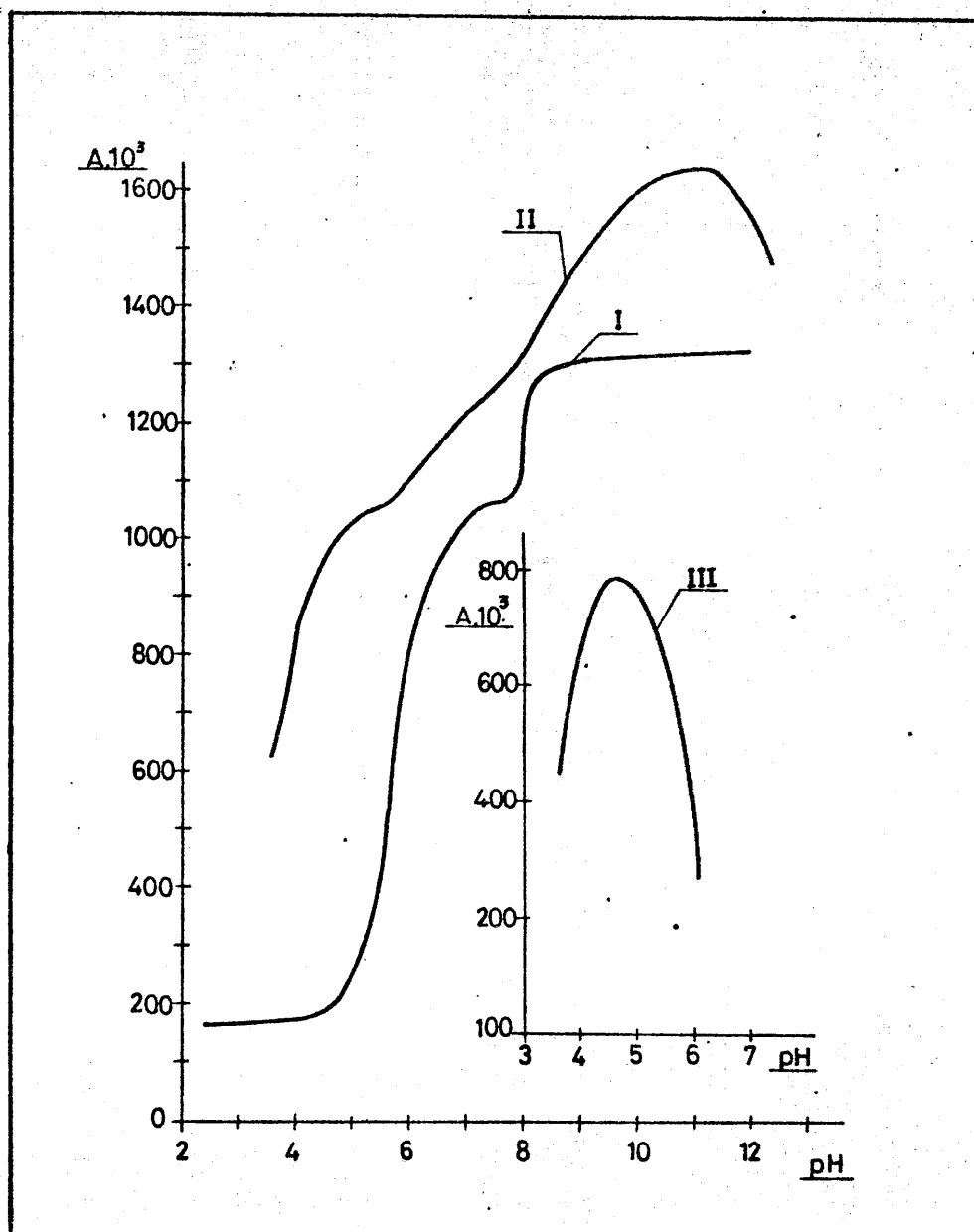
GRAFICA Nº 66



1 - Reactivo.

2 - Complejo.

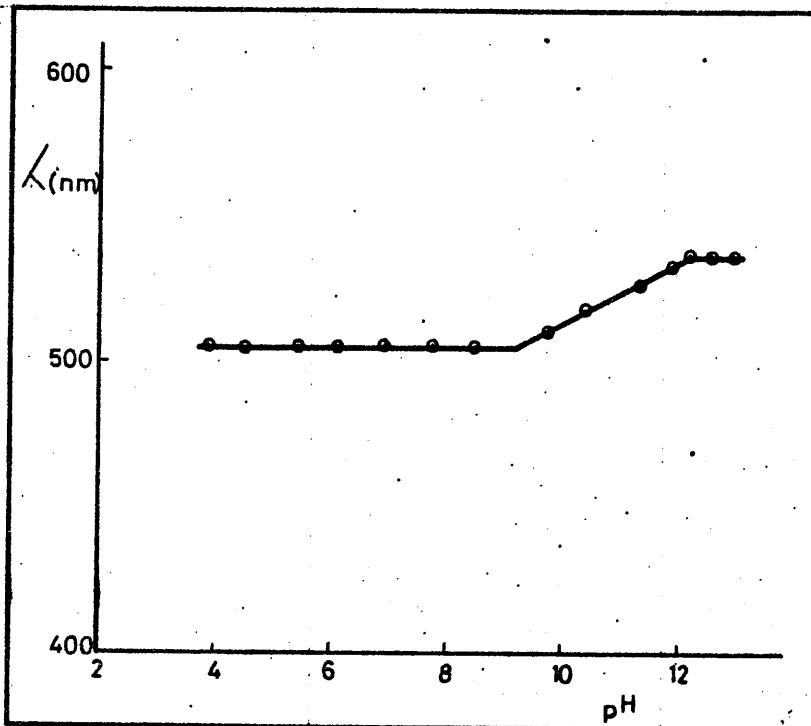
GRAFICA Nº 67



- 1 - Reactivo.
- 2 - Complejo.
- 3 - Espectro Diferencia.

La existencia de estos tres complejos en zonas de pH diferenciadas para cada una de ellas, puede apreciarse a caso con mayor claridad en las gráficas A-pH (gráficas N^o 66 y 67) o en la siguiente λ -pH (gráfica n^o 68).

GRAFICA N^o 68



Con el estudio que se resumen en las páginas precedentes hemos llegado a conocer la naturaleza del complejo sólido antrapurpurincomplexona-Cu(II). Por otra parte los datos que nos aporta el presente estudio de los complejos solubles permite sospechar la existencia de otros tres complejos Cu(II) - antrapurpurincomplexona solubles. Ante la necesidad de seleccionar parte del tema por razones obvias, hemos decidido estudiar ahora el complejo -- que se forma en disoluciones de pH comprendido entre 4 y

6 dejando para una ocasión ulterior el completar este estudio con los que formados medios más básicos.

Estudio Espectrofotométrico del Complejo Antrapurpurin--
complexona-Cu(II) a pH 4,6.-

Tras diversas experiencias orientativas hemos seleccionado para su estudio el complejo cuyo máximo se dá a pH = 4,6.

Ante la necesidad de tamponar el medio a pH = 4,60 elegimos para sucesivas experiencias el tampon de pH = 4,60 AcH-AcNa, una vez comprobado que este no modifica la absorbancia del complejo y del reactivo respecto a los espectros obtenidos por simple adición de ClH a la disolución.

Establecimos entonces el espectro del complejo y del reactivo, así como el espectro diferencia de ambos, como se indica a continuación.

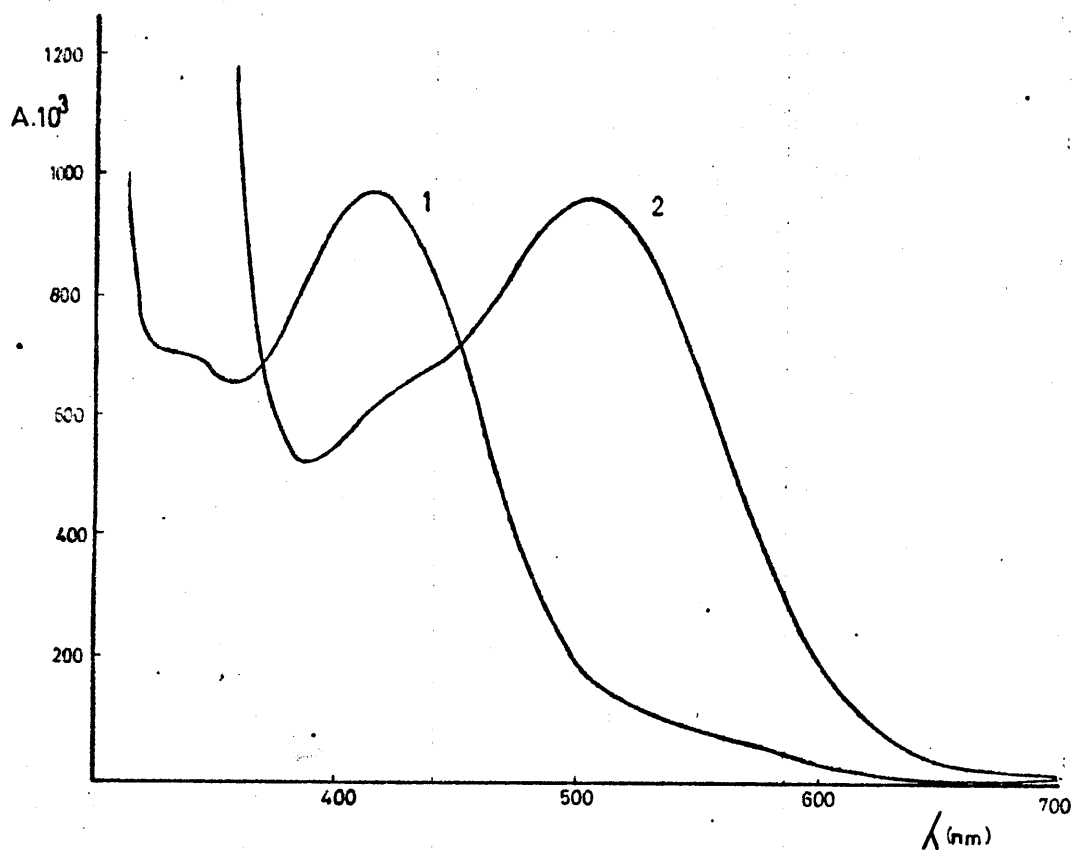
Se prepararon dos disoluciones una de complejo y otra de reactivo. La disolución del complejo contenía en un volúmen final de 25 ml., 5 c.c. de disolución de Cu(II) 10^{-3} M, 5 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 5 c.c. de disolución reguladora AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada hasta el enrase.

La disolución de reactivo contenía 5 c.c. de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 5 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volúmen final de 25 ml.

A continuación se registraron los espectros de ambas disoluciones, frente a un blanco que contenía agua desionizada y tampón en la misma proporción que las disolu-

ciones de complejo y reactivo, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350-700 nm. (gráfica nº 69).

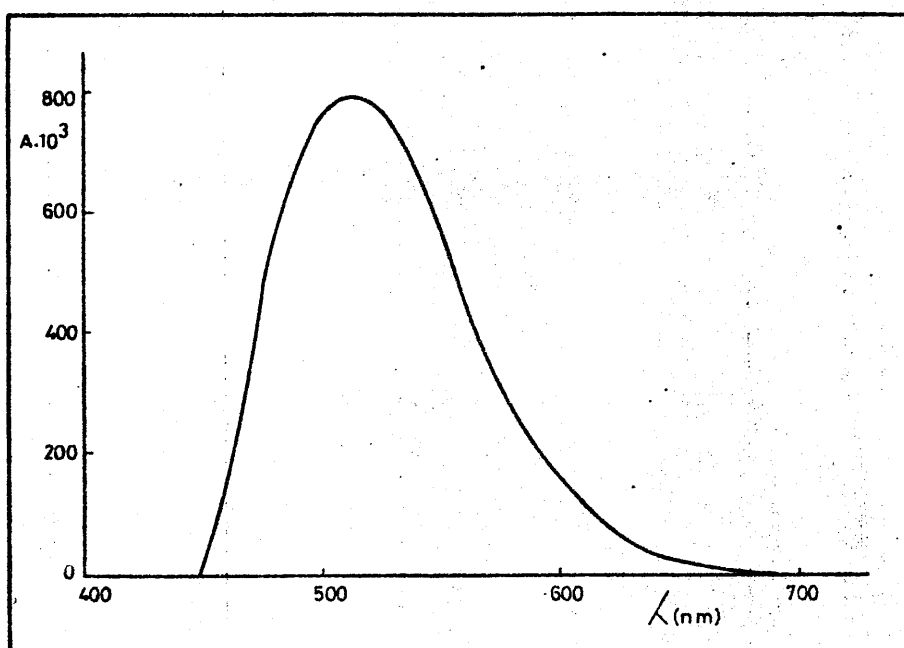
GRAFICA Nº 69



- 1 - Espectro de la antrapurpurincomplexona a pH=4,6.
- 2 - Espectro del complejo antrapurpurincomplexona-Cu(II) a pH=4,6.

El espectro diferencia se obtuvo registrando el espectro de la disolución de complejo frente a la disolución de reactivo, en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 700 y 450 nm., pues a longitudes de onda inferiores absorbe más el reactivo que el complejo. Los resultados obtenidos los expresamos en la siguiente gráfica nº 70.

GRAFICA Nº 70



De la observación del espectro diferencia entre complejo y reactivo (Gráfica nº70), se deduce que la longitud de onda donde la diferencia de absorbancias entre ambos es máxima es a 515 nm, si bien existe un intervalo -- (de 505 a 525 nm) en el que las medidas resultarían prácticamente idénticas.

Estabilidad

Para establecerla se preparó una disolución de complejo que en un volúmen final de 50 ml. contenía 5 ml. de disolución 10^{-3} M de antrapurpurincomplexona, 5 c.c. de disolución de Cu(II) 10^{-3} M, 10 c.c. de disolución -- tampón AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de absorbancia se realizaron a 510 nm. de longitud de onda frente a una disolución de blanco - compuesta por 5 cc. de reactivo 10^{-3} M, 10 cc. de disolución tampón y agua desionizada hasta un volúmen final - de 50ml, una vez comprobado que esta disolución de reactivo era estable (capítulo 5). Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 51 .

TABLA Nº 51

<u>t</u> horas	<u>A</u> 510 10^3
0	514
0,25	510
0,50	512
0,75	510
1	510
1,25	512
1,50	511
2	510
2,5	510
3	515
3,5	515
4	516

TABLA N°51

(Continuación)

<u>t</u> <u>horas</u>	<u>A</u> <u>510</u> 10 ³
5	514
6	515
10	515
15	510
24	515

De la observación de la anterior tabla n° 51 se deduce que el complejo se forma instantaneamente al mez--clar los reactivos y permanece estable al menos durante 24 horas, por lo que no es preciso esperar ningún tiempo antes de realizar las medidas espectrofotométricas.

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO ANTRAPURPURINCOMPLEXONACu(II).-

Se ha establecido por los métodos de Yoe y Jones, Job y de Harvey y Manning.

Método de Yoe y Jones

Las experiencias realizadas han sido las siguientes:

1º.- Concentración de reactivo constante.

Se preparó una serie de matraces conteniendo en todos ellos 3 c.c. de reactivo $10^{-3}M$, cantidades crecientes de disolución de Cu(II) $10^{-2}M$, 5 c.c. de tampón AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 510, 525 y 550 nm frente a una disolución de blanco compuesta por 3 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona $10^{-3}M$, 5 c.c. de tampón AcH-AcNa y agua desionizada hasta un volúmen final de 25 ml.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 52 y gráfica Nº 71 .

2º.- Concentración de Cu(II) constante.

Se preparó otra serie de matraces de 25 ml. que contenían volúmenes crecientes de reactivo $10^{-3}M$, 0,3 c.c. de disolución de Cu(II) $10^{-3}M$, 5 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada -

hasta el enrase.

Las medidas se realizaron en las mismas longitudes de onda anteriormente citadas, frente a la correspondiente disolución de blanco compuesta por reactivo y tampón en las mismas concentraciones que en la respectiva disolución de complejo.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla nº 53 y se representan en la gráfica nº 72.

TABLA Nº52

Método de Yoe y Jones.

Experiencia a reactivo = cte,

V(ml)Cu(II)	$A_{510} 10^3$	$A_{525} 10^3$	$A_{550} 10^3$
0,05	100	80	50
0,1	206	176	108
0,15	315	255	150
0,20	405	343	204
0,30	509	432	267
0,35	515	455	290
0,40	534	468	300
0,50	540	485	330
0,60	545	500	350
0,70	550	503	360
0,80	540	505	365
0,90	540	510	360
1,20	540	515	365

GRAFICA Nº 71

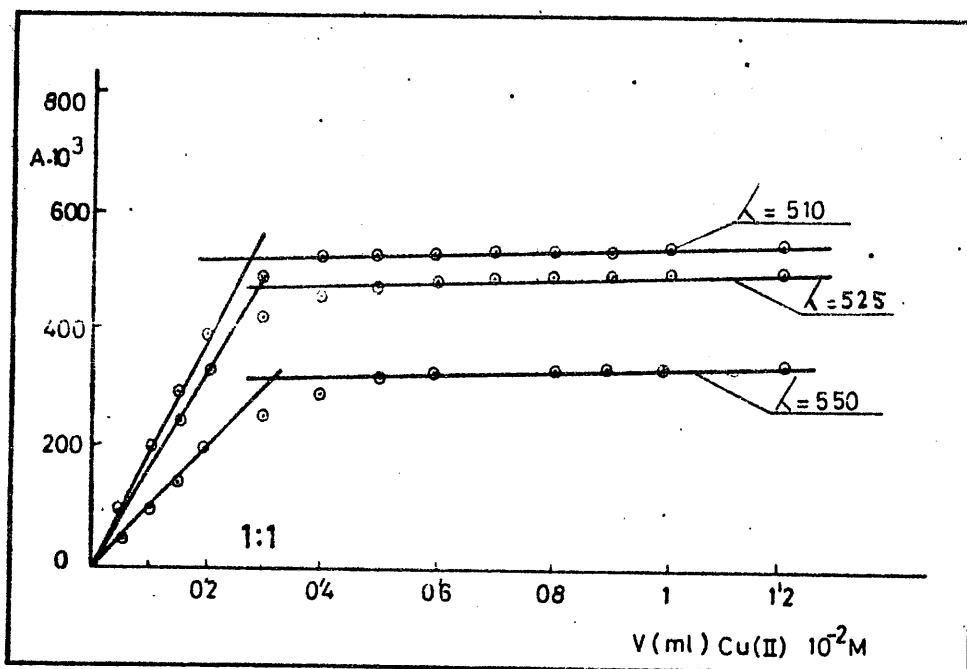
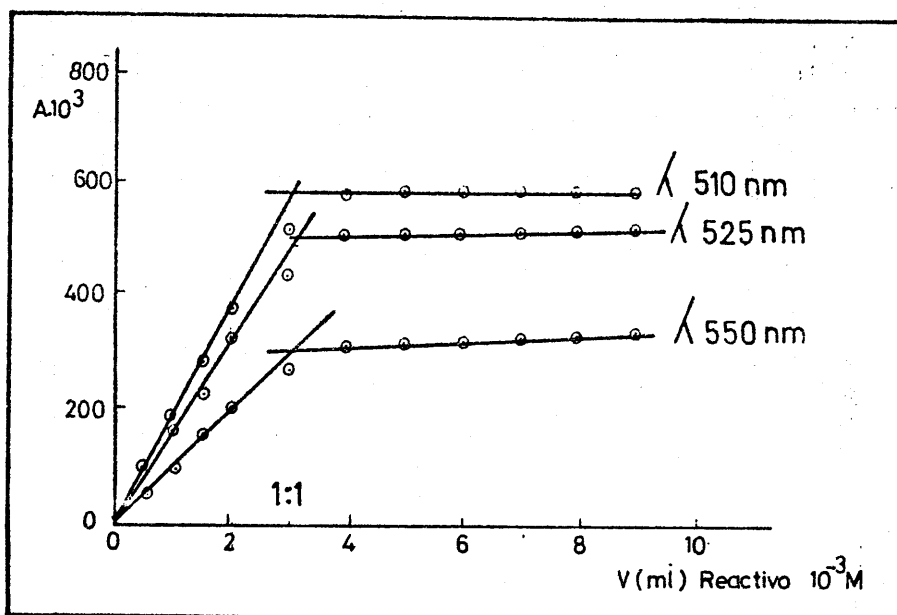


TABLA Nº 53

Método de Yoe y Jones

Experiencia a $[\text{Cu(II)}] = \text{cte.}$

$V(\text{ml})$ reactivo	$A_{510} 10^3$	$A_{525} 10^3$	$A_{550} 10^3$
0,5	100	85	55
1	190	165	105
1,5	282	245	157
2	374	321	203
3	510	437	270
3,5	576	490	297
4	585	500	306
5	588	507	317
6	586	510	320
7	585	514	326
8	580	511	325
9	575	510	326
12	580	514	326

GRAFICA N°72

De la observación de las anteriores gráficas n° 71 y 72 se deduce que por el método de Yoe y Jones sólo se detecta la presencia de un complejo de estequiometría 1:1 (reactivo:cación).

Método de Job

Para su realización práctica se preparó una serie de disoluciones cuya suma de concentraciones de reactivo y catión era constante e igual a $4 \cdot 10^{-4} M$, de la siguiente manera: en matraces aforados de 25 ml se introdujeron cantidades crecientes de disolución de antrapurpurin complexona $10^{-3} M$, y decrecientes de disolución Cu(II) $10^{-2} M$ (de 0,9 a 0,1 ml.), de tal forma que la suma de ambas concentraciones se mantenía constante e igual a $4 \cdot 10^{-4} M$, 5 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de pH= 4,6

y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas se efectuaron a 510, 420 y 550 nm. de longitudes de onda frente a la disolución de blanco correspondiente constituida por reactivo y tampón en las mismas concentraciones que en la respectiva disolución de complejo.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla nº 54.

TABLA Nº 54

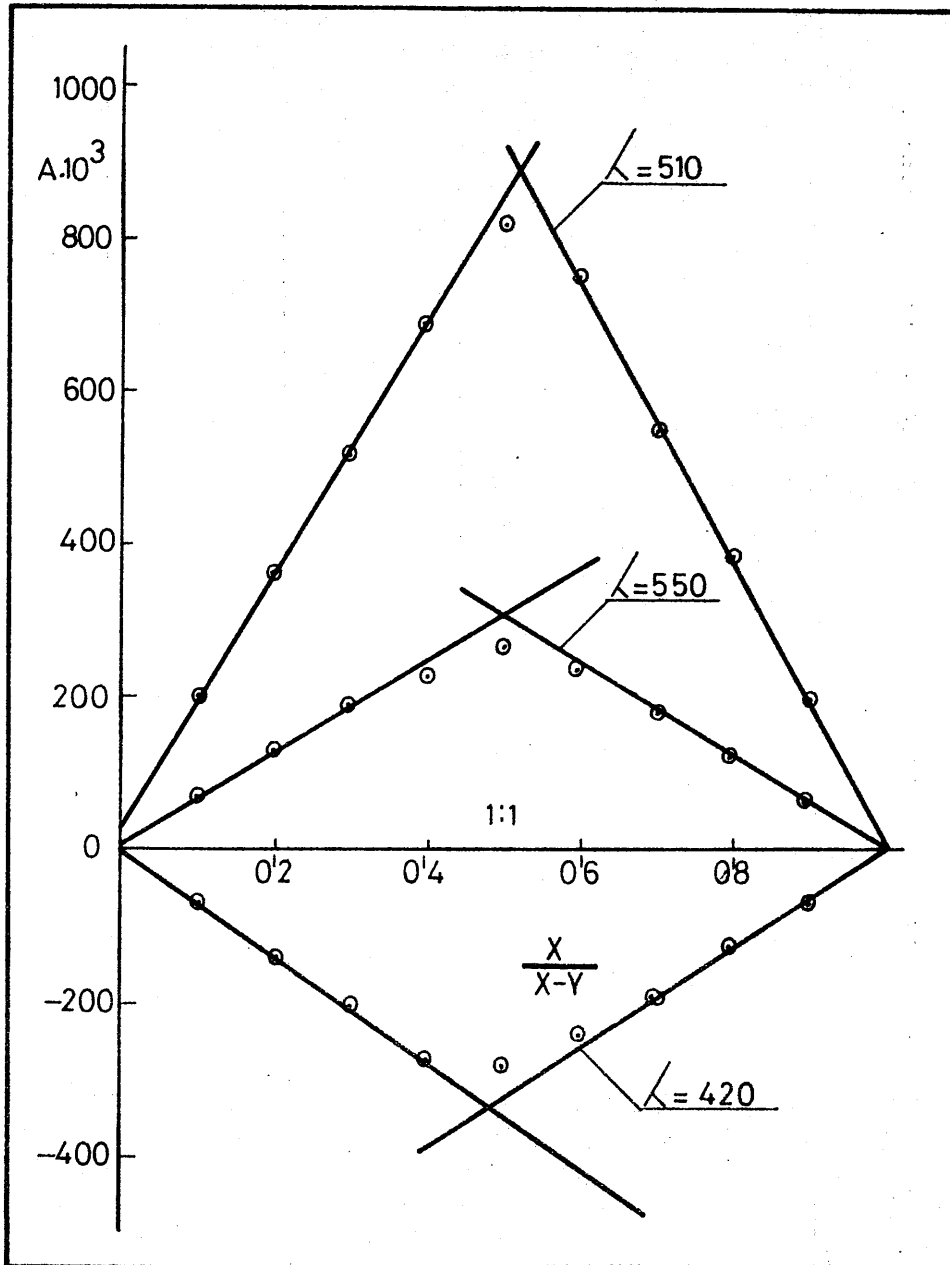
Método de Job.

V(ml) reactivo $10^{-3}M$	V(ml) Cu(II) $10^{-3}M$	$A_{420} 10^3$	$A_{510} 10^3$	$A_{550} 10^3$	$\frac{x}{x+y}$
1	0,9	-68	203	69	0,1
2	0,8	-141	365	138	0,2
3	0,7	-195	517	195	0,3
4	0,6	-275	687	230	0,4
5	0,5	-263	825	264	0,5
6	0,4	-240	750	226	0,6
7	0,3	-191	575	186	0,7
8	0,2	-128	395	125	0,8
9	0,1	-60	200	70	0,9

En la siguiente gráfica nº 73 se respresenta las absorbancias de las disoluciones frente al cociente $\frac{x}{x+y}$ siendo x la concentración molar de reactivo e y la de Cu(II).

Claramente se observa la existencia de un sólo complejo de estequiometría 1:1.

GRAFICA Nº 73



Método de JOB.

Método de Harvey y Manning

Para obtener los datos necesarios para la aplicación de este método, se prepararon dos series de seis y cinco matraces aforados de 25 ml. respectivamente, manteniendo en la primera un exceso de reactivo constante y en la segunda un exceso de catión, de la siguiente forma:

En la primera serie, todos los matraces contenían 6 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona $10^{-3}M$, volúmenes crecientes (de 0,1 a 0,6 c.c.) de disolución de $Cs(II)$ $10^{-2}M$, 5 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de $pH = 4,6$ y agua desionizada hasta un volumen de 25 ml.

En la segunda serie se introdujeron en los matraces 0,6 c.c. de disolución de $Cu(II)$ $10^{-2}M$, volúmenes crecientes de disolución de antrapurpurincomplexona $10^{-3}M$, 5 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de $pH = 4,6$ y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 510, 525 y 550 nm de longitud de onda frente a la disolución de blanco correspondiente compuesta sólo por reactivo y catión como en casos anteriores.

Los resultados obtenidos se expresan a continuación en la tabla nº 55 y 56.

TABLA Nº 55

Método de Harvey y Manning.

Experiencia a [reactivo] = cte,

V(ml) Cu(II)	$A_{510} 10^3$	$A_{525} 10^3$	$A_{550} 10^3$
0,1	214	185	124
0,2	405	358	227
0,3	600	522	327
0,4	794	690	430
0,5	938	810	503
0,6	1000	880	570

TABLA Nº 56

Método de Harvey y Manning.

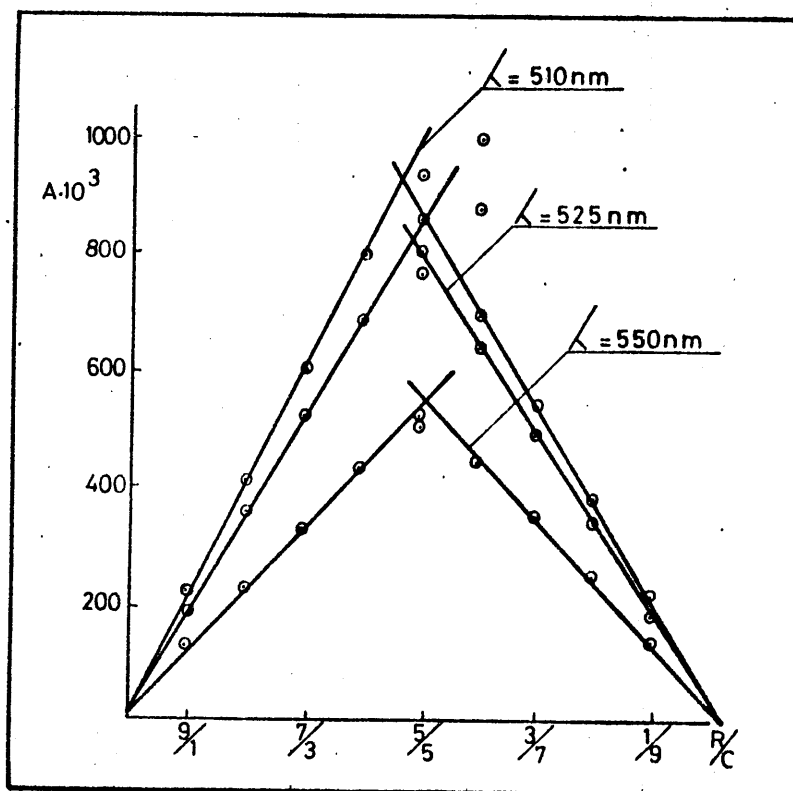
Experiencia a [Cu(II)] = cte.

V(ml) reactivo	$A_{510} 10^3$	$A_{525} 10^3$	$A_{550} 10^3$
1	217	195	136
2	385	352	250
3	540	498	352
4	699	638	445
5	856	772	520

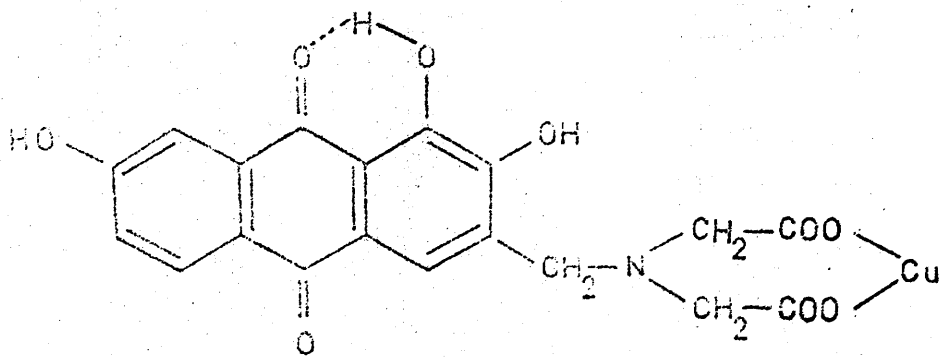
En la siguiente gráfica nº74 se representan las --
absorbancias de las disoluciones frente a la razón mo--
lar reactivo:cación correspondiente . Podemos observar
que ambas rectas se cortan en el punto correspondiente a

una estequiometría 1:1.

GRAFICA Nº 74



Espectrofotometricamente sólo se detecta, por los métodos aplicados, en el medio operatorio elegido, la existencia de un solo complejo de estequiometría 1:1, al cual cabría asignarle la estructura:



que en principio estaría de acuerdo con la propuesta por F. Burriel y A. Cabrera (39) y por M.A. Leonard (40) para complejos de compuestos similares.

No poseemos ninguna evidencia experimental o bibliográfica acerca de la participación del grupo hidroxilo en posición 2, en la formación del quelato, como hemos sugerido en el complejo sólido, aunque no descartamos tal posibilidad. En este caso hasta $\text{pH} = 9,2$ sólo existiría un complejo de estequiometría 1:1, el cual precipita a partir de $\text{pH} = 4,1$. Esto implicaría que las especies que hemos denominado complejo I y complejo II (Tabla nº 50) fuesen las mismas. La razón de la precipitación cabría atribuirle a la protonación de éste complejo soluble al descender el pH .

Determinación espectrofotométrica de Cu(II) mediante antra purpurincomplexona a pH = 4,60.-

En el estudio precedente hemos demostrado que, como en el caso del Co(II), la antrapurpurincomplexona forma con el Cu(II) un complejo de estequiometría 1:1 espectro fotométricamente detectable, cuya máxima diferencia de absorbancia con el reactivo tiene lugar a un pH = 4,60 y a una longitud de onda de 515 nm.

Ante la posibilidad de establecer un nuevo método de determinación de Cu(II), realizamos las siguientes experiencias.

Influencia del exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo.-

Para determinar la influencia que tiene el exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo, realizamos la siguiente experiencia: Se prepararon 12 matraces de 25 ml. que contenían todos ellos 0,5 c.c. de disolución de Cu(II) 10^{-2} M, 2 c.c. de disolución tampón AcH--AcNa de pH = 4,60, volúmenes crecientes de disolución de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3}$ M y agua desionizada hasta el enrase.

El orden de adición fué el especificado anteriormente, es decir catión, disolución tampón y reactivo, pues comprobamos que si se adicionaba el reactivo sobre el catión o viceversa y despues se establecía el medio, aparecía un precipitado que no se redisolví al enrasar la disolución con agua desionizada.

A continuación se registraron los espectros de las disoluciones, frente a una disolución de blanco que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón que la correspondiente de complejo en un volumen final de 25 ml.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla nº 57 donde se expresan los valores de las absorbancias de cada disolución a una longitud de onda de 515 nm.

TABLA Nº 57

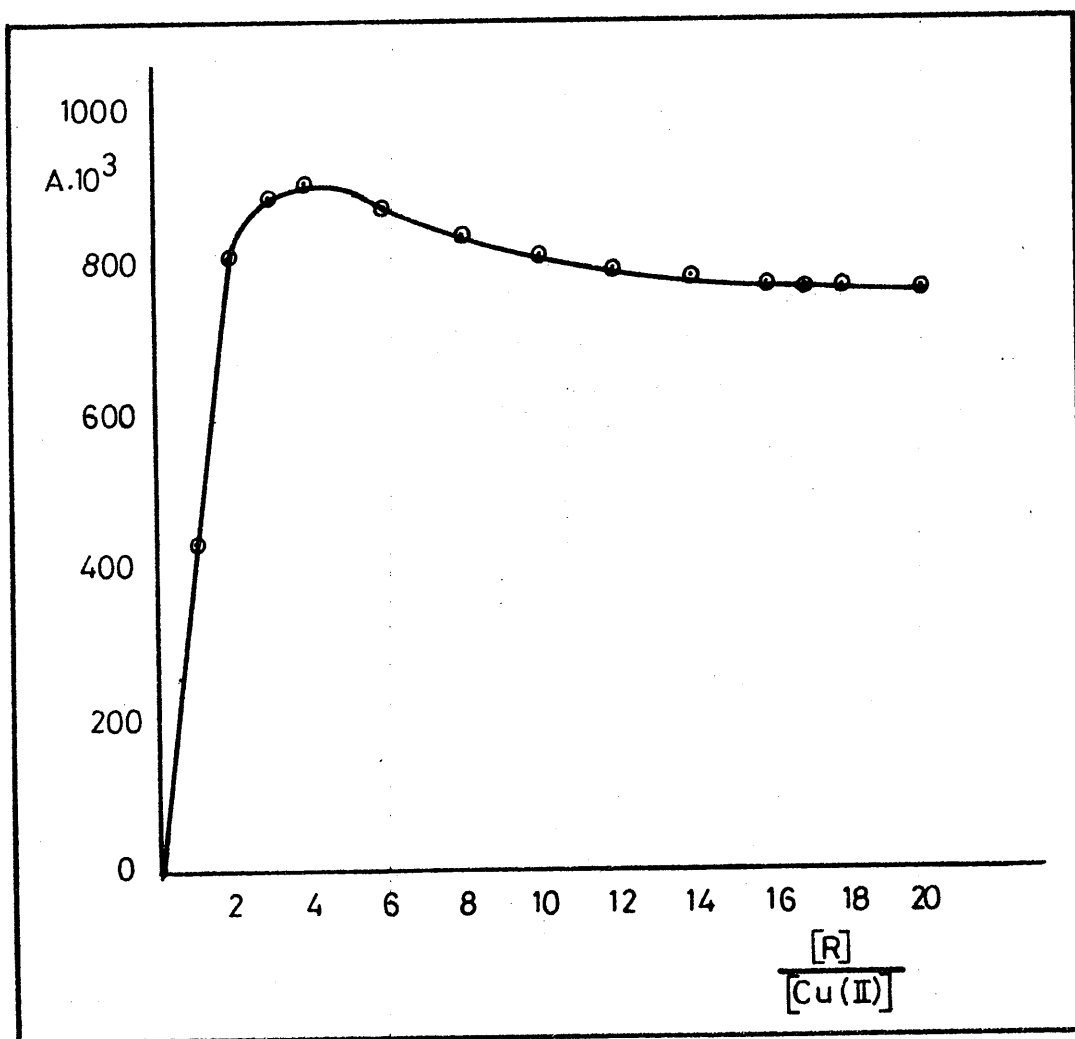
Influencia de la Concentración de reactivo.

$V(\text{ml})$ reactivo	reactivo/cación	$A_{515} 10^3$
0,5	1:1	425
1	2:1	800
1,5	3:1	880
2	4:1	900
3	6:1	860
4	8:1	830
5	10:1	800
6	12:1	780
7	14:1	770
8	16:1	760
9	18:1	750
10	20:1	750

En la siguiente gráfica nº 75 se representan las absorbancias de las disoluciones de complejo frente a la relación molar de reactivo:cación de cada una de ellas. En dicha gráfica se puede observar que la absorbancia es má-

xima para la relación molar 1:1 (reactivo:cación), a la que corresponde un volumen de reactivo de 2 c.c. de disolución $5 \cdot 10^{-3} M$, que será utilizado en posteriores experiencias, iniciándose para cantidades mayores de reactivo una inversión de la absorbancia.

GRAFICA Nº 75



Influencia del exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo.

Influencia del orden de adición de los reactivos

Para su estudio se prepararon cuatro series de cuatro matraces aforados de 25 ml que contenían volúmenes crecientes de (de 0,2 a 1,4 c.c.) de disolución de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3}$ M, 2 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada hasta el enrase. Las cuatro series eran pues idénticas en contenido, diferenciándose solamente en el orden de adición de los reactivos.

Se midió a continuación la absorbancia de cada disolución frente al blanco correspondiente a una longitud de onda de 515 nm.

En la siguiente tabla nº58 se expresan los resultados obtenidos.

TABLA Nº 58

Orden	Absorbancia			
	2ppm	5ppm	10ppm	14ppm
Catión + reactivo + tampón	140	p.p.	p.p.	p.p.
Reactivo + catión + tampón	145	p.p.	p.p.	p.p.
Reactivo + tampón + catión	150	430	700	970
Catión + Tampón + reactivo	140	420	710	980

De la observación de la anterior tabla nº58 se puede deducir que el orden en que se adicionan los reactivos influye para disoluciones con concentraciones de Cu(II) iguales o superiores a 5 ppm de manera que aparece un precipi-

tado cuando se agrega directamente el reactivo sobre el ca
tión y viceversa, el orden de adición en los demás casos -
es indiferente.

Ley de Lambert Beer

Se ha establecido para cuatro concentraciones de reacti
vo diferentes 1, 2, 3, y 4 c.c. de disolución de reactivo
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Para ello se prepararon cuatro series de matra
ces de 25 ml conteniendo todos ellos volúmenes crecientes
de disolución de Cu(II) de 250 ppm, 2 c.c. de disolución -
tampón AcH-AcNa de pH = 4,60 las cantidades de disolución
de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ anteriormente indicadas
y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de absorbancia se realizaron a una longitu
d de onda de 515 nm frente a un blanco de disolución corr
espondiente, preparado para cada serie.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente
tabla nº59 y gráfica nº 76.

TABLA N^o 59

Cumplimiento de la Ley de Lambert Beer.

Con 1 ml. reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$

ppm Cu(II)	$A_{515} 10^3$
2	110
4	250
6	390
8	550
10	660
12	800
14	935
16	1080
18	1180
20	1300
22	1340

Con 2 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$

ppm Cu(II)	$A_{515} 10^3$
2	140
4	280
6	420
8	560
10	700
12	840
14	980
16	1110
18	1240
20	1360
22	1430
24	1460

TABLA Nº 59

(Continuación)

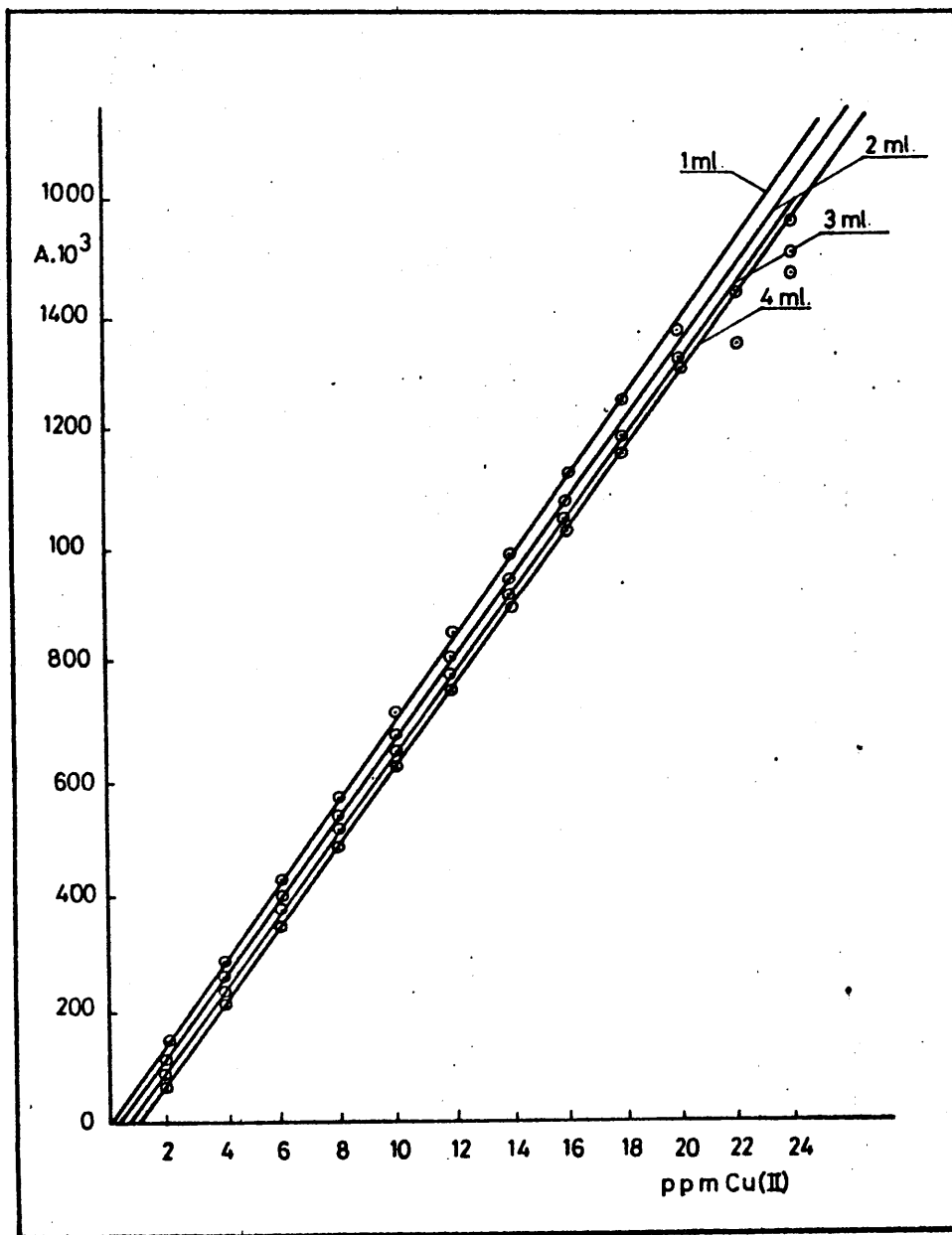
Con 3 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$

ppm Cu(II)	$A_{515} \cdot 10^3$
2	90
4	130
6	365
8	500
10	635
12	770
14	910
16	1040
18	1180
20	1320
22	1430
24	1500

Con 4 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$

ppm Cu(II)	$A_{515} \cdot 10^3$
2	70
4	200
6	335
8	465
10	605
12	740
14	880
16	1020
18	1150
20	1300
22	1425
24	1550

GRAFICA N° 76



De la observación de la anterior gráfica nº donde se representan las absorvancias de las disoluciones frente a la concentración de ión metálico, se puede deducir:

- Existe una inversión en la absorvancia para aquellas disoluciones con contenido en reactivo superior a 2 c.c. - de disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M. Confirmando los resultados obtenidos al realizar el estudio de la influencia de la concentración de reactivo.

- Existe un buen cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer para aquellas disoluciones que poseen 2 c.c. de reactivo y una concentración de Cu(II) igual o inferior a 20 ppm.

Método

Se introduce en un matraz aforado de 25 ml. el volumen de disolución de Cu(II) necesario para que su concentración esté comprendida entre 1 y 20 ppm.

Se le agrega a continuación 2 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de pH = 4,6, 2 c.c. de disolución de antrapurpurincomplejona $5 \cdot 10^{-3}$ M y agua desionizada hasta el enrase.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 515 nm frente a una disolución de blanco - compuesta por 2 c.c. de disolución de antrapurpurincomplejona $5 \cdot 10^{-3}$ M, 2 c.c. de tampón AcH-AcNa y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Cu(II) conteniendo 4, 8, 12, 16 y 20 ppm de Cu(II) tratadas de igual manera que la disolución problema.

Reproducibilidad

Se ha obtenido para dos concentraciones de Cu(II) diferentes, 4 y 10 ppm, para lo cual preparamos dos series de diez matraces cada uno conteniendo 2 y 5 c.c. de disolución de Cu(II) de 50 ppm, que fueron tratadas como se especifica en el método operatorio.

Las medidas se realizaron frente a la disolución de

blanco correspondiente a una longitud de onda de 515 nm.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla n° 60

TABLA N° 60

Reproducibilidad a 4 ppm.

matraz n°	Cu(II) puesto ppm	$A_{515} \cdot 10^3$	Cu(II) encontrado
1	4	280	4,03
2	4	273	4
3	4	275	4,01
4	4	270	3,97
5	4	275	4,01
6	4	273	4
7	4	273	4
8	4	271	3,98
9	4	273	4
10	4	273	4

$$\bar{X} = 4$$

Reproducibilidad a 10 ppm.

matraz n°	Cu(II) puesto ppm	$A_{515} \cdot 10^3$	Cu(II) encontrado
1	10	690	10
2	10	700	10,1
3	10	690	10
4	10	695	10,05
5	10	688	9,98
6	10	690	10
7	10	688	9,98
8	10	690	10
9	10	689	9,99
10	10	690	10

$$\bar{X} = 10,01$$

De los datos de las anteriores tablas es fácil llegar a deducir los siguientes valores estadísticos:

Varianza:

$$V_{4\text{ppm}} = 2,44 \cdot 10^{-4}$$

$$V_{10\text{ppm}} = 13,77 \cdot 10^{-4}$$

Desviación Típica:

$$\sigma_{4\text{ppm}} = \pm 1,56 \cdot 10^{-2}$$

$$\sigma_{10\text{ppm}} = \pm 3,71 \cdot 10^{-2}$$

Desviación Media:

$$\sigma_m_{4\text{ppm}} = \pm 0,49 \cdot 10^{-2}$$

$$\sigma_m_{10\text{ppm}} = \pm 1,17 \cdot 10^{-2}$$

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer se obtiene para $P = 0,05$ y $N = 9$ un valor de $t = 2,62$ resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse entre los límites $\bar{X} \pm \sigma \cdot t$ es decir entre 3,96 y 4,04 para 4 ppm. y entre 9,91 y 10,11 para 10 ppm.

Así mismos el valor medio tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{X} \pm \sigma_m \cdot t$ es decir entre 3,98 y 4,01 para 4 ppm y entre 9,98 y 10,04 para 10 ppm.

El error relativo sobre el valor medio resulta ser:

$$Er_{4\text{ppm}} = 0,32 \%$$

$$Er_{10\text{ppm}} = 0,45 \%$$

Zona de mínimo error

Se ha establecido preparando una serie de 12 matraces aforados de 25 ml que contenían todos ellos volúmenes crecientes (de 0,1 a 2 c.c.) de disolución de Cu(II) de 50 ppm, 2 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa de pH = 4,60, 2 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-3}$ M y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de absorbancia se realizaron a una longitud de onda de 515 nm frente a la disolución de blanco correspondiente como en casos anteriores.

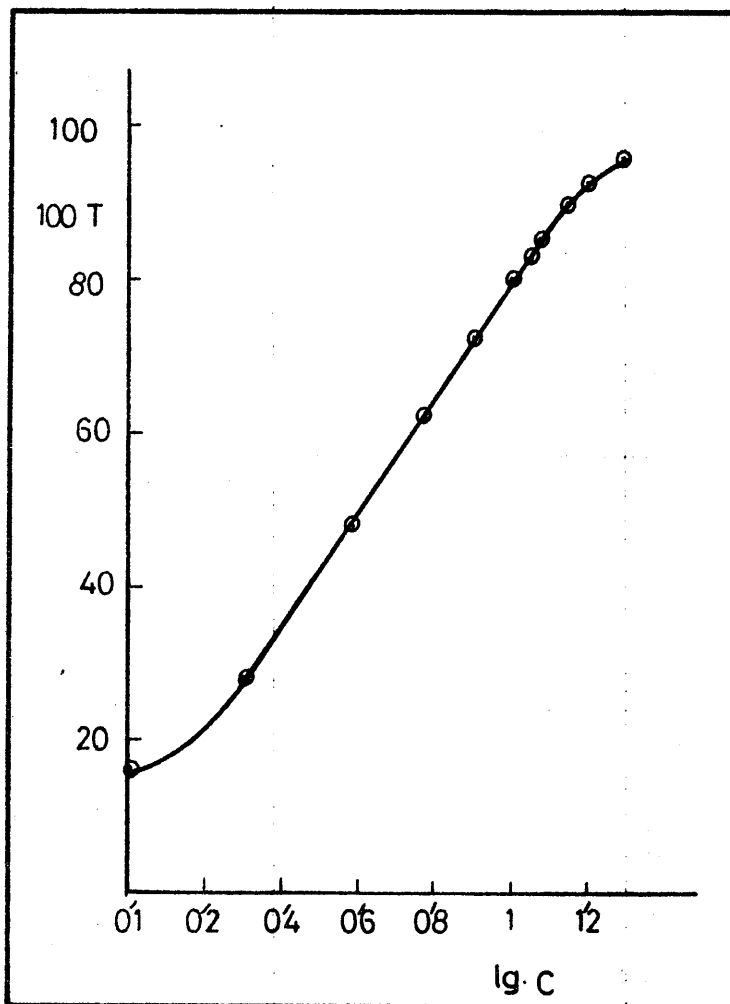
Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente - tabla nº 61

TABLA Nº 61

V(ml)Cu(II) 250ppm	ppm	$A_{515} \cdot 10^3$	lg C	T %	100-T
0,1	1	70	0	85	15
0,2	2	140	0,30	72,5	27,5
0,2	3	210	0,48	61,8	38,2
0,4	4	280	0,60	52,5	47,5
0,6	6	420	0,78	38	62
0,8	8	553	0,90	28	72
1	10	705	1	19,8	80,2
1,2	12	842	1,08	14,4	85,6
1,4	14	980	1,15	10,5	89,5
1,6	16	1110	1,20	8	92
1,8	18	1240	1,25	6	94
2	20	1360	1,30	4,5	95,5

De la representación gráfica de Ringbom (gráfica -- nº 77) se deduce que la zona de mínimo error (correspondiente al tramo lineal de la curva) es la comprendida entre dos y catorce ppm de Cu(II).

GRAFICA Nº 77



Representación de RINGBOM.

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo
antrapurpurincomplexona-Cu(II).-

Se ha determinado aplicando los métodos de:

- Holme y Langmyhr.
- Rose y Drago.

Método de Holme y Langmyhr

Ha sido aplicado utilizando la expresión deducida en el capítulo (5) para un complejo de estequiometría 1:1 - que es el caso del complejo antrapurpurincomplexona Cu(II):

$$K_{\text{inest}} = \frac{\left(b - \frac{E}{E_0} a\right) \left(a - \frac{E}{E_0} a\right)}{a \frac{E}{E_0}} \quad (1)$$

siendo:

E = Absorbancia Experimental.

E_0 = Absorbancia límite.

a = Concentración de reactivo = $1,2 \cdot 10^{-4}$ M.l⁻¹

b = Concentración de Cation.

El método ha sido aplicado utilizando algunos puntos experimentales de la determinación de la estequiometría - por el método de Yoe y Jones, a concentración de reactivo constante e igual a 3 ml. de disolución 10^{-3} M, que se expresan en la siguiente tabla nº 62

TABLA N° 62

matraz n°	V(ml) Cu(II) 10 ⁻² M	a 10 ⁴	b 10 ⁴	A ₅₁₀ 10 ³
1	0,6	1,2	2,4	545
2	0,7	1,2	2,8	550
3	0,8	1,2	3,2	555
4	0,9	1,2	3,6	560

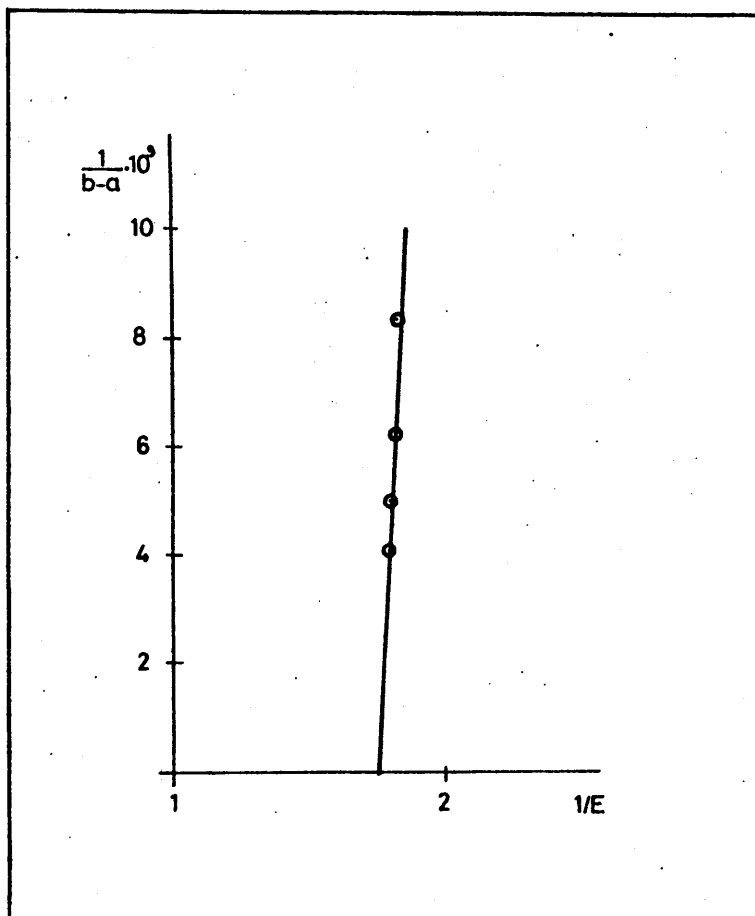
Cálculo de E₀

E₀ es la única magnitud desconocida entre las que --
 figuran en la expresión (1). Su cálculo se realiza grafi-
 camente representando $\frac{1}{b} - \frac{1}{a}$ frente a la inversa de la ab-
 sorbancia de cada disolución, tabla n° 63

TABLA N° 63

matraz n°	$\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \cdot 10^3$	$\frac{1}{A}$
1	8,33	1,83
2	6,25	1,82
3	5	1,80
4	4,17	1,79

Representando $\frac{1}{b} - \frac{1}{a}$ frente a $\frac{1}{A}$ se obtiene una rec-
 ta cuya intersección con el eje de abscisas nos da 1/E₀ -
 gráfica n° 78

GRAFICA N° 78

En la anterior gráfica n° 78, de la intersección de la recta con el eje de abscisas, se deduce un valor para $1/E_0$ de 1,71, correspondiendo a E_0 un valor de 0,571.

Cálculo de la constante

Se realiza sustituyendo en la expresión (1) el valor de E_0 así como el de las demás magnitudes determinadas experimentalmente. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla n° 64.

TABLA. N° 64

matraz nº	$A_{550} \cdot 10^3$	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$	$\log K_{est}$
1	545	1,2	2,4	5,58	5,22
2	550	1,2	2,8	6,27	5,20
3	555	1,2	3,2	5,86	5,23
4	560	1,2	3,6	4,76	5,32

El valor medio de $\log K$ resulta ser 5,24.

Método de Rose y Drago

Ha sido aplicado utilizando la expresión propuesta por estos autores para un complejo de estequiometría 1:1:

$$K^{-1} = \frac{A}{\epsilon_c - \epsilon_r} - a - b + \frac{a \cdot b (\epsilon_c - \epsilon_r)}{A} \quad (2)$$

siendo:

A = Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

ϵ_r = Coeficiente de extinción molar del reactivo.

ϵ_c = Coeficiente de extinción molar del complejo.

a = Concentración molar de reactivo = $1,2 \cdot 10^{-4} M$.

b = Concentración molar del catión.

Para la aplicación práctica del método, hemos utilizado los mismos puntos experimentales, de determinación de la estequiometría del complejo antrapurpurincomplexona Cu(II) por el método de Yoe y Jones a concentración de reactivo constante, que han sido empleados anteriormente en la aplicación del método de Holme y Langmyhr.

Cálculo del coeficiente de extinción molar del reactivo

Para calcular el coeficiente de extinción molar del reactivo en nuestras condiciones operatorias concretas, preparamos una serie de tres matraces aforados de 25 ml. que contenían todos ellos 3 c.c. de disolución de antrapurpurincomplexona 10^{-3} M, 2 c.c. de disolución tampón -- AcH-AcNa de pH = 4,60 y agua desionizada hasta el enrase. Realizamos las medidas de absorbancia a una longitud de onda de 510 nm resultando ser 178, 160 y 176 respectivamente, valores a los que corresponde un coeficiente de extinción molar medio de $1.490 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$.

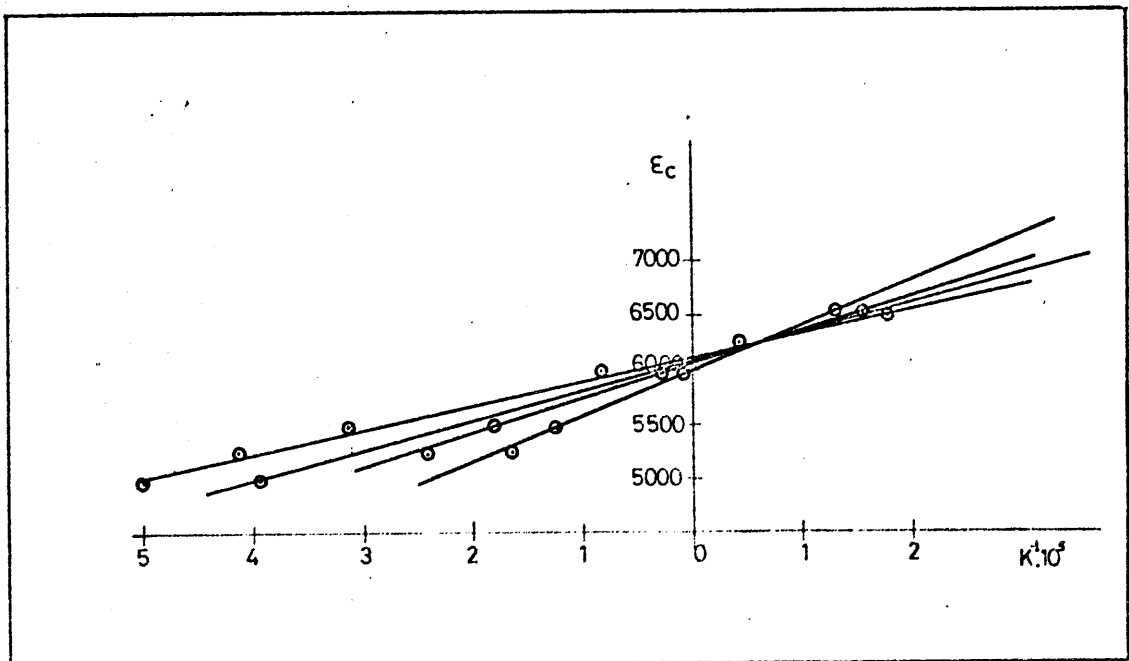
Cálculo de la constante

Se ha realizado gráficamente asignando valores arbitrarios al coeficiente de extinción molar del complejo ξ_c y sustituyendolos, como las demás magnitudes experimentales en la expresión (2). Obtenemos distintas series de valores de K^{-1} , que expresamos en la tabla nº 65.

TABLA N° 65

c	matraz n°			
	1	2	3	4
5000	-1,9	-5,96	-3,93	-5
5250	-1,65	-2,43	-3,25	-4,14
5500	-1,24	-1,81	-2,45	-3,14
6000	-0,11	-0,29	-0,53	-0,84
6250	0,57	0,59	0,54	0,42
6500	1,3	1,55	1,69	1,77

Representando a continuación ξ_c frente a K^{-1} , se obtienen cuatro rectas correspondientes a las cuatro series de valores, Gráfica n° 79.

GRAFICA N° 79

En la anterior gráfica n°79 se deduce que el punto de intersección de las cuatro rectas nos da un valor para el coeficiente de extinción molar del complejo de $6.250 \text{ l. cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, y una constante de inestabilidad de $5,8 \cdot 10^{-6}$ a la que corresponde un $\log K_{\text{st}} 5,24$, valor plenamente coincidente con el obtenido en el método de Holme y Langmyhr.

Estudio Conductométrico del complejo Antrapurpurincom-
plexona - Cu(II) formada en medio ácido.-

En el capítulo precedente, donde estudiamos la es-
tequiometría del complejo antrapurpurincomple-xona-Cu -
(II), ha quedado establecido que a pH = 4,60 sólo se -
observa la existencia de un complejo de estequiometría
1:1. Para estudiar la influencia de la acidez y poder
determinar la posible existencia de algún complejo que
no fuese espectrofotométricamente detectable, realiza-
mos el siguiente estudio conductométrico.

Parte Experimental

Disoluciones empleadas

- Disolución de Cu(II) 10^{-2} M.- Preparada como se
indica en el capítulo anterior.
- Disolución de Antrapurpurincomple-xona 10^{-3} M.- Se
preparó por pesada directa de la cantidad necesaria de
reactivo previamente desecado, y posterior dilución --
con agua desionizada.
- Disolución de la sal monosódica 10^{-3} M.- Se pre-
paró por pesada directa de la cantidad necesaria de á-
cido libre y adición del volúmen necesario de disolu-
ción de NaOH 0,077 N para la formación de dicha sal mo-
nosódica, diluyendo posteriormente al volúmen final --
conveniente.
- Disolución de la sal disódica 10^{-3} M.- Preparada
de forma similar a la anterior.

Aparatos Utilizados

- Conductímetro RADIOMETER mod. CDM-2D provisto de célula de conductividad mod. CDC-104.
- Microbureta AFORA de la clase A graduada en 0,01 ml.

Método Operaterio

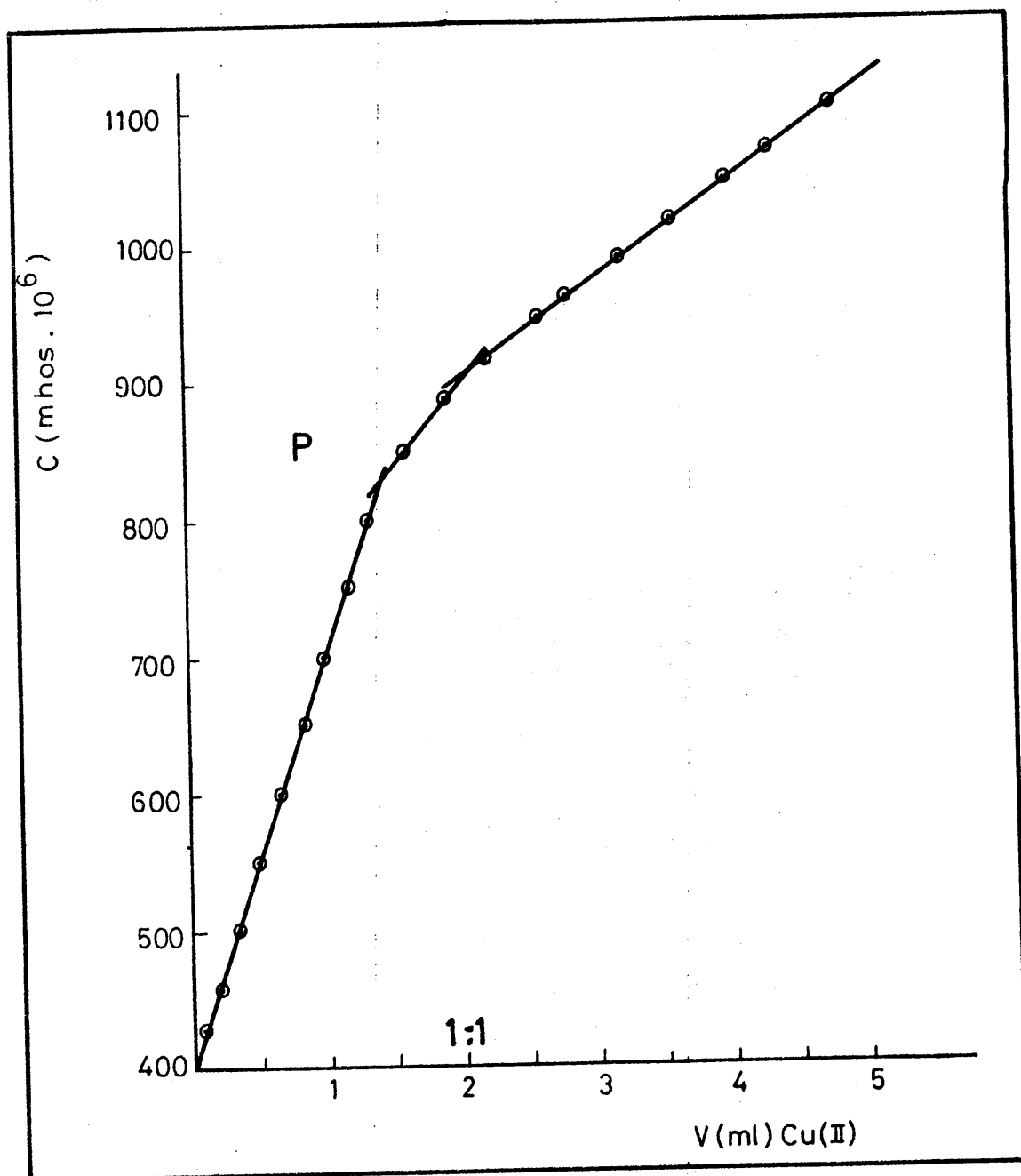
Se realizaron tres series de experiencias en las que valoramos la antrapurpurincomplexona (ácido libre), la sal monosódica y la sal disódica con el catión Cu(II) respectivamente.

1 - Valoración del ácido libre con Cu(II).

Iniciamos esta experiencia valorando 20 ml. de disolución de antrapurpurincomplexona (ácido libre) 10^{-3} M, con disolución de Cu(II) 10^{-2} M. Se observó, en el transcurso de la valoración, la aparición de un precipitado (punto P de la gráfica nº80), por lo que repetimos la valoración con disoluciones más diluidas, hasta conseguir que no se produjese dicho precipitado; esto ocurrió para disoluciones de antrapurpurincomplexona $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, valoradas con disolución de Cu(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Los datos obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 66 .

GRAFICA N° 80



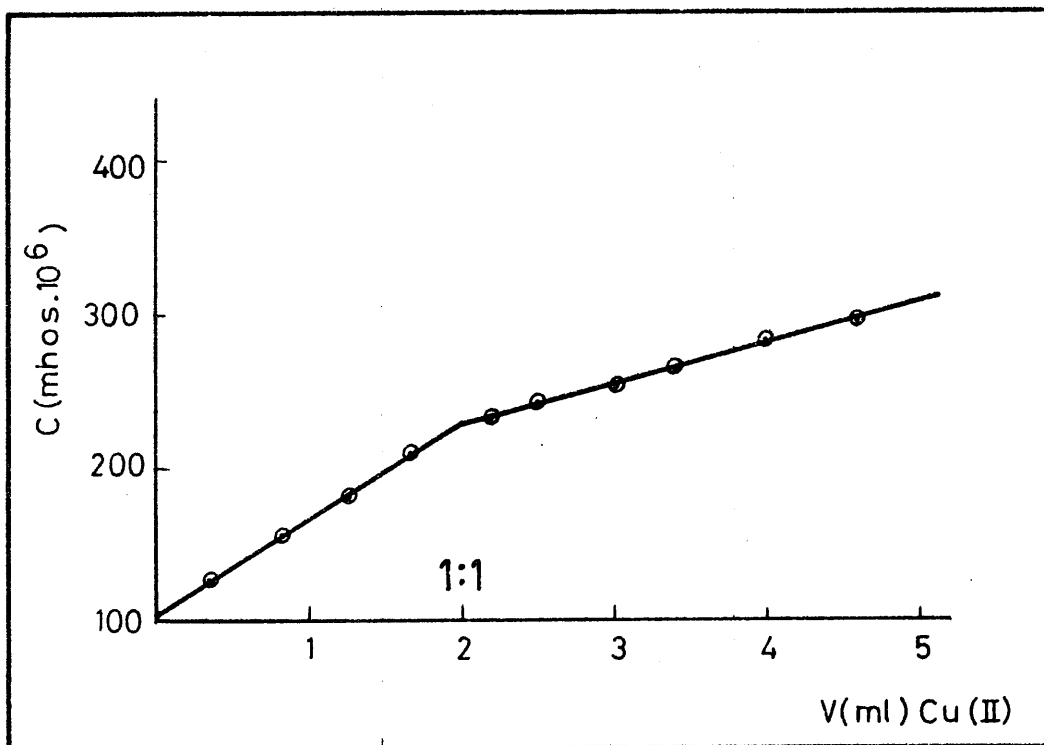
Valoración conductométrica de antrapurpurincomplejo-
na 10^{-3} M con disolución de Cu(II) 10^{-2} M.

TABLA Nº 66

$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\Omega^{-1} \cdot 10^6$)	$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\Omega^{-1} \cdot 10^6$)
0	105	2,6	244
0,2	117	2,8	250
0,4	130	3	256
0,6	142	3,2	260
0,8	155	3,4	267
1	167	3,6	272
1,2	180	3,8	278
1,4	193	4	282
1,6	205	4,2	288
1,8	217	4,4	292
2	227	4,6	297
2,2	232	4,8	302
2,4	238	5	307

Representando los valores de la conductividad de la disolución en función del volúmen de $\text{Cu}(\text{II})$ agregado, se obtienen dos rectas, cuya intersección tiene lugar a la relación molar 1:1 (reactivo:cación), lo que indica la existencia de un complejo de estequiometría 1:1. Gráfica nº 81.

GRAFICA N°81



2 - Valoración de la sal monosódica con Cu(II).

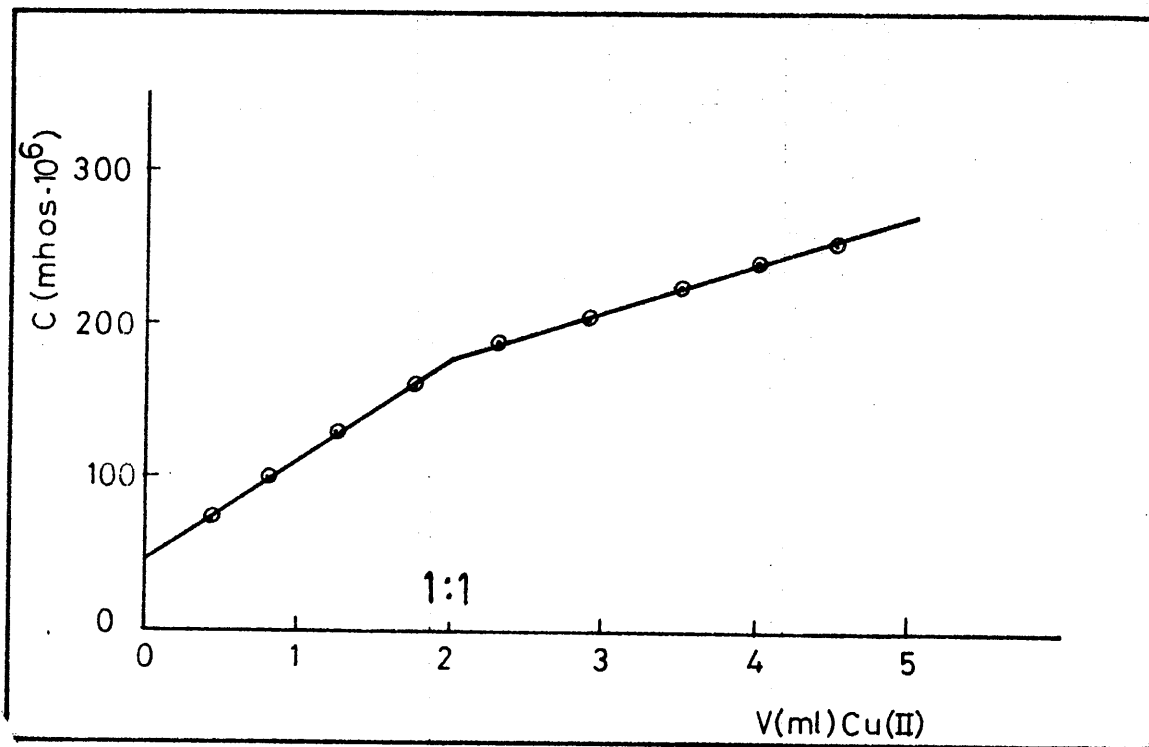
Realizamos inicialmente la valoración de 20 ml. de disolución de sal monosódica 10^{-3} M y análogamente al caso anterior también observamos la aparición de precipitado. Repetimos la valoración con disoluciones menos concentradas, no originándose precipitado para disoluciones $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en sal disódica al ser valoradas con disolución de Cu(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla n°67 .

TABLA N°67

$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\Omega^{-1} \cdot 10^6$)	$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\Omega^{-1} \cdot 10^6$)
0	48	2,6	197
0,2	62	2,8	204
0,4	75	3	211
0,6	88	3,2	218
0,8	100	3,4	223
1	113	3,6	229
1,2	127	3,8	236
1,4	138	4	241
1,6	152	4,2	247
1,8	164	4,4	253
2	176	4,6	259
2,2	183	4,8	265
2,4	190	5	270

En la representación gráfica de la conductividad -- de las disoluciones frente al volúmen de Cu(II) , de nuevo se observa como en la anterior experiencia, la existencia de un complejo de estequiometría 1:1. Gráfica -- n° 82.

GRAFICA Nº 82

3 - Valoración de la sal disódica con Cu(II).

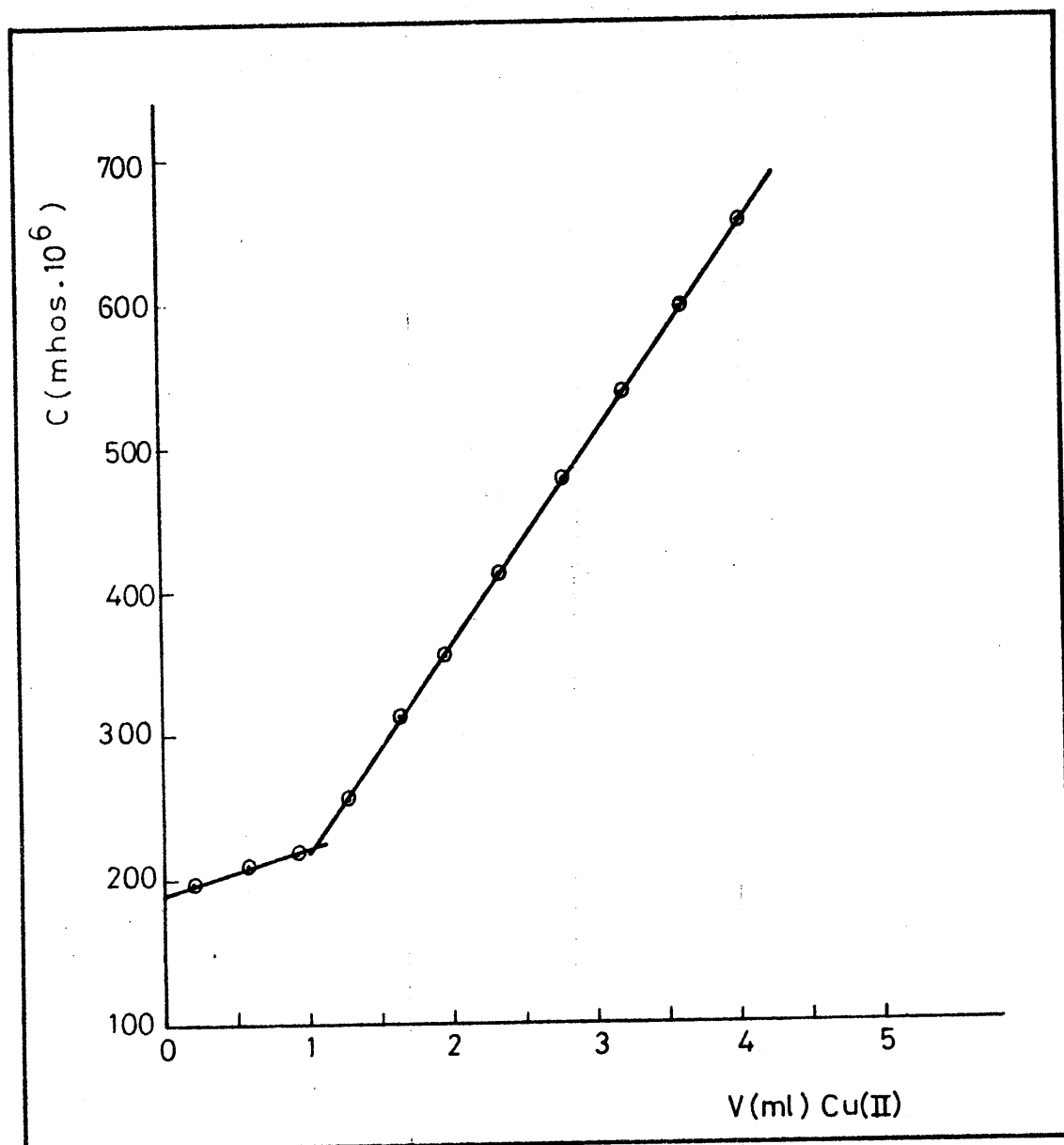
Se valoran 20 ml. de la sal disódica de la antra--
purpurincomplejona, con disolución de Cu(II) $10^{-2}M$, en
este caso, a diferencia con los anteriores, no se ob--
serva la aparición de precipitado.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla -
nº 68 .

TABLA. Nº 68

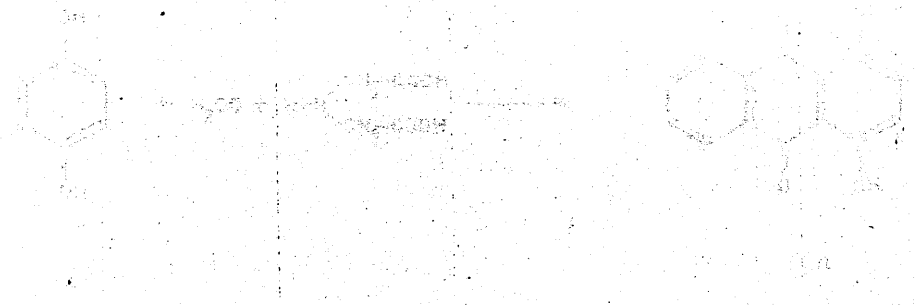
$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\mu\text{g}^{-1} \cdot 10^6$)	$V(\text{Cu}^{2+})$ (ml)	C ($\mu\text{g}^{-1} \cdot 10^6$)
0	190	2,2	415
0,2	200	2,4	440
0,4	200	2,6	465
0,6	210	2,8	495
0,8	215	3	520
1	220	3,2	550
1,2	245	3,4	575
1,4	275	3,6	600
1,6	315	3,8	620
1,8	350	4	640
2	380		

Representando los datos obtenidos, (gráfica Nº 83) claramente se observa, como en los casos anteriores, la existencia de un sólo complejo de estequiometría 1:1.

GRAFICA N° 83

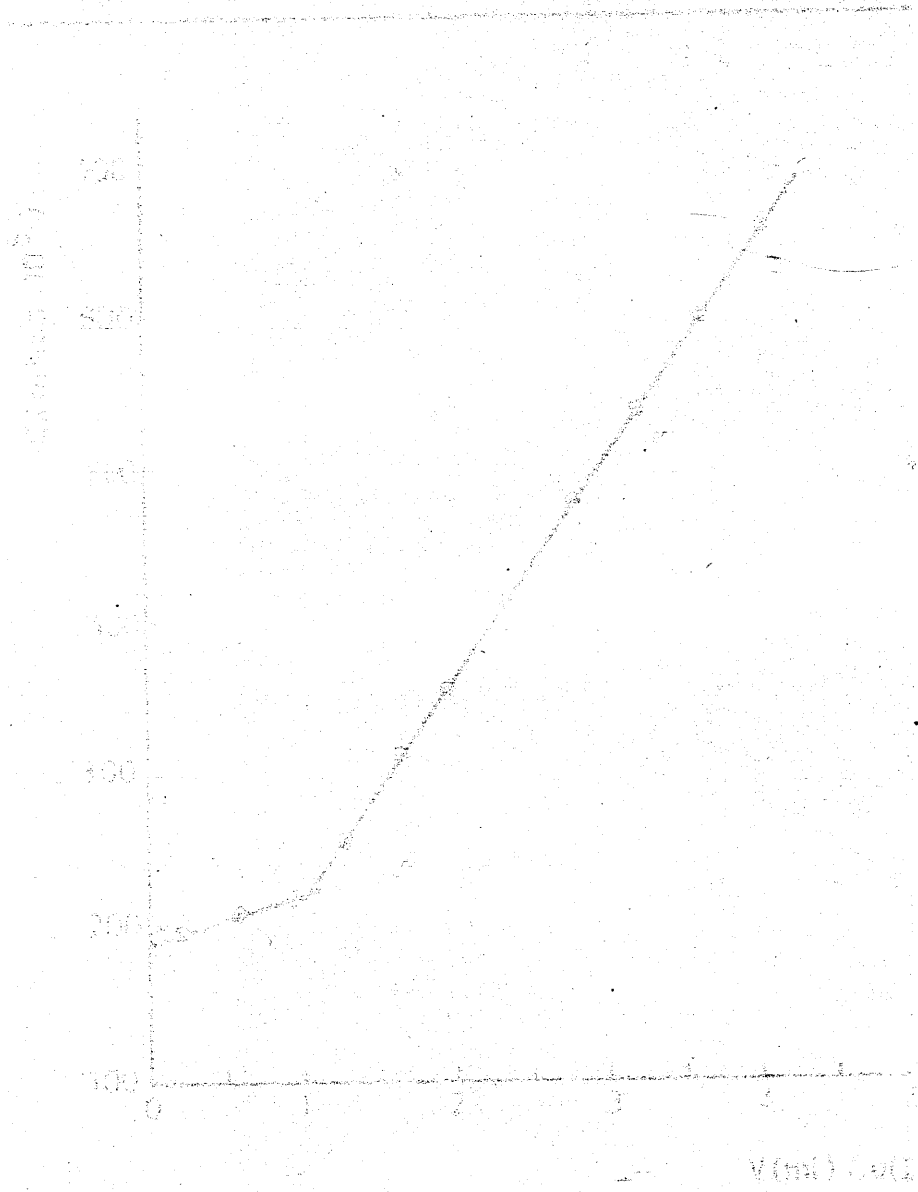
Valoración conductométrica de la sal disódica de -
la antepurpurincomplexona con disolución de Cu(II).

En el presente trabajo se describen los procedimientos de síntesis de la quinizarincomplexona, sus propiedades físicas y químicas, su preparación a partir de la quinizarina y de la quinizarincomplexona, y su identificación por espectroscopía ultravioleta y por espectroscopía de masas. Se describe también la síntesis de la quinizarincomplexona a partir de la quinizarina y de la quinizarincomplexona, y su identificación por espectroscopía ultravioleta y por espectroscopía de masas. Se describe también la síntesis de la quinizarincomplexona a partir de la quinizarina y de la quinizarincomplexona, y su identificación por espectroscopía ultravioleta y por espectroscopía de masas.



CAPITULO VII

SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA
QUINIZARINCOMPLEXONA.

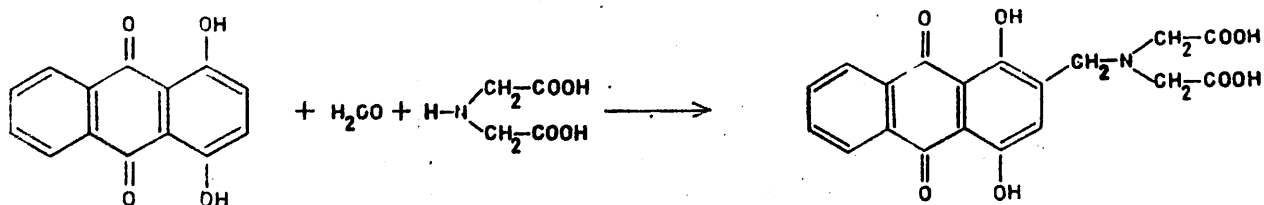


CAPÍTULO VII

ANÁLISIS, IDENTIFICACIÓN Y PRESERVACIÓN DE LOS...

Síntesis de la quinizaríncomplexona

Hemos utilizado el procedimiento propuesto por S. Stankoviansky, V. Podany, F. Jasinger y P. Mayer (49) para la síntesis de la quinizaríncomplexona, por tener mejor rendimiento que el descrito por Belcher y col.,- para la obtención de compuestos similares (50) y que ha sido aplicado en la síntesis de la antrapurpuríncomplexona. También consiste como en aquel método, en una condensación tipo Mannich, entre la quinizarina (1,4 dihidroxiantraquinona), formaldehído y ácido iminodiacético; con la ligera modificación de que la reacción se realiza en medio hidroalcohólico.



Como resultado de esta síntesis se obtiene siempre, según Stankoviansky y col. el producto monosustituido y en posición dos. El rendimiento según este método operativo es algo superior.

Método Operatorio

Se suspenden 5 gr. de 1,4 dihidroxiantraquinona en 30 ml de alcohol etílico, se le añaden 10 c.c. de agua desionizada y 4,5 c.c. de disolución de NaOH al 30% y a continuación agitando constantemente, 3,27 gr de ácido iminodiacético, disueltos en 10 c.c. de disolución de NaOH al 30% y 5 c.c. de agua desionizada. La mezcla se enfría a una temperatura de 10 °C en un baño de hielo, sin cesar la agitación. Se añaden después 1,5 c.c. de formaldehído al 37% gota a gota y se calienta durante 10 horas a una temperatura de 70 - 80 °C sin detener en ningún momento la agitación.

Una vez transcurrido el tiempo de condensación, se añade ClH 1:1 hasta que el sistema cambie de color, con lo que precipita el ácido libre.

A continuación se filtra y se lava. El ácido así obtenido se disuelve en un litro de agua desionizada conteniendo 4 gr de acetato sódico. Después esta disolución se vuelve a precipitar con ClH, se filtra y se lava. En todos los lavados, intermedios y finales se emplea agua bidestilada.

El compuesto obtenido se disuelve en 600 ml de etanol, calentado en baño maría y se filtra. Del filtrado, enfriado, cristaliza el ácido libre, que se vuelve a recristalizar tres veces más en etanol, de la misma forma a 60 °C. Se seca a vacío en placa caliente a una temperatura de 70°C sobre pentóxido de fósforo.

El producto así obtenido es un polvo de aspecto rojizo, muy poco soluble en agua.

El rendimiento es muy bajo el 5 %.

Identificación y Pureza

Análisis elemental

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Teórico	59,22	3,9	3,64
Experimental	59,41	3,87	3,60

Punto de fusión

La sustancia funde a 187 °C con descomposición.

Espectro infrarrojo

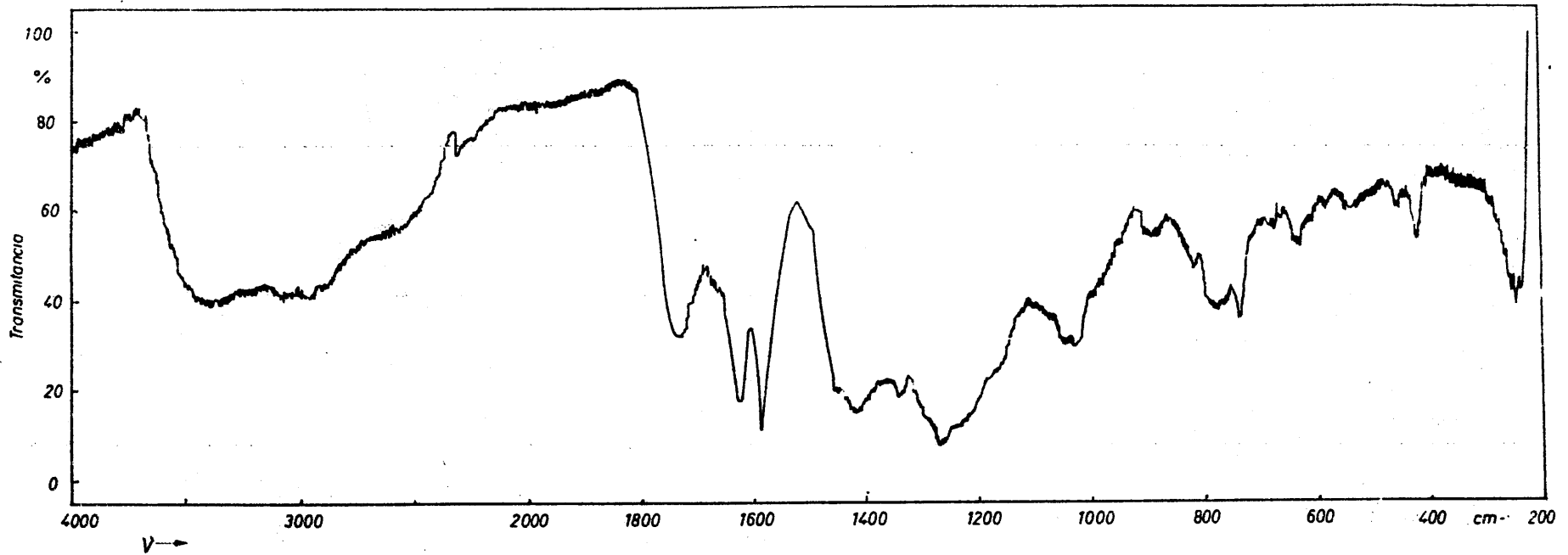
Se ha registrado el espectro infrarrojo de la quinizarincomplexona en pastilla de BrK, en la región de 4000-200 cm^{-1} en un equipo Beckman mod.

El espectro obtenido se representa en la gráfica nº84. La complejidad de la molécula determina que sólo asignemos las bandas más importantes, Así a 3.400 aparece una banda ancha característica de la vibración del OH ácido. A 1735 se observa una banda atribuible a la vibración del grupo C=O ácido. Estas bandas no aparecen en el espectro de la 1,4 dihidroxiantraquinona de partida (7).

Cromatografía en capa fina

Se realizó utilizando como soporte gel de sílice para cromatografía en capa fina, suministrada por la casa --

GRAFICA N° 84



Espectro infrarrojo de la quinizarincomplexona.

Merck, en placas de vidrio, preparadas según la técnica habitual.

Preparamos disoluciones de quinizarina y quinizarincomplexona en etanol y con ayuda de un fino capilar fijamos manchas de la respectiva disoluciones sobre la placa cromatográfica.

Operamos a 20°C, y como eluyente utilizamos eter etílico, se observa entonces que mientras la quinizarina es desplazada ($R_f = 0,85$) la quinizarincomplexona permanece fija ($r_f = 0$).

El hecho de que la mancha de quinizarincomplexona se aprecie con bordes nítidos y sin desplazamiento alguno, indica que el producto obtenido no está impurificado por quinizarina.

Espectros de absorción de la quinizarincomplexona en función del pH.-

Por simple observación visual, se deduce que el color que presenta la disolución acuosa de quinizarincomplexona es función del pH del medio.

Así sí el medio posee un pH superior a 13, la disolución presenta un color azul. Para valores de pH comprendido entre 10 y 12,5 se observa un color azul violáceo y para pH inferior a 9, la disolución es de color rojo anaranjado (tabla nº 69).

TABLA Nº 69

<u>Color</u>	<u>pH</u>
Rojo anaranjado	< 9
Azul violeta	10 - 12,5
Azul	> 13

En el intervalo de pH comprendido entre 6 y 3 se observa que el color de la disolución disminuye en intensidad conforme el medio se hace más ácido, permaneciendo inalterada su tonalidad rojo-anaranjado.

Parte Experimental

Disoluciones Empleadas

- Disolución de quinizarincomplexona 10^{-3} . - Preparado de forma análoga a la de antropurpurincomplexona (capítulo 4).

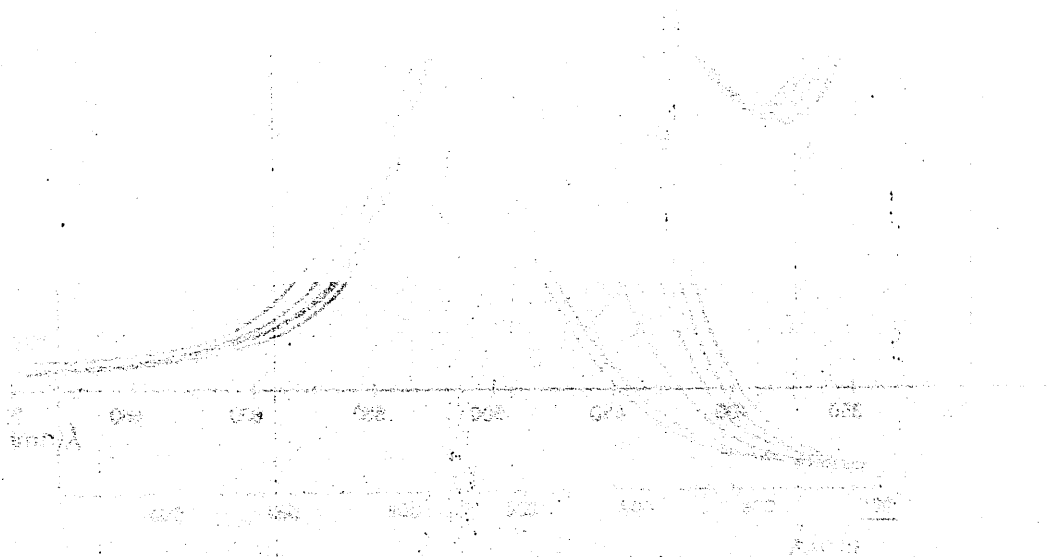
Parte Experimental

Hemos establecido los espectros de la quinizarincomplejona en función del pH en disolución acuosa $2 \cdot 10^{-4} M$ en un espectrofotómetro Beckman mod. Acta III.

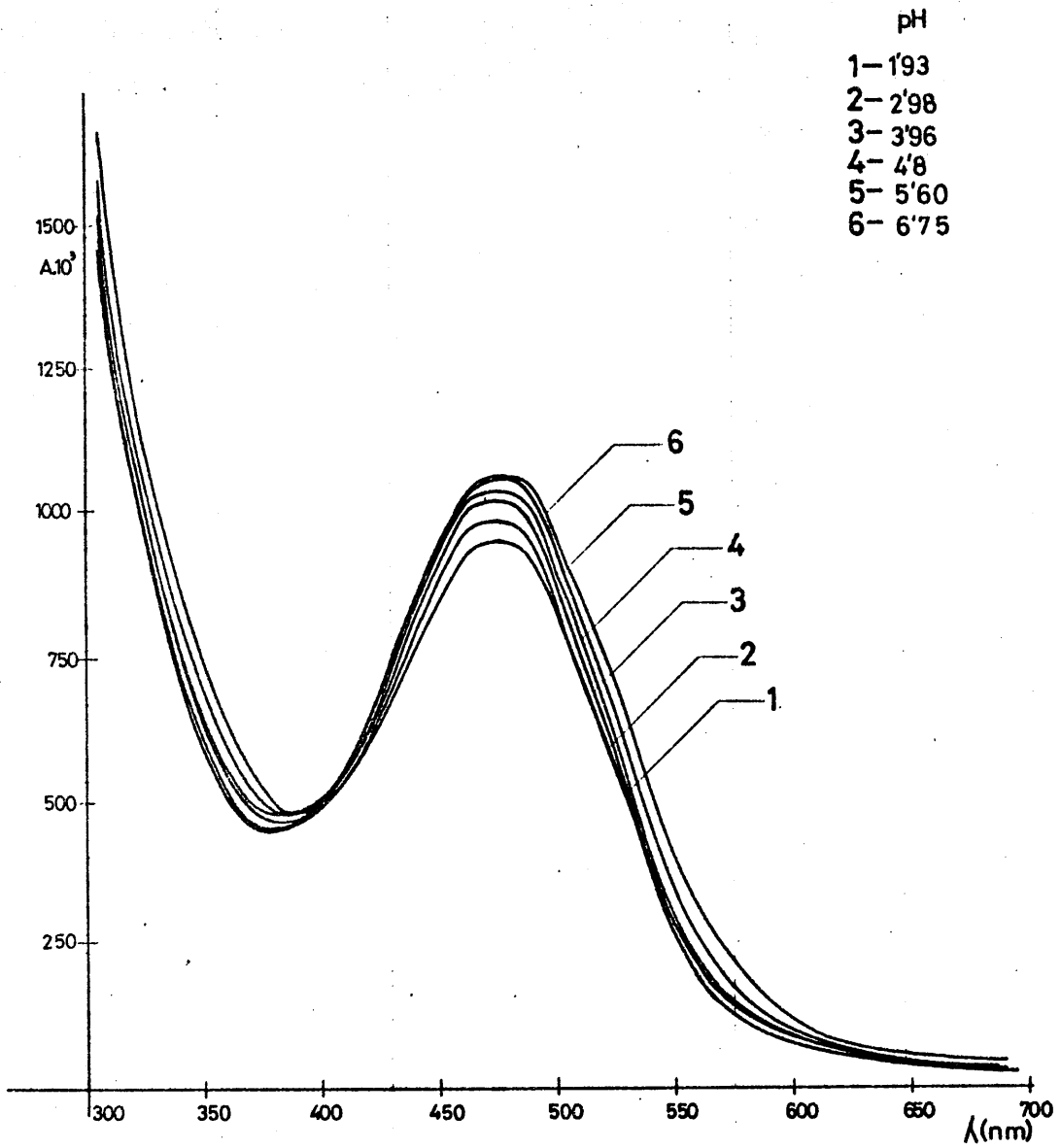
Para ello preparamos dos disoluciones (una para la zona ácida y otra para la básica) de 400 ml. La técnica empleada en la obtención de los espectros fué la misma -- que hemos descrito en casos anteriores.

Los espectros se registraron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 325 y 700 nm.

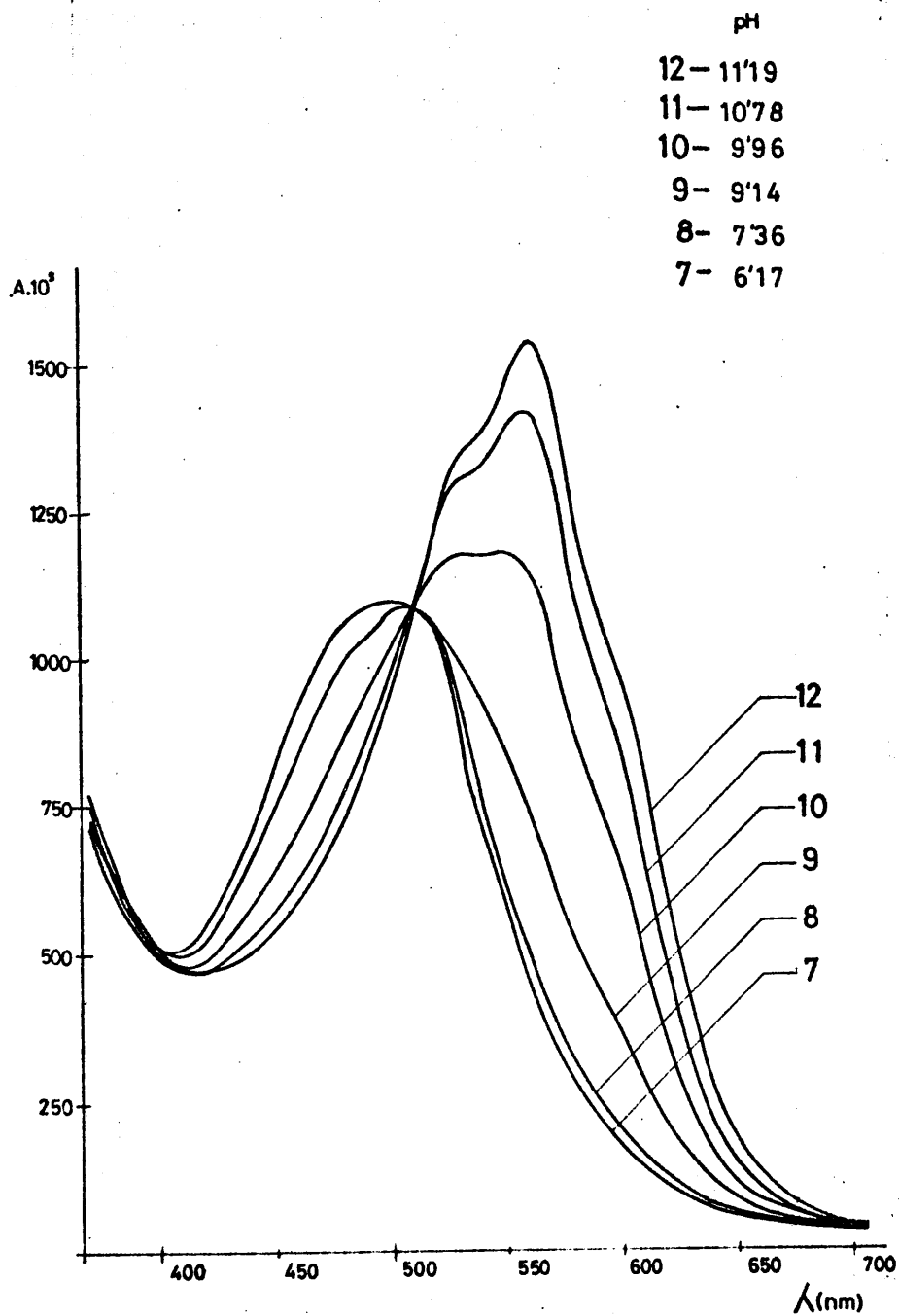
Los resultados obtenidos se representan en las siguientes gráficas N^o 85 y 86.



Las gráficas 85 y 86 muestran los espectros de absorción de la quinizarincomplejona en solución acuosa a pH ácido y básico, respectivamente. El eje horizontal representa la longitud de onda en nanómetros (nm) y el eje vertical representa la absorbancia (Abs). Se observan dos bandas de absorción principales: una en la zona visible (alrededor de 400-450 nm) y otra en la zona ultravioleta (alrededor de 600-650 nm).

GRAFICA N° 85

Espectros de Absorción de la quinizarincomplexona
en función del pH.

GRAFICA N° 86

Espectros de Absorción de la quinizarincomple-
xone en función del pH.

En la siguiente tabla nº 70 se expresan los valores de las longitudes de onda donde se observan máximos y mínimos de absorción y puntos isobésticos en los anteriores espectros.

TABLA Nº 70

	λ max.	λ min.	λ isob.	pH existen.
REACTIVO I	475	375-385	380-490	< 9
REACTIVO II	540	395		> 9,91

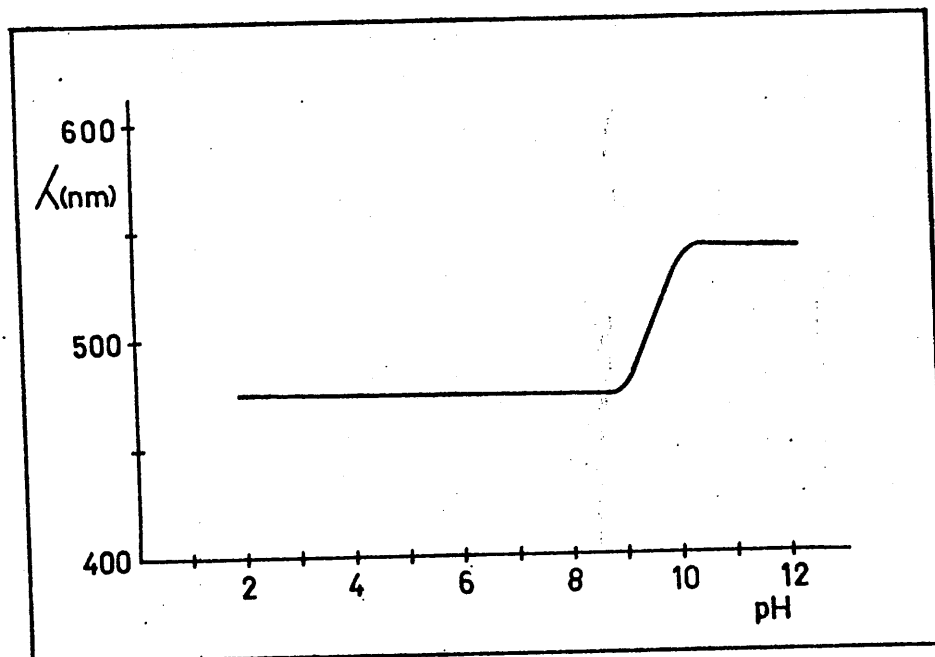
De la observación de las anteriores gráficas nº 85 y 86 o de la tabla nº 70, donde se resumen los datos esenciales de aquella, son de destacar a nuestro juicio, los siguientes puntos:

1.- Sólo se observa a lo largo de todo el intervalo de pH estudiado, la existencia de dos espectros de la quinizarincomplexona bien diferenciados, que denominamos REACTIVO I y REACTIVO II. El primero de ellos se observa a pH inferior a 9, presenta un máximo a 475 y un mínimo a 375-385 nm.

A pH = 9,14 se insinúa, y a pH = 9,96 ya perfectamente se observa, la aparición de un máximo a 540 nm -- coincidiendo con el cambio de color de la disolución, de rojo-naranja a azul-violeta. Presenta esta forma un mínimo a 395 nm y su equilibrio con la forma ácido del reactivo (REACTIVO I) se pone de manifiesto por la existencia de dos puntos isobesticos a 380 y 490 nm.

La existencia de estas dos formas del reactivo puede apreciarse con mayor claridad en la representación de la longitud de onda máxima frente al pH -- (gráfica nº 87).

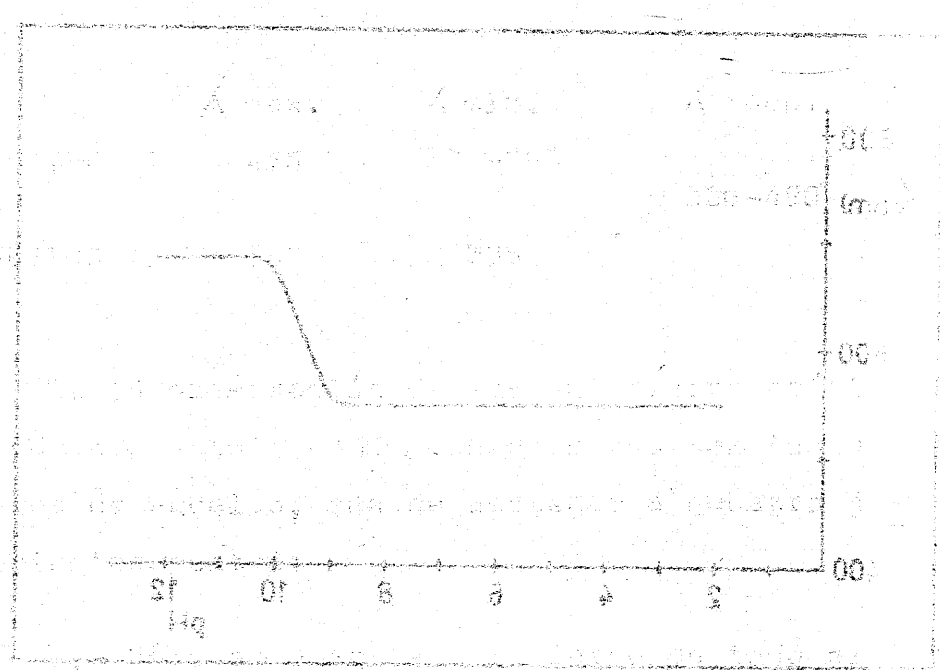
GRAFICA Nº 87



2.- En la forma ácida de reactivo, que hemos denominado REACTIVO I, se observa una disminución de absorción al disminuir el pH, es decir se produce un efecto hipocrómico al aumentar la acidez del medio. Esto nos hace pensar que realmente se trate de dos formas de la quinizarincomplexona, que posean un espectro muy similar, pero con diferente coeficiente de extinción molar. Esta hipótesis sería apoyada por la existencia de un punto isobéptico que se insinúa a 405 nm y que nos indicaría la existencia de un equilibrio entre ambas formas.

1. El presente informe describe los resultados obtenidos en el estudio de la
 2.
 3.
 4.
 5.
 6.
 7.
 8.
 9.
 10.
 11.
 12.
 13.
 14.
 15.
 16.
 17.
 18.
 19.
 20.
 21.
 22.
 23.
 24.
 25.
 26.
 27.
 28.
 29.
 30.
 31.
 32.
 33.
 34.
 35.
 36.
 37.
 38.
 39.
 40.
 41.
 42.
 43.
 44.
 45.
 46.
 47.
 48.
 49.
 50.
 51.
 52.
 53.
 54.
 55.
 56.
 57.
 58.
 59.
 60.
 61.
 62.
 63.
 64.
 65.
 66.
 67.
 68.
 69.
 70.
 71.
 72.
 73.
 74.
 75.
 76.
 77.
 78.
 79.
 80.
 81.
 82.
 83.
 84.
 85.
 86.
 87.
 88.
 89.
 90.
 91.
 92.
 93.
 94.
 95.
 96.
 97.
 98.
 99.
 100.

GRABADO



1. El presente informe describe los resultados obtenidos en el estudio de la
 2.
 3.
 4.
 5.
 6.
 7.
 8.
 9.
 10.
 11.
 12.
 13.
 14.
 15.
 16.
 17.
 18.
 19.
 20.
 21.
 22.
 23.
 24.
 25.
 26.
 27.
 28.
 29.
 30.
 31.
 32.
 33.
 34.
 35.
 36.
 37.
 38.
 39.
 40.
 41.
 42.
 43.
 44.
 45.
 46.
 47.
 48.
 49.
 50.
 51.
 52.
 53.
 54.
 55.
 56.
 57.
 58.
 59.
 60.
 61.
 62.
 63.
 64.
 65.
 66.
 67.
 68.
 69.
 70.
 71.
 72.
 73.
 74.
 75.
 76.
 77.
 78.
 79.
 80.
 81.
 82.
 83.
 84.
 85.
 86.
 87.
 88.
 89.
 90.
 91.
 92.
 93.
 94.
 95.
 96.
 97.
 98.
 99.
 100.

011/10/11

Después de la lectura de la reacción de
la quinizarina con los iones de los
metales pesados, se han observado y
descritos, en los trabajos y artículos
citados, el modo de proceder, la
reacción y el modo de proceder.

Después de la lectura de la reacción de
la quinizarina con los iones de los
metales pesados, se han observado y
descritos, en los trabajos y artículos
citados, el modo de proceder, la
reacción y el modo de proceder.

CAPITULO VIII

REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA QUINIZARIN
COMPLEXONA FRENTE A IONES INORGANICOS.

CAPITULO V

INSTITUCION DE ASISTENCIA SOCIAL

ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA QUINIZARINCOMPLEXONA.-

Hemos realizado el estudio de la reaccionabilidad de la quinizarincomplexona en disolución acuosa frente a 51 iones inorgánicos, con luz visible y ultravioleta con objeto de observar su posible fluorescencia. La técnica empleada fué la misma que se indicó en la pág.

Por razón de brevedad, a continuación reunimos exclusivamente los datos relativos a los cationes con los que se observó reacción positiva visible y fluorescente. (Tablas nº 71 y 72).

TABLA Nº 71

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio Ach pH = 4-6	Medio "neutro" pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag ⁺	-----	-----	-----	amarillo (1:5.10 ⁵)	amarillo ₅ (1:6,6.10 ⁵)
Cu ²⁺	-----	rosa-vio- láceo (1:4.10 ⁵)	rosa-violáceo (1:2.10 ⁶)	-----	pp. rosa- violeta. (1:10 ⁴)
Se ⁴⁺	-----	-----	naranja (1:10 ⁵)	-----	-----
V ⁵⁺	-----	amarilla (1:2.10 ⁵)	-----	-----	-----
Mo ⁶⁺	naranja (1:4.10 ⁵)	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:10 ⁶)	-----	-----
Al ³⁺	naranja (1:10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:10.10 ⁶)	pp. rosa (1:2.10 ⁴)	-----
Fe ³⁺	-----	pp. pardo ₅ (1:3,3.10 ⁵) col. violet (1:10 ⁵)	pp. pardo (1:4.10 ⁵) col. violet (1:2.10 ⁶)	roja oscura (1:2.10 ⁵)	roja oscu- ra. (1:10 ⁵)
Tl ³⁺	-----	naranja (1:4.10 ⁴)	-----	amarillo (1:10 ⁶)	naranja ₅ (1:2.10 ⁵)

TABLA N°71

(Continuación)

Cación	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 4-6	Medio "neutro" pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Be ²⁺	-----	naranja (1:3,3.10 ⁶)	rosa (1:10 ⁶)	rosa (1:10.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)
Ce ⁴⁺	-----	-----	-----	pp. rosa (1:3.10 ⁴)	-----
Ga ³⁺	pp. naran- ja (1:5.10 ⁵)	pp.naran- ja (1:3.10 ⁵)	pp.naranja (1:2.10 ⁵)	-----	-----
In ³⁺	-----	pp.naran- ja. (1:3,3.10 ⁵)	pp.naranja (1:6,6.10 ⁵)	pp. rosa (1:2.10 ⁵)	pp.rosa (1:2.10 ⁵)
La ³⁺	-----	naranja (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	-----	pp.violet. (1:3.10 ⁴)
Y ³⁺	-----	rosa-naran- ja. (1:3,3.10 ⁶)	rosa (1:5.10 ⁶)	rosa (1:10.10 ⁶)	pp.violet. (1:2.10 ⁵)
Th ⁴⁺	-----	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁵)	-----
Zr ⁴⁺	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa (1:6,6.10 ⁵)	-----

TABLA Nº71

(Continuación) -

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 4-6	Medio "neutro" pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Ti ⁴⁺	-----	-----	-----	pp. rojo (1:20.000)	-----
UO ₂ ²⁺	-----	rosa (1:2.10 ⁶)	rosa ₆ (1:2.10 ⁶)	-----	-----
Mn ²⁺	-----	-----	-----	pp. rojo (1:6,6.10 ⁴)	pp. rojo (1:6,6.10 ⁴)
Co ²⁺	-----	-----	-----	-----	pp.violeta (1:2,2.10 ⁴)
Ca ²⁺	-----	-----	-----	rosa (1:10 ⁵)	rosa (1:2.10 ⁵)
Sr ²⁺	-----	-----	-----	rosa (1:10 ⁶)	-----
Ba ²⁺	-----	-----	pp. naranja (1:10 ⁵)	pp.violeta (1:5.10 ⁴)	pp.violeta (1:10 ⁵)
Mg ²⁺	-----	-----	naranja (1:2.10 ⁵)	rosa (1:3,5.10 ⁶)	pp.violeta (1:10 ⁵)

TABLA Nº 72

Reaccionabilidad Cualitativa Fluorescente de la quinizarin-complexona.-

Catión	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio "neutro" pH = 6-8	Medio NH ₄ OH pH = 8-10	Medio NaOH pH = 10-12
Mo ⁶⁺	naranja (1:10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁶)	-----	-----
Al ³⁺	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:3,3.10 ⁶)	naranja (1:10 ⁷)	-----	-----
Be ²⁺	-----	naranja (1:3,3.10 ⁶)	naranja (1:10 ⁷)	roja-naranja (1:10 ⁷)	roja-naranja (1:10 ⁷)
La ³⁺	-----	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁶)	-----	-----
Y ³⁺	-----	naranja (1:5.10 ⁶)	rosa (1:10.10 ⁶)	-----	-----
Zr ⁴⁺	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁶)	naranja (1:2.10 ⁶)	-----	-----
Mg ²⁺	-----	-----	-----	rosa (1:3,3.10 ⁶)	-----
Th ⁴⁺	-----	naranja (1:2,5.10 ⁶)	rosa-naranja (1:10 ⁶)	-----	-----

De las tablas que anteceden destacan como datos más interesantes los siguientes:

A.- Cualitativo Visible

1.- No reaccionan en ninguno de los medios ensayados Pb(II), Hg(I), Tl(I), Hg(II), Bi(III), Cd(II), Pd(II), -- As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Au(III), Pt(IV), Ir(III) Ge(IV), Ru(III), Rh(III), Os(VIII), W(VI), Ni(II), Zn(II) Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I), es decir 26 de los 51 cationes ensayados.

2.- En medio clorhídrico (pH = 1 - 3). Reaccionan sólo 4 cationes, Mo(VI), Al(III), Ga(III), y Zr(IV), todos producen coloración naranja excepto el Zr(IV) que la produce rosa y el Ga(III) que produce precipitado naranja.

Las sensibilidades son medias y destacan entre ellas la de la reacción Al(III) $1:10^6$; Zr(IV) $1:2 \cdot 10^6$.

3.- Reaccionan en medio acético (pH = 3-6) los que hacían en medio clorhídrico y además: V(V), Fe(III), Tl(III), Be(II), In(III), La(III), Y(III), Th(IV), $UO_2(II)$ es decir un total de trece cationes.

La mayor parte de estos cationes origina con la quinizarincomplexona una coloración naranja o rosa excepto el Fe(III) que produce precipitado pardo, el Ga(III), y In(III) que originan precipitado naranja.

Las sensibilidades en este medio son también medias. Sólo presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 las reacciones con Mo(VI), $1:2 \cdot 10^6$; Al(III) $1:2 \cdot 10^6$; Be(II) $1:3,3 \cdot 10^6$; La(III) $1:2 \cdot 10^6$; Y(III) $1:3,3 \cdot 10^6$; Th(IV) $1:2 \cdot 10^6$; -

Zr(IV) $1:2 \cdot 10^6$ y UO_2 (II) $1:2 \cdot 10^6$.

4.- En medio neutro (pH = 6-8). Dan reacción positiva todos los cationes que le daban en medio acético y además: Se(IV), Ba(II) y Mg(II), y deja de reaccionar V(V) y --- Tl(III). Reaccionan pues catorce cationes.

También en este medio la mayor parte de las reacciones son de color rojo o naranja excepto con el Fe(III) que origina precipitado pardo, y el Ga(III), In(III) y Ba(II) precipitado naranja.

En cuanto a las sensibilidades se advierte un ligero aumento respecto a las observadas en medio acético. Presenta sensibilidad igual o superior a 10^6 : Mo(VI) $1:2 \cdot 10^6$; -- Al(III) $1:2 \cdot 10^6$; Be(II) $1:3,3 \cdot 10^6$; La(III) $1:2 \cdot 10^6$; Y(III) $1:3,3 \cdot 10^6$; Th(IV) $1:2 \cdot 10^6$; Zr(IV) y UO_2 (II) $1:2 \cdot 10^6$.

5.- En medio amoniacal (pH = 8-10). Reaccionan todos los cationes que lo hacen en medio neutro y además: Ag(I) Te(III), Ce(IV), Ti(IV), Mn(II), Ca(II), Sr(II), sin embargo no reaccionan Cu(II), Se(IV), Mo(VI), Ge(III), La(III), UO_2 (II). Dan pues reaccionabilidad positiva en este medio 15 cationes.

Predominan las coloraciones rosas excepto en el Al(III) Ce(IV), In(III) que originan precipitación rosa, el Ti(IV) y el Mn(II) con los que el precipitado es rojo, y el Ba(II) precipitado violeta.

Presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 : Tl(III) $1 \cdot 10^6$; Be(II) $1:10 \cdot 10^6$; Y(III) $1:10 \cdot 10^6$; Sr(II) $1:10^6$ y Mg(II) $1:3,5 \cdot 10^6$.

6.- En medio alcalino (pH = 10-12) reaccionan todos los cationes que lo hacían en medio amoniacal y además: - Cu(II), La(III), Co(II), dejan de reaccionar Al(III), --- Th(IV), Zr(IV), Ti(IV) y Sr(II) reaccionan en total 13 ca tiones.

En general se puede apreciar una disminución de las sensibilidades. Destaca entre todas ellas la de la reac-- ción con Be(II) cuya concentración límite es de $1:2 \cdot 10^6$ - (pD = 6,7).

B.- Cualitativo Fluorescente

1.- En medio clorhídrico producen reacción fluores-- cente Mo(VI), Al(III) y Zr(IV). La fluorescencia observa-- da es anaranjada en los tres casos, siendo las sensibili-- dades de tipo medio: Mo(VI) $1 \cdot 10^6$; Al(III) $1:2 \cdot 10^6$ y Zr(IV) $1:2 \cdot 10^6$.

2.- En medio acético producen reacción fluorescente, los cationes que lo hacían en medio clorhídrico y además: Be(II), La(III), Y(III) y Th(IV), reaccionan pues en to-- tal 7 cationes. Todas las reacciones observadas son tam-- bien anaranjadas y en cuanto a las sensibilidades se apre-- cia un aumento en su magnitud respecto del medio clorhí-- drico destacando las reacciones con Al(III) $1:3,3 \cdot 10^6$; - Be(II) $1:3,3 \cdot 10^6$; e Y(III) $1:5 \cdot 10^6$.

3.- En medio neutro reaccionan los mismos cationes - que lo hacían en medio acético. Se aprecia así mismo un - notable aumento en las sensibilidades, destacando las de las reacciones con Al(III), Be(II) e Y(III) que es en los

tres casos de $1:10^7$.

Todas las reacciones observadas presentan fluorescencia anaranjada excepto la que tiene lugar con Y(III) que es rosa.

4.- En medio amoniacal se observa un aumento de la selectividad, pues sólo se aprecia reacción con dos iones Be(II) $1:10^7$ y Mg(II) $1:3,3 \cdot 10^6$.

5.- En medio alcalino fuerte el reactivo se muestra específico para el catión Be(II), con quién produce una fluorescencia roja-anaranjada con una sensibilidad de $1:10^7$ (pD = 7).

COMPARACION DE LA REACCIONABILIDAD QUE MUESTRAN FRENTE A IONES INORGANICOS LOS COMPUESTOS QUINIZARINSULFONATO SODICO Y QUINIZARINCOMPLEXONA.-

Al objeto de determinar la influencia que tiene en la reaccionabilidad de la 1,4 dihidroxiantraquinona la introducción de un grupo complexona, resumimos a continuación en la siguiente tabla nº 73 los datos relativos a la reaccionabilidad cualitativa del 2-quinizarinsulfonato sódico, realizado con anterioridad en este Departamento y que figuran con todo el detalle preciso en la tesis doctoral del Dr Guiraúm Perez.

TABLA Nº 73

Quinizarinsulfonato sódico I	Quinizarincomplexona II
Medio Clorhídrico (pH=1-3)	
Nº de iones que dan reacción:	
6	4
Be(II), Zr(IV), Cu(II)	Mo(VI), Al(III), Ga(IV)
Mo(VI), Al(III), Fe(III)	Zr(IV).

Quinizarinsulfonato sódico
 I

Quinizarincomplexona
 II

Medio Acético (pH=4-5)

Nº de iones que dan reacción:

9

Cu(II), Au(III), Mo(VI),
 Al(III), Fe(III), Be(II)
 In(III), Th(IV), Zr(IV).

14

Los que reaccionan con
 I y además: V(V), Fe(III)
 Tl(III), La(III), Y(III)
 UO₂(II).
 No reaccionan: Au(III) y
 Mo(VI).

Medio neutro (pH=6-8)

Nº de iones que dan reacción:

14

Ag(I), Bi(III), Cu(II),
 Au(III), W(VI), V(V), -
 Mo(VI), Al(III), In(III)
 La(III), Y(III), Th(IV),
 Zr(IV), UO₂(II).

15

Los que reaccionan con
 I y además: Se(IV), --
 Fe(III), Be(II), Ga(III)
 Mg(II), Ba(II).
 No reaccionan: Ag(I), -
 Bi(III), Au(III), W(VI),
 V(V).

Medio Amoniacal (pH=8-10)

Nº de iones que dan reacción:

32

Ag(I), Pb(II), Hg(I), Hg(II),
 Bi(III), Cu(II), Cd(II), Sn(II),
 Au(III), Se(IV), Os(VIII), V(V),
 Ba(II), Al(III), Fe(III), Cr(III)
 Tl(III), Be(II), Ce(IV), La(III)
 Y(III), Th(IV), Zr(IV), Ti(IV),

16

Ag(I), Al(III), Fe(III),
 Tl(III), Be(II), Ce(IV),
 In(III), Y(III), Th(IV),
 Zr(IV), Ti(IV), Mn(II), -
 Ca(II), Sr(II), Ba(II),
 Mg(II).

Quinizarinsulfonato Sódico
I

Quinizarincomplexona
II

UO₂(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)
Zn(II), Ca(II), Sr(II), Mg(II).

De la comparación de la reaccionabilidad de la i-4 dihidroxiantraquinina 2 sulfonato sódico y de la 1-4 dihidroxiantraquinina 3 metilimino N-N diacético, son de destacar a nuestro juicio los siguientes datos:

1º.- No hay reacción visible, en ninguno de los medios ensayados, de ambos reactivos con los iones: Tl(II), Cd(II), Pd(II), As(III), As(V), Sb(III), Pt(IV), Ir(III), Ge(IV), Ru(III), Rh(III), Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I).

2º.- La introducción de un grupo complexon determina:

- Una disminución de la selectividad en medio acético (reaccionan respectivamente 9 y 14 cationes).

- En medio clorhídrico y neutro es del mismo orden (reaccionan 6 y 4 cationes en medio clorhídrico y 14 y 15 en medio neutro respectivamente).

- En medio amoniacal se observa un aumento de la solubilidad de los precipitados que formaba el ácido 2-quinizarinsulfónico. También es de destacar que, en este medio, la quinizarincomplexona ejerce sobre algunos cationes una acción esmascarante respecto a la adición de NH₄OH evitando su precipitación, no así el ácido 2-quinizarinsulfónico.

Estudio comparativo de la reaccionabilidad cualitativa de la quinizarincomplexona y la antrapurpurincomplexona.-

De la comparación de la reaccionabilidad de la 1,2,7, trihidroxiantraquinona 3 metilimino N-N diacético y la 1, 4 dihidroxiantraquinina 2 metilimino N-N diacético, que resumimos en la siguiente tabla nº 74 son de destacar los siguientes datos:

1.- Ninguna de las dos sustancias produce reacción visible en los medios ensayados con: Au(III), Pt(IV), Rb(I) Cs(I), Li(I), NH_4 (I), K(I) y Na(I).

2.- La quinizarincomplexona se muestra mucho más selectiva que la antrapurpurincomplexona en todos los medios ensayados. En la siguiente tabla se resume la reaccionabilidad de cada una de ellas en los diferentes medios, donde se observa que practicamente la reaccionabilidad de la quinizarincomplexona está comprendida en la de la antrapurpurincomplexona a excepción de Al(III) y Ga(III) en medio --- clorhídrico y del Ba(II) en medio neutro que no reaccionan con esta última.

TABLA N^o 74

Quinizarincomplexona

I

Antrapurpurincomplexona

II

Medio Clorhídrico (pH=1-3)

Mo(VI), Al(III), Ga(III), -
Zr(IV).Los que reaccionan con I
y además: Bi(III), W(VI)
V(V), Fe(III), Th(IV).
No reaccionan: Al(III),
y Ga(III).

Medio Acético (pH=4-6)

Cu(II), V(V), Mo(VI), Al(III)
Fe(III), Tl(III), Be(II), --
Ga(III), In(III), La(III), -
Y(III), Th(IV), Zr(IV), UO₂(II).Los que reaccionan con I
y además: Pb(II), Hg(I),
Bi(III), Cd(II), Pd(II),
Sn(II), W(VI), Fe(II), -
Ti(IV), Co(II), Ni(II), -
Zn(II), Mg(II), Ge(IV),
Ce(III), Ce(IV).

Medio Neutro (pH=6-8)

Cu(II), Se(IV), Mo(VI), Al(III)
Fe(III), Be(II), Ga(III), Th(IV)
In(III), La(III), Y(III), --
Zr(IV), UO₂(II), Mo(II).Los que reaccionan con I
y además: Pb(II), Hg(I), -
Tl(I), Hg(II), Bi(III), -
Cd(II), As(III), Sb(III),
Sn(II), W(VI), V(V), Cr(III)
Tl(III), Fe(II), Ti(IV), -
Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)

Quinizarincomplexona
 I

Antrapurpurincomplexona
 II

Ge(IV), Ce(III), Ce(IV).
 No reacciona: Ba(II).

Medio Amoniacaal (pH=8-10)

Ag(I), Al(III), Fe(III),
 Tl(III), Be(II), Ce(IV),
 In(III), Y(III), Th(IV),
 Zr(IV), Ti(IV), Mn(II),
 Ca(II), Sr(II), Ba(II),
 Mg(II).

Los que reaccionan con I
 y además: Pb(II), Tl(I),
 Hg(II), Bi(III), Cu(II),
 Cd(II), As(III), Sb(III),
 Sn(II), W(VI), V(V), Cr(III),
 Ga(III), Fe(II), La(III),
 UO₂(II), Co(II), Ni(II), -
 Zn(II), Ge(IV), Ce(III).

Medio Alcalino (pH=10-12)

Ag(I), Cu(II), Fe(III), Tl(III)
 Be(II), In(III), La(III), ---
 Y(III), Mn(II), Co(II), Ca(II),
 Ba(II), Mg(II).

Los que reaccionan con I
 y además: Pb(II), Tl(I), -
 Bi(III), Cd(II), As(III),
 As(V), Sn(II), Se(IV), ---
 Os(VIII), Ga(III), Fe(II), --
 Th(IV), Ti(IV), Zr(IV), --
 UO₂(II), Ni(II), Zn(II), -
 Sr(II), Ge(IV), Ce(III),
 Ce(IV).

3.- Las sensibilidades de ambos compuestos son del mismo orden de magnitud.

4.- La quinizarincomplexona presenta reaccionabilidad fluorescente frente a ocho cationes metálicos, mientras -- que en el caso de la antrapurpurincomplexona no hemos apreciado ninguna reacción fluorescente.

CAPITULO IX

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO
QUINIZARINCOMPLEXONA-Be(II).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

CHAPTER IX

Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or page number.

Estudio espectrofotométrico del complejo quinizarincom-
plexona - Be (II).-

En el estudio de la reaccionabilidad cualitativa realizado, observamos que la quinizarincomplexona forma con el catión Be(II) un complejo de elevada sensibilidad, $1:10^7$, hecho que nos indujo a estudiar esta reacción y su posible aplicación a la determinación espectrofotométrica de Be(II). Como se demuestra a través de los datos que se consignan en las páginas siguientes, hemos conseguido establecer un método notablemente sensible que permite determinar cantidades de Be(II) comprendidas entre 0 y 2 ppm - con un error relativo sobre el valor medio del 0,86%.

Disoluciones empleadas.

- Disolución de Be(II) 10^{-2} M. Se preparó a partir del óxido, BeO, pesando 0,4100 gr de dicho compuesto y disolviéndolo en en 15 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. -- Transferimos a un matraz aforado de un litro conteniendo 200 c.c. de agua. A continuación enrasamos.(49)

Las otras disoluciones de Be(II) empleadas se prepararon por dilución conveniente de la anterior.

- Disolución de quinizarincomplexona 10^{-3} M. Preparada por pesada directa como se especifica en la pág.

- Disoluciones tampón.

- Disolución reguladora de pH 2,3 preparada utilizando $\text{ClCH}_2 - \text{COOH}$ 0,1 N y NaOH 0,1 M.

- Disolución regulada de pH 3,0 , 4,0 , 5,0 -----
6 y 7,2 preparada a partir de $\text{CH}_3 - \text{COONa}$ 0,1 M y $\text{CH}_3 -$
 COOH 0,1 M.

- Disoluciones reguladas de pH 8, 9 y 10 a partir de ClNH_4 0,1 M y NH_4OH 0,1 M.
- Disoluciones reguladas de pH 11 y 12 a partir de PO_4HNa_2 0,1 M y NaOH 0,1 M.

Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro Beckman mod DBG7 provisto de registrador.
- Potenciómetro Radiometer mod pH-METER 49 provisto de electrodo de vidrio y de calomel saturado.
- Espectrofotómetro Beckman mod DU.

Influencia de la acidez en los espectros de absorción del reactivo y del complejo

Con objeto de determinar la influencia de la acidez, en nuestras condiciones operatorias concretas, sobre el espectro de absorción del reactivo y del complejo, preparamos dos series de matraces que contenían: La primera serie, 5 c.c. de disolución de Be(II) 10^{-3} M, 5 c.c. de disolución de quinizarincomplexona 10^{-3} M, 5 c.c. del correspondiente tampón y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

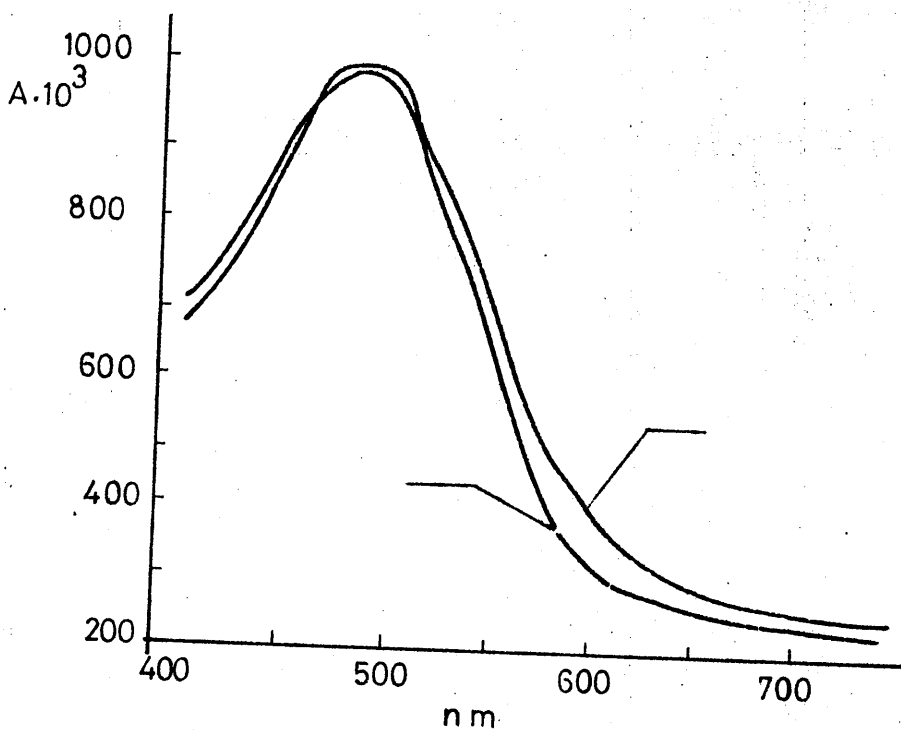
La segunda serie contenía sólo 5 c.c. de reactivo y 5 c.c. del correspondiente tampón y agua desionizada hasta el enrase.

A continuación se realizaron los espectros de cada disolución frente a una disolución que contenía sólo tampón de la misma concentración, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm.

Posteriormente establecemos los espectros diferencia, es decir realizamos nuevamente los espectros del complejo, pero esta vez frente a la disolución de reactivo que contenía tampón del mismo pH.

Los resultados obtenidos se representan en las siguientes gráficas nº 88 a 98.

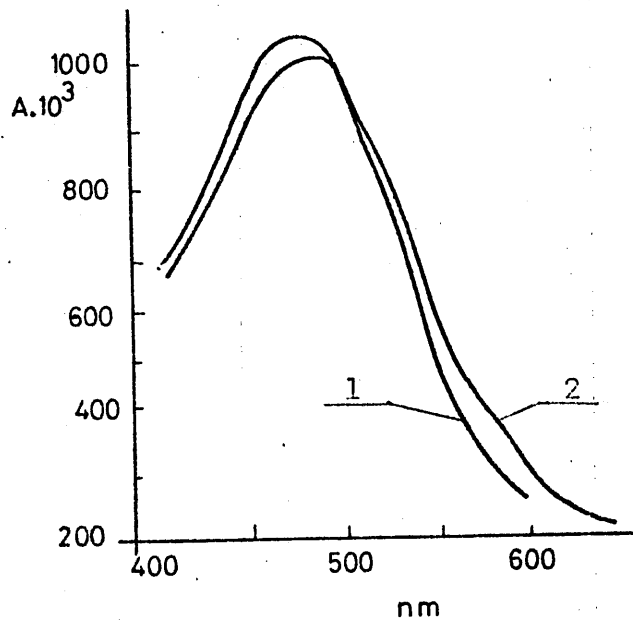
GRAFICA Nº 88



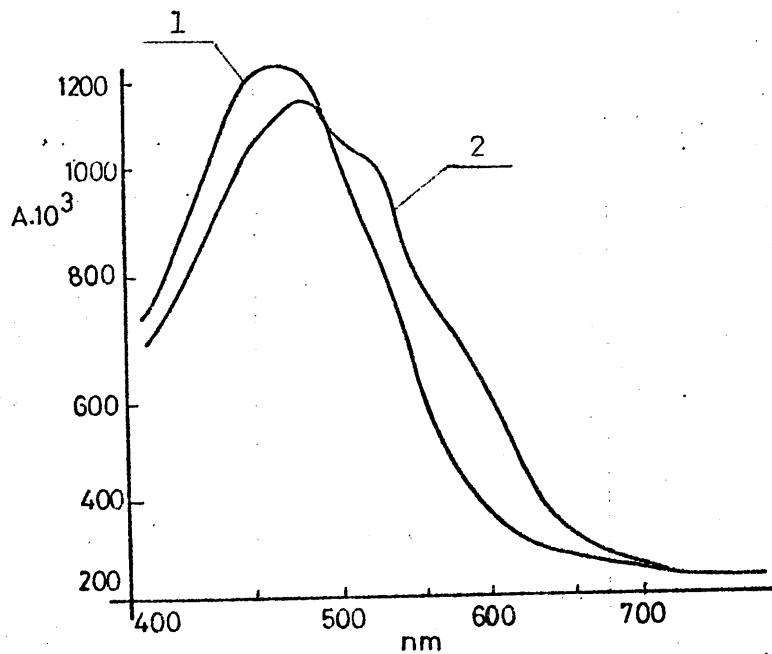
Espectros de Absorción de la quinizarincomplexona y del complejo quinizarincomplexona-Be(II) en función del pH. (pH = 2,3)

1 - Reactivo

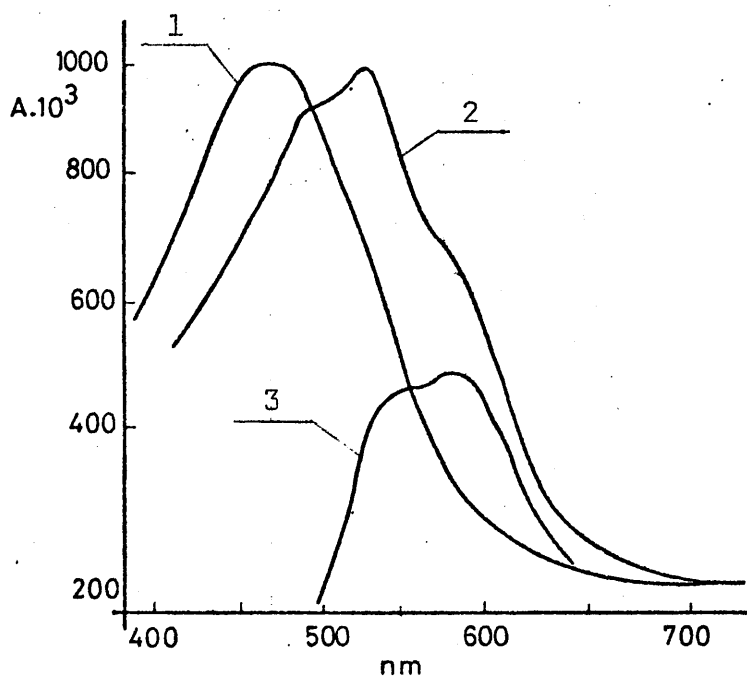
2 - Complejo



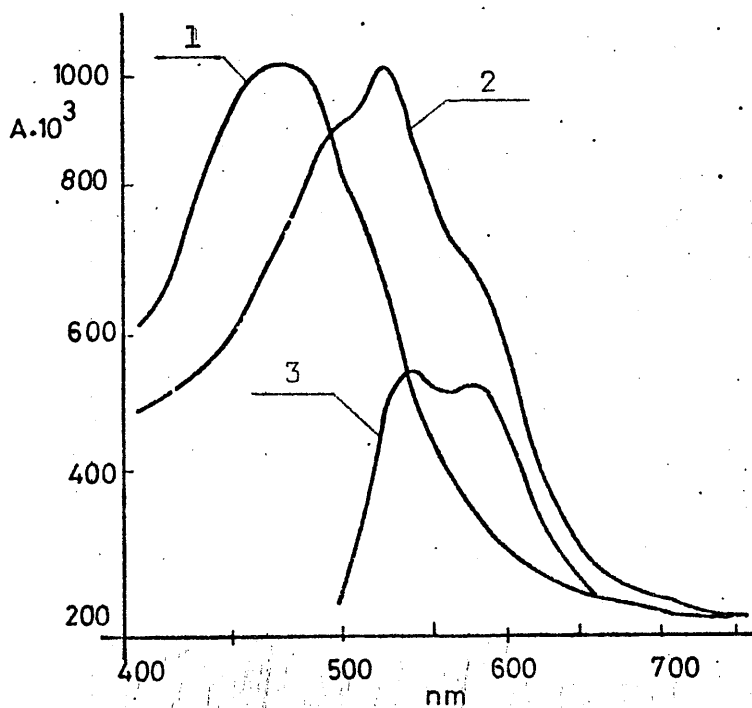
1 - Reactivo. 2 - Complejo (pH = 3).



1 - Reactivo. 2 - Complejo (pH = 4).

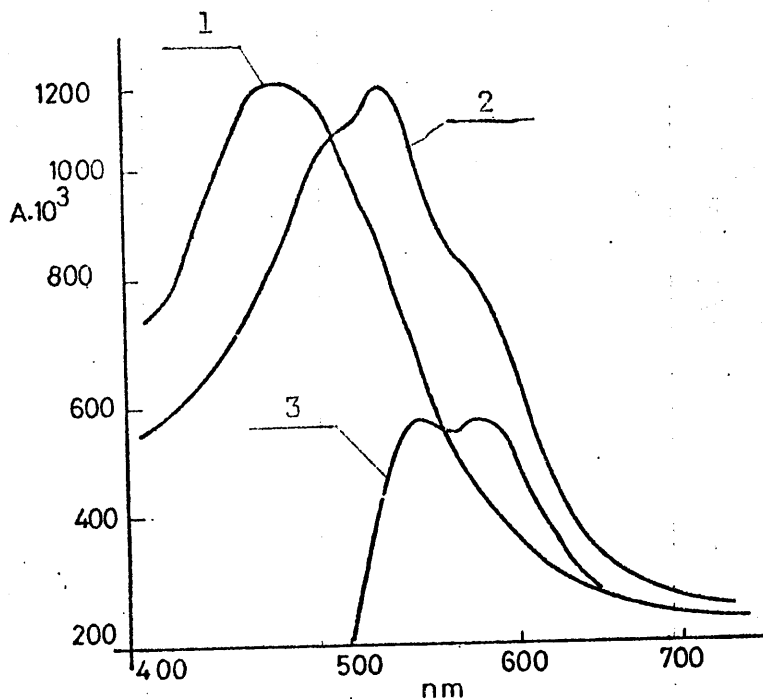


1 - Reactivo. 2 - Complejo. 3 - Espectro Diferencia. (pH = 5).



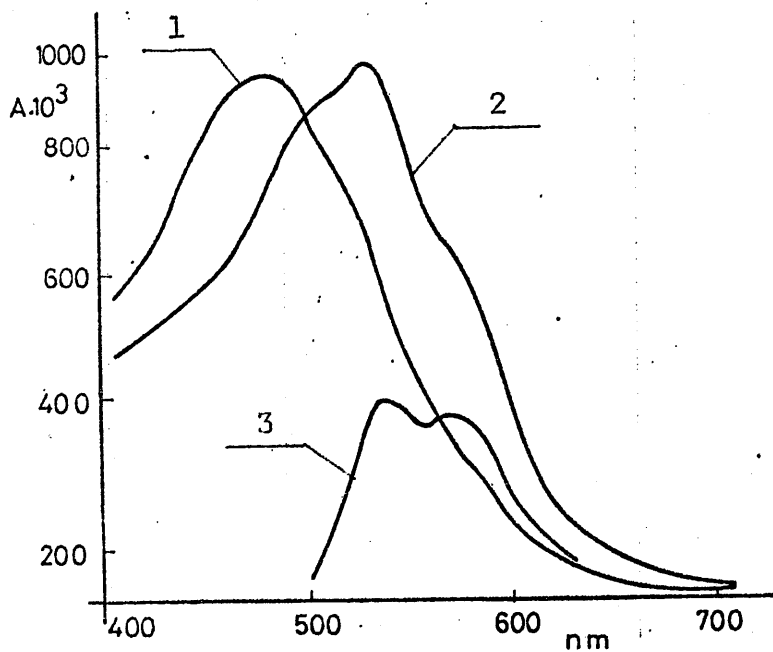
1 - Reactivo. 2 - Complejo. 3 - Espectro Diferencia. (pH = 6).

376
GRAFICA N° 93



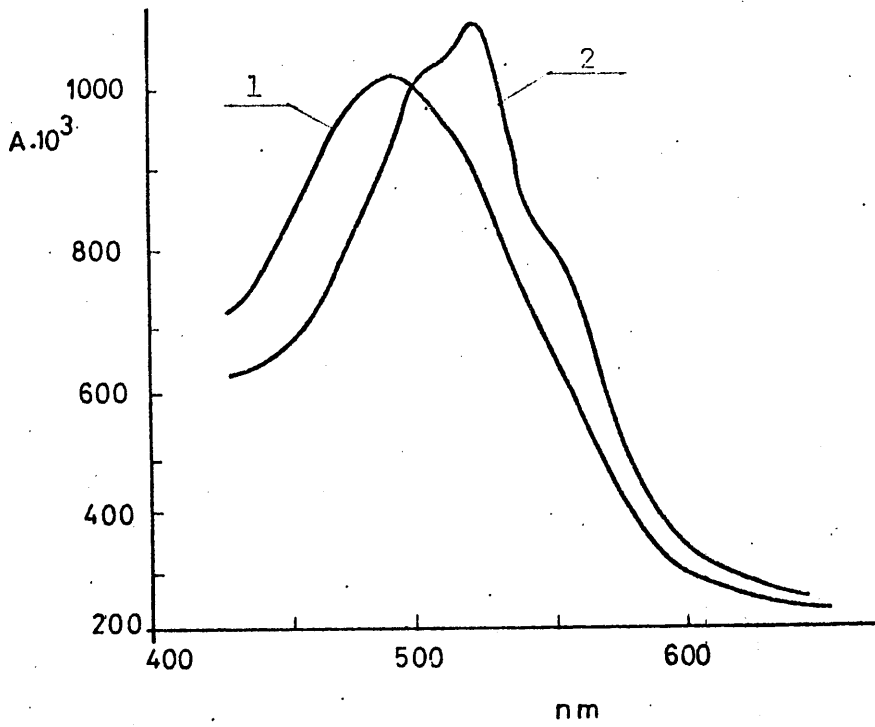
1 - Reactivo. 2 - Complejo. 3 - Espectro Diferencia (pH = 7,2).

GRAFICA N° 94



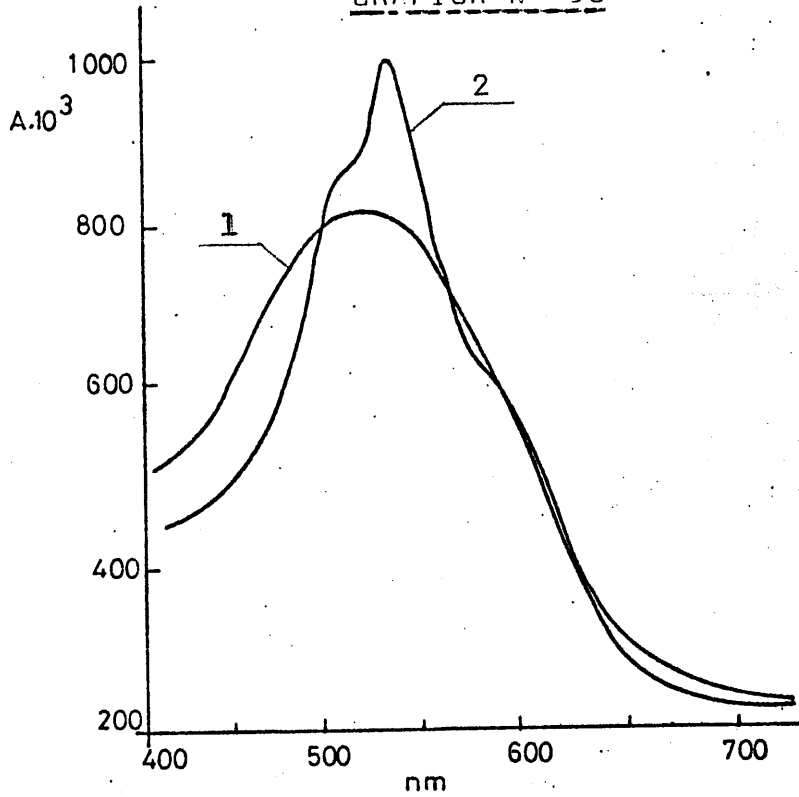
1 - Reactivo. 2 - Complejo. 3 - Espectro Diferencia (pH = 8).

377
GRAFICA N° 95

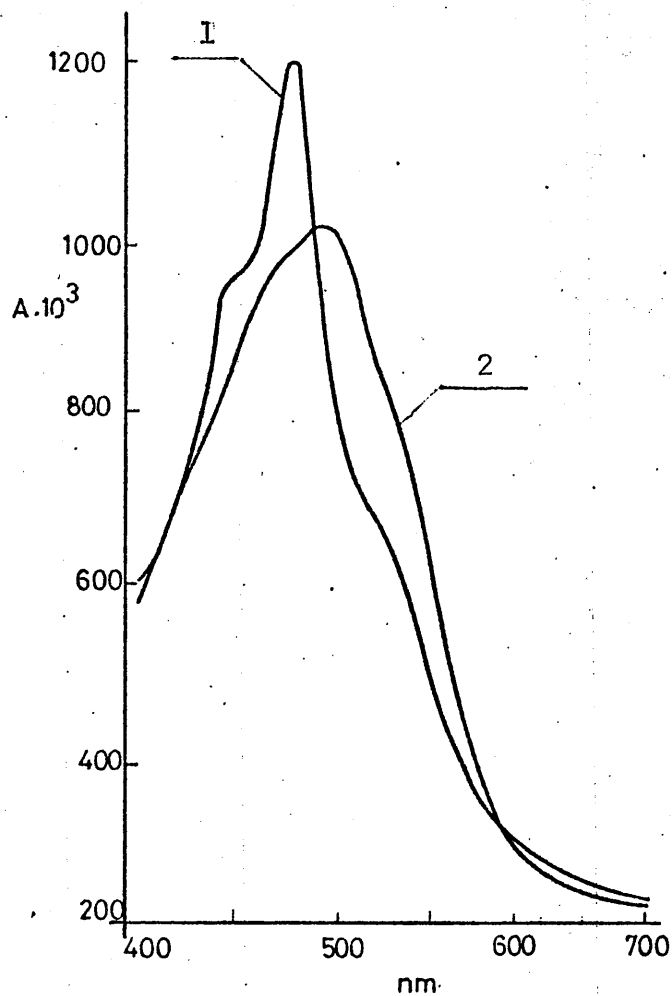


1 - Reactivo. 2 - Complejo (pH = 9).

GRAFICA N° 96



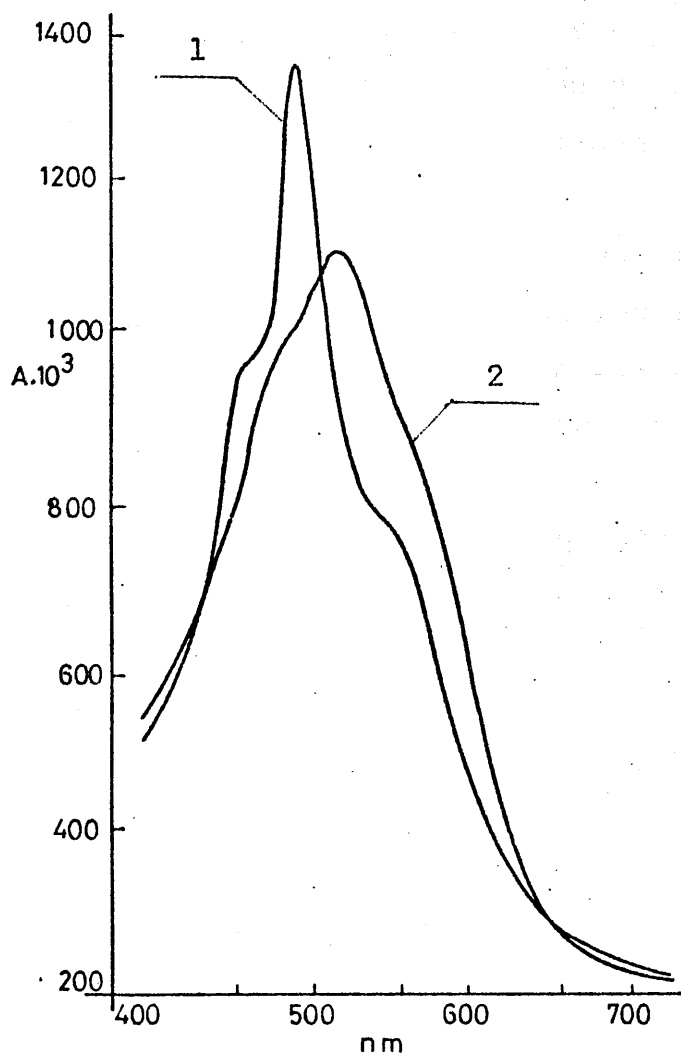
1 - Reactivo. 2 - Complejo (pH = 10).

GRAFICA N^o 97

Espectros de Absorción de la quinizarincomplexona y del complejo quinizarincomplexona-Be(II) en función del pH. (pH = 11).

1 - Reactivo. 2 - Complejo.

GRAFICA. Nº 98



Espectros de Absorción de la quinizarincomplexona y del complejo quinizarincomplexona-Be(II) en función del pH. (pH = 12).

1 - Reactivo. 2 - Complejo.

De la observación de las anteriores gráficas nº se puede deducir:

- A pH inferior a 3,31 es muy parecido el espectro - del reactivo y del complejo, por lo que a esto pH ha de ser muy pequeña la concentración de especie complejada espectrofotométricamente detectable.
- A partir de pH 3 aumenta la concentración de complejo con el pH, hasta llegar a pH 6, en que nuevamente comienza a disminuir. Elegiremos pues para sucesivas experiencias el pH 6.
- El reactivo presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 475 nm, y el complejo a 525 nm.
- La máxima diferencia de absorbancia entre reactivo y complejo se produce a una longitud de onda de 535 nm, que será la que empleemos en sucesivas experiencias.

Estabilidad del reactivo

Para estudiar la estabilidad del reactivo en nuestras condiciones operatorias concretas, preparamos la siguiente experiencia: En un matraz aforado de 50 ml se introdujeron 10 c.c. de disolución de quinizarincomplexona 10^{-3} M, 10 cc. de disolución tampón AcH - AcNa 0,2M, de pH 6, y agua bi--destilada hasta el enrase.

Realizamos las medidas de absorbancia de la disolución frente a una disolución "en blanco" que sólo contenía tampón en igual concentración que la presente en la diso--

lución de reactivo, a las longitudes de onda de 535 y 475 nm, inicialmente se realizaron dichas medidas cada quince minutos y despues a intervalos de tiempo mayores hasta un total de 48 horas.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 75.

TABLA Nº 75

<u>t</u> horas	<u>A</u> 535	<u>A</u> 475
0	455	1000
0,25	460	990
0,50	450	990
0,75	465	980
1	450	990
1,5	460	980
2	460	990
2,5	460	990
3	465	990
4	460	980
5	465	990
6	460	1000
8	460	970
10	460	980
24	460	980
48	450	970

De la anterior tabla nº 75 se deduce que el reactivo permanece tptalmente estable al menos durante 48 horas.

Estabilidad del complejo. Influencia de la concentración de reactivo. Ley de Beer

Para establecer la estabilidad del complejo, preparamos una serie de matraces de 25 ml que contenían todos ellos 15 c.c. de reactivo 10^{-3} M, volúmenes crecientes -- (de 0,5 a 3 cc.) de disolución de Be(II) de 25 ppm, 5 cc. de disolución tampón AcH - AcNa 0,2 M de pH 6 y agua desionizada hasta el enrase.

Se realizaron las medidas de absorbancia a la longitud de onda de 535 nm frente a una disolución que contenía 15 c.c. de reactivo 10^{-3} M, 5 c.c. de tampón y agua bidestilada hasta un volumen final de 25 ml los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla nº 76.

TABLA Nº76

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	225	440	640	840	1000	1155
0,25	240	460	670	880	1040	1195
0,50	237	460	675	890	1055	1210
0,75	235	470	680	895	1065	1220
1	240	475	690	910	1060	1240
1,5	238	480	695	920	1093	1260
2	240	480	700	930	1110	1245
3	245	490	710	940	1120	1250
4	240	495	720	950	1140	1280
5	255	500	730	960	1140	1300
6	245	490	715	950	1145	1300
7	250	495	720	950	1135	1285
24	263	510	730	975	1155	1320

Del estudio de la anterior tabla nº 76 , se deduce - que si bien el complejo se forma instantaneamente al mezclar los reactivos, tarda un cierto tiempo en alcanzar la estabilidad, tiempo que depende de las concentraciones relativas de reactivo y catión, pues si bien cuando la concentración de éste es de 0,5 ppm la estabilidad se alcanza a los 15 minutos, tarda al menos dos horas cuando la concentración es de 1,5 ppm y tres cuando es de 3 ppm.

Este hecho de que se alcance la estabilidad casi instantaneamente cuando el exceso de reactivo es notable, es probablemente debido a un desplazamiento del equilibrio - hacia la formación del complejo, y nos indujo a estudiar el efecto que sobre dicha estabilidad tendría una calefacción previa del sistema.

Efecto que produce la calefacción del sistema

Para conocerlo preparemos tres series de matraces -- con igual contenido que en la experiencia anterior, los - cuales previamente a la realización de las medidas de ab- sorbancia, fueron sometidos a la temperatura de un baño - maría hirviendo durante 5, 10 y 15 minutos respectivamen- te. Transcurrido dicho tiempo, se enfriaron conveniente-- mente y se realizaron las medidas de la absorbancia. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas nº77 - 79.-

De la observación de dichas tablas nº77 - 79, clara-- mente se deduce que una calefacción de 10 minutos en baño maría hirviendo, es suficiente para que el sistema alcan- ce una estabilidad aceptable al menos durante hora y me-- dia, por lo que en sucesivas experiencias así procedere-- mos.

TABLA Nº 77

Influencia del tiempo de calefacción5 minutos $A_{535} 10^5$

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	275	520	720	950	1160	1345
0,25	270	520	730	950	1170	1350
0,50	270	520	740	960	1170	1350
0,75	270	520	740	960	1170	1355
1	280	525	750	980	1175	1360
1,5	275	520	745	990	1170	1355
2	280	525	750	990	1190	1390
3	280	525	745	990	1200	1380
4	290	540	760	995	1215	1395

TABLA Nº 78

10 minutos $A_{535} 10^5$

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	285	525	740	970	1185	1340
0,25	285	525	740	970	1180	1343
0,50	290	530	740	970	1190	1365
0,75	285	530	735	960	1175	1345
1	280	530	740	970	1180	1340
1,5	285	525	740	960	1185	1355
2	283	530	745	980	1180	1350
3	290	535	750	980	1190	1375
4	290	530	740	960	1170	1355

TABLA Nº 79

15 minutos

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	290	530	740	970	1168	1358
0,25	290	530	740	970	1170	1360
0,50	290	535	740	970	1175	1360
0,75	290	530	740	970	1170	1360
1	290	530	740	970	1170	1355
1,5	290	525	750	980	1170	1360
2	295	530	745	980	1180	1370
3	290	540	760	990	1190	1375
4	300	550	770	1000	1225	1380

Para establecer la influencia de la concentración de reactivo y cumplimiento de la ley de Beer, se prepararon tres series de seis matraces aforados de 25 ml cada uno, conteniendo la primera serie 10 c.c. de reactivo 10^{-3} M, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; y 3 ppm de Be(II), y 12 y 15 c.o. de la disolución de reactivo en las otras dos series restantes. Se agregó además 5 c.c. de tampón de pH 6 a cada matraz y se mantuvieron en baño maría a ebullición durante diez minutos.

Las medidas de absorbancia se realizaron a una longitud de onda de 535 nm frente a una disolución que contenía la misma concentración de reactivo y tampón que los correspondientes matraces de cada serie. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla nº80-82 y son representados en la gráfica nº 99.

TABLA Nº 80

Influencia del exceso reactivo

Con 10 ml de reactivo 10^{-3} M $A_{535} 10^3$

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	270	485	685	900	1070	1175
0,25	270	480	683	910	1060	1175
0,50	270	485	687	913	1075	1160
0,75	260	485	685	905	1085	1170
1	275	483	690	907	1080	1175
1,5	270	480	690	900	1080	1170

TABLA Nº 81

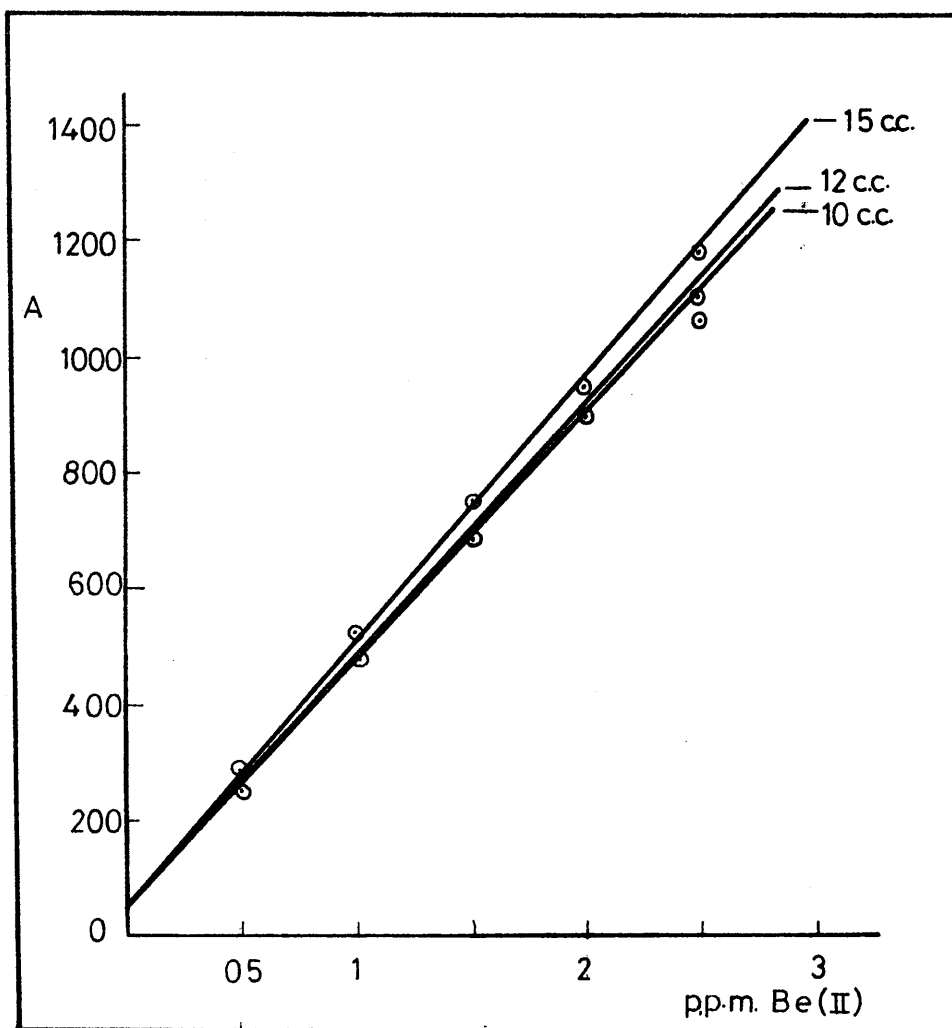
Con 12 ml de reactivo 10^{-3} M $A_{535} 10^3$

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	276	501	707	920	1106	1241
0,25	280	500	705	925	1090	1250
0,50	275	500	709	923	1103	1247
0,75	277	510	705	930	1108	1250
1	275	505	708	925	1110	1245
1,5	283	507	713	917	1110	1255

TABLA Nº 82

Con 15 ml de reactivo 10^{-3} M $A_{535} 10^3$

t horas	ppm Be(II)					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	290	520	745	970	1200	1240
0,25	290	510	740	960	1200	1245
0,50	295	505	750	965	1210	1250
0,75	290	507	760	970	1205	1240
1	297	510	770	960	1210	1240
1,5	290	510	770	960	1210	1240



De la observación de la gráfica nº 99 puede deducirse que existe un buen cumplimiento de la Ley de Beer para aquellos matraces con una concentración de Be(II) inferior a 2 ppm, en las tres concentraciones de reactivo ensayadas. La pendiente de las rectas aumenta ligeramente con la concentración de reactivo, de manera que es mayor para la que contiene 15 c.c. de disolución de reactivo, por lo que esta cantidad será la utilizada en sucesivas experiencias.

Influencia del orden de adición

Para estudiarlo se operó en matraces de 25 ml, con dos ppm de Be(II), agregando 15 c.c. de disolución de reactivo 10^{-3} M y 5 c.c. de disolución tampón AcH-AcNa 0,2 M de pH 6 y agua bidestilada hasta el enrase. Todos los matraces tenían pues el mismo contenido y sólo se diferenciaban en el orden de adición de los reactivos. Preparamos así mismo otra disolución constituida por 15 c.c. de reactivo 10^{-3} M y 5 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml, para usarla como solución de referencia.

Todos los matraces se sometieron durante 10 minutos a la acción de un baño maría hirviendo. Se midieron las absorbancias frente al blanco, a una longitud de onda de 535 nm. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 83.

TABLA Nº 83

Orden de Adición	$A_{535} 1C^3$
Reactivo + Be(II) + tampón	970
Reactivo + tampón + Be(II)	965
Be(II) + reactivo + tampón	980
Be(II) + tampón + reactivo	970
Tampón + reactivo + Be(II)	970
Tampón + Be(II) + reactivo	970

Según esta tabla nº 83 se observa que el orden de adición de los reactivos es indiferente.

Método

A la vista de las consideraciones anteriores proponemos el siguiente método operatorio:

En un matraz aforado de 25 ml, se introduce el volumen necesario de disolución de Be(II), para que su concentración este comprendida entre 0,2 y 2,5 ppm, 15 c.c. de disolución de quinizarincomplexona 10^{-3} M. 5 c.c. de disolución tampón AcH - AcNa 0,2 M de pH 6 y agua desionizada hasta el enrase. A continuación se sumerge durante 10 minutos en un baño maría hirviendo. Se enfría y mide la absorbancia a una longitud de onda de 535 nm frente a una disolución constituida por tampón y por reactivo en idénticas concentraciones que en la disolución de complejo.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Be(II) conteniendo 0,5, 1, 1,5, y 2 ppm tratadas de igual forma que la disolución problema.

Error del método

Se estudió realizando una experiencia en la que se preparó una serie de matraces de 25 ml cuya concentración en Be(II) estaba comprendida entre 0,2 y 2 ppm, y sometidos al mismo tratamiento que describimos en el método operatorio.

Las medidas de absorbancia se realizaron a 535 nm -- frente al blanco correspondiente. En la tabla nº 84 se resúmen los resultados obtenidos.

ErrorTABLA N° 84

<u>Vml. Be(II) 12,5ppm</u>	<u>puesto</u> <u>Be(II) ppm</u>	<u>A</u> <u>535</u>	<u>hallado</u> <u>Be(II)ppm</u>	<u>Error %</u>
0,40	0,2	140	0,19	5
0,80	0,4	233	0,395	0,9
1,20	0,6	327	0,595	0,8
1,60	0,8	422	0,804	0,6
2,00	1	516	1,005	0,5
2,40	1,2	601	1,194	0,5
2,80	1,4	698	1,39	0,6
3,20	1,6	790	1,616	1
3,60	1,8	859	1,764	2
4,00	2	1000	2,060	3

En la tabla n° 84 puede observarse que el error cometido es menor del 1% para concentraciones comprendidas entre 0,4 y 1,6 ppm.

Reproducibilidad

Se determinó para dos concentraciones de Be(II), 0,8 y 1,2 ppm, para lo cual preparamos dos series de diez matraces que contenían 0,8 ppm de Be(II), la primera serie, y 1,2 ppm la segunda. Las condiciones operatorias fueron idénticas a las que se describen en el método.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla n° 85 y 86.

ReproducibilidadTABLAS N^o 85 y 86

ppm Be(II) puesto	$A_{435} \cdot 10^3$	ppm Be(II) encontrado
0,80	435	0,83
0,80	430	0,81
0,80	430	0,81
0,80	433	0,82
0,80	428	0,805
0,80	428	0,805
0,80	430	0,81
0,80	435	0,83
0,80	430	0,81
0,80	427	0,805

ppm Be(II) puesto	$A_{435} \cdot 10^3$	ppm Be(II) encontrado
1,20	615	1,21
1,20	605	1,20
1,20	605	1,20
1,20	615	1,21
1,20	597	1,19
1,20	597	1,19
1,20	605	1,20
1,20	615	1,21
1,20	597	1,19
1,20	605	1,20

De los anteriores datos es inmediato llegar a deducir:

Para 0,8 ppm el valor medio encontrado es de 0,8135 ppm, y de 1,20 ppm para la experiencia realizada con 1,20 ppm. Las desviaciones típicas son:

$$\sigma_{0,8} = \pm 3 \cdot 10^{-3}, \quad \sigma_{1,2} = \pm 2 \cdot 10^{-2}$$

Las desviaciones medias son:

$$\sigma_m_{0,8} = 3 \cdot 10^{-3}, \quad \sigma_m_{1,2} = 6 \cdot 10^{-3}$$

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer dá para $N = 9$ y $P = 0,05$ un valor de $t=2,262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tienen el 95% de probabilidad de estar comprendidas entre $\bar{X} \pm \sigma \cdot t$ es decir entre 0,835 y 0,791 ppm para 0,8 ppm y entre 1,245 y -- 1,155 ppp para 1,2 ppm.

El valor medio tiene igualmente el 95% de probabilidad de hallarse comprendido entre $\bar{X} \pm \sigma_m \cdot t$ es decir, entre 0,820 y 0,806 ppm para 0,8 ppm y entre 1,214 y 1,155 ppm para 1,2 ppm.

El error relativo cometido sobre el valor medio es del 0,85% para 0,8 ppm y del 1,1% para 1,2 ppm.

Zona de mínimo error

Para establecerla, según el método gráfico de Ringbon, preparamos una serie de 15 matraces de 25 ml que contenía 15 c.c. de disolución de reactivo $10^{-3}M$, volúmenes crecientes (de 0,3 a 6 c.c.) de disolución de $Be(II)$ de 12,5 ppm, 5 c.c. de disolución tampón $AcH-AcNa$ 0,2 M de pH 6 y agua desionizada hasta el enrase. Medimos las absorbancias tras someter las disoluciones durante 10 minutos a la acción de un baño maría hirviendo, frente al blanco correspondiente y a una longitud de onda de 535 nm.

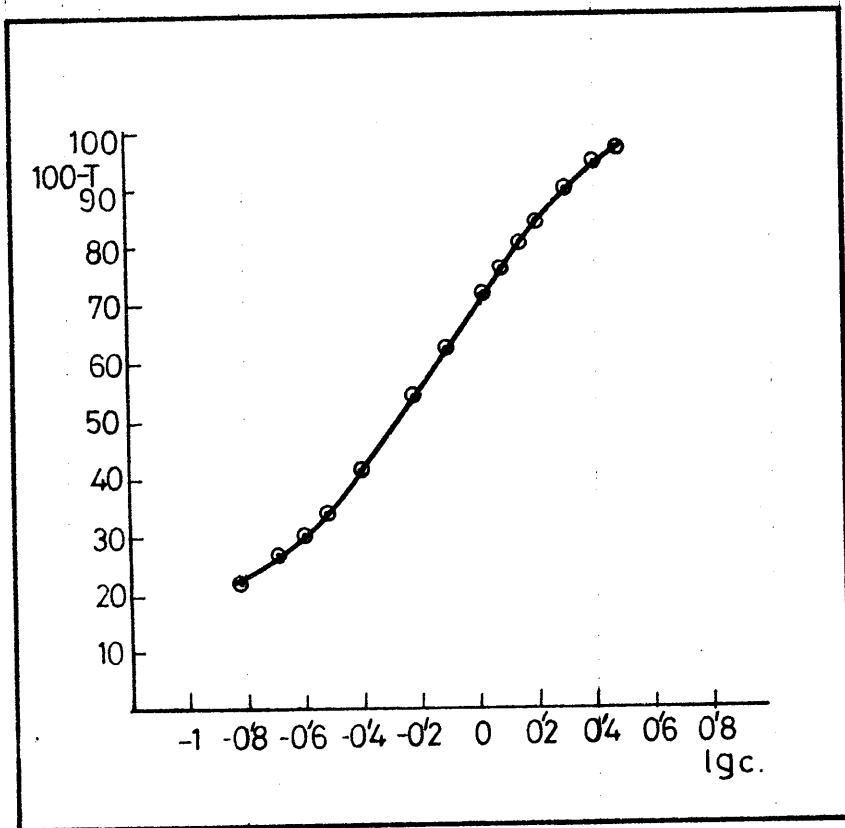
Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 87

TABLA Nº 87

<u>Vnl. Be(II).12,5ppm</u>	<u>Cppm Be(II)</u>	<u>A₅₃₅</u>	<u>T</u>	<u>100-T</u>	<u>lg C</u>
0,3	0,15	110	78	22	-0,82
0,4	0,20	140	72,5	27,5	-0,7
0,5	0,29	160	69,5	30,5	-0,6
0,6	0,30	185	65,5	34,5	-0,52
0,8	0,40	228	59	41	-0,4
1,2	0,60	343	45,5	54,5	-0,22
1,6	0,80	430	37,3	62,7	-0,09
2	1	525	30	70	0
2,4	1,2	630	23,5	76,5	0,08
2,8	1,4	715	19,3	80,7	0,15
3,2	1,6	800	16	84	0,20
3,6	1,8	890	13	87	0,25
4	2	990	10,7	89,3	0,30
5	2,5	1230	5,8	94,2	0,40
6	3	1460	3,5	96,5	0,47

De la representación de Ringbon (gráfica nº 100) se deduce que la zona de mínimo error correspondiente al tramo lineal es la comprendida entre 0,4 y 1,6 ppm de Be(II).

GRAFICA Nº 100



Interferencias

Al objeto de determinar la interferencia que la presencia de iones extraños pudiera ocasionar en la aplicación del método propuesto a la determinación de la concentración de una disolución de Be(II), se realizaron experiencias en las que, en matraces de 25 ml, se introducían 5 c.c. de disolución tampón AcH - AcNa 0,2 M de pH 6, --

15 c.c. de reactivo $10^{-3}M$, 1,8 c.c. de disolución Be(II) de 1,8 ppm y cantidades variables de distintos cationes cuyo efecto sobre la disolución de complejo se deseaba conocer.

Se operó en la forma descrita en el método propuesto, midiéndose en las absorbancias a una longitud de onda de 535 nm, frente a un blanco que contenían las mismas concentraciones de reactivo y tampón anteriormente indicadas.

Se consideró que no causaban interferencia aquellos cationes cuya presencia en disolución no alteraban la absorbancia de ésta en 10 unidades respecto a la disolución de complejo que no contenía catión interferente alguno.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla nº 88 .

Catión	Concentración (ppm)	Absorbancia	Concentración (ppm)	Absorbancia
	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.10	0.01	0.10	0.01
	0.20	0.02	0.20	0.02
	0.30	0.03	0.30	0.03
	0.40	0.04	0.40	0.04
	0.50	0.05	0.50	0.05
	0.60	0.06	0.60	0.06
	0.70	0.07	0.70	0.07
	0.80	0.08	0.80	0.08
	0.90	0.09	0.90	0.09
	1.00	0.10	1.00	0.10
	1.10	0.11	1.10	0.11
	1.20	0.12	1.20	0.12
	1.30	0.13	1.30	0.13
	1.40	0.14	1.40	0.14
	1.50	0.15	1.50	0.15
	1.60	0.16	1.60	0.16
	1.70	0.17	1.70	0.17
	1.80	0.18	1.80	0.18
	1.90	0.19	1.90	0.19
	2.00	0.20	2.00	0.20

TABLA N^o 88

con interferente	ppm	A ₅₃₅	% Error
Ag(I)	100	890	----
Pb(II)	100	880	----
Hg(I)	100	880	----
Tl(I)	100	880	----
Hg(II)	100	870	----
Bi(III)	100	890	----
Cu(II)	0,5	925	5,55
Cd(II)	100	880	----
Pd(II)	100	880	----
As(III)	100	880	----
As(V)	100	880	----
Sb(III)	100	880	----
Sn(II)	100	870	----
Au(III)	100	875	----
Se(IV)	100	890	----
Pt(IV)	100	880	----
Ir(III)	100	880	----
Rh(III)	100	870	----
Ge(IV)	100	890	----
Rn(III)	100	875	----
Os(VIII)	100	890	----
W(VI)	100	870	----
V(V)	0,5	935	7
Mn(VI)	0,5	857	-3
Al(III)	0,5	970	11
Fe(III)	0,5	915	4

TABLA Nº 88

(Continuación)

con interferente	ppm	A ₅₃₅	% Error
Cr(III)	0,5	925	5,5
Tl(III)	0,5	915	4
Cl(IV)	0,5	970	11
Ga(III)	0,5	915	4
In(III)	0,5	915	4
La(III)	0,5	925	5,5
Y(III)	0,5	935	7
Th(IV)	0,5	915	4
Ti(IV)	100	880	----
Zr(IV)	0,5	925	5,5
UO ₂ (II)	0,5	925	5,5
Ni(II)	100	890	----
Co(II)	100	880	----
Mn(II)	100	890	----
Zn(II)	100	885	----
Ca(II)	100	870	----
Sr(II)	100	880	----
Ba(II)	0,5	915	4
Mg(II)	0,5	915	4
Li(I)	100	875	----
Na(I)	100	870	----
K(I)	100	880	----
Rb(I)	100	880	----
Cs(I)	100	880	----
NH ₄ (I)	100	880	----

De la anterior tabla nº 88 puede deducirse:

- Que de los iones ensayados sólo interfieren aún - en concentraciones de 0,5 ppm los 18 cationes siguientes:

V(V), Mo(VI), Al(III), Fe(III), Tl(III), Ga(III), In(III), Fe(II), La(III), Y(III), Th(IV), Zr(IV), UO_2 (II), Ba(II), Ce(III), Cr(III), Cu(II), y -- Mg(II).

- No causan interferencias a concentraciones menores de 100 ppm:

Ag(I), Pb(II), Hg(I), Tl(I), Hg(II), Bi(III), -- Cd(II), Pd(II), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), An(III), Se(IV), Pt(IV), Rh(III), Ge(IV), Rn(III) Os(VIII), W(VI), Ce(IV), Ti(IV), Ni(II), Co(II), Mn(II), Ca(II), Sr(II), Mg(II), Li(I), Na(I), -- K(I), Rb(I), Cs(I), NH_4 (I).

Estequiometría del complejo quinizarincomplexona

El hecho de que sea necesario una calefacción previa de las disoluciones de complejo para alcanzar su estabilidad, nos indujo a establecer las estequiometrías de los posibles complejos en disolución de dos formas operatorias diferentes; sin calefacción previa y con calefacción previa, por los métodos de Yoe y Jones, Job y de Harvey y -- Manning.

Método de Yoe y Jones

Se realizaron las siguientes experiencias:

a) Experiencia a concentración de reactivo constante

Preparamos dos series identicas de matraces, conte-- niendo todos ellos 5 c.c. de disolución de quinizarin-- complexona $10^{-3}M$, volúmenes crecientes de disolución de Be(II) $10^{-2}M$, 5 c.c. de disolución tampón de pH 6 y a-- gua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Medimos la absorbancia de los matraces de la prime-- ra serie en el momento en que cada uno de ellos fué pre-- parado, mientras que los matraces de la segunda serie -- fueron sometidos durante diez minutos a la temperatura de un baño de agua en ebullición. Todas las medidas de absorbancia se realizaron frente aun blanco que conte-- nía 5 ml de reactivo $10^{-3}M$ y 5 ml tampón en un volumen final de 25 ml a una longitud de onda de 535 nm la pri-- mera serie y 535, 550, y 595 nm la segunda . Los resul-- tados obtenidos se resumen en las tablas nº 89 y 90 y -- gráficas nº 101 y 102.

TABLA Nº 89Método de Yoe y Jones R=cte (sin calefacción)

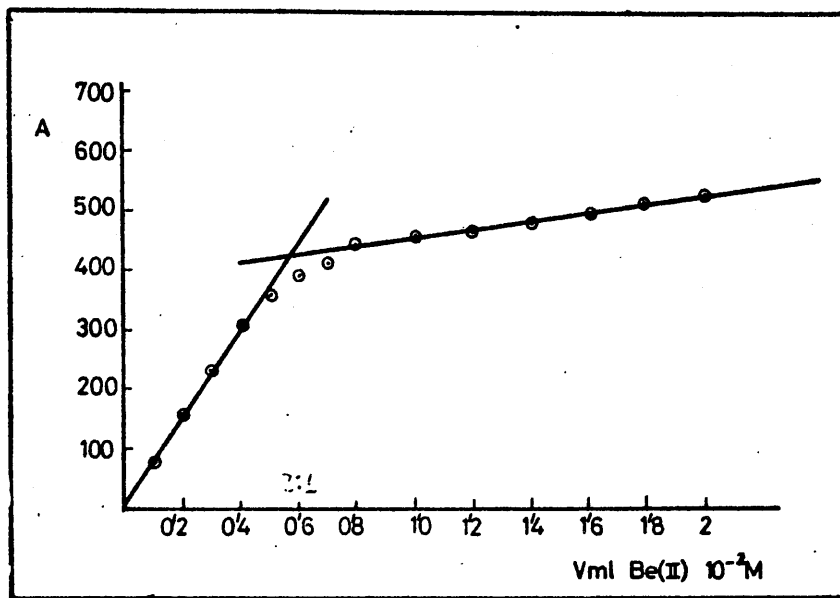
<u>Vml.Be(II).$10^{-2}M$</u>	<u>A_{535}</u>	<u>Vml.Be(II).$10^{-2}M$</u>	<u>A_{535}</u>
0,1	80	1,1	460
0,2	160	1,2	465
0,3	235	1,3	570
0,4	310	1,4	480
0,5	360	1,5	490
0,6	395	1,6	490
0,7	410	1,7	500
0,8	450	1,8	510
0,9	450	1,9	510
1	450	2	520

TABLA N° 90

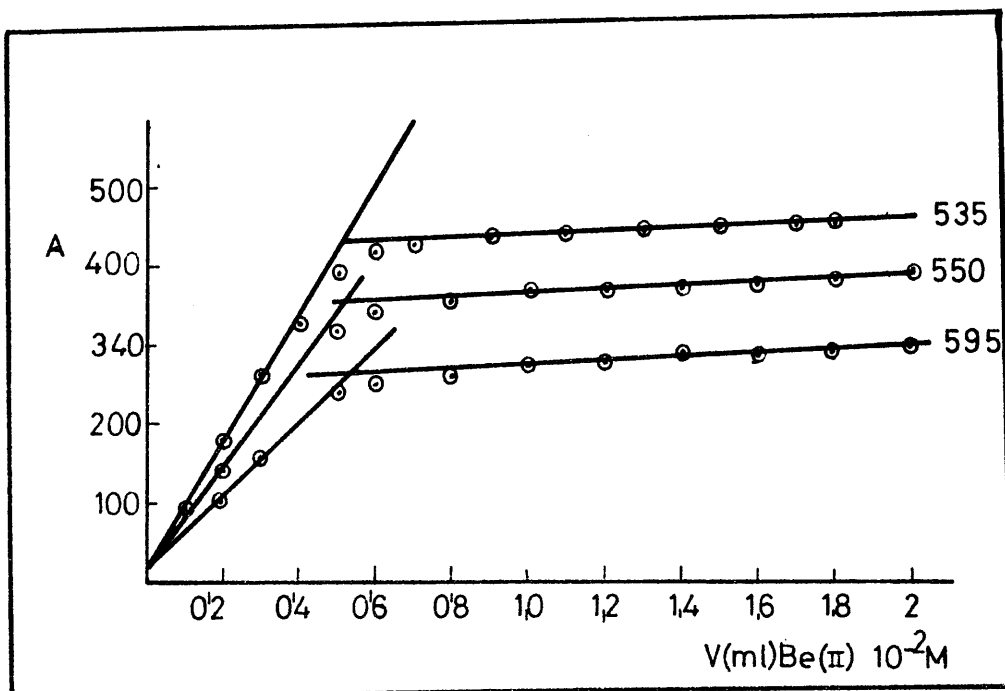
Método de Yoe y Jones (con calefacción)

Experiencia a $[R=cte] = 5 \text{ ml. } 10^{-3} \text{ M}$

$V_{\text{ml. Be(II)}} \cdot 10^{-2} \text{ M}$	A_{535}	A_{550}	A_{595}
0,1	90	75	60
0,2	180	145	105
0,3	260	210	160
0,4	320	270	200
0,5	390	320	240
0,6	420	340	250
0,7	430	350	260
0,8	432	355	265
0,9	435	360	270
1	440	375	275
1,1	440	365	275
1,2	445	380	280
1,3	450	380	280
1,4	450	380	300
1,5	450	380	280
1,6	455	385	290
1,7	460	385	295
1,8	460	385	300
1,9	465	395	300
2	470	400	305

GRAFICA Nº 101

Método de YOE y JONES. Experiencia a R=cte
(sin calefacción).

GRAFICA Nº 102

Método de YOE y JONES. Experiencia a R=cte
(con calefacción).

b) Experiencia a concentración de catión constante

Se prepararon así mismo dos series idénticas de matraces conteniendo 1 c.c. de disolución de $\text{Be(II)} 10^{-2}\text{M}$, volúmenes crecientes (de 1 a 20 c.c.) de disolución de quinizarincomplexona 10^{-3}M , 4 c.c. de disolución tampón de $\text{pH}=6$ y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de absorbancia de la primera serie, se realizaron, como en la experiencia anterior una vez enrasado cada matraz, mientras que los de la segunda se mantuvieron previamente durante diez minutos en un baño de agua hirviendo.

Todas las medidas fueron efectuadas a una longitud de onda de 535 nm. para la primera serie y de 535, 550 y 595 nm. para la segunda frente a la disolución de blanco correspondiente.

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tablas nº 91 y 92 y gráficas nº 103 y 104.

TABLA Nº 91

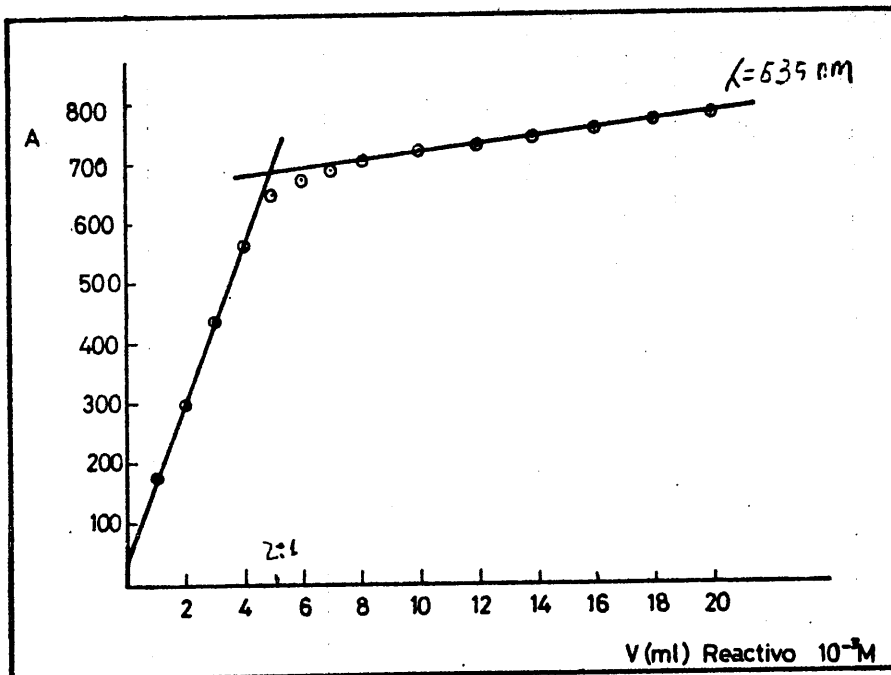
Método de Yoe y Jones . $\text{Be(II)}=\text{cte}$ (sin calefacción)

$V_{\text{ml.R.}} \cdot 10^{-3} \text{M}$	A_{535}	$V_{\text{ml.R.}} \cdot 10^{-3} \text{M}$	A_{535}
1	180	11	715
2	300	12	720
3	430	13	730
4	560	14	745
5	650	15	750
6	670	16	755
7	690	17	770
8	700	18	770
9	705	19	780
10	710	20	790

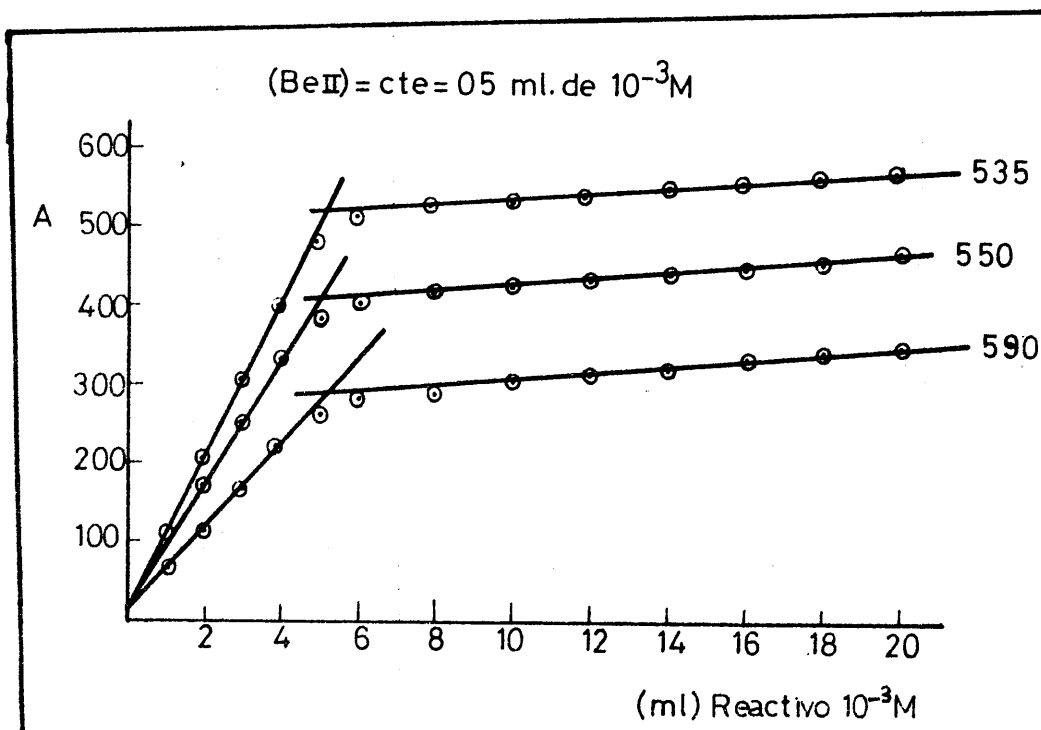
TABLA Nº 92

Método de Yoe y Jones (con calefacción)Experiencia Be(II) =cte = 0,5 ml. 10^{-2} M

Vml.reacción 10^{-3} M	A ₅₃₅	A ₅₅₀	A ₅₉₅
1	110	90	60
2	210	170	110
3	305	250	170
4	400	330	220
5	480	380	265
6	510	400	280
7	520	415	285
8	525	420	285
9	530	420	280
10	530	425	305
11	535	430	310
12	540	435	315
13	545	435	320
14	545	440	323
15	550	445	328
16	555	548	330
17	558	552	335
18	560	555	350
19	563	560	345
20	568	565	350

GRAFICA Nº 103

Método de YOE y JONES. Experiencia a $\text{Be(II)} = \text{cte}$
(sin calefacción).

GRAFICA Nº 104

Método de YOE y JONES. Experiencia a $\text{Be(II)} = \text{cte}$
(con calefacción).

La observación de los datos y gráficas precedentes indica, con claridad que en las condiciones operatorias, el complejo que se forma posee la estequiometría 2:1 -- (reactivo:cación), cuando el sistema no se somete a calefacción previa, y 1:1 (reactivo:cación) cuando se somete a calefacción previa.

Método de Job

Se prepararon dos series idénticas de matraces que contenían disoluciones cuya concentración total, suma de reactivo y de Be(II) era constante e igual a $4 \cdot 10^{-4} M$.

Las medidas de absorbancia de la primera serie se realizaron inmediatamente después de ser preparado cada matraz, mientras que los matraces de la segunda fueron sometidos durante diez minutos a un baño de agua hirviendo.

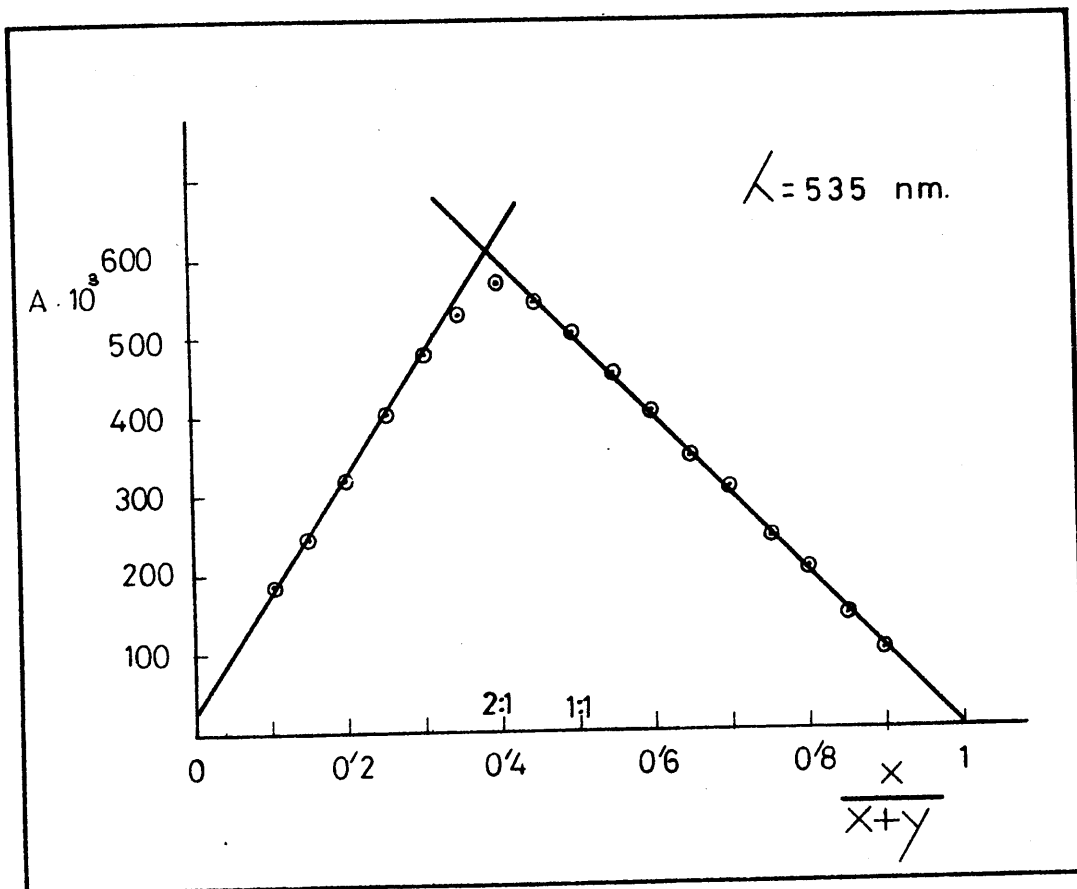
Todas las medidas de absorbancia se realizaron frente al correspondiente blanco a una longitud de onda de 535 nm la primera serie y a 535,550,595 y 450 nm la segunda.

Los resultados obtenidos se expresan en las tablas nº 93 y 94 . En las gráficas nº 105 y 106 representamos las absorbancias en función del cociente $m = \frac{x}{x+y}$ siendo x la concentración de reactivo e y la concentración de Be(II).

TABLA N° 93

Método de Job (sin calefacción)

$C.C.Be.10^{-3}M$	$C.C.R.10^{-3}M$	A_{535}	M
1	9	190	0,9
1,5	8,5	250	0,85
2	8	320	0,8
2,5	7,5	410	0,75
3	7	480	0,7
3,5	6,5	530	0,65
4	6	575	0,6
4,5	5,5	550	0,55
5	5	515	0,5
5,5	4,5	460	0,45
6	4	415	0,4
6,5	3,5	345	0,35
7	3	310	0,3
7,5	2,5	245	0,25
8	2	213	0,2
8,5	1,5	150	0,15
9	1	103	0,1

GRAFICA Nº 105

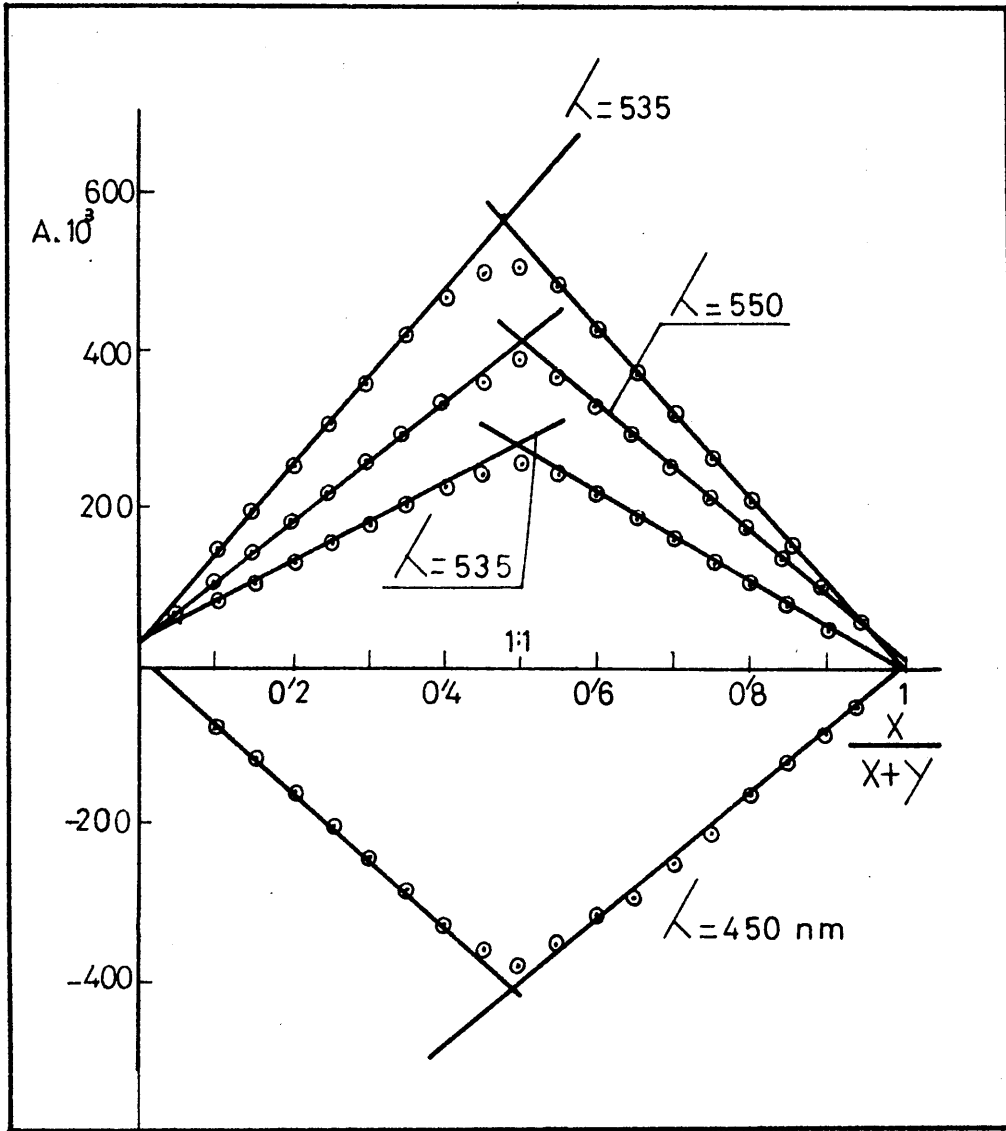
Método de JOB. (sin calefacción).

TABLA N° 94

Método de Job (con calefacción)

$V_{ml.Be.10^{-2}M}$	$V_{ml.R.10^{-3}M}$	A_{535}	A_{550}	A_{595}	A_{450}
0,1	9	150	105	90	80
0,15	8,5	210	145	110	145
0,20	8	260	180	140	160
0,25	7,5	320	220	160	200
0,30	7	360	260	185	240
0,35	6,5	430	300	210	280
0,40	6	470	340	235	330
0,45	5,5	500	360	250	360
0,50	5	510	390	260	380
0,55	4,5	490	365	250	355
0,60	4	435	335	220	315
0,65	3,5	380	295	190	290
0,70	3	325	250	160	240
0,75	2,5	270	215	135	210
0,80	2	215	175	110	160
0,85	1,5	155	135	80	120
0,90	1	100	95	45	80
0,95	0,5	40	60	20	40

GRAFICA Nº 106



Método de JOB. (con calefacción).

Datos todos ellos que confirman que la estequiometría del complejo es 2:1. (sin calefacción) y 1:1 (con calefacción).

Método de Harvey y Manning

Se ha realizado en dos series de experiencias. En la primera de ellas se mantuvo un exceso de reactivo constante y en la segunda un exceso de catión constante.

En la realización práctica de la primera experiencia se preparó, como en casos anteriores, dos series de matraces que contenían todos ellos diez c.c. de disolución de reactivo $10^{-3}M$, volúmenes crecientes (de 1 a 5 c.c.) de disolución de $Be(II).10^{-3}M$, 5 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volumen de 25 ml.

Para la segunda experiencia se prepararon, así mismo, dos series de matraces de 25 ml que contenían 10 c.c. de disolución de $Be(II) 10^{-3}M$, volúmenes crecientes (de 1 a 7 c.c.) de disolución de reactivo $10^{-3}M$, 5 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Como en casos anteriores a los matraces de la primera serie les fue medida la absorbancia conforme fueron preparados, frente al blanco correspondiente a una longitud de onda de 535 nm. mientras que los de la segunda serie se sometieron a la acción de un baño hirviendo durante diez minutos antes de medir las absorbancias a 535, 550 y 595 nm frente al blanco correspondiente.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas nº 95 y 96 y se representan en las gráficas nº 107 y 108.

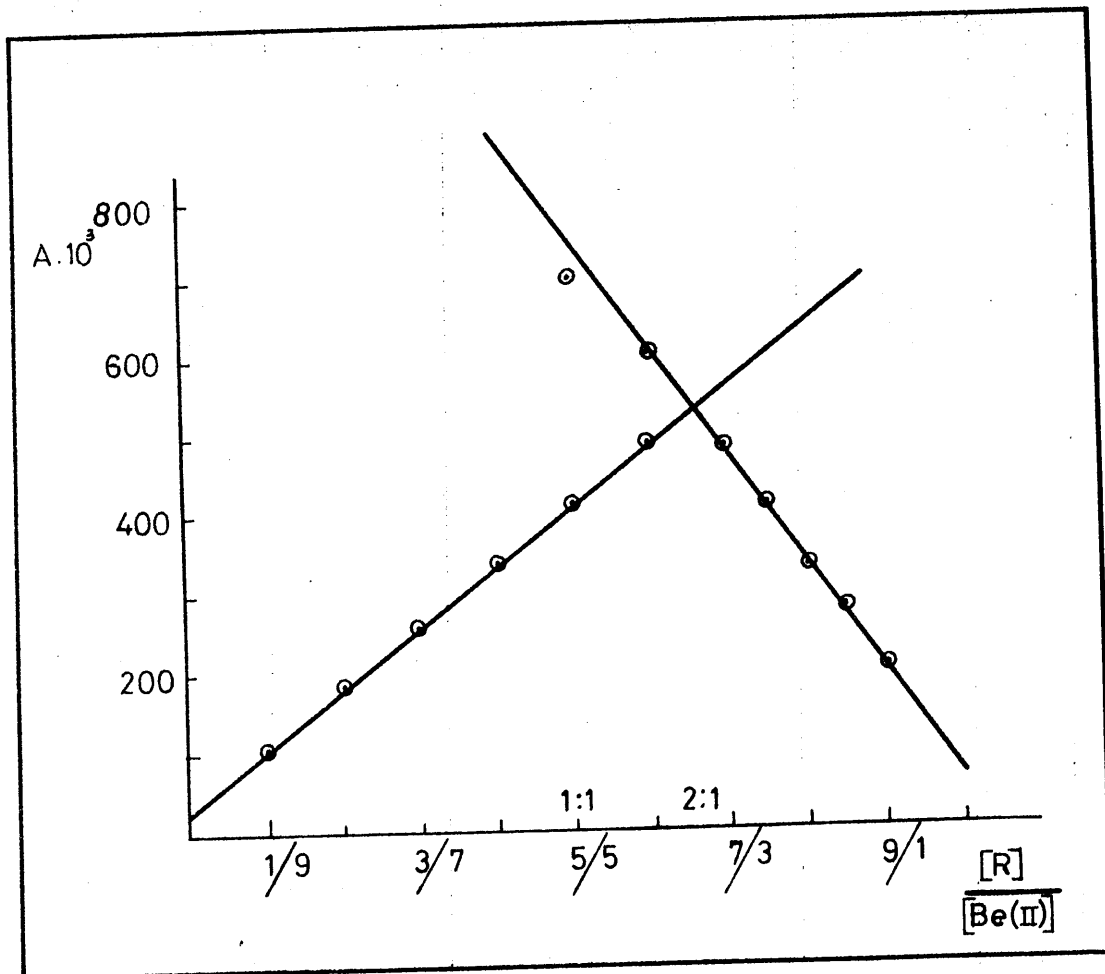
TABLA Nº 95Método Harvey y Manning (sin calefacción) Be(II)=cte

$Vm1.R.10^{-3}M$	A_{535}
1	110
2	190
3	255
4	340
5	420
6	490
7	560

TABLA Nº 96Método de Harvey y Manning (sin calefacción) reactivo=cte

$Vm1.Be(II).10^{-3}M$	A_{535}
1	210
1,5	280
2	333
2,5	410
3	490
4	620
5	750

GRAFICA Nº 107



Método de HARVEY y MANNING. (sin calefacción).

TABLA Nº 97

Método de Harvey y Manning (con calefacción)

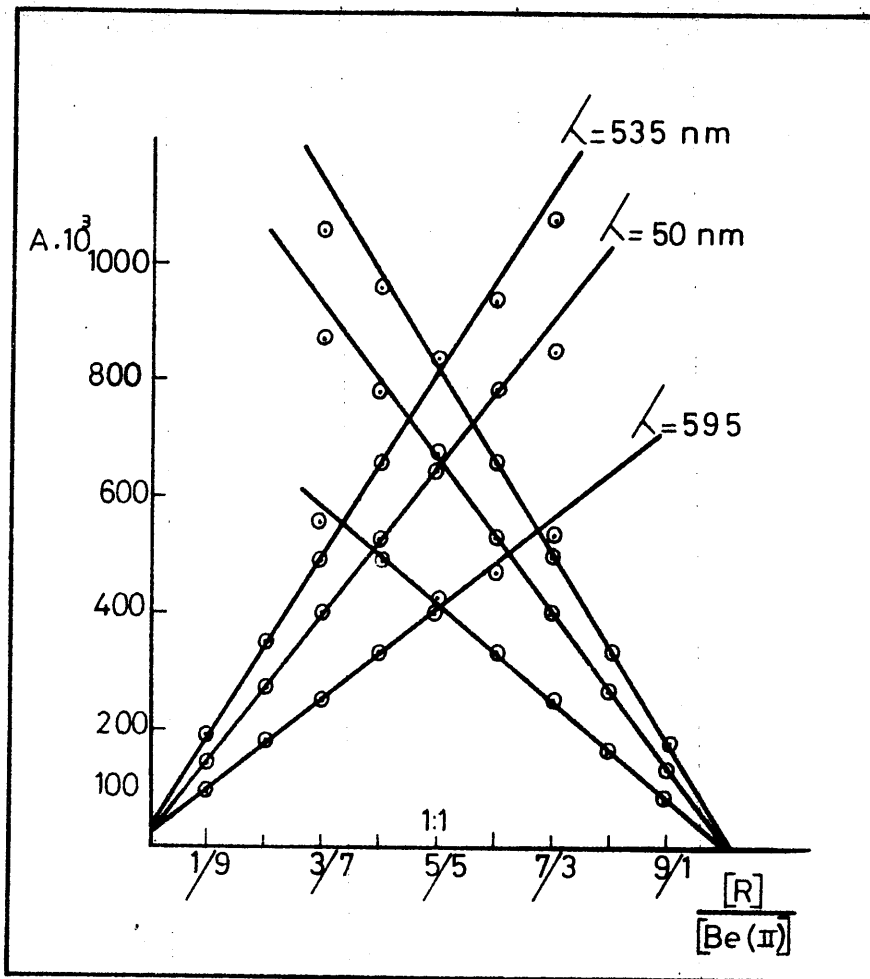
Experiencia a $[Be(II)] = cte = 1$ c.c. de disolución $10^{-2}M$

c.c. R 10^{-3}	A ₅₃₅	A ₅₉₅	A ₅₅₀
1	175	80	130
2	330	160	265
3	500	250	400
4	660	330	530
5	835	420	665
6	960	490	775
7	1050	560	875

TABLA Nº 98

Experiencia a $[R = cte] = 10$ c.c. de disolución $10^{-3}M$.

c.c. Be(II) $10^{-2}M$	A ₅₃₅	A ₅₉₅	A ₅₅₀
0,1	190	100	140
0,2	355	180	270
0,3	475	250	400
0,4	660	330	525
0,5	820	400	645
0,6	940	470	780
0,7	1080	530	850

GRAFICA N^o 108

Método de HARVEY y MANNING. (con calefacción),

Como resultado de las experiencias realizadas por los diferentes métodos para el cálculo de las estequiometrías, se deduce:

- En las experiencias realizadas sin calefacción -- previa del sistema, claramente se observa la existencia de un solo complejo espectrofotométricamente detectable de estequiometría 2:1, reactivo:cación.

- En las experiencias realizadas "con calefacción" previa del sistema, espectrofotométricamente se detecta la presencia de un solo complejo de estequiometría 1:1.

- El hecho de la inestabilidad inicial del sistema y de su estabilización con la calefacción, nos hace pensar en la posibilidad de que inicialmente se forme un complejo de estequiometría 2:1 (R:C) y evolucione en el tiempo hacia otro de estequiometría 1:1.

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo
antrapurpurincomplexona-Be(II) espectrofotométricamente

Método de Holme y Langmyhr

En la determinación de las estequiometrias anteriormente realizadas hemos demostrado que la quinizarincomplexona forma con el Be(II), a pH debilmente ácido y previa calefacción del sistema, un complejo detectable espectrofotométricamente de estequiometría 1:1.

Para el calculo de la constante de estabilidad de dicho complejo por el método de Holme y Langmyhr aplicamos la expresión deducida del capítulo (5) para un complejo de esta estequiometría:

$$K_{inest} = \frac{\left(b - \frac{E}{E_0} - a\right) \cdot \left(a - \frac{E}{E_0} - a\right)}{a \frac{E}{E_0}} \quad (1)$$

siendo:

E = absorbancia experimental.

E₀ = absorbancia límite.

a = Concentración de reactivo = 2.10⁻⁴ m/l

b = Concentración de Be(II).

El método ha sido aplicado con algunos puntos experimentales procedentes de la determinación de la estequiometría que realizamos por el método de Yoe y Jones a concentración de reactivo constante y con calefacción previa -- del sistema, que recogemos en la tabla nº 99.

TABLA N^o 99

matraz n ^o	V(ml)Be(II)	a	b	A ₅₃₅ 10 ³
1	1,5	2.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	450
2	1,6	2.10 ⁻⁴	6,4.10 ⁻⁴	455
3	1,7	2.10 ⁻⁴	6,8.10 ⁻⁴	460
4	1,8	2.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻⁴	465
5	1,9	2.10 ⁻⁴	7,6.10 ⁻⁴	470

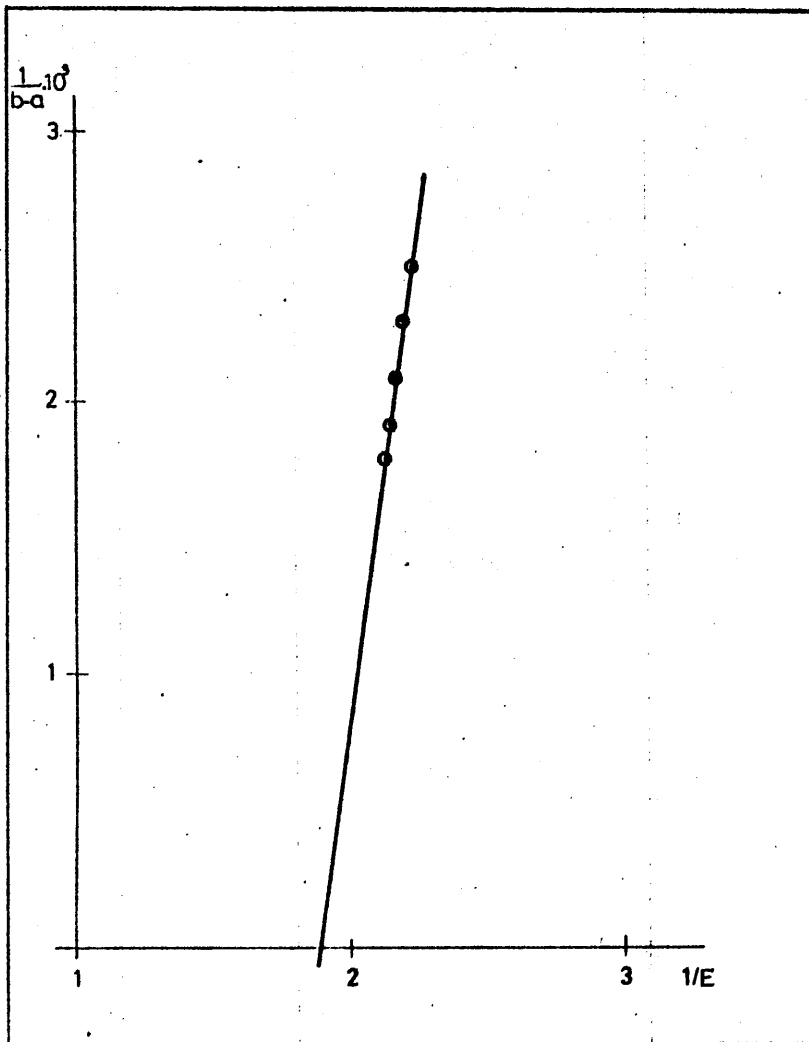
De la observación de la expresión (1) se deduce que todas las magnitudes son conocidas excepto la absorbancia límite E_0 , cuyo cálculo realizamos a continuación.

Cálculo de E_0

Se realiza gráficamente mediante la representación de $\frac{1}{b} - \frac{1}{a}$ frente a la inversa de la absorbancia de cada disolución tabla n^o 100 y grafica n^o 109.

TABLA N^o 100

matraz n ^o	$\frac{1}{b} - \frac{1}{a}$	$\frac{1}{A}$
1	2,5.10 ³	2,22
2	2,3.10 ³	2,20
3	2,08.10 ³	2,17
4	1,92	2,15
5	1,79	2,13

GRAFICA N°109

De la anterior gráfica n°109 la intersección de la línea recta en el eje de abscisas nos dá un valor para $1/E_0$ que resulta ser 1,91, correspondiendole un valor de $E_0 = 0,524$.

Cálculo de la Constante

Sustituyendo en la expresión (1) el valor de E_c y - todas las magnitudes obtenidas experimentalmente, se obtiene los valores de $\log K$ que se muestran en la siguiente tabla nº101.

TABLA Nº101

matraz nº	$A_{53E} 10^3$	a	b	log K
1	450	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	4,15
2	455	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	4,15
3	460	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	4,15
4	465	$2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	4,16
5	470	$2 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	4,18

el $\log K$ medio obtenido resulta ser de 4,16.

Método de Rose y Drago

La expresión que nos dé el valor de la constante de estabilidad, según hemos comentado en el capítulo (5) - para un complejo de estequiometría 1:1 viene dado por:

$$K^{-1} = \frac{A}{\epsilon_c - \epsilon_r} - a - b + \frac{a \cdot b (\epsilon_c - \epsilon_r)}{A} \quad (2)$$

siendo:

A = Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

ξ_r = Coeficiente de extinción molar de reactivo.

ξ_c = Coeficiente de extinción molar de complejo.

a = Concentración molar de reactivo.

b = Concentración molar del catión.

De la expresión (2) todas las magnitudes son determinables experimentalmente excepto ξ_0 y K. La ecuación se resuelve gráficamente.

Cálculo del coeficiente de extinción molar del reactivo

Calculamos inicialmente el coeficiente de extinción molar de reactivo en nuestras condiciones operatorias concretas, para lo cual preparamos tres matraces de 25 ml. que contenían 5 c.c. de disolución de quinizarincomplejo a 10^{-3} M, 5 c.c. de tampón AcH-AcNa de pH = 6 y agua desionizada hasta el enrase. Las medidas se realizaron a una longitud de onda de 535 nm y resultaron ser de 0,331, -- 0,335 y 0,327 unidades de absorbancia respectivamente a las que le corresponde un coeficiente de extinción molar medio de 1.655.

Cálculo de la Constante

Para la aplicación práctica del método hemos utilizado algunos puntos experimentales obtenidos en la determinación de la estequiometría del complejo quinizarincomplejo a Be(II) por el método de Yoe y Jones a concentración de reactivo constante e igual a $2 \cdot 10^{-4}$ M que se expresan en la siguiente tabla nº 102.

TABLA N°102

matraz n°	V(ml)Be(II)10 ⁻² M	a	b	A ₅₃₅ 10 ³
1	1	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	425
2	1,5	2.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	450
3	1,6	2.10 ⁻⁴	6,4.10 ⁻⁴	455
4	1,8	2.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻⁴	465

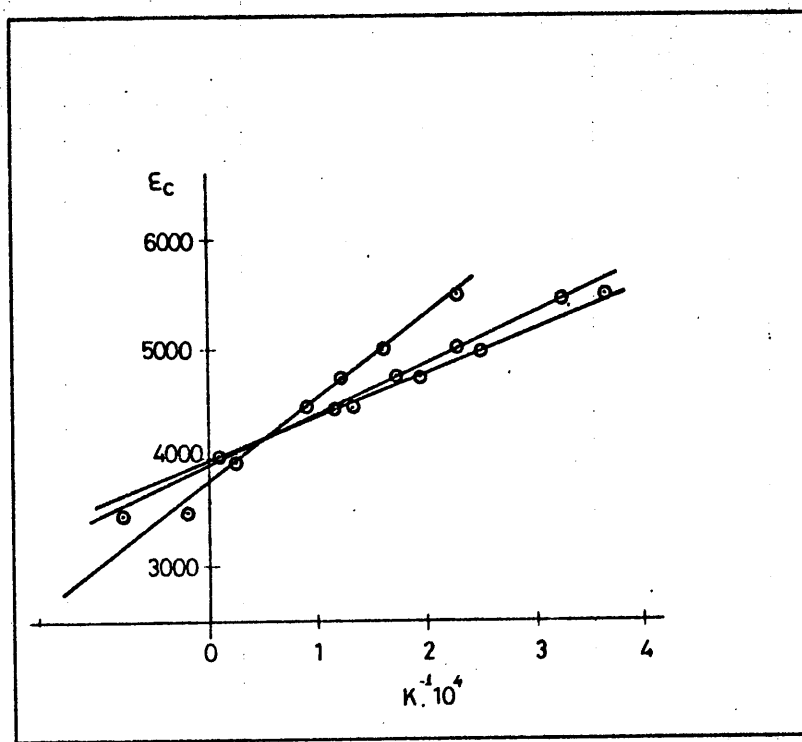
Para el cálculo de la constante damos el coeficiente de extinción molar del complejo ϵ valores comprendidos entre 3000 y 6000, sustituyendoles junto con las demás magnitudes en la expresión (2) se obtienen cuatro series de valores que se expresan en la tabla n°103.

TABLA N°103

c	matraz n°			
	1	2	3	4
3500	-0,23	-0,64	-0,71	-0,97
4000	0,226	0,17	0,19	0,04
4500	0,85	1,17	1,27	1,24
4750	1,20	1,71	1,77	1,89
5000	1,57	2,26	2,46	2,55
5500	2,34	2,71	3,60	3,92

Representando los valores de ϵ en función de K^{-1} se obtienen cuatro rectas, gráfica n°110.

GRAFICA N°110



De la anterior gráfica n°110 se deduce por el punto de intersección de las cuatro rectas, un coeficiente de extinción molar para el complejo de 4200 y una constante de disociación $K = 5,5 \cdot 10^{-5}$ a la que corresponde un $\log K_{est}$ 4,25 valor plenamente coincidente con el calculado por el método de Holme y Langmyhr.

CONCLUSIONES

El presente estudio se ha desarrollado en el marco de la asignatura de Física de la Universidad de Zaragoza, concretamente en el curso de Física de la Tierra y el Espacio. El objetivo principal de este trabajo es analizar el comportamiento de un sistema físico en condiciones de equilibrio y movimiento, considerando tanto aspectos teóricos como prácticos. Se han realizado experimentos que permiten observar y medir las fuerzas involucradas en el sistema, así como su influencia en el movimiento resultante. Los resultados obtenidos se comparan con los predichos por la teoría, lo que permite validar o refutar ciertos modelos físicos.

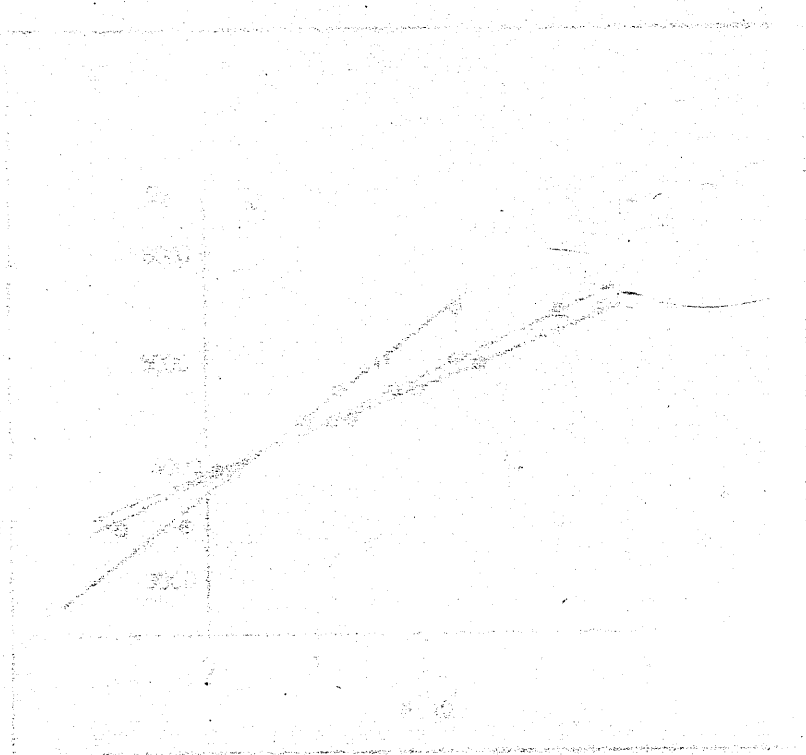
En primer lugar, se ha estudiado el equilibrio estático de un cuerpo rígido sometido a varias fuerzas. Se ha demostrado que para que un cuerpo permanezca en equilibrio, la suma de las fuerzas debe ser cero, así como la suma de los momentos respecto a cualquier punto. Este principio se ha aplicado a diferentes configuraciones de fuerzas, observando cómo se relacionan con las características geométricas del sistema.

Además, se ha analizado el movimiento de un cuerpo en caída libre y en presencia de rozamiento. Se ha observado que, en ausencia de rozamiento, el movimiento es uniformemente acelerado, lo que concuerda con las predicciones de la teoría. Sin embargo, al introducir el rozamiento, se observa un comportamiento más complejo, donde la aceleración no es constante y depende de las condiciones del medio.

Finalmente, se ha estudiado el movimiento de un péndulo simple. Se ha observado que, para pequeñas amplitudes, el movimiento es armónico simple, lo que permite determinar la longitud del péndulo a partir de su período. Este experimento ilustra la relación entre la geometría del sistema y sus propiedades dinámicas.

CONCLUSIONES

En conclusión, este estudio ha permitido comprender mejor los principios de la física clásica, especialmente en lo que respecta al equilibrio y al movimiento. Los experimentos realizados han sido fundamentales para validar los modelos teóricos y observar cómo se manifiestan en la realidad. Se ha demostrado que la física no solo es una ciencia teórica, sino también una ciencia experimental que requiere de observación cuidadosa y medición precisa. Los resultados obtenidos son consistentes con los principios físicos estudiados, lo que refuerza la validez de los modelos teóricos.



En el primer caso se tiene $Y = 20X$, donde Y es el
 precio unitario de las unidades vendidas, un coeficiente de
 elasticidad para el precio de 0.5 y una elasticidad de
 demanda de $K = 0.5$. En el segundo caso se tiene
 un coeficiente de elasticidad de 0.33 y una elasticidad de
 demanda de $K = 0.33$.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1 - Se ha sintetizado la antrapurpurincomplexona - (1,2,7 trihidroxiantraquinona 3 metilimino N,N diacético) con excelente rendimiento (92%) mediante una condensación tipo Mannich a partir de 1,2,7 trihidroxiantraquinona, formaldehído y ácido iminodiacético.

El producto obtenido se identificó mediante análisis elemental, punto de fusión, análisis térmico diferencial, espectro infrarrojo, espectro de Resonancia Magnética Nuclear y espectro de Masas.

Se ha establecido, por otra parte, la solubilidad en agua del compuesto obtenido que resultó ser de 0,0191 gr. en 100 gr. de disolvente.

2 - El estudio del comportamiento polarográfico de la antrapurpurincomplexona en disolución acuosa, utilizando el tampón AcH-AcNa como electrolito soporte, estudio del que sólo damos los datos iniciales en esta Memoria pues es tema en período de realización, nos permite concluir:

a) Que en el intervalo de pH elegido (3,75 - 8,7) aparece una sola onda, cuyo carácter es difusivo, según demuestra el estudio de la influencia que sobre la corriente límite tiene la altura eficaz de la columna de

mercurio, la temperatura y la concentración de reactivo.

b) Que en dicho intervalo el estudio de la influencia de la variación del pH y la aplicación de la representación de Tomes, nos ha permitido:

1º) Calcular el valor de un pK (7,75), que suponemos es el pK₃ por coincidencia con los valores obtenidos potenciometricamente.

2º) Deducir que, en las condiciones operatorias indicadas, y para valores de pH inferiores a 7,75 la antraquinona en estudio, capta 1 proton; más si el pH es superior a éste son 2 los protones captados.

c) Mediante el uso de la coulumbimetría de tres electrodos, se ha demostrado que la antrapurpurincomplexona capta 2 electrones en su proceso de reducción frente al electrodo gotero de mercurio, en todo el intervalo de pH estudiado. Dato éste que unido a los anteriores nos permite poder afirmar que el producto de reducción de la antrapurpurincomplexona es, en las mencionadas condiciones operatorias, la hidroquinona correspondiente.

d) Se han establecido los valores de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión que han resultado ser I 2,41 y D $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg.}^{-1}$, respectivamente, valores plenamente coincidentes con los encontrados en bibliografías para moléculas parecidas.

3 - La aplicación de los métodos potenciométricos de determinación de pK nos ha permitido establecer los valores de los correspondiente a la antrapurpurincomplexona, que son los siguientes;

Método	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅
BJERRUM	---	5,3	7,6	10	11
IRVING y ROSSOTTI	---	5,2	7,8	---	---
MAKOTO OTOMO	3	5,3	7,6	10	10,7

Teniendo en cuenta datos bibliográficos correspondientes a compuestos similares al que estamos estudiando, hemos propuesto un concreto diagrama de disociación al que corresponderían los valores de los pK calculados.

Por otra parte se calcularon las fracciones iónicas a distintos pH.

4 - Se estudió la reaccionabilidad del compuesto obtenido frente a 53 cationes inorgánicos en medios acuosos y distintos valores de pH. El reactivo es muy poco selectivo, pues reacciona visiblemente a pH 1-3 con 7, a pH 3-6 con 29, a pH 6-8 con 35, a pH 8-10 con 37 y a pH 10-12 con 34 de los cationes ensayados. La mayoría de las reacciones originan complejos solubles y de color rosa o anaranjado a excepción de As(III), As(V), Co(II), Ni(II), Sr(II), Ba(II), Ge(IV), y Ce(III) para los que en medio básico es violeta el producto originado.

La sensibilidad de las reacciones es, en general, notable y en muchas ocasiones el pD es superior a 6. La máxima sensibilidad la originan las reacciones con Y(III), Co(II), Ni(II), y Ce(IV) para todas las cuales el pD= 6,6.

5 - Comparada la reaccionabilidad de la antrapurpurincomplexona con la de la antrapurpurina, anteriormente estudiada en este Departamento, se demuestra que la introducción del grupo metiliminodiacético en la molécula de ésta hidroxiantraquinona, comporta una disminución de la selectividad, especialmente en medio amoniacal, puesto que la complexona reacciona con 12 cationes más que aquella. Y un notable aumento de la sensibilidad, ya que la hidroxiantraquinona sólo origina reacciones de sensibilidad elevada con 5 cationes: Cd(II) -- (pD = 6), Ca(II) (pD = 6,3), Mg(II) (pD = 6,3), Al(III) (pD = 7), Ni(II) (pD = 6,22), y sólo si el medio es amoniacal.

6 - Se ha estudiado el efecto que origina el pH del medio sobre la absorbancia del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II), poniendose de manifiesto las diferentes zonas de complejación en función de la acidez del medio.

7 - Utilizando los métodos de Yoe y Jones, Job y de Harvey y Manning, se ha determinado por via espectrofotométrica la estequiometría del complejo que forma la antrapurpurincomplexona con el Co(II) a pH = 4,6, resultando ser 1:1 (reactivo:cación), en todos los casos. - Se ha estudiado asimismo la estabilidad de este complejo la influencia que en su formación tiene el exceso de -- reactivo, y el orden de adición, así como su cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer. Como consecuencia de éste estudio se propone un nuevo método de determinación de Co(II) a pH = 4,6, válido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 1 y 18 ppm, como una desviación

típica de $4 \cdot 10^{-2}$ y cuyo error relativo sobre el valor medio es del 0,77 %, cuando se opera con 4 ppm de Co(II).

8 - Se propone asimismo un nuevo método de determinación de Co(II) mediante valoración fotométrica de disoluciones que contengan este catión en cantidades comprendidas entre 0,03 y 0,15 mgr., con una desviación típica de $7 \cdot 10^{-4}$ y un error relativo sobre el valor medio del 0,67%

9 - Mediante la aplicación de los métodos espectrofotométricos de Meites, Rose y Drago y de Holme y Langmyhr, se ha determinado la constante de estabilidad del complejo antrapurpurincomplexona-Co(II) a pH = 4,6. El valor de $\log K$ medio resulta ser 5,6, coincidente con el obtenido por el método potenciométrico ($\log K = 5,8$).

10 - Se han estudiado así mismo los productos de reacción de la antrapurpurincomplexona con Cu(II), poniéndose de manifiesto:

a) Que cuando el pH del medio es inferior a 4,1 aparece un precipitado, que hemos aislado y estudiado mediante análisis elemental, análisis térmico, espectros IR y UV y medidas de conductividad. Se trata de un complejo hidratado de estequiometría 1:1, electrolito muy débil. Su producto iónico determinado por medidas de conductividad es del orden de 10^{-9} .

b) A pH superior a 4,1 aparecen distintos compuestos solubles antrapurpurincomplexona-Cu(II). Hemos estudiado únicamente y por vía espectrofotométrica el que existe a pH = 4,6 y posee máxima diferencia de absorbancia con el reactivo, estableciéndose mediante los métodos de Yoe y

Jones, Job y Harvey y Manning, que posee estequiometría 1:1 (reactivo:cación). Se han estudiado asimismo, la estabilidad del complejo, la influencia que en su formación tiene el exceso de reactivo y el orden de adición, así como el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.

La constante de estabilidad del complejo, estimada por los métodos espectrofotométricos de Rose y Drago y de Holme y Langmyhr resultó ser $\log K=5,2$ en ambos casos.

11 - Se propone un nuevo método de determinación - espectrofotométrica de Cu(II) mediante antrapurpurincomplejona, válido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 1 y 20 ppm., con una desviación típica - de $1,5 \cdot 10^{-2}$ y un error relativo sobre el valor medio del 0,4 %, cuando se opera con 4 ppm.

12 - Se ha estudiado conductometricamente el complejo antrapurpurincomplejona-Cu(II) formado en medio ácido, poniéndose de manifiesto la existencia de un sólo complejo de estequiometría 1:1.

13 - Se ha sintetizado la quinizarincomplejona (1,4-dihidroxi-antraquinona 2 metilimino N,N diacético) mediante una condensación tipo Mannich a partir de la 1,4-dihidroxi-antraquinona, formaldehído y ácido iminodiacético, operando en medio hidroalcohólico.

El producto así obtenido se ha identificado por análisis elemental, punto de fusión y espectro infrarrojo. Comprobándose además su pureza mediante cromatografía en capa fina.

14 - Se ha establecido la reaccionabilidad cualitativa visible normal y fluorescente de la quinizarincomplejona frente a 53 cationes en diferentes medios, habiéndose determinado la sensibilidad de las correspondientes reacciones.

El reactivo es muy poco selectivo, pues reacciona visiblemente a $\text{pH} = 1 - 3$ con cuatro, a $\text{pH} = 3 - 6$ con catorce, a $\text{pH} = 6 - 8$ con quince, a $\text{pH} = 8 - 10$ con dieciséis, y a $\text{pH} = 10 - 12$ con trece de los iones ensayados.

La sensibilidad de las reacciones es en general notable, destacando las que tienen lugar con Be(II) , Y(III) y Al(III) con $\text{pD} = 7$.

15 - Conocida la notable sensibilidad del complejo quinizarincomplejona- Be(II) ($\text{pD} = 7$) se ha estudiado su espectro de absorción en función de pH , estableciéndose que es a $\text{pH} = 6$ donde existe máxima diferencia entre la absorbancia del complejo y del reactivo. Se ha estudiado asimismo la estabilidad del complejo, la influencia que sobre la estabilidad tiene una calefacción previa del sistema, poniéndose de manifiesto mediante los métodos espectrofotométricos de Yoe y Jones, Job y de Harvey y Manning que la estequiometría del complejo es 2:1 (reactivo:cación) y que lentamente evoluciona hacia la formación de otro de estequiometría 1:1, evolución que es catalizada por la calefacción del sistema.

16 - Se ha estudiado la influencia que sobre la absorbancia del complejo 1:1, formado a $\text{pH} = 6$, tiene

la concentración de reactivo, el orden de adición y su cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer. Como consecuencia de este estudio se propone un nuevo método para la determinación de Be(II) en dilución, para concentraciones comprendidas entre 0,2 y 2,5 ppb., con una desviación típica de $3 \cdot 10^{-3}$ y un error relativo sobre el valor medio 0,85 % calculado operando con 0,8 ppb. de Be(II). Se ha establecido asimismo las interferencias y su magnitud.

17 - Mediante los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr y de Rose y Drago, se ha determinado la constante de estabilidad del complejo quinizarin-complexona-Be(II), a pH = 6 y de estequiometría 1:1. - El valor medio del $\log K$ resultó ser de 4,2.

1) Investigación de la conductividad eléctrica de los
óxidos de A. Galván, M. R. Rodríguez, México 14 (4)
1970.

2) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

3) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

4) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

5) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

6) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

7) Caracterización de las propiedades de los (II) óxidos
de A. Galván, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez, M. R. Rodríguez,
Rev. Mex. Fis. 17, 147 (1971).

BIBLIOGRAFIA

Trabajos realizados en este Departamento acerca de -
complexonas derivadas de antraquinonas.

- I-1 Espectro de absorción y reaccionabilidad frente a iones inorgánicos de la antrapurpurincomplexona. F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. Rev. Soc. Quím. México 14 (4) 169 -- (1.970).
- I-2 Determinación espectrofotométrica de Mn(II) mediante antrapurpurincomplexona. F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm, Anales de la Soc. Esp. Fis. Quím. 67, 147 (1.971).
- I-3 Determinación espectrofotométrica de Mn(II) mediante alizarincomplexona. F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. Química e Industria. 17, nº 3, 15 (1.971).
- I-4 Determinación espectrofotométrica de Cd(II) mediante alizarincomplexona. F. Capitán., M. Román y A. Fernández Gutierrez, Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 17, 29 -- (1.972).
- I-5 Determinación espectrofotométrica de Ca(II) mediante antrapurpurincomplexona. F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. An. Soc. Esp. Fis. Quím. LXVIII, 989, (1.972).
- I-6 La antrapurpurincomplexona como indicador metalocrómico de Ca(II). F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. Química e Industria, 18 nº 2, 13 (1.972).
- I-7 Determinación espectrofotométrica de Ca(II) mediante alizarincomplexona. F. Capitán, A. Guiraúm y J. Bullejos. Afinidad XXXII (327) 461, (1.975).
- I-8 Determinación espectrofotométrica de Ge(IV) mediante alizarincomplexona. M. Román y A. Fernández Gutierrez. Quím. -- Anal. 29 (5) 281 (1.975).

- I-9 Determinación espectrofotométrica de Mn(II) mediante antra purpurincomplexona. F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. An. Soc. Esp. Fis. y Quím. 67, 147 (1.971).
- I-10 Determinación espectrofotométrica de Ca(II) mediante antra purpurincomplexona por F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm. - An. Soc. Esp. Fis y Quím. LXVIII 989 (1.972).

TESINAS

- I-11 - Determinación espectrofotométrica de Ca(II) mediante Ali zarincomplexona.
Juan José Bullejos de la Higuera.
- I-12 - Estudio comparativo de algunas hidroxiantraquinonas y -- sus correspondientes complexonas como reactivos analíticos.
Juan Carlos Avila Rosón.
- I-13 - Estudio espectrofotométrico y potenciométrico del comple jo antrapurpurincomplexona-Zn(II).
Maria Luisa Velazquez Arteaga.

TESIS

- I-14 - Aplicaciones Analíticas de la Quinalizarincomplexona.
Mercedes Sanchez Viñas. Aceptada por la Facultad, designa do el Tribunal y pendiente de lectura en el proximo mes de Septiembre.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm Rev. Soc. Quim. -- México 14, 4, 169 (1970).
- 2.- F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm Rev. Quim. e Ind. Madrid 16, 2, 13 (1972).
- 3.- F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm Real Soc. Esp. de Fis. y Quim. 67, 2, 147 (1971).
- 4.- F. Capitán, M. Román y A. Guiraúm Real Soc. Esp. de Fis. y Quim. 68, 7-8, 989 (1972).
- 5.- R. Belcher. M.A. Leonard and T.S. West, J. Chem. Soc. 2390 (1958).
- 6.- M.A. Leonard and T.S. West J. Chem. Soc. 4477 (1960).
- 7.- H. Bloom, L.H. Briggs and B. Cleverley J. Chem. Soc. 178 (1959).
- 8.- Rose J. Experimentos de Química Física Superior. Editorial Acríbia, España, 314, (1965).
- 9.- N. Howell Furman and K.G. Stone, J. Chem. Soc. 3055 (1948).
- 10.- Jones R. and Spotswood T.M. Australian J. Chem 15, -- 492-502 (1962).
- 11.- poethke W. and Behvendt H. Pharm. Zentralahlle, 104(1) 4-13 (1965).
- 12.- M. Spritzer and L. Meites Anal. Chim. Acta 26, 58 -- (1962).
- 13.- G. Lippmann, Pegg. Ann. 149 (1873) 547.
- 14.- A. Frumkin Ergeb, Exkat. Natur. 7, 254 (1928).
- 14¹.- "Sobre la reaccionabilidad y posibles aplicaciones - analíticas de dos trihidroxiantraquinonas; El antra-- galol y la antrapurpurina" Tesis Doctoral de M. Roman Publicaciones de la Universidad de Granada (1.966)

- 15.- Almagro, "Polarografía" Alhambra Madrid (1971).
- 16.- L. Meites "Polarographic techniques", Interscience Publishers, New York - London second. Ed. (1965)p.138
- 17.- Kolthoff J.M. and Lingane J.J. "Polarography", Interscience, New York (1965).
- 18.- E. Saito Bull Soc. Chim. France (1948) 404.
- 19.- E. Laviron Bull Soc. Chim. France (1961) 2350.
- 20.- J. Heyrovsky and J. Kuta "Principles of Polarography" - Academic Press Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences New York, Prague (1965) p.161.
- 21.- M. Heyrovsky and S. Vavricka J. Electroanal. Chem 36,- 203 (1972).
- 22.- Douglas A. Skoog, Donald M. West, "Análisis Instrumental", Interamericana (1975).
- 23.- Lingane J.J. Electroanalytical Chemistry Interscience - Publishers Inc. N.Y. (1958).
- 24.- Bjerrum J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution" P. Haase y Soc. Copenhagen (1941).
- 25.- Irving H. and H.S. Rossotti J. Chem Soc. 2904 (1954).
- 26.- Makoto Otomo and Kazunobu Kodama, Bull. Chem. Soc. of Japan 46(8) 2421-2424 (1973).
- 27.- Makoto Otomo, Kiyoshi Fukui and Kazunobu Kodama, Bull. Chem. Soc. of Japan 47(2) 455-457 (1974).
- 28.- Pease B.F. y Williams M.B. Anal. Chem. 22, 1190 (1950).
- 29.- F. Bermejo "Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental", Imprenta del Seminario Conciliar Santiago de Compostela (1974).
- 30.- Murray G.T. and Leonard M.A. Anal. Chem. 10(11) 274-5 (1973).
- 31.- Folke Ingman, Talanta 20, 135, (1973).
- 32.- Leonard M.A. Analyst 100(275-284) (1975).

- 33.- W.W. Scott "Standard Methods of Chemical Analysis" - editado por N. Howell Furman, D. Van Nostrand Company Inc. New York (1961).
- 34.- Yoe J.H. and Jones A.L. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111, (1944).
- 35.- Job P. Ann. Chim. 9, 114, (1927).
- 36.- Vostburgh W.C. and Cooper G.R. J. Am. Chem. Soc. 63, - 437 (1941).
- 37.- Harvey A.E. and Manning D.J. J. Am. Chem. Soc. 72, 41, 88, (1950).
- 38.- Venkateswarln R.S. Raghava-Rao, Bh. S.V. Anal. Chim. - Acta 13,79 (1955).
- 39.- F. Burriel Martí, A. Cabrera Martín y C. Fuentes Cutierrez, Inform. Quim. Anal. 19(6), 165-70 (1965).
- 40.- M.A. Leonard and T.S. West, J. Chem. Soc. 4477-86 (1960)
- 41.- Meites L. and Tomas H.C. Advanced Analytical Chemistry McGraw Hill Book Company Inc. (1958).
- 42.- Norman J. Rose and Russell S. Drago J. Am. Chem. Soc. 81, 6138 (1.959).
- 43.- Holme A. and Langnyhr F.J., Anal. Chim. Acta 36 383-91 (1966).
- 44.- Moore W.J., "Chimie Physique" Ed. Dunod. Paris (1965) Capítulo 10.
- 45.- Dole M. "Principio de Electroquímica" Ed. Alhambra Madrid (1952).
- 46.- Quagliano J.V., Fugita J., Franz G., Phillips P.J., -- Walmsloy J.A. and Tirez S.Y. J. Am. Chem. Soc. 83, 3770 (1961).
- 47.- Sears P.G. y Col. J. Phys. Chem. 59, 373 (1955).
- 48.- F.H. Cox, Pharm. Weekblad 99 (1964).

- 49.- S. Stankoviansky, V. Podany, F. Jasinger y P. Majer, Chemické Zu Esti XIV, 4, 265, Bratislava (1960).
- 50.- Shell and Snell "Colorimetric Methods of Analysis" - D. Van Nostrand Company London - New York, 3^a Ed. -- (1963).
- 51.- Zuman, P. "Organic Polarographic Analysis". John Willy Academic Press, New York (1966).

de la antiparacetamolona, affluencia de...

Importancia. 10

1935	1936	1937	1938	1939	1940
1705	1710	1715	1720	1725	1730
1735	1740	1745	1750	1755	1760
1765	1770	1775	1780	1785	1790
1795	1800	1805	1810	1815	1820
1825	1830	1835	1840	1845	1850
1855	1860	1865	1870	1875	1880
1885	1890	1895	1900	1905	1910
1915	1920	1925	1930	1935	1940
1945	1950	1955	1960	1965	1970
1975	1980	1985	1990	1995	2000
2005	2010	2015	2020	2025	2030
2035	2040	2045	2050	2055	2060
2065	2070	2075	2080	2085	2090
2095	2100	2105	2110	2115	2120
2125	2130	2135	2140	2145	2150
2155	2160	2165	2170	2175	2180
2185	2190	2195	2200	2205	2210
2215	2220	2225	2230	2235	2240
2245	2250	2255	2260	2265	2270
2275	2280	2285	2290	2295	2300
2305	2310	2315	2320	2325	2330
2335	2340	2345	2350	2355	2360
2365	2370	2375	2380	2385	2390
2395	2400	2405	2410	2415	2420
2425	2430	2435	2440	2445	2450
2455	2460	2465	2470	2475	2480
2485	2490	2495	2500	2505	2510
2515	2520	2525	2530	2535	2540
2545	2550	2555	2560	2565	2570
2575	2580	2585	2590	2595	2600
2605	2610	2615	2620	2625	2630
2635	2640	2645	2650	2655	2660
2665	2670	2675	2680	2685	2690
2695	2700	2705	2710	2715	2720
2725	2730	2735	2740	2745	2750
2755	2760	2765	2770	2775	2780
2785	2790	2795	2800	2805	2810
2815	2820	2825	2830	2835	2840
2845	2850	2855	2860	2865	2870
2875	2880	2885	2890	2895	2900
2905	2910	2915	2920	2925	2930
2935	2940	2945	2950	2955	2960
2965	2970	2975	2980	2985	2990
2995	3000	3005	3010	3015	3020
3025	3030	3035	3040	3045	3050
3055	3060	3065	3070	3075	3080
3085	3090	3095	3100	3105	3110
3115	3120	3125	3130	3135	3140
3145	3150	3155	3160	3165	3170
3175	3180	3185	3190	3195	3200
3205	3210	3215	3220	3225	3230
3235	3240	3245	3250	3255	3260
3265	3270	3275	3280	3285	3290
3295	3300	3305	3310	3315	3320
3325	3330	3335	3340	3345	3350
3355	3360	3365	3370	3375	3380
3385	3390	3395	3400	3405	3410
3415	3420	3425	3430	3435	3440
3445	3450	3455	3460	3465	3470
3475	3480	3485	3490	3495	3500
3505	3510	3515	3520	3525	3530
3535	3540	3545	3550	3555	3560
3565	3570	3575	3580	3585	3590
3595	3600	3605	3610	3615	3620
3625	3630	3635	3640	3645	3650
3655	3660	3665	3670	3675	3680
3685	3690	3695	3700	3705	3710
3715	3720	3725	3730	3735	3740
3745	3750	3755	3760	3765	3770
3775	3780	3785	3790	3795	3800
3805	3810	3815	3820	3825	3830
3835	3840	3845	3850	3855	3860
3865	3870	3875	3880	3885	3890
3895	3900	3905	3910	3915	3920
3925	3930	3935	3940	3945	3950
3955	3960	3965	3970	3975	3980
3985	3990	3995	4000	4005	4010
4015	4020	4025	4030	4035	4040
4045	4050	4055	4060	4065	4070
4075	4080	4085	4090	4095	4100
4105	4110	4115	4120	4125	4130
4135	4140	4145	4150	4155	4160
4165	4170	4175	4180	4185	4190
4195	4200	4205	4210	4215	4220
4225	4230	4235	4240	4245	4250
4255	4260	4265	4270	4275	4280
4285	4290	4295	4300	4305	4310
4315	4320	4325	4330	4335	4340
4345	4350	4355	4360	4365	4370
4375	4380	4385	4390	4395	4400
4405	4410	4415	4420	4425	4430
4435	4440	4445	4450	4455	4460
4465	4470	4475	4480	4485	4490
4495	4500	4505	4510	4515	4520
4525	4530	4535	4540	4545	4550
4555	4560	4565	4570	4575	4580
4585	4590	4595	4600	4605	4610
4615	4620	4625	4630	4635	4640
4645	4650	4655	4660	4665	4670
4675	4680	4685	4690	4695	4700
4705	4710	4715	4720	4725	4730
4735	4740	4745	4750	4755	4760
4765	4770	4775	4780	4785	4790
4795	4800	4805	4810	4815	4820
4825	4830	4835	4840	4845	4850
4855	4860	4865	4870	4875	4880
4885	4890	4895	4900	4905	4910
4915	4920	4925	4930	4935	4940
4945	4950	4955	4960	4965	4970
4975	4980	4985	4990	4995	5000

apendice de
tablas

Journal of the Royal Microscopical Society (1900)
and the Journal of the Royal Microscopical Society
H. van der Horst, London & New York, 1900
(1900).

Zinn, P. "Handbuch der Mikroskopie", 2. Aufl.,
Verlag von G. Fischer, Jena (1906).

16 2010 2010
10 10

TABLA Nº A-1

Determinación espectrofotométrica de las constantes de disociación de la antrapurpurincomplexona. Método de PEASE y -- WILLIAMS.

pH	Absorbancia.10 ³						
	A ₄₀₅	A ₄₂₅	A ₄₄₀	A ₅₁₅	A ₅₅₀	A ₅₇₅	A ₆₀₀
3,356	----	----	----	120	----	----	----
3,943	1735	1835	----	175	----	----	----
4,29	1725	1825	----	245	----	----	----
4,728	1680	1780	----	315	----	----	----
5,113	1600	1700	----	665	----	----	----
5,481	1480	1565	----	1020	----	----	----
5,871	1325	1405	----	1425	----	----	----
6,220	1205	1280	----	1745	----	----	----
6,475	1155	1240	1294	1915	----	----	----
6,853	1115	1235	1372	2045	----	----	----
7,155	1165	1400	1560	2090	----	----	----
7,468	1240	1565	1780	2120	----	----	----
7,842	1340	1765	2010	2140	----	----	----
8,480	1450	1970	2200	2160	----	----	----
9,062	1480	2020	2250	2160	----	----	----
11,1	----	----	----	----	1200	1090	750
11,400	----	----	----	----	1205	1100	765
11,710	----	----	----	----	1260	1230	900
11,905	----	----	----	----	1292	1310	980
12,107	----	----	----	----	1375	1495	1175
12,250	----	----	----	----	1430	1600	1265
12,380	----	----	----	----	1530	1805	1510
13	----	----	----	----	1560	1860	1560

TABLA N° A-3

Valoración potenciométrica de an-
trapurpurino-complexona $4,762 \cdot 10^{-4} M$
con NaOH $0,01599 N$ (1ª Valoración)

V	pH	V	pH
0	3,335	10	9,191
0,2	3,356	10,2	9,301
0,4	3,383	10,4	9,384
0,6	3,43	10,6	9,490
0,8	3,430	10,8	9,577
1	3,460	11	9,635
1,2	3,491	11,2	9,700
1,4	3,530	11,4	9,760
1,6	3,575	11,6	9,808
1,8	3,606	11,8	9,863
2	3,650	12	9,915
2,2	3,695	12,2	9,956
2,4	3,785	12,4	9,995
2,6	3,875	12,6	10,014
2,8	3,960	12,8	10,073
3	4,050	13	10,115
3,2	4,151	13,2	10,145
3,4	4,309	13,4	10,190
3,6	4,474	13,6	10,219
3,8	4,660	13,8	10,250
4	4,863	14	10,286
4,2	5,037	14,2	10,317
4,4	5,200	14,4	10,340
4,6	5,347	14,6	10,372
4,8	5,470	14,8	10,398
5	5,600	15	10,425
5,2	5,680	15,5	10,465
5,4	5,799	16	10,507
5,6	5,903	16,5	10,583
5,8	6,099	17	10,634
6	6,203	17,5	10,685
6,2	6,350	18	10,723
6,4	6,475	18,5	10,761
6,6	6,695	19	10,793
6,8	6,870	19,5	10,832
7	6,995	20	10,860
7,2	7,196	20,5	10,893
7,4	7,250	21	10,922
7,6	7,372	21,5	10,939
7,8	7,5	22	10,963
8	7,660	22,5	10,981
8,2	7,840	23	10,999
8,4	7,995	23,5	11,014
8,6	8,205	24	11,030
8,8	8,420	24,5	11,054
9	8,515	25	11,075
9,2	8,660	25,5	11,090
9,4	8,785	26	11,103
9,6	8,869	26,5	11,120
9,8	9,057	27	11,135

TABLA N° A-4

Valoración potenciométrica de an-
trapurpurino-complexona $4,762 \cdot 10^{-4} M$
con NaOH $0,01599 N$ (2ª Valoración)

V	pH	V	pH
0	3,311	10	9,145
0,2	3,331	10,2	9,255
0,4	3,376	10,4	9,337
0,6	3,353	10,6	9,437
0,8	3,329	10,8	9,521
1	3,467	11	9,583
1,2	3,515	11,2	9,644
1,4	3,565	11,4	9,709
1,6	3,603	11,6	9,757
1,8	3,651	11,8	9,812
2	3,710	12	9,865
2,2	3,757	12,2	9,900
2,4	3,840	12,4	9,950
2,6	—	12,6	9,985
2,8	3,967	12,8	10,025
3	4,050	13	10,067
3,2	4,158	13,2	10,098
3,4	4,297	13,4	10,140
3,6	4,464	13,6	10,175
3,8	4,644	13,8	10,207
4	4,845	14	10,239
4,2	5,021	14,2	10,267
4,4	5,081	14,4	10,293
4,6	5,323	14,6	10,321
4,8	5,445	14,8	10,349
5	5,582	15	10,383
5,2	5,711	15,5	10,431
5,4	—	16	10,481
5,6	5,924	16,5	10,537
5,8	6,097	17	10,590
6	6,194	17,5	10,635
6,2	6,315	18	10,677
6,4	6,425	18,5	10,72
6,6	6,640	19	10,755
6,8	6,860	19,5	10,795
7	6,932	20	10,820
7,2	7,063	20,5	10,843
7,4	7,211	21	10,872
7,6	7,351	21,5	10,895
7,8	7,492	22	10,930
8	7,648	22,5	10,941
8,2	7,805	23	10,960
8,4	7,978	23,5	10,975
8,6	8,182	24	10,992
8,8	8,405	24,5	11,00
9	8,510	25	11,027
9,2	8,615	25,5	11,036
9,4	8,712	26	11,055
9,6	8,832	26,5	11,076
9,8	9,002	27	11,089

TABLA N° A-5

Valoración potenciométrica de an-
trapurpurino-complexona $4,762 \cdot 10^{-4} M$
con NaOH $0,01599 N$ (3ª Valoración)

V	pH	V	pH
0	3,319	9,5	9,005
0,2	3,321	10,	9,130
0,4	3,355	10,2	9,250
0,5	3,365	10,4	9,313
0,8	3,404	10,6	9,506
1	3,437	10,8	—
1,2	3,465	11	9,567
1,4	3,505	11,2	9,635
1,6	3,548	11,4	9,608
1,8	3,581	11,6	9,737
2	3,635	11,8	9,792
2,2	3,677	12	9,843
2,4	3,755	12,2	9,885
2,5	3,760	12,4	9,922
2,8	3,874	12,6	9,962
3	3,953	12,8	10,
3,2	4,057	13	10,040
3,4	4,187	13,2	10,070
3,6	4,325	13,4	10,115
3,8	4,518	13,6	10,144
4	4,725	13,8	10,175
4,2	4,917	14	10,210
4,4	5,083	14,2	10,241
4,5	5,173	14,4	10,262
4,6	5,258	14,6	10,292
4,8	5,400	14,8	10,320
5	5,532	15	10,345
5,2	5,670	15,5	10,40
5,5	5,842	16	10,457
5,6	5,894	16,5	—
5,8	6,087	17	10,557
6	6,193	17,5	10,599
6,2	6,325	18	10,642
6,4	6,450	18,5	10,675
6,6	6,675	19	10,715
6,8	6,890	19,5	10,752
7	7,002	20	10,780
7,2	7,135	20,5	10,813
7,4	7,287	21	10,842
7,6	7,433	21,5	10,869
7,8	7,578	22	10,894
8	7,71	22,5	10,911
8,2	7,976	23	10,927
8,4	8,090	23,5	10,944
8,6	8,207	24	10,966
8,8	8,400	24,5	10,984
9	8,500	25	11,002
9,2	8,605	25,5	11,020
9,5	8,736	26	11,038
9,6	8,830	26,5	11,056
		27	11,075

TABLA Nº A-6

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 (1ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	$OH \cdot 10^6$	$AH \cdot 10^6$	$AH_3 \cdot 10^6$	n
3,2	4,151	1,023	462,1	70,63	---	380,84	81,26	3,82
3,4	4,309	1,087	461,25	49,01	---	372,11	89,14	3,81
3,6	4,474	1,151	460,4	33,57	---	357,31	103,09	3,78
3,8	4,660	1,215	459,56	21,88	---	338,87	120,68	3,74
4	4,863	1,279	458,7	13,71	---	317	141,69	3,69
4,2	5,037	1,343	457,87	9,18	---	291,64	166,23	3,64
4,4	5,200	1,407	457	6,31	---	264,69	192,31	3,58
4,6	5,347	1,471	456,5	4,50	---	236,99	219,51	3,52
4,8	5,470	1,535	455,37	3,39	---	208,36	247	3,45
5	5,600	1,599	454,5	2,51	---	179,74	274,75	3,39

TABLA Nº A-7

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_3 (1ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	$OH \cdot 10^6$	$AH_3 \cdot 10^6$	$AH_2^{3-} \cdot 10^6$	n
7	6,995	2,2385	446,4	0,1	0,089	339,93	106,47	2,76
7,2	7,196	2,3025	445,6	0,064	0,16	310,81	134,79	2,70
7,4	7,250	2,3664	444,84	0,056	0,18	282,03	162,80	2,63
7,6	7,372	2,4305	444,05	0,042	0,24	253,35	190,7	2,57
7,8	7,500	2,4944	443,26	0,032	0,32	224,44	218,83	2,51
8	7,660	2,5584	442,48	---	0,46	195,86	446,62	2,45
8,2	7,840	2,622	441,7	---	0,69	167,65	274,05	2,38
8,4	7,995	2,686	440,92	---	0,99	139,44	301,48	2,32
8,6	8,205	2,75	440,14	---	1,60	111,64	328,50	2,25

TABLA Nº A-8

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_4 (1ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	$OH \cdot 10^6$	$AH_2^{3-} \cdot 10^6$	$AH^{4-} \cdot 10^6$	n
9,6	8,869	3,0701	436,3	---	7,40	413,16	23,14	1,95
9,8	9,057	3,134	435,5	---	11,4	388,54	46,96	1,89
10	9,190	3,198	434,7	---	15,49	364,12	70,58	1,84
10,2	9,301	3,262	434	---	20,0	340,29	93,71	1,78
10,4	9,384	3,326	433,2	---	24,21	316,19	117,01	1,73
10,6	9,490	3,390	432,44	---	30,90	294,99	137,75	1,68
10,8	9,577	3,454	431,7	---	37,76	273,47	158,23	1,63
11	9,635	3,518	431	---	43,15	290,89	180,11	1,58
11,2	9,700	3,582	430,2	---	50,12	229,94	200,26	1,53
11,4	9,760	3,646	429,5	---	57,54	209,58	219,92	1,48

TABLA N° A-9
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_5 (1ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	OH $\cdot 10^6$	$AH_4^- \cdot 10^6$	$A^{5-} \cdot 10^6$	\bar{n}
14,8	10,398	4,733	417,3	----	250,03	301,45	55,85	0,87
15	10,495	4,757	416,6	----	266,07	300,64	65,96	0,84
15,5	10,465	4,956	414,9	----	291,74	310,	104,90	0,75
16	10,507	5,117	413,2	----	301,37	273,03	140,17	0,66
16,5	10,503	5,277	411,5	----	382,82	268,83	142,67	0,65
17	10,634	5,437	409,8	----	430,53	251,45	158,35	0,61
17,5	10,685	5,596	408,1	----	482,17	240,94	167,16	0,59
18	10,723	5,756	406,5	----	528,44	221,13	185,37	0,54
18,5	10,761	5,916	404,86	----	576,77	205,92	198,94	0,50
19	10,793	6,076	403,23	----	600,86	166,98	216,25	0,46

TABLA N° A-10
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 (2ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	CH	$AH_4 \cdot 10^6$	$AH_3 \cdot 10^6$	\bar{n}
3,2	4,158	1,023	462,1	69,50	---	391,57	80,13	3,87
3,4	4,297	1,087	461,25	50,47	---	370,63	90,62	3,80
3,6	4,464	1,151	460,40	34,36	---	356,52	103,38	3,77
3,8	4,644	1,215	459,56	22,70	---	338,05	121,5	3,73
4	4,845	1,279	458,7	14,29	---	316,43	142,3	3,69
4,2	5,021	1,343	457,87	9,53	---	291,3	166,6	3,64
4,4	5,181	1,407	457	6,59	---	264,4	192,6	3,58
4,6	5,323	1,471	456,5	4,763	---	236,74	219,76	3,51
4,8	5,445	1,535	455,37	3,59	---	208,16	247,21	3,46
5	5,582	1,599	454,5	2,62	---	179,63	274,86	3,395

TABLA N° A-11
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_3 (2ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H \cdot 10^6$	OH $\cdot 10^6$	$AH_3 \cdot 10^6$	$AH_2^{3-} \cdot 10^6$	\bar{n}
7	6,932	2,2385	446,4	0,12	0,08	339,8	106,6	2,76
7,2	7,063	2,3025	445,6	0,09	0,12	310,84	134,76	2,70
7,4	7,211	2,3664	444,84	0,06	0,16	291,95	162,89	2,63
7,6	7,351	2,4305	444,05	0,045	0,224	253,85	190,98	2,57
7,8	7,492	2,4944	443,26	0,032	0,31	224,39	218,87	2,51
8	7,648	2,5584	442,48	0,02	0,44	195,84	246,64	2,44
8,2	7,805	2,622	441,7	0,01	0,64	167,6	274,1	2,38
8,4	7,978	2,686	440,92	0,01	0,95	139,40	301,52	2,32
8,6	8,122	2,75	440,14	----	1,52	111,55	328,58	2,25

TABLA N° A-12

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_4 (2ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$AH_3^- \cdot 10^6$	$AH_4^- \cdot 10^6$	n
9,6	8,832	3,0701	436,3	---	5,79	411,5	24,79	1,94
9,8	9,002	3,134	435,5	---	10,05	387,2	48,31	1,89
10	9,145	3,198	434,7	---	13,96	362,6	72,11	1,83
10,2	9,255	3,262	434	---	17,99	338,3	95,72	1,78
10,4	9,337	3,326	433,2	---	21,73	313,7	119,49	1,72
10,6	9,437	3,390	432,44	---	27,35	291,14	141,3	1,67
10,8	9,521	3,454	431,7	---	33,19	268,9	162,80	1,62
11	9,583	3,516	431	---	38,28	240	190,98	1,56
11,2	9,644	3,582	430,2	---	44,06	223,88	206,32	1,52
11,4	9,709	3,646	429,5	---	51,17	203,21	226,29	1,47

TABLA N° A-13

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_5 (2ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$AH_4^- \cdot 10^6$	$A^{5-} \cdot 10^6$	n
14,8	10,349	4,733	417,3	---	223,36	334,78	82,52	0,80
15	10,383	4,797	416,6	---	241,55	326,12	90,48	0,78
15,5	10,431	4,956	414,9	---	269,77	287,92	126,97	0,69
16	10,481	5,117	413,2	---	302,69	254,34	158,85	0,62
16,5	10,537	5,277	411,5	---	344,35	230,36	181,13	0,56
17	10,590	5,437	409,8	---	389	209,92	199,88	0,51
17,5	10,635	5,596	408,1	---	431,52	188,39	219,8	0,47
18	10,677	5,756	406,5	---	475,33	168	238,48	0,41
18,5	10,72	5,916	404,86	---	524,81	153,96	250,9	0,38
19	10,755	6,076	403,23	---	568,85	134,97	268,25	0,33

TABLA N° A-14

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 (3ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$AH_2^- \cdot 10^6$	$AH_3^- \cdot 10^6$	n
3'2	4'057	1'023	462'1	87'7	---	363'77	98'328	3'79
3'4	4'187	1'087	461'25	65'01	---	356'11	105'14	3'77
3'6	4'325	1'151	460'40	47'31	---	343'57	116'83	3'75
4	4'725	1'279	458'7	18'84	---	34'88	146'82	3'68
4'4	5'083	1'407	457	8'26	---	262'74	194'26	3'57
4'5	5'173	1'439	456'5	6'71	---	249'39	207'11	3'55
4'6	5'258	1'471	456'5	5'52	---	235'97	220'53	3'52
4'8	5'4	1'535	455'57	3'98	---	207'86	247'71	3'46
5	5'532	1'599	454'5	2'94	---	179'31	275'19	3'39
5'5	5'842	1'7589	452'4	1'44	---	107'63	344'76	3'24

TABLA N° A-15

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_3 (3ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$AH_2^- \cdot 10^6$	$AH_2^{3-} \cdot 10^6$	n
7	7'002	2'2355	446'4	0'1005	0'099	340	106'37	2'76
7'2	7'135	2'3025	445'6	0'136	0'07	310'9	134'66	2'70
7'4	7'287	2'3664	444'84	0'1936	0'05	282	162'80	2'63
7'6	7'433	2'4305	444'05	0'271	0'04	253'29	190'76	2'57
7'8	7'578	2'4944	443'26	0'378	0'03	224'49	218'77	2'51
8	7'71	2'5584	442'48	0'513	0'02	196	246'57	2'44
8'2	7'976	2'622	441'7	0'946	---	168	273'79	2'38
8'4	8'090	2'686	440'92	1'23	---	139'68	301'24	2'32
8'6	8'207	2'75	440'14	1'61	---	111'64	328'49	2'25

TABLA N° A-16

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_4 (3ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$AH_2^{3-} \cdot 10^6$	$AH_2^{4-} \cdot 10^6$	n
9'5	8'736	3'0381	436'6	5'445	---	425'4	11'19	1'97
9'6	8'830	3'0701	436'3	6'76	---	412'47	23'82	1'94
9'8	9'005	3'134	435'5	10'12	---	387'26	48'24	1'89
10	9'132	3'198	434'7	13'55	---	362'18	72'52	1'83
10'2	9'252	3'262	434	17'86	---	338'15	95'85	1'78
10'4	9'343	3'326	433'2	22'03	---	314	119'15	1'725
10'6	9'506	3'454	431'7	32'06	---	267'85	163'8	1'62
11	9'567	3'518	431	36'90	---	244'7	186'27	1'568
11'2	9'633	3'582	430'2	42'95	---	222'86	207'34	1'518
11'4	9'688	3'646	429'5	48'75	---	200'92	228'58	1'47
11'6	9'737	3'710	428'8	54'58	---	179	249'74	1'42

TABLA N° A-17

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_5 (3ª Valoración)

V	pH	a	$C_a \cdot 10^6$	$OH^- \cdot 10^6$	$H^+ \cdot 10^6$	$AH_2^{4-} \cdot 10^6$	$A^{5-} \cdot 10^6$	n
13'8	10'175	4'413	420'8	149'62	---	396'63	24'17	0'942
14	10'210	4'477	420'1	162'18	---	381'8	38'29	0'909
14'6	10'292	4'669	418	195'88	---	334'28	83'72	0'80
14'8	10'320	4'733	417'3	208'93	---	320'35	96'95	0'77
15	10'345	4'797	416'6	221'3	---	305'88	110'72	0'734
15'5	10'400	4'956	414'9	251'19	---	269'44	145'46	0'649
16	10'457	5'117	413'2	286'42	---	238'16	175'04	0'576
16'5	---	5'277	411'5	---	---	---	---	---
17	10'557	5'437	409'8	360'58	---	181'66	228'14	0'443
17'5	10'599	5'596	408'1	397'19	---	153'76	254'34	0'377

TABLA Nº A-18

Método de IRVING y ROSSOTTI. Valoración de ClH
 $1,05 \cdot 10^{-3}$ N con NaOH $1,593 \cdot 10^{-2}$ N.

V	pH	V	A-S pH	V	pH
0	3'102	4'2	3'619	7	8'112
0'2	3'117	4'4	3'664	7'1	8'604
0'4	3'142	4'6	3'718	7'2	8'879
0'6	3'156	4'8	3'791	7'3	9'059
0'8	—	5	3'865	7'4	9'215
1	3'169	5'2	3'958	7'6	9'410
1'2	3'187	5'4	4'061	7'8	9'566
1'4	3'205	5'6	4'222	8	9'682
1'6	3'217	5'7	4'321	8'2	9'781
1'8	3'241	5'8	4'453	8'4	—
2	3'264	5'9	4'630	9	10'035
2'2	3'285	6	4'894	9'4	10'305
2'4	3'305	6'1	5'256	9'8	—
2'6	3'334	6'2	5'550	10	10'249
2'8	3'363	6'3	5'775	10'4	10'305
3	3'393	6'4	5'993	10'8	10'376
3'2	3'428	6'5	6'201	11	10'400
3'4	3'456	6'6	6'450	11'5	10'459
3'6	3'494	6'7	6'698	12	10'502
3'8	3'534	6'8	6'934	12'5	10'590
4	3'565	6'9	6'306	13	10'675

TABLA Nº A-19

Valoración potenciométrica de entrapurpurincomple
xona $4,462 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-3}$ N
(1ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH
0	2,670	6,8	3,410	13,6	6,990
0,2	2,889	7	3,445	13,8	7,153
0,4	2,901	7,2	3,475	14	7,282
0,6	2,913	7,4	3,512	14,2	7,440
0,8	2,925	7,6	3,550	14,4	7,604
1	2,932	7,8	3,589	14,6	7,734
1,2	2,945	8	3,626	14,8	7,902
1,4	2,953	8,2	3,675	15	8,093
1,6	2,961	8,4	3,727	15,2	8,307
1,8	2,976	8,6	3,783	15,4	8,540
2	2,992	8,8	3,845	15,6	8,764
2,2	3,002	9	3,922	15,8	8,955
2,4	3,016	9,2	3,996	16	9,112
2,6	3,027	9,4	4,092	16,2	9,234
2,8	3,042	9,6	4,204	16,4	9,338
3	3,052	9,8	4,347	16,6	9,446
3,2	3,066	10	4,517	17	9,597
3,4	3,081	10,2	4,705	17,4	9,710
3,6	3,095	10,4	4,887	17,8	9,826
3,8	3,109	10,6	5,060	18	9,870
4	3,122	10,8	5,217	18,4	9,951
4,2	3,143	11	5,364	18,8	10,032
4,4	3,159	11,2	5,495	19	10,070
4,6	3,178	11,4	5,617	19,4	10,127
4,8	3,191	11,6	5,744	19,8	10,195
5	3,215	11,8	5,862	20	10,228
5,2	3,230	12	5,982	20,4	10,275
5,4	3,252	12,2	6,084	20,8	10,324
5,6	3,270	12,4	6,202	21	10,356
5,8	3,295	12,6	6,330	21,4	10,393
6	3,318	12,8	6,450	22	10,455
6,2	3,337	13	6,578	23	10,545
6,4	3,365	13,2	6,705	24	10,623
6,6	3,387	13,4	6,840	25	10,695
				26	10,755

TABLA Nº A-20

Valoración potenciométrica de antipurpurinocaplo
zona $4,467 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-3}$ N
(2ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH
0	2,875	7,4	3,520	14,6	7,740
0,2	2,892	7,6	3,561	14,8	7,912
0,4	2,905	7,8	3,593	15	8,100
0,6	2,915	8	3,632	15,2	8,315
0,8	2,930	8,2	3,682	15,4	8,553
1	2,935	8,4	3,731	15,6	8,772
1,2	2,950	8,6	3,790	15,8	8,961
1,4	2,960	8,8	3,852	16	9,125
1,6	2,970	9	3,930	16,2	9,244
1,8	2,977	9,2	4,000	16,4	9,345
2	2,992	9,4	4,096	16,6	9,457
2,2	3,009	9,6	4,209	16,8	---
2,4	3,021	9,8	4,452	17	9,605
2,6	3,033	10	4,525	17,2	---
2,8	3,047	10,2	4,715	17,4	9,721
3	3,059	10,4	4,893	17,6	---
3,2	3,072	10,6	5,067	17,8	9,838
3,4	3,083	10,8	5,225	18	9,881
3,6	3,090	11	5,375	18,2	---
3,8	3,117	11,2	5,502	18,4	9,965
4	3,125	11,4	5,623	18,8	10,045
4,2	3,145	11,6	5,751	19	10,084
4,4	3,164	11,8	5,871	19,4	10,139
4,6	3,183	12	5,992	19,5	10,---
4,8	3,197	12,2	6,091	19,8	10,203
5	3,220	12,4	6,210	20	10,240
5,2	3,240	12,6	6,340	20,4	10,287
5,6	3,280	12,8	6,450	20,6	---
5,8	3,298	13	6,585	20,8	10,337
6	3,325	13,2	6,710	21	10,361
6,2	3,342	13,4	6,951	21,4	10,407
6,4	3,371	13,6	7,002	22	10,467
6,8	3,391	13,8	7,157	23	10,565
7	3,454	14	7,290	24	10,635
7,2	3,482	14,2	7,451	25	10,703
		14,4	7,612	26	10,761

TABLA Nº A-21

Valoración potenciométrica de antipurpurinocaplo
zona $4,467 \cdot 10^{-4}$ M en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-3}$ N
(3ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH
0	2,850	7,2	3,453	14,6	7,704
0,2	2,870	7,4	3,495	14,8	7,881
0,4	2,885	7,6	3,534	15	8,070
0,6	2,889	7,8	3,567	15,2	8,281
0,8	2,907	8	3,694	15,4	8,519
1	2,918	8,2	3,653	15,6	8,740
1,2	2,923	8,4	3,709	15,8	8,935
1,4	2,933	8,6	3,765	16	9,067
1,6	2,950	8,8	3,823	16,2	9,214
1,8	2,960	9	3,920	16,4	9,317
2	2,970	9,2	3,985	16,5	9,426
2,2	2,979	9,4	4,070	16,8	---
2,4	3,000	9,6	4,185	17	9,587
2,6	3,009	9,8	4,325	17,2	---
2,8	3,025	10	4,500	17,4	9,691
3	3,033	10,2	4,587	17,6	---
3,2	3,043	10,4	4,865	17,8	9,806
3,4	3,062	10,6	5,046	18	9,851
3,6	3,076	10,8	5,200	18,2	9,890
3,8	3,093	11	5,350	18,4	9,930
4	3,104	11,2	5,470	18,8	10,011
4,2	3,125	11,4	5,601	19	10,052
4,4	3,140	11,6	5,720	19,4	10,125
4,6	3,155	11,8	5,840	19,6	10,153
4,8	3,170	12	5,960	19,8	10,176
5	3,201	12,4	6,179	20	10,207
5,2	3,211	12,6	6,305	20,4	10,251
5,4	3,232	12,8	6,423	20,6	10,271
5,6	3,248	13	6,551	20,8	10,303
5,8	3,276	13,2	6,680	21	10,335
6	3,300	13,4	6,818	21,4	10,373
6,2	3,316	13,6	6,965	22	10,436
6,4	3,342	13,8	7,131	23	10,526
6,6	3,365	14	7,260	24	10,603
6,8	3,392	14,2	7,417	25	10,671
7	3,423	14,4	7,580	26	10,730

TABLA Nº A-22

Método de IRVING y ROSSOTTI (1ª Valoración)

pH	V'	V''	n
3'102	0	3'75	3'72
3'264	2	5'4	3'86
3'50	3'6	3'75	3'76
3'75	4'7	8'50	3'76
4	5'3	9'2	3'73
4'25	5'65	9'65	3'71
4'50	5'85	10	3'66
4'75	5'95	10'25	3'61
5	6'05	10'60	3'53
5'25	6'10	10'85	3'47
5'50	6'15	11'20	3'37
5'75	6'30	11'60	3'19
6	6'40	12	3'2
6'25	6'50	12'45	3'09
6'50	6'60	12'85	2'97
6'75	6'72	13'22	2'90
7	6'80	13'60	2'82
7'25	6'89	13'88	
7'50	6'92	14'27	2'65
7'75	6'95	14'61	2'55
8	6'99	14'90	2'47
8'25	7'03	15'17	
8'50	7'08	15'4	
8'75	7'15	15'6	
9	7'30	15'82	2'28

TABLA Nº A-23

Método de IRVING y ROSSOTTI (2ª Valoración)

pH	V'	V''	n
3'102	0	4	3'64
3'264	2	5'47	3'86
3'50	3'6	7'40	3'75
3'75	4'7	8'50	3'76
4	5'3	9'30	3'70
4'25	5'65	9'70	3'69
4'50	5'85	10	3'66
4'75	5'95	10'2	3'63
5	6'05	10'58	3'54
5'25	6'10	10'85	3'47
5'50	6'15	11'25	3'36
5'75	6'30	11'60	3'30

TABLA Nº A-23

(Continuación)

6	6'40	12	3'20
6'25	6'50	12'90	2'95
6'50	6'60	12'95	2'97
6'75	6'72	13'24	2'91
7	6'80	13'6	2'82
7'25	6'89	13'90	2'76
7'50	6'92	14'28	2'65
7'75	6'95	14'63	2'56
8	6'99	14'95	2'46
8'25	7'03	15'2	2'39
8'50	7'08	15'4	2'35
8'75	7'15	15'6	2'22
9	7'30	15'9	2'26

TABLA Nº A-24

Método de IRVING y ROSSOTTI (3ª Valoración)

pH	V'	V''	n
3'102	0	3'85	3'68
3'264	2	5'5	3'83
3'50	3'6	7'20	3'81
3'75	4'7	8'30	3'83
4	5'3	9'40	3'67
4'25	5'65	9'80	3'66
4'50	5'85	10	3'66
4'75	5'95	10'30	3'60
5	6'05	10'50	3'57
5'25	6'10	10'80	3'49
5'50	6'15	11'2	3'37
5'75	6'30	11'6	3'30
6	6'40	12	3'20
6'25	6'50	12'25	3'16
6'50	6'60	12'85	2'97
6'75	6'72	13'25	2'91
7	6'80	13'70	2'79
7'25	6'89	14	2'73
7'50	6'92	14'30	2'64
7'75	6'95	14'60	2'55
8	6'99	15	2'44
8'25	7'03	15'20	2'39
8'50	7'08	15'40	2'35
8'75	7'15	15'60	2'31
9	7'30	15'80	2'29

TABLA N° A-25

Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (1ª Valoración).

V	pH	V	pH	A-25	V	pH	V	pH
0	3,283	0,13	5,439	0,26	9,464	0,39	10,490	
0,01	3,28	0,14	5,435	0,27	9,640	0,40	10,515	
0,02	3,309	0,15	5,436	0,28	9,770	0,41	10,540	
0,03	3,366	0,16	6,200	0,29	9,890	0,42	10,601	
0,04	3,423	0,17	6,434	0,30	9,900	0,43	10,625	
0,05	3,575	0,18	6,670	0,31	10,005	0,44	10,650	
0,06	3,640	0,19	7,094	0,32	10,115	0,45	10,690	
0,07	3,787	0,20	7,362	0,33	10,190	0,46	10,700	
0,08	3,961	0,21	7,646	0,34	10,263	0,47	10,711	
0,09	4,173	0,22	7,896	0,35	10,343	0,48	10,761	
0,10	4,632	0,23	8,298	0,36	10,362	0,49	10,777	
0,11	4,864	0,24	8,800	0,37	10,402			
0,12	5,157	0,25	9,352	0,38	10,450			

TABLA N° A-26

Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (2ª Valoración).

V	pH	V	pH	A-26	V	pH	V	pH
0	3,281	0,13	5,549	0,26	9,532	0,39	10,503	
0,01	3,315	0,14	5,770	0,27	9,650	0,40	10,539	
0,02	3,373	0,15	5,984	0,28	9,839	0,41	10,557	
0,03	3,439	0,16	6,266	0,29	9,911	0,42	10,602	
0,04	3,506	0,17	6,562	0,30	9,992	0,43	10,633	
0,05	3,61	0,18	6,874	0,31	10,08	0,44	10,658	
0,06	3,732	0,19	7,212	0,32	10,148	0,45	10,689	
0,07	3,850	0,20	7,469	0,33	10,226	0,46	10,700	
0,08	4,076	0,21	7,720	0,34	10,286	0,47	10,725	
0,09	4,178	0,22	8,055	0,35	10,337	0,48	10,746	
0,10	4,611	0,23	8,500	0,36	10,388	0,49	10,766	
0,11	4,927	0,24	9,050	0,37	10,428			
0,12	5,312	0,25	9,340	0,38	10,463			

TABLA N° A-27

Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (3ª Valoración).

V	pH	V	pH	A-27	V	pH	V	pH
0	3,302	0,16	6,092	0,31	10,087	0,46	10,709	
0,01	3,360	0,17	6,410	0,32	10,149	0,47	10,723	
0,02	3,413	0,18	6,663	0,33	10,212	0,48	10,750	
0,03	3,469	0,19	7,015	0,34	10,282	0,49	10,769	
0,04	3,540	0,20	7,298	0,35	10,342	0,50	10,790	
0,05	3,627	0,21	7,561	0,36	10,391	0,51	10,800	
0,06	3,692	0,22	7,927	0,37	10,432	0,53	10,850	
0,07	3,831	0,23	8,419	0,38	10,469	0,55	10,878	
0,08	3,975	0,24	8,884	0,39	10,510	0,57	10,909	
0,09	4,179	0,25	9,279	0,40	10,540	0,60	10,952	
0,10	4,422	0,26	9,480	0,41	10,580	0,62	10,963	
0,11	4,752	0,27	9,675	0,42	10,607	0,65	11,008	
0,12	5,089	0,28	9,780	0,43	10,635	0,70	11,046	
0,13	5,375	0,29	9,910	0,44	10,653	0,80	11,125	
0,14	5,633	0,30	10,015	0,45	10,694	0,90	11,193	
0,15	5,932							

TABLA N° A-28

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_2 (1ª Valoración).

V	pH	a	H.10 ⁴	A-28	OH.10 ⁴	c ₁	R
0,1	4,632	1,1991	0,2333	---	---	4,9951	3,8476
0,11	4,664	1,3190	0,1368	---	---	4,9946	3,7084
0,12	5,157	1,4389	0,0697	---	---	4,9941	3,5750
0,13	5,439	1,5588	0,0364	---	---	4,9936	3,4484
0,14	5,735	1,6787	0,0184	---	---	4,9931	3,3250
0,15	5,886	1,7986	0,0130	---	---	4,9926	3,204
0,16	6,200	1,9189	0,0063	---	---	4,9921	3,083

TABLA N° A-29

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_3 (1ª Valoración).

V	pH	a	H.10 ⁴	A-29	OH.10 ⁴	c ₁	R
0,19	7,094	2,2782	---	---	---	4,9906	2,7218
0,20	7,362	2,3981	---	---	---	4,9801	2,6019
0,21	7,646	2,5181	---	---	---	4,9896	2,4819
0,22	7,896	2,6380	---	---	---	4,9891	2,362
0,23	8,298	2,7579	---	---	---	4,9886	2,2421
0,24	8,800	2,8778	---	---	---	4,9881	2,1375

TABLA N° A-30

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_4 (1ª Valoración).

V	pH	a	H.10 ⁴	A-30	OH.10 ⁴	c ₁	R
0,26	9,464	3,1176	---	---	0,291	4,9871	1,941
0,27	9,640	3,2375	---	---	0,436	4,9866	1,8479
0,28	9,770	3,3574	---	---	0,589	4,9861	1,7607
0,29	9,890	3,4775	---	---	0,776	4,9856	1,6783
0,30	9,960	3,5972	---	---	0,891	4,9851	1,5815
0,31	10,005	3,7171	---	---	1,012	4,9846	1,4859
0,32	10,115	3,8370	---	---	1,303	4,9841	1,4244
0,33	10,190	3,9569	---	---	1,549	4,9836	1,3539

TABLA N° A-31

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_5 (1ª Valoración).

V	pH	a	H.10 ⁴	A-31	OH.10 ⁴	c ₁	R
0,39	10,490	4,6764	---	---	3,09	4,9806	0,9440
0,40	10,515	4,7963	---	---	3,273	4,9801	0,8609
0,41	10,540	4,9162	---	---	3,467	4,9796	0,7731
0,42	10,601	5,036	---	---	3,990	4,9791	0,7653
0,43	10,625	5,1560	---	---	4,217	4,9786	0,6910
0,44	10,650	5,2754	---	---	4,266	4,9781	0,5815
0,45	10,690	5,3958	---	---	4,898	4,9776	0,5882
0,46	10,700	5,5157	---	---	5,012	4,9771	0,4913
0,47	10,711	5,6356	---	---	5,140	4,9766	0,3972
0,48	10,761	5,7555	---	---	5,768	4,9761	0,4036
0,49	10,777	5,8754	---	---	5,984	4,9756	0,3273

TABLA Nº A-32

Método MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_2 (2ª Valoración).

V	pH	a	H .10 ⁴	A-32	OH .10 ⁴	C ₁	R
0,10	4,611	1,1991	0,245	----	----	4,9951	3,850
0,11	4,927	1,3190	0,118	----	----	4,9946	3,705
0,12	5,312	1,4389	0,049	----	----	4,9941	3,571
0,13	5,549	1,5588	0,038	----	----	4,9936	3,447
0,14	5,770	1,6787	0,017	----	----	4,9931	3,325
0,15	5,984	1,7986	0,010	----	----	4,9926	3,203
0,16	6,268	1,9185	0,005	----	----	4,9921	3,080

TABLA Nº A-33

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_3 (2ª Valoración).

V	pH	a	H .10 ⁴	A-33	OH .10 ⁴	C ₁	R
0,19	7,212	2,2782	----	----	----	4,9906	2,7218
0,20	7,469	2,3981	----	----	----	4,9901	2,6919
0,21	7,720	2,5181	----	----	----	4,9896	2,4819
0,22	8,055	2,6380	----	----	----	4,9891	2,362
0,23	8,500	2,7579	----	----	----	4,9886	2,242
0,24	9,050	2,8778	----	----	----	4,9881	2,122

TABLA Nº A-34

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_4 (2ª Valoración).

V	pH	a	H .10 ⁴	A-34	OH .10 ⁴	C ₁	R
0,26	9,532	3,1176	----	----	0,340	4,9871	1,950
0,27	9,650	3,2375	----	----	0,447	4,9866	1,852
0,28	9,839	3,3574	----	----	0,690	4,9861	1,781
0,29	9,911	3,4773	----	----	0,815	4,9856	1,686
0,30	9,992	3,5972	----	----	0,982	4,9851	1,600
0,31	10,08	3,7171	----	----	1,202	4,9846	1,524
0,32	10,148	3,8370	----	----	1,406	4,9841	1,445
0,33	10,226	3,9569	----	----	1,683	4,9836	1,381

TABLA Nº A-35

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_5 (2ª Valoración).

V	pH	a	H .10 ⁴	A-35	OH .10 ⁴	C ₁	R
0,39	10,503	4,6764	----	----	2,904	4,9806	0,907
0,40	10,539	4,7963	----	----	3,459	4,9801	0,899
0,41	10,557	4,9162	----	----	3,606	4,9796	0,808
0,42	10,602	5,036	----	----	3,999	4,9791	0,767
0,43	10,633	5,1560	----	----	4,295	4,9786	0,707
0,44	10,658	5,2759	----	----	4,550	4,9781	0,64
0,45	10,689	5,3958	----	----	4,886	4,9776	0,59
0,46	10,700	5,5157	----	----	5,012	4,9771	0,49
0,47	10,725	5,6356	----	----	5,309	4,9766	0,43
0,48	10,746	5,7555	----	----	5,572	4,9761	0,36
0,49	10,766	5,8754	----	----	5,834	4,9756	0,30

TABLA Nº A-36

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_2 (3ª Valoración).

V	pH	a	$H \cdot 10^4$	$A - 3A$	$OH \cdot 10^4$	C_1	R
0,10	4,462	1,1991	0,33	----	----	4,9951	3,87
0,11	4,752	1,3190	0,177	----	----	4,9946	3,716
0,12	5,009	1,4389	0,081	----	----	4,9941	3,5774
0,13	5,375	1,5586	0,042	----	----	4,9936	3,4496
0,14	5,633	1,6787	----	----	----	4,9931	3,3213
0,15	5,932	1,7986	0,011694	----	----	4,9926	3,2014

TABLA Nº A-37

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_3 (3ª Valoración).

V	pH	a	$H \cdot 10^4$	$A - 3A$	$OH \cdot 10^4$	C_1	R
0,19	7,015	2,2782	----	----	----	4,9906	2,7218
0,20	7,298	2,3981	----	----	----	4,9901	2,6019
0,21	7,561	2,5181	----	----	----	4,9896	2,4819
0,22	7,929	2,6380	----	----	----	4,9891	2,362
0,23	8,419	2,7579	----	----	----	4,9886	2,2421
0,24	8,884	2,8778	----	0,0766	----	4,9881	2,1375

TABLA Nº A-38

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_4 (3ª Valoración).

V	pH	a	$H \cdot 10^4$	$A - 3A$	$OH \cdot 10^4$	C_1	R
0,26	9,480	3,1176	----	----	0,3019	4,9871	4,9429
0,27	9,675	3,2375	----	----	0,4731	4,9866	4,8773
0,28	9,780	3,3574	----	----	0,6026	4,9861	4,7634
0,29	9,910	3,4773	----	----	0,8128	4,9856	4,6857
0,30	10,015	3,5972	----	----	1,035	4,9851	4,610
0,31	10,087	3,7171	----	----	1,2218	4,9846	4,5280
0,32	10,149	3,8370	----	----	1,4093	4,9841	4,4458
0,33	10,212	3,9569	----	----	1,6993	4,9836	4,3841
0,34	10,282	4,0768	----	----	1,9142	4,9831	4,3073

TABLA Nº A-39

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_5 (3ª Valoración).

V	pH	a	$H \cdot 10^4$	$A - 3A$	$OH \cdot 10^4$	C_1	R
0,38	10,469	4,5565	----	----	2,9444	4,9811	----
0,39	10,510	4,6764	----	----	3,2359	4,9806	0,9733
0,40	10,540	4,7963	----	----	3,4674	4,9801	0,8999
0,41	10,580	4,9162	----	----	3,8019	4,9796	0,8473
0,42	10,607	5,036	----	----	4,0458	4,9791	0,8474
0,43	10,635	5,1560	----	----	4,3152	4,9786	0,711
0,44	10,653	5,2759	----	----	4,4978	4,9781	0,6276
0,45	10,694	5,3958	----	----	4,9431	4,9776	0,5973
0,46	10,709	5,5157	----	----	5,1168	4,9771	0,5124
0,47	10,723	5,6356	----	----	5,2844	4,9766	0,4263
0,48	10,750	5,7555	----	----	5,6234	4,9761	0,3746
0,49	10,769	5,8754	----	----	5,8749	4,9756	0,3053

TABLA N° A-40

Valoración potenciométrica de la sal trisódica 5.10^{-4} M de la -
antrapurpurincomplexona con ClO_4H 0,571 N (1ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0	9,210	0,11	6,114	0,22	3,759	0,33	3,183
0,01	8,944	0,12	5,984	0,23	3,672	0,35	3,118
0,02	8,513	0,13	5,776	0,24	3,572	0,36	3,095
0,03	8,212	0,14	5,598	0,25	3,507	0,38	3,040
0,04	7,836	0,15	5,333	0,26	3,456	0,40	3,002
0,05	7,529	0,16	5,139	0,27	3,412	0,42	2,962
0,06	7,309	0,17	4,910	0,28	3,351	0,44	2,924
0,07	7,018	0,18	4,495	0,29	3,317	0,46	2,894
0,08	6,723	0,19	4,291	0,30	3,215	0,48	2,859
0,09	6,535	0,20	4,099	0,31	3,234	0,5	2,830
0,10	6,307	0,21	3,865	0,32	3,206		

TABLA N° A-41

Valoración potenciométrica de la sal trisódica 5.10^{-4} M de la -
antrapurpurincomplexona con ClO_4H 0,571 N (2ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0	9,250	0,11	6,117	0,22	3,705	0,35	3,135
0,01	8,975	0,12	6,005	0,23	3,620	0,37	3,095
0,02	8,560	0,13	5,797	0,24	3,562	0,38	3,070
0,03	8,230	0,14	5,634	0,25	3,507	0,40	3,050
0,04	7,860	0,15	5,347	0,26	3,450	0,42	3,005
0,05	7,530	0,16	5,164	0,27	3,398	0,44	2,901
0,06	7,347	0,17	4,932	0,28	3,357	0,46	2,874
0,07	7,084	0,18	4,523	0,29	3,319	0,48	2,853
0,08	6,763	0,19	4,305	0,30	3,276	0,50	2,820
0,09	6,576	0,20	4,123	0,31	3,237		
0,1	6,347	0,21	3,838	0,33	3,164		

TABLA N° A-42

Valoración potenciométrica de la sal trisódica 5.10^{-4} M de la -
antrapurpurincomplexona con ClO_4H 0,571 N (3ª Valoración).

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0	9,235	0,11	6,124	0,23	3,637	0,33	3,129
0,01	8,957	0,12	5,998	0,24	3,570	0,34	3,081
0,02	8,543	0,13	5,801	0,25	3,508	0,36	3,041
0,03	8,235	0,14	5,671	0,26	3,450	0,38	3,005
0,04	7,844	0,15	5,389	0,27	3,398	0,40	2,975
0,05	7,410	0,16	5,205	0,28	3,357	0,42	2,920
0,06	7,327	0,17	4,955	0,29	3,305	0,44	2,873
0,07	7,054	0,18	4,525	0,30	3,273	0,46	2,834
0,08	6,724	0,20	4,147	0,31	3,237	0,48	2,805
0,09	6,532	0,21	3,838	0,32	3,199	0,50	2,767
0,10	6,354	0,22	3,727				

TABLA N° A-43

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_1 y pK_2 (1ª Valoración).

V	pH	a	H. 10^4	$C_1 \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^3$ R	$\frac{(1-R) \cdot H}{R-2} \cdot 10^6$	$\frac{R \cdot H^2}{R-2} \cdot 10^2$
0,21	3,865	2,3982	1,3646	4,9895	0,875294	-15,1305	-1,4492
0,22	3,759	2,5124	1,7418	4,9890	0,836728	-24,4612	-2,1822
0,23	3,672	2,6266	2,1282	4,9885	0,800021	-35,4669	-3,0196
0,24	3,572	2,7408	2,6792	4,9880	0,796329	-45,3342	-4,7489
0,25	3,507	2,8550	3,1117	4,9875	0,768899	-58,4125	-6,0474
0,26	3,456	2,9692	3,4994	4,9870	0,732504	-73,8523	-7,0770
0,27	3,412	3,0834	3,8726	4,9865	0,693217	-90,9139	-7,9556
0,28	3,351	3,1976	4,4565	4,9860	0,696203	-103,84	-10,605
0,29	3,317	3,3118	4,8194	4,9855	0,654883	-123,6514	-11,31
0,30	3,275	3,4260	5,3088	4,9850	0,638955	-140,83	-13,23
0,31	3,234	3,5402	5,8344	4,9845	0,630308	-157,4756	-15,6647
0,32	3,206	3,6544	6,2230	4,9840	0,594195	-179,63	-16,37
0,33	3,183	3,7686	6,5614	4,9835	0,548025	-204,2452	-16,25

TABLA N° A-44

Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_1 y pK_2 (2ª Valoración).

V	pH	a	H. 10^4	$C_1 \cdot 10^4$	A. 10^4 R	$\frac{(1-R) \cdot H}{R-2} \cdot 10^6$	$\frac{R \cdot H^2}{R-2} \cdot 10^2$
0,21	3,838	2,3982	1,4521	4,9895	0,8928	-14,059	-1,70
0,22	3,705	2,5124	1,9724	4,9890	0,8829	-20,68	-3,07
0,23	3,620	2,6266	2,3988	4,9885	0,8543	-30,50	-4,29
0,24	3,562	2,7408	2,7416	4,9880	0,8088	-44,00	-5,10
0,25	3,508	2,8550	3,1046	4,9875	0,7675	-58,56	-6,00
0,26	3,450	2,9692	3,550	4,9870	0,7426	-72,65	-7,44
0,27	3,398	3,0834	3,9994	4,9865	0,7186	-87,83	-8,97
0,28	3,357	3,1976	4,398	4,9860	0,6845	-195,47	-10,06
0,29	3,319	3,3118	4,7973	4,9855	0,6504	-124,27	-11,09
0,30	3,276	3,4260	5,290	4,9850	0,6364	-137,8	-14,27
0,31	3,237	3,5402	5,7943	4,9845	0,6223	-158,85	-15,165

TABLA N^o A-45Método de MAKOTO OTOMO. Cálculo de pK_1 y pK_2 (3^a Valoración).

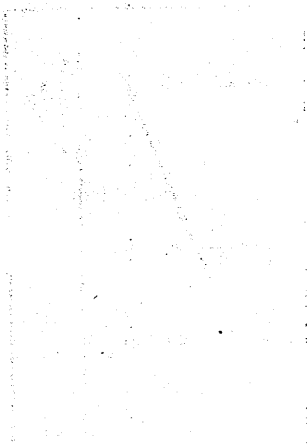
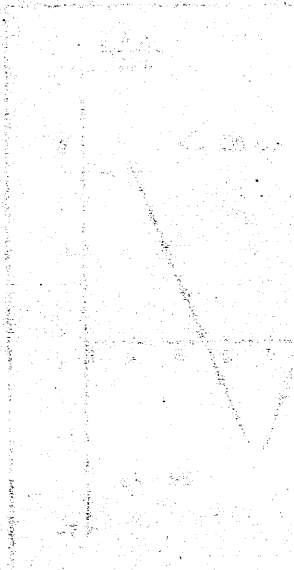
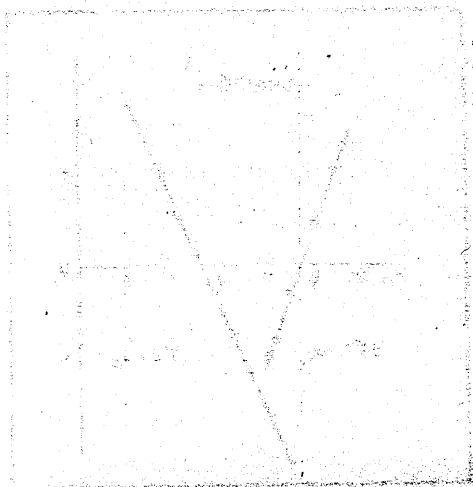
V	pH	n	H. 10^4	$C_1 \cdot 10^4$	R Δ.V%.	$\frac{(1-R) \cdot H}{R-2} \cdot 10^6$	$\frac{R \cdot H^2}{R-2} \cdot 10^2$
0,21	3,838	2,3982	1,4521	4,5695	0,8928	-14,059	-1,70
0,22	3,727	2,5124	1,875	4,9890	1,0371	-22,53	-2,67
0,23	3,637	2,6266	2,3042	4,8885	0,8353	-32,58	-3,81
0,24	3,570	2,7408	2,6913	4,9880	0,7987	-45,08	-4,82
0,25	3,508	2,8550	3,1046	4,9875	0,7675	-58,56	-6,00
0,26	3,450	2,9692	3,5500	4,9870	0,7426	-72,65	-7,44
0,27	3,398	3,0834	3,9994	4,9865	0,7186	-87,83	-8,97
0,28	3,357	3,1976	4,398	4,9860	0,6845	-95,47	-10,06
0,29	3,305	3,3118	4,9545	4,9855	0,6504	-117,4	-11,83
0,30	3,273	3,426	5,3794	4,9850	0,6431	-140,18	-13,46
0,31	3,237	3,5402	5,1743	4,9845	0,6223	-158,85	-15,165
0,32	3,199	3,6544	6,3294	4,9840	0,6155	-175,76	-17,8
0,33	3,129	3,7686	7,4302	4,9835	0,7224	-161,44	-31,22

apendice de

1. Introduction
 2. Methodology
 3. Results
 4. Discussion
 5. Conclusion

Year	Q1	Q2	Q3	Q4	Total	Average
2010	100	120	110	130	460	115
2011	110	130	120	140	500	125
2012	120	140	130	150	540	135
2013	130	150	140	160	580	145
2014	140	160	150	170	620	155
2015	150	170	160	180	660	165
2016	160	180	170	190	700	175
2017	170	190	180	200	740	185
2018	180	200	190	210	780	195
2019	190	210	200	220	820	205
2020	200	220	210	230	860	215
2021	210	230	220	240	900	225
2022	220	240	230	250	940	235
2023	230	250	240	260	980	245
2024	240	260	250	270	1020	255
2025	250	270	260	280	1060	265
2026	260	280	270	290	1100	275
2027	270	290	280	300	1140	285
2028	280	300	290	310	1180	295
2029	290	310	300	320	1220	305
2030	300	320	310	330	1260	315

The data shows a consistent upward trend in the values over the period from 2010 to 2030. The average value increases from 115 in 2010 to 315 in 2030, indicating a steady growth rate of approximately 10% per year. The quarterly fluctuations are relatively stable, with each quarter contributing roughly 25% to the total annual value.

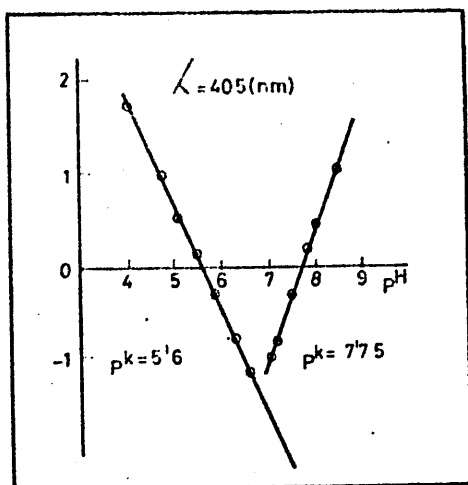


*apendice de
graficas*

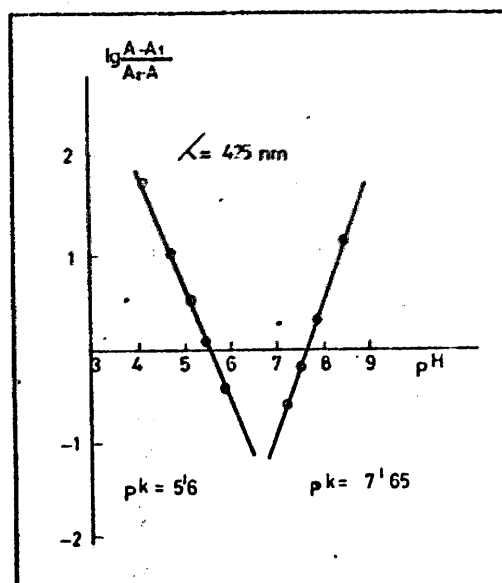
3000 010000

Determinación espectrofotométrica de las constantes de disociación de la entrapurpurinocomplexona.
Método de PEASE y WILLIAMS.

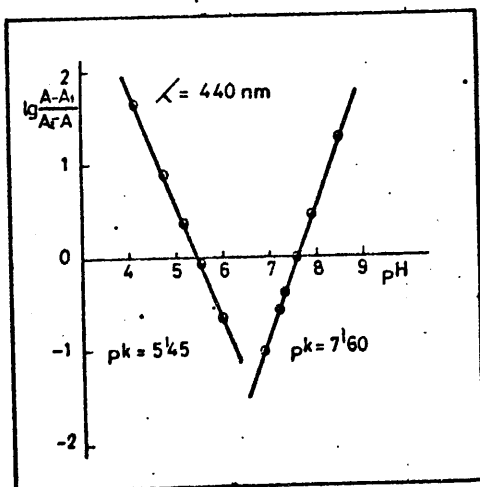
GRAFICA Nº A-1



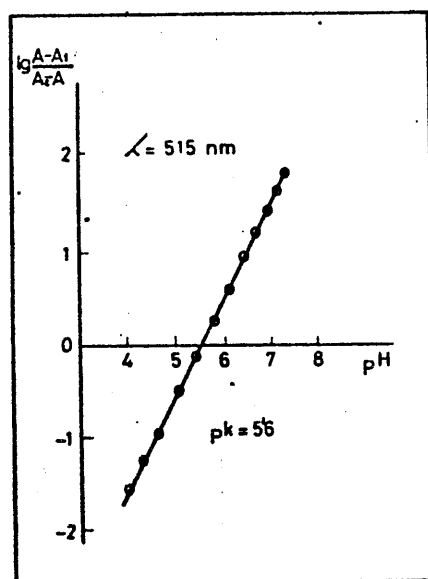
GRAFICA Nº A-2



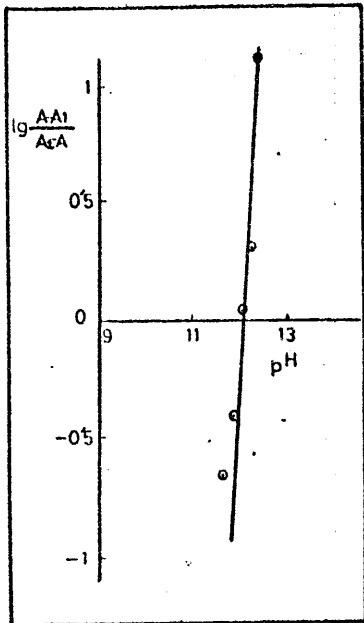
GRAFICA Nº A-3



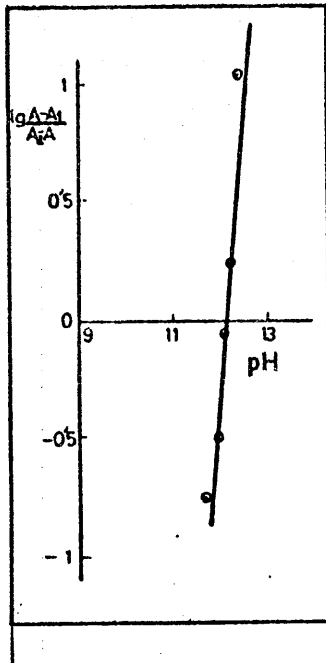
GRAFICA Nº A-4



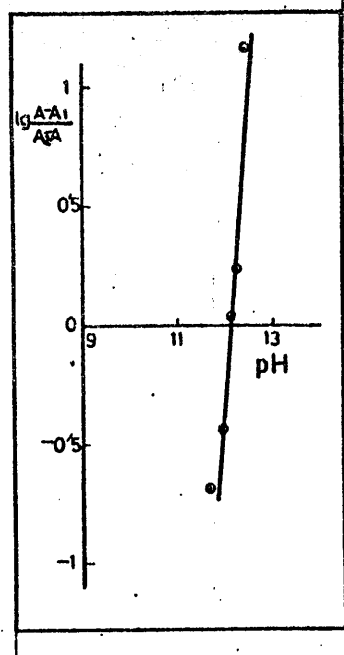
GRAFICA Nº A-5



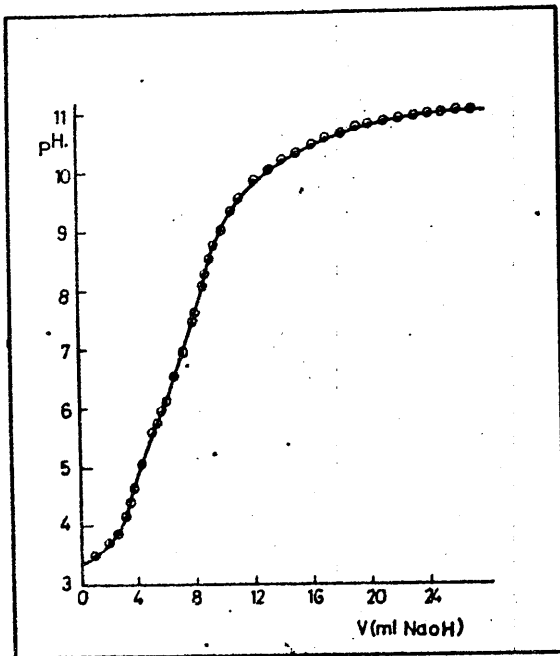
GRAFICA Nº A-6



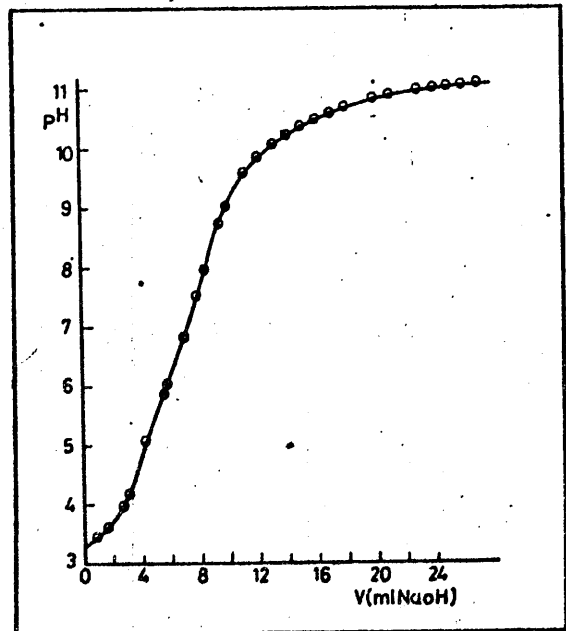
GRAFICA Nº A-7



GRAFICA Nº A-8



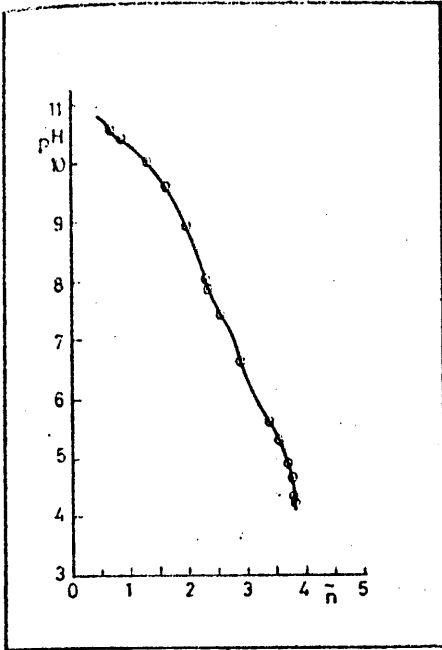
GRAFICA Nº A-9



Valoración potenciométrica de untrapurpurincom-
plexona $4,762 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,01599 N (2ªVal.)

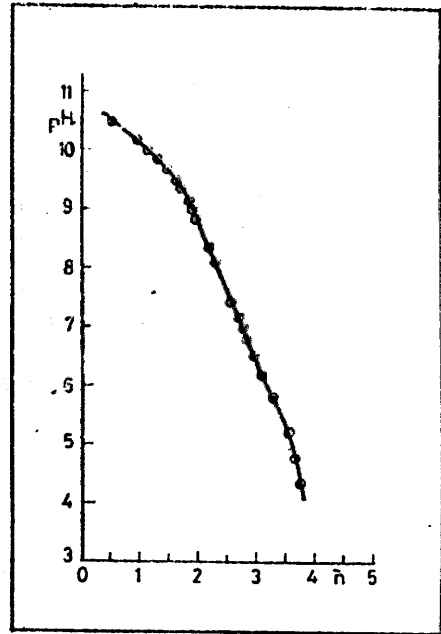
Valoración potenciométrica de antrapurpurincom-
plexona $4,762 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,01599 N (3ªVal.)

GRAFICA Nº A-10



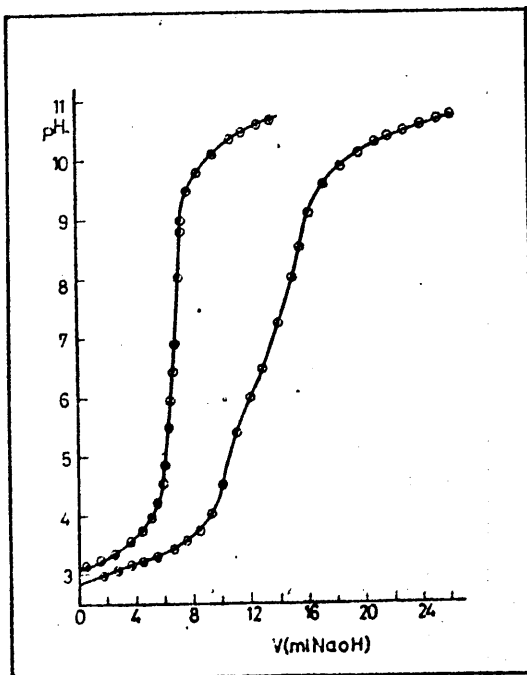
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 , pK_3 , pK_4 y pK_5 . (2ª Valoración).

GRAFICA Nº A-11



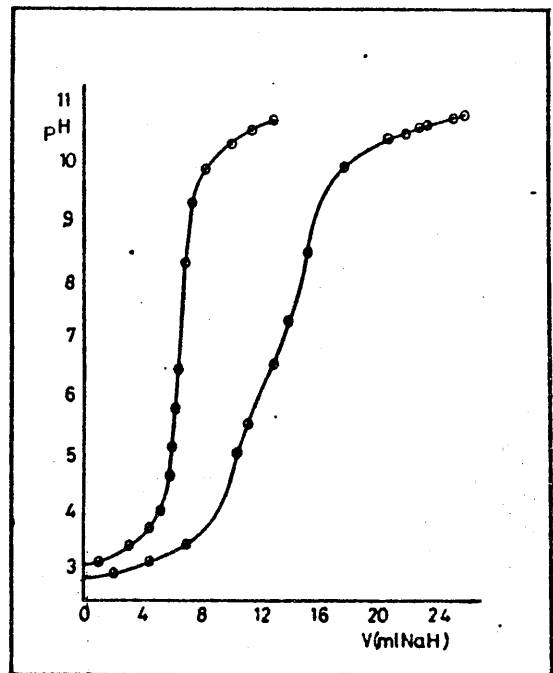
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_2 , pK_3 , pK_4 y pK_5 . (3ª Valoración).

GRAFICA Nº A-12



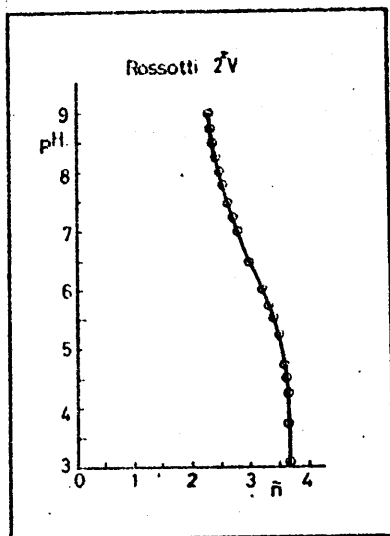
Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplejona $4,462 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-4} N$ (2ª Valoración)

GRAFICA Nº A-13



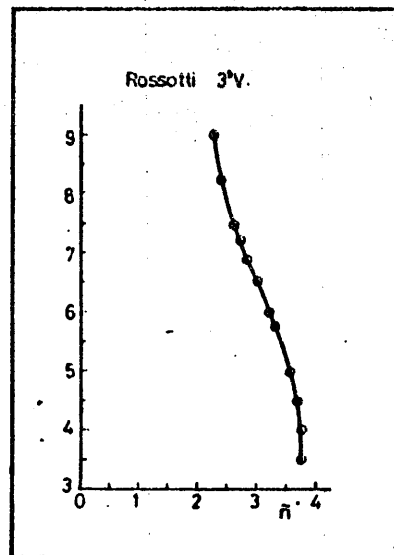
Valoración potenciométrica de antrapurpurincomplejona $4,462 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de ClH $1,05 \cdot 10^{-4} N$ (3ª Valoración)

GRAFICA Nº A-14



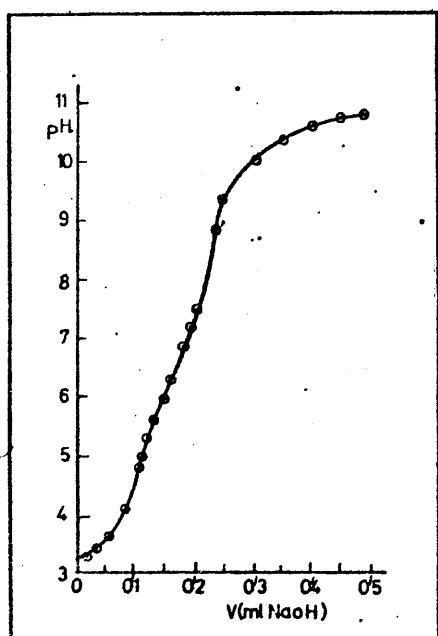
Método de IRVING y ROSSOTTI. Cálculo de pK_2 y pK_3 (2ª Valoración)

GRAFICA Nº A-15



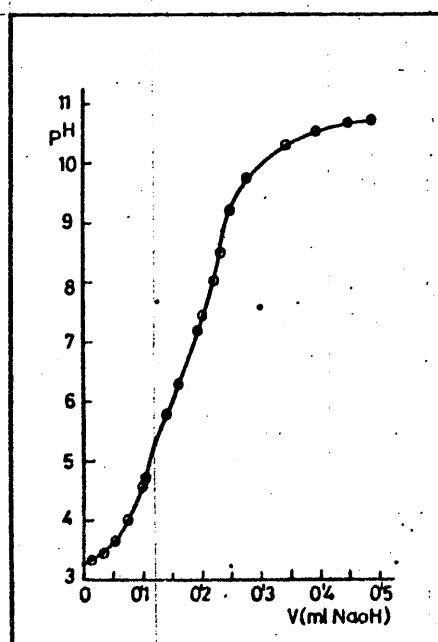
Método de IRVING y ROSSOTTI. Cálculo de pK_2 y pK_3 (3ª Valoración).

GRAFICA Nº A-16



Valoración potenciométrica de antrapurpúrin complexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (2ª Valoración).

GRAFICA Nº A-17



Valoración potenciométrica de antrapurpúrin complexona $5 \cdot 10^{-4}$ M con NaOH 0,5995 N (3ª Valoración).

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
la fecha, constituido por:

- D. Francisco Sierra Jimenes
- D. Fernin Capitán Garcia
- D. Juan de Dios López González
- D. Pedro Sánchez Batamero
- D. Enrique J. Alonso Hernández

para juzgar la Tesis Práctica del Idoneizado José Luis Vilchez Quera

se acordó por unanimidad otorgar la calificación de Suficiente "cum laude"
y para que conste, se certifica firmada por los
componentes del Tribunal en la presente diligencia.

Granada, a 19 Nov, de 1977.

El Secretario,

El Presidente,

Francisco Sierra Jimenes
D. Francisco Sierra Jimenes

Enrique J. Alonso Hernández
D. Enrique J. Alonso Hernández

Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Fernin Capitán Garcia
D. Fernin Capitán Garcia

Juan de Dios López González
D. Juan de Dios López González

Pedro Sánchez Batamero
D. Pedro Sánchez Batamero