

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Departamento de Química Analítica

TESIS DOCTORAL

Estudio y aplicaciones analíticas del 1-fenilazo-2-naftol-
3,6-disulfonato sódico y de su p-nitroderivado

Juan Manuel Bosque Sendra



Biblioteca Universitaria de Granada



01090083



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

DON ENRIQUE F. HITA VILLAVERDE, PROFESOR ADJUNTO
NUMERARIO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIEN- -
CIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. _____

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis
Doctoral corresponde a la presen-
tada por D. Juan Manuel Bosque -
Sendra que fué calificada con So-
bresaliente "Cum Laude" el día 7
de Junio de 1.983 por el Tribunal
correspondiente, que fué aprobado
en Junta de Facultad celebrada el
día 5 de Mayo de 1.983, siendo el
Tema: "Estudio y aplicaciones ana-
líticas del 1-fenilazo-2-naftol--
3,6-disulfonato sódico y de su p-
-nitroderivado -nitroderivado".

Y para que conste y surta los efectos co-
rrespondientes se extiende la presente certifica-
ción con el visto bueno del Ilmo. Sr. Decano de
esta Facultad en Granada a trece de Junio de mil
novecientos ochenta y tres.



Vº. Bº.
EL DECANO,

R.55-261

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO Y APLICACIONES ANALITICAS DEL
1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO
Y DE SU p-NITRODERIVADO

por

JUAN MANUEL BOSQUE SENDRA

| |
|---------------------------------------|
| BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA - |
| N.º Documento <u>61.3886664</u> |
| N.º Copia <u>15890004</u> |

Esta Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. Juan Manuel Bosque Sendra, dirigida por el Prof. Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez, Agregado de Química Analítica de la Universidad de Sevilla y por el Dr. D. José Luis Vilchez Quero, profesor Adjunto del mismo Departamento de la Universidad de Granada. Fué leída el día 7 de Junio de 1983 ante el Tribunal formado por los Profesores: Capitán García, Camacho Rubio; Thomas Gomez; Guiraúm Pérez y Alonso Hernández. Obtuvo la calificación de Sobresaliente "cum laude".

LEMBRANÇAS

A Prof. Dr. D. João Baptista Pereira, da
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, que
me deu a oportunidade de trabalhar no seu laboratório
de Física durante a minha estadia em Lisboa.

A Prof. Dr. D. João Baptista Pereira,
da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
que me deu a oportunidade de trabalhar no seu laboratório
de Física durante a minha estadia em Lisboa.

A Prof. Dr. D. João Baptista Pereira,
da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
que me deu a oportunidade de trabalhar no seu laboratório
de Física durante a minha estadia em Lisboa.

A mis padres

A Prof. Dr. D. João Baptista Pereira,
da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
que me deu a oportunidade de trabalhar no seu laboratório
de Física durante a minha estadia em Lisboa.

A Pepita

AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Dr. D. Fermín Capitán García, Catedrático y Director del Departamento de Química Analítica, por sus orientaciones y constante dedicación durante la elaboración de la presente Memoria.

Al Prof. Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez, director de esta Memoria, su incondicional ayuda y valiosas ideas han hecho posible la obtención de gran parte de las conclusiones finales.

Al Prof. Dr. D. José Luis Vilchez Quero, también director de esta Memoria, con el que he comentado muchos de los problemas planteados en la realización de este trabajo, sus consejos han hecho posible la realización y conclusión de esta Memoria.

A los demás miembros del Departamento de Química Analítica, su ayuda e ideas aportadas han mejorado la presente Memoria.

INDICE

PRINCIPIOS DE LA TEORIA DE LA ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

CONCEPTOS BASICOS DE ORGANIZACION Y TIPOLOGIA DE LAS

ORGANIZACIONES

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

INDICE

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

DEFINICION DE ORGANIZACION

INDICE

| | <u>Págs.</u> |
|---|--------------|
| <u>OBJETO DE LA TESIS</u> | 3 |
| <u>INTRODUCCION</u> | 5 |
| | |
| <u>CAPITULO 1.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DI--SULFONATO SODICO (RNa₂)</u> | 53 |
| 1.1.- OBTENCION DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO..... | 55 |
| 1.1.1.- Síntesis del cloruro de diazoanilina..... | 55 |
| 1.1.2.- Técnica operatoria..... | 56 |
| 1.1.3.- Obtención del ácido libre..... | 57 |
| 1.2.- IDENTIFICACION..... | 58 |
| 1.2.1.- Análisis elemental..... | 58 |
| 1.2.2.- Espectro infrarrojo..... | 59 |
| 1.2.3.- Análisis térmico..... | 59 |
| 1.3.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL RNa ₂ | 65 |
| 1.3.1.- Espectro de absorción en función del pH.... | 65 |
| 1.3.2.- Determinación de las constantes ácidas..... | 69 |
| 1. Método directo..... | 69 |
| 2. Método de Bjerrum..... | 74 |
| 3. Método de Schwarzenbach..... | 78 |
| 4. Método de Pease y Williams..... | 84 |
| 5. Discusión de los resultados..... | 88 |
| 6. Fracciones iónicas..... | 91 |
| | |
| <u>CAPITULO 2.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO</u> | 95 |
| 2.1.- POLAROGRAFIA..... | 97 |
| 2.1.1.- Calibrado del capilar..... | 100 |
| 2.1.2.- Influencia del pH sobre el potencial de semionda..... | 108 |

| | | |
|---|---|-----|
| 2.1.3.- | Influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad límite..... | 111 |
| 2.1.4.- | Influencia de la temperatura sobre la intensidad límite..... | 116 |
| 2.1.5.- | Influencia de la concentración de reactivo. | 123 |
| 2.1.6.- | Cálculo del coeficiente de transferencia electrónica..... | 127 |
| 2.1.7.- | Determinación del orden de reacción con respecto a la concentración de protones... | 137 |
| 2.2.- | VOLTAMPEROMETRIA DE PICO..... | 140 |
| 2.2.1.- | Influencia de la velocidad de barrido sobre la intensidad de pico..... | 141 |
| 2.3.- | VOLTAMPEROMETRIA CICLICA..... | 145 |
| 2.3.1.- | Voltagramas cíclicos sucesivos..... | 147 |
| 2.4.- | CULOMSIMETRIA A POTENCIAL CONTROLADO..... | 150 |
| 2.4.1.- | Cálculo del número de electrones intercambiados en el proceso de electrodo..... | 150 |
| 2.5.- | DISCUSION DE LOS RESULTADOS..... | 157 |
| | | |
| CAPITULO 3.- <u>ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL RNa_2 FRENTE A IONES INORGANICOS.....</u> | | |
| 3.1.- | REACCIONABILIDAD CUALITATIVA..... | 163 |
| 3.1.1.- | Parte experimental..... | 163 |
| | a) Reactivos utilizados..... | 163 |
| | b) Método operatorio..... | 165 |
| | c) Resultados obtenidos..... | 166 |
| 3.1.2.- | Discusión de los resultados..... | 175 |
| 3.2.- | ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS IONES INORGANICOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL RNa_2 | 175 |
| 3.2.1.- | Consideraciones generales..... | 175 |
| 3.2.2.- | Parte experimental..... | 177 |
| | a) Método operatorio..... | 177 |
| | b) Reactivos y aparatos utilizados..... | 178 |
| 3.2.3.- | Discusión de los resultados..... | 187 |

| | |
|---|-----|
| CAPITULO 4.- <u>ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS - QUE FORMA EL RNa_2 CON LOS IONES $Pb(II)$, $Ba(II)$ $Sr(II)$, $La(III)$, $Y(III)$ y $Ce(III)$.....</u> | 189 |
| 4.1.- INTRODUCCION..... | 191 |
| 4.2.- PARTE EXPERIMENTAL..... | 191 |
| 4.2.1.- Disoluciones empleadas..... | 191 |
| 4.2.2.- Aparatos..... | 192 |
| 4.2.3.- Método operatorio..... | 192 |
| 4.3.- RESULTADOS Y DISCUSION..... | 199 |
| | |
| CAPITULO 5.- <u>ESTUDIO DEL COMPUESTO SOLIDO 1-FENILAZO-2-NAF- TOL-3,6-DISULFONATO SODICO - $Ba(II)$.....</u> | 201 |
| 5.1.- INTRODUCCION..... | 203 |
| 5.2.- SINTESIS..... | 203 |
| 5.3.- ANALISIS ELEMENTAL..... | 204 |
| 5.4.- ANALISIS TERMICO..... | 205 |
| 5.5.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLU- BILIDAD DE LA SAL BARICA DEL ACIDO 1-FENILAZO-2-NAF TOL-3,6-DISULFONICO..... | 208 |
| 5.5.1.- Introducción..... | 208 |
| 5.5.2.- Parte experimental..... | 211 |
| 1) Reactivos..... | 211 |
| 2) Aparatos..... | 211 |
| 3) Método operatorio..... | 211 |
| 4) Trazado de las rectas patrón..... | 212 |
| 5.5.3.- Resultados..... | 213 |
| 1) Estudio de la influencia del pH..... | 213 |
| 2) Estudio de la influencia de la fuerza - iónica..... | 215 |
| | |
| CAPITULO 6.- <u>DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO(II) , - MEDIANTE RNa_2.....</u> | 217 |
| 6.1.- INTRODUCCION..... | 219 |
| 6.2.- INFLUENCIA DEL pH..... | 222 |
| 6.3.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TAMPON..... | 224 |

| | |
|--|-----|
| 6.4.- TIEMPO DE FORMACION..... | 226 |
| 6.5.- INFLUENCIA DE LA AGITACION..... | 226 |
| 6.6.- INFLUENCIA DEL EXCESO DE REACTIVO..... | 229 |
| 6.7.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE BARIO(II)..... | 231 |
| 6.8.- METODO..... | 233 |
| 6.9.- REPRODUCIBILIDAD..... | 234 |
| 6.10- INTERFERENCIAS..... | 235 |

CAPITULO 7.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS -
PROPIEDADES DEL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6
-DISULFONATO SODICO (pRNa₂).....

| | |
|--|-----|
| 7.1.- OBTENCION..... | 241 |
| 7.1.1.- Síntesis del cloruro de diazo-p-nitroanilí- na..... | 241 |
| 7.1.2.- Técnica operatoria..... | 242 |
| 7.1.3.- Obtención del ácido libre..... | 243 |
| 7.2.- IDENTIFICACION..... | 244 |
| 7.2.1.- Análisis elemental..... | 244 |
| 7.2.2.- Espectro infrarrojo..... | 245 |
| 7.2.3.- Análisis térmico..... | 248 |
| 7.3.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL pRNa ₂ | 252 |
| 7.3.1.- Espectro de absorción en función del pH.... | 252 |
| 7.3.2.- Determinación de las constantes ácidas..... | 257 |
| 1. Método directo..... | 258 |
| 2. Método de Bjerrum..... | 262 |
| 3. Método de Schwarzenbach..... | 264 |
| 4. Método de Pease y Williams..... | 267 |
| 5. Discusión de los resultados..... | 271 |
| 6. Fracciones iónicos..... | 273 |

CAPITULO 8.- REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL pRNa₂ FREN-
TE A IONES INORGANICOS.....

| | |
|--------------------------------|-----|
| 8.1.- PARTE EXPERIMENTAL..... | 279 |
| a) Disoluciones empleadas..... | 279 |

| | <u>Págs.</u> |
|--|--------------|
| b) Técnica empleada en los ensayos..... | 279 |
| 8.2.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS..... | 289 |
| 8.3.- COMPARACION DE LA REACCIONABILIDAD DE LOS DOS REACTIVOS (RNa_2 y $pRNa_2$)..... | 289 |
| CAPITULO 9.- <u>APLICACION COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACION.</u> | 291 |
| 9.1.- INTERVALO DE VIRAJE DEL INDICADOR..... | 293 |
| 9.2.- CANTIDAD DE INDICADOR A UTILIZAR..... | 295 |
| 9.3.- COMPARACION CON OTROS INDICADORES..... | 296 |
| 9.4.- ERROR Y REPRODUCIBILIDAD..... | 299 |
| CAPITULO 10.- <u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO - $pRNa_2$ - Co(II)</u> | 305 |
| 10.1.- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO..... | 307 |
| 10.1.1.- Influencia del pH..... | 307 |
| 10.1.2.- Influencia de la composición del tampón - sobre la estabilidad del complejo..... | 310 |
| 10.1.3.- Influencia de la cantidad de tampón | 312 |
| 10.2.- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO... | 314 |
| 10.2.1.- Método de Job..... | 314 |
| 10.2.2.- Método de Yoe y Jones..... | 318 |
| 10.2.3.- Método de Harvey y Manning..... | 323 |
| 10.3.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $pRNa_2$ - Co(II)..... | 326 |
| 10.3.1.- Método de Meites-Tomas..... | 326 |
| CAPITULO 11.- <u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO - $pRNa_2$ - Ni(II)</u> | 329 |
| 11.1.- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO..... | 331 |
| 11.1.1.- Influencia del pH..... | 331 |
| 11.1.2.- Estabilidad del complejo..... | 334 |

| | <u>Págs.</u> |
|---|--------------|
| 11.1.3.- Influencia de la cantidad de tampón..... | 336 |
| 11.1.4.- Influencia de la temperatura..... | 340 |
| 11.1.5.- Influencia de la concentración de reacti- vo..... | 341 |
| 11.2.- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO... | 343 |
| 11.2.1.- Método de Job..... | 344 |
| 11.2.2.- Método de Yoe y Jones..... | 347 |
| 11.2.3.- Método de Harvey y Manning..... | 352 |
| 11.3.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $p\text{RNa}_2 - \text{Ni(II)}$ | 356 |
| 11.3.1.- Método de Meites y Tomas..... | 356 |
| 11.4.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II) CON - $p\text{RNa}_2$ | 357 |
| 11.4.1.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer... | 357 |
| 11.4.2.- Método..... | 359 |
| 11.4.3.- Error y reproducibilidad..... | 360 |
| 11.4.4.- Zona de mínimo error..... | 362 |
| CAPITULO 12.- <u>ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS - QUE FORMA EL $p\text{RNa}_2$ CON LOS IONES Pb(II) , Ba(II), Sr(II), La(III), Ce(III) e Y(III)..</u> | 365 |
| 12.1.- PARTE EXPERIMENTAL..... | 367 |
| 12.1.1.- Disoluciones empleadas..... | 367 |
| 12.1.2.- Aparatos..... | 368 |
| 12.1.3.- Método operatorio..... | 368 |
| 12.2.- RESULTADOS Y DISCUSION..... | 368 |
| <u>CONCLUSIONES</u> | 375 |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 383 |
| <u>APENDICE DE GRAFICAS</u> | 405 |

OBJETO DE LA TESIS

El presente trabajo se refiere a la síntesis y caracterización de un nuevo tipo de catalizador para la oxidación de compuestos orgánicos. El catalizador en estudio es un complejo de un metal de transición con un ligando orgánico que contiene un grupo funcional susceptible de ser oxidado. Este tipo de catalizadores son de gran importancia en la industria química y en la síntesis orgánica. El presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar la síntesis y caracterización de este tipo de catalizadores y su actividad catalítica en la oxidación de compuestos orgánicos. Se describen los métodos de síntesis y los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores y en su actividad catalítica. Se discute la influencia que la presencia de ciertos grupos funcionales en el ligando puede tener en la actividad catalítica de los catalizadores. Se describen los métodos de síntesis y los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores y en su actividad catalítica.

OBJETO DE LA TESIS

OBJETO DE LA TESIS

Estudiar las propiedades del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico y de su p-nitro derivado, así como su comportamiento frente a iones inorgánicos, con objeto de contribuir al conocimiento de su reaccionabilidad, su capacidad de complejación y sus posibles aplicaciones analíticas. Parte importante, dentro del objeto indicado, es el estudio electroquímico del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, y muy en especial el de la influencia que la presencia de determinados cationes ejerce sobre las características polarográficas de este compuesto, influencia de la que se han derivado nuevos métodos de determinación cuantitativa de alguno de los cationes estudiados.

INTRODUCCION

Desde hace años, numerosos azo-compuestos vienen siendo empleados como excelentes reactivos tanto con fines analíticos cualitativos como cuantitativos. Basta para comprobarlo la consulta de cualquier obra dedicada al empleo - en Analisis de reactivos orgánicos (1,2,y 3). Algunos, de entre ellos, se cuentan entre los mejores reactivos que poseemos para determinados fines analíticos cualitativos, por lo que se hallan, por ello, citados y recomendados en los Reports de Comisiones Internacionales (4 y 5). Todos los químicos analistas estamos familiarizados con el empleo de substancias como el Rojo de metilo o el amarillo de titanio o los magneson I ó II, o los ácidos o-arsónicos de derivados de o-hidroxiazoicos por ejemplo.

Un gran impulso a la utilización en Química Analítica de azoderivados lo dieron Schwarzenbach y Biedermann al publicar en 1948 un importante trabajo (6), origen de las valoraciones complexométricas con indicadores metalocrómicos, en el que describen el empleo de diversos azo-compuestos, entre ellos, el del colorante Negro de Eriocromo T (1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2naftol sulfonato sódico) - como indicador en la valoración con EDTA del Magnesio, fundandose en la diferencia de color que presenta el colorante solo y su complejo con este ión. Desde entonces la cantidad de azoderivados que han sido desarrollados como indicadores metalocrómicos es enorme y pueden encontrarse reseñas bibliográficas al respecto (7,8 y 9). Varios de estos azocolorantes hallarán posteriormente aplicación como reactivos analíticos, sea para la determinación directa, sea para el reconocimiento de iones inorgánicos.

Al ser tan elevado el número de azo-compuestos de utilidad analítica es prácticamente imposible reunirlos todos aquí, por lo que nos vemos obligados a citar, solo una muestra que creemos representativa de los que poseen una característica afin con los compuestos cuyas aplicaciones constituyen el objeto de esta Tesis: la de poseer uno o dos grupos -OH fenólicos en posición orto con respecto al grupo azo. Por otra parte y por la misma razón hemos escogido para que formen parte de la siguiente relación solo los que tienen en su molécula los anillos bencénicos o naftalénicos.

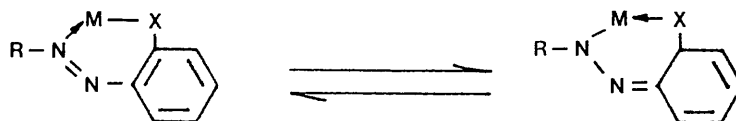
Atendiendo a su utilidad analítica, damos a continuación un breve resumen de las aplicaciones de estos azo-compuestos, según los siguientes puntos de vista:

- 1.- Azo-compuestos como formadores de complejos metálicos, apartado en el que incluimos ejemplos de su utilidad como reactivos en análisis cualitativo Inorgánico, reactivos espectrofotométricos e indicadores metalocrómicos.
- 2.- Azo-compuestos como indicadores ácido-base.
- 3.- Azo-compuestos como indicadores de adsorción.

1.- Azo-compuesto como formadores de complejos metálicos

Los primeros estudios relativos a la capacidad -- complejante de los diazocompuestos se deben a Bamberger (10) quien en 1900 sintetiza el o-hidroxifenilazobenceno y prepara y estudia su sal de cobre. Mas el conocimiento de la amplia capacidad complejante de estos compuestos no se alcanza hasta que Drew, Fairbairn y Landquist (11) (12) demuestran que uno de los nitrogénos del grupo -N=N- es capaz de actuar como donador frente a un ión metálico, siempre y cuando en posición orto respecto a él, coexista en la molécula otro grupo (hidroxilo(-OH) carboxilo (-COOH) o amino (-NH₂) entre otros de -- naturaleza adecuada para que uniéndose, asimismo, al ión metálico, cierre un anillo de cinco o seis eslabones.

Baudisch (13) atribuye la estabilidad de los complejos que forman estos compuestos a la existencia de un equilibrio entre las dos formas tautómeras, azo e hidrazona, que se da en ellos:



X = O ó NH

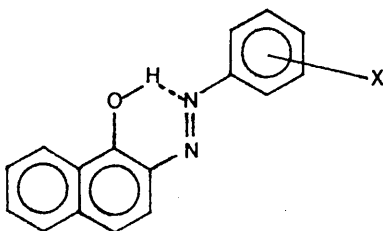
M = equivalente del ión metálico.

y que viene afectado (14) por la basicidad y constante dieléctrica del medio.

Esta hipótesis había de tener plena confirmación -- al demostrar modernamente Ueno (15) y Yagi (16) mediante ----

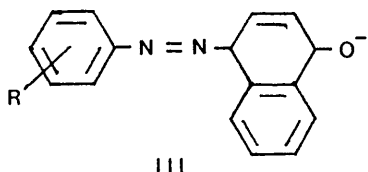
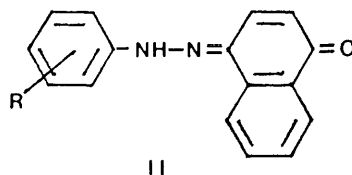
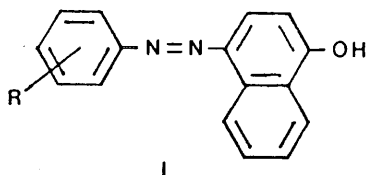
espectroscopia infrarroja, la existencia del grupo carbonilo - en los complejos que el o-hidroxifenilazobenceno forma con -- Cu (II), Ni (II) y Co(II).

Schreiber y Rothschein (17) mediante estudios espectroscopicos realizados sobre azohidroxiderivados del benceno - y naftaleno establecen que el H del grupo OH actúa como puente de H afectando a un N del grupo azo:



dato este, que está de acuerdo con los datos procedentes de - Ueno y Yagi, mientras que en los derivados del α -naftol es demostrable la existencia de un equilibrio entre las formas qui nona-hidrazona, en soluciones acuosas o etanólicas. El equilibrio tautómero de estos últimos está influenciado por los sustituyentes.

Mediante el estudio del tautomerismo azo-hidrazona y el equilibrio hidrazona-anión, Griffiths (14) establece una relación lineal entre las constantes de sustitución de Hammett (σ) y la frecuencia de absorción, relación útil para la predicción del cambio de color. Las frecuencias de las formas - azo (I), hidrazona (II) y aniónica (III), presentan una linealidad aproximada respecto a σ , pero exento en el caso de anioniones, sólo algunos valores sirven para predecir cambio de color.



Estos azoicos monosustituídos generalmente dan -- complejos con los iones metálicos divalentes, en relación 1:2 (metal:azocompuesto), siendo escasa su capacidad de quelación con metales trivalentes; sólo en el caso del Co (III) se han podido obtener algunos complejos de razones 1:2 y 1:3.

Según estudios realizados por Kuznetsov (18), mucha mayor estabilidad muestran los complejos formados con -- o-hidroxiazoderivados en los que el componente copulante es el ácido cromotrópico (ácido 1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-di--sulfónico), a causa de la formación simultánea de un ciclo -- adicional con la intervención de los dos hidroxilos en las posiciones orto del grupo naftalénico y el ión metálico. Los derivados azoicos que contienen dos grupos capaces de actuar como ligandos situados en posiciones orto respecto al grupo azo, forman complejos en los cuales el ión metálico di ó tri valente está ligado por dos ciclos de 5 ó de 6 miembros en la misma molécula. (19)(20).

La reacción, generalmente tiene lugar en un inter_uvalo de pH de 0 a 10 y va acompañada de un efecto batocrómico en la absorbancia máxima del azocompuesto.

De todos estos derivados, indiscutiblemente los -- mas importantes son los o,o'-dihidroxiazoderivados. En general, un metal divalente con un número de coordinación de --

cuatro, forma una combinación compleja de razón molar 1:1, uniéndose por tres de sus valencias de coordinación a los dos grupos hidroxilo y al grupo azo. En cambio un metal con un número de coordinación de seis requiere dos moléculas de colorante por átomo de metal. En los casos en que una misma molécula de colorante posea tres o cuatro grupos complejantes capaces de combinarse con el ión metálico, pueden formarse también complejos tricíclicos y hasta tetracíclicos. Las posiciones de la esfera de coordinación del ión metálico que no se combinen con los grupos funcionales del colorante pueden saturarse por moléculas de agua o de otros ligandos presentes, según los casos, en el medio donde tiene lugar la complejación (por ejemplo, NH_3). Ello da lugar, por tanto, a la posibilidad de obtener diferentes razones molares metal: colorante en los complejos, siendo ello función no solo de la naturaleza química del colorante y del metal, sino también de las condiciones en que se forme el complejo (21).

Un problema importante - y que aquí solo cabe esbozar - lo constituye la elucidación de la estructura de los complejos de los azoderivados y el mecanismo por el cual se forman.

Se han llevado a cabo un cierto número de estudios y trabajos, empleando especialmente técnicas potenciométricas (22), de R.M.N. (23) polarográficas (24) y espectrofotométricas visible, ultravioleta e infrarroja (15). Así, Snavely y Fernelius (25), en un estudio potenciométrico sobre el orden de estabilidad de los complejos metálicos de diversos azocompuestos o-monosustituídos y o, ó -disustituídos, alcanzaron las siguientes conclusiones:

1.- Al aumentar la acidez del colorante disminuye la estabilidad del complejo metálico.

2.- Un azoico disustituido forma complejos más estables que el correspondiente azoico monosustituido.

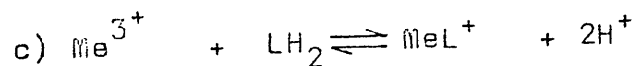
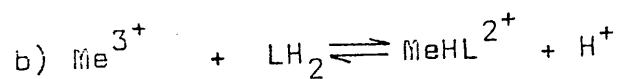
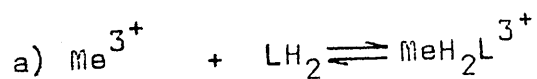
3.- El grupo OH forma complejos más estables que el COOH.

La interpretación de algunas de estas conclusiones, fué elaborada posteriormente por los autores citados -- (26), sobre la base de la influencia competitiva que ejerce sobre la complejación del ión metálico la reacción de asociación del ligando con el ión hidrogeno. Una aparente anomalía frente a esta interpretación surge del hecho de que los colorantes o-hidroxi-ó -carboxiazóicos (de constantes de disociación ácida mayor que los dihidroxiderivados), forman un complejo con Be(II) que no forman los dihidroxi-azo-icos. Ello se explica sólo por consideraciones estéricas. En efecto, el ión berilio, de radio atómico muy pequeño, no puede ser mantenido en la molécula por los grupos hidroxilos de los dihidroxi-azo-derivados, por quedar éstos en posiciones demasiado alejadas, mientras que el grupo carboxilo, de mucho mayor volumen, llega lo suficientemente cerca de la esfera de atracción del ión Be(II) para complejarlo.

Trabajos posteriores confirman la mayor estabilidad de los complejos formados por reactivos con dos grupos quelantes en posición orto, ambos, respecto al grupo "azo", frente a los formados por derivados con un solo grupo, como corresponde al mayor incremento de entropía de reacción que acompaña a la posibilidad de formación de un número mayor de sistemas cíclicos. Ejemplo de una de estos trabajos es el de Kaneniva (27), sobre los complejos cúpricos de 17 diferentes azocompuestos. Entre otro de los trabajos de este mismo

autor (28), se estudia el efecto del pH sobre el orden de estabilidad de los complejos de una serie de metales con un mismo dihidroxiazoderivado (Negro de Eriocromo T), observándose que la variación del pH no sólo da lugar a la modificación de aquel orden sino también a la del valor de la razón molar con que se combinan el metal y el reactivo.

Un estudio fundamental es el de Kirby y colaboradores (29), relativo a la complejación de varios iones metálicos trivalentes (Al, Ga e In) por el o,o'-dihidroxiazobenceno. En él se estudian espectrofotométricamente los varios equilibrios posibles de formación de los complejos 1:1, en función del pH.



A partir de las modificaciones que sufren los espectros del reactivo en presencia de los iones metálicos en función de pH, se concluye que la ecuación (c) es la válida y que el orden de estabilidad de los complejos 1:1, es el de Ga>Al>In. Este orden de estabilidad es explicado por los autores en función de la capacidad de los iones trivalentes a actuar como aceptores de los electrones del ligando L^{2-} , estrechamente relacionada con la electronegatividad de los elementos respectivos. En el ión Ga(III), dicha capacidad es mayor que en el Al(III), por el menor efecto de pantalla que sufre la carga nuclear. En cambio, en el In(III), es posiblemente el mayor volumen iónico el que hace que sea inverso el efecto observado.

Los propios autores reconocen que, aunque la correlación entre las estabilidades de los quelatos y sus espectros es evidente, no se puede encontrar una explicación satisfactoria de los hechos experimentales tomando en consideración sólo los factores citados, ya que en la bibliografía existen algunas discrepancias, como la señalada por Freeman y White (30), para los cuales la magnitud de la intensidad de fluorescencia de estos mismos quelatos obliga a aceptar el orden de estabilidad $Al > Ga > In$, que no concuerda con el de Kirby.

Hemos visto hasta aquí que la variación del pH del medio hace variar el grado de formación de los complejos metálicos obtenidos, el orden de estabilidad de los mismos y como consecuencia de la complejación, la tonalidad del color. Los espectros de absorción varían y gracias a esta variación con el pH ha sido posible calcular las constantes de disociación de los colorantes y las de estabilidad de los complejos, según las técnicas espectrofotométricas habituales. Por otro lado, hemos de tener en cuenta el efecto de los puentes de hidrogeno intramoleculares, que ejercen una acción importante sobre los equilibrios protolíticos del grupo hidroxilo en los azocolorantes.

Así, Stamm (31), ha investigado este efecto, observando que los compuestos que poseen un grupo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo presentan una constante de disociación ácida considerablemente menor que los que lo tienen en posición para.

Este hecho se explica satisfactoriamente, aceptando la formación de un puente de hidrogeno entre el grupo OH - en posición orto y un átomo de nitrógeno del grupo azo, puente que no se puede formar en los compuestos para, y que evidentemente dificulta la disociación del grupo OH.

Otro factor influyente en la actuación de los azo-compuestos es la distribución espacial de los complejos que forman. Pfeiffer (32)(33), tras obtener complejos de Cr (III) y dihidroxiazoderivados opticamente activos, demostró inequívocamente la existencia de estéreos isómeros de dichos compuestos. Con este hallazgo quedaba descartada la posibilidad de una ordenación planar en la que se suponía que las valencias del metal estaban dirigidas hacia los vértices de un hexágono y sí en cambio se confirmaban la idea de una disposición octaédrica, es decir, con las valencias del metal dirigidas hacia los vértices de un octaédro, en cuyo centro se halla situado el átomo metálico.

En la tabla nº 1 se resumen los datos más significativos encontrados en la bibliografía consultada.

TABLA Nº 1

AGRUPACION NAFTALENO - AZO - NAFTALENO

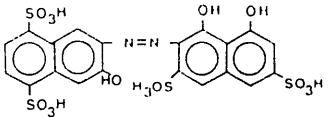
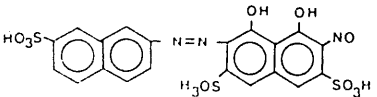
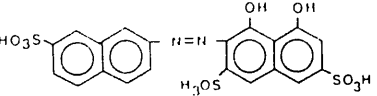
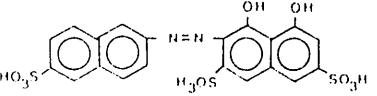
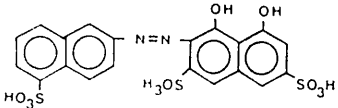
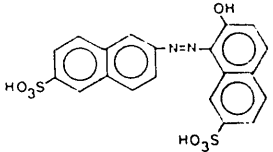
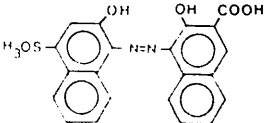
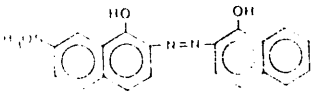
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|---|
|  <p>ácido 1-((3-nitroso-3,6-disulfónico-1-naftil)azo)-2,3-dihidroinaftaleno 5,8-disulfónico</p> | | <p>Hg(34)</p> | <p>Zr(35), BO_2^-(36) (37) Be(38) (39)</p> |
|  <p>ácido 1-((4-sulfónico-1-naftil)azo)-4-nitroso-2,3-dihidroinaftaleno-5,6-disulfónico</p> | | <p>Th(40)</p> | |
|  <p>ácido 1-((4-sulfonaftil)azo)-2,3-dihidroinaftaleno-5,6-disulfónico</p> | | <p>Th(40)</p> | |
|  <p>ácido 1-((5-sulfónico-1-naftil)azo)-2,3-dihidroinaftaleno-5,6-disulfónico</p> | | <p>Th(41,42)</p> | |

TABLA N^o 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|--|--|
|  <p>ácido 1-((6-sulfónico-1-naftil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | <p>Al</p> | <p>Th(43,44)</p> | |
|  <p>ácido 1-((5-sulfónico-1-naftil)azo)-2-hidroxi-7-naftalen disulfónico</p> | <p>Hg (46)</p> | <p>Cu(45)</p> | <p>Pd(47); Cu, Zn y Cr(46); Hg(46)(48)</p> |
|  <p>ácido 1-(2-hidroxi-4-sulfónico-1-naftil)azo)-2-hidroxi-3-naftoico</p> | <p>Ca(49,50)</p> | <p>Ca(51,52,53,54,55)</p> | <p>U (56)</p> |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-naftol-4-sulfónico</p> | <p>Ca, Mg y Nb(6,57)</p> | <p>Cd, Mn y Zr (58) U(59); Ca(58)(60); Mg(58)(60)(61) Zn(62)(63)</p> | <p>Nb(57), Mo(64) U(56); Al(65) - Espectrofluorimetría (x)</p> |

* Determinación espectrofluorimétrica de aluminio.

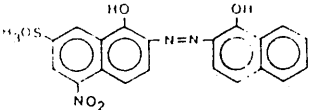
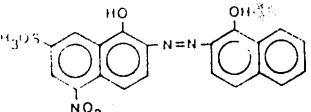
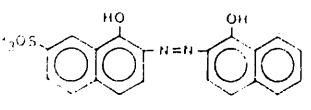
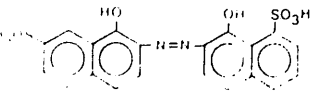
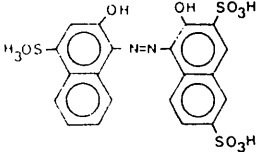
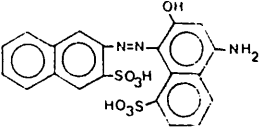
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|---|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-naftil)azo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfónico</p> | Ca y Mg(6) | Mg(58); Mn(58)(66); Cu, Ni, Pb y Zn (66) | |
|  <p>ácido 1-((1-hidroxi-2-naftil)azo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfónico</p> | Ba, Ca, Mg, Mn y Zn(67)(6)(68)(69) | Ba(70); Cd(58)(71)(72); In(73)(74)(75); Mg(71, (72)(76)(77)(78); Mn(77)(79)(80)(81)(82); Pb(57) - (72)(73)(74); Zn(71)(72)(83); Zr(84); T.R(67)(72)(84)(85)(86)(87) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-naftol-4-sulfónico</p> | Ca, Cu, Mg y Zn (6)(74)(88)(89) | Ca(57)(90)(91)(92)(93)(94)(95)(96)(97)(98); Cd(57)(90); Mg(90); Mn(99) y Zn(57)(90)(89) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-4-sulfónico-1-naftil)azo)-2-hidroxinaftaleno-3-sulfónico</p> | Ca y Mg(89) | Ca (94) | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-4-sulfónico-1-naftil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico</p> | Ca (50) | Ca (100)(101)(102) | |
|  <p>ácido 4-amino-1-((2-hidroxi-8-sulfónico-1-naftil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-8-sulfónico</p> | | Cu(103)(104)(105) | |
| | | | |
| | | | |

AGRUPACION BENCENO - AZO - NAFTALENO

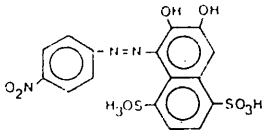
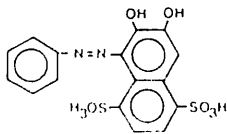
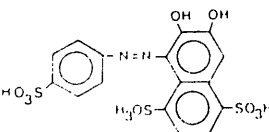
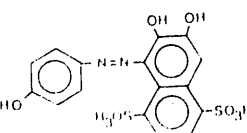
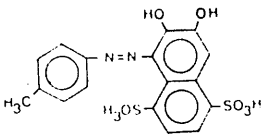
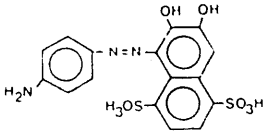
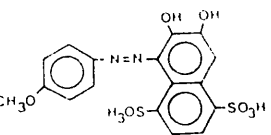
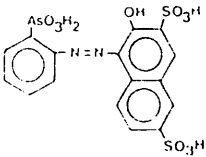
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|---|--|---|
|  <p>ácido 1-((4-nitrofenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | <p>Cu, Sc e Y (106) (107) (108)</p> | <p>Th (109)</p> | <p>BO_2^- (110) (111)</p> |
|  <p>ácido 1-(fenilazo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | | <p>Th (67) (109)</p> | <p>Hf (112); Yb (113); V (114); Cu, Se, Mg, Ca y Ti (115); Co (116)</p> |
|  <p>ácido 1-((4-sulfónico fenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | <p>Th (117); Zr (36) (118); Ca, Sr, Mn (119); Al (119) (120) y T.R. (121) (122) (123)</p> | <p>Th (36) (37) (117) y Zr (36) (37) (118)</p> | <p>Th (124) (125); Zr (126) (127) Al (128) y T.R. (123)</p> |
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-(p-hidroxi fenil)azo)-5,8-naftalen disulfónico</p> | | | <p>Re, Mg, Sc, La, Tl, Nb, Ti, Zr y BO_2^- (115)</p> |

TABLA Nº 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|---|---|--|
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-((p-tolil)azo)-5,8-naftalendisulfónico</p> | | | Be(115) |
|  <p>ácido 1-((p-amino fenil)azo)-2,3-dihidroxi-5,8-naftalendisulfónico</p> | Cu, Be, Mg, Nb, Ti y Zr (115) | | |
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-((p-metoxi-fenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico</p> | | | Cu y Be (115) |
|  <p>ácido 2-hidroxi-1-((i-arsónico-fenil)azo)-3,6-naftalendisulfónico</p> | He(129); La(130); Th(62)(131)(132); U(IV)(129), U(VI)(130) Y(133) | Bi(134); Th(134)(135); U(VI)(136) Sc(137); Y(138) | |

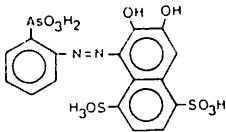
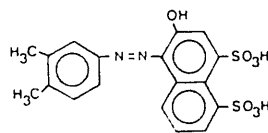
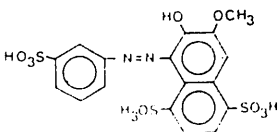
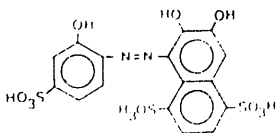
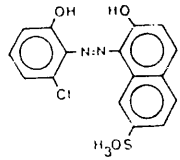
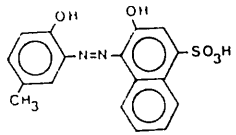
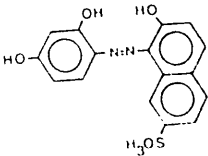
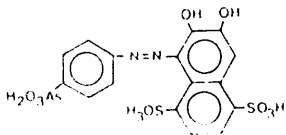
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|---|--|--|
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-((O-arsónico fenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico</p> | <p>Al, Yb, La, Pr, Nd, Dy, Sm, Er, (139); BO_2^- (140); Nb (141) y Ta (142)</p> | | |
|  <p>ácido 1-((3,4-dimetil-1-fenil)azo)-4,5-naftalendisulfónico</p> | <p>Ag (143)</p> | | |
|  <p>ácido 1-((3-sulfónico-1-fenil)azo)-2-nitroxi-3-metoxi-5,8-naftalendisulfónico</p> | <p>Ca y Mg (144)</p> | | |
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-((2-hidroxi-4-sulfónico fenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico</p> | <p>Ba, Ca, Mg, Sr y Zn (145) (146) (147)</p> | <p>Ca, Mg (148) (149); Pb (150) (151) y Zn (146) (152)</p> | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|---|---|--|
|  <p>ácido 2-naftol-1-((6-cloro-hidroxi-fenil)azo)-7-sulfónico</p> | <p>V(153); Cu, Ni, Co y Cr(17)</p> | <p>Fe(III)(57)</p> | |
|  <p>ácido 2-naftol-1-((2-hidroxi-5-metil-fenil)azo)-4-sulfónico</p> | <p>Ca, Mg, Th, Al, Ga, In(154)(155)(99); Co y Ni(156)(157); Zn(157)(158); U(159); Mg(160); Pb y Cu(157)</p> | <p>Ca y Mg(154)(155)(160)(161); Zn(158); Zn, Cd y Pb(157)</p> | <p>Mg(162)(163); U, Al(164); Ca(163)(165)</p> |
|  <p>ácido 2-naftol-1-((2,4-dihidroxi-fenil)azo)-7-sulfónico</p> | | <p>Zr(166)(66)(167)</p> | <p>Ga(III)(168); Ce(III)(57) *</p> |
|  <p>ácido 2,3-dihidroxi-1-((p-arsónico fenil)azo)-naftalen-5,8-disulfónico</p> | | | <p>Cu, Be, Mg, Ca, Nb, Ti y Zr(115)</p> |

* Determinación espectrofluorimétrica de Ce(III)

TABLA Nº 1 (Continuación)

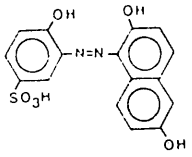
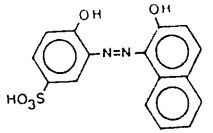
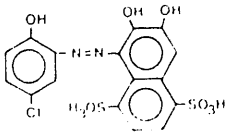
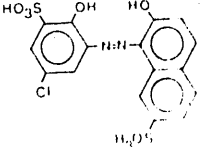
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|---|---|--|
|  <p>ácido 1-((2,6-dihidroxi-1-naftil)azo)-2-hidroxibenceno-5-sulfónico</p> | Zn(169) | Ca(57)(170); Cd(170), (171); Fe(II) y Fe(III)(57); Mg(57)(170)(171)(172) Mn(57)(170)(171); Pb(170); Zn(57) - (170)(171) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-naftil)azo)-1-hidroxi-5-bencenosulfónico</p> | Al, Ca, Mg, Pb, Zn(166); Cu, Ni (166)(140); Co, Cr(159) | Ca y Sr(170); Mg y Mn (57) | Nb(142)(173) |
|  <p>ácido 1-((5-cloro-2-hidroxi-fenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | Ca(173), Nb y Ta(195)(153) | Ca(196)(197)(198); Cd(199); Mg (198)(199); Mn, Ni, Pb y Zn(199) | UO ₂ ²⁺ (200) |
|  <p>ácido 1-((5-cloro-2-hidroxi-3-sulfónico-fenil)azo)-2-naftol-6-sulfónico</p> | V(IV) (201) | Ca, Cd, Mg, Ni, Pb y Zn(202) | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

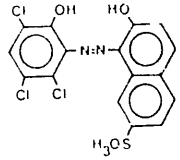
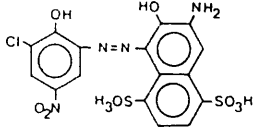
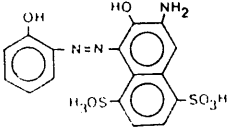
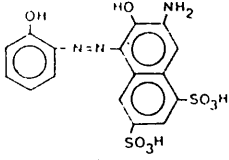
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3,5,6-tricloro fenil)azo)-2-naftol-7-sulfónico</p> | | Ca, Mn y Pb(57) | |
|  <p>ácido 1-((3-cloro-2-hidroxi-5-nitro fenil)azo)-3-amino-2-naftol-5,8-disulfónico</p> | Nb(173) | Ga(203) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi fenil)azo)-3-amino-2-naftol-5,8-disulfónico</p> | Ca y Mg(207) | Ca y Mg(207) | Pd(57) |
|  <p>ácido 2-((2-hidroxi fenil)azo)-1-hidroxi-8-aminonaftaleno-5,7-disulfónico</p> | Ca y Mg(207) | Ca y Mg(207) | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

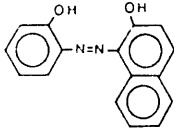
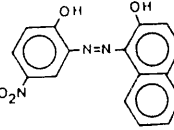
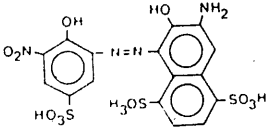
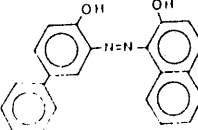
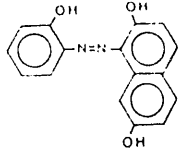
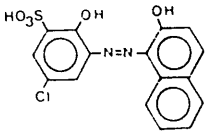
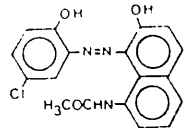
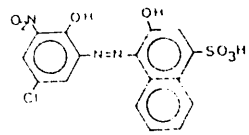
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|--------------------------------|--|
|  <p>1-((2-hidroxifenil)azo)-2-naftol</p> | Ca y Mg(207) | Ca(207)(170); Mg(207); Sr(170) | |
|  <p>1-((2-hidroxi-4-nitrofenil)azo)-2-naftol</p> | | Cd y Zn(170) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3-nitro-5-sulfónico fenil)azo)-2-hidroxi-3-amino naftaleno-5,8-disulfónico</p> | | Ga(203) | |
|  <p>1-((2-hidroxi-5-fenil-fenil)azo)-2-naftol</p> | Ca y Mg (207) | Ca y Mg (207) | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|--|--|
|  <p>1-((2-hidroxi-fenil)azo)-2,7-dihidroxi-naftaleno</p> | | Ca, Cd, Mg, Mn y Zn (170) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-naftil)azo)-2-hidroxi-5-cloro benceno sulfónico</p> | Nb(142) | Ca, Cd, Ni y Sr(57) | |
|  <p>ácido 1-((8-acetamido-2-hidroxi-1-naftil)azo)-5-cloro-2-hidroxi-benceno-3-sulfónico</p> | | Ni y Sr(57); Cd, Mn, Pb y Zn(204); Ca y Mg(204) (57) | |
|  <p>ácido 1-((5-cloro-hidroxi-3-nitrofenil)azo)-2-naftol-4-sulfónico</p> | | Fe(11) e In (57) | |

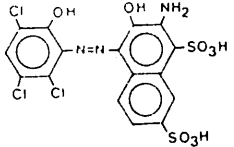
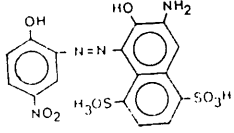
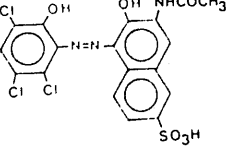
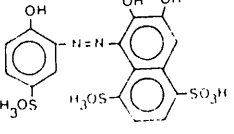
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|------------------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((3,5,6-tricloro-2-hidroxifenil)azo)-2-naftol-3-amino-4,6-disulfónico</p> | | Ca, Mg, Mn y Ni (205) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-5-nitrofenil)azo)-3-amino-2-naftol-5,8-disulfónico</p> | | Ca(203)(211) y Ga (212) | |
|  <p>ácido 3-acetamido-1-((2-hidroxi-3,5,6-triclorofenil)azo)-2-naftol-6-disulfónico</p> | | Cd, Mn(57); Mg y Zn(213); Pb (214) | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-5-sulfónicofenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico</p> | Mg(206) | Pb(150); Ca y Mg(149); Cd y Zn(76) | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

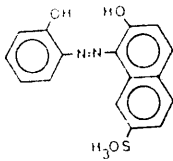
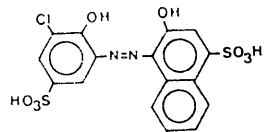
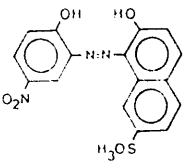
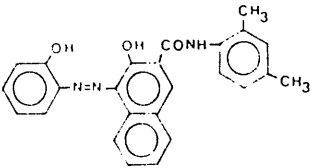
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-fenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico</p> | <p>V(IV)(201)</p> | | <p>v(201)</p> |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3-cloro-5-sulfónico fenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico</p> | <p>v(IV)(201)</p> | | <p>v(201)</p> |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-5-nitrofenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico</p> | <p>v(IV)(201)</p> | | <p>v(201)</p> |
|  <p>1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-(2,4-dimetil carboxianilido)-fenol</p> | | <p>Mg(208)(209)</p> | |

TABLA Nº 1 (Continuación)

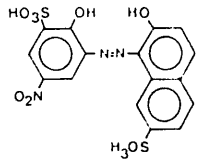
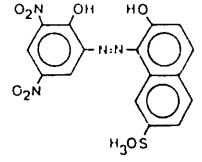
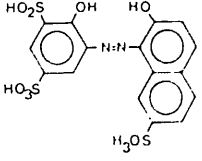
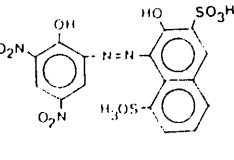
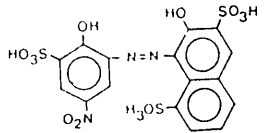
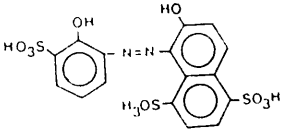
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3-sulfónico-5-nitrofenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-7-sulfónico</p> | V(IV)(201) | | V(IV)(201) |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3,5-dinitrofenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-7-sulfónico</p> | V(IV)(201) | | V(201) |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-5-sulfónico-3-sulfifenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-7-sulfónico</p> | | | V(201) |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3,5-dinitrofenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-3,8-disulfónico</p> | | | Zr(210); Nb(215); Cu(216)(217) |

TABLA Nº 1 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-5-nitro-3-sulfónico fenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico</p> | | | mo(218) |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3-sulfónico-1-fenil)azo)-2-hidroxi-5,8-naftalen disulfónico</p> | Ca y Mg(144) | | |
| | | | |
| | | | |

AGRUPACION BENCENO - AZO - BENCENO

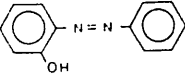
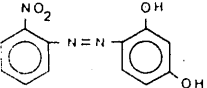
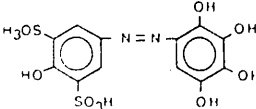
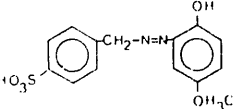
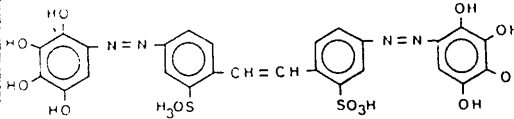
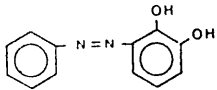
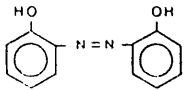
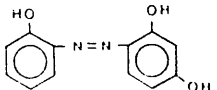
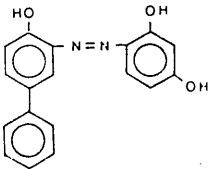
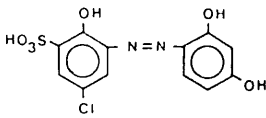
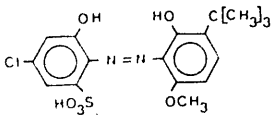
| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>o-Hidroxiazobenceno</p> | <p>Ce, Pd y Ni(193)</p> | | <p>Pd (193)</p> |
|  <p>2,4-dihidroxi-1-((o-nitrofenil)azo)-benzene</p> | <p>Mg (193)</p> | | |
|  <p>Ácido 1-((3,5-disulfónico-4-hidroxifenil)azo)-pirogalol</p> | | <p>Th(219)</p> | |
|  <p>Ácido 1-((2-hidroxi-5-matoxifenil)azo)-bencil-4-sulfónico</p> | <p>Ni y Co(220)</p> | | |

TABLA Nº 1

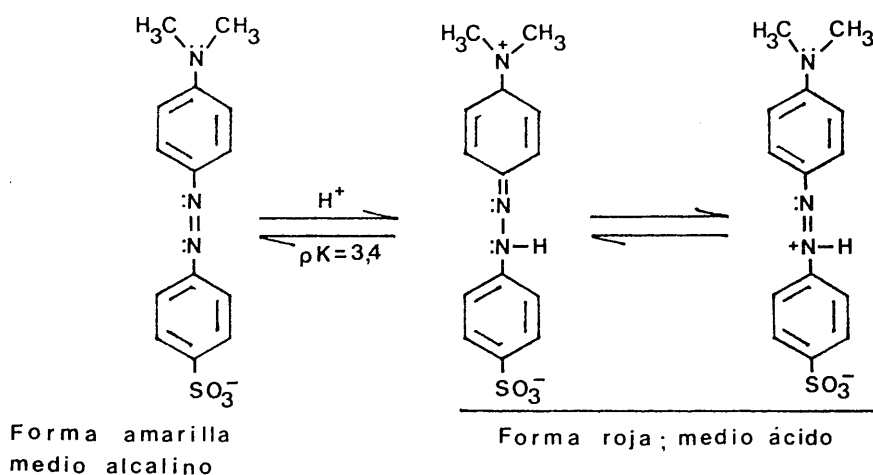
(Continuación)

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|--|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>ácido 4,4'-bis((2,3-dihidroxi-fenil)azo)-2,2'-stilbenceno disulfónico</p> | | Si y Th (221) | Ta(222) |
|  <p>2,3-dihidroxi-azobenceno</p> | Ga(223) | | |
|  <p>1-((2-hidroxi-fenil)azo)-2-hidroxi-benceno</p> | Mg, Al, Ga e In(224)(225) | Mg(220) | |
|  <p>4-((2-hidroxi-fenil)azo)-resorcinol</p> | Ca y Mg(207) | Ca y Mg (207) | |

| Fórmula y nombre | Reactivo para la identificación de | Indicador metalocrómico | Reactivo para la determinación espectrofotométrica |
|---|------------------------------------|-------------------------|--|
|  <p>1-((2,4-dihidroxiifenil)azo)-5-fenil-2-hidroxi-benceno</p> | <p>Ca y Mg(207)</p> | <p>Ca(207)</p> | |
|  <p>ácido 5-cloro-1-((2,4-dihidroxiifenil)azo)-2-hidroxi-3-bencenosulfónico</p> | <p>Nb(226)(227)(228)(5)</p> | <p>Ni(103)</p> | |
|  <p>ácido 1-((2-hidroxi-3-terbutil-6-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-4-cloro-bencenosulfónico</p> | <p>Cr(229)</p> | | |
| | | | |

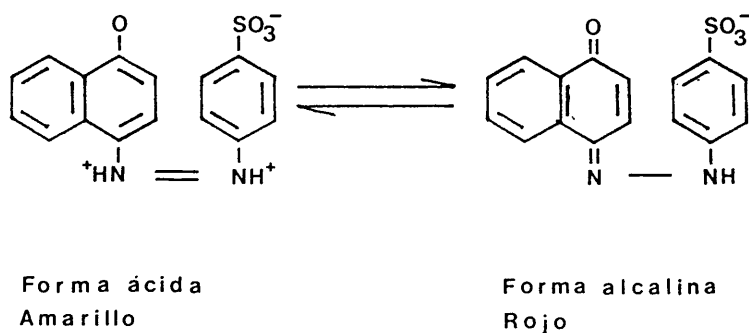
2.- Azo - compuestos como indicadores ácido - base

Los primeros azocompuestos utilizados como indicador ácido-base, fueron el p-amino-azobenceno y el p-dimetil--amino-azobenceno que presentan el inconveniente de ser ambos insolubles en agua. A partir de los mismos se obtuvieron compuestos solubles en agua introduciendo grupos polares en la molécula, tales como el grupo sulfónico (naranja de metilo) ó el grupo carboxílico (rojo de metilo). Los clásicos "azo" indicadores tienen color rojo en medio ácido y amarillo en medio alcalino. El cambio de color ocurre en medio ácido y es causado por la formación de la estructura catiónica del indicador, ya que el par de electrones insaturados de los átomos de nitrógeno del grupo "azo" son capaces de enlazar protones, originando la formación de un anillo bencénico de estructura quinoidea en un sistema resonante. (174) (175) (176)



En medio ácido la estructura es de "Zwitterion". El error de sal de muchos "azo" indicadores es despreciable, por ello estos indicadores son apropiados para la determinación colorimétrica del pH.

El cambio de color del naranja de α -naftol (Tropeolina 000) y probablemente la de otros compuestos con estructura semejante, se puede interpretar suponiendo que estos compuestos, en medio ácido, tienen estructura de "Zwittérion". En medio alcalino uno de los átomos de nitrógeno del grupo "azo" libera un protón y en consecuencia el anillo naftalénico adquiere estructura quinoidea.



Los indicadores de este tipo tienen el intervalo de pH de transición en medio alcalina y su cambio de color también es diferente de los clásicos "azo" indicadores, (rojo (ácido)-amarillo (alcalino)).

Algunos autores (177)(178), han investigado el efecto de diferentes sustituyentes sobre el valor del pK de varios "azo" indicadores tales como el p-dimetil-amino-azobenceno (amarillo de metilo), 4'-dimetil-amino-azobenceno-4-sulfonato sódico (naranja de metilo), 4'-fenil-amino-azobenceno-4-sulfonato sódico (tropeolina 00) , entre otros.

El fin de estos estudios fué, junto con las consideraciones teóricas, el de preparar indicadores solubles en agua y cuyo intervalo de transición comprende valores bajos de pH.

De los estudios realizados, se pueden obtener las siguientes conclusiones.

1.- El cambio del valor de pK causado por grupos nucleofílicos ó electrofílicos, en posición para con respecto al grupo "azo", es prácticamente despreciable.

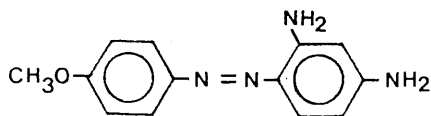
2.- Debido a la proximidad, el efecto es mayor con sustituyentes en posición orto con respecto al grupo "azo", especialmente con grupos ácidos fuertes, tales como el grupo sulfónico ó el grupo carboxílico.

3.- El valor del pK disminuye considerablemente cuando átomos de halogenos se introducen en posición orto con respecto al grupo "azo".

Kuznetsov y Kosheleva (178) prepararon algunos derivados halogenados del naranja de metilo, los cuales se pueden usar ventajosamente en el intervalo de pH de 1'6 a 3'7.

Los mismos autores (179) han preparados los derivados halogenados, en posición orto con respecto al grupo "azo" de la Tropelina OO, los cuales cambian su color a valores de pH muy ácidos.

Schulek y Somogyi (180), han investigado el comportamiento de cerca de 30 nuevos "azo" indicadores, preparados principalmente por ellos, como indicadores ácido-base, redox y de adsorción. Estos compuestos resultaron ser buenos indicadores ácido-base y fueron preparados por copulación de derivados de la m-fenilendiamina, que contienen en el segundo anillo del derivado azobenceno un grupo auxocromo (OH^- , CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, C_6H_5^-) en la posición 4; 6' ó 2'.



4'-metoxi-2'4'-diaminoazobenceno

Si se introducen grupos metilo en las posiciones - 3, 5, 3', ó 5', el color del indicador aumenta considerablemente. Estos indicadores muestran un brusco cambio de color, pudiendo ser usados en disoluciones diluidas de ácidos.

En la tabla nº 2 se resumen algunos de los "azo" indicadores más importantes.

TABLA N^o 2

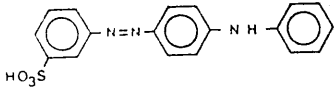
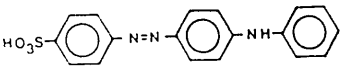
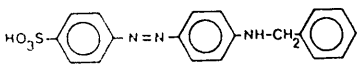
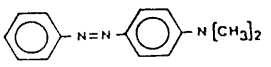
| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|---|-------------------------|---|-------------------------|
|  ácido 4'-anilinazobenceno-m-sulfónico (1:1) | 1'2 - 2'3 | rojo - amarillo | 0'1% (agua) |
|  ácido 4'-fenilaminoazobenceno-4-sulfónico | 1'3 - 3'2 | rojo - amarillo | 0'04% (etanol-agua 50%) |
|  ácido 4'-benzilaminoazobenceno-p-sulfónico | 1'9 - 3'3 | rojo - amarillo | 0'01% (agua) |
|  Dimetilaminoazobenceno | 2'9 - 4'0 | rojo - amarillo | 0'1% (etanol-agua 90%) |

TABLA Nº 2 (Continuación)

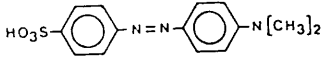
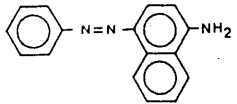
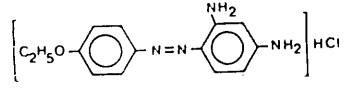
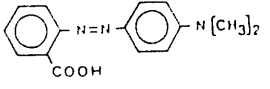
| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|--|-------------------------|--|-----------------------|
|  ácido 4'-dimetilaminoazobenceno-4-sulfónico | 3'1 - 4'4 | rojo - amarillo | 0'34% (agua) |
|  α-naftilaminoazobenceno (182)(183) | 3'7 - 5'0 | rojo - amarillo | 0'1%(etanol-agua 70%) |
|  Cloruro-4-etoxy-2',4'diaminoazobenceno | 3'5 - 5'5 | rojo - amarillo limón | 0'2% (etanol) |
|  ácido 4'-dimetilaminoazobenceno-7-carboxílico | 4'4 - 6'2 | rojo - amarillo | 0'1% (etanol) |

TABLA Nº 2 (Continuación)

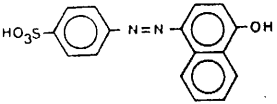
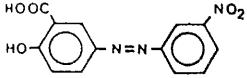
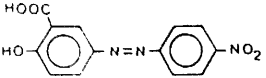
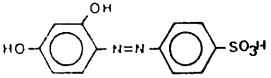
| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|---|-------------------------|--|-------------|
|  <p>ácido α-naftalazobenceno-p-sulfónico</p> | 7'4 - 8'9 | amarillo verdoso - rosa | 0'1% (agua) |
|  <p>ácido-3'-nitro-4-oxiazobenceno-3-carboxílico</p> | 10'0 - 12'1 | amarillo brillante - amarillo parduzco | 0'1% (agua) |
|  <p>ácido-4'-nitro-4-oxiazobenceno-3-carboxílico</p> | 10'0 - 12'1 | amarillo brillante - rojo parduzco | 0'1% (agua) |
|  <p>ácido -2',4'-dioxiazobenceno-4-sulfónico</p> | 11'1 - 12'7 | amarillo - rojo marrón | 0'1% (agua) |

TABLA No 2 (Continuación)

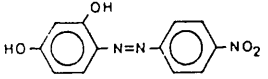
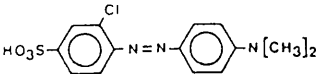
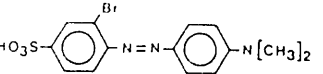
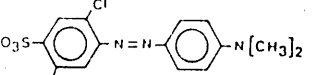
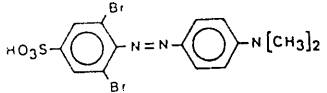
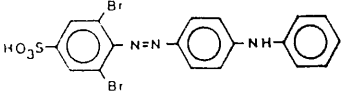
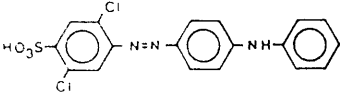
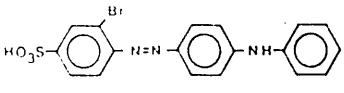
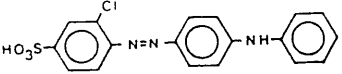
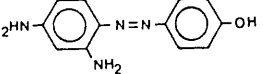
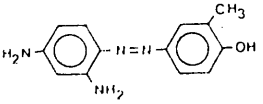
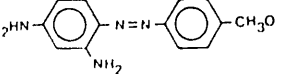
| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------|
|  <p>p-p'-dihidroxi-azo-p-nitrobenzono (184) (185)(186)</p> | 11'0 - 13'0 | amarillo - violeta | 0'5; (agua, sal - Na) |
|  <p>ácido-4'-dimetilaminoazobenzeno-2-cloro-4-sulfónico (178)</p> | 1'6 - 3'7 (pk _i =2'70) | rojo - amarillo | agua |
|  <p>ácido-4'-dimetilaminoazobenzeno-2-bromo-4-sulfónico (178)</p> | 1'6 - 3'6 (pk _i =2'73) | rojo - amarillo | agua |
|  <p>ácido-4'-dimetilaminoazobenzeno-2,5-dicloro-4-sulfónico (178)</p> | 1'4 - 3'2 (pk _i =2'3) | rojo - amarillo | agua |

TABLA Nº 2 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|--|--------------------------------|--|-------------|
|  <p>ácido-4-dimetilaminoazobenceno-2,6-dibromo-4-sulfónico (178)</p> | <p>pH_{1/2} - 0'5</p> | <p>rojo - amarillo</p> | <p>agua</p> |
|  <p>ácido-3,5-dibromobencenosulfónico-1-(4-azo-4')-difenilamina (179)</p> | <p>pH_{1/2} - 0'55</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |
|  <p>ácido-3,6-diclorobencenosulfónico-1-(4-azo-4')-difenilamina (179)</p> | <p>pH_{1/2} - 0'26</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |
|  <p>ácido-3-bromobencenosulfónico 1-(4-azo-4')-difenilamina (179)</p> | <p>pH_{1/2} - 0'68</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |

| Fórmula y nombre | Intervalo de transición | Color ácido básico | Solución |
|---|--------------------------------|--|----------|
|  <p>ácido-3-clorobenceno sulfónico-1-(4-azo-4')-difenilamina (179)</p> | <p>pH_{1/2} - 0'76</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |
|  <p>4'-oxi-2,4-diaminoazobenceno (180)</p> | <p>3'4 - 5'4</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |
|  <p>4'-oxi-3'-metil-2,4-diamino azo ben- ceno (180)</p> | <p>3'8 - 5'8</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |
|  <p>4'-metoxy-2'4-diaminoazobenceno(181)</p> | <p>4'4 - 6'4</p> | <p>rojo - amarillo</p> | |

3.- Azo-compuestos como indicadores de adsorción.

Desde que los indicadores de adsorción fueron introducidos por Fajans y Hassel (187) (188) diversos azo-compuestos han sido propuestos para la determinación del punto final en las volumetrías de precipitación actuando como indicadores y de adsorción.

El mecanismo de actuación de los azo-compuestos como indicadores de adsorción, no parece tan simple como el propuesto originalmente por Fajans para la fluoresceína en las valoraciones argentimétricas, habiéndose propuesto diferentes teorías no totalmente satisfactorias, entre las que cabe destacar la de Sierra-Sanchez Pedreño (189) (190) (191) (192) y Pungor y col. (193) (194).

En la siguiente tabla he se muestran algunos ejemplos significativos.

TABLA N^o 3

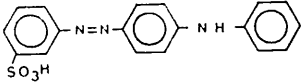
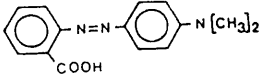
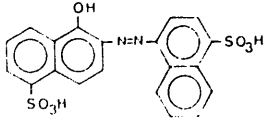
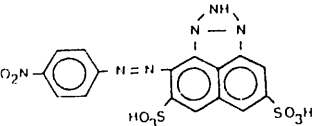
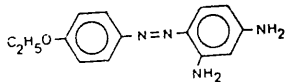
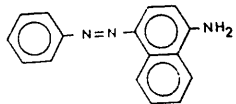
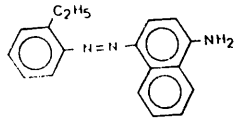
| Fórmula y nombre | Mecanismo de actuación | Cambio de color | Ión valorado |
|---|---------------------------------------|--|---|
|  <p>ácido 4'-anilinaazo benzeno-m-sulfónico</p> | <p>Precipitación ácido - base</p> | <p>amarillo - rojo rojo - azul</p> | <p>Cl⁻, Br⁻, I⁻ (Ag⁺)</p> |
|  <p>ácido dimetilaminoazobenceno-O-carboxílico</p> | <p>ácido - base</p> | <p>rosa - amarillo</p> | <p>Zn [Fe (CN)₆⁴⁻]</p> |
|  <p>Chromotrope F48</p> | <p>precipitación</p> | <p>rosa grisáceo - verde</p> | <p>Br⁻, I⁻ (Ag⁺)</p> |
|  <p>Brilliant orseille C.</p> | <p>precipitación</p> | <p>rojo azulado - verde</p> | <p>Cl⁻, Br⁻, I⁻ (Ag⁺) Ag⁺ (Br⁻)</p> |

TABLA Nº 3 (Continuación)

| Fórmula y nombre | Mecanismo de actuación | Cambio de color | Ión valorado |
|---|------------------------|--------------------|---|
|  <p>p-Toxicrisoidina</p> | Acido - base | amarillo - rojo | $I^{-}(Ag^{+})$ |
|  <p>Bencenoazo-1-naftilamina</p> | Acido - base | naranja - violeta | $Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, SCN^{-}(Ag^{+})$ en el intervalo pH 4-5 |
|  <p>4(2'-etilfenilazo)-1-naftilamina</p> | Acido - base | violeta - amarillo | $SCN^{-}(Ag^{+})$ |
| | | | |

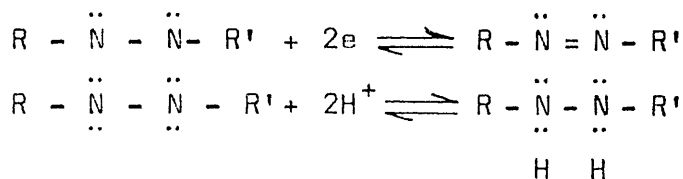
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Los dos únicos trabajos que conocemos acerca del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico se deben a Iijima (237) y a Khalifa y colaboradores (233), y no aportan dato alguno referente a la capacidad de formar complejos ni tampoco a las posibles aplicaciones analíticas del producto.

En el primero de los trabajos mencionados se determinan los potenciales de semionda de una serie de colorantes, obtenidos por reacción de la anilina y sus derivados, con ácido R(2-naftol-3,6-disulfónico), entre los que se encuentra el ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico ($E_{\frac{1}{2}} = -541$ mV a pH = 7 frente al SCE).

En este trabajo se relacionan los potenciales de semionda polarográficos, de estos compuestos, con el valor σ de Hammett para los sustituyentes en el anillo bencénico, encontrándose que dicha relación es una línea recta de pendiente positiva. Iijima, afirma, que esta relación también es válida para una serie de colorantes obtenidos por reacción de la anilina con el ácido G(2-naftol-6,8-disulfónico).

La pendiente positiva de esta línea recta, sugiere que el mecanismo de reducción catódica de estos colorantes se realiza en dos etapas. En la primera etapa se adiciona un electrón a cada uno de los átomos de nitrógeno, mientras que en la segunda se adiciona un protón.



Donde R y R' son núcleos aromáticos.

Este autor sugiere que la facilidad de reducción de estos azo compuestos frente al electrodo gotero de Hg - debe de estar gobernada por dos efectos:

- 1º.- Efecto del sustituyente (Efecto inductivo y mesomérico).
- 2º.- Efecto quelato (basado en la formación del enlace por puente de hidrógeno entre el átmo de nitrógeno del grupo azo y el grupo hidroxilo en posición orto).

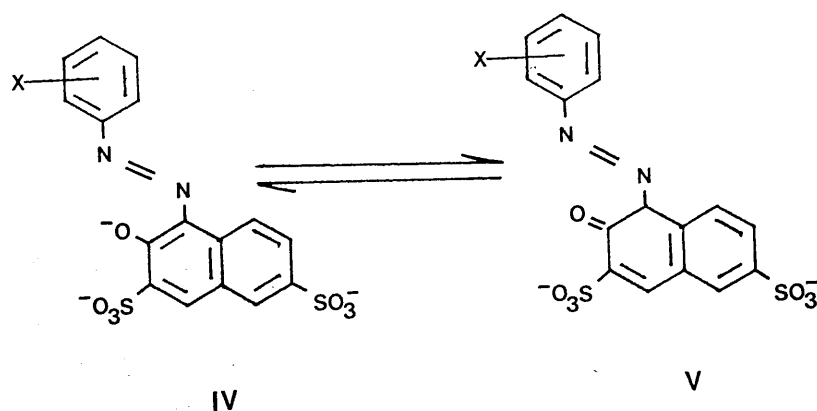
En el segundo de los trabajos mencionados se investigan las propiedades ácido-base del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico y sus orto, meta y para nitrofenil - derivados, obtenidos por copulación del ácido R con anilina, ó con orto, meta y para nitroanilina.

La determinación potenciométrica de las constantes de disociación de los colorantes, se realiza por valoración, con NaOH, de la forma ácida de los colorantes, obtenidos por paso de una disolución de sus sales sódicas por una resina en ciclo hidrógeno (Amberlita IR-120). Como electrodo de referencia utilizan el electrodo de calomelanos saturado y como electrodo indicador, para seguir la variación del pH, el de vidrio. Al mismo tiempo, registran la variación del potencial (mV), utilizando para ello un electrodo de platino. Los valores de los pK de los grupos funcionales ácidos fueron obtenidos a partir de la representación gráfica del $\log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$ en función de los valores de pH. Los valores del pK obtenido para el ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico y o-, m- y p-nitro derivados fué de 3'93 ; 3'55; 3'75 y 3'80 respectivamente para los dos grupos sulfónicos, y de 10'54, 10'85, 9'96 y 9'95 respectivamente para el grupo hidróxilo.

3e) La banda situada a 400 nm se debe a una transición $\pi - \pi^*$ en el sistema resonante del anillo naftalénico y bencénico, conjugado a través del grupo azo.

4e) Después de la neutralización del grupo hidroxilo, la mutación principal en la estructura de la molécula de colorante, es la desaparición del anillo quelato (formado por el enlace de puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el átomo de nitrógeno del grupo azo). A tal anillo quelato se le puede atribuir la asignación de las transiciones ($n - \pi^*$) del N^1 y ($n - \pi^*$) del O del grupo hidroxilo.

Como consecuencia de la neutralización, se obtiene la forma básica del reactivo que puede ser representada por el equilibrio tautomérico existente entre las estructuras IV y V.



1. INTRODUCCION

La industria de colorantes sintéticos ha experimentado un desarrollo considerable en los últimos años, debido a la necesidad de obtener colorantes que permitan obtener productos de mayor calidad y variedad. En este sentido, el estudio de las propiedades de los colorantes sintéticos es de gran importancia para el desarrollo de nuevos productos.

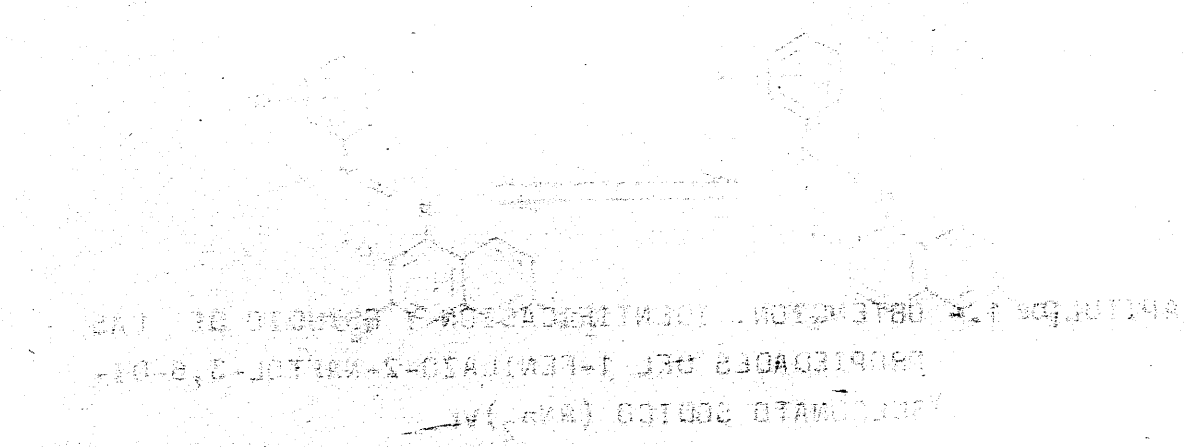
El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio de las propiedades de los colorantes sintéticos, en particular de los colorantes de tipo azoico. Para ello se han realizado una serie de experimentos que permiten determinar las propiedades físicas y químicas de estos colorantes.

CAPITULO 1.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DI-SULFONATO SODICO (RN_{a2})

... ..

... ..

... ..



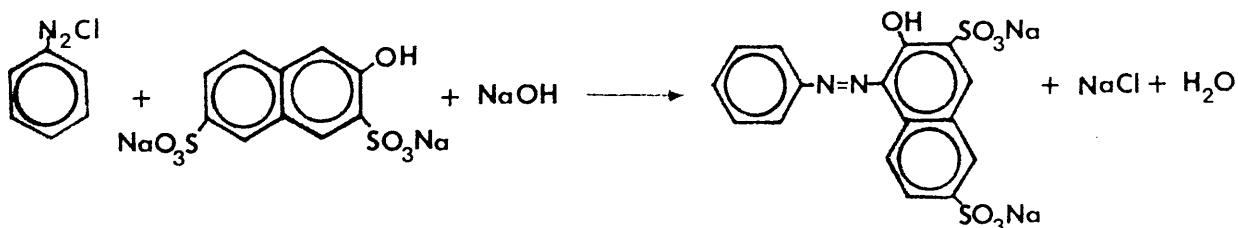
... ..

I.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES - DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO (RNa₂)

1.1.- OBTENCION DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODI- CO

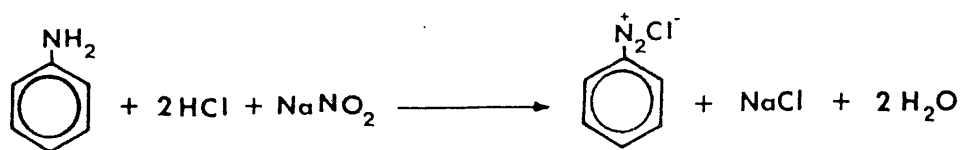
La obtención del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, se realizó mediante el método clásico de síntesis de colorantes azoicos, es decir mediante la copulación de la sal de diazonio correspondiente, previamente obtenida (230) y el fenol adecuado, en nuestro caso el cloruro de diazoanilina y el 2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

El proceso, que puede representarse por la reacción siguiente, se llevó a cabo mediante el método operatorio posteriormente indicado (231).



1.1.1.- Síntesis del cloruro de diazoanilina

Para la obtención del cloruro de diazoanilina se utilizó así mismo el método general de síntesis de sales de diazonio (230), mediante tratamiento de la anilina con NaNO_2 en medio HCl , siguiendo el método operatorio que se indica - a continuación:



1.1.2.- Técnica operatoria

10 g. de la sal disódica del ácido-R (2-naftol-3, 6-disulfónico) se disolvieron en 300 ml. de agua bidestilada adicionándose a continuación 32 ml de NaOH 2 N .

Por otra parte, se suspendieron 2'65 g. de anilina en 30 ml. de agua caliente, y se añadieron 7 ml. de HCl - concentrado. Se enfrió a 0°C, introduciendo el recipiente en una mezcla frigorífica y se agregaron, agitando al mismo tiempo, 2 g. de NaNO₂ (disuelto en agua).

A continuación, a la disolución de la sal del ácido R, agitada mecánicamente, y mantenida en un baño de hielo para mantener su temperatura a 0°C se le fué añadiendo lentamente la disolución de sal de diazonio recién preparada y transparente.

Se agitó durante una hora mantenida la mezcla en el baño de hielo, después de lo cual se calentó a 80°C y se saturó con NaCl, por adición de 35 g. por cada 100 ml. de disolución, agregados en caliente y en pequeñas porciones . Se dejó enfriar, se filtró con ayuda de vacío y se lavó con disolución saturada de NaCl hasta que las aguas de lavado dejaron de presentar fluorescencia, secándolo a vacío, a continuación.

El producto obtenido se disolvió en la mínima cantidad de agua bidestilada y se le adicionó etanol, con lo que se consiguió su reprecipitación. Este proceso se repitió

tres veces. El producto que fué filtrado a vacío, y desecado a unos 70°C en presencia de P_2O_5 , tiene color rojo y aspecto pulverulento.

Como resultado de la síntesis se obtuvieron 10'7 g. de reactivo, lo que supone un rendimiento del 82'3 %.

Productos utilizados
.....

- Anilina. Merck.
- Sal sódica del ácido R (ácido 2-naftol-3,6-disulfónico). Carlo Erba R.P.E.
- Nitrito sódico. Panreac.
- HCl concentrado. Probus.
- Disolución de NaOH 2N. Probus.
- NaCl . Probus.
- Alcohol etílico. Probus.

1.1.3.- Obtención del ácido libre

Se obtuvo de dos maneras:

I) Por precipitación en medio ácido

El ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico , posee escasa solubilidad en medio fuertemente ácido, por lo que precipita al tratar con HCl las soluciones acuosas de sus sales sódicas.

Se obtuvo a partir de una solución acuosa de la sal sódica, por adición lenta y con agitación de HCl concentrado hasta total precipitación. Tras filtrar y lavar, el precipitado obtenido se disolvió en agua y se volvió a precipitar por nueva adición de HCl concentrado.

II) Mediante cambio iónico

Para ello, se empleó una resina Amberlita IR--120 en fase hidrogeno, introducida en una columna de 50 cm de altura y 1'5 cm de diametro.

Se pasó por ella una disolución acuosa de la sal sódica, RNa_2 comprobando por medida del pH que se estaba produciendo el intercambio. Posteriormente se llevó a sequedad, mediante un rotavapor.

El rendimiento, mayor con el segundo método, osciló entre un 75% y un 93% .

En ambos casos, el producto obtenido se secó a unos 60°C presentándose como unas laminillas rojo oscuras_ con brillo metálico verde. Una vez pulverizado, es un polvo de color rojo, algo más oscuro que la sal sódica.

1.2.- IDENTIFICACION

1.2.1.- Análisis elemental

En la tabla siguiente, nº 4 , se reúnen los datos relativos a los análisis elementales practicados, frente a los porcentajes teóricos correspondientes a las formas RH_2 (ácido) y RNa_2 (sal disódica). Puede observarse que los resultados experimentales concuerdan con los datos teóricos, cuando se supone que el producto contiene moléculas de agua de hidratación, suposición que, como se expone en páginas - posteriores, coincide con la realidad.

TABLA Nº 4

| | Acido(RH ₂) | | | Sal disódica(RNa ₂) | | |
|-----------------------------------|-------------------------|--------|------|---------------------------------|--------|------|
| | C | % N | H | C | % N | H |
| Experimental | 37'43 | 5'46 | 3'86 | 36'40 | 5'28 | 2'81 |
| teórico | 47'05 | 6'86 | 2'94 | 42'47 | 6'19 | 2'21 |
| teórico (3H ₂ O, HCl) | 38'51 | 5'61 | 3'81 | --- | -- | -- |
| Teórico (3H ₂ O, NaCl) | --- | -- | -- | 36'32 | 5'29 | 3'02 |

1.2.2.- Espectro infrarrojo

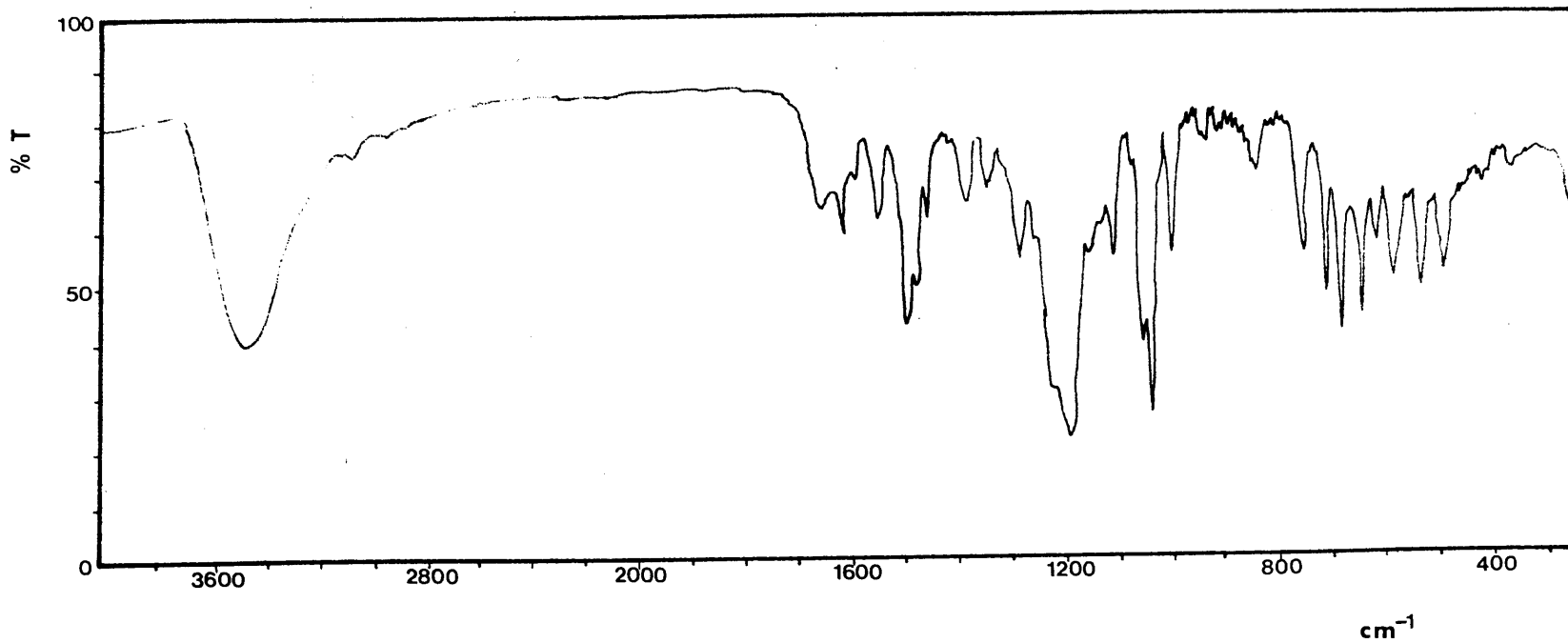
Se ha registrado el espectro infrarrojo del compuesto 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, en pastilla de BrK, en la región de 4000-2000 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Beckman IR 4240.

En la Tabla nº 5 se resumen las bandas observadas, así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias características de grupo.

El espectro obtenido es el que muestra la gráfica nº 1 .

1.2.3.- Análisis térmico

Las curvas del análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial del ácido 1-fenilazo-2-naftol-2,3-disulfónico y de su sal disódica, de las que no hemos encontrado antecedentes en la bibliografía consultada, se registraron con un equipo SETARAM mod. GDTD-10 provisto de una termoba--



Gráfica nº 1 .- Espectro infrarrojo del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

TABLA No 5

Espectro infrarrojo del RNa₂

| Bandas de absorción en cm ⁻¹ | Asignaciones |
|---|--|
| 3050 | Vibración de tensión=C-H |
| 1610 | Vibración de tensión C=C del anillo. |
| 1495,1450,1590 | Vibraciones del esqueleto en el plano.C=C aromá tico. |
| 1110,1000 | Flexión en el plano . |
| 840,750,710 | Flexión fuera del plano. -SO ₂ OH |
| 1040,1055 | Tensión simétrica . |
| 1190 | Tensión asimétrica . |
| 680 | Tensión del enlace S-O |
| 1345 | Flexión del OH . |
| 3460 | Tensión del OH . |
| 1550 | Tensión del -N=N- . |
| 900 | Flexión del esqueleto . C-N=NC. |

lanza B-70. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: Se emplearon termopar y portamuestras de Pt/Pt-Rh y porcelana respectivamente, temperatura ambiente inicial - 18°C, velocidad de calentamiento de tres °C/min. Se trabajó en atmosfera estática de aire, utilizando como material inerte para ATD, alúmina previamente calcinada a 1.000°C .

Los resultados obtenidos se representan en la gráfica nº 2 donde se representa el termograma correspondiente al ácido libre. En ella se puede observar:

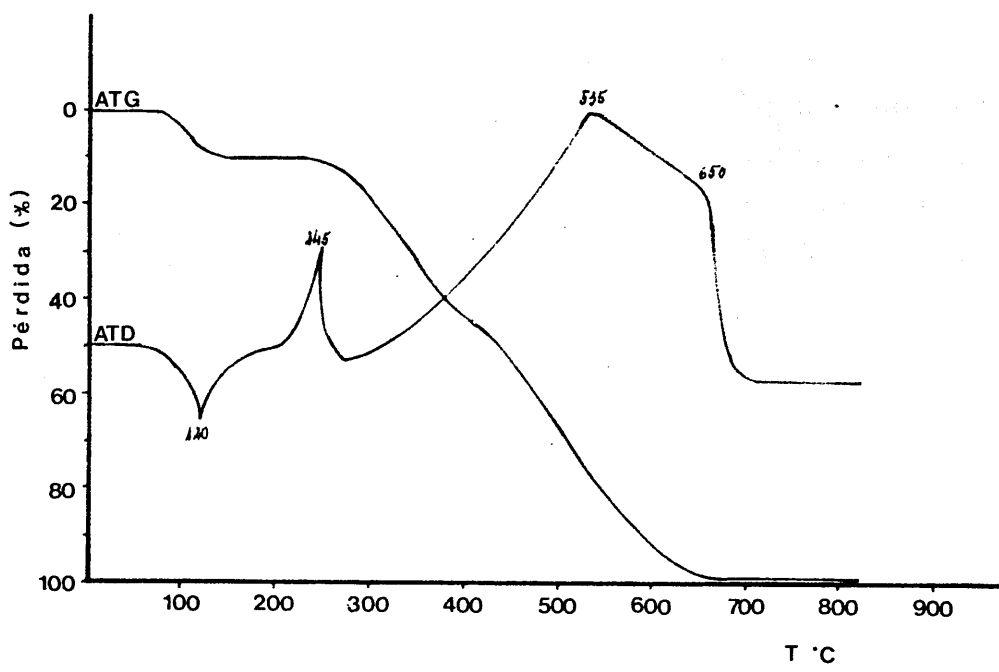
- A 120°C la aparición de un efecto endotérmico acompañado de una pérdida de masa del 10'6%. Según hemos podido comprobar por análisis elemental y espectroscopía IR del compuesto previamente calentado a 150°C durante una hora, tal pérdida se debe a la presencia de tres moléculas de agua de hidratación.

- A partir de 210 °C se inicia la descomposición del reactivo observándose dos grandes efectos exotérmicos - centrados sobre 245 y 535 °C, característicos de la combustión de la molécula.

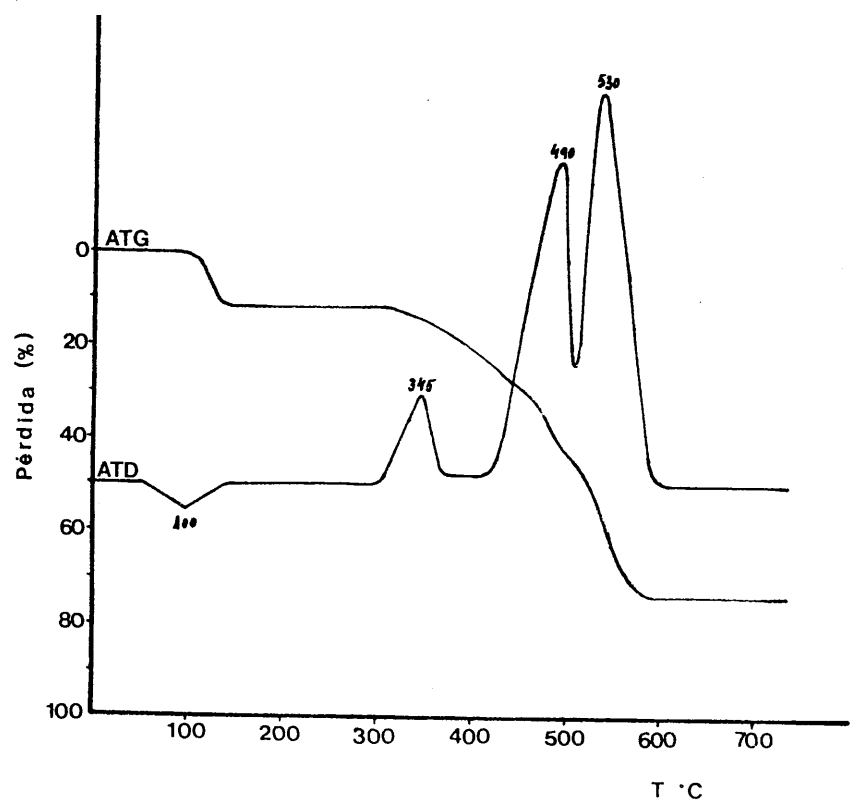
La pérdida de peso, deducida de la curva termogravimétrica, es del 99'5%, lo que concuerda con bastante aproximación con la pérdida teórica del 100%, al tratarse del ácido libre.

De la gráfica nº 3 , donde se representa el termograma correspondiente de la sal disódica, puede observarse :

- A 100°C la aparición de un efecto endotérmico acompañado de una pérdida de masa del 10'66 %, que según hemos podido comprobar por análisis elemental y espectroscopía IR del compuesto sometido a una calefacción previa de 200°C durante una hora, se trata de la pérdida de tres moléculas de agua de hidratación.



Gráfica nº 2 .- Curvas ATD y ATG del RH_2 , forma ácida.



Gráfica nº 3 .- Curvas ATD y ATG del RN_2 , sal disódica.

- A 345°C tiene lugar un efecto exotérmico acompañado de una pérdida de masa de un 5'6%, atribuible a la rotura del grupo azo seguido de la pérdida de una molécula de nitrógeno. Este hecho que es habitual en este tipo de compuestos (232), nosotros lo hemos podido comprobar. Para ello se sometió una pequeña cantidad del reactivo a una calefacción de 350°C durante 15 minutos. El análisis elemental realizado nos indica la ausencia de nitrógeno en la molécula. Por otra parte el espectro IR obtenido nos confirma así mismo la desaparición de las bandas de tensión N=N, y C-N a las frecuencias de 1.550 y 900 cm^{-1} existentes en el producto de partida.

- A 490 y 530 °C se observan dos grandes efectos exotérmicos característicos de la combustión de los compuestos desnitrogenados.

En el crisol permanece un resto no combustible de Na_2SO_4 del 26'85%, en total concordancia con el contenido teórico que es del 26'86%.

Según hemos indicado anteriormente, tanto el ácido libre como la sal sódica contienen tres moléculas de agua por lo que será necesario someterlas a una desecación previa. Hemos comprobado experimentalmente que su calefacción durante una hora a 110-120°C es suficiente para la eliminación de tales moléculas de agua.

En consecuencia los datos adquiridos mediante los criterios de identificación aplicados, análisis elemental, análisis térmicos, y espectro infrarrojo, nos permiten afirmar que el compuesto obtenido es el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (RNa_2).

1. 3 .- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL RNA_2

1.3.1.- Espectros en función del pH

Parte experimental.

Disoluciones empleadas:

- Disolución de ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6- - disulfónico $3 \cdot 10^{-5}$ M. (sal disodica). (RNA_2)
- Disolución de KNO_3 0,5M.
- Disoluciones de HCl 0,2; y 2M.
- Disoluciones de NaOH 0,2; 0,02 y 2M.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro digital Crisom.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo Acta III.

Método operatorio:

Se han establecido los espectros de absorción de disoluciones del reactivo (RNA_2) a distintos valores de pH, para lo cual se prepararon 250 ml. de disolución $3 \cdot 10^{-5}$ M - cuya fuerza ionica se ajustó a 0,1 mediante la adición de la cantidad adecuada de KNO_3 y cuyo pH fué variando por in troducción de cantidades adecuadas de las disoluciones de HCl y NaOH.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron - frente a un blanco constituido por KNO_3 y agua desionizada.

El espectro de absorción, representado en la grá fica nº 4 , se registró en el intervalo de longitud de on da comprendido entre 300 y 650 nm.

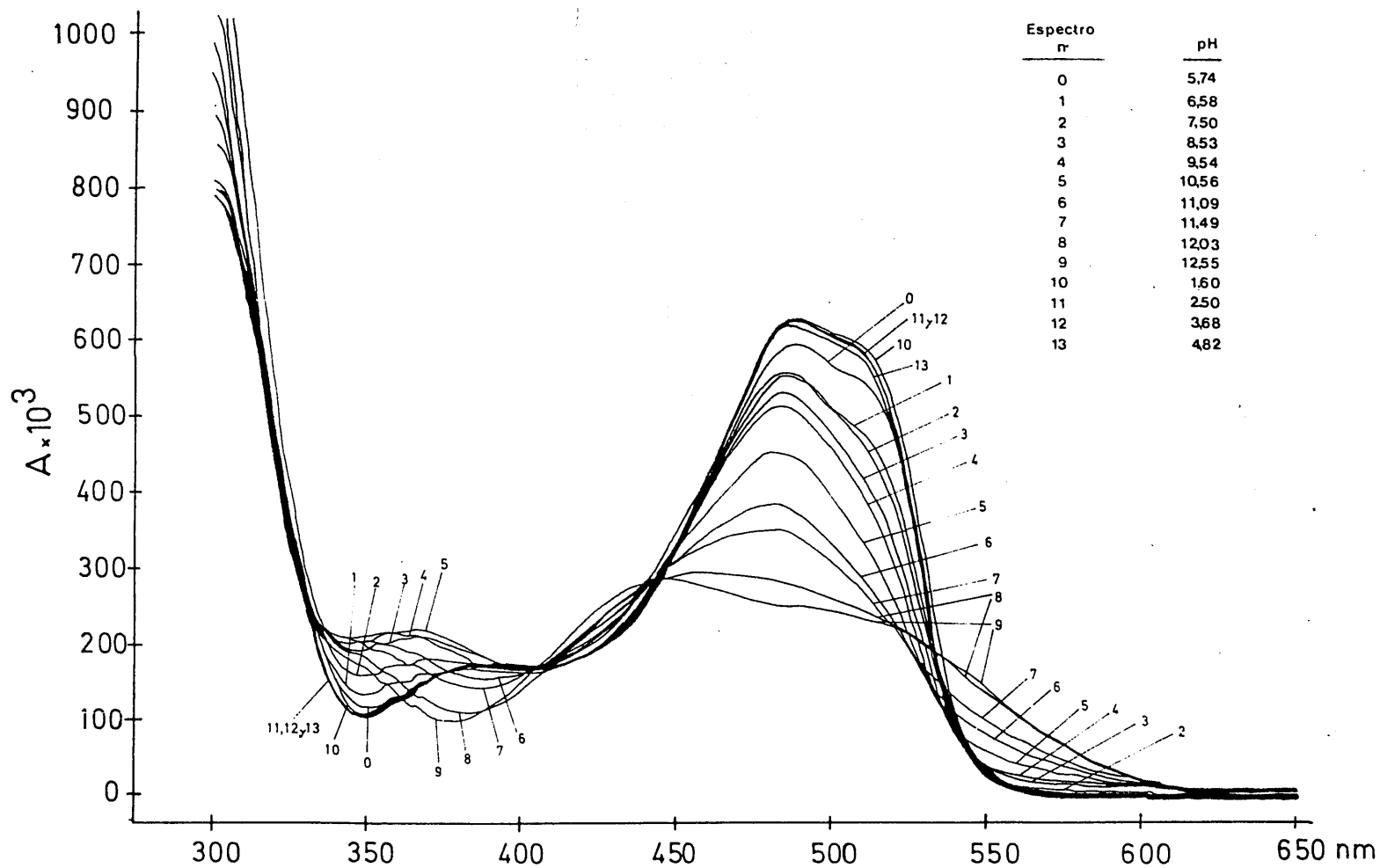
Espectros de absorción de la sal disódica del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico en función del pH.

En un trabajo publicado en el año 1976, H. Khalifa y B. N. Barsoum (233), estudian el espectro de absorción del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (sal disódica), así como el efecto que sobre el mismo ejerce el pH. Realizadas por nosotros nuevas experiencias utilizando un espectrofotómetro Acta III de Beckman, hemos comprobado la exactitud de aquellos datos, por lo que nos limitamos a reproducir aquí un extracto de los resultados obtenidos por nosotros.

En la siguiente gráfica nº 4 se representan los espectros de absorción del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (sal disódica) en disolución acuosa $3 \cdot 10^{-5} M$. y en la tabla nº 6 recogemos los datos más significativos.

TABLA Nº 6

| pH | max(nm) | min(nm) | isob.(nm) |
|-------|---------|---------|-----------|
| 5'74 | 487'5 | 350'0 | |
| 6'58 | 485'0 | 350'0 | |
| 7'50 | 485'0 | 350'0 | |
| 8'53 | 484'0 | 345'0 | |
| 9'54 | 483'0 | 345'0 | |
| 10'56 | 482'5 | 345'0 | |
| 11'09 | 480'0 | 390'0 | 405 |
| 11'49 | 477'5 | 387'5 | |
| 12'03 | 462'5 | 382'5 | 520 |
| 12'55 | 460'0 | 377'5 | |



Gráfica nº 4 .- Espectros de absorción del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, en función del pH

De la observación de la anterior gráfica nº 4 o de la tabla nº 6 , donde se recogen los datos esenciales de - aquella, destacan los siguientes puntos:

- Para valores de pH inferiores a 5'74 el espectro de absorción presenta un sólo máximo a una longitud de onda de 487'5.

- A partir de pH 6'58 aquel máximo empieza a desplazarse lentamente hasta que aparece a una longitud de onda de 485 nm . A partir de ese valor y hasta pH 11'09 tiene lugar un nuevo desplazamiento de la longitud de onda del máximo hacia - valores menores (480nm). Desde este valor del pH y hasta pH -- 12'55 se produce un corrimiento más acentuado de la longitud - de onda del máximo hacia valores inferiores a cuyo pH aparece a 460 nm. El aumento del valor del pH ejerce, por tanto en todo intervalo estudiado, un efecto hipsocrómico.

- Respecto a los mínimos cabe destacar que, en todo el intervalo de pH estudiado, solo aparece uno de longitud de onda prácticamente invariable - 350 nm, para valores de pH - comprendidos entre 5'74 y 10'56-aunque para pH superiores a - 10'56 se observa una ligera disminución progresiva de la longitud de onda de aquel mínimo que llega a ser de 377'5 nm.

- Así mismo en todo el intervalo de pH estudiado, se observa nitidamente la aparición de 2 puntos isobéuticos, situados a 520 nm y 405 nm lo que indica la existencia de equilibrios entre formas tautómeras diferentes. Por simple observación visual solo se aprecian dos, una anaranjada y otra roja.

1.3.2.- Determinación de las constantes de disociación

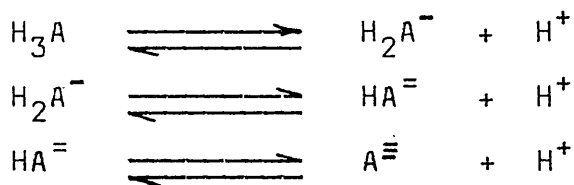
El ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico posee , tres hidrogenos capaces de disociarse, dos correspondientes a los grupos sulfónicos, de valores presumiblemente muy proximos entre sí y otro perteneciente al grupo fenólico.

Para determinar las correspondientes constantes de disociación, hemos utilizado los siguientes métodos:

- Método potenciométrico directo.
- Método potenciométrico de Bjerrum (234).
- Método potenciométrico de Schwarzenbach (235).
- Método espectrofotométrico de Pease y Williams (236).

1.- Método directo

La disociación de un ácido triprotico la podemos expresar por los equilibrios:



Las correspondientes constantes serán :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HA}^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \quad (2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{A}^{=}] [\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]} \quad (3)$$

Si C_a es la concentración total de especies ácidas y a es el número de moles de base agregados por mol de ácido presente, para un valor de $a = 0.5$ se cumple evidentemente que $[H_2A^-] = [H_3A]$ y por tanto, sustituyendo en (1) resulta $pK_1 = pH$. Análogamente para valores de $a = 1.5$ y $a = 2.5$, se cumple que $[HA^-] = [H_2A^-]$ y que $[A^{2-}] = [HA^-]$ respectivamente por lo que se obtiene, de la misma forma, que $pK_2 = pH$ y que $pK_3 = pH$. Es evidente, por otra parte, que esta hipótesis es cierta solo para el caso en que los diferentes equilibrios de disociación del ácido triprótico sean de naturaleza tal que permita considerar, en cada zona de pH, solo las fracciones iónicas involucradas en cada expresión del pK. Esto será tanto más cierto, cuanto más alejados estén los respectivos valores de pK.

En nuestro caso, K_1 y K_2 suponemos, apoyados por gran número de citas bibliográficas de productos similares, que están muy próximos, por lo que no podremos obtener valores aceptables mediante este método; no ocurre así con K_3 respecto a las otras dos constantes, por lo que podremos considerar esta etapa separada de las otras dos. En la región de alto pH, la concentración de las formas ácidas H_3A y H_2A^- son despreciables, por lo que cabe considerar únicamente la tercera constante, para $a = 2.5$ aceptando, en consecuencia, la simplificación anteriormente anotada de que $[A^{2-}] = [HA^-]$ y por tanto $K_3 = [H^+]$ y de aquí $pK_3 = pH$.

Método operatorio

.....

Se han realizado tres valoraciones, de 5 ml de una disolución acuosa $4.94 \cdot 10^{-3} M$ del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3, 6-disulfónico, cada una, con NaOH de concentración $0.02277 M$ previamente valorada con ftalato ácido de potasio. Se mantuvo una fuerza iónica constante de 0.1 de KNO_3 , en las tres valoraciones, siendo el volumen final valorado de 25 ml. La temperatura se mantuvo constante a lo largo de las valoraciones a $25 \pm 0.1^\circ C$.

TABLA № 7

| $V_{\text{NaOH}} \text{ (ml)}$ | a | pH | \bar{n} |
|--------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'00 | 0'00 | 3'10 | 2'19 |
| 0'20 | 0'18 | 3'12 | 2'04 |
| 0'40 | 0'37 | 3'17 | 1'94 |
| 0'60 | 0'55 | 3'22 | 1'82 |
| 0'80 | 0'74 | 3'30 | 1'75 |
| 1'00 | 0'92 | 3'38 | 1'64 |
| 1'20 | 1'10 | 3'49 | 1'55 |
| 1'40 | 1'29 | 3'61 | 1'45 |
| 1'60 | 1'47 | 3'84 | 1'37 |
| 1'80 | 1'66 | 4'30 | 1'28 |
| 2'00 | 1'84 | 6'50 | 1'15 |
| 2'20 | 2'03 | 8'88 | 0'98 |
| 2'40 | 2'21 | 9'60 | 0'83 |
| 2'60 | 2'40 | 10'00 | 0'71 |
| 2'80 | 2'58 | 10'23 | 0'61 |
| 3'00 | 2'76 | 10'40 | 0'52 |
| 3'20 | 2'95 | 10'50 | 0'41 |
| 3'40 | 3'13 | 10'60 | 0'33 |

TABLA № 8

| $V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$ | a | pH | \bar{n} |
|------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'0 | 0'00 | 3'12 | 2'23 |
| 0'2 | 0'18 | 3'15 | 2'09 |
| 0'4 | 0'37 | 3'19 | 1'97 |
| 0'6 | 0'55 | 3'22 | 1'82 |
| 0'8 | 0'74 | 3'30 | 1'74 |
| 1'0 | 0'92 | 3'38 | 1'64 |
| 1'2 | 1'11 | 3'49 | 1'55 |
| 1'4 | 1'29 | 3'62 | 1'45 |
| 1'6 | 1'47 | 3'83 | 1'36 |
| 1'8 | 1'66 | 4'29 | 1'28 |
| 2'0 | 1'84 | 6'50 | 1'15 |
| 2'2 | 2'03 | 8'88 | 0'98 |
| 2'4 | 2'21 | 9'60 | 0'83 |
| 2'6 | 2'40 | 10'00 | 0'71 |
| 2'8 | 2'58 | 10'25 | 0'62 |
| 3'0 | 2'76 | 10'40 | 0'52 |
| 3'2 | 2'95 | 10'52 | 0'43 |
| 3'4 | 3'13 | 10'60 | 0'32 |

TABLA № 9

| $V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$ | a | pH | \bar{n} |
|------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'0 | 0'00 | 3'18 | 2'33 |
| 0'2 | 0'18 | 3'19 | 2'16 |
| 0'4 | 0'37 | 3'22 | 2'01 |
| 0'6 | 0'55 | 3'26 | 1'88 |
| 0'8 | 0'74 | 3'31 | 1'75 |
| 1'0 | 0'92 | 3'40 | 1'66 |
| 1'2 | 1'11 | 3'49 | 1'55 |
| 1'4 | 1'29 | 3'61 | 1'45 |
| 1'6 | 1'47 | 3'84 | 1'37 |
| 1'8 | 1'66 | 4'30 | 1'28 |
| 2'0 | 1'84 | 6'50 | 1'15 |
| 2'2 | 2'03 | 8'95 | 0'98 |
| 2'4 | 2'21 | 9'69 | 0'84 |
| 2'6 | 2'40 | 10'04 | 0'72 |
| 2'8 | 2'58 | 10'28 | 0'63 |
| 3'0 | 2'76 | 10'40 | 0'52 |
| 3'2 | 2'95 | 10'53 | 0'44 |
| 3'4 | 3'13 | 10'61 | 0'33 |

Las valoraciones se han realizado en un potenciógrafo METROHM HERISAU E-536, dotado de una bureta automática E-535; asimismo se usó un termostato THERMOMIX 1441.

Los resultados de ellas obtenidos, se recogen en las tablas nº 7 a nº 9 del texto.

Los valores de la constante K_3 , se obtienen por la lectura directa de la columna de a . Para un valor de $a = 2.5$ el valor correspondiente de pH será el valor de $-pK$ buscado.

Los valores de pK_3 deducidos de las tablas nº 7, nº 8 y nº 9 del texto son los siguientes:

| 1ª valoración | 2ª valoración | 3ª valoración |
|---------------|---------------|---------------|
| 10'20 | 10'20 | 10'20 |

El valor medio de pK_3 es, por tanto $pK_3 = 10.20$

2.- Método de Bjerrum

Si, como en el método directo, designamos por C_a la concentración total de especies ácidas y por " a " el número de moles de base agregada por mol de ácido presente, a pH suficientemente bajo, donde podemos considerar despreciables las formas A^{2-} y HA^- , se cumplirá que:

$$C_a = [H_3A] + [H_2A^-] \quad (1)$$

aplicando la regla de electroneutralidad:

$$aC_a + [H^+] = [H_2A^-] + [OH^-] \quad (2)$$

Y despejando $[H_2A^-]$ de (2) y $[H_3A]$ de (1) queda:

$$[H_2A^-] = aC_a + [H^+] - [OH^-] \quad (3)$$

$$[H_3A] = C_a - [H_2A^-] \quad (4)$$

En este método se considera a la sustancia ácida, - de la que se desea determinar las constantes de disociación, - como un complejo en el que el hidrógeno es el ligando y la -- molécula restante el ión central. El número de moles de ligando complejados por mol de ión central, \tilde{n} , se define como:

$$\tilde{n} = \frac{3 [H_3A] + 2 [H_2A^-] + [HA^-]}{C_a}$$

que operando convenientemente se transforma en:

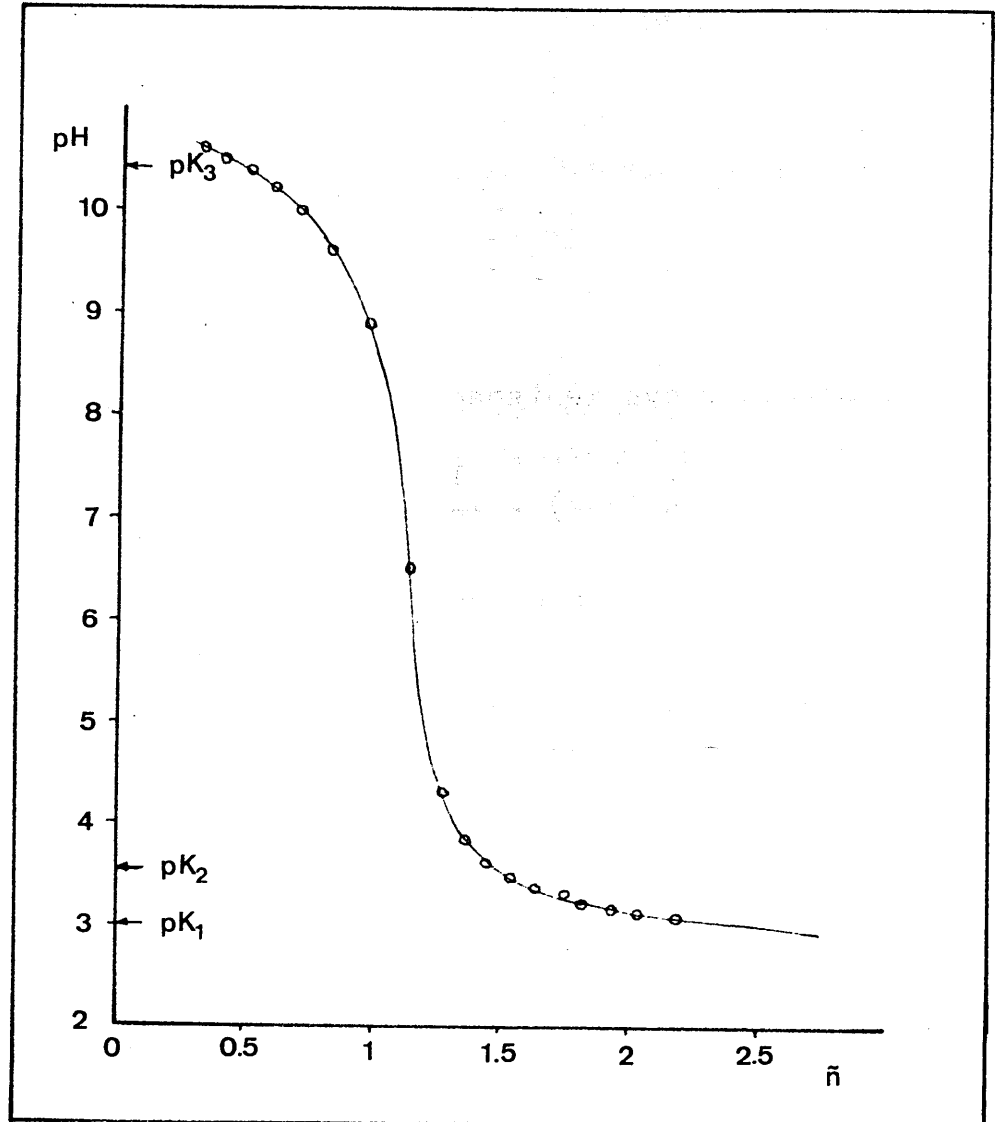
$$\tilde{n} = (3-a) - \frac{10^{-2pH} - 10^{-14}}{10^{-pH} C_a}$$

Los valores de \tilde{n} , calculados por medio de esta expresión, representados en función del pH nos darán para $\tilde{n}=0.5$, 1.5 y 2.5 los valores de pK_3 , pK_2 y pK_1 respectivamente.

El método ha sido aplicado 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 10

| a | especies comprometidas en el cálculo | |
|-------------|--------------------------------------|----------|
| $a < 1$ | H_3A | H_2A^- |
| $1 < a < 2$ | H_2A^- | HA^- |
| $2 < a < 3$ | HA^- | $A^{=}$ |



Gráfica nº 5.- Método de BJERRUM. Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 (1ª Valoración)

Esta aproximación realizada es válida para el pK_3 , - pues su valor es suficientemente distinto de los otros dos, no siéndolo totalmente para pK_1 y pK_2 .

Para la aplicación práctica de este método, hemos - utilizado las curvas de valoración del método directo, tabla- nº 7 , nº 8 y nº 9 del texto . La representación de los valores de \bar{n} frente al pH se encuentra en la gráfica nº 5 del texto y A-1 y A-2 del Apéndice.

En la tabla nº 11 se encuentran reunidos los valores de los pK obtenidos por este método.

TABLA Nº 11

| Valoración | pK_1 | pK_2 | pK_3 |
|------------|--------|--------|--------|
| 1ª | 3'00 | 3'55 | 10'40 |
| 2ª | 3'05 | 3'55 | 10'42 |
| 3ª | 3'15 | 3'55 | 10'42 |

Es de señalar, que los valores de los pK_1 y pK_2 así hallados, dadas las hipótesis hechas, pueden no ser absoluta- mente fiables por lo que conviene corroborarlos por uso de -- algún método adicional.

Por ello decidimos contrastar los valores encontrados para las constantes K_1 y K_2 por el método de Bjerrum, frente- a los que suministra un método específicamente recomendable - para estos casos: el método de Schwarzenbach.

3.- Método de Schwarzenbach.

Como vimos en el método directo, la disociación de un ácido triprótico, da lugar a tres equilibrios, a cada uno de los cuales corresponde una constante de disociación (K_1 , K_2 y K_3).

La curva de neutralización que debería presentar - tres tramos bien diferenciados, presenta, si la K_3 es pequeña, solamente un punto de inflexión que corresponderá a la primera y segunda disociación, debido a la semejanza de los valores de pK_1 y pK_2 .

Calculo de K_1 y K_2

Sea "a" el nº de moles de base por mol de ácido y C_a la concentración total de ácido presente.

Para valores de "a" inferiores a 2, se tendrá:

$$C_a = [H_3A] + [H_2A] + [HA^=] \quad (4)$$

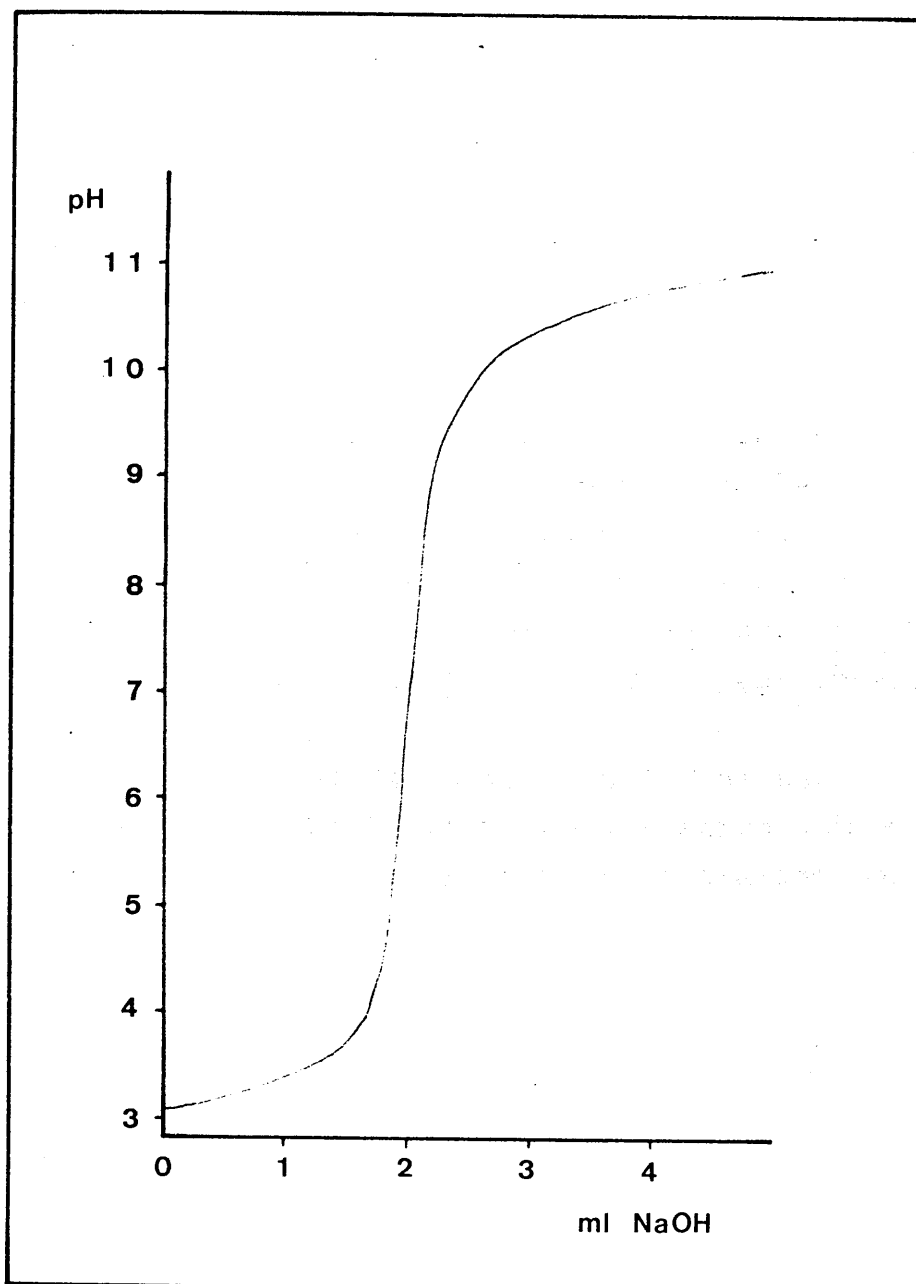
ya que se estarán neutralizando los dos primeros protones y por tanto la concentración de la forma $A^{=}$ será prácticamente despreciable .

Puesto que la disolución ha de ser eléctricamente neutra se ha de cumplir :

$$aC_a + [H^+] = [H_2A^-] + 2[HA^=] \quad (5)$$

de las ecuaciones (1), (2), (4) y (5) se deduce :

$$K_2 (2-a) \frac{C_a}{[H^+]} - 1 - \frac{1}{K_1} [H^+] (aC_a + [H^+]) = (a-1)C_a + [H^+]$$



Gráfica nº 6 .- Curva de valoración potenciométrica del -
ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico

Disolución de NaOH de concentración 0'02277 N, preparada según técnica habitual y contrastada potenciométricamente frente a ftalato ácido de potasio.

Disolución de nitrato potasico de concentración 0'5M.

Método operatorio
.....

Se procedio a la valoración potenciométrica de 5 ml. del ácido 1-fenilazo2-naftol-3,6-disulfónico con NaOH, manteniendo constante la temperatura a 25°C y operando a una fuerza iónica constante de 0'1 , conseguida mediante adición de KNO_3 . El volumen final de la disolución a valorar era de 25ml. Se realizaron tres valoraciones del ácido.

Los resultados obtenidos se reunen en las tablas --- nos 13 a 15 del texto y gráfica nº 7 y A-3 y A-4 del Apéndice, representandose en la gráfica nº 6 la curva de neutralización de la primera valoración.

Los valores de pK para cada una de las valoraciones, se recogen en la tabla nº 12 .

TABLA Nº 12

| | <u>1ª valoración</u> | <u>2ª valoración</u> | <u>3ª valoración</u> |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| pK ₁ | 2'82 | 2'82 | 2'72 |
| pK ₂ | 3'68 | 3'63 | 3'64 |

ecuación que puede resolverse conociendo cada pareja de valores experimentales de "a" y $[H^+]$ o bien gráficamente, si se expresa en la forma :

$$K_2 = - \frac{1}{K_1} \frac{[H^+] (aC_a + [H^+])}{\frac{(2-a)C_a}{[H^+]} - 1} + \frac{(a-1) C_a + [H^+]}{\frac{(2-a)C_a}{[H^+]} - 1}$$

que en forma abreviada podemos escribir:

$$\frac{1}{K_1} = K_2 \frac{A}{B} - B$$

donde

$$A = [H^+] \frac{[H^+] + (a-1)C_a}{(2-a)C_a - [H^+]} \quad \text{y} \quad B = \frac{(a-1)C_a + [H^+]}{[H^+] (aC_a + [H^+])}$$

representando gráficamente $A=f(B)$ utilizando los valores de "a", C_a y $[H^+]$ obtenidos experimentalmente y para valores de a menores de 2, las rectas obtenidas se cortan en un punto que soluciona las ecuaciones propuestas, ya que la ordenada de este punto es $\frac{1}{K_1}$ y la abcisa es K_2 .

Aparatos empleados
.....

Potenciógrafo METROHM HERISAU E-536

Bureta automática DOSIMAT E-535

Termostato THERMOMIX 1441 B.Braum

Disoluciones empleadas
.....

Disolución acuosa del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, contrastada frente a NaOH, previamente valorado. Resultó ser $4,94 \cdot 10^{-3} M$.

TABLA N^o 13

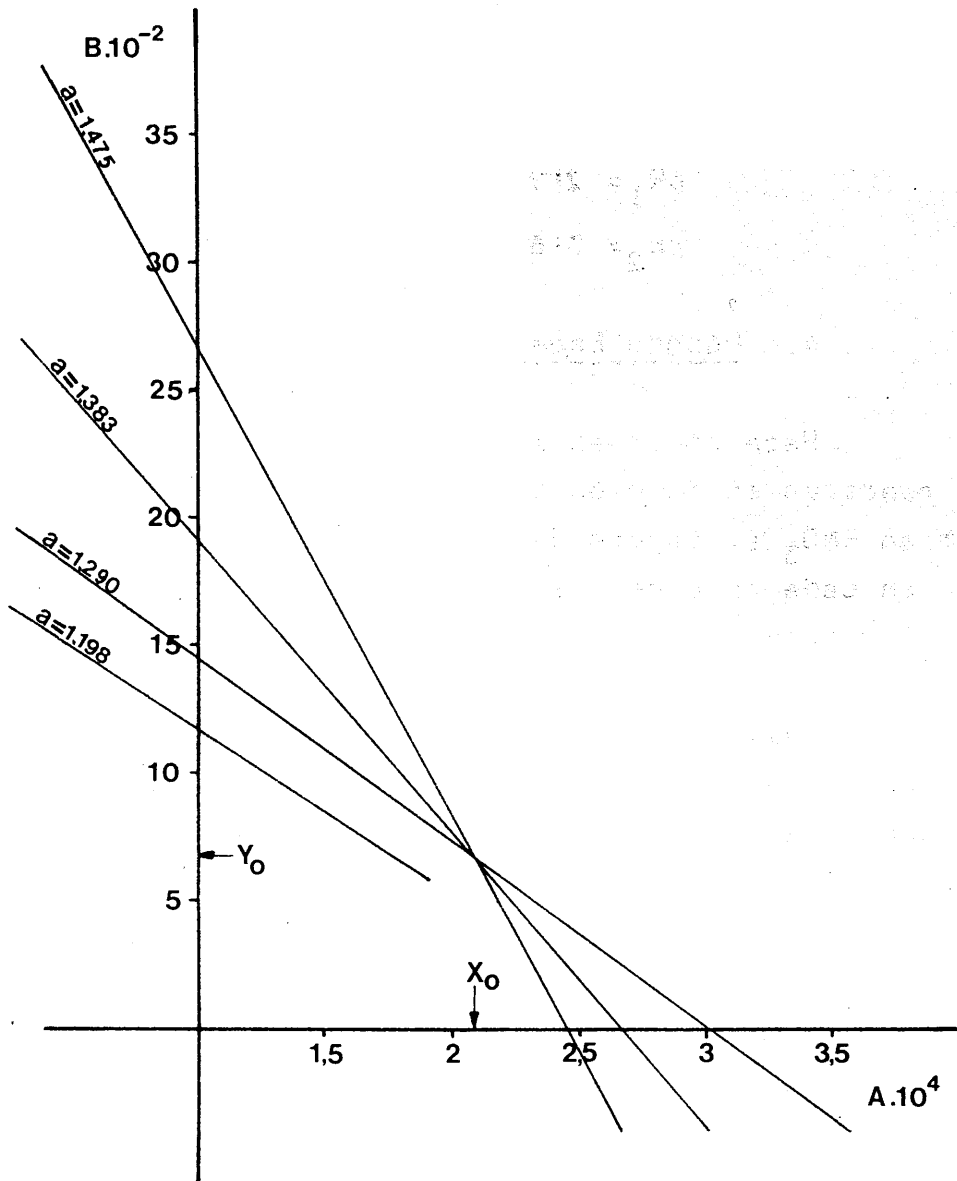
| $H^+ \times 10^4$ | a | $C_a \times 10^4$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 2'82 | 1'20 | 9'39 | 2'80 | 11'79 |
| 2'45 | 1'29 | 9'35 | 3'02 | 14'52 |
| 1'90 | 1'38 | 9'32 | 2'69 | 19'46 |
| 1'44 | 1'47 | 9'28 | 2'45 | 26'84 |
| 1'00 | 1'57 | 9'25 | 2'08 | 40'30 |

TABLA N^o 14

| $H^+ \times 10^4$ | a | $C_a \times 10^4$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 2'82 | 1'20 | 9'39 | 2'80 | 11'79 |
| 2'45 | 1'29 | 9'35 | 3'02 | 14'52 |
| 1'90 | 1'38 | 9'32 | 2'69 | 19'46 |
| 1'44 | 1'47 | 9'28 | 2'45 | 26'84 |
| 1'00 | 1'57 | 9'25 | 2'08 | 40'30 |

TABLA N^o 15

| $H^+ \times 10^4$ | a | $C_a \times 10^4$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 2'82 | 1'20 | 9'39 | 2'80 | 11'79 |
| 2'45 | 1'29 | 9'35 | 3'02 | 14'52 |
| 1'95 | 1'38 | 9'32 | 2'83 | 19'07 |
| 1'51 | 1'47 | 9'28 | 2'66 | 25'79 |
| 1'00 | 1'57 | 9'25 | 2'08 | 40'30 |



Gráfica nº 7 .- Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 (1ª Valoración)

De la anterior tabla se deduce que utilizando el -- método de Schwarzenbach los valores medios de pK para el 1-fe nilazo-2-naftol-3,6-disulfónico resultan ser:

$$pK_1 = 2'79$$

$$pK_2 = 3'66$$

4.- Método Espectrofotométrico de Pease y Williams.

Para poder aplicarlo se obtuvieron los espectros - del reactivo en función del pH de una disolución $3 \cdot 10^{-5} M$ y - $0'1 M$ en KNO_3 al objeto de fijar la fuerza iónica; el pH se - fijó en cada caso por la adición de la cantidad conveniente - de HCl o NaOH 2N; 0,2N; etc. (Gráfica nº 4).

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:

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

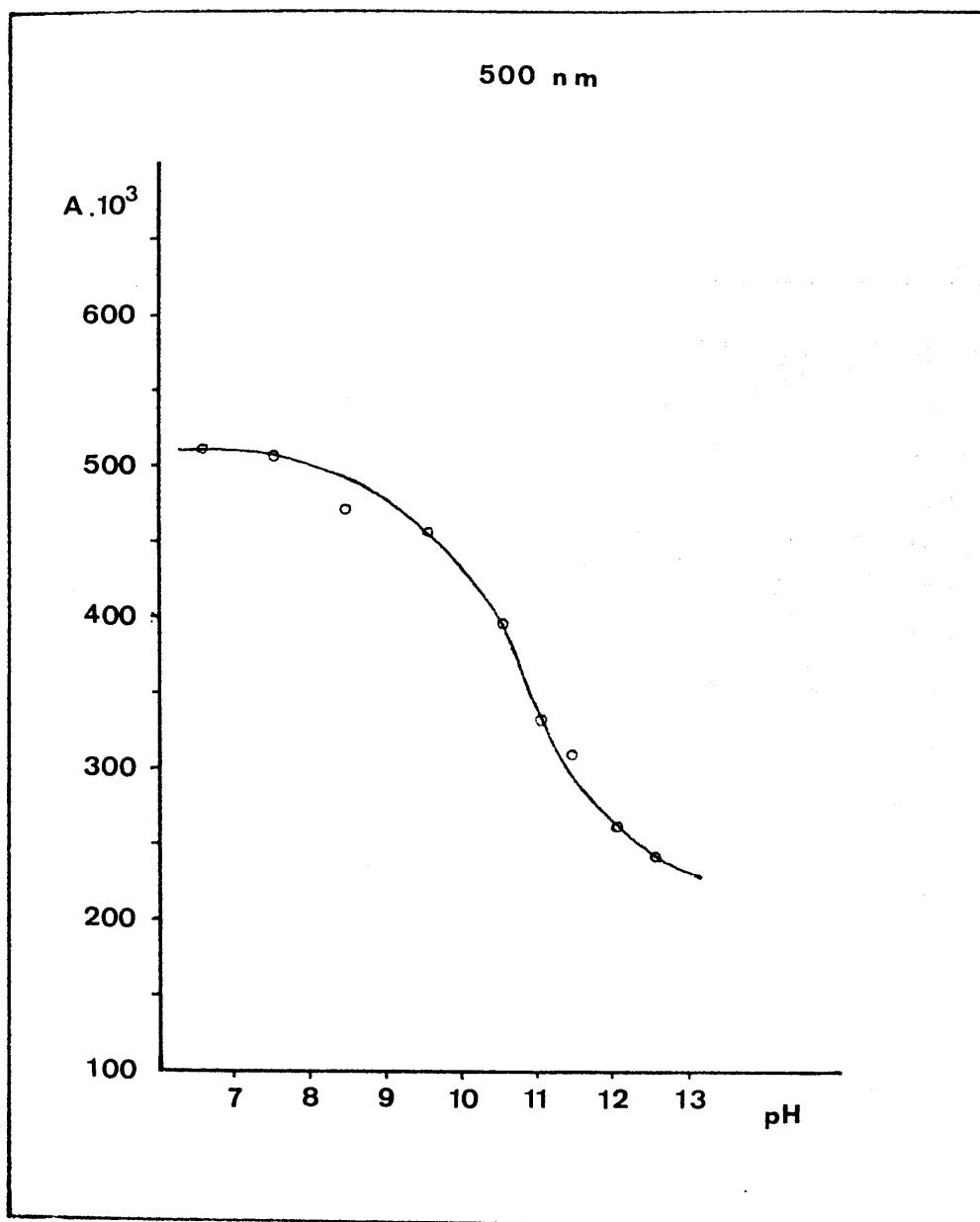
en la que: A_1 es la absorbancia menor de la serie.

A_2 es la absorbancia mayor de la serie.

Por A representamos cada uno de los restantes valo
res

Representando esta función logarítmica frente al - pH, el punto en que aquella se anula corresponde al valor de pK. Tablas nºs. 16 y 17 y gráficas nºs 8 a 11 .

Los resultados obtenidos son los siguientes:



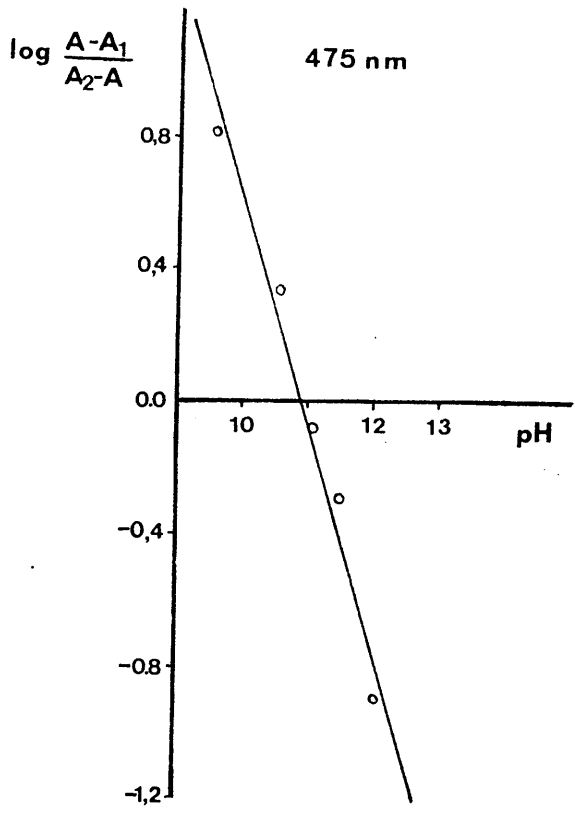
Gráfica nº 8.- Determinación espectrofotométrica de los -
pK del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato
sódico. Método de Pease y Williams

TABLA Nº 16

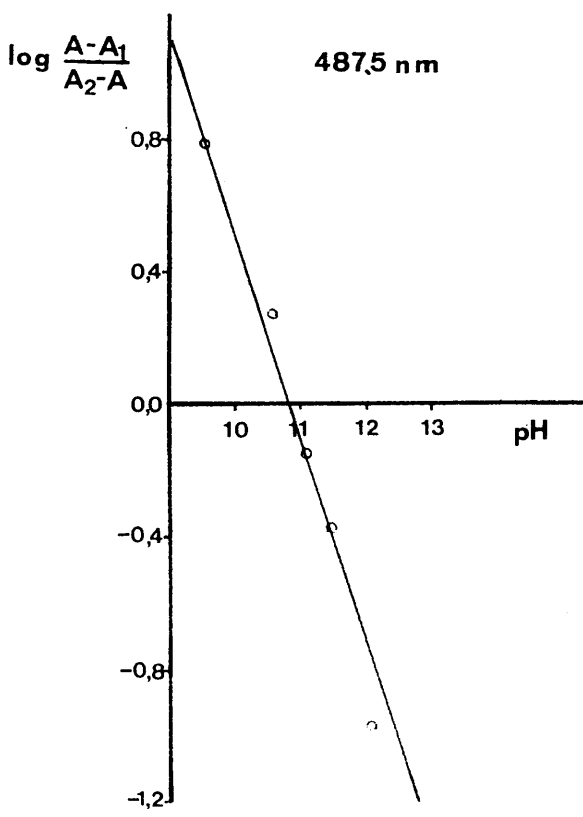
| pH | Absorbancia.10 ³ | | |
|-------|-----------------------------|---------|-------|
| | 475nm | 487'5nm | 500nm |
| 6'58 | 528 | 550 | 510 |
| 7'50 | 520 | 552 | 505 |
| 8'53 | 503 | 525 | 470 |
| 9'54 | 492 | 510 | 455 |
| 10'56 | 442 | 447 | 395 |
| 11'09 | 380 | 375 | 330 |
| 11'49 | 349 | 340 | 309 |
| 12'03 | 288 | 278 | 260 |
| 12'55 | 257 | 249 | 240 |

TABLA Nº 17.

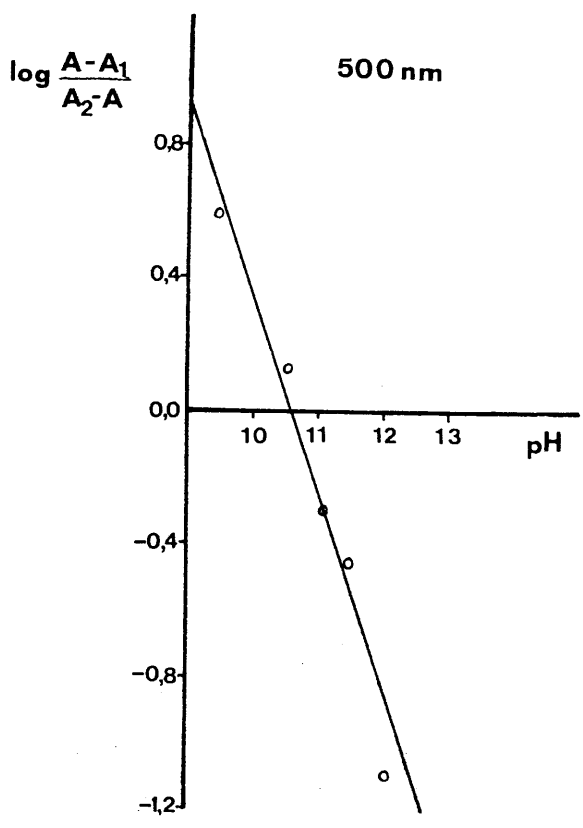
| pH | $\log \frac{A-A_1}{A_2-A}$ | | |
|-------|----------------------------|---------|-------|
| | 475nm | 487'5nm | 500nm |
| 9'54 | 0'81 | 0'79 | 0'59 |
| 10'56 | 0'33 | 0'27 | 0'13 |
| 11'09 | -0'08 | -0'15 | -0'30 |
| 11'49 | -0'29 | -0'37 | -0'46 |
| 12'03 | -0'89 | -0'97 | -1'10 |



GRAFICA Nº 11



GRAFICA Nº 10



| nm | pK ₃ |
|-------|-----------------|
| 475'0 | 10'9 |
| 487'5 | 10'8 |
| 500'0 | 10'6 |

De la observación de los resultados obtenidos, se deduce que espectrofotométricamente sólo obtenemos una constante de acidez. El valor medio, admitiendo un intervalo de confianza del 95% resulta ser :

$$pK_3 = 10'77$$

El valor de esta constante, se aproxima al valor del pK₃ obtenido previamente por potenciometría.

Su elevado valor así como la presumiblemente poca influencia de la disociación de los grupos sulfónicos en el espectro de disociación de la molécula, nos hace pensar que corresponde a la disociación del grupo OH .

5.- Discusión de los resultados.

En la siguiente tabla nº 18 ofrecemos un resumen de los métodos aplicados y los resultados obtenidos. Su observación señala una discreta dispersión de los valores encontrados para las tres constantes.

TABLA Nº 18

| Método | pK ₁ | pK ₂ | pK ₃ |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Directo | — | — | 10'20 |
| Bjerrum | 3'06 | 3'55 | 10'41 |
| Schwarzenbach | 2'79 | 3'66 | — |
| Pease y Williams | — | — | 10'77 |

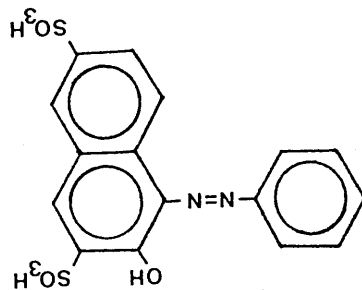
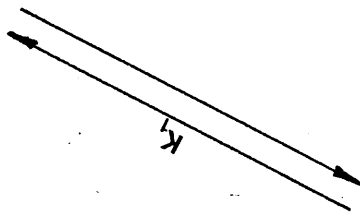
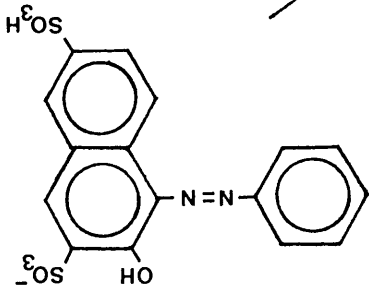
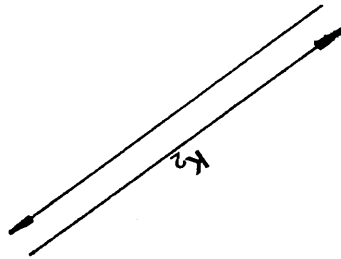
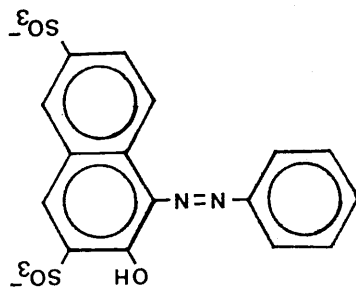
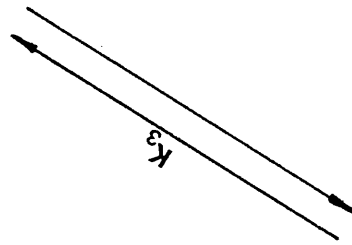
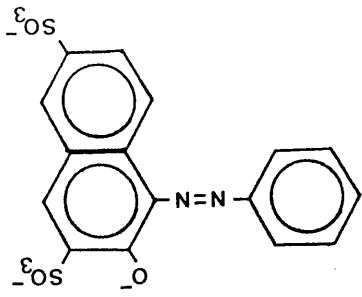
A nuestro parecer teniendo en cuenta el fundamento teórico de los métodos, otorgamos mayor fiabilidad a los suministrados por el de Schwarzenbach. para pK_1 y pK_2 y por el de Bjerrum para pK_3 .

En la bibliografía consultada hemos encontrado dos trabajos en los que aparecen datos experimentales sobre los pK del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (233) (237).

En el trabajo de Khalifa y Barsoum, se atribuye un solo valor de $pK - 3'93$ - para la disociación de los dos grupos sulfónicos, dato que aparte la ambigüedad de no ser atribuido a ningún grupo sulfónico en particular, es a nuestro entender excesivamente alto. Con respecto al pK_3 - atribuido por nosotros al grupo OH - existe una mejor concordancia de los valores. El valor que citan es $10'54$, inferior al encontrado por nosotros **espectrofotométricamente**.

En el trabajo de T. Iijima, en el que se compara el comportamiento polarográfico de varios azo colorantes, unicamente aparece claramente el valor del $pK_3 - 10'80$ - que concuerda totalmente con el encontrado por nosotros **espectrofotométricamente, que fué $10'77$** .

Por tanto, la disociación del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, debe tener lugar en las tres etapas siguientes :



Atribuimos el pK_1 a la disociación del grupo sulfónico en posición 3, debido a la posibilidad de formación de un enlace de hidrógeno con el grupo OH que se encuentra en posición 2.

El pK_2 correspondería, por tanto, al otro grupo sulfónico que está en posición 6 respecto al grupo azo, ya que se trata de un ácido fuerte.

Por último, el pK_3 lo atribuimos a la disociación del OH, en posición 2.

6.- Fracciones iónicas.

Con los valores de las constantes obtenidas potenciométricamente :

$$K_1 = 1.62 \cdot 10^{-3}; K_2 = 2.18 \cdot 10^{-4}; K_3 = 3.89 \cdot 10^{-11}$$

hemos calculado la existencia de las diferentes fracciones iónicas a distintos pH, tabla nº 19, definidas como :

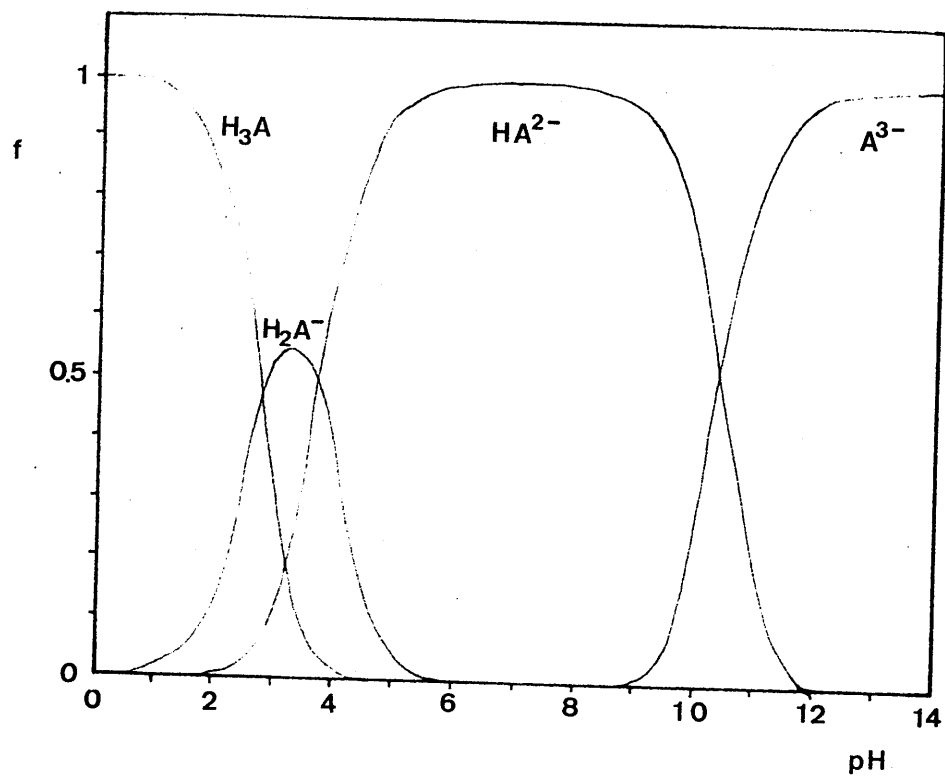
$$f_{H_3A} = \frac{H_3A}{C_a} \quad f_{H_2A^-} = \frac{H_2A^-}{C_a} \quad f_{HA^{2-}} = \frac{HA^{2-}}{C_a}$$

$$f_{A^{3-}} = \frac{A^{3-}}{C_a}$$

En la siguiente gráfica nº 12 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA № 19

| pH | f_{H_3A} | $f_{H_2A^-}$ | f_{HA^-} | f_{A^-} |
|------|------------|--------------|------------|-----------|
| 0'0 | 0'998 | 0'001 | — | — |
| 0'5 | 0'995 | 0'005 | — | — |
| 1'0 | 0'984 | 0'016 | — | — |
| 1'5 | 0'951 | 0'048 | — | — |
| 2'0 | 0'858 | 0'140 | — | — |
| 2'5 | 0'645 | 0'332 | 0'023 | — |
| 3'0 | 0'336 | 0'545 | 0'119 | — |
| 3'5 | 0'103 | 0'531 | 0'364 | — |
| 4'0 | 0'020 | 0'310 | 0'675 | — |
| 5'0 | — | 0'044 | 0'956 | — |
| 6'0 | — | 0'004 | 0'995 | — |
| 7'0 | — | — | 0'999 | — |
| 8'0 | — | — | 0'996 | 0'004 |
| 9'0 | — | — | 0'962 | 0'037 |
| 10'0 | — | — | 0'720 | 0'280 |
| 11'0 | — | — | 0'205 | 0'795 |
| 12'0 | — | — | 0'025 | 0'975 |
| 13'0 | — | — | 0'002 | 0'997 |
| 14'0 | — | — | — | 0'999 |



Gráfica nº 12 .- Distribución de las especies del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico en función del pH

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, possibly a list or a series of entries.

Additional faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or a signature block.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or a date.

**CAPITULO 2.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL 1-FENILAZO-2-
NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO**

CARIBBEAN UNIVERSITY COLLEGE OF THE CARIBBEAN
ST. JOHN'S, BARBUDA

II.-ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL RNa_2 .

El 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico presenta en su curva intensidad-potencial frente al electrodo de gotas de mercurio, una onda bien definida (gráfica nº 13) cuyo potencial de semionda es $E_{1/2} = 186\text{mV}$ a $\text{pH} = 3.12$. Hemos abordado su estudio con objeto de:

- a) Determinar el tipo de proceso que tiene lugar.
- b) Obtener parametros de interés electroanalítico.
- c) Sugerir un posible mecanismo de reducción.

Para ello hemos necesitado hacer uso de diversas técnicas electroanalíticas: Polarografía, voltamperometria de pico, voltamperometria cíclica y culombimetria, las cuales nos han proporcionado informaciones mutuamente complementarias.

2.1.- POLAROGRAFIA.

Disoluciones empleadas.
.....

Disolución de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico. Se preparó por pesada de 0.542 g. del compuesto, después de mantenerlo en una estufa a 110-120°C durante una hora. El producto desecado se disuelve en agua y se enrasa a 1 litro.

Electrolito fondo: disolución tampón-Britton-Robinson (pH 2-12). Para su obtención, se prepararon dos disoluciones: a) 0.04 M HAc; 0.04 M H_3PO_4 ; 0.04 H_3BO_3 y b) 0.2 M NaOH. Para conseguir cada valor de pH se tomaron 100 ml. de la disolución a) y se le añadieron los ml. adecuados de la disolución b), según indica en la tabla nº 20.

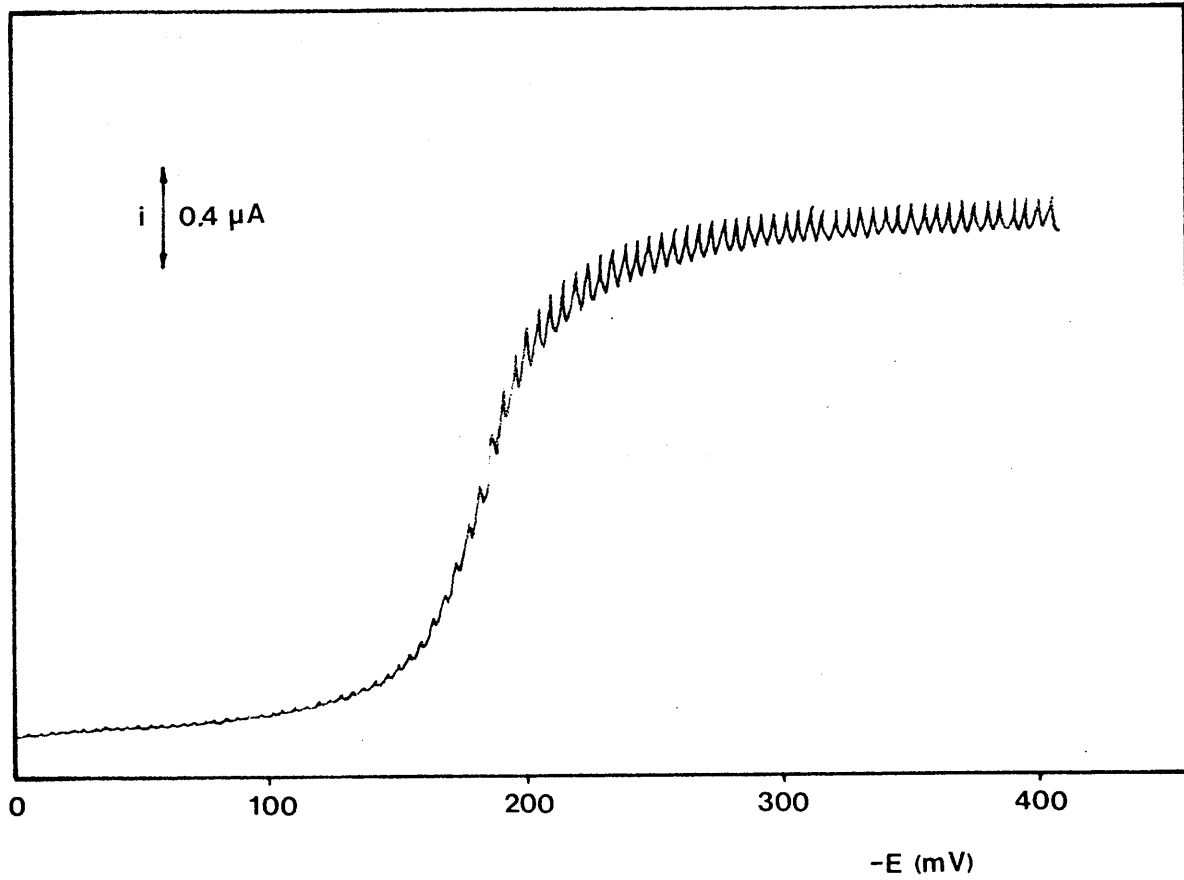
Aparatos utilizados.

- pH-metro digital CRISON modelo Digit 501.
- Electrodo de trabajo: Electrodo de gotas de mercurio.
- Electrodo de referencia: Calomelanos saturado en KCl, AMEL INGOLD modelo 303-NS.
- Electrodo auxiliar: Electrodo de platino AMEL INGOLD modelo Pt-805.
- Termostato Colora.

Polarógrafo AMEL modelo 471, operando a un dumping de 10 y a una altura de la columna de mercurio de 41 cm.

TABLA Nº 20

| NaOH ml | pH (18°C) | NaOH ml | pH (18°C) | NaOH ml | pH (18°C) | NaOH ml | pH (18°C) | NaOH ml | pH (18°C) |
|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
| 0'0 | 1'81 | 20'0 | 3'29 | 40'0 | 5'72 | 60'0 | 7'96 | 80'0 | 10'38 |
| 2'5 | 1'89 | 22'5 | 3'78 | 42'5 | 6'09 | 62'5 | 8'36 | 82'5 | 10'88 |
| 5'0 | 1'98 | 25'0 | 4'10 | 45'0 | 6'37 | 65'0 | 8'69 | 85'0 | 11'20 |
| 7'5 | 2'09 | 27'5 | 4'35 | 47'5 | 6'59 | 67'5 | 8'95 | 87'5 | 11'40 |
| 10'0 | 2'21 | 30'0 | 4'56 | 50'0 | 6'80 | 70'0 | 9'15 | 90'0 | 11'58 |
| 12'5 | 2'36 | 32'5 | 4'78 | 52'5 | 7'00 | 72'5 | 9'37 | 92'5 | 11'70 |
| 15'0 | 2'56 | 35'0 | 5'02 | 55'0 | 7'24 | 75'0 | 9'62 | 95'0 | 11'82 |
| 17'5 | 2'87 | 37'5 | 5'33 | 57'5 | 7'54 | 77'5 | 9'91 | 97'5 | 11'92 |
| | | | | | | | | 100'0 | 11'98 |



Gráfica nº 13 .- Polarograma del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en disolución tampón Britton-Robinson de pH = 3'12 (h Hg = 41 cm)

Calculo de la corriente límite y el potencial de

 semionda.

Se han determinado la corriente límite y el potencial de semionda, mediante la representación de Tomes (238). En realidad, en lugar de hacerlo gráficamente se han obtenido dichos valores mediante un programa, ajustando por mínimos cuadrados los puntos experimentales.

2.1.1.- Calibrado del capilar.

La intensidad límite depende de las características del capilar utilizado -concretamente del flujo del mercurio "m" (mg/seg) y del tiempo de goteo "t" (seg/gota) -siendo por tanto afectada por las variaciones de estos parámetros.

Con objeto de conocer las características del capilar utilizado estudiamos como variaba el flujo y el tiempo de goteo en función de la altura de la columna de mercurio y del potencial aplicado, en el electrolito soporte disolución reguladora Britton-Robinson (CH_3COOH , H_3PO_4 , H_3BO_3 , 0'04M y a pH = 3'12; que posteriormente será utilizada como electrolito soporte.

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 depende viene dado por (238):

$$m = 4'64 \cdot 10^9 \frac{r_c^4}{l_c} \left(h_{\text{Hg}} - \frac{h_{\text{sol}} d_{\text{sol}}}{13'5} - \frac{3'1}{(m t)^{1/3}} \right)$$

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

Se observa que "m" es directamente proporcional a la altura corregida y en cambio "t" es inversamente proporcional a ella.

Hemos establecido la dependencia de "m" y "t" con la altura en la disolución siguiente:

Disolución reguladora Britton-Robinson de pH. 3'12. Se tomaron 30 ml. de la disolución y se llevaron a un volumen final de 50 ml. con agua bidestilada. Se eliminó el oxígeno disuelto en ella haciendo pasar una corriente de nitrógeno N-48.

Se fijó la diferencia de potencial entre el Electrodo Gotero de Mercurio y el Electrodo de Referencia en -100 mV. (Potencial próximo a la base de la onda de la sustancia electroactiva que posteriormente se estudia) y se registró gráficamente la caída de un número de gotas representativo.

Los resultados se expresan en la tabla nº 24

Para el cálculo de los valores de la altura corregida se hizo uso, en cada caso, de la expresión (239):

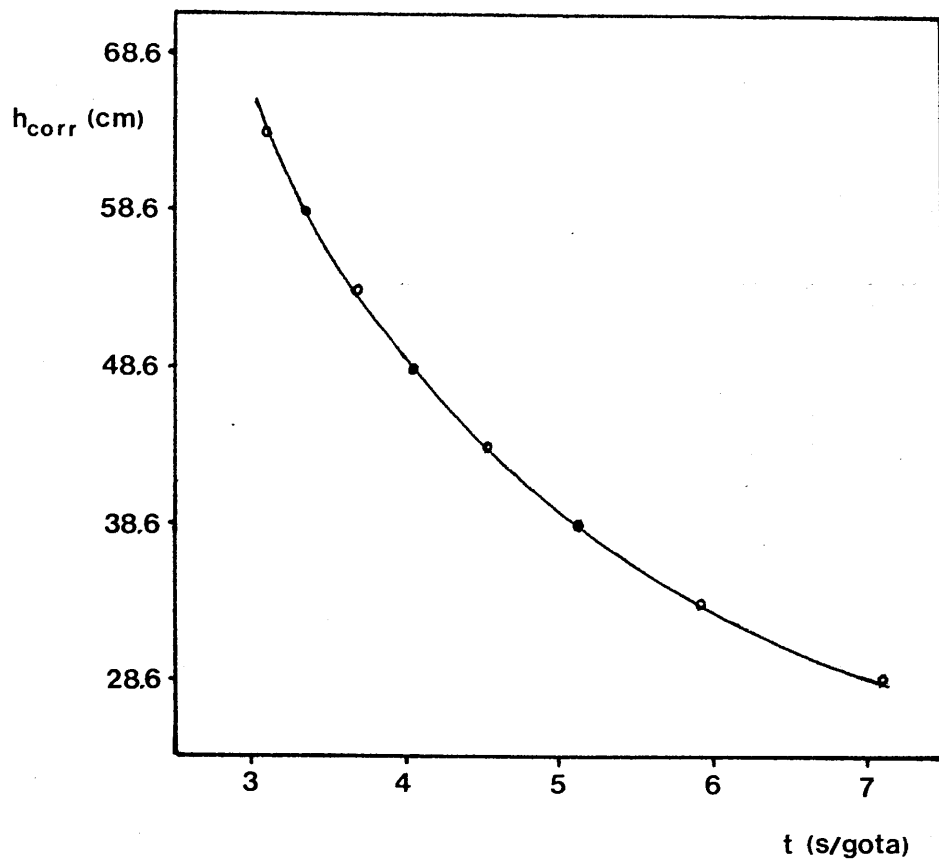
$$h_{\text{corr}} = h_{\text{Hg}} - h_{\text{ret}}$$

Donde:

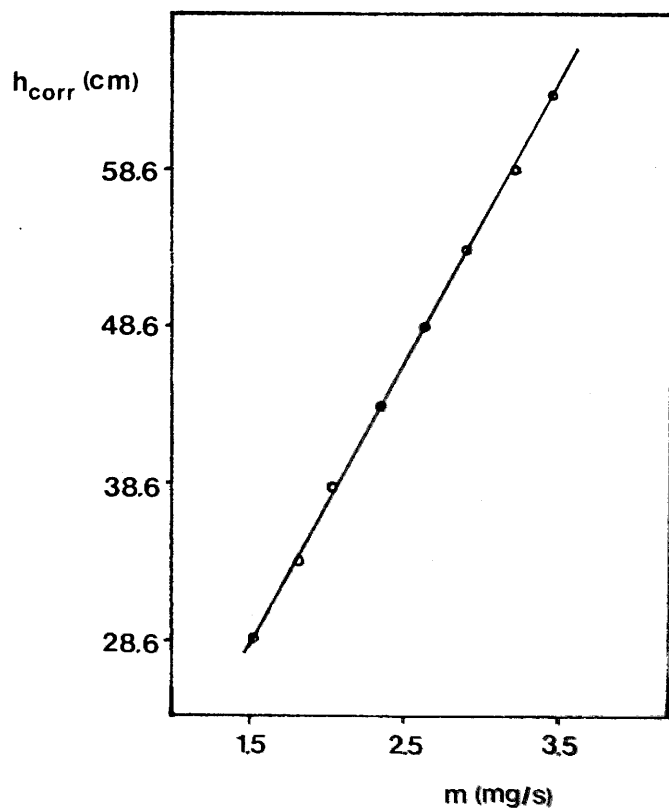
$$h_{\text{ret}} = \frac{3'1}{(m t)^{1/3}}$$

TABLA N^o 21

| h (cm) | masa total (gs) | n ^o gotas | tiempo (seg) | t ($\frac{\text{seg}}{\text{gota}}$) | m ($\frac{\text{mg}}{\text{seg}}$) | h _{ret} (cm) | f _{corr} (cm) |
|-----------|--------------------|----------------------|-----------------|---|---|--------------------------|---------------------------|
| 65 | 1'0104 | 95 | 292'8 | 3'08 | 3'45 | 1'410 | 63'59 |
| 60 | 0'9304 | 87 | 290'4 | 3'34 | 3'20 | 1'407 | 58'59 |
| 55 | 0'8730 | 82 | 30'15 | 3'68 | 2'89 | 1'409 | 53'59 |
| 50 | 0'7995 | 75 | 303'8 | 4'05 | 2'63 | 1'408 | 48'59 |
| 45 | 0'7090 | 67 | 302'2 | 4'51 | 2'34 | 1'413 | 43'59 |
| 40 | 0'6540 | 63 | 322'2 | 5'11 | 2'03 | 1'421 | 38'58 |
| 35 | 0'6095 | 57 | 337'4 | 5'92 | 1'81 | 1'406 | 33'59 |
| 30 | 0'5621 | 52 | 369'4 | 7'10 | 1'52 | 1'403 | 28'60 |
| 25 | 0'7825 | 74 | 580'1 | 7'84 | 1'35 | 1'412 | 23'59 |



GRAFICA № 14



GRAFICA № 15

Los datos obtenidos se encuentran reunidos en la tabla nº 21, y representados en las gráficas nº14, y nº15.

Dependencia con el potencial.

.....

Lipman (240), que fue el primer investigador que midió e interpretó la relación existente entre la tensión superficial del mercurio y la diferencia de potencial existente en la interfase mercurio-disolución, demostró que la tensión superficial del mercurio polarizado catódicamente crece primero y después decrece, para incrementos negativos del potencial según una función de tipo parabólico.

La tensión superficial total está sometida a dos efectos:

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

2.- Una contribución electrónica superficial debido a que el mercurio tiene mayor tendencia a adsorber los aniones que los cationes. Esto determina que aún cuando el potencial del electrodo sea 0 aparezca una densidad superficial de carga positiva. Como consecuencia de esto aparecen unas fuerzas repulsivas que se oponen a las fuerzas de cohesión por lo que la tensión superficial disminuye.

Si al electrodo le vamos imponiendo un potencial negativo, vamos neutralizando el exceso de carga positiva, con lo que la tensión superficial irá aumentando. Si seguimos aumentando el potencial negativo del electrodo llegará un momento en que se habrá neutralizado totalmente la densidad superficial de cargas positivas, por lo que la tensión superficial será máxima. A ese valor del potencial de electrodo se le denomina Máximo Electrocapilar. Su valor depende de las especies en disolución y suele estar comprendido entre -0'4 y -0'6 V.

Si se sigue aumentando el potencial negativo del electrodo la densidad superficial de carga neta es negativa, las fuerzas repulsivas comienzan nuevamente a aumentar y por tanto disminuirá la tensión superficial.

La tensión superficial (σ) del mercurio está directamente relacionada con el tiempo de goteo (t) según la siguiente función (238):

$$t = \frac{2 r_0 \sigma}{mg}$$

r_0 = radio máximo de la gota de mercurio.

Cualquier magnitud que afecte a la tensión superficial, afectará evidentemente al tiempo de goteo, por lo cual ésta será la magnitud elegida para el estudio de la dependencia con la variación del potencial.

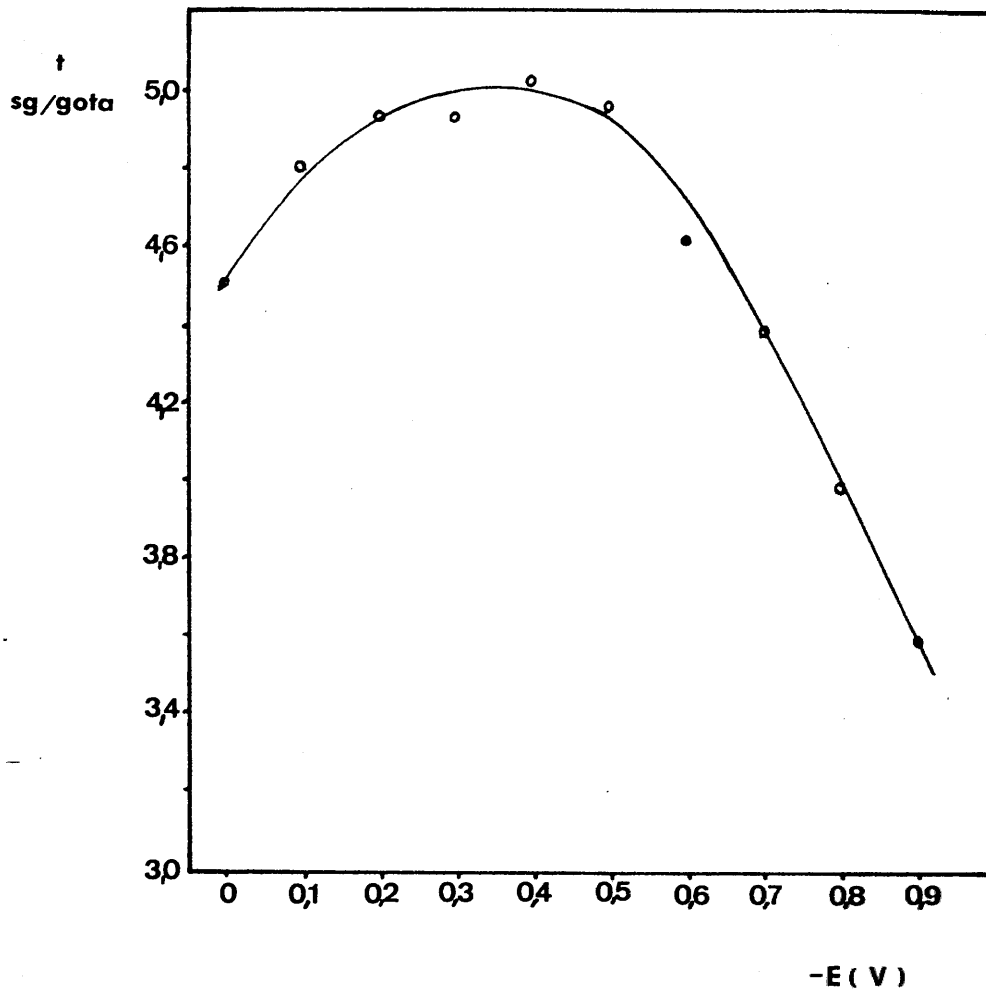
Hemos establecido la dependencia del tiempo de goteo con el potencial usando las mismas disoluciones empleadas anteriormente, fijando la altura (41 cm), dejando caer un número representativo de gotas de mercurio, midiendo el tiempo, a potencial fijo y creciente de 0 a -0'9 V.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla nº 22 y gráfica nº 16.

TABLA Nº 22

| -E (vol) | m total (gs) | nº gotas | tiempo (seg) | t (seg/gota) |
|-------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|
| 0'0 | 0'5659 | 54 | 243'0 | 4'50 |
| 0'1 | 0'5259 | 52 | 252'0 | 4'84 |
| 0'2 | 0'5720 | 53 | 261'5 | 4'93 |
| 0'3 | 0'5310 | 49 | 241'8 | 4'93 |
| 0'4 | 0'5340 | 48 | 241'0 | 5'02 |
| 0'5 | 0'5608 | 51 | 253'3 | 4'96 |
| 0'6 | 0'5613 | 55 | 253'8 | 4'61 |
| 0'7 | 0'6164 | 62 | 271'9 | 4'38 |
| 0'8 | 0'5836 | 66 | 262'8 | 3'98 |
| 0'9 | 0'5955 | 75 | 269'9 | 3'59 |

En la representación de t (seg/gota) frente a $-E$ (voltios), gráfica nº 16, podemos observar que tanto su forma como la posición del Máximo Electrocapilar ($-0'4$ V.) son concordantes con la forma y posiciones teóricas.



GRAFICA Nº 16

2.1.2.- Influencia del pH sobre el potencial de semionda.-

Se ha estudiado el comportamiento del sistema a distintos valores de pH, utilizando como electrolito soporte la disolución reguladora Britton - Robinson (HCH_3COO , H_3PO_4 , H_3BO_3 , 0'04M, solución A y NaOH 0'2M solución B).

Para realizarlo experimentalmente preparamos una serie de disoluciones que, en un volumen final de 50ml; contenían 10ml. de disolución $1'0 \cdot 10^{-3}$ M. de reactivo (RNa_2) y 30ml. de disolución reguladora Britton - Robinson de diferentes pH. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto pasamos una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y a continuación efectuamos los correspondientes polarogramas.

De los polarogramas conseguidos (gráficas A-5 a A-28 del Apéndice) se obtienen gráficamente los valores del potencial de semionda que se reúnen en la tabla nº 23.

Se ha trabajado en el intervalo de pH comprendido entre $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 12$.

En la representación del potencial de semionda en función del pH, gráfica nº 17, se observa que existen dos zonas bien diferenciadas:

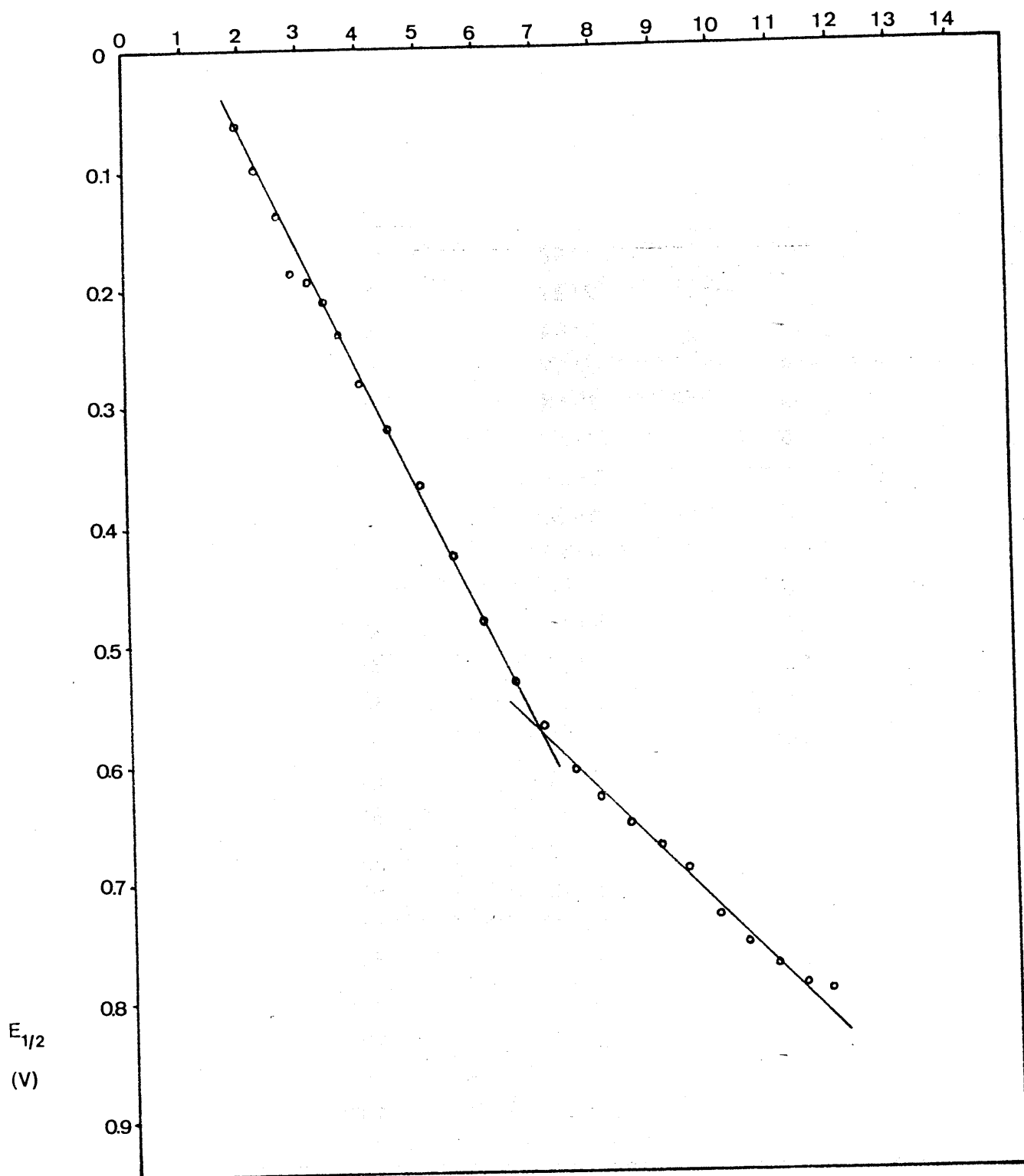
- Entre $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 7$ existe una dependencia lineal entre ambas magnitudes, cuya pendiente obtenida por mínimos cuadrados ($r^2 = 0'999$) es $-0'10$.

- Entre $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 12$, también existen una dependencia lineal entre dichas magnitudes y el valor de la pendiente calculada por mínimos cuadrados ($r^2 = 0'999$) es $-0'05$.

TABLA Nº 23

| Polarograma | pH | $-E_{1/2}$ |
|-------------|-------|------------|
| 1 | 1'98 | 64 |
| 2 | 2'27 | 100 |
| 3 | 2'64 | 140 |
| 4 | 2'87 | 188 |
| 5 | 3'13 | 194 |
| 6 | 3'41 | 211 |
| 7 | 3'68 | 240 |
| 8 | 4'00 | 281 |
| 9 | 4'49 | 320 |
| 10 | 5'00 | 367 |
| 11 | 5'52 | 429 |
| 12 | 6'03 | 482 |
| 13 | 6'54 | 532 |
| 14 | 7'03 | 572 |
| 15 | 7'54 | 608 |
| 16 | 7'99 | 632 |
| 17 | 8'47 | 654 |
| 18 | 8'96 | 672 |
| 19 | 9'45 | 692 |
| 20 | 9'94 | 732 |
| 21 | 10'42 | 754 |
| 22 | 10'92 | 772 |
| 23 | 11'42 | 790 |
| 24 | 11'82 | 795 |

Los valores de los potenciales de semionda vienen expresados en mV.



GRAFICA Nº 17

Teniendo en cuenta los valores de la pendiente en representación del potencial de semionda frente al pH, - gráfica nº 17 , se puede determinar el número de protones (p) que el reactivo capta en su proceso de reducción(238).

$$p = \frac{\frac{d(-E_{1/2})}{d \text{ pH}}}{\frac{0.05915}{n\alpha}}$$

Efectuando el cálculo, resulta que para valores de pH inferiores a 7 y superiores a 2, el reactivo capta 2 protones, mientras que para valores comprendidos entre 7 y 12 el reactivo capta un solo protón.

2.1.3.- Influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad límite.

Con objeto de determinar la influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad límite (i_d) y de esta forma determinar el tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo, se procedió de la siguiente manera:

Se realizaron dos experiencias, una a pH ácido y otra a pH básico, para lo cual se tomaron, en un matraz aforado de 50 ml; 10 ml. de disolución de reactivo $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. se le añadieron 30 ml. de la disolución reguladora adecuada (pH 3.12 o bien pH = 8.51) y se enrasó con agua bidestilada. La misma disolución reguladora fué utilizada como electrolito soporte. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto pasamos una vez más, una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y a continuación se le hicieron sucesivos polarogramas, (Gráficas A-29 a A-45 del Apéndice) a las diferentes alturas de la columna de ----

mercurio que se muestran en las tablas nº 24 y nº 25 .

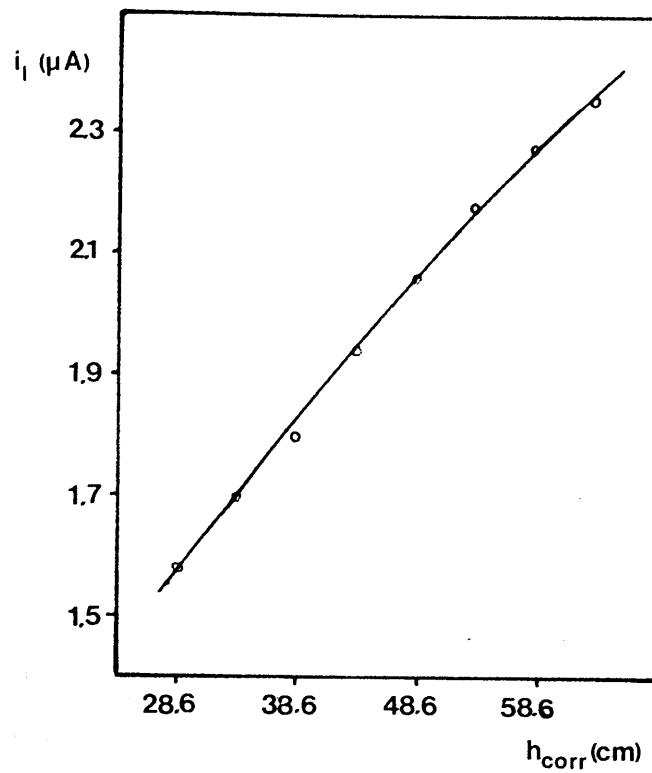
El pH medido antes y después de la experiencia resultó ser 3'19 y 8'51 respectivamente.

TABLA Nº24

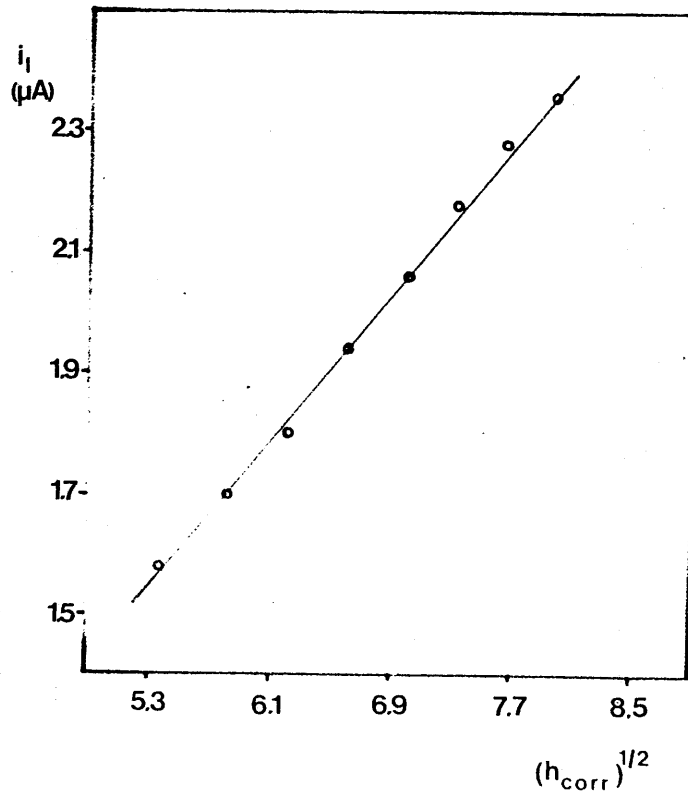
| h | h_{corr} | $(h_{\text{corr}})^{1/2}$ | i_d (μA) | $-E_{1/2}$ (mV) |
|----|-------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| 65 | 63'59 | 7'97 | 2'36 | 197 |
| 60 | 58'59 | 7'65 | 2'28 | 197 |
| 55 | 53'59 | 7'32 | 2'18 | 198 |
| 50 | 48'59 | 6'97 | 2'06 | 198 |
| 45 | 43'59 | 6'60 | 1'94 | 198 |
| 40 | 38'58 | 6'21 | 1'80 | 202 |
| 35 | 33'59 | 5'79 | 1'70 | 202 |
| 30 | 28'60 | 5'35 | 1'58 | 203 |

Al representar i_d frente a h_{corr} , (gráfica nº 18), aparece como resultado una curva de caracter parabólico.

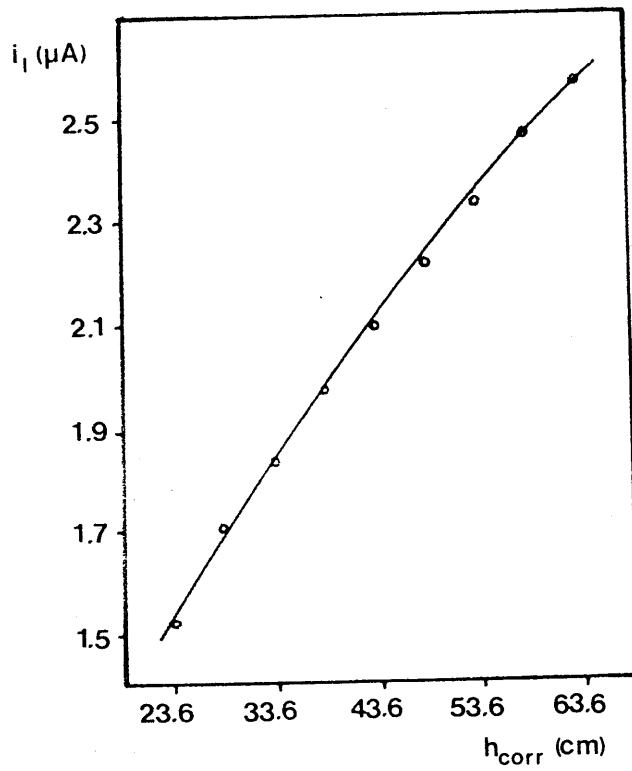
Representando i_d frente a $(h_{\text{corr}})^{1/2}$ obtenemos una recta, que ajustada por Mínimos Cuadrados tiene un valor de $r^2 = 0'999$, gráfica nº 19 .



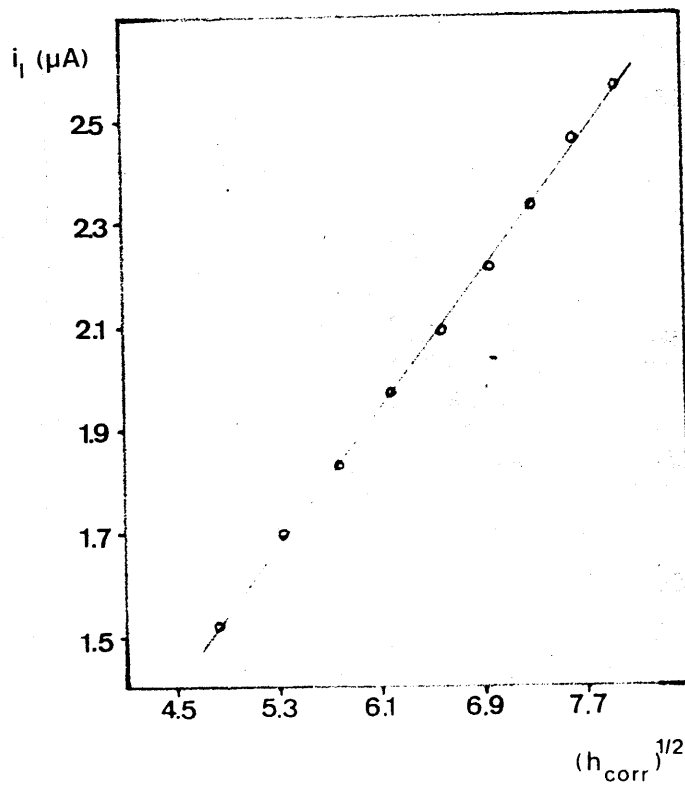
GRAFICA Nº 18



GRAFICA Nº 19



GRAFICA Nº 20



GRAFICA Nº 21

TABLA Nº 25

| h (cm) | h_{corr} (cm) | $(h_{\text{corr}})^{1/2}$ | i_d (μA) | $-E_{1/2}$ (mV) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| 65 | 63'59 | 7'97 | 2'56 | 636 |
| 60 | 58'59 | 7'65 | 2'46 | 636 |
| 55 | 53'59 | 7'32 | 2'33 | 636 |
| 50 | 48'59 | 6'97 | 2'21 | 636 |
| 45 | 43'59 | 6'60 | 2'09 | 636 |
| 40 | 38'58 | 6'21 | 1'97 | 636 |
| 35 | 33'59 | 5'79 | 1'83 | 634 |
| 30 | 28'60 | 5'35 | 1'70 | 635 |
| 25 | 23'59 | 4'85 | 1'52 | 636 |

Se ha representado i_d frente a h_{corr} , gráfica nº 20, obteniéndose una curva de caracter parabólico.

En la representación de i_d frente a $(h_{\text{corr}})^{1/2}$ obtenemos una recta, que ajustada por mínimos cuadrados tiene un valor de $r^2 = 0'999$, gráfica nº 21.

De las representaciones realizadas, gráficas nº 18, nº 19, nº 20, y nº 21, y siguiendo los criterios diagnósticos adoptados por Zuman (21) se llega a la conclusión de que el proceso electroquímico está controlado por la difusión del reactivo desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo gotero de mercurio, a cualquier valor del pH.

2.1.4.- Influencia de la temperatura sobre la intensidad límite.-

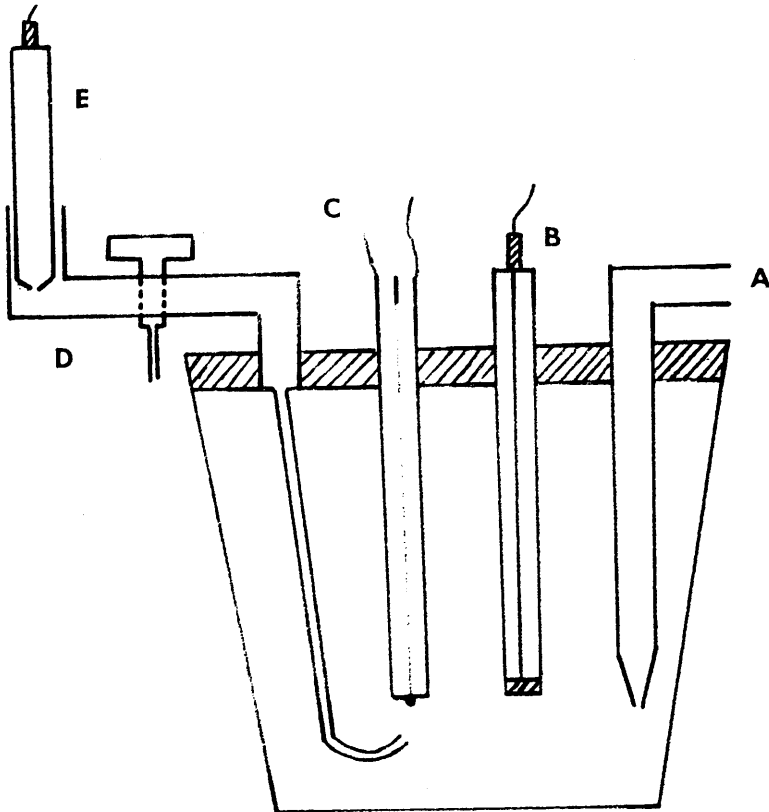
Es sabido que el potencial del Electrodo de Calomelanos Saturado varía con la temperatura, por lo que es necesario que este electrodo se mantenga a una temperatura constante. Para ello se utiliza un montaje como el de la figura - - - - - donde el electrodo de Calomelanos Saturado se halla en el exterior de la célula electrolítica, evitando su calentamiento, y unido a ella mediante el Capilar de Luggin. Esta disposición experimental solo es utilizable en circuitos con tres electrodos, ya que la intensidad que pasa por el electrodo de referencia es 0 y la caída óhmica que se origina es así mismo 0, aún cuando la resistencia sea mayor entre el electrodo indicador y el de referencia. Tiene además, el uso del Capilar de Luggin, la ventaja de que mide el potencial en las inmediaciones del electrodo de trabajo, no viéndose alterado su valor por la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Modo operatorio.-

.....

Con objeto de determinar dicha dependencia, se preparó la siguiente experiencia: En un matraz de 50 ml. se introdujeron 10 ml. de reactivo (RNa_2) $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y 30 ml. de disolución reguladora apropiada ($\text{pH} = 3.12$ o $\text{pH} = 8.51$), que actúa asimismo de electrolito soporte. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto pasamos una corriente de nitrógeno N-48 durante tiempo suficiente, y a continuación se efectuaron los correspondientes polarogramas (gráficas A-46 a 4-60 del Apéndice) a temperaturas crecientes desde 20 a 55°C. Los valores obtenidos se expresan en la tabla nº 26.

FIGURA 1



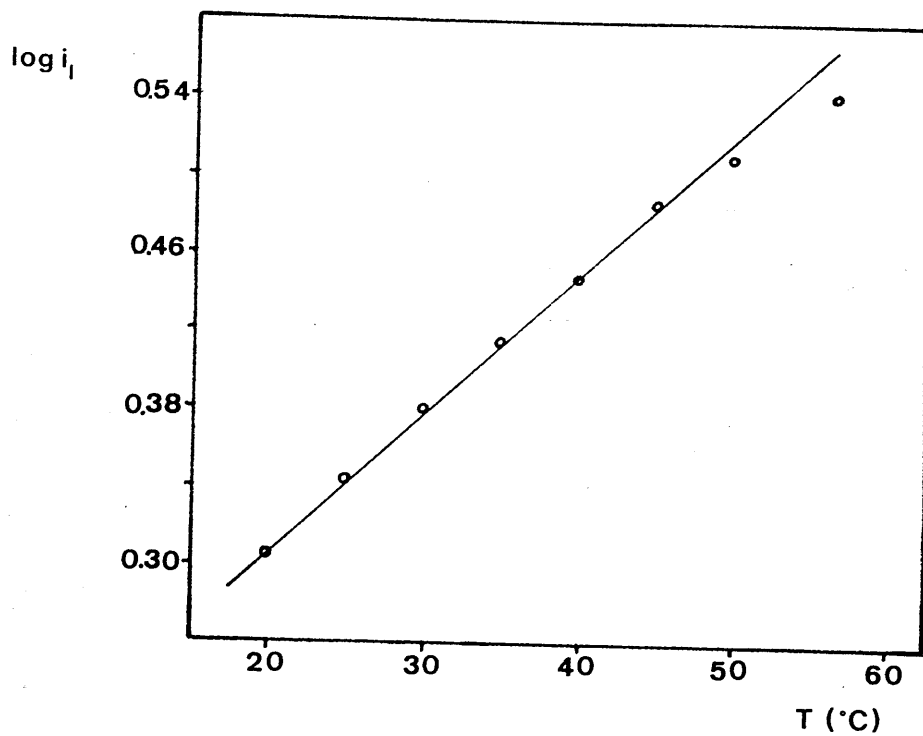
- A.- Paso de nitrógeno.
- B.- Electrodo auxiliar de Platino.
- C.- Electrodo de gotas de Mercurio.
- D.- Capilar de Luggin.
- E.- Electrodo de referencia (Calomelanos saturado).

TABLA No 26

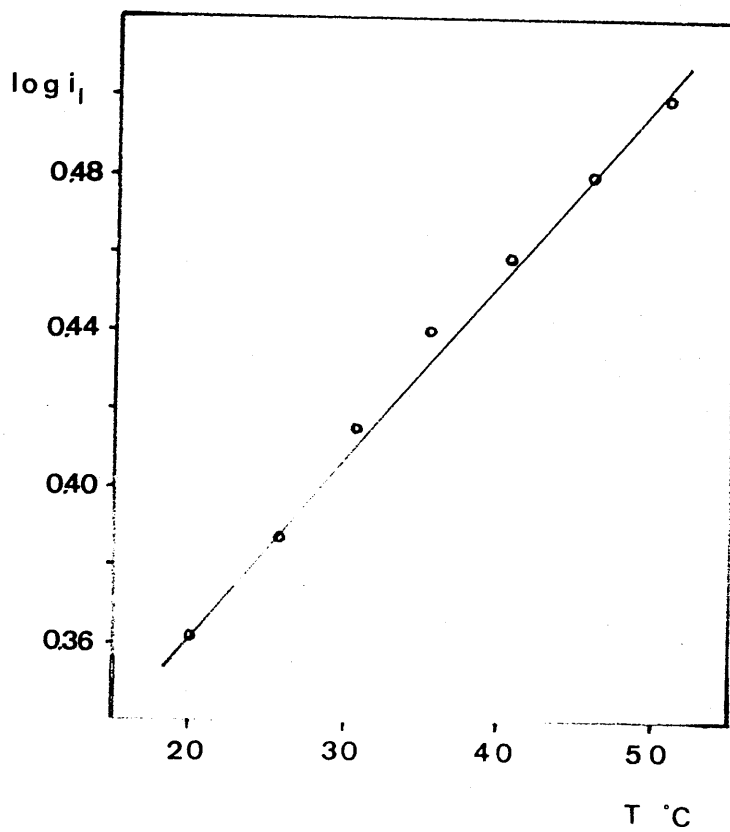
| Polarograma | Ta (°C) | i _d (μA) | log i _d |
|-------------|---------|---------------------|--------------------|
| 1 | 19'7 | 2'02 | 0'305 |
| 2 | 24'7 | 2'21 | 0'344 |
| 3 | 29'7 | 2'40 | 0'380 |
| 4 | 34'8 | 2'60 | 0'415 |
| 5 | 39'6 | 2'80 | 0'447 |
| 6 | 44'8 | 3'06 | 0'486 |
| 7 | 49'8 | 3'24 | 0'510 |
| 8 | 56'5 | 3'48 | 0'541 |

Representando $\log i_d$ frente a la T_a , se obtiene una recta, gráfica nº 22, que ajustada por Mínimos cuadrados ($r^2 = 0'99$), nos dá un valor para la pendiente de -- 0'00652.

El valor obtenido para la pendiente (0'00652) - coincide con el deducido teóricamente (242) para un proceso controlado por DIFUSION, sugiriéndonos, por tanto, que la naturaleza del proceso en estudio es de este tipo.



GRAFICA № 22



GRAFICA № 23

TABLA Nº 27

| Polarograma | Ta (°C) | i _D (µA) | log i _D |
|-------------|---------|---------------------|--------------------|
| 1 | 20'0 | 2'30 | 0'362 |
| 2 | 25'8 | 2'44 | 0'387 |
| 3 | 30'6 | 2'60 | 0'415 |
| 4 | 35'4 | 2'76 | 0'441 |
| 5 | 40'5 | 2'88 | 0'459 |
| 6 | 45'8 | 3'02 | 0'480 |
| 7 | 50'7 | 3'16 | 0'499 |

En la representación de log i_D frente a la Ta, se obtiene una recta, gráfica nº 23, cuyo valor de la pendiente, obtenida por mínimos cuadrados (r² = 0'99) es - 0'0045 que coincide con el deducido teóricamente (242) para un proceso controlado por difusión, con lo que se confirma de nuevo el carácter difusivo de la onda a pH = 8'51.

Representación de Tomés. (239)

A partir de los polarogramas realizados, se puede determinar la corriente de difusión y los potenciales de semionda, mediante la representación de Tomés en la que la E de la ecuación:

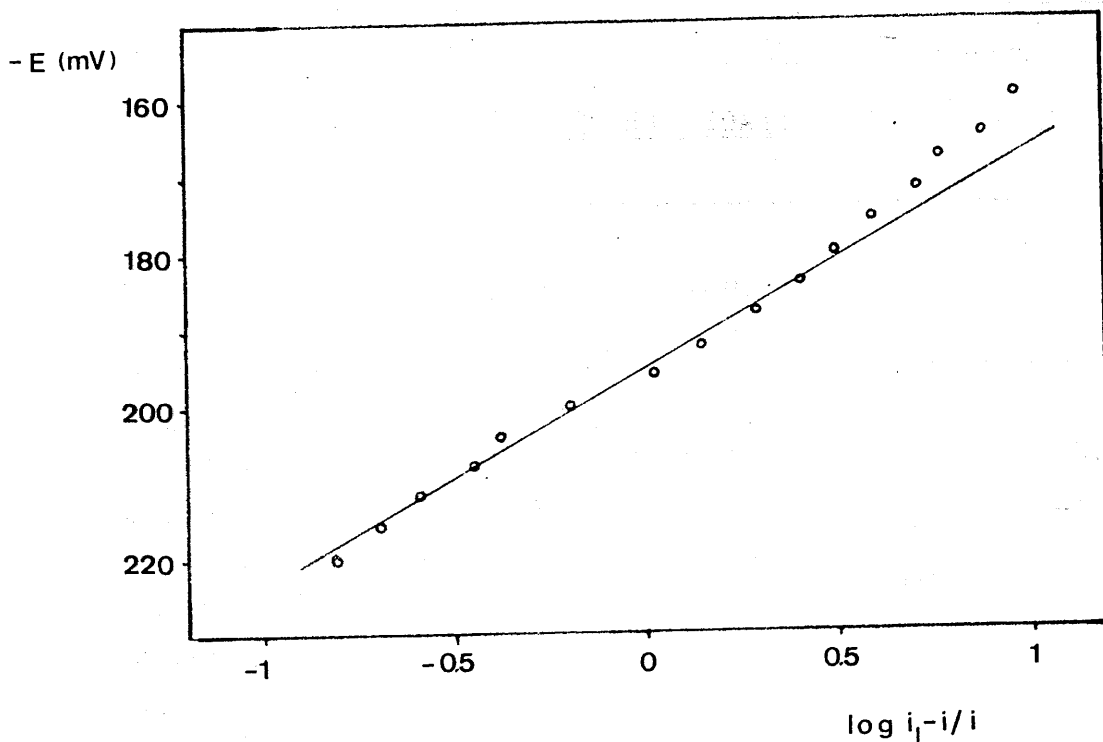
$$E = E_{1/2} - \frac{0'059}{n} \log \frac{i}{i_D - i}$$

se representa gráficamente en función de $\log \frac{i}{i_d - i}$.

En la tabla nº 28, se muestran los valores obtenidos para un polarograma del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico a un pH de 3'12 y a una altura de mercurio de 41 cm. En la gráfica nº 24 se representa E en función de $\log \frac{i}{i_d - i}$.

TABLA Nº 28

| $-E$ (mV) | i (μA) | $\frac{i}{i_d - i}$ | $\log \frac{i}{i_d - i}$ |
|-----------|-----------------|---------------------|--------------------------|
| 160 | 0'2 | 0'106 | - 0'973 |
| 164 | 0'24 | 0'130 | - 0'884 |
| 168 | 0'30 | 0'168 | - 0'774 |
| 172 | 0'34 | 0'195 | - 0'708 |
| 176 | 0'42 | 0'253 | - 0'596 |
| 180 | 0'50 | 0'316 | - 0'499 |
| 184 | 0'59 | 0'397 | - 0'401 |
| 188 | 0'71 | 0'518 | - 0'285 |
| 192 | 0'87 | 0'719 | - 0'143 |
| 196 | 1'01 | 0'943 | - 0'025 |
| 200 | 1'28 | 1'600 | 0'204 |
| 204 | 1'34 | 1'818 | 0'259 |
| 208 | 1'54 | 2'857 | 0'455 |
| 212 | 1'66 | 4'000 | 0'602 |
| 216 | 1'73 | 5'000 | 0'699 |
| 220 | 1'80 | 6'666 | 0'824 |



GRAFICA Nº 24

De la observación de la anterior gráfica - puede deducirse el buen cumplimiento de la ecuación deducida para procesos controlados por la etapa de difusión, lo cual es una clara demostración de la rapidez de la etapa de transferencia electródica.

2.1.5.- Influencia de la concentración de reactivo.

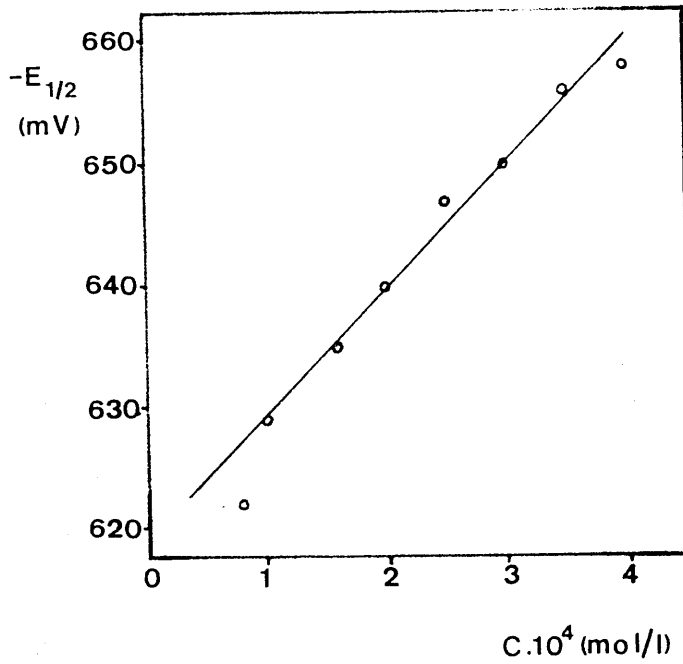
La dependencia de la intensidad límite y del potencial de semionda se ha establecido en el rango de concentraciones de $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$. y $4 \cdot 10^{-4}$; para lo cual se prepararon una serie de matraces de 50 ml. en los que se introdujeron volúmenes crecientes (de 4 ml. a 20 ml.) de reactivo (RNa_2) $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$. 30 ml. de la disolución reguladora apropiada ($\text{pH} = 3 \cdot 12$ o bien $\text{pH} = 8 \cdot 51$) que actuaba además como electrolito soporte y agua bidestilada hasta el ensayo. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto pasamos una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y a continuación se efectuaron los correspondientes polarogramas. (Gráficas A-61 a A-75 del Apéndice).

Una vez obtenidos éstos, para los dos valores de pH, calculamos la intensidad límite y el potencial de semionda para cada uno de los polarogramas, tabla nº 29 y se hicieron las consiguientes representaciones, gráfica nº 25, nº 26, nº 27 y nº 28

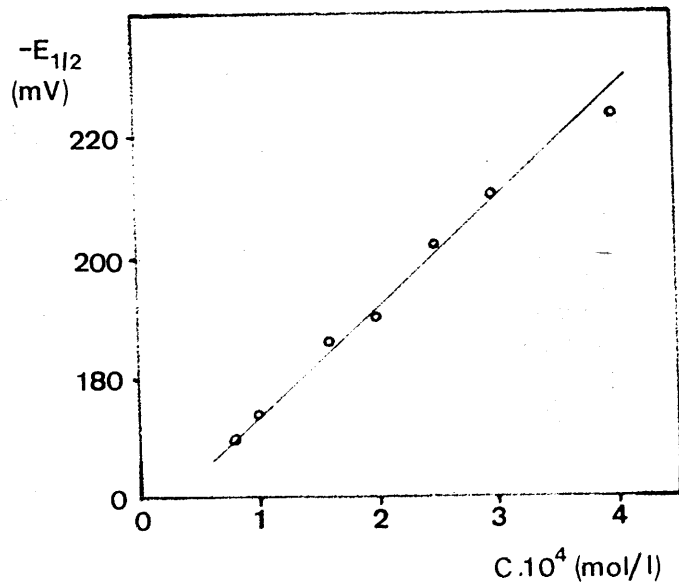
TABLA Nº 29

| C (mol/l) | pH = 3'12 | | pH = 8'51 | |
|---------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | $i_d (\mu \text{A})$ | $-E_{1/2} (\text{mV})$ | $i_d (\mu \text{A})$ | $-E_{1/2} (\text{mV})$ |
| $8 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ | 1'00 | 170 | 0'89 | 622 |
| $1 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | 1'26 | 174 | 1'09 | 629 |
| $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ | 1'76 | 186 | 1'72 | 635 |
| $2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | 2'20 | 190 | 2'29 | 640 |
| $2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ | 2'58 | 202 | 2'70 | 647 |
| $3 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | 3'04 | 210 | 3'21 | 650 |
| $3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ | — | — | 3'78 | 656 |
| $4 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ | 4'38 | 223 | 4'24 | 658 |

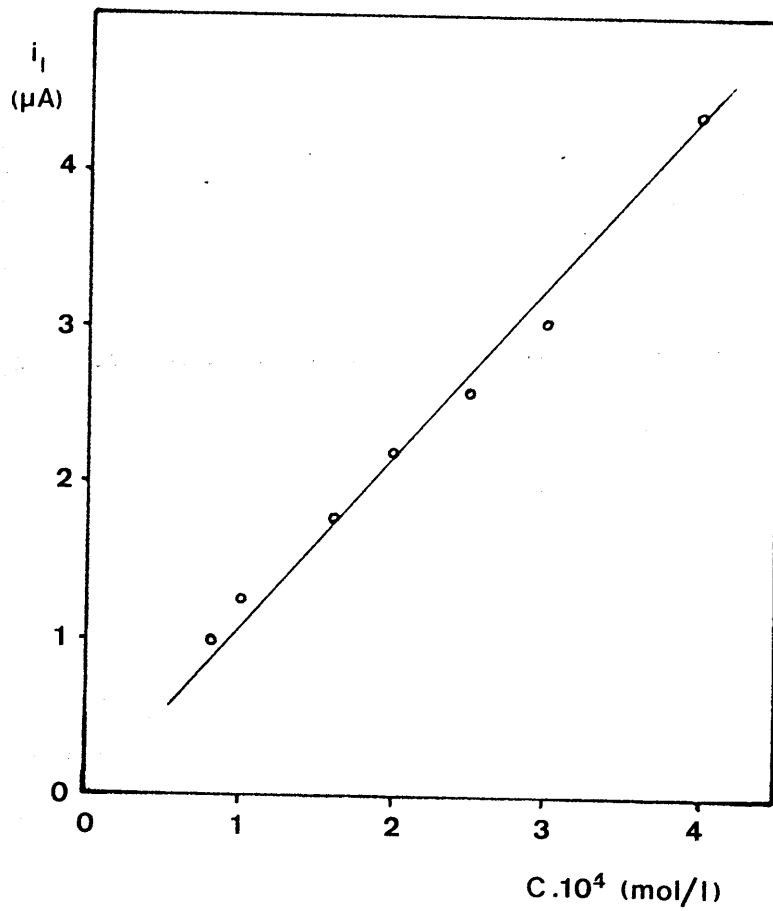
En la representación de $-E_{1/2}$ frente a la C., gráficas nº 25 y nº 26, vemos que existe una dependencia lineal de $-E_{1/2}$ con la variación de la concentración. Esta dependencia puede justificarse por la existencia de adsorción de algunos de los intermedios (241)(243)(244).



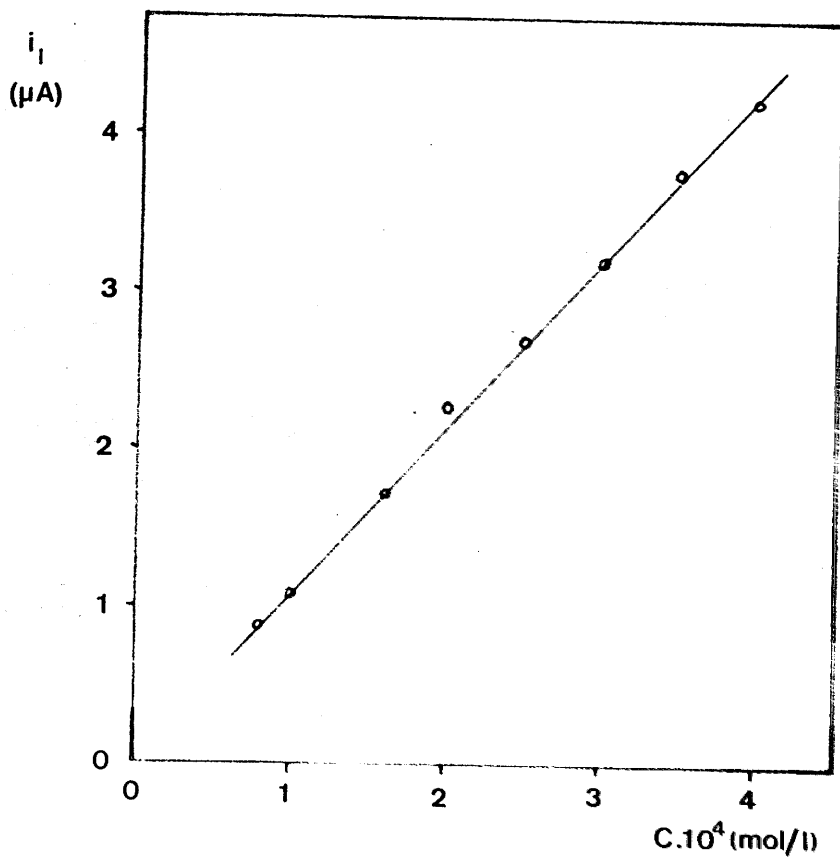
GRAFICA Nº 25



GRAFICA Nº 26



GRAFICA Nº 27



GRAFICA Nº 28

Representando i_d frente a C , (gráfica nº 27 y nº 28) obtenemos dos líneas rectas, que ajustadas por - mínimos cuadrados nos dan unos valores de r^2 de 0'99 y de 0'999 y unos valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de 10137'4 $\mu\text{A}/\text{mol}$, 0'15 μA , 1054'6 $\mu\text{A}/\text{mol}$, y 0'0 - 65 μA , respectivamente.

Estos datos confirman de nuevo la naturaleza - difusiva de la onda a cualquier valor del pH (244).

Cálculo de la constante de la intensidad de di-
fusión y del coeficiente de difusión.

De la ecuación de Ilkovic se puede calcular la llamada constante de la intensidad de difusión "I" y el - coeficiente de difusión "D".

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

reagrupando:

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

Dada la naturaleza difusiva de la onda, vamos a intentar hallar los parámetros anteriormente citados.

En nuestras condiciones operatorias:

$$n=2$$

$$m = 2'2 \text{ mg/seg}$$

$$m^{2/3} = 1'69(\text{mg/seg})^{2/3}$$

$$t = 4'75 \text{ seg/gota.}$$

$$t^{1/6} = 1'296(\text{seg/gota})^{1/6}$$

$$h_{\text{corr}} = 41'002 \text{ cm.}$$

$$i_d/C = 10'137 \text{ } \mu\text{A/milimol a pH} = 3'12$$

$$i_d/C = 10'542 \text{ } \mu\text{A/milimol a pH} = 8'51$$

Ambos valores, han sido deducidos de la pendiente de las representaciones de i_d frente a C., gráficas nº 27 y nº 28 .

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} I = 4'628 \\ D = 1'45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \right\} \text{ A pH} = 3'12$$

$$\left. \begin{array}{l} I = 4'81 \\ D = 1'57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \right\} \text{ A pH} = 8'51$$

Los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud que los reseñados por T. Iijima (237) y T.M. Florence (243) para compuestos similares.

2.1.6.- Cálculo del coeficiente de Transferencia Electrónica.

De la representación de $\log i$ frente al potencial (E) (sobrepotencial), gráfica nº 29, podemos observar que existe un tramo lineal que cumple la ley de Tafel (1) (245).

$$(1).- E = E_{\text{eq}} + \frac{R T}{n F} \ln i$$

En este intervalo de sobrepotenciales la cinética del proceso global no está influenciada por la etapa de difusión, pudiéndose por tanto estudiar las etapas de transferencia electrónica.

De la pendiente de esta recta podemos calcular el coeficiente de Transferencia Electrónica, que no debe confundirse con el factor de simetría ya que incluye parámetros del mecanismo de reacción.

Modo operatorio

Con tal objeto, preparamos 4 matraces de 50 ml. en los que introdujimos volúmenes crecientes de reactivo (de 4 ml. a 12'5 ml.) $1 \cdot 10^{-3} M.$, 30 ml. de disolución reguladora de pH = 3'12, que actuaba como electrolito soporte y agua bidestilada hasta el enrase.

Para eliminar el oxígeno desuelto se pasó una corriente de nitrógeno N-48, por tiempo suficiente y a continuación se realizaron los correspondientes polarogramas. (Gráficas A-76 a A-79 del Apéndice).

En las tablas nos. 30 a 33, se recogen los valores $i-E$ relativos a dichos polarogramas, así como los logaritmos decimal y neperiano de i .

En la gráfica nº 29, tenemos la representación de $\log i$ frente al potencial (E).

TABLA N^o 30CONCENTRACION DE REACTIVO $8 \cdot 10^{-5}$ M

| $-E$ (mV) | i (μ A) | $-\log i$ | $-\ln i$ |
|-----------|----------------|-----------|----------|
| 90 | 0'008 | 2'097 | 4'828 |
| 94 | 0'012 | 1'921 | 4'423 |
| 98 | 0'016 | 1'796 | 4'135 |
| 102 | 0'024 | 1'620 | 2'730 |
| 106 | 0'032 | 1'495 | 3'442 |
| 110 | 0'040 | 1'398 | 3'220 |
| 114 | 0'048 | 1'320 | 3'026 |
| 118 | 0'060 | 1'222 | 2'813 |
| 122 | 0'072 | 1'142 | 2'631 |
| 126 | 0'088 | 1'055 | 2'430 |
| 130 | 0'108 | 0'966 | 2'225 |
| 134 | 0'136 | 0'866 | 1'995 |
| 138 | 0'156 | 0'807 | 1'858 |
| 142 | 0'186 | 0'730 | 1'682 |
| 146 | 0'224 | 0'650 | 1'500 |
| 150 | 0'264 | 0'578 | 1'332 |
| 154 | 0'304 | 0'517 | 1'191 |
| 158 | 0'360 | 0'444 | 1'022 |
| 162 | 0'400 | 0'398 | 0'916 |
| 166 | 0'440 | 0'356 | 0'821 |
| 170 | 0'508 | 0'294 | 0'677 |

TABLA Nº 31

CONCENTRACION DE REACTIVO $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{M}$

| $-E(\text{mV})$ | $i(\mu \text{A})$ | $-\log i$ | $-\ln i$ |
|-----------------|-------------------|-----------|----------|
| 90 | 0'010 | 2'000 | 4'605 |
| 94 | 0'014 | 1'854 | 4'268 |
| 98 | 0'017 | 1'774 | 4'086 |
| 102 | 0'020 | 1'700 | 3'912 |
| 106 | 0'024 | 1'620 | 3'730 |
| 110 | 0'031 | 1'506 | 3'467 |
| 114 | 0'037 | 1'434 | 3'302 |
| 118 | 0'042 | 1'377 | 3'170 |
| 122 | 0'054 | 1'267 | 2'918 |
| 126 | 0'061 | 1'214 | 2'797 |
| 130 | 0'074 | 1'131 | 2'604 |
| 134 | 0'088 | 1'055 | 2'430 |
| 138 | 0'104 | 0'983 | 2'263 |
| 142 | 0'124 | 0'906 | 2'087 |
| 146 | 0'144 | 0'842 | 1'938 |
| 150 | 0'168 | 0'775 | 1'784 |
| 154 | 0'206 | 0'686 | 1'580 |
| 158 | 0'252 | 0'598 | 1'378 |
| 162 | 0'312 | 0'506 | 1'165 |
| 166 | 0'384 | 0'415 | 0'957 |
| 170 | 0'456 | 0'341 | 0'785 |

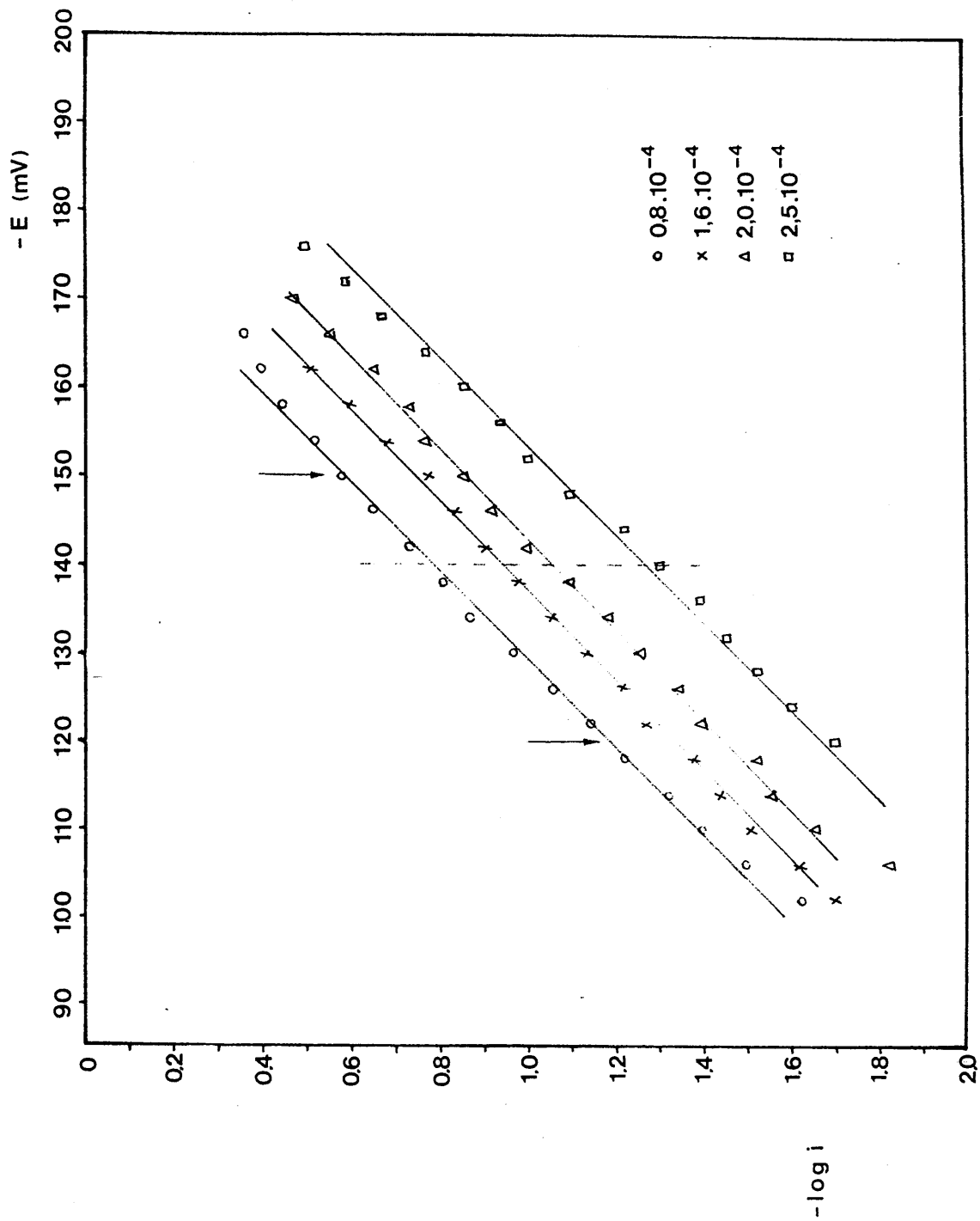
TABLA N^o 32CONCENTRACION DE REACTIVO $2 \cdot 10^{-4}$ M

| $-E(\text{mV})$ | $i(\mu\text{A})$ | $-\log i$ | $-\ln i$ |
|-----------------|------------------|-----------|----------|
| 102 | 0'010 | 2'000 | 4'605 |
| 106 | 0'015 | 1'824 | 4'199 |
| 110 | 0'022 | 1'657 | 3'816 |
| 114 | 0'028 | 1'553 | 3'575 |
| 118 | 0'030 | 1'523 | 3'506 |
| 122 | 0'040 | 1'398 | 3'220 |
| 126 | 0'045 | 1'347 | 3'101 |
| 130 | 0'055 | 1'259 | 2'900 |
| 134 | 0'065 | 1'187 | 2'733 |
| 138 | 0'080 | 1'097 | 2'526 |
| 142 | 0'100 | 1'000 | 2'302 |
| 146 | 0'120 | 0'921 | 2'120 |
| 150 | 0'140 | 0'854 | 1'966 |
| 154 | 0'170 | 0'769 | 1'772 |
| 158 | 0'185 | 0'733 | 1'687 |
| 162 | 0'220 | 0'657 | 1'514 |
| 166 | 0'280 | 0'553 | 1'273 |
| 170 | 0'340 | 0'468 | 1'079 |

TABLA Nº 35

CONCENTRACION DE REACTIVO $2.5 \cdot 10^{-4} M$

| $-E(mV)$ | $i(\mu A)$ | $-\log i$ | $-\ln i$ |
|----------|------------|-----------|----------|
| 120 | 0'020 | 1'700 | 3'912 |
| 124 | 0'025 | 1'602 | 3'688 |
| 128 | 0'030 | 1'523 | 3'506 |
| 132 | 0'035 | 1'456 | 3'352 |
| 136 | 0'040 | 1'398 | 3'220 |
| 140 | 0'050 | 1'301 | 2'995 |
| 144 | 0'060 | 1'222 | 2'813 |
| 148 | 0'080 | 1'097 | 2'526 |
| 152 | 0'100 | 1'000 | 2'302 |
| 156 | 0'115 | 0'939 | 2'163 |
| 160 | 0'140 | 0'854 | 1'966 |
| 164 | 0'170 | 0'769 | 1'772 |
| 168 | 0'215 | 0'667 | 1'537 |
| 172 | 0'260 | 0'585 | 1'347 |
| 176 | 0'320 | 0'495 | 1'139 |
| 180 | 0'390 | 0'409 | 0'941 |
| 184 | 0'480 | 0'318 | 0'734 |
| 188 | 0'574 | 0'241 | 0'555 |
| 192 | 0'716 | 0'145 | 0'334 |
| 196 | 0'870 | 0'060 | 0'139 |



En la tabla nº34 , recogemos los valores de α correspondientes a las distintas concentraciones.

TABLA Nº 34

| C (mol/l) | r^2 | α |
|---------------------|-------|----------|
| $8'0 \cdot 10^{-5}$ | 0'997 | 0'59 |
| $1'6 \cdot 10^{-4}$ | 0'998 | 0'53 |
| $2'0 \cdot 10^{-4}$ | 0'996 | 0'59 |
| $2'5 \cdot 10^{-4}$ | 0'984 | 0'62 |

Obteniendo un valor medio:

$$\alpha = 0'58 \pm 0'06$$

Determinación del orden de reacción electródica.
.....

La intensidad de corriente cuando aún no controla la difusión la cinética del proceso es una medida de la velocidad de transferencia electrónica del proceso es una medida de la velocidad de transferencia electrónica (1). Esto ocurre para valores de la intensidad tales que cumplen la Ley de Tafel (2).

$$(1).- i = K (Cx)^a$$

$$a = \left(\frac{\log i}{\log C} \right) E$$

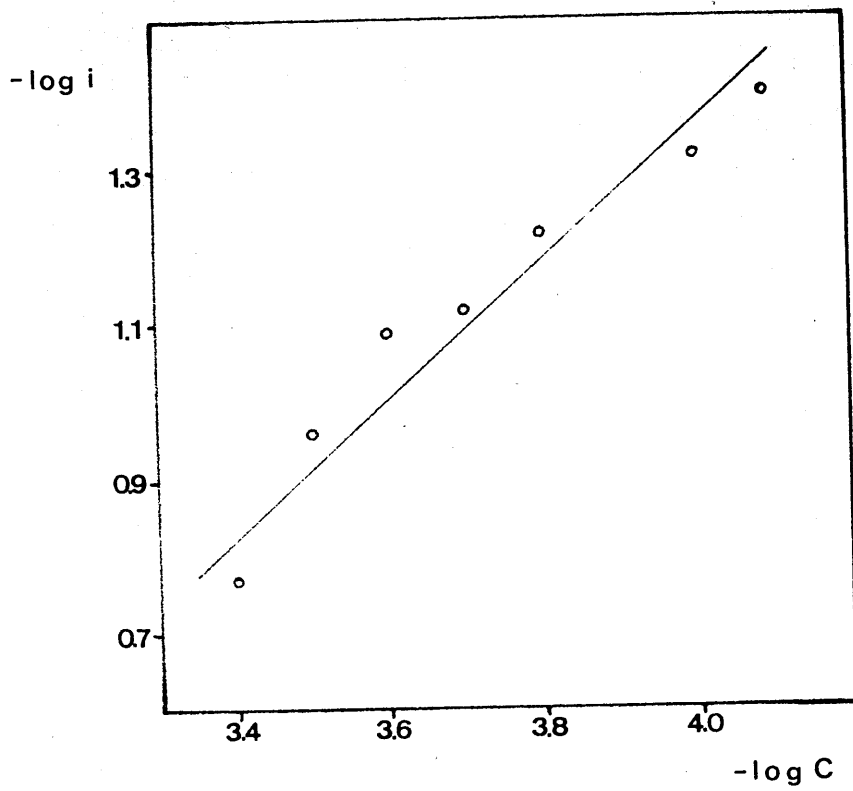
$$(2).- E = E_{eq} - \frac{0'059}{n\alpha} \log i$$

Basandose en este hecho se puede determinar el orden de reacción electroquímica en la onda de naturaleza Difusiva a partir de la representación logarítmica de la ecuación (1) empleado valores de $\log i$ comprendidos dentro de la zona lineal de la representación de Tafel. En la gráfica nº 29 se puede observar que para valores del potencial comprendidos entre - 120 mV. y - 150 mV. existe un buen cumplimiento de la Ley de Tafel a todos los valores de concentración. Tomando los valores de $\log i$ a un valor de potencial constante comprendido en este intervalo y representándolos frente al logaritmo de la concentración, debe obtenerse según la ecuación (1) en forma logarítmica, una línea recta de pendiente positiva cuyo valor es el orden de reacción electroquímica.

Operando nosotros de esta manera, hemos obtenido una recta de pendiente negativa. Este hecho lo atribuimos a que al aumentar la concentración tiene lugar un desplazamiento de las ondas hacia valores más negativos del potencial, fenómeno anteriormente descrito y atribuible a la adsorción de los intermediarios.

Podemos eliminar su efecto corrigiendo los valores del potencial, para lo cual suponemos que el potencial de semionda permanece constante e igual al valor de la concentración inferior ($E_{1/2} = -0'170 \text{ V}$) $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

En la tabla nº 35 se muestran los datos corregidos tomados dentro del intervalo en que se cumple la ley de Tafel. En la gráfica nº 30 se representa $\log i$ frente a $\log C$. Se obtiene una línea recta de pendiente positiva, cuyo valor ajustado por mínimos cuadrados resulta ser de 0'82 y un coeficiente de correlación de 0'94.



Gráfica nº 30 .- Determinación del orden de reacción -
electródica.

Este valor nos permite atribuir orden 1 a la -
reacción electroquímica de reducción.

TABLA Nº35

| Conc. (mol/l) | $-\log C$ | $-E_{1/2}(\text{mV})$ | $-\log i$ |
|---------------------|-----------|-----------------------|---------------|
| $8'0 \cdot 10^{-5}$ | 4'09 | 170 | 1'40 (E=-110) |
| $1'0 \cdot 10^{-4}$ | 4'00 | 174 | 1'32 (E=-114) |
| $1'6 \cdot 10^{-4}$ | 3'79 | 186 | 1'22 (E=-126) |
| $2'0 \cdot 10^{-4}$ | 3'70 | 190 | 1'12 "E=-130) |
| $2'5 \cdot 10^{-4}$ | 3'60 | 202 | 1'09 (E=-142) |
| $3'0 \cdot 10^{-4}$ | 3'50 | 210 | 0'96 (E=-150) |
| $4'0 \cdot 10^{-4}$ | 3'40 | 223 | 0'77 (E=-163) |

2.1.7.- Determinación del orden de reacción con respecto
a la concentración de protones.

Teniendo en cuenta que la intensidad de difu-
sión es proporcional a la concentración de protones, (245)
ya que

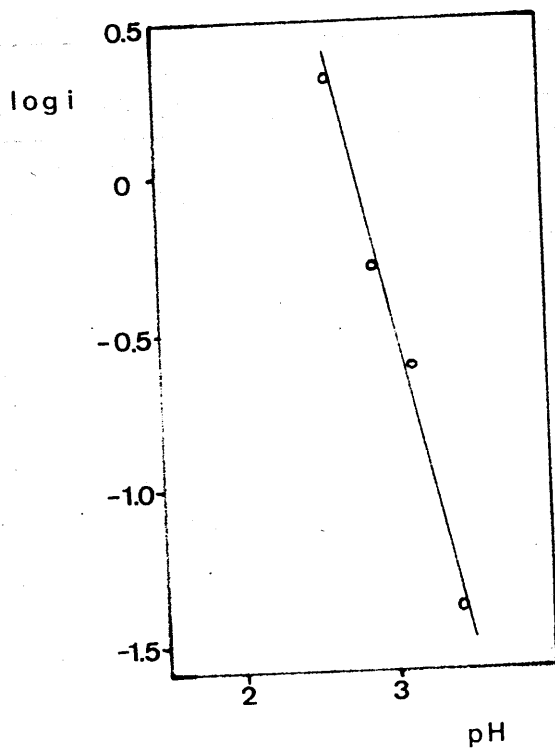
$$i = K [C]^n [H^+]^m$$

y tomando logaritmos, resulta:

$$\log i = \log K + n \log C + m \lg [H^+]$$

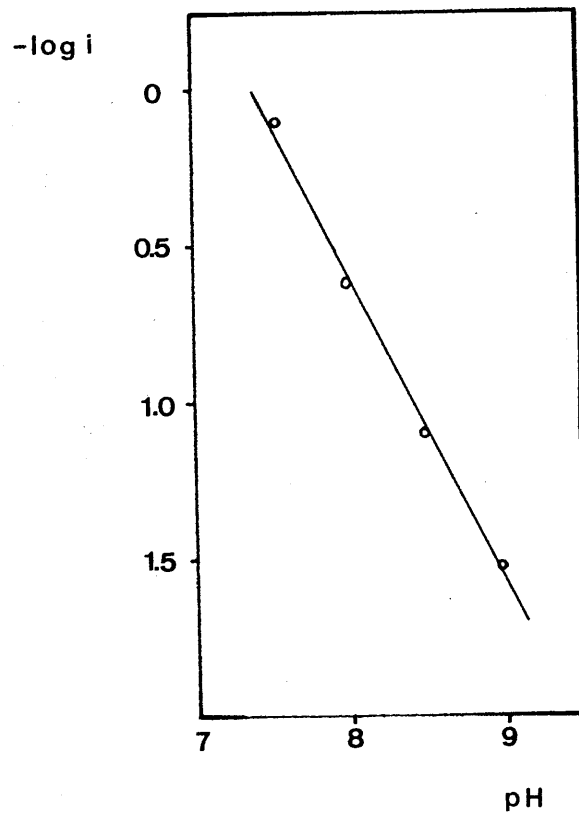
o bien

$$\log i = \log K + n \log C - m \text{ pH}$$



GRAFICA Nº 31

De esta representación, obtenemos una línea recta, que ajustada por mínimos cuadrados nos da un valor de $r^2 = 0.98$ y un valor de la pendiente de -2.13 .



GRAFICA Nº 32

Ajustando por mínimos cuadrados la línea recta que resulta de esta representación, obtenemos un valor de la pendiente de $-1'002$ ($r^2 = 0'996$).

luego

$$m = \left(\frac{\log i}{\log [H^+]} \right)_{E, [C]}$$

Podemos por tanto obtener el orden de la reacción con respecto a la concentración de protones, sin más que calcular la pendiente de la línea recta que se obtiene representando $\log i$ frente a pH , para un potencial (E) constante y para una concentración de sustancia electroactiva (C) constante.

Se han representado los valores de la tabla -- nº 23 tomados de los polarogramas en función del pH , para potenciales situados en la zona lineal de la representación de Tafel.

De las representaciones, gráficas nº 31 y nº 32 se deduce que el orden de reacción a pH ácido es 2 y a -- pH básico es 1.

2.2.- VOLTAMPEROMETRIA DE PICO.

Vamos a abordar mediante la voltamperometria de -- pico el estudio de la onda que aparece en los voltagramas cíclicos sucesivos, con vistas a la determinación de los parámetros cinéticos y su posterior comparación con los -- valores obtenidos por polarografía.

Disoluciones empleadas.

.....

- Disolución de ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-di sulfónico (sal disódica) 10^{-3} M; preparada por pesada disolución y dilución en el volumen de agua desionizada adecuado.

- Electrolito fondo: disolución tampón Britton--Robinson de pH 3'12 y pH 8'55.

Aparatos utilizados.

.....

- pH-metro Crison modelo Digit 501.

- Electrodo de trabajo: Electrodo de gota pendiente de mercurio METROHM modelo 410.

- Electrodo de referencia: Electrodo de calomelanos saturado en CLK, AMEL INGOLD modelo 303-NS.

- Electrodo auxiliar: Electrodo de platino, AMEL-INGOLD modelo Pt - 805.

- Polarógrafo AMEL modelo 471, operando a un dumping cero.

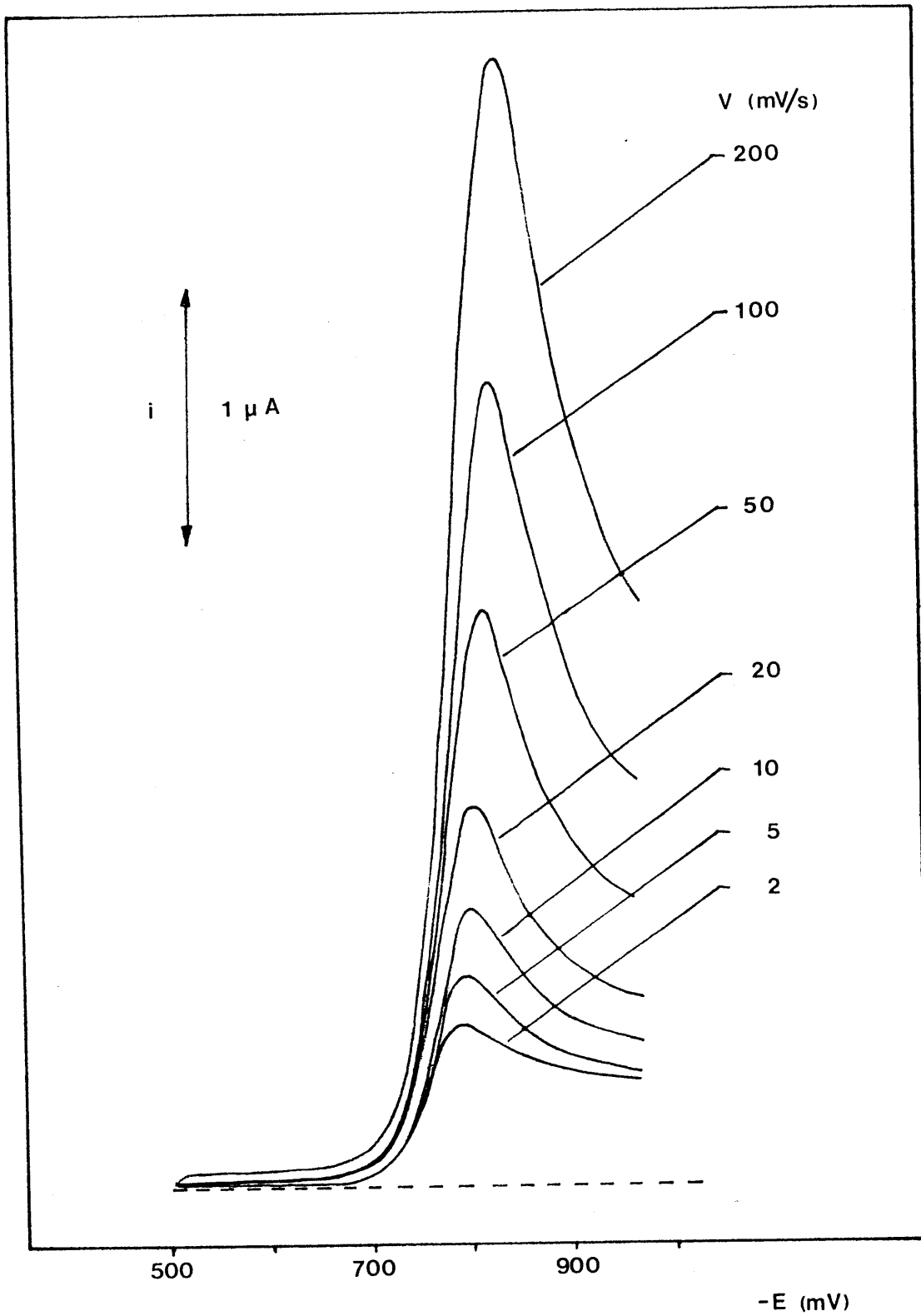
2.2.1.- Influencia de la velocidad de barrido sobre la intensidad de pico.-

Para un sistema reversible la relación existente entre la intensidad de pico y la velocidad de barrido viene dada por la función (246):

$$i_p = K n^{3/2} A D^{1/2} C_o^{1/2} V^{1/2}$$

Manteniendo constante todas las magnitudes menos la velocidad de barrido y tomando logaritmos queda:

$$\text{Log } i_p = \text{Cte.} + 1/2 \text{ Log } V$$



GRAFICA Nº 33

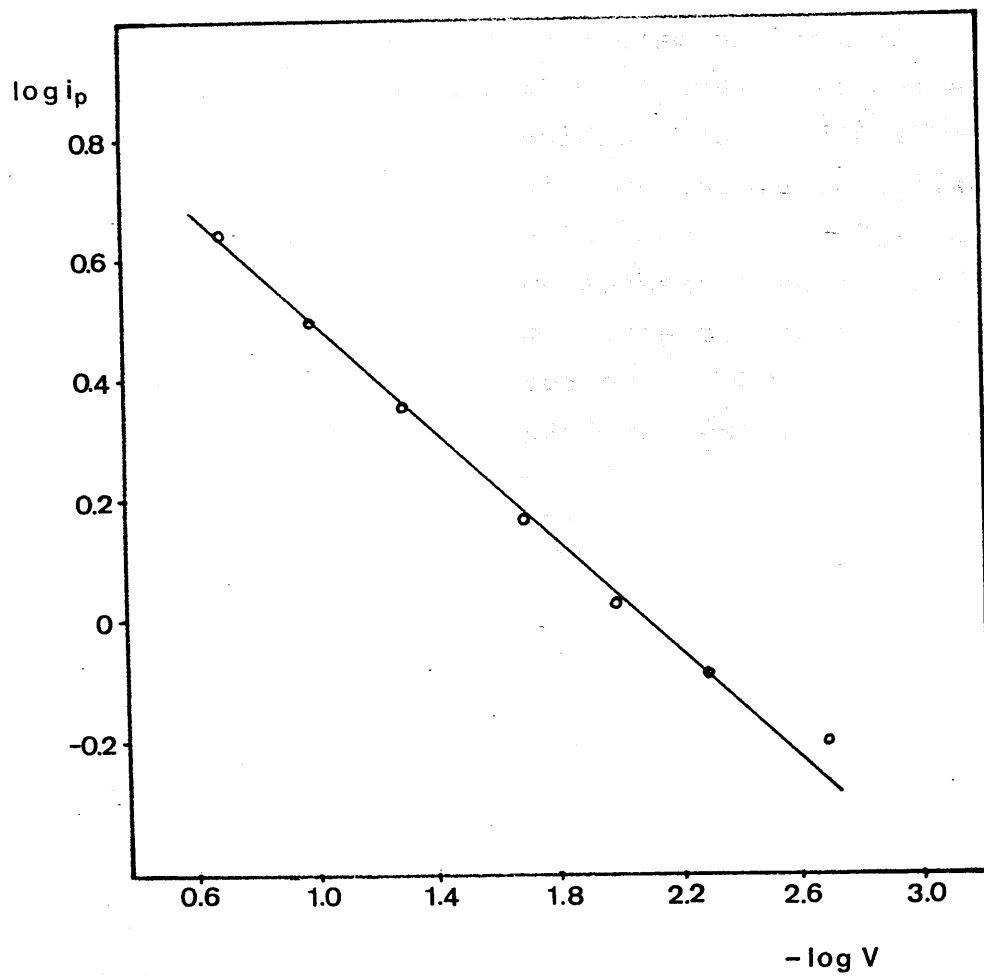
Con objeto de comprobar dicha dependencia se realizó la siguiente experiencia:

Se tomó un matraz de 50 ml; al que se le añadieron 10 ml. de reactivo (RNA_2) 10^{-3} M., 30 ml. de disolución reguladora de pH = 8'55 y agua desionizada hasta el enrase. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto se pasó una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y a continuación se realizaron los correspondientes voltamogramas de pico, variando la velocidad de barrido entre 2mV/seg y 200mV/seg; gráfica nº 33. En la tabla nº 36, se recogen los valores de la intensidad de pico para las distintas velocidades de barrido.

TABLA Nº 36

| V (V/ seg) | i_p (μA) | $\text{Log } i_p$ | $-\text{Log } V$ |
|--------------|-------------------------|-------------------|------------------|
| 0'200 | 4'38 | 0'641 | 0'699 |
| 0'100 | 3'13 | 0'496 | 1'000 |
| 0'050 | 2'25 | 0'353 | 1'301 |
| 0'020 | 1'47 | 0'167 | 1'699 |
| 0'010 | 1'06 | 0'025 | 2'000 |
| 0'005 | 0'80 | -0'094 | 2'300 |
| 0'002 | 0'62 | -0'207 | 2'699 |

En la representación de $\text{Log } i_p$ frente a $\text{Log } V$ puede observarse una dependencia lineal. La recta ajustada por mínimos cuadrados ($r^2 = 0'993$) tiene un valor para la pendiente de 0'435, valor próximo al deducido teóricamente, lo que nos pone de manifiesto la reversibilidad del sistema. (gráfica nº 34)



GRAFICA № 34

2.3.- VOLTAMPEROMETRIA CICLICA

Introducción

En las gráficas nº 35 y nº 36 , se representa un voltamograma cíclico del reactivo obtenido a dos pH distintos y a una velocidad de barrido media. En ambos casos , se puede distinguir la existencia de una onda catódica (1) en el barrido de potencial decreciente, no apareciendo ninguna onda en el barrido de potencial creciente. Esto lo atribuimos a la existencia de una reacción química, más lenta que la reacción electroquímica, por lo que domina en el proceso impidiendo la aparición de la onda anódica.

La onda catódica es la misma que se observa mediante el método polarográfico, donde se puso de manifiesto su naturaleza de difusión.

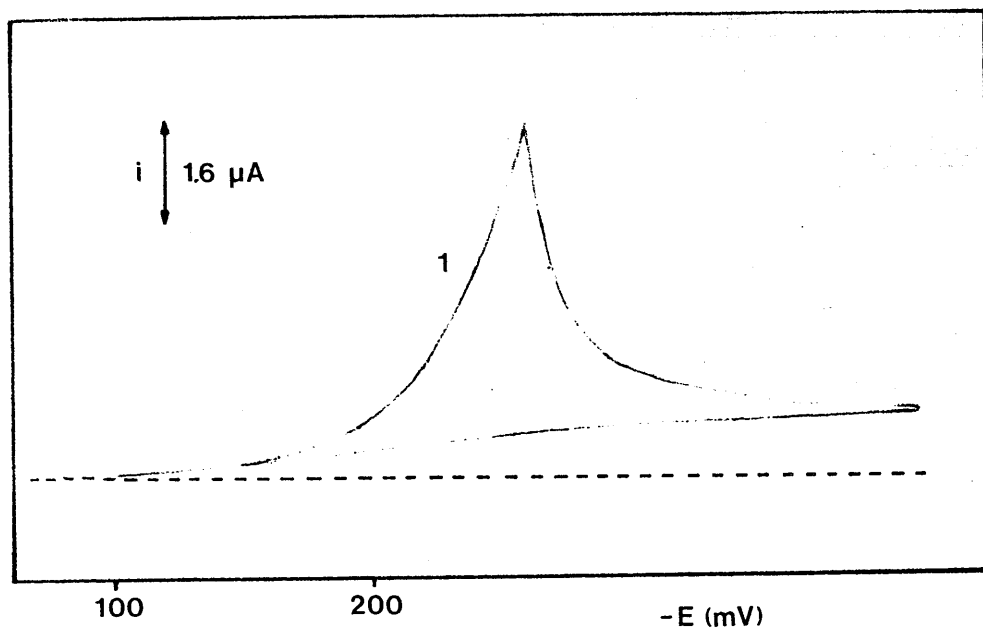
Disoluciones empleadas

- Disolución de ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (sal disódica) $10^{-3}M$, preparada por pesada disolución y dilución en el volumen de agua desionizada adecuado .

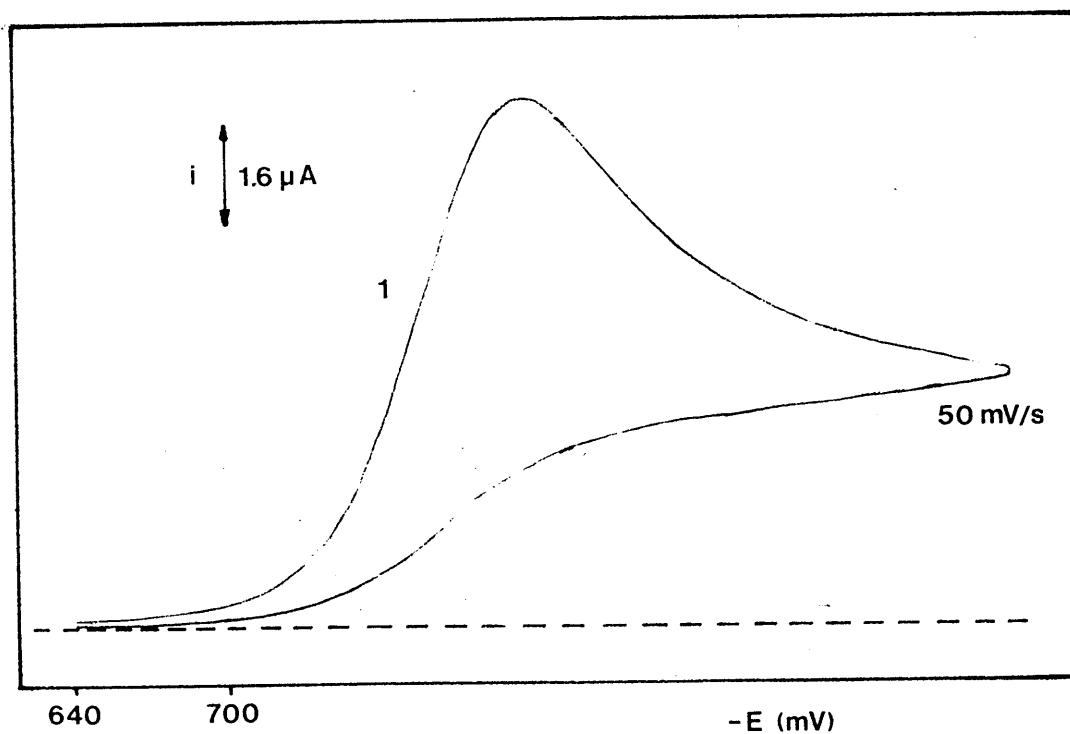
- Electrolito fondo: disolución tampón Britton--Robinson de pH 3'12 y pH 8'55 .

Aparatos utilizados

- pH-metro Crisom modelo Digit 501.



Gráfica nº 35 .- Voltagrama cíclico del RNA_2 a $\text{pH} = 3.12$



Gráfica nº 36 .- Voltagrama cíclico del RNA_2 a $\text{pH} = 8.5$

- Electrodo de trabajo: Electrodo de gota pendiente de mercurio METROHM modelo 410.
- Electrodo de referencia: Electrodo de calomelanos saturado en ClK, AMEL INGOLD modelo 303-NS.
- Electrodo auxiliar : Electrodo de platino, AMEL INGOLD modelo Pt-805 .
- Polarógrafo AMEL modelo 471, operando a un dumping cero.

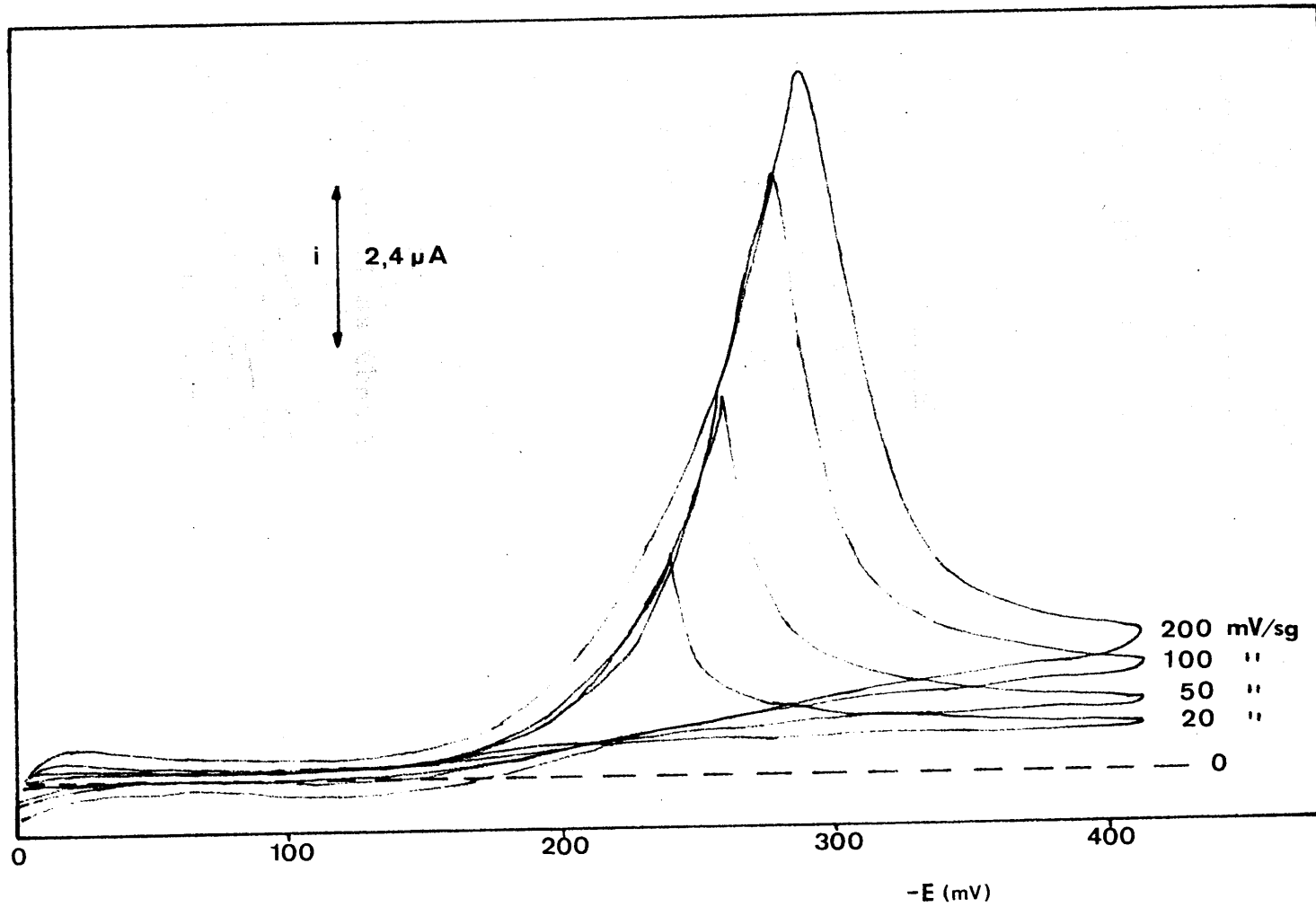
2.3.1.- Voltamogramas cíclicos sucesivos.-

Se preparó un matraz de 50 ml. al que se añadieron 10 ml. de reactivo (RNa_2) 10^{-3} M., 30 ml. de disolución tampón Britton-Robinson de pH 3'12 o pH 8'55 y agua desionizada hasta el enrase. Con objeto de eliminar el oxígeno disuelto se pasó una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y a continuación se realizaron voltamogramas cíclicos sucesivos a diferentes velocidades de barrido, gráficas nº 37 y nº 38.

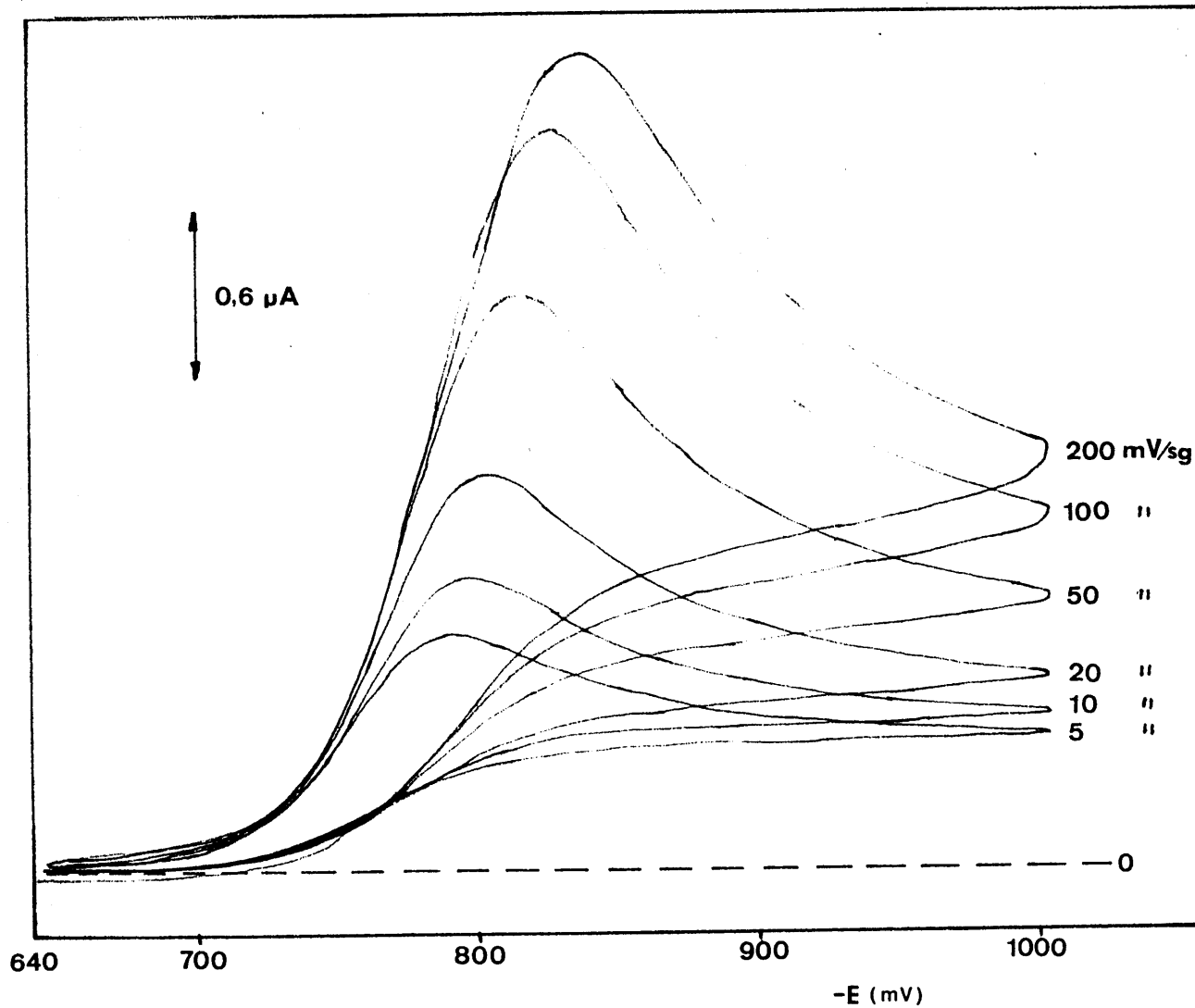
De la observación de dichas gráficas, a ambos pH, se puede deducir que:

- La morfología de la onda es independiente de los barridos sucesivos.

- La onda anódica no aparece a ninguno de los pH ensayados, ni a velocidades de barrido elevadas.



Gráfica nº 37 .- Voltamogramas cíclicos sucesivos (pH=3'12)



Gráfica nº 38 .- Voltamogramas cíclicos sucesivos (pH = 8'55)

2.4.- CULOMBIMETRIA A POTENCIAL CONTROLADO.

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

La electrolisis a potencial controlado consiste en una reducción (u oxidación) de una sustancia electroquímicamente activa, disuelta en un electrolito soporte apropiado - con un electrodo de trabajo polarizado a un potencial constante. Esta técnica como indica SKoog (247), posee todas las ventajas de la electrogravimetría y no está 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 del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3'6-di sulfónico (sal disódica), como su forma reducida permanecen en disolución.

En caso de reducción, la polarización debe realizarse a un potencial más catódico que es el de descarga de la especie que es reducida.

La solución debe ser poderosamente agitada de manera que se evite la difusión y así la reducción dependerá solamente de la convección del ión. En este caso el proceso depende de la ley de Faraday y la cantidad de sustancia reducida depende del número de coulombios descargados y de los electrones que intervienen en la reacción.

Representando intensidad de corriente frente al tiempo, resulta una curva similar a una exponencial inversa. De hecho, al principio de la electrolisis la intensidad es tan alta como es la concentración de la sustancia a reducir. Tan pronto como la concentración decrece, decrece también la intensidad que tiende a permanecer constante a un valor bajo, como se muestra en la gráfica nº39. Generalmente este valor

constante representa la "conducción de fondo" debida al - electrolito soporte. Conociendo la cantidad de sustancia reducida y la cantidad de electricidad consumida "Q" se puede determinar el número de electrones "n" que el reactivo capta.

Para determinar la cantidad de electricidad "Q" hacemos uso de la ecuación deducida para sistemas rápidos (248).

$$Q = \frac{i_0}{K} \quad \text{donde} \quad K = \frac{S D}{V} \quad (1)$$

i_0 .- es el valor de la intensidad a tiempo 0

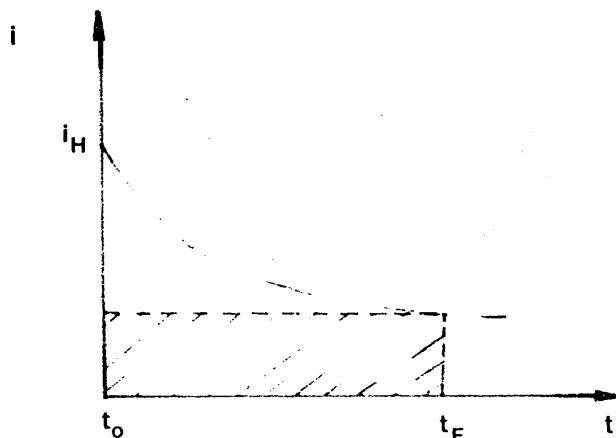
K.- constante, donde S es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión ó el espesor de la capa límite y V el volumen.

Ambos parámetros, i_0 y K pueden determinarse - haciendo uso de la representación logarítmica de la intensidad en función del tiempo:

$$i = i_0 e^{-Kt}$$

$$\ln i = \ln i_0 - Kt$$

GRAFICA Nº 39



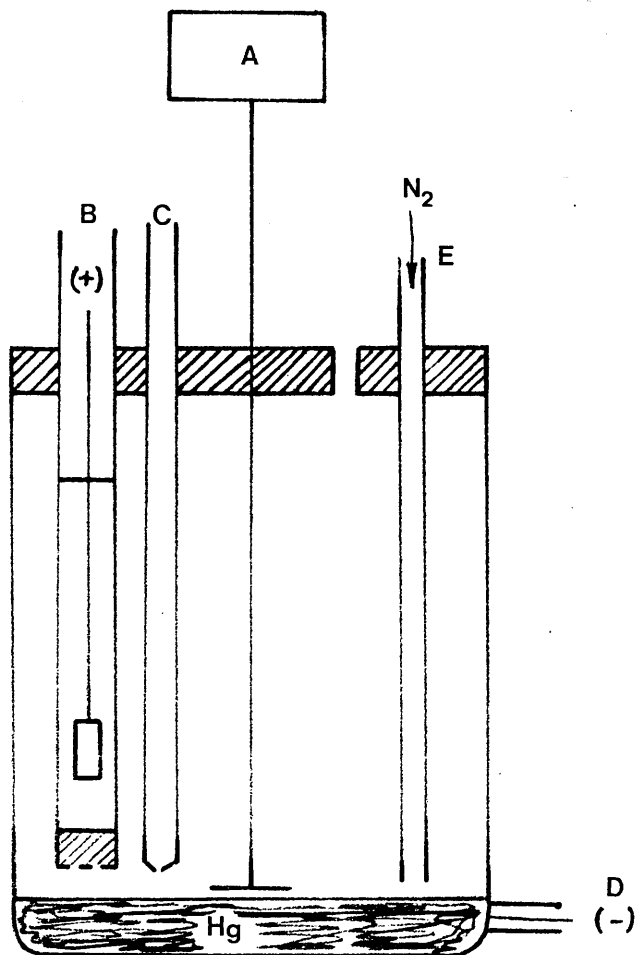


FIGURA Nº 2

- A.- Agitador mecánico.
- B.- Electrodo auxiliar (platino).
- C.- Electrodo de referencia (Calomelanos saturado).
- D.- Electrodo de trabajo (pozo de mercurio).
- E.- Paso de nitrógeno.

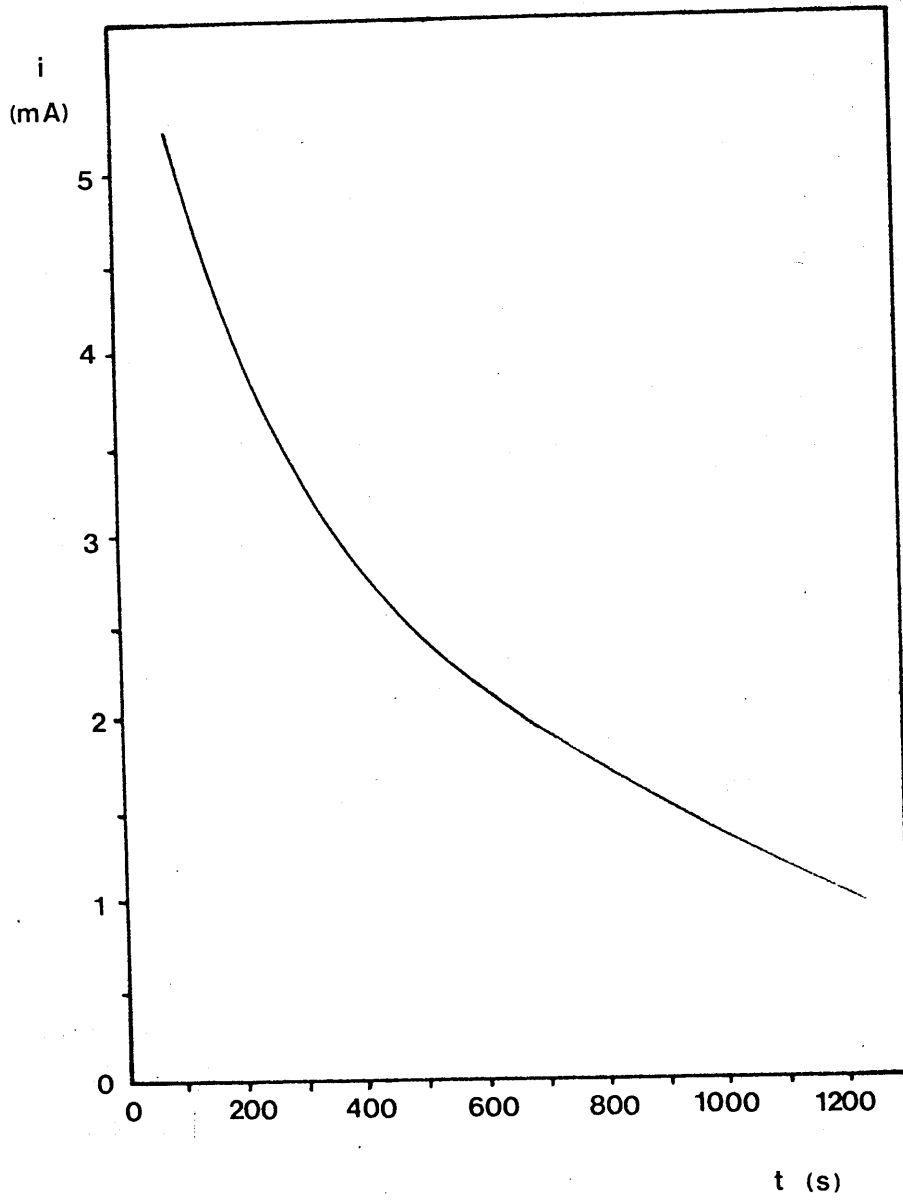
Para la realización práctica utilizamos un potencióstato AMEL mod. 471, que puede proporcionar potenciales comprendidos en el intervalo ± 4995 mV.

Dicha fuente iba conectada a los tres electrodos situados en la célula, como se indica en la figura nº 2. 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 disolución tampón Britton-Robison, y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. Estas experiencias se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno.

Parte experimental

Preparamos una disolución que en un volumen final de 45 ml. contenía 30 ml. de disolución tampón Britton-Robinson del pH adecuado. Se pasó una corriente de nitrógeno N-48 durante 20 minutos y se realizó la electrolisis fijando el electrodo de trabajo a una diferencia de potencial de 350, y 800 mV dependiendo del pH. Una vez terminada la electrolisis del electrolito fondo añadimos a la célula 5 ml. de disolución de reactivo $3 \cdot 10^{-3}$ M. Pasamos nitrógeno N-48 durante 20 minutos y repetimos la coulombiometría, registrándose la correspondiente gráfica intensidad-tiempo. Se realizaron experiencias para dos valores de pH.

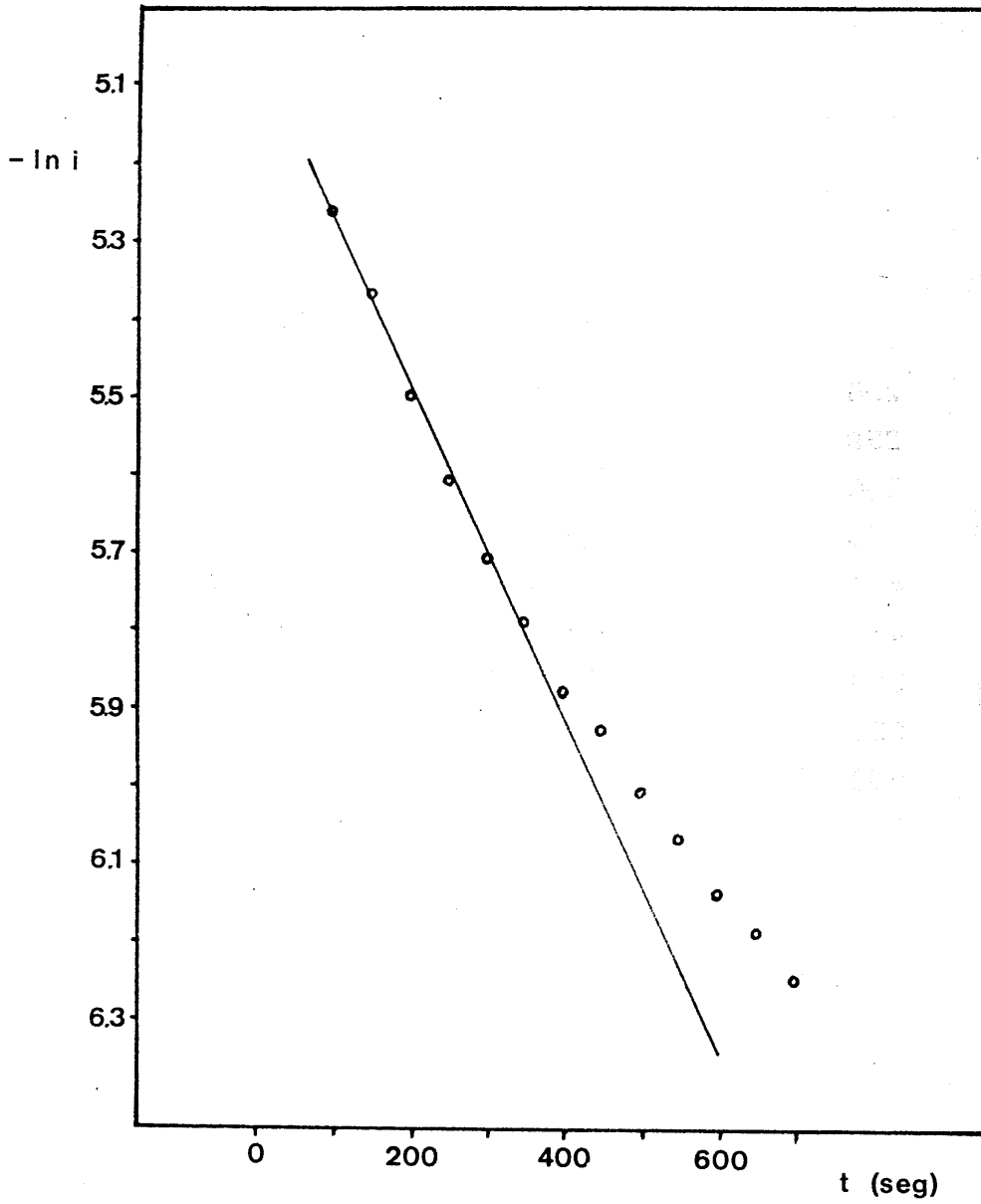
En la gráfica nº 40, se representa la curva obtenida para pH 3'12. De su análisis logarítmico, tabla nº 37 y gráfica nº 41, se observa un buen cumplimiento de la ecuación deducida teóricamente para sistema rápidos (1) -- para valores de tiempo inferiores a 400 segundos.



GRAFICA № 40

TABLA № 37

| $t(\text{seg})$ | $i(\text{A}) \cdot 10^3$ | $-\ln i$ |
|-----------------|--------------------------|----------|
| 100 | 5'19 | 5'26 |
| 150 | 4'64 | 5'37 |
| 200 | 4'08 | 5'50 |
| 250 | 3'64 | 5'61 |
| 300 | 3'32 | 5'71 |
| 350 | 3'04 | 5'79 |
| 400 | 2'80 | 5'88 |
| 450 | 2'64 | 5'93 |
| 500 | 2'44 | 6'01 |
| 550 | 2'30 | 6'07 |
| 600 | 2'16 | 6'14 |
| 650 | 2'04 | 6'19 |
| 700 | 1'92 | 6'25 |

GRAFICA Nº 41

$$i_0 = 6'28 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

$$K = 2'07 \cdot 10^{-3}$$

$$r^2 = 0'99$$

En la tabla nº 38, se resumen los resultados obtenidos, observandose que el número de electrones que el reactivo capta en su reducción es 2 en todos los casos estudiados.

TABLA Nº 38

| pH | n |
|------|------|
| 3'12 | 2'03 |
| 8'55 | 1'93 |

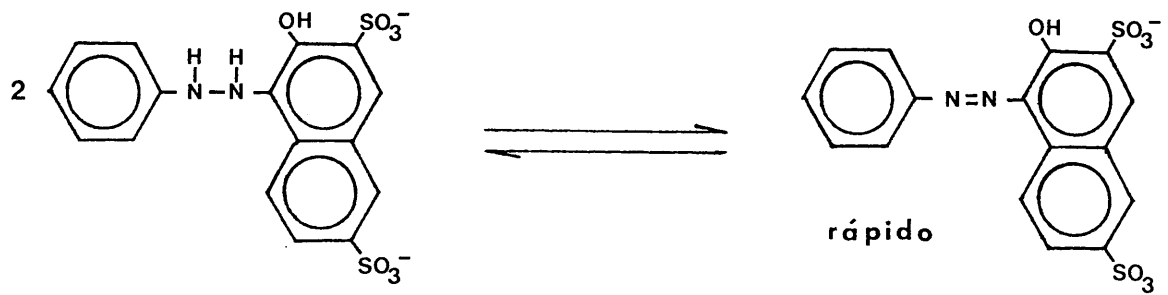
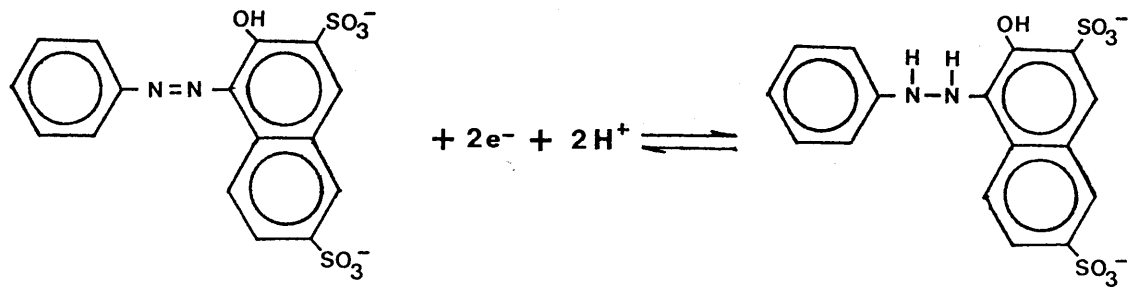
2.5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1.- El estudio del comportamiento polarográfico del 1-fenilazo-2-naftol-3'6-disulfonato sódico utilizando el tampón Britton-Robinson como electrolito soporte, nos permite deducir:

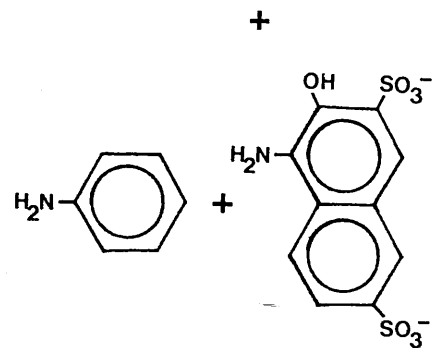
- a) Que en el intervalo de pH estudiado aparece una curva bien definida, de $E_{1/2} = -0'186$ V a pH = 3'12, cuyo caracter difusivo ha sido demostrado.
- b) Que, en dicho intervalo, el estudio de la influencia del pH sobre el potencial de semionda ha permitido deducir que el reactivo en estudio -- capta dos protones para pH inferiores a 7 y un protón para valores del pH superiores.
- c) Se ha encontrado para el coeficiente de transferencia electródica el valor de $\alpha = 0'58 \pm 0'06$ para pH = 3'12.
- d) Se ha determinado el orden de reacción electródica respecto a la concentración de reactivo resultando ser 1.

- e) Se ha determinado el orden de reacción electroquímica con respecto a la concentración de H^+ resultando ser de 2 para pH ácido y 1 para pH básico.
- f) Se han establecido los valores de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión que han resultado ser de $I = 4'628$ y de $D = 1'45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ a $\text{pH} = 3'12$, valores plenamente coincidentes con los encontrados en bibliografías para moléculas parecidas.

- 2.- Mediante el uso de voltamperometría cíclica y de pico se ha puesto así mismo de manifiesto que se trata de una transferencia reversible seguida de una reacción química irreversible (249).
- 3.- El estudio del reactivo por coulombimetría a potencial controlado, ha confirmado que son dos los electrones que el reactivo capta en su proceso de reducción en el electrodo de mercurio.
- 4.- Como consecuencia de todas las evidencias experimentales obtenidas y de los antecedentes bibliográficos encontrados; creemos que la reducción del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en el electrodo de mercurio, se lleva a cabo el siguiente mecanismo global:



Dismutación



El 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico capta dos electrones para originar el 1-fenil-hidrazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, al cual sufre posterior dismutación originando una molecula de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico y otra de cada una de las correspondientes aminas. Esta reacción de dismutación, ha de ser rápida, ya que su efecto no se deja sentir en la naturaleza de la onda que como se ha demostrado es difusiva. Esta reacción de dismutación ha sido muy estudiada por diferentes autores en compuestos parecidos, observándose en todos los casos que obedece a cinéticas de 1º orden.

Este mecanismo es similar al propuesto por T.M. -- Florence (243) para el ácido 1-naftolazo-2-fenol-5-sulfónico en medio etanólico. Este autor demuestra asimismo mediante polarografía de corriente alterna, que tanto la anilina como la naftilamina se absorben sobre el electrodo de mercurio, hecho que en nuestro caso seria justificante de la variación de $E_{1/2}$ con la concentración.

La reducción de la molécula del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico sobre el electrodo de mercurio, en medio etanólico, es siguiente:



CAPITULO 3.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA
DEL RNa_2 FRENTE A IONES INORGANICOS

The first part of the report deals with the general situation of the country and the position of the various groups. It is followed by a detailed account of the events of the past few days, and a description of the current state of affairs. The report concludes with a summary of the findings and a list of recommendations.

The second part of the report deals with the specific details of the investigation. It includes a list of the names of the individuals involved, a description of the actions taken, and a list of the evidence collected. The report also includes a list of the names of the individuals who were interviewed, and a list of the questions asked.

THE SECRET OF THE RECONSTRUCTION OF THE
THE SECRET OF THE RECONSTRUCTION OF THE

III.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL RNA_2 - FRENTE A IONES INORGANICOS

3.1.- REACCIONABILIDAD CUALITATIVA

En la bibliografía consultada no existe dato alguno acerca del comportamiento del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico como reactivo frente a iones inorgánicos. Por ello creimos conveniente emprender un estudio sistemático de la acción del compuesto sobre una serie de iones inorgánicos en distintos medios.

3.1.1.- Parte experimental

a) Reactivos utilizados

Disolución de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico de 1 g/l, preparada por pesada directa.

Hidróxido sódico 1N y 0'1N.

Hidróxido amónico 1N y 0'1N.

Acido nítrico 1N y 0'1N.

Acido clorhídrico 1N y 0'1N.

Acido acético 1N y 0'1N.

Las disoluciones de cationes y aniones, se prepararon disolviendo en agua desionizada, las sales que se indican en la Tabla nº 39, salvo condiciones especiales. La concentración en cada caso, era de 1 g/l, todos ellos de marcas Merck, B.D.H. o Schuchardt y calidad R.A.

Para la medida del pH se utilizaron papeles indicadores ácido-base Merck de intervalo 1-10

TABLA No 39

SALES EMPLEADAS EN LA DISOLUCION DE CATIONES DE 1 g/l

| Catión | Sal empleada | Catión | Sal empleada |
|----------------------|---|---------------------|--|
| 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 ₂ (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) | $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 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) | Cl_3Au | 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) | $(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | |

b) Método operatorio

Se utilizaron tubos de ensayo de 1'5 cm de diámetro y 16 cm de longitud. En todos los ensayos se tomaron 3 gotas de la disolución del catión en estudio, se les agregó un ml. de la disolución de reactivo y agua desionizada - hasta que el volumen final fue de 2 ml.

Esta operacion se realizó para cada pH ensayado el cual se varió por adición de gotas de HCl, NaOH, NH_4OH ; y CH_3COOH de las concentraciones antes mencionadas, pero -- siempre diluyendo despues con agua hasta 2ml. En cada oca-- sión se midió el pH aproximadamente mediante papel indica-- dor.

El ensayo se realizó siempre comparando con dos disoluciones: una que contenía agua desionizada, reactivo - en la misma cantidad que el problema y ácido o base según - el medio a operar, hasta un pH igual al propio del ensayo y otra que contenía agua desionizada, catión en la misma cantidad que el problema y el ácido o la base adecuados hasta el pH propio del ensayo: en ambos casos el volumen final -- era de 2 ml.

En aquellos casos en que se observó alguna reacción, se procedió a establecer la sensibilidad de la misma operando de manera análoga a la de antes descrita, sobre di-- soluciones de catión cada vez más diluidas, anotándose como concentración límite la correspondiente a la solución más - diluida que producía una diferencia perceptible con el blan- co. El ensayo de mayor dilución se repitió varias veces y - solo en el caso de que esta serie de ensayos hubiera dado - resultados positivos se tomó el límite de dilución como de- finitivo.

c) Resultados obtenidos

A continuación exponemos brevemente los resultados obtenidos, para cada catión ensayado y para los distintos medios estudiados.

Para mayor claridad, en la tabla nº 40 , se resumen los principales datos obtenidos acerca de la reaccionabilidad cualitativa para el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-di sulfonato sódico y en la tabla nº 41 , agrupamos las sensibilidades máximas de las reacciones observadas para cada catión, expresadas en pD.

Ag(I)

No reacciona en ninguno de los medios estudiados.

Pb(II)

En medio HCl, este catión produce una coloración rojo-naranja. En medios HAc ó neutro también se observa una coloración rojo-naranja pero acompañada por un precipitado rojo. Ni en medio amoniacal ni en medio alcalino se observa reacción.

Hg₂(II)

No reacciona en ninguno de los medios estudiados.

Tl(I)

No reacciona en los medios estudiados.

W(VI)

No reacciona en los medios estudiados.

Hg(II)

No reacciona en ninguno de los medios estudiados.

Bi(III)

No reacciona en ninguno de los medios.

Cu(II)

A valores del pH comprendidos entre 7 y 9 se forma una coloración pardo-amarilla, no observándose reacción en los demás medios.

Pd(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Cd(II)

No reacciona en los medios estudiados.

As(III)

No reacciona en los medios estudiados.

As(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Sb(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Sb(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Sn(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Mo(VI)

En el intervalo de pH comprendido entre 7 y 9 se observa una coloración naranja, de pequeña sensibilidad.

Pt(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

Ge(VI)

No reacciona en los medios estudiados.

Se(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

Fe(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Fe(III)

En medio neutro y ácido, se observa con este catión la aparición de un precipitado rojo cuya sensibilidad es máxima en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 5. La cantidad de precipitado formado disminuye conforme aumenta el pH del medio llegando a desaparecer a pH superior a 7.

Al(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Cr(III)

Al añadir reactivo sobre una disolución de este catión, se puede observar que únicamente se produce reacción en medio ácido débil, distinguiéndose la aparición de un precipitado rojo.

Ti(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

UO₂(II)

No reacciona en los medios estudiados.

La(III)

En todos los medios, salvo el alcalino, se produce un precipitado rojo-rosáceo, cuya mayor sensibilidad corresponde al medio neutro, disminuyendo al aumentar o disminuir los valores del pH.

Zr(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

V(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Be(II)

En medio amoniacal se observa la aparición de una laca naranja-rojiza sobre un fondo más claro.

Co(II)

Con este catión, cuando el pH del medio es amoniacal, se observa una coloración pardo-naranja, apareciendo al cabo de unos minutos un precipitado pardo-naranja.

Th(IV)

En los medios neutro y ácido, se observa la aparición de un precipitado rojo, cuya mayor sensibilidad se encuentra a valores del pH comprendidos entre 1 y 3. En los medios amoniacal y alcalino no se observa la aparición de dicho precipitado.

Tl(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Y(III)

Ce(III)

Estos cationes originan un precipitado rojo en todos los medios, salvo en medio alcalino. Su mayor sensibilidad corresponde al medio neutro, en ambos casos.

In(III)

En medio neutro y ácido debil, este catión origina un precipitado rojo. En los restantes medios no se observa reacción.

Ru(III)

No se produce reacción en los medios estudiados.

Os(VIII)

No reacciona en los medios estudiados.

Ce(IV)

A pH ácido (1-3) origina este catión, si esta en exceso, una coloración naranja, hecho que no se produce en los demás medios.

Rh(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Ga(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Zn(II)

Solamente en medio amoniacal se observa la aparición de una coloración naranja-rojiza.

Ni(II)

Al adicionar el reactivo, sobre una disolución de este catión en medio amoniacal, se observa la aparición de una coloración pardo-naranja. En los demás medios no se observa ninguna reacción.

Mn(II)

En medio amoniacal, este catión produce una coloración roja y al cabo de un tiempo se observa la aparición de un precipitado rojo. En los restantes medios no se observa reacción.

Sr(II)

En medio neutro y ácido debil aparece una coloración rojo-naranja, que va produciendo un precipitado rojo. En medio amoniacal se observa una coloración roja, no observándose reacción en los demás medios.

Ba(II)

Salvo en medio alcalino, en que no se observa reacción, en los demás medios se origina un precipitado rojo.

Ca(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Cs(I)

No reacciona en los medios estudiados.

NH₄(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Na(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Mg(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Li(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Rb(I)

No reacciona en los medios estudiados.

K(I)

No reacciona en los medios estudiados.

TABLA Nº 40

| Cati6n | Medio ClH pH = 1-3 | Medio AcH pH = 3-5 | Medio neutro pH = 5-7 | Medio NH ₄ OH pH = 7-9 ⁴ | Medio NaOH pH = 9-12 |
|---------|----------------------------------|--|--|---|-------------------------|
| Pb(II) | Color rojo na- ranja;1:33.000 | Color rojo naranja pp rojo;1:33.000 | Color rojo-naranja pp rojo;1:40.000 | ----- | ----- |
| Cu(II) | ----- | ----- | ----- | Dn pardo-amarilla 1:66.000; $\lambda_{max} =$ = 485 nm | ----- |
| Co(II) | ----- | ----- | ----- | Dn pardo-naranja pp pardo-naranja $\lambda_{max}=490nm;1:200.000$ | ----- |
| Ni(II) | ----- | ----- | ----- | Dn pardo-naranja $\lambda_{max}=485nm;1:120.000$ | ----- |
| Mn(II) | ----- | ----- | ----- | Dn roja; pp rojo 1:66.000 | ----- |
| Ba(II) | ----- | ----- | ----- | Dn naranja-roja; Laca;1:66.000 | ----- |
| Zn(II) | ----- | ----- | ----- | Dn naranja-roja 1:100.000 | ----- |
| Sr(II) | ----- | Dn naranja-roja pp rojo;1:10.000 | Dn roja-naranja pp rojo;1:33.000 | Dn roja 1:10.000 | ----- |
| Ba(II) | pp rojo 1:100.000 | pp rojo 1:100.000 | pp rojo 1:100.000 | pp rojo 1:40.000 | ----- |
| Fe(III) | pp rojo 1:66.000 | pp rojo 1:10 ⁶ | pp rojo 1:50.000 | ----- | ----- |
| La(III) | pp rojo 1:40.000 | pp rojo 1:66.000 | pp rojo-rosa 1:2.10 ⁶ | pp rojo 1:20.000 | ----- |

TABLA Nº 40 (Continuación)

| Catión | Medio ClH pH = 1-3 | Medio AcH pH = 3-5 | Medio neutro pH = 5-7 | Medio NH ₄ OH pH = 7-9 ⁴ | Medio NaOH pH = 9-12 |
|---------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| Y(III) | pp rojo 1: 40.000 | pp rojo 1: 6.000 | pp rojo 1:10 ⁻⁶ | pp rojo 1: 4000 | ----- |
| Ca(III) | pp rojo 1:10.000 | pp rojo 1:100.000 | pp rojo 1.200.000 | pp rojo 1:4.000 | ----- |
| Cr(III) | ----- | pp rojo 1:200.000 | ----- | ----- | ----- |
| In(III) | ----- | pp rojo 1: 40.000 | pp rojo 1: 50.000 | ----- | ----- |
| Th(IV) | pp rojo 1:250.000 | pp rojo 1: 50.000 | pp rojo 1: 33.000 | ----- | ----- |
| Mo(VI) | ----- | ----- | ----- | Dn naranja 1: 50.000 | ----- |

TABLA No 41

| Catión | pH | Reacción | Sensibilidad |
|---------|-----|----------------------|--------------|
| Pb(II) | 5-7 | Color rojo naranja | 1: 40.000 |
| Cu(II) | 7-9 | Color pardo amarilla | 1: 66.000 |
| Co(II) | 7-9 | Color pardo naranja | 1: 200.000 |
| Ni(II) | 7-9 | Color pardo naranja | 1: 120.000 |
| Mn(II) | 7-9 | Color rojo pp. rojo | 1: 66.000 |
| Be(II) | 7-9 | Color naranja rojo | 1: 250.000 |
| Zn(II) | 7-9 | Color naranja rojo | 1: 100.000 |
| Sr(II) | 5-7 | pp. rojo | 1: 33.000 |
| Ba(II) | 5-7 | pp. rojo | 1: 100.000 |
| Fe(III) | 3-5 | pp. rojo | 1:1.000.000 |
| La(III) | 5-7 | pp. rojo | 1:2.000.000 |
| Y(III) | 5-7 | pp. rojo | 1:1.000.000 |
| Ce(III) | 5-7 | pp. rojo | 1: 200.000 |
| Cr(III) | 3-5 | pp. rojo | 1: 200.000 |
| In(III) | 5-7 | pp. rojo | 1: 50.000 |
| Th(IV) | 1-3 | pp. rojo | 1: 250.000 |
| Mo(VI) | 7-9 | Color naranja | 1: 50.000 |

3.1.2.- Discusión de los resultados

De los datos que se reúnen en las tablas anteriores hay que destacar :

1) El 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico es un reactivo poco selectivo, ya que reacciona con 27 cationes de los 52 ensayados en los distintos medios.

2) Se observa un predominio de las reacciones de precipitación, sobre las de formación de complejos coloreados solubles.

3) Tanto las reacciones de precipitación como las de formación de complejos coloreados solubles, son poco sensibles. Presentan una sensibilidad igual o superior a 5 las reacciones con los cationes: La(III), $pD = 6'3$; Y(III), $pD = 6$; Fe(III), $pD = 6$; Co(II), $pD = 5'30$; Be(II), $pD = 5'39$; Th(IV), $pD = 5'39$.

3.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS IONES INORGANICOS - SOBRE EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL RNa_2

3.2.1.- Consideraciones generales

Después del estudio del comportamiento electroquímico del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, vistas sus posibilidades electroquímicas, y ante la falta de antecedentes bibliográficos sobre su comportamiento electroquímico frente a iones inorgánicos, se creyó conveniente investigar la influencia cualitativa que ejerce la presencia de estos iones inorgánicos sobre la onda de reducción del reactivo a distintos valores del pH.

Como es sabido, la onda polarográfica de reducción de un ión metálico se desplaza hacia potenciales más

negativos por adición de exceso de un ligando que no sea electro-reducible, o que lo sea a potenciales más negativos que aquél, debido a la estabilización que experimenta dicho ión metálico al entrar a formar parte de una combinación compleja. Así, la mera existencia de este desplazamiento en el potencial de semionda de un ión metálico por adición de ligando puede utilizarse como criterio que permita afirmar la presencia de uno a varios complejos en la solución y a partir de la magnitud de tal desplazamiento se pueden calcular las constantes de estabilidad de dichos complejos. Ahora bien, cuando la concentración de ligando adicionado no alcanza a superar a la de ión metálico, pueden presentarse en el caso en que se forme un complejo estable, dos ondas polarográficas, la correspondiente a la reducción del ión metálico sin complejar y, a potenciales más negativos, la que corresponde a la del complejo. Disminuye con ello la altura de la onda de reducción del propio ión metálico libre, siendo tal disminución de altura función de la concentración de ligando agregado y pudiendo tomarse dicho desdoblamiento de la onda de reducción, o la disminución de altura de la del ión simple como otra prueba de la existencia de complejos estables en la solución.

Esta propiedad, sin embargo, no sirve en aquellos casos en que los valores de los potenciales de semionda del ligando son más positivos que el ión metálico en estudio, por lo que es de esperar que el comportamiento antes indicado no se pueda observar. Ahora bien, como la formación de un complejo tiene que estabilizar tanto al ión metálico como al ligando frente al proceso de reducción polarográfica, en particular si el grupo funcional electro-reducible participa directamente en la complejación, es lógico suponer que, en el caso que estudiamos aquí, en el que se alcanza en general primeramente el

potencial de reducción del ligando, sea el potencial de semionda de éste quien sufra un desplazamiento significativo en función del exceso agregado de ión metálico. Si ello es así, y si la onda de reducción del metal está suficientemente alejada de la del ligando libre, será posible en principio aplicar a este caso los mismos razonamientos que en el caso de los complejos formados por ligandos no reducibles.

Hemos comprobado experimentalmente que en el caso del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico ello es efectivamente así, por lo que la técnica seguida, ha consistido en la realización de dos series de ensayos diferentes. En la primera de ellas, se han determinado los potenciales de semionda y las correspondientes intensidades límite del reactivo en el electrolito fondo Britton-Robinson para tres valores del pH. En la segunda serie, se han determinado así mismo estas magnitudes del reactivo, pero esta vez en presencia del correspondiente ión en estudio, de acuerdo con el siguiente método operatorio.

3.2.2.- Parte experimental

a) Método operatorio

En matraces de 50 ml. se prepararon dos series de matraces que contenían: en la primera serie 10 ml. de reactivo 10^{-3} M, 30 ml. de la disolución reguladora Britton-Robinson de valor de pH apropiado y agua hasta el enrase. En la segunda serie, el volumen de disolución del ión en estudio preciso para que estuvieran en relación molar los cationes electroactivos en un caso o en relación doble molar los cationes no electroactivos con respecto al reactivo para el otro, y además 10 ml. de reactivo -

10^{-3} M, 30 ml. de la disolución reguladora Britton-Robinson de valor de pH adecuado y agua desionizada hasta el enrase.

Para eliminar el oxígeno disuelto se pasó una corriente de nitrógeno N-48, por tiempo suficiente y a continuación se realizaron los correspondientes polarogramas.

Los resultados experimentales se recogen en las tablas nºs 42 a 44, donde también figuran los potenciales de semionda de los distintos iones metálicos en ausencia de reactivo y siguiendo el mismo método operativo.

b) Reactivos y aparatos empleados

Disolución de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico. Se preparó por pesada y con una concentración de 10^{-3} M.

Disolución reguladora Britton-Robinson de pH 3'12; 7'51; y 8'51; preparada según se indica en la pág.

Disoluciones de cationes de 1g/l preparadas según se indica en la pág.

- pH-metro digital CRISON modelo Digit 501.
- Electrodo de trabajo: Electrodo de gotas de mercurio.
- Electrodo de referencia: Calomelanos saturado en KCl AMEL INGOLD modelo 303-NS.
- Electrodo auxiliar: Electrodo de platino AMEL INGOLD modelo Pt-805.
- Polarógrafo AMEL modelo 471, operando a un dumping de 10 y a una altura de la columna de mercurio de 41 cm.

TABLA No 42

pH = 3'12

 $i_{dRNa_2} = 2'18 \text{ A}$ $E_{1/2RNa_2} = -180 \text{ mV}$

| Catión | $\frac{\text{Catión}}{RNa_2}$ | $i_d (\mu A)$ catión | $E_{1/2} (mV)$ catión | $i_d (\mu A)$ mezcla | $E_{1/2} (mV)$ | pH mezcla |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|--------------|
| Pb(II) | 1 | R.N | | 1'94 -154 | 1'06 -388 | 3'16 |
| Cu(II) | 1 | 1'32 | +16 | 1'40 +12 | 2'20 -186 | 3'16 |
| Co(II) | 1 | 0'74 | -1156 | 2'34 -188 | 0'86 -1172 | 3'16 |
| Ni(II) | 1 | 0'70 | -968 | 2'32 -186 | 0'90 -986 | 3'16 |
| Mn(II) | 2 | ---- | ---- | 2'18 | -180 | 3'16 |
| Be(II) | 2 | ---- | ---- | 2'12 | -180 | 3'16 |
| Zn(II) | 1 | 2'06 | -1060 | 2'40 -192 | 2'04 -1120 | 3'16 |
| Sr(II) | 2 | ---- | ---- | 2'08 | -200 | 3'16 |
| Ba(II) | 2 | ---- | ---- | 0'182 | -200 | 3'16 |
| Ca(II) | 2 | ---- | ---- | 2'08 | -196 | 3'16 |
| La(III) | 2 | ---- | ---- | 1'97 | -168 | 3'16 |
| Y(III) | 2 | ---- | ---- | 2'00 | -170 | 3'16 |
| Ce(III) | 2 | ---- | ---- | 1'98 | -168 | 3'16 |
| Th(IV) | 2 | ---- | ---- | 2'18 | 90 | 2'17 |
| Mo(VI) | 1 | 2'76 | -538 | 1'60 -224 | 2'02 -450 | 3'56 |
| UO ₂ (II) | 1 | 0'18 -226 | 0'13 -312 | 2'24 -152 | 0'72 -244 | 3'16 |
| Fe(III) | 1 | N.R | | 2'02 | -173 | 3'07 |
| Cr(III) | 1 | 0'56 | -746 | 2'10 | -198 | 3'16 |
| In(III) | 1 | N.R | | 2'16 | -178 | 3'12 |

TABLA Nº 43

pH = 7'51

 $i_{dRNa_2} = 1'94 \text{ A}$ $E_{1/2RNa_2} = -588 \text{ mV}$

| Catión | $\frac{\text{Catión}}{RNa_2}$ | $i_d (\mu \text{A})$ catión | $E_{1/2} (\text{mV})$ | $i_d (\mu \text{A})$ mezcla | $E_{1/2} (\text{mV})$ | pH mezcla |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|
| Pb(II) | 1 | N.R | | 1'96 | -590 | 7'54 |
| Cu(II) | 1 | 0'37 | -4600 | 0'36 -52 | 1'98 -554 | 7'04 |
| Co(II) | 1 | 0'90 | -1272 | 1'96 -558 | 0'94 -1274 | 7'54 |
| Ni(II) | 1 | 0'72 | -1052 | 1'90 -576 | 0'6 -918 | 7'55 |
| Mn(II) | 2 | ----- | ----- | 1'98 | -564 | 7'51 |
| Be(II) | 2 | ----- | ----- | 1'96 | -585 | 7'50 |
| Zn(II) | 1 | N.R | | 2'02 | -568 | 7'49 |
| Sr(II) | 2 | ----- | ----- | 1'96 | -558 | 7'52 |
| Ba(II) | 2 | ----- | ----- | 0'40 | -514 | 7'54 |
| Ca(II) | 2 | ----- | ----- | 1'98 | -564 | 7'54 |
| La(III) | 2 | ----- | ----- | 1'94 | -586 | 7'54 |
| Y(III) | 2 | ----- | ----- | 1'96 | -580 | 7'53 |
| Ce(III) | 2 | ----- | ----- | 1'90 | -584 | 7'55 |
| Th(IV) | 2 | ----- | ----- | 1'94 | -376 | 7'20 |
| Mo(VI) | 1 | N.R | | 1'64 | -594 | 7'75 |
| UO ₂ (II) | 1 | N.R | | 2'26 | -594 | 7'53 |
| Cr(III) | 1 | N.R | | 2'00 | -588 | 7'54 |
| Fe(III) | 1 | N.R | | 2'00 | -584 | 7'49 |

TABLA Nº 44

pH = 8'51

 $i_{dRNa_2} = 2'1 \text{ A}$ $E_{1/2RNa_2} = -640 \text{ mV}$

| Catión | $\frac{\text{Catión}}{RNa_2}$ | $i_d (\mu A)$ catión | $E_{1/2} (mV)$ catión | $i_d (\mu A)$ mezcla | $E_{1/2} (mV)$ | pH mezcla |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|--------------|
| Pb(II) | 1 | | N.R | 2'10 | -638 | 8'45 |
| Cu(II) | 1 | | N.R | 2'10 | -636 | 8'43 |
| Co(II) | 1 | 0'52 | -1272 | 2'10 -6280 | 0'86 -1254 | 8'45 |
| Ni(II) | 1 | 0'68 | -1052 | 2'04 -6400 | 0'42 -1084 | 8'47 |
| Mn(II) | 2 | ---- | ----- | 2'26 | -640 | 8'53 |
| Be(II) | 2 | ---- | ----- | 1'60 | -642 | 8'53 |
| Zn(II) | 1 | | N.R | 2'20 | -638 | 8'45 |
| Sr(II) | 2 | ---- | ----- | 2'10 | -634 | 8'54 |
| Ba(II) | 2 | ---- | ----- | 1'76 | -630 | 8'54 |
| Ca(II) | 2 | ---- | ----- | 2'10 | -632 | 8'54 |
| La(III) | 2 | ---- | ----- | 2'14 | -636 | 8'47 |
| Y(III) | 2 | ---- | ----- | 2'12 | -637 | 8'47 |
| Ce(III) | 2 | ---- | ----- | 2'12 | -636 | 8'50 |
| Th(IV) | 2 | ---- | ----- | 1'58 | -531 | 7'33 |
| Mo(VI) | 1 | | N.R | 2'26 | -638 | 8'70 |
| UO ₂ (II) | 1 | | N.R | 2'26 | -642 | 8'58 |
| Fe(III) | 1 | | N.R | 2'20 | -594 | 7'58 |
| Cr(III) | 1 | | N.R | 2'24 | -642 | 8'48 |
| In(III) | 1 | | N.R | 2'00 | -618 | 8'47 |

A continuación se resumen los datos que juzgamos de mayor interés dentro de los que figuran en estas tablas.

c) Resultados obtenidos

1) Tampón Britton-Robinson de pH = 3'12

- Pb(II).- La onda polarográfica del reactivo muestra un desplazamiento del potencial de semionda de 26 mV hacia valores más positivos. Así mismo se observa una disminución relativa de la intensidad límite del 11 % .
- Cu(II).- No se produce modificación apreciable en la onda del reactivo en presencia de este ión.
- Ni(II).- La única diferencia observada en presencia de Co(II) estos iones consiste en un aumento del orden del 10% en la intensidad límite de la onda polarográfica no existiendo diferencia apreciable con el potencial de semionda del reactivo solo.
- Mn(II).- No se produce modificación de los parámetros electroquímicos del reactivo, en presencia de Be(II) estos iones.
- Zn(II).- Se produce un aumento de la intensidad de límite de la onda polarográfica (14 % de aumento), acompañado en este caso de un pequeño desplazamiento de 12 mV del $E_{1/2}$ hacia potenciales más negativos.
- Sr(II).- Tanto el potencial de semionda, que sufre un desplazamiento de 20 mV hacia potenciales más negativos como la intensidad límite que disminuye un 4'6 % , sufren variaciones con respecto al reactivo solo.
- Ba(II).- En presencia de este ión, la intensidad límite del reactivo disminuye en una gran proporción respecto al reactivo solo (9'2%); al mismo tiempo el potencial de semionda se desplaza hacia potenciales más negativos.

- Ca (II).- El potencial de semionda se desplaza 16 mV - hacia potenciales más negativos y la intensidad límite disminuye su valor en un 4'6% con respecto al reactivo solo.
- La(III).- La onda polarográfica obtenida en presencia - de alguno de estos iones presenta un desplazamiento de 12 mV del potencial de semionda - hacia potenciales más positivos, así como una Y (III) disminución relativa de la intensidad límite - del orden del 9 % .
- Ce(III)
- Th (IV).- En presencia de este ión, no se produce modificación de la onda polarográfica del reactivo.
- Mo (VI).- El potencial de semionda no sufre variación - alguna, en presencia de este ión, mientras - que la intensidad límite disminuye en un 26%.
- UO₂(II).- El UO₂(II) en tampón Britton-Robinson presenta dos ondas, $E_{1/2} = -226$ y $E_{1/2} = -312$ mV a pH ácido.
- En presencia de reactivo, en esta zona de pH, se observan dos ondas. La primera a -152 mV - atribuible al reactivo y la segunda a -244 mV atribuible al complejo reactivo-UO₂(II). Muestra así mismo la primera onda una intensidad límite igual a la del reactivo en ausencia de catión mientras que la segunda onda incrementa su altura 4 veces, respecto a la del catión en ausencia de reactivo. Este efecto es atribuible a un cambio en el mecanismo de reducción del catión UO₂(II) en presencia del reactivo .
- Fe(III).- Tanto el potencial de semionda como la intensidad límite no sufren variaciones apreciables en presencia de estos iones.
- In(III)

Cr(III).- En presencia de este ión, la intensidad límite del reactivo no sufre variación apreciable; mientras que el potencial de semionda se desplaza 18 mV hacia potenciales más negativos.

2) Tampón Britton-Robinson de pH = 7'51

Pb (II).- No se aprecia variación en los parámetros electroquímicos del reactivo.

Cu (II).- La onda polarográfica, en presencia de este ión, unicamente sufre un desplazamiento de 34 mV del potencial de semionda hacia valores del potencial más positivos.

Co (II).- Solo se produce un desplazamiento de 30 mV del potencial de semionda hacia valores de potencial más positivos.

Ni (II).- Este ión, origina sobre la onda polarográfica del reactivo, un desplazamiento de 12 mV del potencial de semionda hacia valores de potencial más positivos.

Mn (II).- En presencia de estos iones la onda polarográfica, no presenta variación con respecto a la onda del reactivo solo.

Sr (II).- La intensidad límite no varía, pero el potencial de semionda sufre un desplazamiento de 30 mV hacia potenciales más positivos.

Ba (II).- El potencial de semionda del reactivo, sufre un desplazamiento de 74 mV hacia potenciales más positivos y la intensidad límite experimenta una disminución relativa del 79%.

La(III).- No existe modificación en la onda polarográfica del reactivo en presencia de cualquiera de estos tres iones.

Th (IV).- No se aprecia variación de los parámetros electroquímicos del reactivo en presencia de este ión .

Mo (VI).- En presencia de este ión, la intensidad límite del reactivo sufre una variación relativa del 15% y el potencial de semionda se desplaza 16 mV hacia potenciales más negativos.

UO₂(II).- La onda polarográfica del reactivo presenta un desplazamiento del potencial de semionda de 6 mV hacia valores más negativos del potencial. Así mismo, se observa un aumento relativo de la intensidad límite del 16% .

Cr(III).- En presencia de estos iones, la onda polarográfica del reactivo no sufre variación en ninguno de sus parámetros.

3) Tampón Britton-Robinson de pH = 8'51

Pb (II).- No se produce modificación de la onda polarográfica del reactivo en presencia de este ión .

Cu (II).- La presencia de ninguno de estos iones ocasiona la modificación de los parámetros de la onda polarográfica del reactivo.

Mn (II).- Se produce un aumento relativo de la intensidad límite del 7 %, el potencial de semionda no sufre variación.

Be (II).- La única modificación de la onda polarográfica del reactivo, es la disminución relativa de la intensidad límite en un 24 %, atribuible a la disminución de la concentración del reactivo debido a su adsorción en el precipitado de hidroxido que se produce.

- Zn (II).- No se produce modificación de la onda polarográfica del reactivo.
- Sr (II) gráfica del reactivo.
- Ba (II).- Se produce una disminución relativa de la intensidad límite del reactivo de un 16 %; así mismo se produce un desplazamiento de 10 mV del potencial de semionda hacia potenciales más positivos.
- Ca (II).- No se produce variación de ningún tipo en los parámetros de la onda polarográfica del reactivo.
- La(III).- En presencia de ninguno de los tres iones se produce modificación de los parámetros de la onda de reducción del reactivo.
- Y (III) Ce(III)
- Th (IV).- En presencia de este catión, la intensidad límite del reactivo experimenta una disminución relativa del 25%. Así mismo el potencial de semionda sufre un desplazamiento de 64 mV hacia valores más positivos.
- Mo (VI).- Se produce un ligero aumento de la intensidad límite del reactivo de un 7%, en presencia de cualquiera de los dos iones, permaneciendo invariable el potencial de semionda.
- UO₂(II)
- Fe(III).- Se produce únicamente un desplazamiento de 14 mV del potencial de semionda hacia potenciales más positivos.
- Cr(III).- Solamente se produce un aumento relativo de la intensidad límite del reactivo del 7%.
- In(III).- Se observa un desplazamiento de 22 mV del potencial de semionda hacia potenciales más positivos.

3.2.3.- Discusión de los resultados

De los datos experimentales contenidos en las tablas anteriores, se puede deducir:

- A pH ácido, **trece** cationes parecen influir de alguna manera sobre la onda del reactivo (bien afectando a la intensidad límite, al potencial de semionda o a ambos), estos cationes son : Pb(II); Ni(II); Co(II); Zn(II) Sr(II); Ba(II); La(III); Y(III); Ce(III); Ca(II); Mo(VI) ; UO₂(II) y Cr(III). De todos ellos, el que mayor influencia ejerce es el Ba(II) que provoca sobre la intensidad límite del reactivo una gran disminución, que según hemos podido comprobar es proporcional a la concentración de aquel.

- A pH neutro, se observa que los cationes Cu(II) Co(II); Ni(II); Sr(II); Ca(II); Ba(II) ; Mo(VI) y UO₂(II), producen principalmente un desplazamiento del potencial de semionda del reactivo, hacia potenciales más positivos en el caso de los cationes: Cu(II); Co(II); Ni(II) Sr(II); Ba(II); Ca(II) y hacia valores más negativos en el caso del Mo(VI) y del UO₂(II). En el caso del Ba(II), se observa así mismo, una gran disminución de la intensidad límite del reactivo, menos acusada que en medio ácido .

- A pH básico, solamente siete cationes: Be(II); Th(IV); Mo(VI); Ba(II); UO₂(II) y Cr(III), originan una variación de la intensidad límite del reactivo; mientras que solo cuatro cationes: Ba(II); Th(IV); Fe(III) e In(III) , originan una variación del potencial de semionda del reactivo hacia valores del potencial más positivos.

- Los desplazamientos del potencial de semionda del reactivo hacia valores del potencial más negativos ,

en presencia de un ión determinado, lo atribuimos al efecto que ejerce sobre el ligando, bien la complejación o bien la formación de un compuesto insoluble.

- Los desplazamientos del potencial de semionda del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, en presencia de algunos iones, hacia valores más positivos puede justificarse por la modificación que sobre la doble capa eléctrica provoca la presencia de dichos iones, ejerciendo algún tipo de efecto tensamétrico sobre los productos de reducción, tal y como se pone de manifiesto en el estudio electroquímico anteriormente realizado.

CAPITULO 4.- ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS -
QUE FORMA EL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISUL-
FONATO SODICO CON LOS IONES Pb(II), Ba(II),
Sr(II),La(III),Ce(III),e Y(III)

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Several paragraphs of very faint, illegible text in the upper middle section.

A large, dense block of extremely faint and illegible text occupying the middle and lower middle portions of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.

IV.- ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS QUE FORMA EL 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO CON LOS IONES Pb(II), Ba(II), Sr(II), La(III), Ce(III), e Y(III).

4.1.- INTRODUCCION

En el estudio de la reaccionabilidad frente a iones inorgánicos que se recoge en el capítulo 3 , pudimos observar que el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico reacciona con los iones Pb(II), Ba(II), Sr(II), La(III), Y(III) y Ce(III) dando origen a precipitados de color rojo, si la disolución posee un valor de pH inferior a 9, excepto en el caso de Pb(II) en el que la disolución debe tener un pH inferior a 7. Este hecho parece indicar la formación de complejos o sales insolubles de estos iones con el reactivo en estudio.

Con el objeto de determinar la estequiometria de los compuestos que se forman, se han llevado a cabo una serie de valoraciones conductométricas de los iones anteriormente citados con la sal disódica del reactivo, RNA_2 .

4.2.- PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1.- Disoluciones empleadas

- Disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3}M ; 0'01536 M.
- Disolución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $1'09 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 0'0981M
- Disolución de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0'0875 M
- Disolución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $6'19 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 0'0868M
- Disolución de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ $9'09 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- Disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3}M ; 0'0909M

Todas estas disoluciones se prepararon usando productos de Merck R. A. y fueron contrastadas por los métodos habituales.

- Disoluciones de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $4 \cdot 10^{-3}$; $9'513 \cdot 10^{-3}$; $9'818 \cdot 10^{-3}$ y $0'122$ M en medio acuoso, preparadas por pesada de la cantidad adecuada de reactivo, disolución en agua y dilución al volumen conveniente.

4.2.2.- Aparatos

- Conductímetro RADIOMETER modelo CDM-20 y célula de conductividad CDC-104 (constante de célula = 1 cm)

- Conductímetro PHILIPS modelo PW9501/01 y célula de conductividad PW9512/00 (constante de célula = 1'25 cm)

- Termostato COLORA KS

- Microbureta AFORA clase A ($\pm 0'001$ ml.)

4.2.3.- Método operatorio

Se han valorado conductométricamente, termostatando a $25 \pm 0'2$ °C los iones Pb(II), Ba(II), Sr(II), La(III), Y(III) y Ce(III) con 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, bien de forma directa o bien de forma inversa.

Las condiciones experimentales de cada valoración se indican al pie de cada figura.

Los resultados obtenidos en estas valoraciones se muestran en las siguientes figuras nº 3 a 12

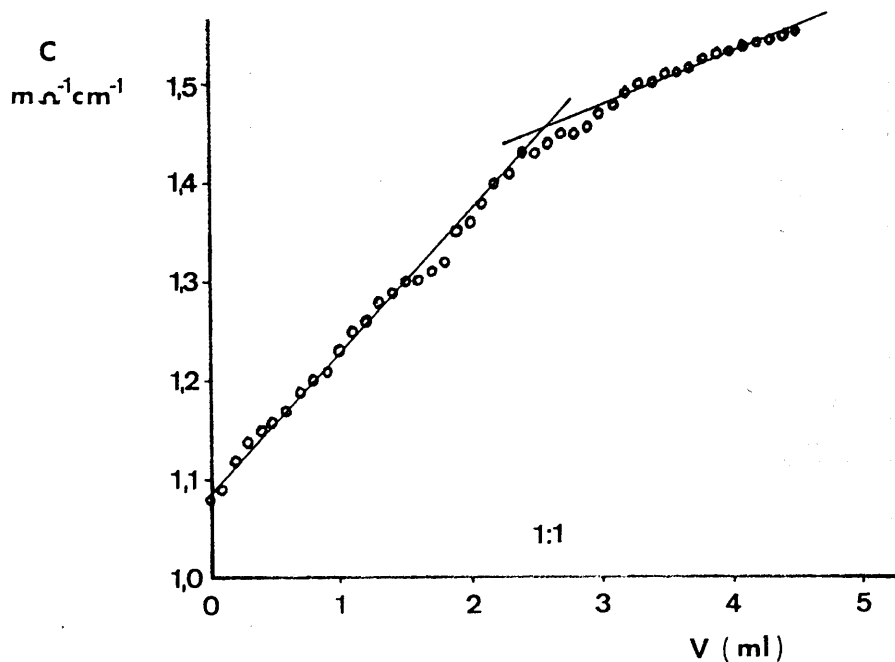


Fig. 3 .- Valoración de Pb(II) (25 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3}M) con 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $9'513 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

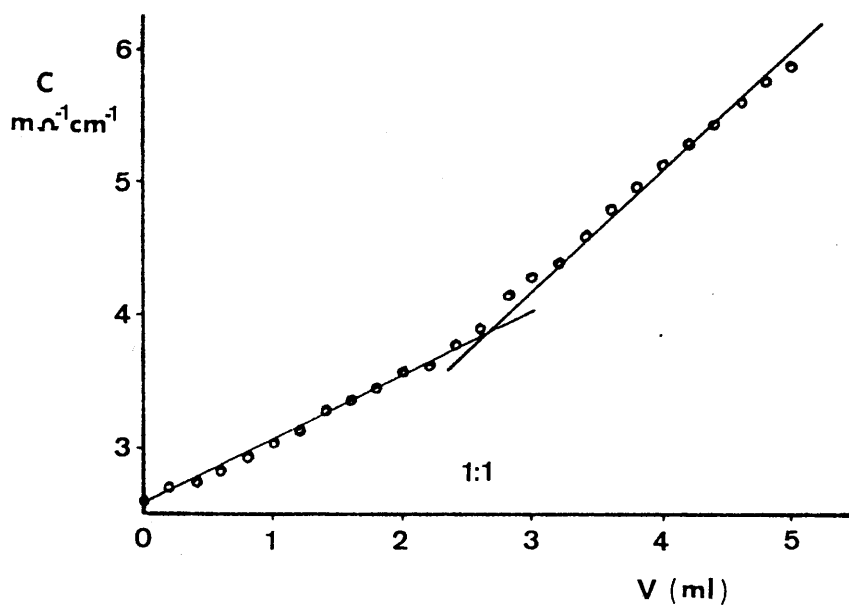


Fig. 4 .- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (10 ml de RN_2 $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0'01536\text{M}$.

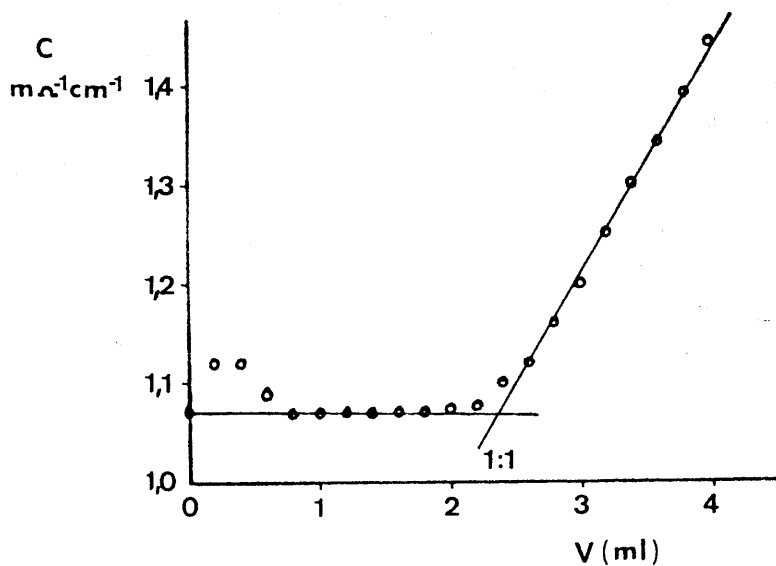


Fig. 5 .- Valoración de Ba(II) (20 mL de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $1.09 \cdot 10^{-3}$ M) con 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $9.513 \cdot 10^{-3}$ M.

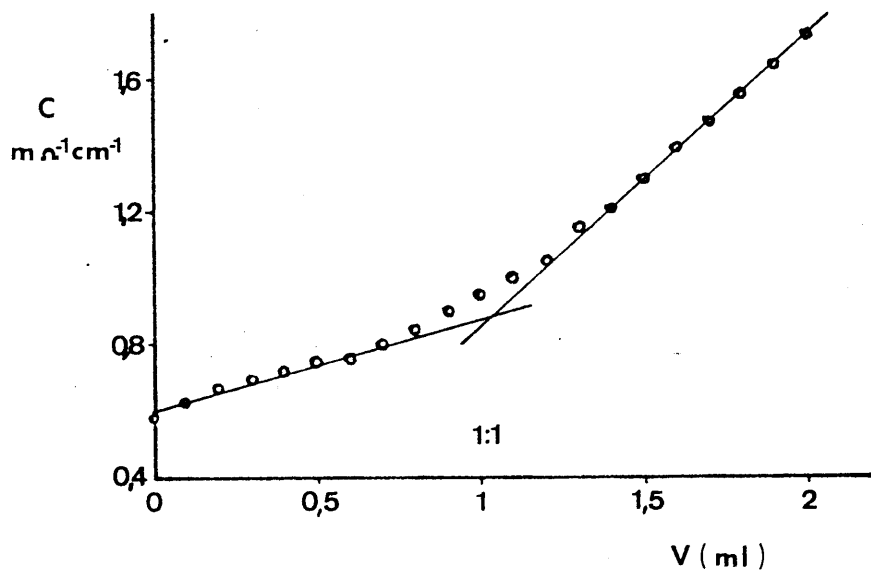


Fig. 6.- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (25 mL de RNA_2 $4 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.0981 M.

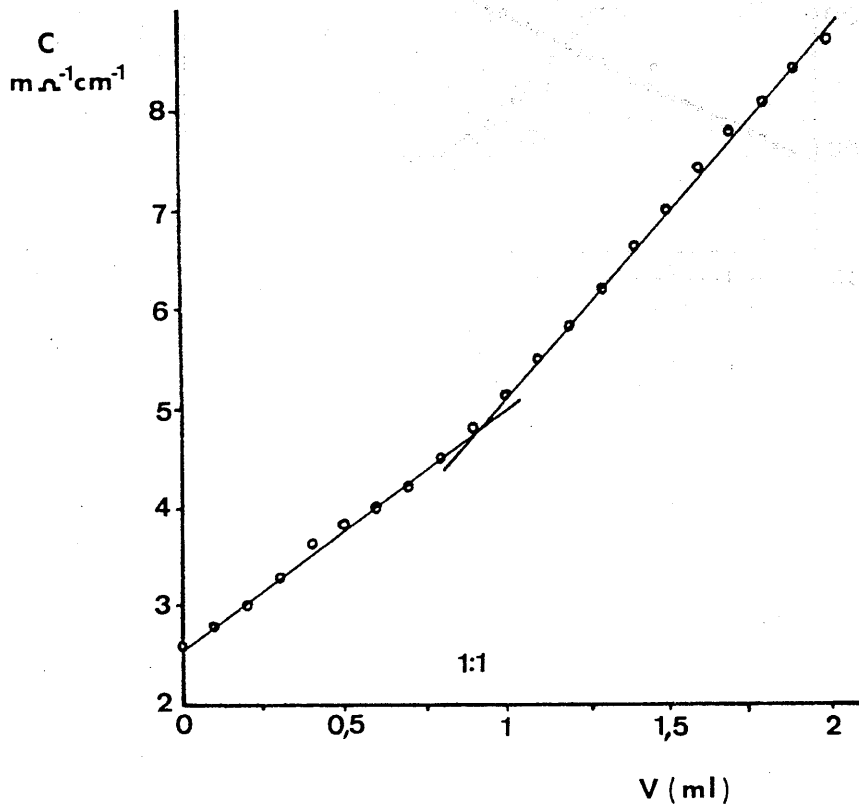


Fig. 7 .- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (20 ml. de RN_2 $4 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - 0'0875 M.

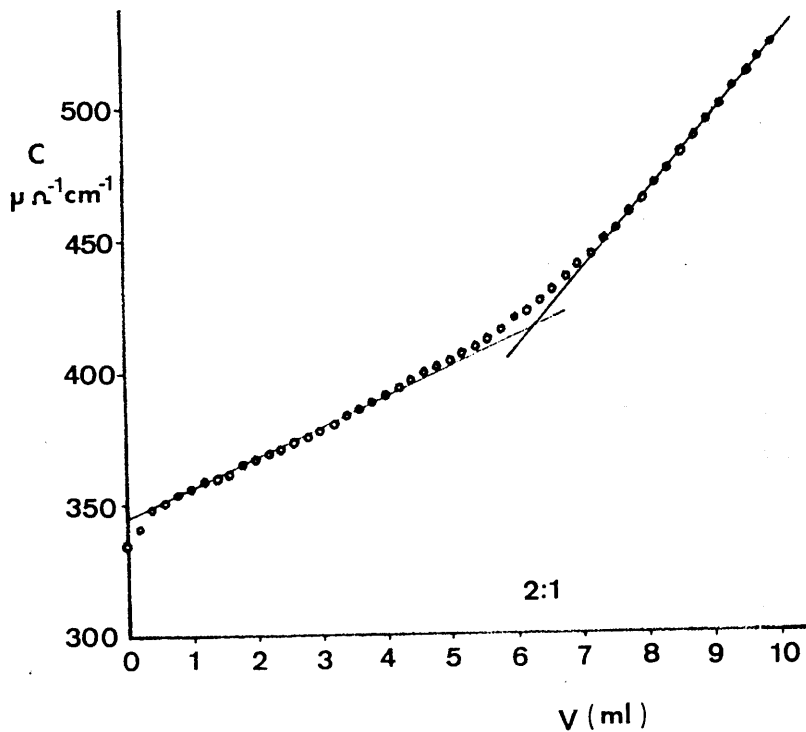


Fig. 8 .- Valoración de La(III) (5 ml de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $6 \cdot 19 \cdot 10^{-3}$ M) con 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $9 \cdot 818 \cdot 10^{-3}$ M.

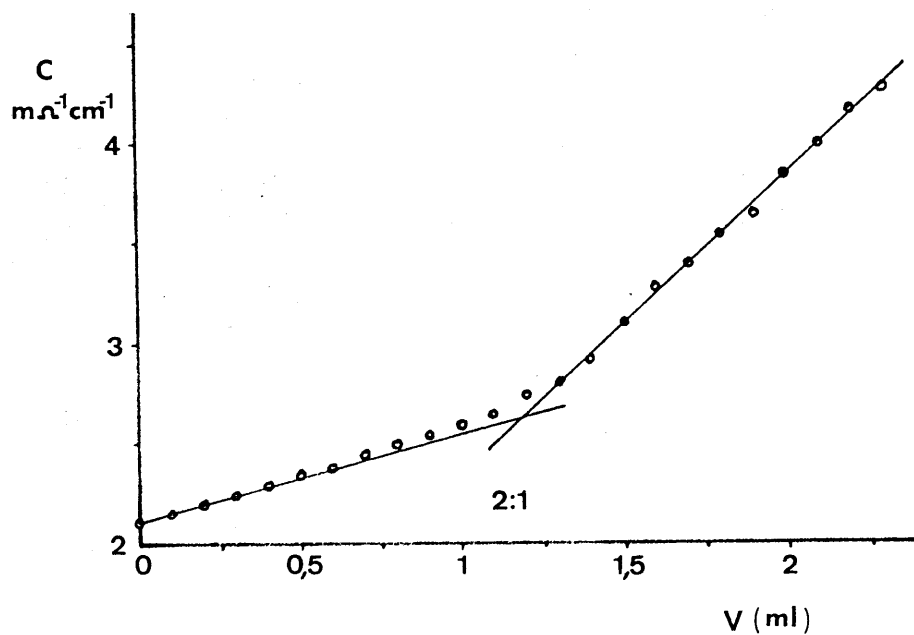


Fig. 9 .- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (50 ml. de RNa_2 $4 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $0 \cdot 0868$ M.

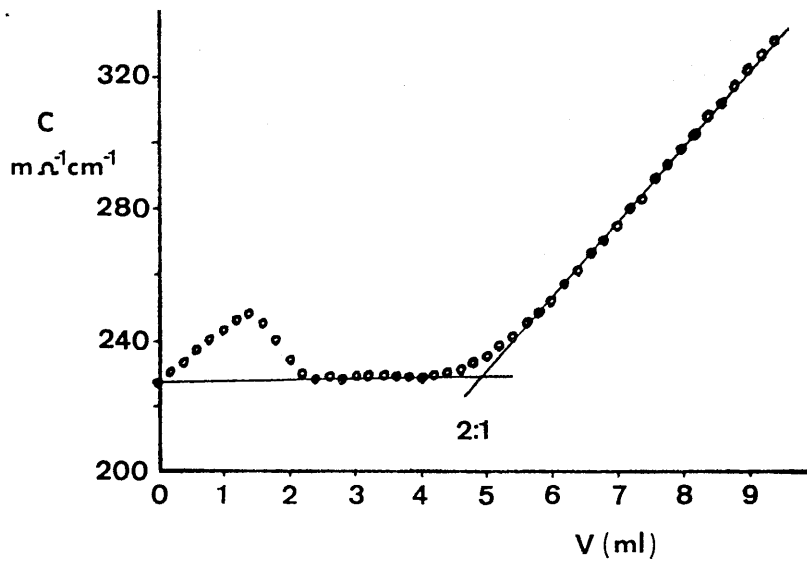


Fig. 10 .- Valoración de Ce(III) (30 ml. de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M) con 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico - 0'0122 M .

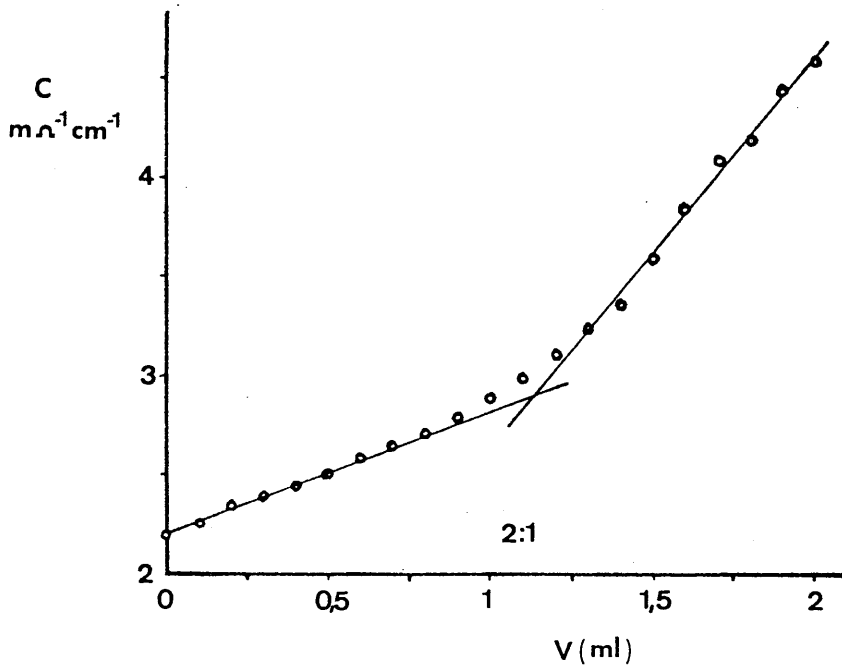


Fig. 11 .- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (50 ml de RNA_2 $4 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -- 0'0909 M.

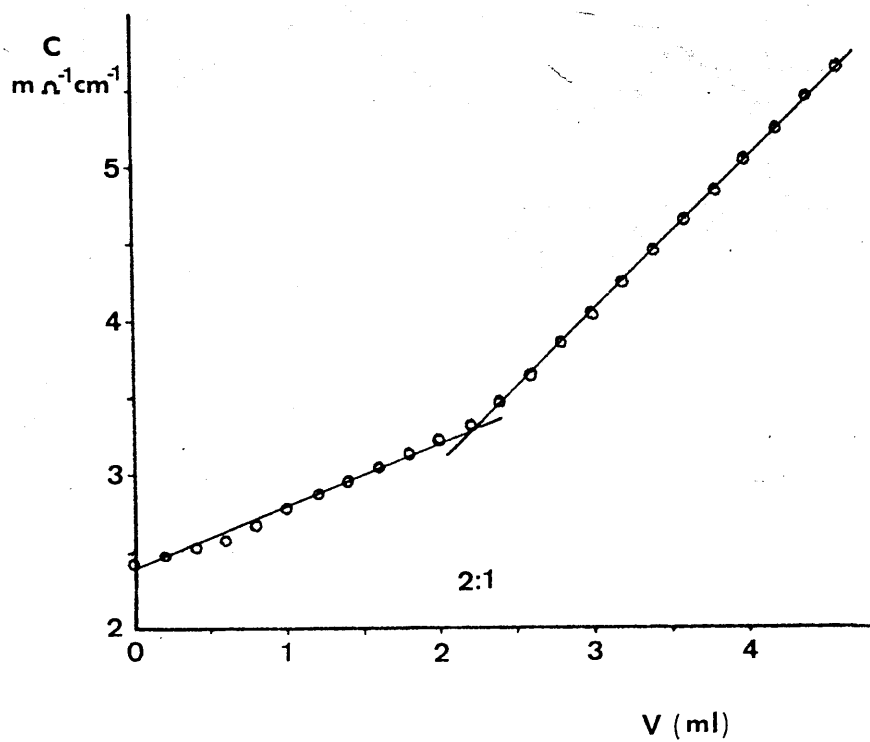


Fig.12 .- Valoración de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (10 ml de $\text{RNA}_2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$) con $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \cdot 09 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSION.

En las figs. nº 3 a nº12 , se han representado los valores de la conductividad en función del volumen de agente valorante empleado (reactivo o catión, según los casos) - para las valoraciones de los iones anteriormente citados.

En la tabla nº 45 se reúnen los datos de estequiometría deducidos a partir de ellas. En ella puede observarse estequiometrías 1:1 para las especies originadas con los cationes divalentes y 2:1 (R:C) con los trivalentes.

Dada la elevada solubilidad de los precipitados de Sr(II) e Y(III), no se obtuvieron resultados claros en la valoración directa.

Tanto en la valoración de Ba(II) como en la de -- Ce(III), se puede observar, al inicio de la valoración, un aumento de la conductividad que posteriormente va disminuyendo hasta el valor inicial. Esto se debe a que la precipitación no se inicia con la primera adición de reactivo, - sino después de haber añadido una cierta cantidad de reactivo, lo que obviamente produce un aumento de la conductividad, lo cual disminuye en el momento en que empieza a precipitar el compuesto.

En todos los casos se formó en el transcurso - de las valoraciones un precipitado de color rojo (variando la tonalidad según el ión estudiado).

TABLA No 45

| <u>Estequiometría (R:C)</u> | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| Ión | Val. directa | Val. inversa |
| Ba(II) | 1:1 | 1:1 |
| Pb(II) | 1:1 | 1:1 |
| Sr(II) | ---- | 1:1 |
| La(III) | 2:1 | 2:1 |
| Ce(III) | 2:1 | 2:1 |
| Y(III) | ---- | 2:1 |

ESTUDIO DEL COMPUESTO 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6
-DISULFONATO SODICO - Ba(II)

INTRODUCCION

Este trabajo experimental cualitativo (de acuerdo con el método de análisis cualitativo clásico) se refiere a la identificación de un compuesto orgánico desconocido de color rojo, con una fórmula molecular que se refiere a $C_{17}H_{11}N_2O_4S_2Na$.

En el estudio de los compuestos orgánicos se debe procurar de vez en cuando que la identificación se haga de forma correcta. Para ello se debe tener en cuenta y considerar los resultados de los análisis cualitativos, se realizó el estudio de los compuestos orgánicos.

**CAPITULO 5.- ESTUDIO DEL COMPUESTO 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6
-DISULFONATO SODICO - Ba(II)**

Table 10.1

International

| Country | Year | Value |
|---------|------|-------|
| USA | 1970 | 1.0 |
| USA | 1971 | 1.0 |
| USA | 1972 | 1.0 |
| USA | 1973 | 1.0 |
| USA | 1974 | 1.0 |
| USA | 1975 | 1.0 |
| USA | 1976 | 1.0 |
| USA | 1977 | 1.0 |
| USA | 1978 | 1.0 |
| USA | 1979 | 1.0 |
| USA | 1980 | 1.0 |
| USA | 1981 | 1.0 |
| USA | 1982 | 1.0 |
| USA | 1983 | 1.0 |
| USA | 1984 | 1.0 |
| USA | 1985 | 1.0 |
| USA | 1986 | 1.0 |
| USA | 1987 | 1.0 |
| USA | 1988 | 1.0 |
| USA | 1989 | 1.0 |
| USA | 1990 | 1.0 |
| USA | 1991 | 1.0 |
| USA | 1992 | 1.0 |
| USA | 1993 | 1.0 |
| USA | 1994 | 1.0 |
| USA | 1995 | 1.0 |
| USA | 1996 | 1.0 |
| USA | 1997 | 1.0 |
| USA | 1998 | 1.0 |
| USA | 1999 | 1.0 |
| USA | 2000 | 1.0 |
| USA | 2001 | 1.0 |
| USA | 2002 | 1.0 |
| USA | 2003 | 1.0 |
| USA | 2004 | 1.0 |
| USA | 2005 | 1.0 |
| USA | 2006 | 1.0 |
| USA | 2007 | 1.0 |
| USA | 2008 | 1.0 |
| USA | 2009 | 1.0 |
| USA | 2010 | 1.0 |
| USA | 2011 | 1.0 |
| USA | 2012 | 1.0 |
| USA | 2013 | 1.0 |
| USA | 2014 | 1.0 |
| USA | 2015 | 1.0 |
| USA | 2016 | 1.0 |
| USA | 2017 | 1.0 |
| USA | 2018 | 1.0 |
| USA | 2019 | 1.0 |
| USA | 2020 | 1.0 |
| USA | 2021 | 1.0 |
| USA | 2022 | 1.0 |

ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED EXCEPT WHERE SHOWN OTHERWISE
DATE 08-11-2010 BY 60322 UCBAW/STP

V.- ESTUDIO DEL COMPUESTO SOLIDO 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO - Ba(II)

5.1.- INTRODUCCION

En la reaccionabilidad cualitativa (Capitulo - 3) se pone de manifiesto que el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-di sulfonato sódico, reacciona con el ión Ba(II) originando - un compuesto sólido de color rojo, con una sensibilidad lí mite de 1:100.000 a pH inferior a 9 .

En el estudio conductométrico realizado (Capítulo 4) parece ponerse de manifiesto que la estequiometría de este compuesto es 1:1 (R:C). Con objeto de confirmar - esta estequiometría y poseer un mejor conocimiento de este compuesto sólido, se realizó el estudio que a continuación se describe.

5.2.- SINTESIS

Fuó preparado por mezcla de 150 ml de disolu-- ción de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico o $9 \cdot 10^{-3}$ M. con 14 ml de disolución $9 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$ M. de $Ba(NO_3)_2$. Con lo que aparece en el seno de la disolución un precipitado co- poso de color rojizo. Después de 15 minutos de reposo, se recoge el sólido formado, se lava con agua desionizada y se seca a vacio sobre P_2O_5 en placa caliente a una tempera tura de 40°C.

Se obtienen así 0'6976 gr. de un sólido rojo - de aspecto pulverulento (Rendimiento 93'39%).

5.3.- ANALISIS ELEMENTAL

| | <u>%C</u> | <u>%H</u> | <u>%N</u> |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Experimental | 34'77 | 2'20 | 4'26 |
| Teórico para $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Ba(R-Ba)$ | 35'33 | 1'84 | 5'15 |
| Teórico para $C_{16}H_{12}N_2O_8S_2Ba(R-Ba.H_2O)$ | 34'32 | 2'14 | 4'99 |

Parece pues evidente que el compuesto originado posee estequiometría 1:1 (R:C), precipitando además con una molécula de agua.

5.4.- ANALISIS TERMICO

Se ha realizado utilizando unos 10 mg de muestra, previamente desecada a temperatura ambiente en estufa de vacío sobre P_2O_5 , en un aparato SETARAM mod. GDTD-10, provisto de una electrobalanza 8-70, con termopares de Pt/Pt-Rd, en soporte de alúmina, usando crisoles de porcelana de 5 mm de diametro y calentando a una velocidad de 3°C/min.

Se operó siempre en atmósfera estática de aire.

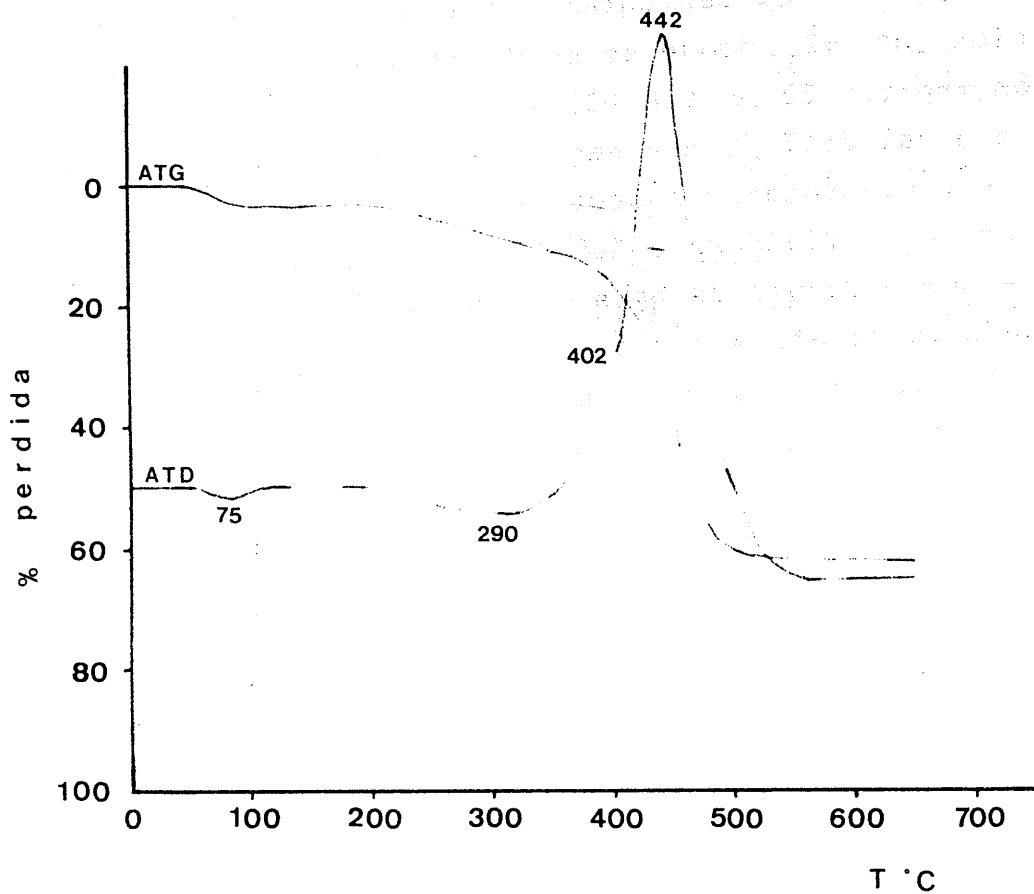
El ATD fué realizado utilizando alúmina calcinada a 1.000 °C .

El termograma obtenido se representa en la gráfica nº 42 donde se puede apreciar un efecto endotérmico (entre 65 y 100 °C) al que acompaña una pérdida de masa del 3'17 %, que según hemos comprobado, mediante análisis elemental y espectroscopía IR del compuesto desecado durante media hora a 105 °C, corresponde a la presencia de una molécula de agua (Porcentaje teórico 3'2 %). La baja temperatura a que se lleva a cabo la pérdida de esta molécula de agua, nos hace pensar que se trata de agua de hidratación.

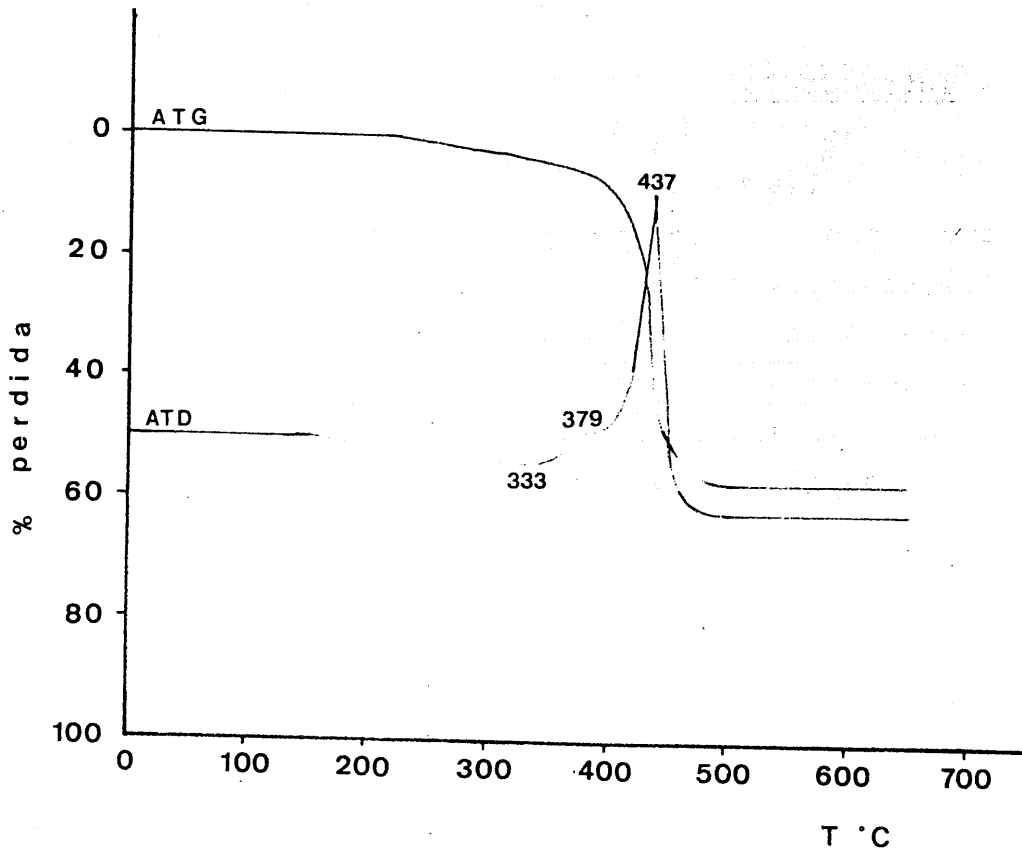
Centrado sobre 290 °C aparece un efecto endotérmico, acompañado de una pérdida de masa del 6 %.

Sobre 442°C se observa un gran efecto exotérmico característico de la combustión del compuesto.

El análisis térmico del compuesto anhidro realizado en las mismas condiciones (Gráfica nº 43), muestra los mismos efectos y a las mismas temperaturas que el hidratado, excepto el endotérmico a 65°C, que no aparece.



GRAFICA Nº 42 .- Curvas ATD y ATG del compuesto sólido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato - Ba(II)H₂O

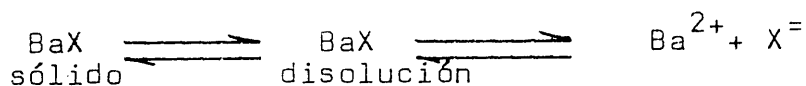


GRAFICA Nº 43 .- Curvas ATD y ATG del compuesto sólido -
1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato - Ba(II)

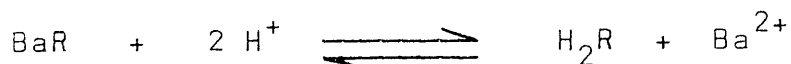
5.5.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE LA SAL BARICA DEL ACIDO 1-FENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONICO

5.5.1.- Introducción

En las sales insolubles que forma el ión Ba(II) con muchos aniones inorgánicos: SO_4^- , C_2O_4^- , CrO_4^- , etc., el Ba(II) se encuentra exclusivamente en la forma Ba(II), ya que este catión no sufre procesos de hidrólisis o procesos parecidos en disolución. Por ello las constantes del producto de solubilidad que cita la bibliografía para las sales antes señaladas, se refieren a equilibrios del tipo:



Equilibrios de disociación que dependiendo del anión presente, estarán o no ligados a procesos de hidrólisis. En nuestro caso, teniendo en cuenta el valor de las constantes de disociación de los grupos sulfónicos anteriormente determinadas, que son los que intervienen en el proceso, cabe afirmar que, no se producirán procesos de hidrólisis y la disolución de la sal bárica debe tener una extensión apreciable solamente en medios muy ácidos, en los que es posible el equilibrio:



donde H_2R es el ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, al que podemos considerar para este estudio como ácido diprótico, pues en los medios en que la sal bárica es más insoluble, la tercera disociación puede despreciarse sin error.

Este equilibrio de solubilidad vendrá regido por su correspondiente constante del producto de solubilidad:

$$k_s = [H_2R] [Ba^{2+}] \quad (1)$$

La concentración total de Ba(II) en solución será :

$$C_{Ba} = [Ba^{2+}] \quad (2)$$

la concentración total de reactivo en solución será :

$$C_{H_2R} = [H_2R] + [HR^-] + [R^{=}] = C_{Ba}$$

y la fracción molar de la especie H_2R

$$\frac{[H_2R]}{C_{H_2R}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (3)$$

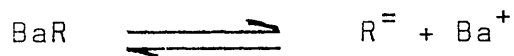
donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico. Despejando H_2R de (3) obtenemos :

$$H_2R = C_{H_2R} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} = C_{Ba} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (4)$$

sustituyendo (4) y (2) en (1) queda:

$$k_s = C_{Ba} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_{Ba} \quad (5)$$

Esta ecuación (5) solo será valida realmente - para valores de pH inferiores a los valores de las constantes de disociación del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico ($pK_1 = 2.79$ y $pK_2 = 3.66$), ya que, a valores mayores, el equilibrio de disolución de la sal bárica será:



y por tanto su correspondiente constante aparente de solubilidad será :

$$k_s = [R^=] [Ba^{2+}] \quad (6)$$

k_s es una constante aparente, ya que no se tienen en cuenta los factores de actividad de las especies iónicas presentes en la solución. La constante de solubilidad termodinámica será igual al producto de las actividades:

$$K_s = a_R = a_{Ba^{2+}} = [R^=] [Ba^{2+}] f_R = f_{Ba^{2+}}$$

de donde resulta que :

$$K_s = k_s \cdot f_{Ba^{2+}} \cdot f_{R^=}$$

y despejando k_s

$$k_s = \frac{K_s}{f_{Ba^{2+}} \cdot f_{R^=}}$$

que tomando logaritmos queda:

$$\log k_s = \log K_s - \log f_{Ba^{2+}} - \log f_{R^=} \quad (7)$$

Según la ley límite de Debye-Hückel para disoluciones diluidas

$$-\log f_i = \frac{0.5 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (8)$$

donde μ es la fuerza iónica y Z_i la carga de la especie considerada.

Aplicando la ecuación (7) a la (6) resulta:

$$\log k_s = \log K_s + 4 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (9)$$

Representando $\log K_s$ en función de $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ se obtendrá una línea recta de pendiente 4 y cuya ordenada en el origen nos dará el valor del logaritmo de la constante termodinámica (K_s).

5.5.2.- Parte experimental

1.- Reactivos

- Sal b4rica del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulf3nico, sintetizada seg3n se describe en la p1g. 203 .
- Disoluciones de HNO_3 Merck R.A., 2N; 0'2N y 0'02N
- Disoluciones de NaOH Merck R.A., 2N; 0'2N y 0'02N
- Disoluciones de KNO_3 Merck R.A. 0'5 N.
- Disoluciones de 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato s3dico en medio acuoso 10^{-3} M.

2.- Aparatos

- Termostato Braun Melsungen modelo Thermomix 1441 ($\pm 0'1^\circ\text{C}$)
- pH-metro digital CRISON modelo Digit 501
- Espectrofot3metro BECKMAN modelo ACTA III.

3.- M3todo operatorio

Para determinar la solubilidad en agua de la sal b4rica del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulf3nico, se estudi3 en primer lugar la influencia del pH y de la fuerza i3nica sobre la constante de solubilidad.

Para ello, se pusieron en suspensión pequeñas cantidades del sólido en 25 ml. de agua, y una vez fijados el pH ó la fuerza iónica según la experiencia, se mantuvo en agitación durante 12 horas.

Una vez alcanzado el equilibrio, se filtró - cada suspensión -por gravedad- a través de un crisol de vidrio molido del número 4. Diez ml. de estas disoluciones filtradas se enrasaron a 25 ml. con agua desionizada, midiéndose su absorbancia a 495 nm. Estas medidas se llevaron a unas rectas patrón de absorbancia del RNA_2 frente a concentración de RNA_2 , con lo que se obtuvo la concentración de RNA_2 , procedente de la solubilización del sólido, en disolución.

Se realizaron dos series de experiencias, una para estudiar la influencia del pH y otra para estudiar la influencia de la fuerza iónica sobre el equilibrio de disolución de la sal bárica.

El pH se fijó en cada momento, por la adición de la cantidad adecuada de disolución de HNO_3 ó NaOH . La fuerza iónica se fijó con disolución de KNO_3 . La temperatura se fijó en todas las experiencias, a 25°C, mediante el uso del termostato.

4.- Trazado de las rectas patrón

Se realizaron tomando el volumen de una disolución de RNA_2 10^{-3} M, necesario para obtener concentraciones entre $1 \cdot 10^{-5}$ M y $6 \cdot 10^{-5}$ M, y ajustando después el pH - adecuado con disoluciones de HNO_3 ó NaOH , y se midieron las absorbancias, para posteriormente hacer la representación absorbancia frente a concentración de RNA_2 .

5.5.3.- Resultados1.- Estudio de la influencia del pH

Se ha realizado una serie de experiencias a valores de pH comprendidos entre 2 y 7, ajustando en cada caso la fuerza iónica para que fuera constante por adición del volumen preciso de KNO_3 0'5 M. Posteriormente se ha determinado, según el método descrito, la concentración de reactivo procedente de la disolución de la sal bárica.

Los resultados encontrados se recogen en la Tabla nº 46 .

TABLA Nº 46

| pH | Absorbancia 10^3 | C.reactivo 10^5 |
|------|--------------------|-------------------|
| 2'06 | 882 | 4'40 |
| 3'34 | 770 | 3'90 |
| 4'65 | 898 | 4'50 |
| 5'17 | 848 | 4'30 |
| 6'10 | 848 | 4'30 |
| 6'70 | 862 | 4'35 |
| 7'12 | 848 | 4'30 |

A partir de estos datos se ha calculado el valor de la constante aparente de solubilidad k_s mediante la fórmula (5) para los dos primeros valores de la tabla y mediante la ecuación (6) para el resto de los valores.

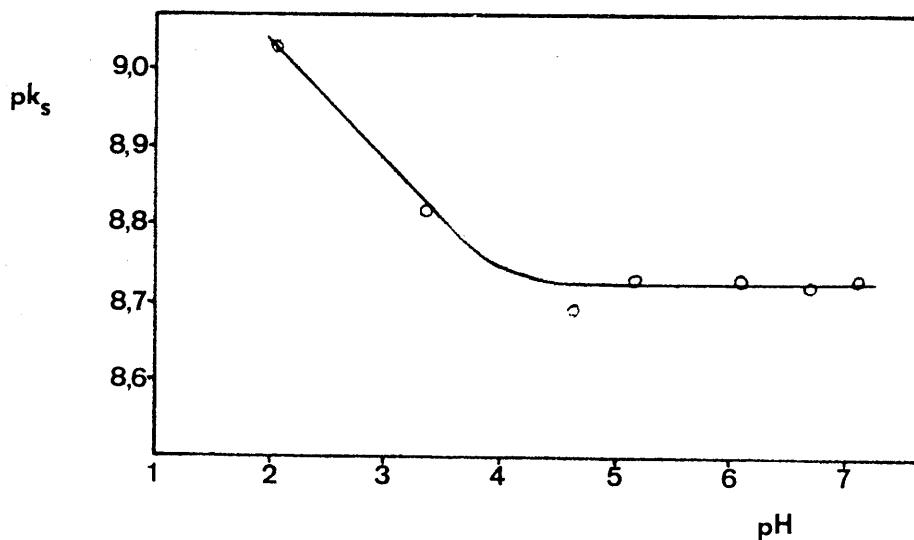
Los valores calculados se recogen en la Tabla nº 47 representandose en la gráfica nº 44 los valores de la constante aparente de solubilidad frente al pH.

La representación de la gráfica nº 44 , pre_senta dos tramos bien diferenciados, el primero de ellos_ para valores de pH cercano a los pK del reactivo, en donde se produce un aumento del pK_s hacia valores del pH más ácidos; el segundo tramo, a valores del pH superiores a los pK del reactivo, presenta una línea recta de pendiente. cero, lo que concuerda con la hipótesis teóricas enunciadas anteriormente.

TABLA Nº 47

| pH | reactivo 10^5 | k_s | pK_s |
|------|-----------------|-----------------------|--------|
| 2'06 | 4'40 | $9'32 \cdot 10^{-10}$ | 9'03 |
| 3'34 | 3'90 | $1'52 \cdot 10^{-9}$ | 8'82 |
| 4'65 | 4'50 | $2'02 \cdot 10^{-9}$ | 8'69 |
| 5'17 | 4'30 | $1'85 \cdot 10^{-9}$ | 8'73 |
| 6'10 | 4'30 | $1'85 \cdot 10^{-9}$ | 8'73 |
| 6'70 | 4'35 | $1'89 \cdot 10^{-9}$ | 8'72 |
| 7'12 | 4'30 | $1'85 \cdot 10^{-9}$ | 8'73 |

GRAFICA Nº 44



2.- Estudio de la influencia de la fuerza iónica

Se ha procedido a la determinación del valor de la constante de solubilidad termodinámica, K_s . Para ello, se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica sobre el equilibrio de disolución de la sal bárica del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico. Los distintos valores de la fuerza iónica, μ , se han conseguido por adición de KNO_3 . El valor de K_s se determina por extrapolación a $\mu = 0$.

Los resultados obtenidos, según el método ya descrito, se reúnen en la Tabla nº 48. A partir de estos datos y teniendo en cuenta la ecuación (6), se obtienen los datos que se recogen en la Tabla nº 49.

En la gráfica nº 45 se representa $\log K_s$ en función de $\sqrt{\mu} / 1 + \sqrt{\mu}$. Se obtiene una recta de pendiente 3'80 (muy próxima al valor teórico 4) y cuya ordenada en el origen ($\mu = 0$, dilución infinita) resultó ser, -9'24, que es el valor de $\log K_s$ según la ecuación (9).

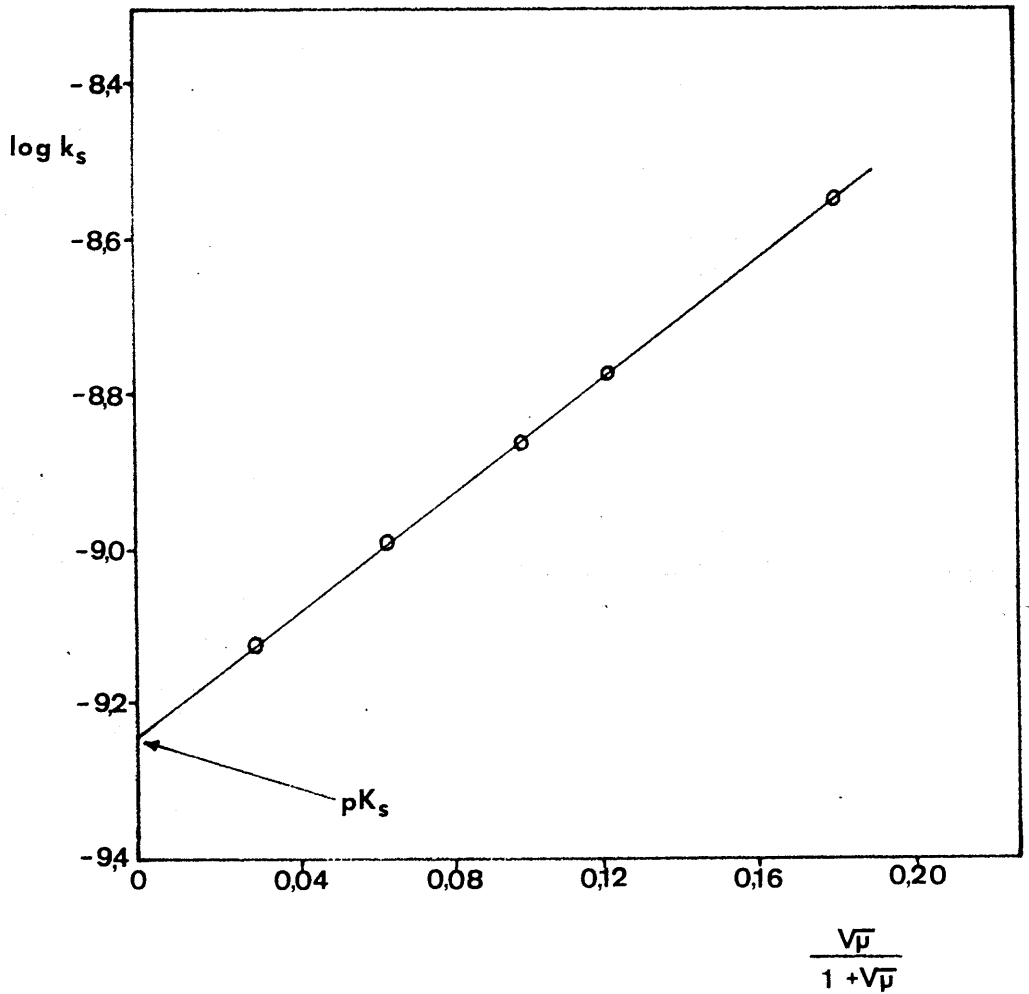
TABLA Nº 48

| Fuerza iónica (μ) | pH | [reactivo] 10^5 |
|-------------------------|------|-------------------|
| 0'05 | 6'12 | 5'30 |
| 0'02 | 6'32 | 4'10 |
| 0'01 | 6'35 | 3'70 |
| 0'005 | 5'72 | 3'20 |
| 0'001 | 6'56 | 2'75 |

TABLA No 49

| Reactivo 10^5 | $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ | $\log k_s$ |
|-----------------|-------------------------------------|------------|
| 5'30 | 0'183 | -8'55 |
| 4'10 | 0'124 | -8'77 |
| 3'70 | 0'091 | -8'86 |
| 3'20 | 0'066 | -8'99 |
| 2'75 | 0'031 | -9'12 |

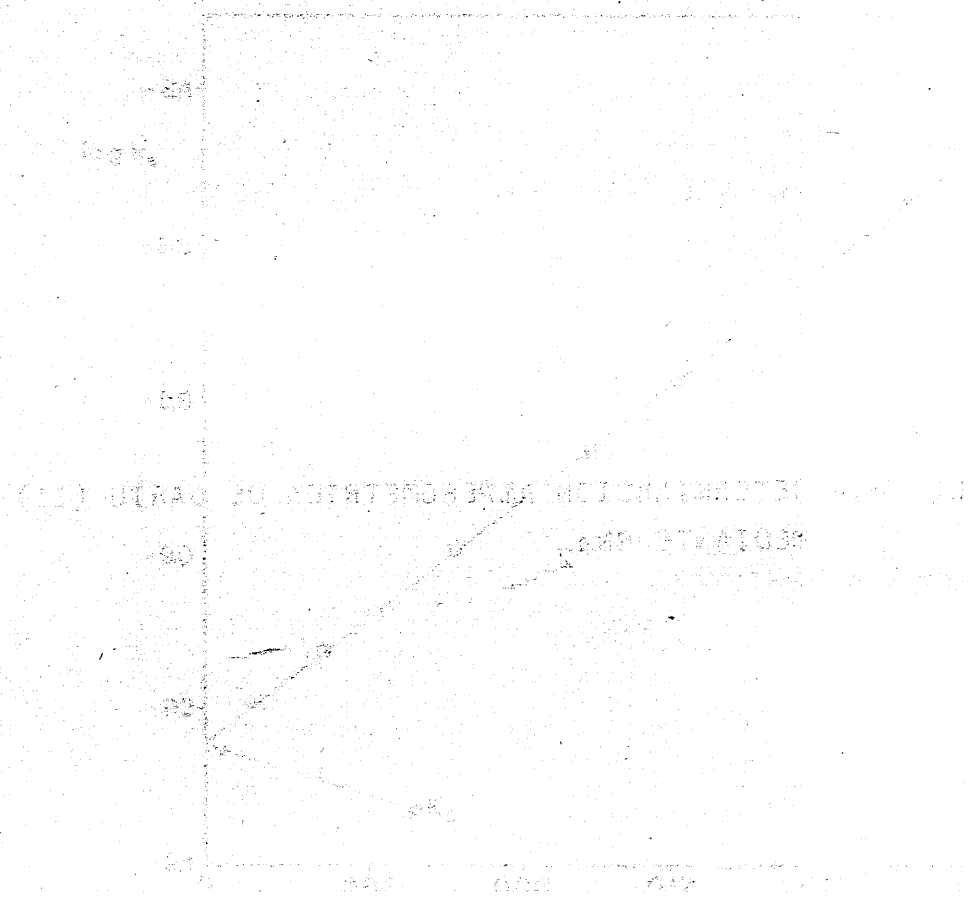
GRAFICA No 45



CAPITULO 6.- DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II)
MEDIANTE RNa_2

| | |
|----|------|
| 10 | 0.15 |
| 20 | 0.15 |
| 30 | 0.15 |
| 40 | 0.15 |
| 50 | 0.15 |

TABLE 1



VI.- DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II) MEDIANTE RNa_2

6.1.- INTRODUCCION.

En el resumen de reaccionabilidad cualitativa del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (RNa_2) que se describe en la tabla nº 40 se puede observar que con el Bario(II) reacciona originando un precipitado rojo, a valores del pH inferiores a 9. (pag.172)

Posteriormente en la reaccionabilidad cualitativa frente al electrodo de gotas de mercurio, se comprueba que, en las condiciones operatorias empleadas, prácticamente el bario (II) es el único cuyo precipitado persiste, al mismo tiempo que parece existir una proporcionalidad inversa entre la intensidad de difusión (i_d) del reactivo y la concentración del bario (II) existente inicialmente en la disolución. (figs nº 13 y nº 14).

Estos hechos nos hicieron pensar en la posibilidad de establecer un método amperometrico indirecto para la determinación de Bario (II). Este método indirecto consistiría en la medida de la i_d de la disolución de Bario (II) a la que previamente se le ha añadido un exceso medido de reactivo, con lo que obtendremos únicamente la i_d del reactivo, que en exceso no hubiera precipitado con el Bario (II). Esta i_d nos permitiría, con ayuda de una recta patrón (i_d frente a la concentración de RNa_2) (Gráfica nº 46), determinar la concentración de reactivo libre y por diferencia con la concentración inicial de reactivo puesta, obtener la concentración de bario(II) en la disolución. Para comprobar nuestra hipótesis hemos ido estudiando las distintas variables que afectan la precipitación de la sal bárica y que a continuación resumimos.

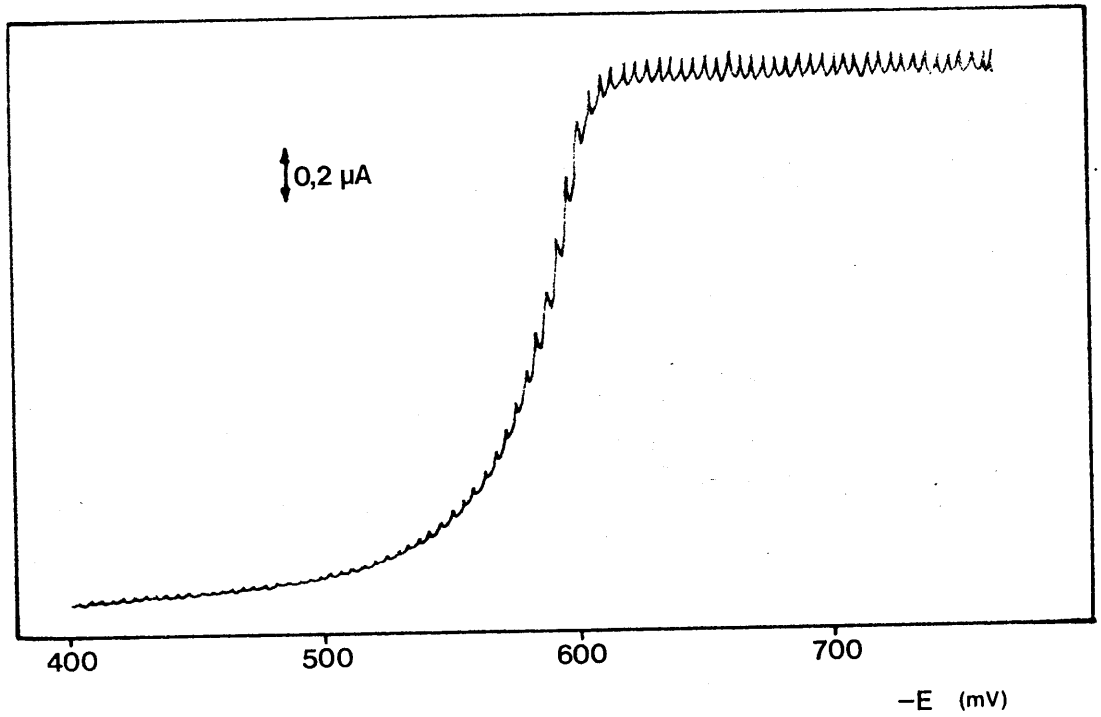


Fig. nº 13 .- Polarograma del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-di-sulfonato sódico

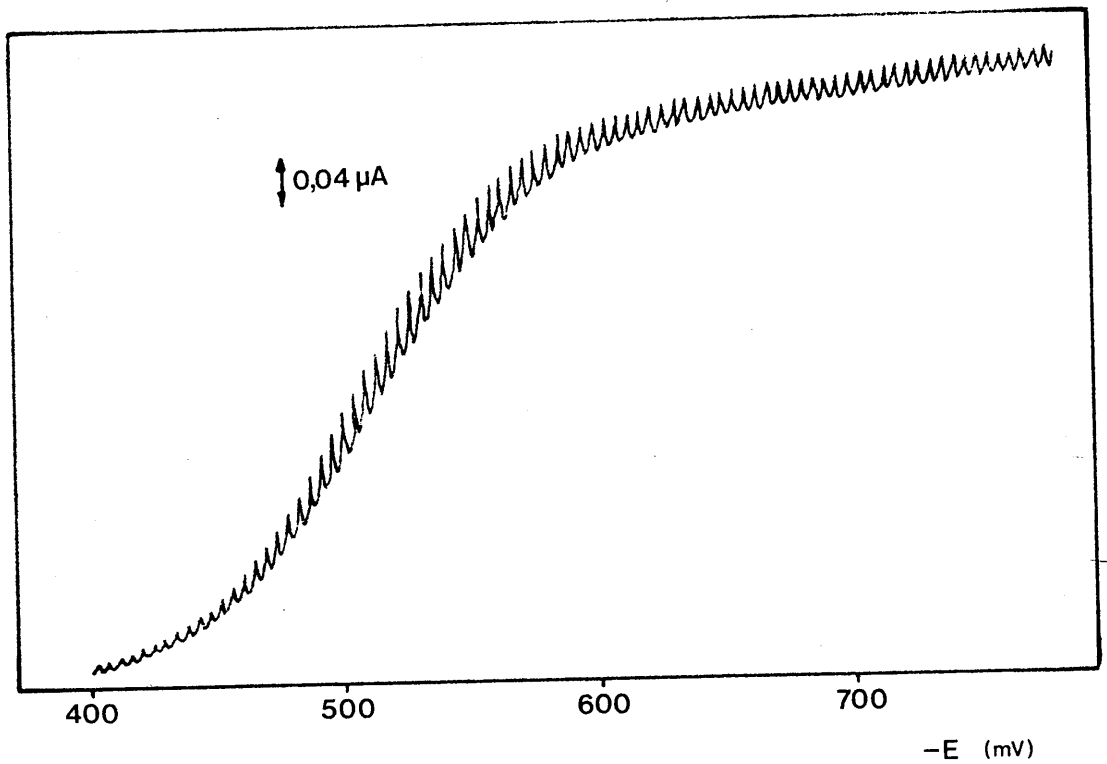
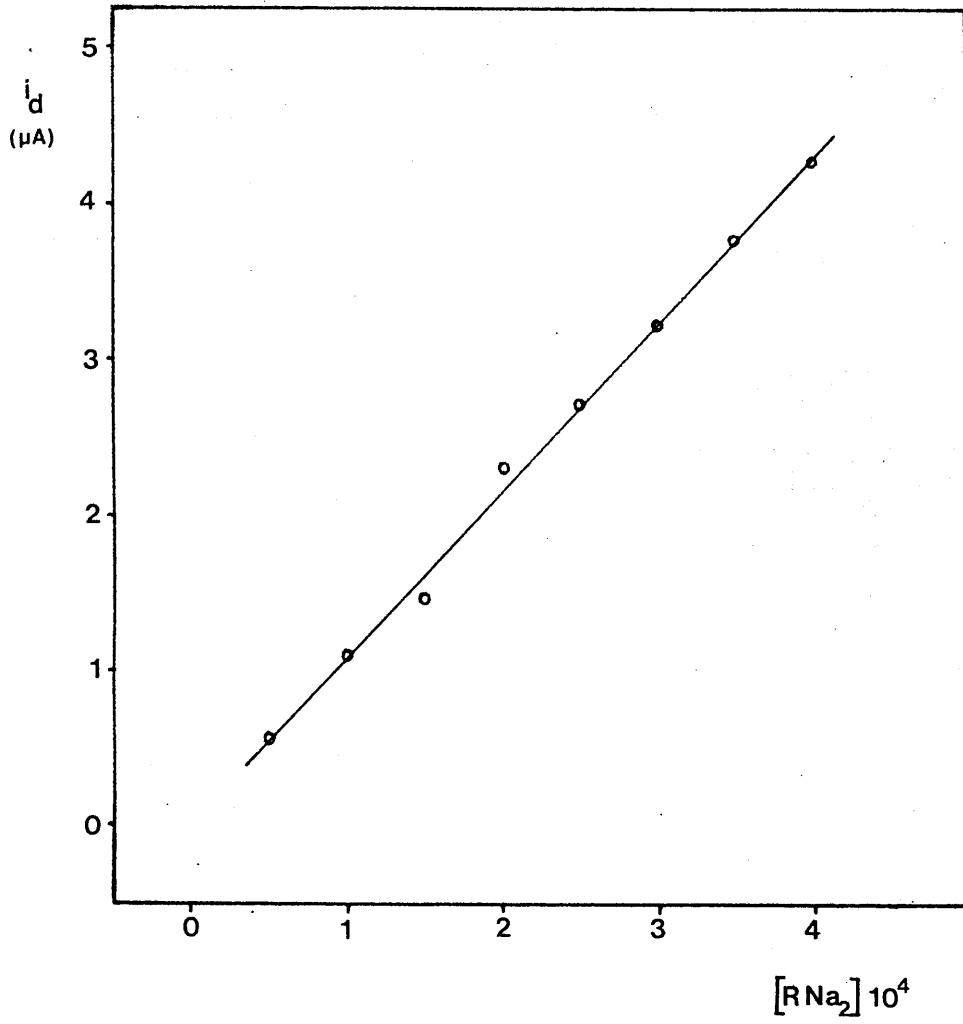


Fig. nº 14 .- Polarograma del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-di-sulfonato sódico más Ba(II)



Gráfica nº 46

Por experiencias iniciales, pudimos comprobar - que la precipitación de la sal bárica, viene influida - en gran manera por la fuerza iónica llegando hasta el punto de que si esta es elevada impide la aparición del precipitado. Por ello el tampón debe agregarse después de formado el precipitado. Por otra parte, se tenían datos procedentes del estudio cualitativo, según los cuales es necesario dejar transcurrir un cierto tiempo para que se forme aquel .

Con estas consideraciones iniciales, realizamos las siguientes experiencias, que nos llevaron a proponer el método amperométrico indirecto de determinación de Bario (II).

6.2.- INFLUENCIA DEL pH

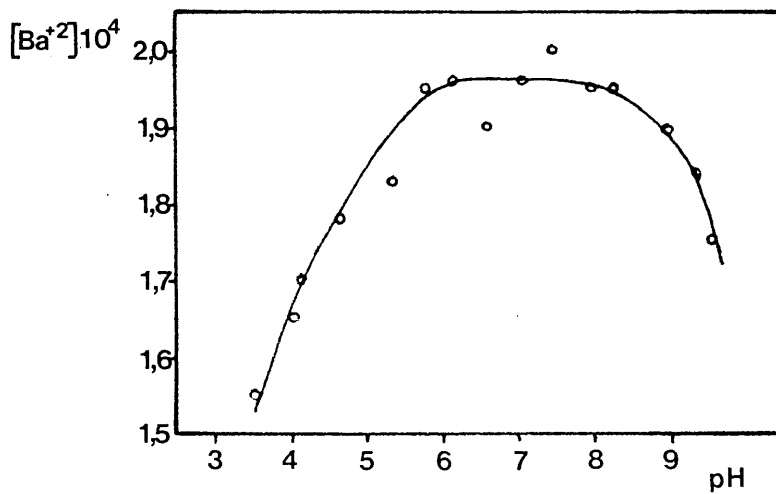
Para establecerla se prepararon 15 matraces de 50 ml. que contenían 5 ml. de Bario(II) $1.962 \cdot 10^{-3} M$ y 20 ml. de la disolución de reactivo $10^{-3} M$., después de dejar los reposar un tiempo, se les añadió 2 ml. de tampón del pH correspondiente y agua desionizada hasta el enrase. Para eliminar o por lo menos reducir los máximos polarográficos se añadió una gota de Triton X-100. 0'1 %, y para eliminar el oxígeno disuelto pasamos una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente. A continuación se registraron los correspondientes polarogramas. (Gráfica A-80 a A-94 del Apéndice).

Los resultados se expresan en la tabla nº 50 y en la gráfica nº 47 .

Del estudio de la gráfica nº 47 , donde se representa la concentración de Bario(II) encontrado frente al pH de la disolución, se deduce que el pH óptimo se encuentra entre un pH=5'79 y un pH=8'22. A pH menores y mayores se produce una mayor solubilización del precipitado.

TABLA N^o 50

| Matraz n ^o | pH | [Ba ²⁺] encontrado 10 ⁴ |
|-----------------------|------|--|
| 1 | 3'55 | 1'55 |
| 2 | 4'05 | 1'65 |
| 3 | 4'16 | 1'70 |
| 4 | 4'67 | 1'78 |
| 5 | 5'33 | 1'83 |
| 6 | 5'79 | 1'95 |
| 7 | 6'12 | 1'96 |
| 8 | 6'66 | 1'90 |
| 9 | 7'07 | 1'96 |
| 10 | 7'45 | 2'00 |
| 11 | 7'97 | 1'95 |
| 12 | 8'22 | 1'95 |
| 13 | 8'97 | 1'89 |
| 14 | 9'31 | 1'84 |
| 15 | 9'53 | 1'75 |

GRAFICA N^o 47

6.3.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TAMPON.

Como hemos indicado anteriormente, pudimos comprobar en experiencias preliminares que la fuerza iónica tiene gran influencia sobre la precipitación de la sal bária, hecho que nos llevó a comprobar la posible influencia de la cantidad de tampón sobre la concentración de Bario (II) en la disolución.

Para ello se prepararon 11 matraces de 50ml. que -- contenían 5 ml. de Bario (II) $1.962 \cdot 10^{-3} M.$, 20ml. de disolución de reactivo $10^{-3} M.$ y después de dejar reposar un tiempo cantidades crecientes (0.5 a 10 ml.) de disolución tampón de $pH = 7.01$ y agua desionizada hasta el enrase.

Posteriormente se realizaron los correspondientes polarogramas (Gráficas A-95 a A-105 del Apéndice) en las condiciones experimentales anteriormente citadas.

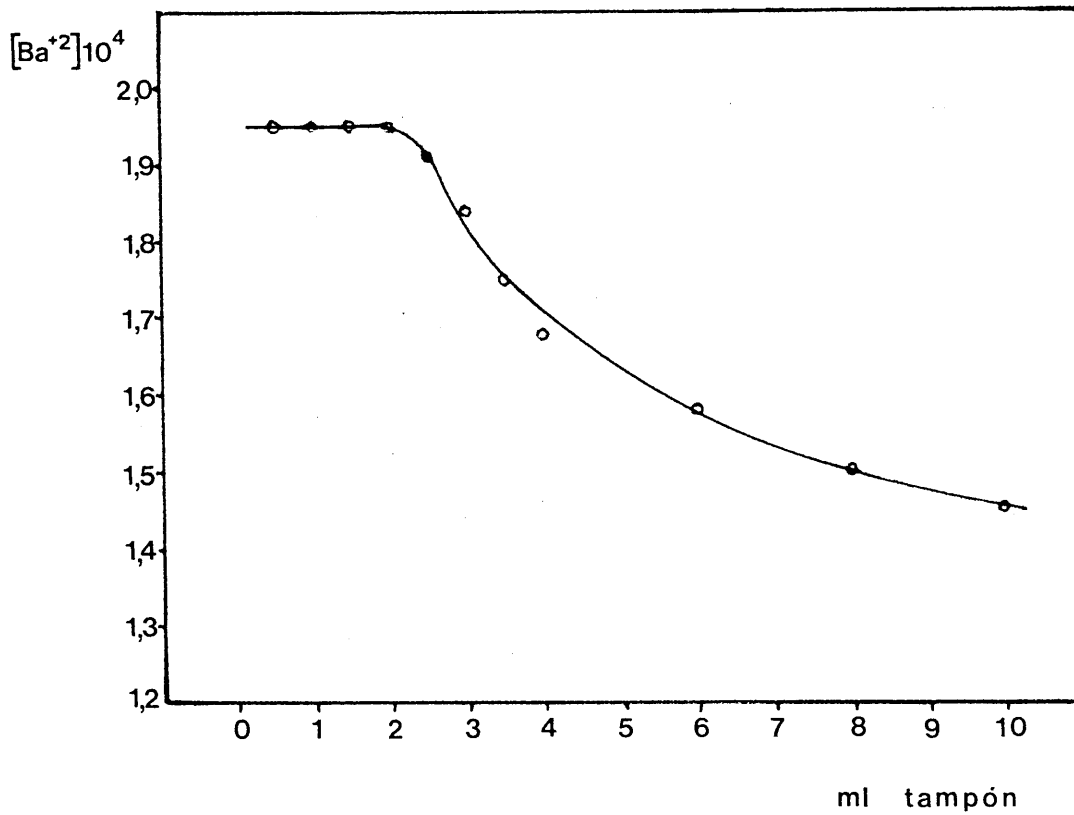
Usando el método ya descrito, se obtuvieron los resultados que se reflejan en la tabla nº 51 y en la gráfica nº 48.

De la gráfica nº 48 , donde se representa la concentración de bario (II) encontrado frente a los ml. de tampón añadidos, se comprueba nuevamente la importancia de la fuerza iónica sobre el precipitado de la sal bária, ya que **grandes** cantidades de tampón **afectan a** la formación del precipitado, mientras que entre 0.5 ml. y 2.0 ml. la precipitación es cuantitativa. Lo que nos dice que la cantidad de tampón óptima esta comprendida entre estos valores.

TABLA Nº 51

| Matraz nº | ml. tampón | $[Ba^{2+}]$ encontrado 10^4 |
|-----------|------------|-------------------------------|
| 1 | 0'5 | 1'95 |
| 2 | 1'0 | 1'95 |
| 3 | 1'5 | 1'95 |
| 4 | 2'0 | 1'95 |
| 5 | 2'5 | 1'91 |
| 6 | 3'0 | 1'84 |
| 7 | 3'5 | 1'75 |
| 8 | 4'0 | 1'68 |
| 9 | 6'0 | 1'58 |
| 10 | 8'0 | 1'50 |
| 11 | 10'0 | 1'45 |

GRAFICA Nº 48



6.4.- TIEMPO DE FORMACION.

Ya en la reaccionabilidad cualitativa y en experiencias preliminares observamos que el precipitado no aparece instantaneamente, sino que tarda un cierto tiempo en aparecer, lo que hizo pensar que necesitará un tiempo de formación.

Con objeto de establecer tal influencia se prepararon 10 matraces de 50 ml. que contenian 5 ml. de bario(II) $1.962 \cdot 10^{-3} M.$, 20 ml. de reactivo $10^{-3} M.$, dejando transcurrir tiempos crecientes (5 min a 40 min) antes de adicionar 1 ml. de tampón de pH = 7.01 y agua desionizada hasta el enrase.

Se añadió a cada matraz una gota de Triton X-100 0.1% para eliminar los máximos, se pasó una corriente de nitrógeno N-48 por tiempo suficiente y se registraron los correspondientes polarogramas. (Gráficas A-100 a A-115 del Apéndice).

Siguiendo el método anteriormente descrito se obtuvieron los resultados de la tabla nº52 y de la gráfica nº49

Del estudio de la anterior gráfica nº49, donde se representa la concentración de bario(II) encontrado frente al tiempo de formación en minutos, se deduce que es necesario un tiempo de formación para que el precipitado formado sea cuantitativo, permaneciendo constante a tiempos mayores de 15 minutos. Por lo que fijamos en 20 minutos el tiempo de formación para sucesivas experiencias.

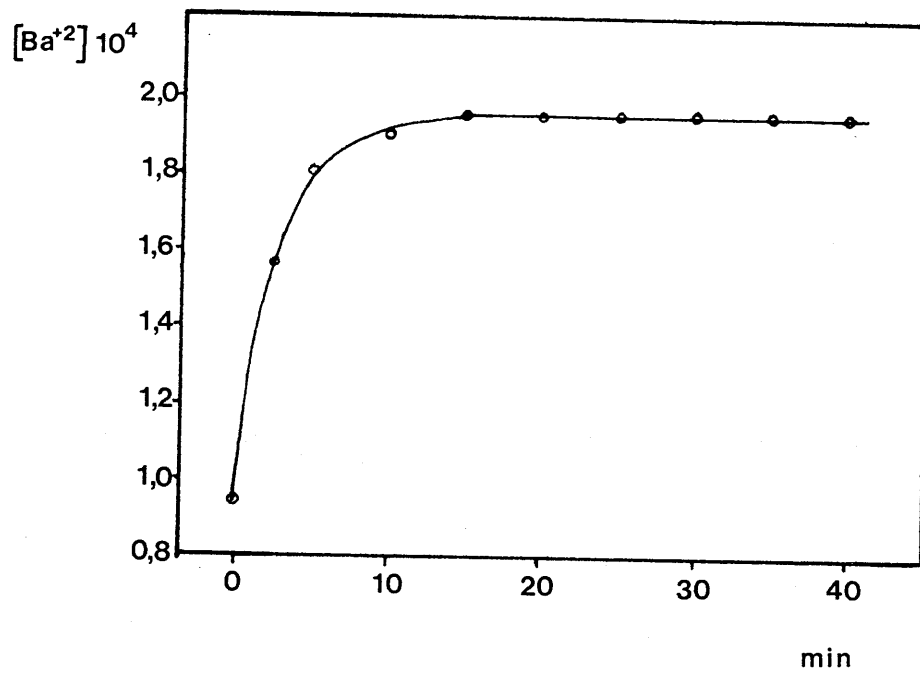
6.5.- INFLUENCIA DE LA AGITACION.

Vista la importancia del tiempo de formación, intentamos disminuirlo mediante la agitación de la disolución. Para ello preparamos 4 matraces de 50 ml. que contenian 10 ml. de bario(II) $10^{-3} M.$, 20 ml. de reactivo $10^{-3} M.$ agitando --

TABLA Nº 52

| Matraz nº | tiempo(min) | $[Ba^{2+}]$ encontrado 10^4 |
|-----------|-------------|-------------------------------|
| 1 | 0'0 | 0'95 |
| 2 | 2'5 | 1'48 |
| 3 | 5'0 | 1'80 |
| 4 | 10'0 | 1'90 |
| 5 | 15'0 | 1'95 |
| 6 | 20'0 | 1'95 |
| 7 | 25'0 | 1'95 |
| 8 | 30'0 | 1'95 |
| 9 | 35'0 | 1'95 |
| 10 | 40'0 | 1'95 |

GRAFICA Nº 49



durante tiempos crecientes (de 0 a 15 minutos) antes de --
 adicionar 2 ml. de tampón de pH = 7'01 y agua desionizada --
 hasta el enrase.

Antes de realizar los correspondientes polarogramas (Gráficas A-116 a A-119 del Apéndice) se le añadió una gota de Triton X-100 0'1% y se pasó una corriente de nitrógeno N-48.

Siguiendo el método antes indicado, se obtuvieron los resultados de la tabla nº 53 .

TABLA Nº 53

| matraz nº | tiempo de agitación (min) | $[\text{Ba}^{2+}] 10^4$ |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 5 | 1'5 |
| 3 | 10 | 1'55 |
| 4 | 15 | 1'55 |

Del estudio de la tabla nº 53 , se desprende que -
 es necesario agitar entre 0 y 5 minutos para que se forme -
 el precipitado y que no se mejora la formación del precipi-
 tado si se prolonga el tiempo de agitación. Por lo que fija-
 mos en 5 minutos el tiempo de agitación para sucesivas expe-
 riencias.

6.6.- INFLUENCIA DEL EXCESO DE REACTIVO.

Para establecerla se prepararon 9 matraces de 50ml. que contenían 5 ml de Bario (II) $1'962 \cdot 10^{-3} M$. y cantidades crecientes de reactivo $10^{-3} M$. (de 10 ml. a 30 ml), se agitó durante 5 minutos y se dejó reposar 20 minutos, añadiéndole entonces 1ml. de tampón de $pH = 7'01$ y agua desionizada hasta el enrase, obteniendo a continuación los polarogramas correspondientes. (Gráficas A-120 a A-128 del Apéndice).

Los resultados obtenidos, siguiendo el método anteriormente descrito, se expresan en la tabla nº 54 y en la gráfica nº 50 .

Del estudio de la gráfica nº 50 , donde se representa la concentración de Bario (II) en función de los ml. - de reactivo añadidos, se deduce que el volumen óptimo de reactivo lo constituye una cantidad no inferior a 20 ml. del mismo. Si se utiliza una cantidad inferior a esta, la precipitación no es cuantitativa.

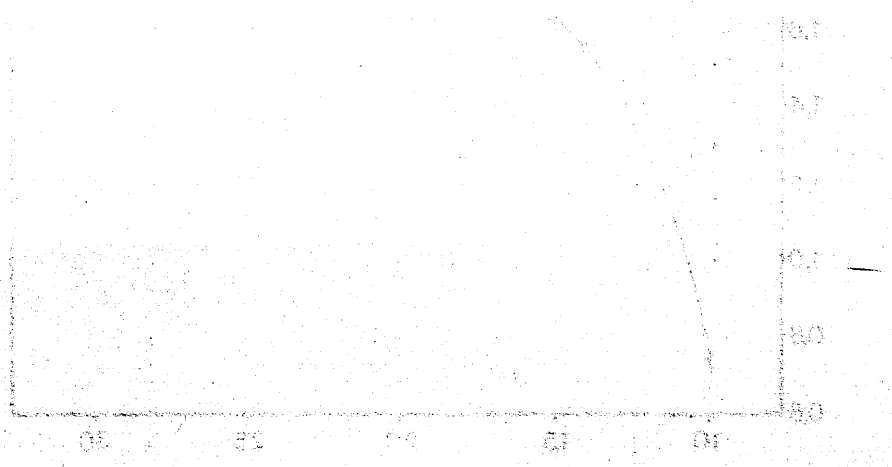
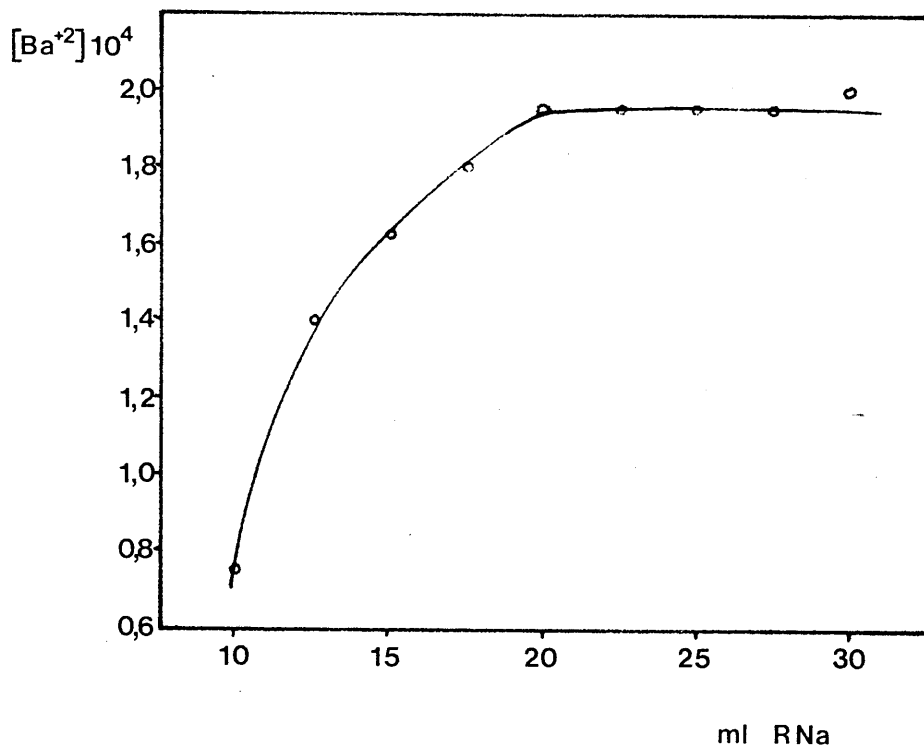


TABLA Nº 54

| Matraz nº | ml. reactivo | $[\text{Ba}^{2+}]$ encontrado 10^4 |
|-----------|--------------|--------------------------------------|
| 1 | 10'0 | 0'75 |
| 2 | 12'5 | 1'40 |
| 3 | 15'0 | 1'63 |
| 4 | 17'5 | 1'80 |
| 5 | 20'0 | 1'95 |
| 6 | 22'5 | 1p95 |
| 7 | 25'0 | 1'95 |
| 8 | 27'5 | 1'95 |
| 9 | 30'0 | 2'00 |

GRAFICA Nº 50



6.7.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE BARIO (II)

Se ha establecido para concentraciones de Bario (II) entre 2'69 ppm y 37'73 ppm. Para ello en 12 matraces de 50 ml. se introducen cantidades crecientes (0'5 a 7 ml.) de Bario(II) $1'962 \cdot 10^{-3} M$ y 20 ml. de disolución de reactivo de concentración $10^{-3} M$. Después de agitar 5 minutos y dejar reposar 20 minutos, se añadió 1 ml. de tampón de pH = 7'01 y se enrasó con agua desionizada, obteniéndose después los polarogramas en la forma ya habitual. (Gráficas A-129 a A-140 del Apéndice).

En la tabla nº 55 y en la gráfica nº 51 se encuentran expresados los resultados.

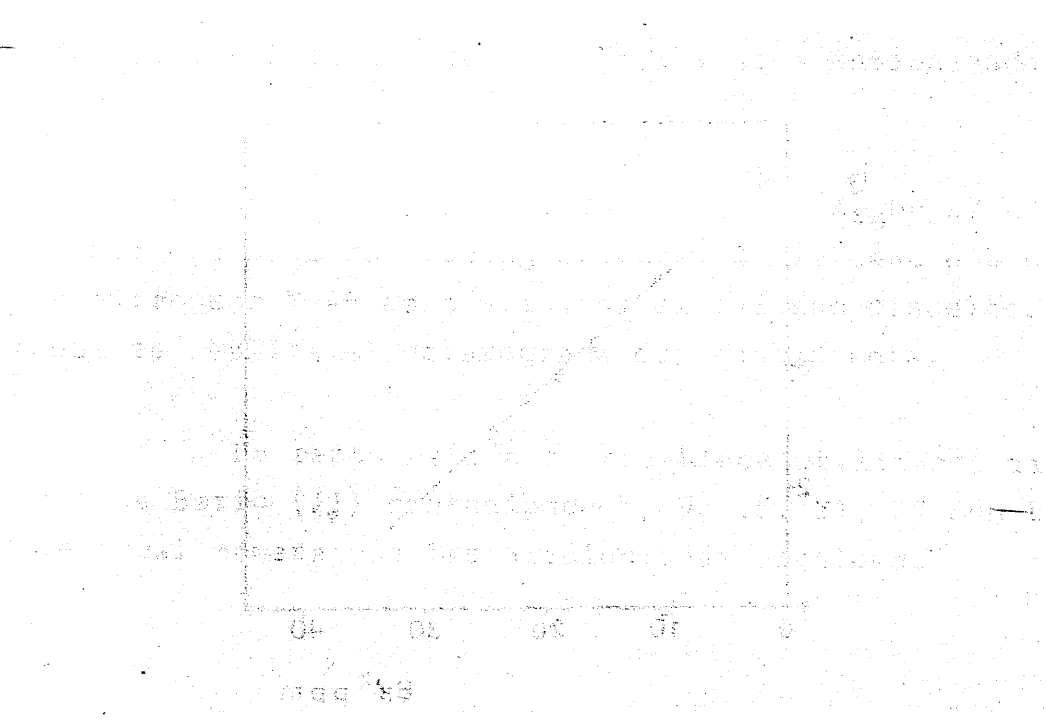
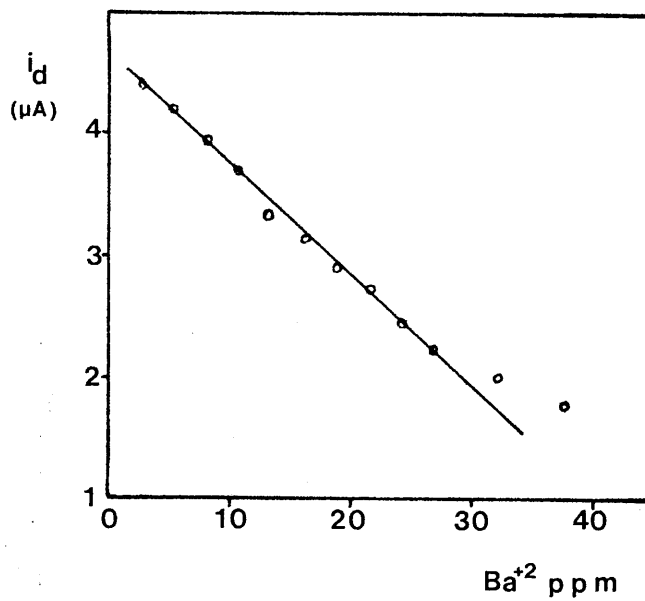


TABLA Nº 55

| Matraz nº | ppm Ba ²⁺ | i _d (μA) |
|-----------|----------------------|---------------------|
| 1 | 2'69 | 4'40 |
| 2 | 5'39 | 4'20 |
| 3 | 8'08 | 3'92 |
| 4 | 10'78 | 3'68 |
| 5 | 13'47 | 3'36 |
| 6 | 16'17 | 3'16 |
| 7 | 18'86 | 2'90 |
| 8 | 21'55 | 2'72 |
| 9 | 24'25 | 2'46 |
| 10 | 26'94 | 2'22 |
| 11 | 32'33 | 2'00 |
| 12 | 37'72 | 1'76 |

GRAFICA Nº 51



De la gráfica nº 51, donde se representa i_d del reactivo que queda en disolución en función de las ppm de Bario (II), podemos deducir que existe una proporcionalidad entre i_d y ppm para el intervalo 2'69 ppm y 26'94 ppm. Fuera de este intervalo no existe linealidad.

Como consecuencia de lo antedicho proponemos el siguiente

6.8.- METODO.

Se introduce en un matraz aforado de 50ml. el volumen de disolución de bario (II) necesario para que su concentración esté comprendida entre 3 ppm y 27 ppm.

Se le agregan 20 ml. de reactivo $10^{-3}M$. y después de agitar 5 minutos, se deja reposar otros 20 minutos.

Transcurrido este tiempo se le añade 1 ml. de tampón Britton-Robinson de pH = 7'01 y agua desionizada hasta el enrase.

Se le añade una gota de Triton X-100 al 0'1% para evitar los máximos polarográficos y se le pasa una corriente de nitrógeno N-48 para eliminar el oxígeno disuelto, tras lo cual se realiza el polarograma correspondiente.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Bario (II) conteniendo 3, 9, 15, 21, 27 ppm tratadas de igual manera que las disoluciones problema.

6.9.- REPRODUCIBILIDAD .

Se ha obtenido para una concentración de Ba(II) de 21'55 ppm, para lo cual preparamos una serie de matraces conteniendo 4 ml. de Ba(II) $1'962 \cdot 10^{-3}$ M., 20 ml. de reactivo 10^{-3} M. Se agitó durante 5 minutos y se dejó reposar 20 minutos, tras lo cual se le añadió 1 ml. de tampón de pH = 7'01 agua desionizada hasta 50 ml. y una gota de Triton X-100 al 0'1%. Tras pasar una corriente de nitrógeno N-48, realizamos los correspondientes polarogramas. (Gráficas A-141 a A-150 del Apéndice).

Los resultados obtenidos se expresan en la siguiente tabla nº 56 .

TABLA Nº 56

| matraz nº | Ba ²⁺ puesto ppm | i_d (μ A) | Ba ²⁺ encontrado ppm |
|-----------|-----------------------------|------------------|---------------------------------|
| 1 | 21'55 | 2'64 | 22'00 |
| 2 | 21'55 | 2'62 | 22'20 |
| 3 | 21'55 | 2'64 | 22'00 |
| 4 | 21'55 | 2'68 | 21'50 |
| 5 | 21'55 | 2'66 | 21'57 |
| 6 | 21'55 | 2'64 | 22'00 |
| 7 | 21'55 | 2'72 | 21'55 |
| 8 | 21'55 | 2'70 | 21'50 |
| 9 | 21'55 | 2'68 | 21'50 |
| 10 | 21'55 | 2'72 | 21'55 |

Con los datos de la tabla nº 56, es fácil llegar a deducir los siguientes valores:

- Varianza $V = 76'46 \cdot 10^{-3}$
- Desviación típica $\sigma = 0'276$
- Desviación media $\sigma_m = 0'092$

Teniendo en cuenta que en la tabla de Fischer (250) se obtiene para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$ resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse entre los límites $\bar{x} \pm \sigma t$, es decir entre 22'36 y 21'11. Asimismo el valor medio tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{x} \pm \sigma_m t$, es decir entre 21'94 y 21'53.

El error relativo sobre el valor medio resulta ser:

$$E_r = 0'96 \%$$

6.10.- INTERFERENCIAS.

Hemos estudiado la influencia que ejerce una serie de iones sobre la intensidad de difusión (i_d) del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en la determinación de Ba(II) según el método propuesto por nosotros.

Se ha trabajado en matraces de 50 ml., conteniendo todos ellos 4 ml de Ba(II) $1'96 \cdot 10^{-3} M$, el ión interferente, 20 ml. de 1-fenilazo-2-naftol-3,6disulfonato sódico $10^{-3} M$, 1 ml. de tampón Britton-Robinson de pH = 7'01, 1 gota de -- Triton X-100 al 0'1% y agua desionizada hasta el enrase. En todos los casos se siguió el método que proponemos.

Los resultados los hemos agrupado de la forma siguiente:

1º) Iones que no producen interferencia apreciable encontrándose en concentraciones de 100 ppm. (Error $\leq 5\%$)

| <u>Ión</u> | <u>Error (%)</u> |
|------------|------------------|
| Mg (II) | 1'20 |
| Ca (II) | 1'95 |
| Zn (II) | 4'40 |

2º) Iones que producen una notable interferencia aún encontrándose en concentración de sólo 2 ppm. (Error $\geq 5\%$)

| <u>Ión</u> | <u>Error (%)</u> |
|------------|------------------|
| La (III) | 32'71 |
| Ce (III) | 45'70 |

3º) Interferencias causadas por otros iones:

| <u>Ión</u> | <u>Error (%)</u> |
|----------------|------------------|
| Pb(II) (10ppm) | 2'55 |
| Co(II) (5ppm) | 4'65 |
| Ni(II) (10ppm) | 4'40 |
| Mn(II) (10ppm) | 0'23 |
| Sr(II) (60ppm) | 2'55 |
| Y(III) (2ppm) | 2'09 |

Para intentar evitar o por lo menos disminuir las interferencias causadas por los iones La(III) y Ce(III), se realizaron una serie de experiencias: adición de disolventes orgánicos, cambio del orden de adición, adición de complejantes, etc. De estas experiencias, solo una dió resultados --

positivos : antes de la adición del reactivo poner en el matraz 0'25 ml. del tampón Britton-Robinson de pH = 7'01 - adicionando el resto del tampón hasta un ml. en el orden normal del método. Las interferencias, en estos casos, - resultan ser :

| <u>Ión</u> | <u>Error (%)</u> |
|-------------------|------------------|
| La (III) (10 ppm) | 14'15 |
| Ce (III) (10 ppm) | 7'19 |

... (faint text) ...

(111) ... (111) ...

... (faint text) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

... (faint text) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

(111) ... (111) ...

Para intentar evitar a los ... (faint text) ...

CAPITULO 7.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL--3,6-DISULFONATO SODICO (pRNA₂)

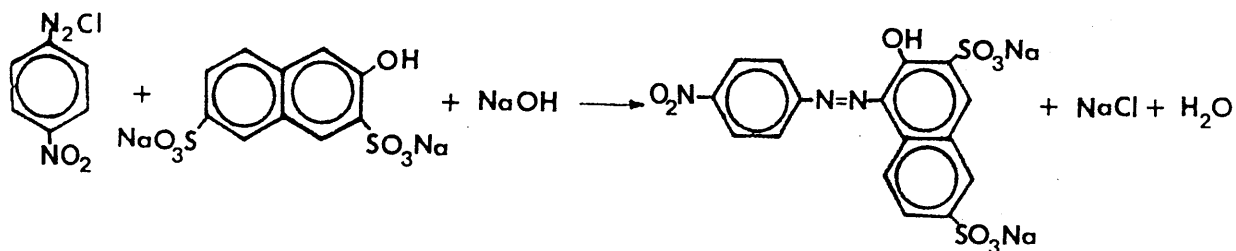
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5408 SOUTH DIVISION STREET, CHICAGO, ILLINOIS 60637

VII .- OBTENCION, IDENTIFICACION Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO (pRNA₂)

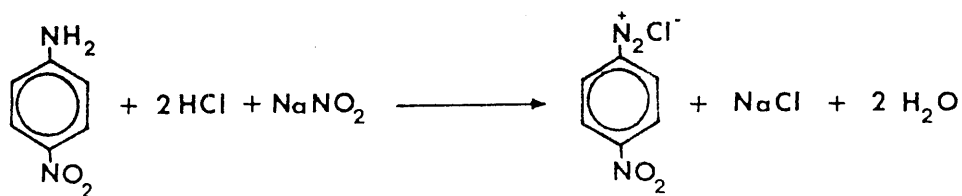
7.1.- OBTENCION DEL P-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO.

La obtención del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, como en el caso del l-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, se realizó mediante el método clásico de síntesis de colorantes azoicos. (Pag.55) (230).

El proceso, representado por las ecuaciones siguientes, se llevó a cabo mediante el método operatorio que se indica a continuación (231).



7.1.1.- Síntesis del cloruro de diazo-p-nitroanilina.



7.1.2.- Técnica operatoria.

10 g. de la sal disódica del ácido-R (2-naftol--3,6-disulfónico) se disolvieron en 300 ml. de agua bidestilada adicionándose a continuación 32 ml. de NaOH 2N.

Por otra parte se suspendieron 4 g. de p-nitroanilina en 30 ml. de agua caliente, y se añadieron 12 ml. de HCl concentrado. Se enfrió a 0°C, introduciendo el recipiente en una mezcla frigorífica y se agregaron, agitando al mismo tiempo, 2 g. de NaNO₂ (disuelto en agua).

A continuación, a la disolución de la sal del ácido R, agitada mecánicamente, y mantenida en un baño de hielo para mantener su temperatura a 0°C se le fué añadiendo lentamente la disolución de sal de diazonio recién preparada y transparente.

Se agitó durante una hora, manteniendo la mezcla en el baño de hielo después de lo cual se calentó a 80°C y se saturó con NaCl, por adición de 35 g. por cada 100 ml. de disolución, agregados en caliente y en pequeñas porciones. Se dejó enfriar, se filtró con ayuda de vacío y se lavó con disolución saturada de NaCl hasta que las aguas de lavado dejaron de presentar fluorescencia, secándolo en vacío, a continuación.

El producto obtenido se disolvió en la mínima cantidad de agua bidestilada y se le adicionó etanol, con lo que se consiguió su reprecipitación. Este proceso se repitió tres veces. El producto que fué filtrado a vacío, y desecado a unos 70°C en presencia de P₂O₅, tiene color rojo y aspecto pulverulento.

Como resultado de la síntesis se obtuvieron --
11'8 g. de reactivo, lo que supone un rendimiento del 82,6%.

Productos utilizados.
.....

- p-nitroanilina. Fluka AG.
- Sal sódica del ácido R (ácido 2-naftol-3,6-di
sulfónico). Carlo Erba R.P.E.
- Nitrito sódico. Panreac.
- HCl concentrado. Probus.
- Disolución de NaOH 2N. Probus.
- NaCl. Probus.
- Alcohol etílico. Probus.

7.1.3.- Obtención del ácido libre.

Como en el caso del ácido 1-fenilazo-2-naftol--
3,6-disulfonato sódico, se obtuvo de dos maneras:

I) Por precipitación en medio ácido.

Se adicionó lentamente, HCl concentrado a una di-
solución acuosa de la sal sódica, mientras se mantenía en -
agitación, hasta total precipitación. Se filtró y lavó el -
precipitado obtenido, el cual se disolvió en agua y se vol-
vió a precipitar por nueva adición de HCl concentrado.

II) Mediante cambio iónico.

Se pasó, por una resina Amberlita IR-120 en fase
hidrogeno, introducida en una columna de 50 cm de altura y
1'5 cm de diametro, una disolución acuosa de la sal sódica.

Se comprobó, que se estaba produciendo el intercambio, por medida del valor de pH. Se llevó a sequedad mediante un rotavapor.

El rendimiento, mayor con el segundo método, osciló entre 75% y 93%.

El producto obtenido, se secó a 60°C presentándose en forma de laminillas rojizas con brillo metálico verde. Después de pulverizarlos, es un polvo de color rojo, un poco más oscuro que la sal sódica.

7.2.- IDENTIFICACION.

7.2.1.- Análisis elemental.

En la tabla siguiente nº 57 , se reúnen los datos relativos a los análisis elementales practicados, frente a los porcentajes teóricos correspondientes a las formas pRH_2 (ácido), pRNa_2 (sal disódica). Puede observarse que -- los resultados experimentales concuerdan con los datos teóricos, cuando se supone que el producto contiene moléculas de agua de hidratación, suposición que, como se expone en páginas posteriores, coincide con la realidad.

TABLA Nº 57

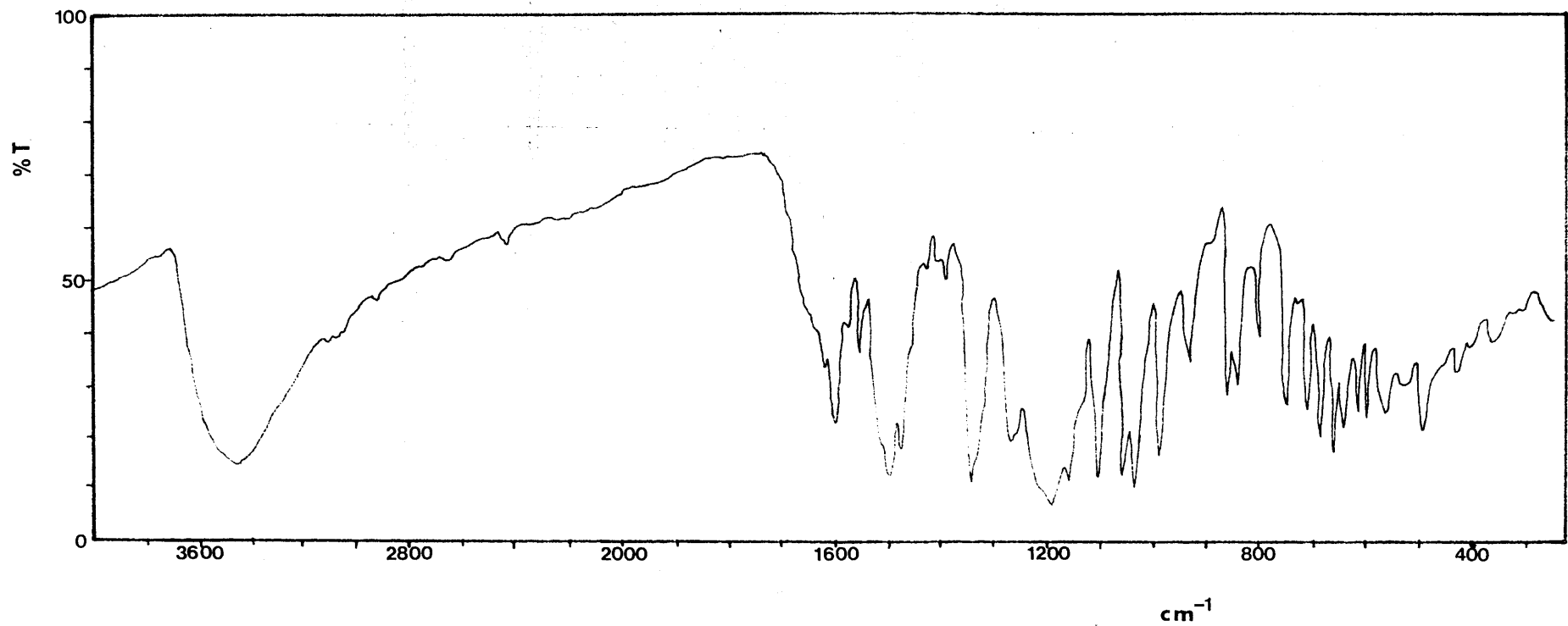
| | ACIDO (pRH ₂) | | | SAL DISODICA (pRNa ₂) | | |
|---------------------------------------|---------------------------|------|------|-----------------------------------|------|------|
| | C | N% | H | C | N% | H |
| Experimental | 34'62 | 7'49 | 3'26 | 33'16 | 7'34 | 2'39 |
| Teórico | 42'38 | 9'27 | 2'43 | 38'63 | 8'45 | 1'81 |
| Teórico (3 H ₂ O - HCl) | 35'32 | 7'72 | 3'12 | — | — | — |
| Teórico (3H ₂ O - NaCl) | — | — | — | 33'09 | 7'24 | 2'58 |

7.2.2.- Espectro infrarrojo

Se ha registrado el espectro infrarrojo (IR) del compuesto p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, en pastilla de BrK, en la región de 4000-2000 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Beckman IR 4240.

En la tabla nº 58 se resumen las bandas observadas, así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias características de grupo.

El espectro obtenido es el que muestra la gráfica nº 52.



GRAFICA Nº 52 .- Espectro infrarrojo del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico

TABLA Nº 58

| Espectro infrarrojo del pRNA ₂ | |
|---|---|
| Bandas de absorción en cm ⁻¹ | Asignación |
| 3060 | Vibración de tensión =C-H. |
| 1600 | Vibración de tensión C=C del anillo. |
| 1475, 1570 | Vibración del esqueleto en el plano. C=C aromático. C-H aromático. |
| 1110, 990 | Flexión en el plano. |
| 840, 750, 710 | Flexión fuera del plano. -SO ₂ OH |
| 1040, 1055 | Tensión simétrica. |
| 1190 | Tensión asimétrica. |
| 680 | Tensión del enlace S-O. |
| 1270 | Flexión del OH. |
| 3440 | Tensión del OH. |
| 1500 | Tensión del -N=N-. |
| 935 | Flexión del esqueleto. C-N=N-C. |
| 1340 | Tensión simétrica del NO. |
| 1550 | Tensión simétrica del NO. |

7.2.3.- Análisis térmico.

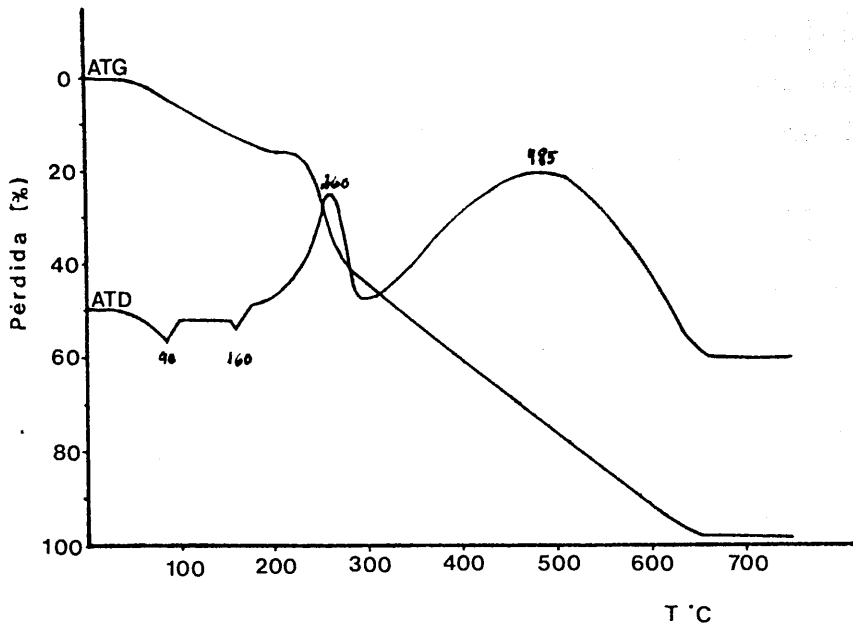
Las curvas del análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico y de su sal disódica, de la que no hemos encontrado antecedentes en la bibliografía consultada, se registraron con un equipo SETARAM mod. GDT0-10 provisto de una termobalanza B-70. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: Se emplearon termopar y portamuestras de Pt/Pt-Rh y porcelana respectivamente, temperatura ambiente inicial 18°C, velocidad de calentamiento de tres °C/min. Se trabajó en atmósfera estática de aire, utilizando como material inerte para ATD, alúmina previamente calcinada a 1000°C.

Los resultados obtenidos se representan en la gráfica nº 53 donde se representa el termograma correspondiente al ácido libre. En ella se puede observar:

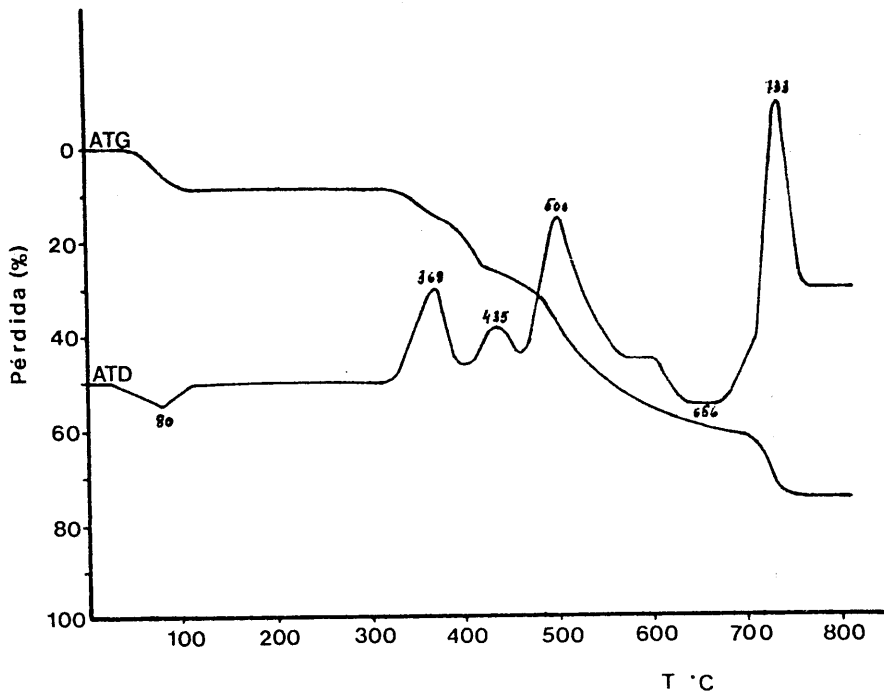
- A 90°C la aparición de un efecto endotérmico acompañado de una pérdida de masa del 9'6%. Según hemos podido comprobar por análisis elemental y espectroscopia IR del compuesto previamente calentado a 110°C durante una hora, tal pérdida se debe a la presencia de tres moléculas de agua de hidratación.

- A 160°C la aparición de otro efecto endotérmico acompañado de una pérdida de masa del 6'3%. Según datos obtenidos del análisis elemental, tal pérdida podría atribuirse a impurezas de HCl del reactivo.

- A partir de 220°C se inicia la descomposición del reactivo observándose dos grandes efectos exotérmicos centrados sobre 260°C y 485°C, característicos de la combustión de la molécula.



GRAFICA Nº 53 .- Curvas ATD y ATG del pRNA₂, forma ácida



GRAFICA Nº 54 .- Curvas ATD y ATG del pRNA₂, sal disódica

La pérdida de peso, deducida de la curva termogravimétrica, es del 98'5%, lo que concuerda con bastante aproximación con la pérdida teórica del 100%, al tratarse del ácido libre.

De la gráfica nº 54 , donde se representa el termograma correspondiente de la sal disódica, puede observarse:

- A 80°C la aparición de un efecto endotérmico acompañado de una pérdida de masa del 8'71%, que según hemos podido comprobar por análisis elemental y espectroscopia IR del compuesto sometido a una calefacción previa de 200°C durante una hora, corresponde a la pérdida de tres moléculas de agua de hidratación.

- A 368°C tiene lugar un efecto exotérmico acompañado de una pérdida de masa de 8'30%.

- A 435°C aparece un efecto exotérmico acompañado de una pérdida de masa de un 11'20%.

- A 500, 656 y 733°C se observa un gran efecto exotérmico, seguido de un pequeño efecto endotérmico y por último un gran efecto exotérmico que puede atribuirse a la combustión de compuestos desnitrogenados.

En el crisol permanece un resto no combustible de Na_2SO_4 del 25'06%, en total concordancia con el contenido teórico que es del 24'47%.

Según hemos indicado anteriormente, tanto el ácido libre como la sal sódica contienen tres moléculas de agua por lo que es necesario someterlas a una desecación previa.

Hemos comprobado experimentalmente que su calefacción durante una hora a 110-120°C es suficiente para la eliminación de tales moléculas de agua.

En consecuencia los datos adquiridos mediante los criterios de identificación aplicados, análisis elemental, espectro infrarrojo y análisis térmicos, nos permiten afirmar que el compuesto obtenido es el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (pRNA_2).

7.3.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL pRNA₂.

7.3.1.- Espectros absorción en función del pH.

Parte experimental

Disoluciones empleadas:

- Disolución de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (pRNA₂) $4 \cdot 10^{-5}$ M, preparada por pesada directa.

- Las restantes disoluciones empleadas son las mismas que las utilizadas para los espectros en función del pH del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico. (pag.65)

Aparatos empleados:

- Se han empleado los mismos que se utilizarón para el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico. (pag.65)

Método operatorio:

El método operatorio seguido en este caso, es el mismo que se utilizó para el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, (pag.65).

El espectro de absorción, representado en la gráfica nº 55, se registró en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 350 y 650 nm.

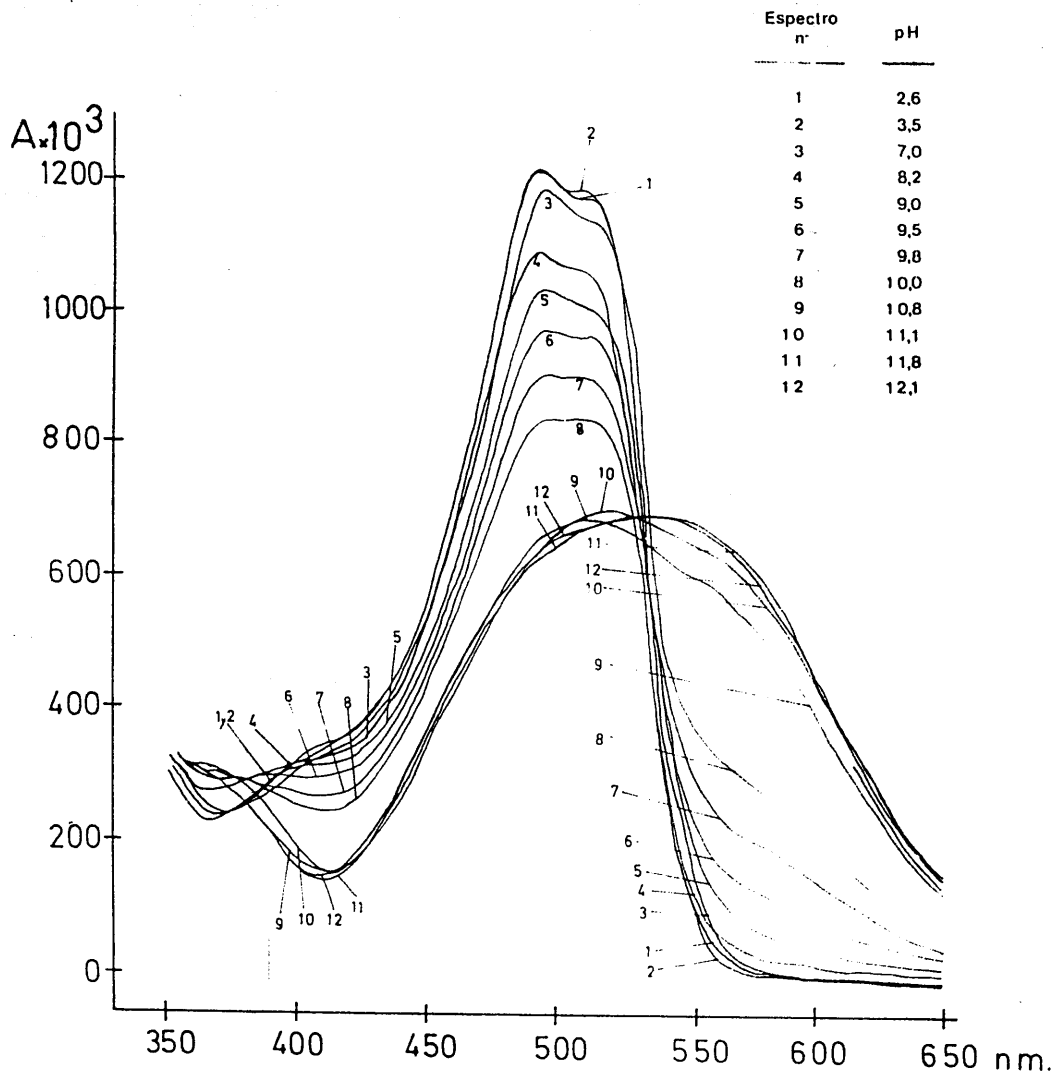
Espectros de absorción de la sal desodica de ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico en función de pH.

Aunque en el trabajo publicado en el año 1970, - H.Khalifa y B. N. Barsoum (233), mencionan el espectro de absorción del reactivo, el cual utilizan para el cálculo de los pK, nosotros hemos pensado necesario completarlo con algunos datos complementarios.

En la gráfica nº 55 se representan los espectros de absorción del reactivo en disolución acuosa $4 \cdot 10^{-5}$ M. y en la tabla nº 59 recogemos los datos más significativos de estos.

TABLA Nº59

| pH | max.(nm) | min.(nm) | isob.(nm) |
|------|----------|----------|-----------|
| 3'5 | 495 | 365 | |
| 7'0 | 495 | 365 | |
| 8'2 | 495 | 365 | |
| 9'0 | 495 | 365 | |
| 9'5 | 495 | 365 | |
| 9'8 | 495 | 410 | |
| 10'0 | 500 | 410 | |
| 10'8 | 515 | 410 | |
| 11'1 | 520 | 410 | 530 |
| 11'8 | 540 | 410 | |
| 12'1 | 540 | 410 | |



Gráfica nº 55.- Espectros de absorción del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en función del pH

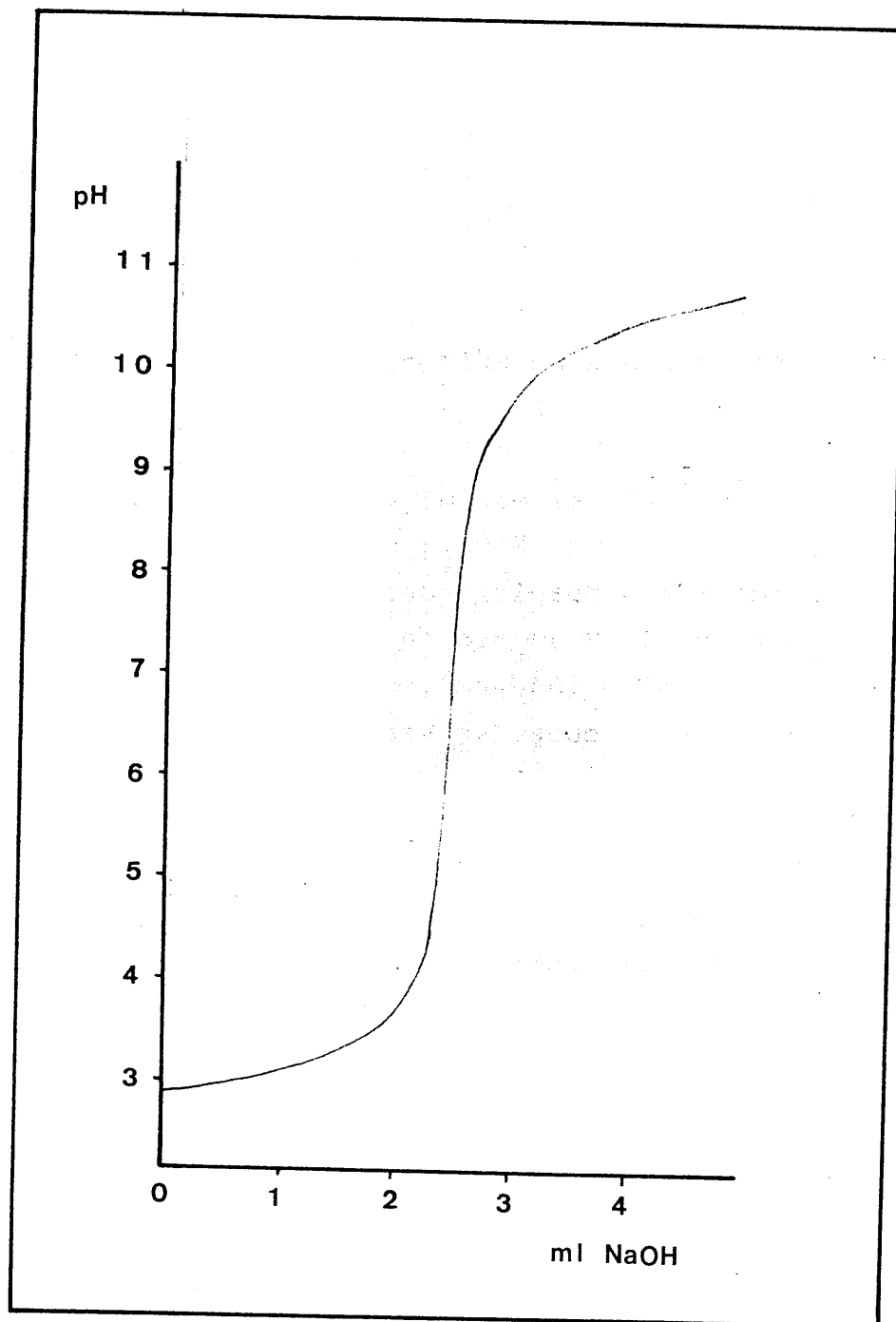
De la observación gráfica nº 55 o de la tabla - nº 59, donde se recogen los datos esenciales de aquella, - destacan los siguientes puntos:

Para valores de pH inferiores a 9'8 el espectro de absorción presenta un sólo máximo a una longitud de onda de 495 nm.

A pH 10'0 el máximo empieza a desplazarse hacia una longitud de onda de 500nm; en los siguientes valores de pH, el máximo sigue desplazándose hacia valores de longitud mayores hasta pH 11'8 en que se alcanza el valor de longitud de onda mas alto (540 nm), manteniéndose el mismo valor para pH 12'1. Se da pues, en ese intervalo un efecto batocrómico.

Respecto a los mínimos cabe destacar que, en todo el intervalo de pH estudiado, solo aparece uno de longitud de onda prácticamente invariable, 365 nm, a pH entre -- 3'5 y 9'5, salvo para pH superiores a 9'8 en que se observa un aumento (410 nm) que se mantiene para valores superiores de pH.

Asimismo en todo el intervalo de pH estudiado, - se observa la aparición de un punto isobéptico, a 530 nm en el intervalo de pH comprendido entre 10'8 y 12'1 que probablemente corresponda al equilibrio entre dos formas, una -- anaranjada y otra roja-violacea.



Gráfica nº 56 .- Curva de valoración potenciométrica del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico.

7.3.2.- Determinación de las constantes de disociación

El ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico posee tres hidrogenos capaces de disociarse, de valores presumiblemente no muy diferentes a los del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico anteriormente determinados. Con objeto de comprobar el efecto que ejerce la introducción del grupo nitro en posición para, decidimos efectuar este estudio.

Hemos utilizado, como en el caso del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, los siguientes métodos:

- Método potenciométrico directo.
- Método potenciométrico de Bjerrum (234).
- Método potenciométrico de Schawarzenbach (235).
- Método espectrofotométrico de Pease y Williams (236).

Método Operatorio.

.....

Para los tres métodos potenciométricos, hemos -- utilizado las tres mismas valoraciones; en cada una de ellas, hemos puesto 5 ml de una disolución acuosa $6.31 \cdot 10^{-3} M$ del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (previamente contrastado con NaOH, anteriormente valorado con ftalato - ácido de potasio), 2.5 ml de KNO_3 0.5 M para mantener constante la fuerza iónica y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml. Las valoraciones se realizaron con una disolución de NaOH de concentración 0.02277 M. La temperatura se mantuvo constante a lo largo de las valoraciones a $25 \pm 0.1^\circ C$.

Se han realizado en un potenciografo METROHM HERI SAU E-536, dotado de una bureta automática E-535, se usó, -- asimismo un termostato THERMOMIX 1441.

Los resultados de ellas obtenidos, se recogen en las tablas nos. 60 a 62 del texto. En la gráfica nº 56, se representa la curva de neutralización de la primera valoración.

1.- Método directo

Como ya expusimos en el fundamento teórico (pag. 69) para la determinación de las constantes del RH_2 , los valores de la constante K_3 , se obtienen por la lectura directa de la columna de "a", para un valor de $a = 2.5$.

Los valores deducidos de pK_3 de las tablas nº60 nº 61 y nº 62 del texto son los de la tabla nº 63.

TABLA Nº 63

| 1ª valoración | 2ª valoración | 3ª valoración |
|---------------|---------------|---------------|
| 10'18 | 10'18 | 10'18 |

Siendo, por tanto, el valor medio

$$pK_3 = 10'18$$

TABLA № 60 .

| $V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$ | a | pH | \bar{n} |
|------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'0 | 0'00 | 2'87 | 1'93 |
| 0'2 | 0'14 | 2'89 | 1'83 |
| 0'4 | 0'29 | 2'91 | 1'72 |
| 0'6 | 0'43 | 2'93 | 1'61 |
| 0'8 | 0'58 | 3'00 | 1'60 |
| 1'0 | 0'72 | 3'05 | 1'54 |
| 1'2 | 0'86 | 3'11 | 1'49 |
| 1'4 | 1'01 | 3'18 | 1'44 |
| 1'6 | 1'15 | 3'25 | 1'37 |
| 1'8 | 1'30 | 3'39 | 1'35 |
| 2'0 | 1'44 | 3'53 | 1'30 |
| 2'2 | 1'59 | 3'82 | 1'28 |
| 2'4 | 1'73 | 4'90 | 1'26 |
| 2'6 | 1'87 | 8'45 | 1'13 |
| 2'8 | 2'02 | 9'30 | 0'99 |
| 3'0 | 2'16 | 9'72 | 0'88 |
| 3'2 | 2'31 | 9'98 | 0'77 |
| 3'4 | 2'45 | 10'15 | 0'67 |
| 3'6 | 2'60 | 10'29 | 0'58 |
| 3'8 | 2'74 | 10'40 | 0'49 |
| 4'0 | 2'89 | 10'48 | 0'39 |

TABLA Nº 61

| $V_{\text{NaOH}} (\text{ml})$ | a | pH | \bar{n} |
|-------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'0 | 0'00 | 2'85 | 1'88 |
| 0'2 | 0'14 | 2'86 | 1'75 |
| 0'4 | 0'29 | 2'89 | 1'67 |
| 0'6 | 0'43 | 2'92 | 1'59 |
| 0'8 | 0'58 | 2'96 | 1'52 |
| 1'0 | 0'72 | 3'01 | 1'47 |
| 1'2 | 0'86 | 3'08 | 1'44 |
| 1'4 | 1'01 | 3'14 | 1'38 |
| 1'6 | 1'15 | 3'24 | 1'36 |
| 1'8 | 1'30 | 3'38 | 1'34 |
| 2'0 | 1'44 | 3'53 | 1'30 |
| 2'2 | 1'59 | 3'82 | 1'28 |
| 2'4 | 1'73 | 5'40 | 1'26 |
| 2'6 | 1'87 | 8'60 | 1'13 |
| 2'8 | 2'02 | 9'40 | 1'00 |
| 3'0 | 2'16 | 9'80 | 0'89 |
| 3'2 | 2'31 | 10'02 | 0'78 |
| 3'4 | 2'45 | 10'18 | 0'68 |
| 3'6 | 2'60 | 10'30 | 0'58 |
| 3'8 | 2'74 | 10'40 | 0'49 |
| 4'0 | 2'88 | 10'48 | 0'39 |

TABLA № 62

| $V_{\text{NaOH}} \text{ (ml)}$ | a | pH | \bar{n} |
|--------------------------------|------|-------|-----------|
| 0'0 | 0'00 | 2'82 | 1'80 |
| 0'2 | 0'14 | 2'84 | 1'70 |
| 0'4 | 0'29 | 2'87 | 1'62 |
| 0'6 | 0'43 | 2'92 | 1'59 |
| 0'8 | 0'58 | 2'96 | 1'52 |
| 1'0 | 0'72 | 3'01 | 1'47 |
| 1'2 | 0'86 | 3'07 | 1'43 |
| 1'4 | 1'01 | 3'13 | 1'37 |
| 1'6 | 1'15 | 3'24 | 1'36 |
| 1'8 | 1'30 | 3'37 | 1'34 |
| 2'0 | 1'44 | 3'51 | 1'29 |
| 2'2 | 1'59 | 3'80 | 1'27 |
| 2'4 | 1'73 | 4'80 | 1'25 |
| 2'6 | 1'87 | 8'60 | 1'13 |
| 2'8 | 2'02 | 9'42 | 1'00 |
| 3'0 | 2'16 | 9'80 | 0'89 |
| 3'2 | 2'31 | 10'02 | 0'78 |
| 3'4 | 2'45 | 10'18 | 0'68 |
| 3'6 | 2'60 | 10'30 | 0'58 |
| 3'8 | 2'74 | 10'40 | 0'49 |
| 4'0 | 2'88 | 10'46 | 0'38 |

2.- Método de Bjerrum

Según el fundamento teórico expuesto en el Capítulo 1 (pags. 74 y siguientes), los valores de $\bar{n} = 0.5$; 1.5 y 2.5 nos darán los valores de pK_3 , pK_2 y pK_1 respectivamente. Como para el RH_2 , en este caso también hemos aplicado las hipótesis restrictivas, de que en cada intervalo de "a", solo existen las especies comprometidas en los correspondientes equilibrios tal y como se expresa en la Tabla nº 10 --- (pag. 75). Aproximación, también en este caso, perfectamente válida para pK_3 , pero no totalmente cierta para pK_1 y pK_2 , dada la supuesta proximidad de los valores.

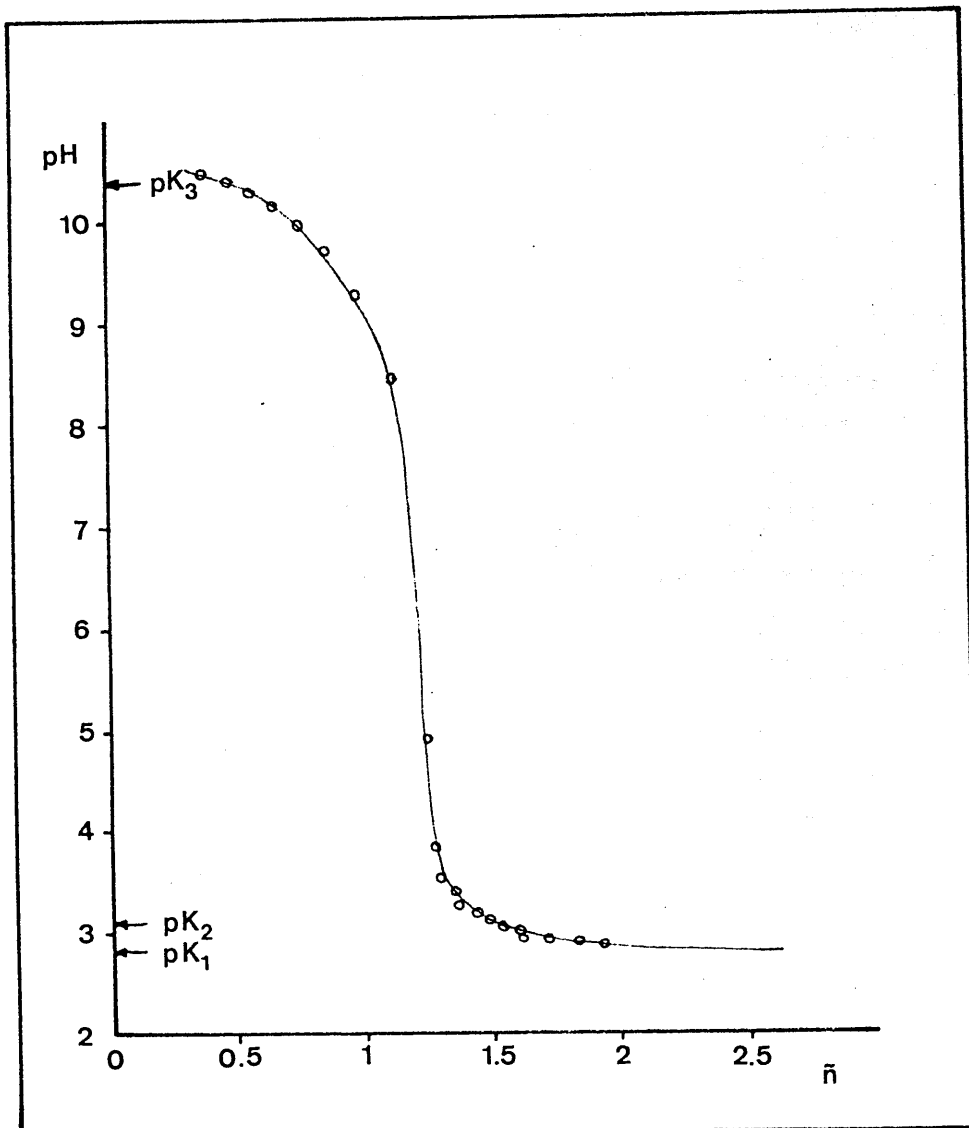
En su aplicación práctica hemos utilizado los valores de las tablas nº 60, nº 61 y nº 62 del texto. La representación consiguiente de los valores de \bar{n} frente al pH, se encuentra en la gráfica nº 57 del texto y A-158 y A-159 del Apéndice.

En la tabla nº 64 se reúnen los valores de los pK obtenidos por este método.

TABLA Nº 64

| Valoración | pK_1 | pK_2 | pK_3 |
|------------|--------|--------|--------|
| 1ª | 2.85 | 3.10 | 10.40 |
| 2ª | 2.80 | 3.00 | 10.40 |
| 3ª | 2.68 | 3.00 | 10.38 |

Como en el caso del ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, ha de señalarse que los valores de pK_1 y pK_2 así hallados, dadas las hipótesis planteadas, pueden -



Gráfica nº 57.- Método de BJERRUM . Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 (1ª Valoración)

ser valores no totalmente fiables y sí únicamente orientativos acerca del orden de los valores posibles. Vamos por tanto a intentar corroborarlos mediante el método de Schwarzenbach.

3.- Método de Schwarzenbach.

En este método, según el fundamento teórico, anteriormente expuesto (Pags. 78 y siguientes), el punto de corte de las rectas de la representación de A y B, nos da en ordenadas el valor de $1/K_1$ y en abscisas K_2 .

Utilizamos nuevamente los valores experimentales de las tablas nº 60, nº 61 y nº 62 del texto para obtener los resultados que se expresan en las tablas nº 65 a 67 del texto y en las gráficas nº 58 del texto y A-160 y A-161 del Apéndice.

Los valores de pK de cada una de las valoraciones se recogen en la tabla nº 68.

TABLA Nº 68

| | 1ª valoración | 2ª valoración | 3ª valoración |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| pK ₁ | 2'73 | 2'75 | 2'71 |
| pK ₂ | 3'25 | 3'22 | 3'19 |

Los valores medios de pK para el ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato, por el método de Schwarzenbach resulta ser:

$$pK_1 = 2'73 \quad \text{y} \quad pK_2 = 3,22$$

TABLA Nº 65

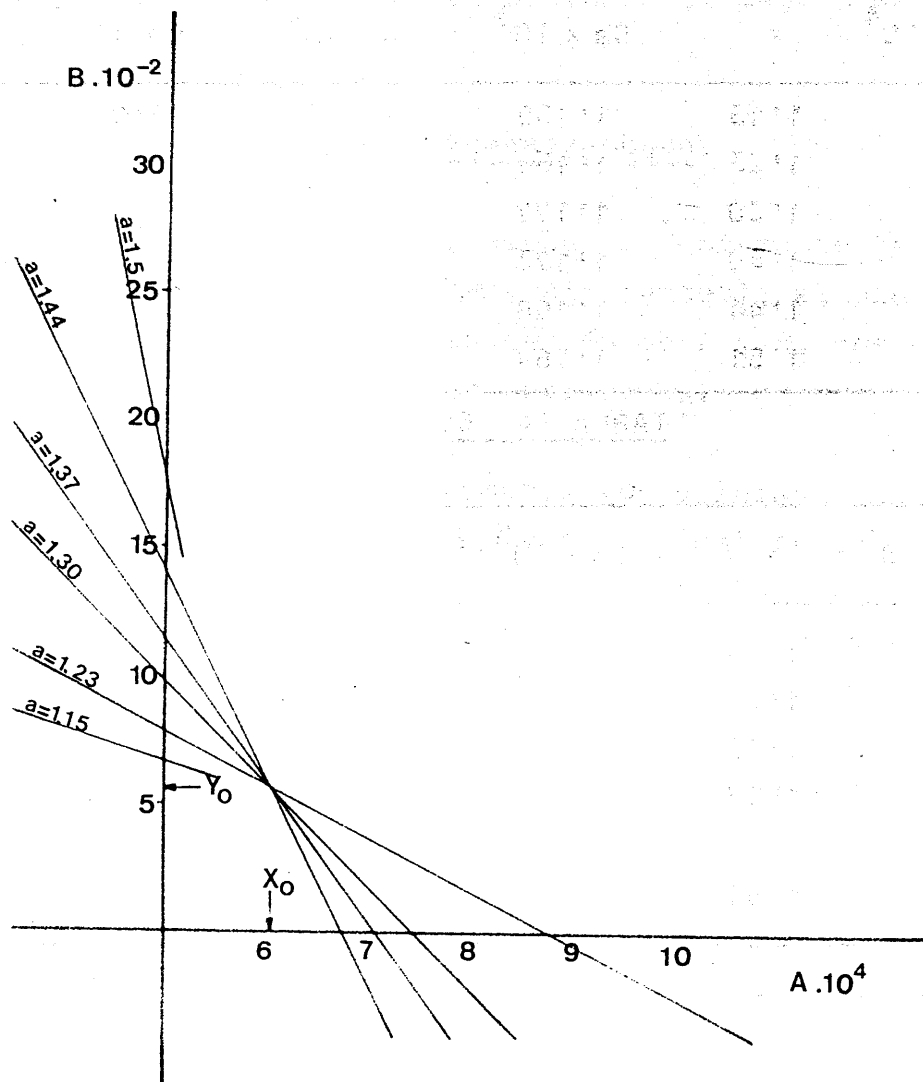
| $H^+ \times 10^4$ | a | $Ca \times 10^3$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|------------------|-----------------|--------------------|
| 5'75 | 1'15 | 1'186 | 10'17 | 6'78 |
| 4'78 | 1'23 | 1'181 | 8'20 | 8'10 |
| 4'07 | 1'30 | 1'177 | 7'39 | 9'63 |
| 3'55 | 1'40 | 1'173 | 7'08 | 11'45 |
| 2'90 | 1'44 | 1'168 | 6'74 | 13'90 |
| 2'24 | 1'51 | 1'164 | 5'23 | 18'78 |

TABLA Nº 66

| $H^+ \times 10^4$ | a | $Ca \times 10^3$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|------------------|-----------------|--------------------|
| 5'75 | 1'15 | 1'186 | 10'17 | 6'78 |
| 5'01 | 1'23 | 1'181 | 9'35 | 7'87 |
| 4'17 | 1'30 | 1'177 | 7'86 | 9'47 |
| 3'55 | 1'37 | 1'173 | 7'08 | 11'45 |
| 2'95 | 1'44 | 1'168 | 6'74 | 13'90 |
| 2'19 | 1'51 | 1'164 | 5'19 | 18'85 |

TABLA Nº 67

| $H^+ \times 10^4$ | a | $Ca \times 10^3$ | $A \times 10^4$ | $B \times 10^{-2}$ |
|-------------------|------|------------------|-----------------|--------------------|
| 5'75 | 1'15 | 1'186 | 10'17 | 6'78 |
| 5'01 | 1'23 | 1'181 | 9'35 | 7'87 |
| 4'26 | 1'30 | 1'177 | 8'00 | 9'43 |
| 3'63 | 1'37 | 1'173 | 7'73 | 11'15 |
| 3'09 | 1'44 | 1'168 | 7'47 | 13'41 |
| 2'34 | 1'51 | 1'164 | 5'90 | 17'83 |



Gráfica nº 58 .- Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 (1ª Valoración)

4.- Método espectrofotométrico de Pease y Williams.

Como en el caso del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, para su establecimiento se obtuvieron los espectros del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en función del pH en disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M y 0'1 M en KNO_3 al objeto de fijar la fuerza iónica; el pH se fijó por la adición de la cantidad conveniente de HCl o NaOH 2N; 0'2 N; etc. (Gráfica nº 55).

Obtuvimos los valores correspondientes de la función

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

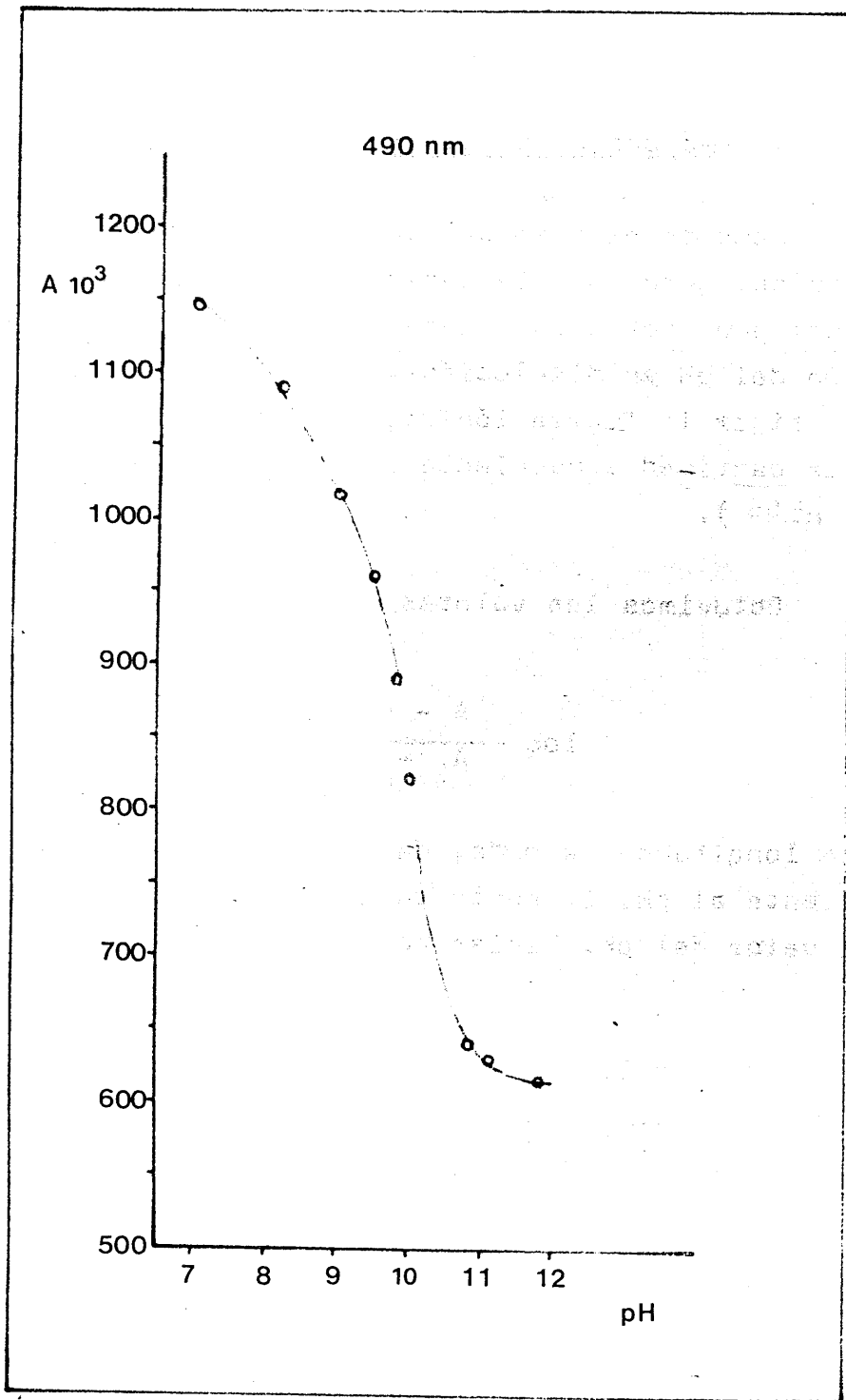
para tres longitudes de onda, para posteriormente representarla frente al pH. El punto en que aquella se anula corresponde al valor del pK. Tablas nºs 69 y 70 y gráficas nºs 59 a 62.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

| <u>nm</u> | <u>pK₃</u> |
|-----------|-----------------------|
| 490 | 9'75 |
| 500 | 9'70 |
| 515 | 9'65 |

De la observación de los datos obtenidos, se deduce que espectrofotométricamente sólo obtenemos una constante de acidez, que atribuimos al grupo OH por las mismas razones que en el ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico. El valor medio resulta ser:

$$\text{pK}_3 = 9'7$$



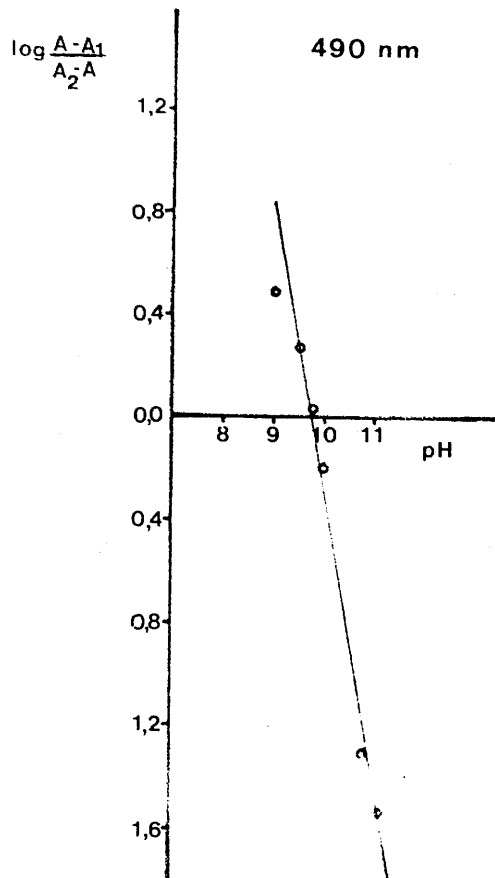
Gráfica nº 59 .- Determinación espectrofotométrica de los pK del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-di--sulfonato sódico. Método de Pease y Williams

TABLA Nº 69

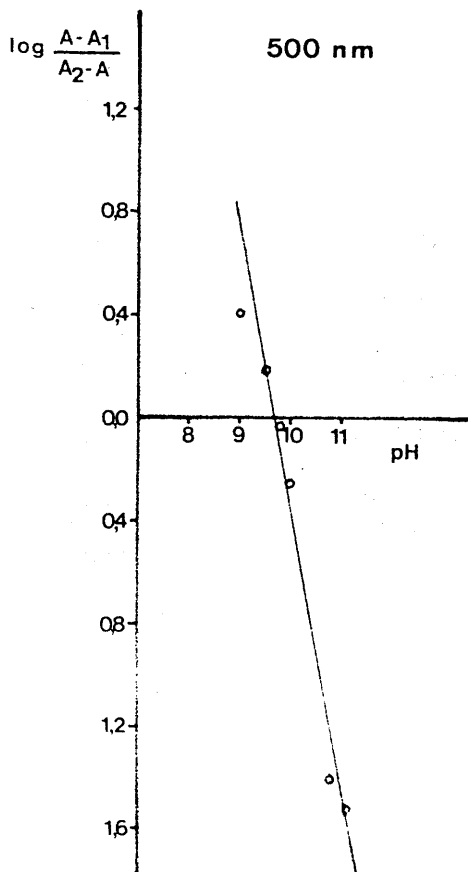
| Absorbancias. 10^{-3} | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| pH | 490 nm | 500 nm | 515 nm |
| 7'0 | 1145 | 1180 | 1140 |
| 8'2 | 1090 | 1075 | 1040 |
| 9'0 | 1015 | 1030 | 1010 |
| 9'5 | 960 | 970 | 955 |
| 9'8 | 890 | 905 | 895 |
| 10'0 | 820 | 840 | 835 |
| 10'8 | 640 | 670 | 700 |
| 11'1 | 630 | 665 | 690 |
| 11'8 | 615 | 650 | 680 |

TABLA Nº 70

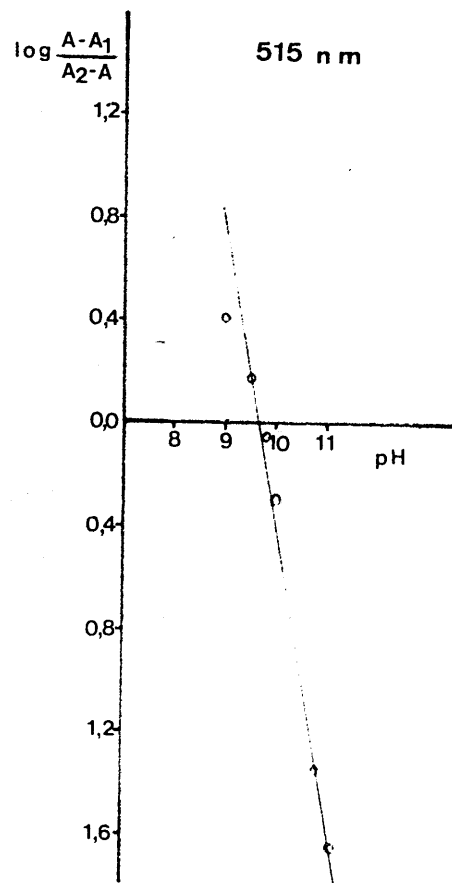
| $\log \frac{A - A_1}{A_2 - A}$ | | | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
| pH | 490 nm | 500nm | 515 nm |
| 9'0 | 0'488 | 0'403 | 0'404 |
| 9'5 | 0'270 | 0'183 | -0'174 |
| 9'8 | 0'033 | -0'033 | -0'057 |
| 10'0 | -0'200 | -0'253 | -0'294 |
| 10'8 | -1'305 | -1'406 | -1'342 |
| 11'1 | -1'536 | -1'536 | -1'635 |



GRAFICA Nº 61



GRAFICA Nº 62



5.- Discusión de los resultados

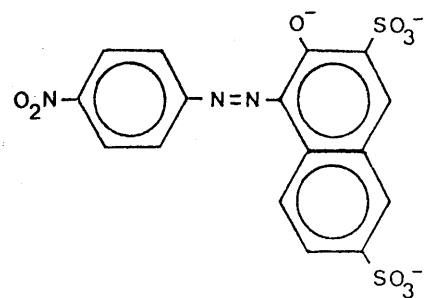
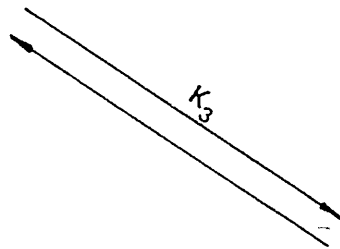
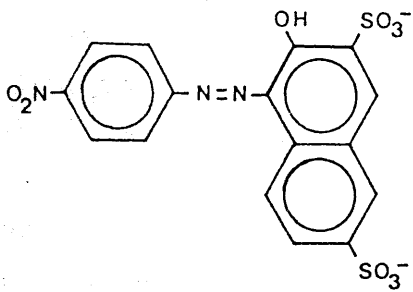
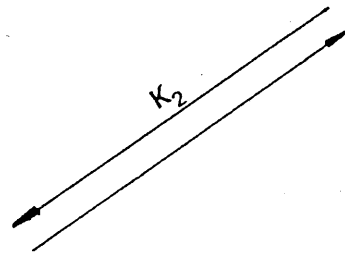
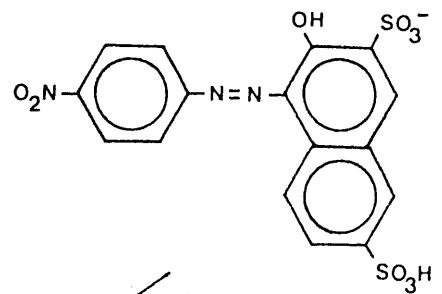
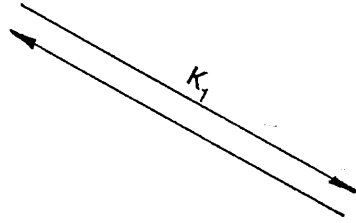
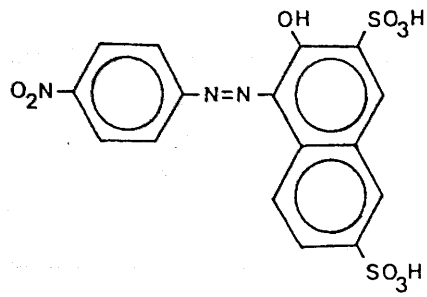
En la tabla nº 71 se resumen los métodos aplicados, así como los valores de pK de ellos obtenidos.

TABLA Nº 71

| Método | pK ₁ | pK ₂ | pK ₃ |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Directo | — | — | 10'18 |
| Bjerrum | 2'77 | 3'03 | 10'18 |
| Schwarzenbach | 2'73 | 3'22 | — |
| Pease-Williams | — | — | 9'80 |

En la bibliografía consultada, únicamente aparecen mencionados los valores de pK de este compuesto en el trabajo de Khalifa y Barsoum (233). En el se determinan potenciométricamente las constantes de acidez de los grupos sulfónicos, a los cuales le atribuyen el valor de pK = 3'8, dato que consideramos algo elevado para la disociación de estos grupos. Asimismo, el valor de pK encontrado por estos autores para el OH, determinado espectrofotométricamente (pK₃ = 9'95), sí posee una mayor concordancia con el encontrado -- por nosotros (pK₃ = 9'8) por la misma técnica.

Por otra parte, hemos de destacar el hecho de que los valores de pK encontrados para este compuesto, son muy similares a los determinados para el ácido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, por lo que podemos concluir que la introducción del grupo nitro en posición para, no ejerce una modificación apreciable en las propiedades ácido-base de la molécula.



Por tanto, la disociación del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico, debe tener lugar en las tres etapas siguientes:

Atribuimos el pK_1 a la disociación del grupo sulfónico en posición 3, debido a la posibilidad de formación de un enlace de hidrogeno con el grupo OH que se encuentra en posición 2.

El pK_2 correspondería, por tanto, al otro grupo sulfónico que está en posición 6 respecto al grupo azo, ya que se trata de un ácido fuerte.

Por último, el pK_3 lo atribuimos a la disociación del OH en posición 2,

6.- Fracciones iónicas

De acuerdo con las constantes obtenidas potenciométricamente, bien por el método de Bjerrum ($pK_3 = 10'39$) ó por el método de Schwarzenbach ($pK_1 = 2'73$ y $pK_2 = 3'22$), - hemos calculado la existencia de las diferentes fracciones iónicas a distintos pH, tabla nº 72, definidas como:

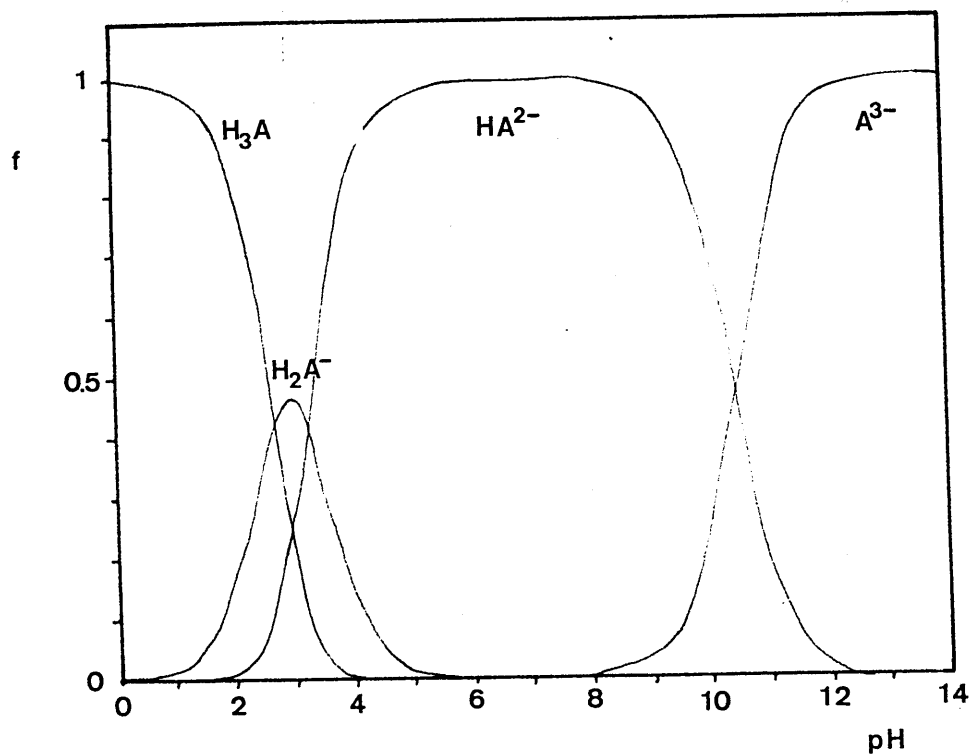
$$F_{H_3A} = \frac{H_3 A}{Ca} \quad F_{H_2A^-} = \frac{H_2 A^-}{Ca} \quad F_{HA^{2-}} = \frac{HA^{2-}}{Ca}$$

$$F_{A^{3-}} = \frac{A^{3-}}{Ca}$$

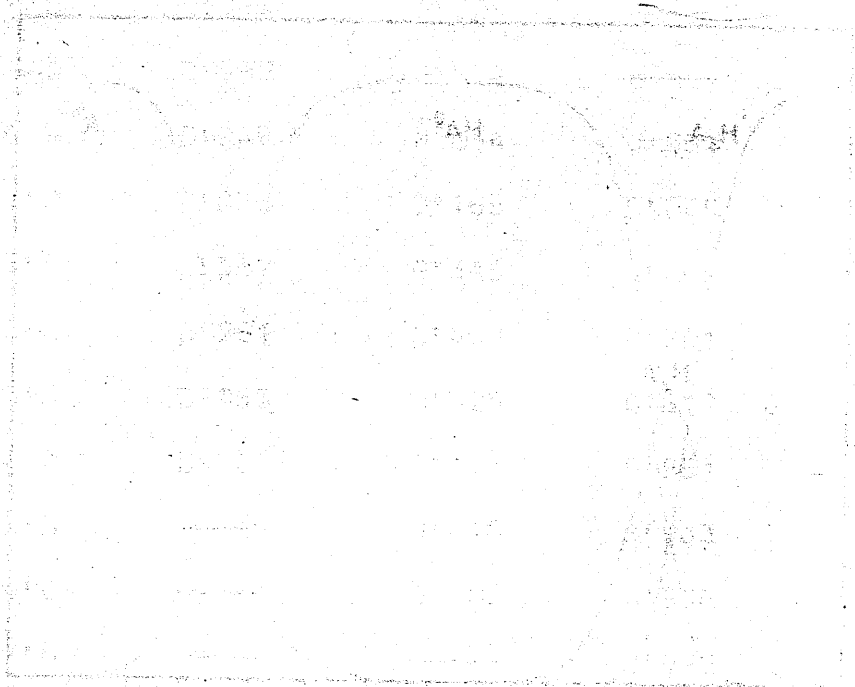
En la gráfica nº 63 se muestran la distribución de las especies en función del pH.

TABLA № 72

| pH | f_{H_3A} | $f_{H_2A^-}$ | f_{HA^-} | $f_{A^{2-}}$ |
|------|------------|--------------|------------|--------------|
| 0'0 | 0'998 | 0'002 | — | — |
| 0'5 | 0'994 | 0'006 | — | — |
| 1'0 | 0'982 | 0'018 | — | — |
| 1'5 | 0'945 | 0'054 | 0'001 | — |
| 2'0 | 0'835 | 0'155 | 0'009 | — |
| 2'5 | 0'587 | 0'346 | 0'066 | — |
| 3'0 | 0'251 | 0'467 | 0'281 | — |
| 3'5 | 0'055 | 0'325 | 0'619 | — |
| 4'0 | 0'007 | 0'141 | 0'851 | — |
| 5'0 | — | 0'016 | 0'983 | — |
| 6'0 | — | 0'002 | 0'998 | — |
| 7'0 | — | — | 0'999 | — |
| 8'0 | — | — | 0'996 | 0'004 |
| 9'0 | — | — | 0'961 | 0'039 |
| 10'0 | — | — | 0'710 | 0'289 |
| 11'0 | — | — | 0'197 | 0'803 |
| 12'0 | — | — | 0'024 | 0'976 |
| 13'0 | — | — | 0'002 | 0'997 |
| 14'0 | — | — | — | 0'999 |



Gráfica nº 63 .- Distribución de las especies del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico en función del pH



This diagram illustrates the structural layout of the bridge, showing the three main arches (A1, A2, and A3) and their supporting piers. The diagram is a plan view, showing the bridge's footprint on the ground.

CAPITULO 8.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA
DEL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONA
TO SODICO FRENTE A IONES INORGANICOS

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE LA CANTIDAD DE
MATERIALES QUE SE ENCUENTRAN EN EL
MOMENTO DE LA REACCIÓN DE LA CANTIDAD DE

VIII.-ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO FRENTE A IONES INORGANICOS

Ante la falta de antecedentes, en la bibliografía consultada, sobre el comportamiento del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico como reactivo frente a cationes inorgánicos, se creyó conveniente emprender un estudio sistemático de la acción del compuesto sobre una serie de iones inorgánicos en distintos medios.

8.1.- PARTE EXPERIMENTAL

a) Disoluciones empleadas

- Disolución de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6--disulfonato sódico de 1g/l, preparada por pesada directa.

El resto de las disoluciones utilizadas, son - las mismas que se usaron en la reaccionabilidad cualitativa del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (pág.163).

b) Técnica empleada en los ensayos

Se siguió una técnica operatoria similar a la utilizada para el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (pág.165).

En la tabla nº 73 , se muestran los datos obtenidos acerca de la reaccionabilidad cualitativa para el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, y en la tabla nº 74 las sensibilidades máximas observadas para cada catión, expresadas en pD.

Ag(I)

No reacciona en ninguno de los medios estudiados.

Pb(II)

Forma una coloración rojo-naranja en medio HCl (pH = 1-3), que va convirtiéndose en coloración rojo-car^umín a medida que el pH va haciéndose más básico, hasta que en medio amoniacal desaparece.

Hg₂(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Tl(I)

No reacciona en los medios estudiados.

W(VI)

No reacciona en los medios estudiados.

Hg(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Bi(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Cu(II)

A pH comprendido entre 7 y 9 se forma una coloración parda, que con el tiempo coexiste con un ligero precipitado de color pardo-rojizo.

Pd(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Cd(II)

No reacciona en los medios estudiados.

As(III)

No reacciona en los medios estudiados.

As(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Sb(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Sb(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Sn(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Mo(VI)

A valores del pH entre 7 y 9, este catión origina una coloración pardo-rojiza, no observándose ninguna - reacción en los demás medios estudiados.

Ge(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

Se(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

Pt(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

Fe(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Fe(III)

Al tratar una disolución conteniendo Fe(III) con el reactivo en los medios ácido débil, ácido fuerte y neutro , aparece un precipitado rojo.

Al(III)

Reacciona con el reactivo en medio neutro, ácido fuerte y ácido débil formando un precipitado naranja-rojizo que desaparece por la adición de NH_4OH ó NaOH .

Cr(III)

Excepto en medio alcalino, que no reacciona y en medio amoniacal que origina una coloración pardo-rojiza, en los demás medios estudiados se produce un precipitado rojo.

Ti(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

UO₂(II)

Solamente produce una coloración pardo-rojiza en medio amoniacal; en los demás medios no reacciona.

La(III)

En medio debilmente ácido y medio neutro se forma un precipitado rojo-fresa. En medio ácido fuerte y medio amoniacal también se produce un precipitado rojo-fresa pero en menor cantidad. A pH alcalino fuerte no se produce reacción.

Zr(IV)

No reacciona en los medios estudiados.

V(V)

No reacciona en los medios estudiados.

Be(II)

En medio amoniacal (pH = 7-9) origina una coloración naranja-parda, al mismo tiempo que parece producirse una laca, ya que el precipitado que se produce, en poca cantidad, tiene un caracter gelatinoso -como el precipitado de Be(OH)₂- y además tiene una coloración naranja.

Co(II)

Unicamente en medio amoniacal (pH = 7-9) origina una coloración pardo-rojiza, que desaparece por la adición de HCl ó NaOH.

Th(IV)

Reacciona este ión en todos los intervalos de pH, salvo en medio alcalino fuerte. En medio amoniacal se observa una coloración naranja-rojiza que aumenta con la temperatura. En los demás medios se produce un precipitado rojo que va disminuyendo en cantidad al hacerse el medio más básico.

Zn(II)

Solamente en medio amoniacal (pH = 7-9) origina este catión una coloración roja.

Mn(II)

Reacciona en medio amoniacal unicamente, produciendo una coloración pardo-rojiza que con el tiempo origina un precipitado rojo.

Tl(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Ga(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Ce(III)

Este ión origina un precipitado en todos los medios, salvo en medio amoniacal en que origina una coloración rojo-parda y en medio alcalino en que no se produce reacción.

In(III)

Solamente reacciona este catión, en medio ácido débil ó neutro, originando un precipitado rojo, que en medio neutro parece coexistir con un precipitado de hidróxido produciendo una laca.

Ru(III)

No se produce reacción en los medios estudiados.

Os(VIII)

No reacciona en los medios estudiados.

Ce(IV)

Origina en todos los medios, salvo alcalino fuerte, una disolución naranja.

Rh(III)

No reacciona en los medios estudiados.

Y(III)

Con este ión observamos que al añadirle reactivo se origina, en medio ácido fuerte, ácido débil y neutro, un precipitado rojo en cantidad creciente al ser menos ácida la disolución. En medio amoniacal se produce una coloración rojo-sucia, desapareciendo en medio alcalino fuerte.

Ni(II)

Entre pH 7 y 9 aparece una coloración rojo-fresa al mismo tiempo que va apareciendo un precipitado rojo-fresa, en ambos casos la adición de HCl ó NaOH origina la desaparición de coloración ó precipitado.

Ca(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Sr(II)

Salvo en medio amoniacal, en que aparece una ligera turbidez y en medio alcalino en que no se observa --- reacción en los restantes medios este catión origina un -- precipitado rojo-rosáceo. Salvo en medio amoniacal y alcalino, en los demas estudiados aparece fluorescencia naranja, debida al precipitado.

Ba(II)

De la misma manera que en el catión anterior, - al añadir el reactivo sobre el catión aparece un precipi-

tado rojo en cualquier medio, salvo en medio alcalino -
(pH = 9-12) en que desaparece.

Mg(II)

No reacciona en los medios estudiados.

Li(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Rb(I)

No reacciona en los medios estudiados.

K(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Cs(I)

No reacciona en los medios estudiados.

NH₄(I)

No reacciona en los medios estudiados.

Na(I)

No reacciona en los medios estudiados.

TABLA Nº 73

| Cación | Medio ClH pH = 1-3 | Medio AcH pH = 3-5 | Medio neutro pH = 5-7 | Medio NH ₄ OH pH = 7-9 | Medio NaOH pH = 9-12 |
|--------|---|--|--|---|-------------------------|
| Pb(II) | Dn rojo-naranja 1:5.000 | Dn rojo-carmin 1:40.000 | Dn rojo-carmin 1:40.000 | ----- | ----- |
| Cu(II) | ----- | ----- | ----- | Dn parda $\lambda_{max} =$ =500nm; 1:40.000 | ----- |
| Co(II) | ----- | ----- | ----- | Dn pardo rojizo $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$ 1:40.000 | ----- |
| Ni(II) | ----- | ----- | ----- | Dn rojo-fresa pp rojo-fresa 1:200.000 $\lambda_{max} = 210\text{nm}$ | ----- |
| Mn(II) | ----- | ----- | ----- | Dn parda-roja (pp rojo) 1:100.000 | ----- |
| Be(II) | ----- | ----- | ----- | Dn naranja-parda 1:500.000 | ----- |
| Zn(II) | ----- | ----- | ----- | Dn roja; 1:100.000 | ----- |
| Sr(II) | pp roja-rosa 1:28.000; Fluores cencia naranja | pp rojo-rosa 1:33.000 F. naranja | pp rojo-rosa 1:40.000 F. naranja | - Turbidez 1:25.000 F. naranja | ----- |

TABLA No 73

(Continuación)

| Catión | Medio ClH pH = 1-3 | Medio AcH pH = 3-5 | Medio neutro pH = 5-7 | Medio NH ₄ OH pH = 7-9 | Medio NaOH pH = 9-12 |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------|
| Ba(II) | pp rojo;1:66.000 | pp rojo;1:100.000 | pp rojo;1:100.000 | pp rojo;1:100.000 | ----- |
| Fe ³⁺ | pp rojo;1:100.000 | pp rojo;1:150.000 | pp rojo;1:50.000 | ----- | ----- |
| La(III) | pp rojo-fresa 1:66.000 | pp rojo-fresa 1:500.000 | pp rojo-fresa 1:200.000 | pp rojo oscuro 1:10.000 | ----- |
| Y(III) | pp rojo 1:10.000 | pp rojo 1: 66.000 | pp rojo 1:330.000 | Dn rojo sucio 1:28.000 | ----- |
| Ce(III) | pp rojo-fresa 1:66.000 | pp rojo-fresa 1:330.000 | pp rojo-fresa 1:200.000 | Dn rojo-pardo 1:10.000 | ----- |
| Cr(III) | pp rojo 1:40.000 | pp rojo 1: 28.000 | pp rojo 1: 20.000 | Dn pardo-rojiza 1:40.000 | ----- |
| In(III) | ----- | pp rojo 1: 66.000 | pp rojo(laca) 1: 2.000 | ----- | ----- |
| Al(III) | pp naranja-rojizo 1. 66.000 | pp naranja-rojizo 1:100.000 | pp naranja-rojizo 1:100.000 | ----- | ----- |
| Th(IV) | pp rojo;1:200.000 | pp rojo;1: 50.000 | pp rojo;1:33.000 | Dn naranja-roja 1:120.000,Aumenta con | ----- |
| Mo(VI) | ----- | ----- | ----- | Dn pardo-rojiza 1: 50.000 | ----- |
| UO ₂ ⁺² | ----- | ----- | ----- | Dn pardo-rojiza 1:33.000 | ----- |

TABLA No 74

| Catión | pH | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|-----|---------------------|--------------|
| Pb(II) | 5-7 | Color rojo carmín | 1: 40.000 |
| Cu(II) | 7-9 | Color pardo | 1: 40.000 |
| Co(II) | 7-9 | Color pardo rojizo | 1: 40.000 |
| Ni(II) | 7-9 | Color rojo fresa | 1:200.000 |
| Mn(II) | 7-9 | Color rojo pardo | 1:100.000 |
| Be(II) | 7-9 | Color naranja pardo | 1:500.000 |
| Zn(II) | 7-9 | Color rojo | 1:100.000 |
| Sr(II) | 5-7 | pp. rojo - rosa | 1: 40.000 |
| Ba(II) | 5-7 | pp. rojo | 1:100.000 |
| Fe(III) | 3-5 | pp. rojo | 1:500.000 |
| La(III) | 3-5 | pp. rojo - fresa | 1:500.000 |
| Y(III) | 5-7 | pp. rojo | 1:330.000 |
| Ce(III) | 3-5 | pp. rojo - fresa | 1:330.000 |
| Cr(III) | 1-3 | pp. rojo | 1: 40.000 |
| In(III) | 3-5 | pp. rojo | 1: 66.000 |
| Al(III) | 3-5 | pp. naranja rojizo | 1:100.000 |
| Th(IV) | 1-3 | pp. rojo | 1:200.000 |
| Mo(VI) | 7-9 | Color pardo rojizo | 1: 50.000 |
| UO ₂ (II) | 7-9 | Color pardo rojizo | 1: 33.000 |

8.2.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De los datos que se reúnen en las tablas anteriores hay que destacar:

1) El p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico es un reactivo poco selectivo, ya que reacciona con 19 cationes de los 52 ensayados en los distintos medios.

2) Se observa así mismo un predominio de las reacciones de precipitación, sobre las de formación de complejos coloreados solubles.

3) Tanto las reacciones de precipitación como las de formación de complejos coloreados solubles, son poco sensibles, presentando una sensibilidad igual o superior a 5 con los cationes siguientes: Ni(II), pD = 5'30 ; Be(II), pD = 5'7 ; Fe(III), pD = 5'7; La(III), pD = 5'7 ; Y(III), pD = 5'5; Ce(III), pD = 5'5; y Th(IV), pD = 5'30.

8.3.- COMPARACION DE LA REACCIONABILIDAD DE LOS DOS REACTIVOS (RNa₂ Y pRNa₂)

Un estudio comparativo de la reaccionabilidad cualitativa de los compuestos 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, nos pone de manifiesto los siguientes hechos :

1) Ambos reactivos son poco selectivos, ya que reaccionan con 17 y 19 cationes respectivamente de los 52 ensayados.

2) En ambos casos, los cationes con los que reaccionan ambos compuestos son, prácticamente, los mismos; únicamente el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico reacciona con Al(III) y con UO₂(II), mientras que no lo hace el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

3) Los medios en que se producen las reacciones con los distintos cationes son los mismos en ambos compuestos.

4) En los dos reactivos, las reacciones de precipitación (10 para el RNA_2 y 10 para el pRNA_2) se producen en mayor proporción que las de formación de complejos coloreados solubles (7 para el RNA_2 y 9 para el pRNA_2).

5) Con respecto a la sensibilidad de las reacciones, se puede observar, en general, un aumento de la misma para las reacciones que origina el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing to be a continuation of the document's content.

Third block of faint, illegible text, possibly containing a list or specific details.

REPRODUCED BY THE NATIONAL ARCHIVES AT COLLETSVILLE, PA. 17018
SERIALS ACQUISITION DIVISION

IX.- APLICACION COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACION

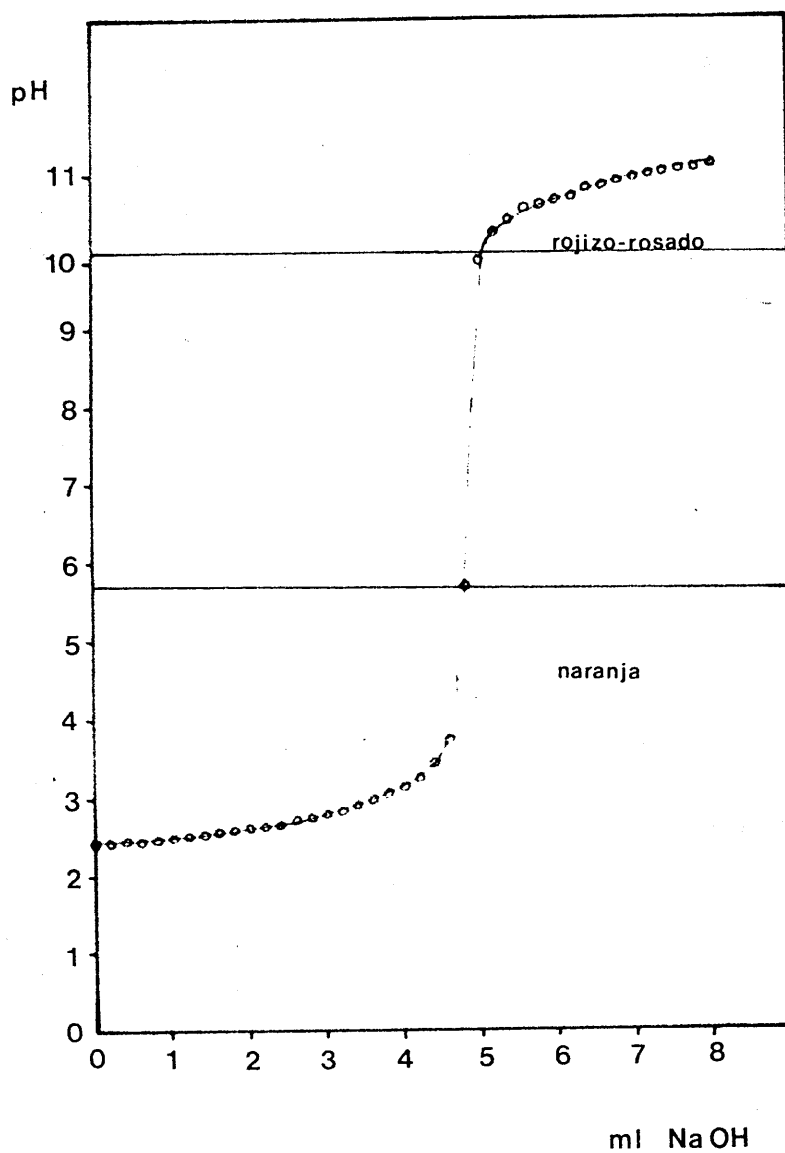
A lo largo de las experiencias realizadas para establecer los espectros de absorción del reactivo en función del pH, hemos observado que el reactivo presenta dos formas coloreadas, (anaranjada y roja-violacea, respectivamente), que corresponden a las dos formas en equilibrio - en la 3ª disociación del reactivo ($pK_3 = 9.8$).

Con objeto de estudiar los posibles aplicaciones del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico -- (sal disódica), como indicador en valoraciones de neutralización, realizamos una serie de experiencias que describimos a continuación.

9.1.- INTERVALO DE VIRAJE DEL INDICADOR

Iniciamos el estudio con una serie de experiencias que nos permitan determinar el intervalo de viraje - visualmente, para lo cual valoramos 5 ml. de una disolución de HCl 0.1N $f = 0.990$ con una disolución de NaOH 0.1 N $f = 1.026$, empleando como indicador 1 ml. de una disolución acuosa de reactivo 1 g/l. En la valoración, al mismo tiempo que era seguida visualmente, se medía la valoración de pH, con un potenciómetro, tras cada adición de NaOH.

En la Tabla nº 75 se resumen algunos de los -- datos obtenidos en las experiencias realizadas.



Gráfica nº 64 .- Curva de valoración de HCl con NaOH .
Intervalos de color del pRNA₂

TABLA No 75

| ml de NaOH añadidos | pH | Color observado |
|------------------------|-------|--------------------|
| 1'0 | 2'50 | anaranjado |
| 2'0 | 2'61 | anaranjado |
| 3'0 | 2'80 | anaranjado |
| 4'0 | 3'13 | anaranjado |
| 4'8 | 5'70 | anaranjado |
| 5'0 | 9'90 | rojizo-rosado |
| 5'6 | 10'55 | rojizo-rosado |
| 5'8 | 10'60 | rojizo-rosado |
| 6'0 | 10'65 | rojizo-violáceo |
| 6'4 | 10'80 | rojizo-violáceo |
| 7'0 | 10'93 | violáceo |
| 8'0 | 11'10 | violáceo |

En la gráfica nº 64 , se recoge la curva de valoración completa, haciendo referencia a los intervalos de color del reactivo.

De los datos consignados en la tabla nº 75, podemos comprobar que el intervalo de viraje del indicador se halla comprendido entre los valores 5'7 y 9'9 de pH.

9.2.- CANTIDAD DE INDICADOR A UTILIZAR

Para establecerla, se hicieron una serie de valoraciones de HCl 0'1 N $f = 0'990$ con NaOH 0'1 N $f = 1'026$, con cantidades variables de indicador.

En erlenmeyer de 250 ml. se pipetearon 5 ml. - de HCl, se añadió agua desionizada hasta 100 ml. y 0'25 ; 0'5; 0'75; 1'0; 1'25; 1'50; 1'75; y 2'0 ml. de la disolución de indicador de 1 g/l, valorándolo con NaOH hasta viraje al rojizo-rosado.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla nº 76 .

TABLA Nº 76

| ml. HCl | ml. indicador | ml. NaOH, 0'1N f = 1'026 gastados | ml. teóricos NaOH, 0'1N, f = 1'026 |
|---------|---------------|--------------------------------------|--|
| 5 | 0'25 | 5'18 | 4'82 |
| 5 | 0'50 | 5'09 | 4'82 |
| 5 | 0'75 | 5'10 | 4'82 |
| 5 | 1'00 | 5'00 | 4'82 |
| 5 | 1'25 | 5'09 | 4'82 |
| 5 | 1'50 | 5'12 | 4'82 |
| 5 | 1'75 | 5'12 | 4'82 |
| 5 | 2'00 | 5'20 | 4'82 |

De la tabla nº 76 se deduce que la cantidad de indicador más adecuada, es la de 1 ml. de la disolución un g/l de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

9 .3.- COMPARACION CON OTROS INDICADORES

Para comprobar la actuación de este indicador, lo empleamos en diversas valoraciones ácido-base, para -

de esta manera poder comparar este indicador con la -
actuación de otros indicadores.

En la tabla nº 77 se resumen los datos ob-
tenidos en dichas valoraciones.

Los datos de la tabla nº 77 , ponen de mani-
fiesto que el uso del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-
-disulfónico (sal disódica), como indicador ácido-base_
da resultados comparables a los de otros indicadores -
como fenolftaleína, anaranjado de metilo, rojo de metilo
o azul de timol.

Tabla 77: Resumen de datos de valoraciones. (Faintly visible table with columns for indicator, pH range, and other parameters.)

| Indicador | Intervalo de pH | Color | Aplicación |
|---|-----------------|--------------------|----------------|
| Fenolftaleína | 8.2 - 10.0 | Incoloro a rosa | Alcalinos |
| Anaranjado de metilo | 3.1 - 4.4 | Naranja a amarillo | Ácidos débiles |
| Rojo de metilo | 4.2 - 6.2 | Rojo a amarillo | Ácidos débiles |
| Azul de timol | 8.0 - 9.6 | Azul a amarillo | Alcalinos |
| Ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (sal disódica) | 7.0 - 8.5 | Rojo a amarillo | Alcalinos |

TABLA No 77

| Indicador utilizado | Volumen de NaOH 0'1N, f = 0'990 gastados en la valoración de | | | |
|------------------------|--|---------------------|---|-------------------------------------|
| | 20ml de HCl 0'1 N | 20ml de AcH 0'1N | 20ml de ftalato ácido de potasio 0'1N | 50ml de ácido benzoico 0'01 N |
| Fenolftaleina | 22'06 | 20'65 | 20'16 | 5'1 |
| Anaranjado de metilo | 21'78 | ----- | ----- | --- |
| pRNA ₂ | 22'18 | 20'68 | 20'3 | 5'2 |
| Rojo de metilo | 21'85 | 19'3 | 17'28 | 4'9 |
| Azul de timol | 21'95 | 20'58 | 20'1 | 5'1 |

Cada dato es promedio de tres determinaciones

9 .4.- ERROR Y REPRODUCIBILIDAD

Para corroborar estos datos, se determinó el error del método y la reproducibilidad de cada una de las valoraciones anteriormente indicadas. Los resultados se reflejan en las siguientes tablas.

Para establecer el error del método se realizaron 12 valoraciones (de cantidades variables) de cada ácido. La cantidad de indicador añadida fué de 1 ml. de la disolución acuosa de 1 g/l del mismo.

Para la reproducibilidad se realizaron 10 valoraciones (de 20 ml. cada una, salvo para el ácido benzoico que fueron 50 ml.) de cada ácido. La cantidad de indicador fué la misma que para el cálculo del error del método.

TABLA No 78

Valoración de HCl

| ml. HCl | mg. HCl puestos | mg. HCl hallados | Error(%) |
|---------|--------------------|---------------------|----------|
| 1 | 3'67 | 4'94 | 34'60 |
| 2 | 7'34 | 8'55 | 16'50 |
| 3 | 11'02 | 12'17 | 10'40 |
| 4 | 14'69 | 15'97 | 8'70 |
| 5 | 18'36 | 19'39 | 5'60 |
| 10 | 36'72 | 38'03 | 3'60 |
| 15 | 55'08 | 56'10 | 1'80 |
| 20 | 73'44 | 74'16 | 0'98 |
| 25 | 91'80 | 92'80 | 1'08 |
| 30 | 110'16 | 111'43 | 1'15 |
| 35 | 128'52 | 129'88 | 1'06 |
| 40 | 146'88 | 147'95 | 0'73 |

Para la reproducibilidad, después de aplicar el cálculo de errores a los datos de ellas obtenidos , se obtienen los siguientes resultados:

- Varianza $V = 0'0395$
- Desviación típica $\sigma = 0'1988$
- Desviación media $\sigma_m = 0'063$

El error relativo sobre el valor medio obtenido es de 0'18 % .

TABLA No 79

Valoración de a. acético

| ml. HAc | mg. HAc puestos | mg. HAc hallados | Error(%) |
|---------|--------------------|---------------------|----------|
| 1 | 4'90 | 6'17 | 26'06 |
| 2 | 9'81 | 11'16 | 13'76 |
| 3 | 14'72 | 15'68 | 6'52 |
| 4 | 19'62 | 20'40 | 3'92 |
| 5 | 24'53 | 25'66 | 4'60 |
| 10 | 49'05 | 49'18 | 0'26 |
| 15 | 73'58 | 73'65 | 0'09 |
| 20 | 98'11 | 98'36 | 0'25 |
| 25 | 122'64 | 123'55 | 0'74 |
| 30 | 147'17 | 147'55 | 0'26 |
| 35 | 171'69 | 171'55 | -0'08 |
| 40 | 196'22 | 196'04 | -0'09 |

Para la reproducibilidad, después de aplicar el cálculo de errores a los datos obtenidos, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Varianza $V = 0'043$
- Desviación típica $\sigma = 0'207$
- Desviación media $\sigma_m = 0'066$

El error relativo sobre el valor medio obtenido es de 0'15 % .

TABLA N^o 80

Valoración de ftalato ácido de potasio

| ml. ftalato | mg.ftalato puestos | mg. ftalato hallados | Error(%) |
|-------------|-----------------------|-------------------------|----------|
| 1 | 20 | 32 | 60'00 |
| 2 | 41 | 53 | 29'00 |
| 3 | 61 | 72 | 18'00 |
| 4 | 82 | 94 | 15'00 |
| 5 | 102 | 112 | 9'80 |
| 10 | 204 | 211 | 3'40 |
| 15 | 306 | 313 | 2'30 |
| 20 | 408 | 415 | 1'70 |
| 25 | 511 | 519 | 1'50 |
| 30 | 613 | 620 | 1'14 |
| 35 | 715 | 719 | 0'56 |
| 40 | 817 | 825 | 0'98 |

Para la reproducibilidad, después de aplicar el cálculo de errores a los datos obtenidos, se obtuvieron los siguientes resultados :

- Varianza $V = 2'62$
- Desviación típica $\sigma = 1'62$
- Desviación media $\sigma_m = 0'51$

El error relativo sobre el valor medio obtenido es de 0'28 % .

TABLA No 81

Valoración de ácido benzóico

| ml.a.benzóico | mg.a.benzóico puestos | mg.a.benzóico hallados | Error(%) |
|---------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| 10 | 12'33 | 16'54 | 34'14 |
| 20 | 24'66 | 29'27 | 18'69 |
| 30 | 36'99 | 41'35 | 11'79 |
| 40 | 49'33 | 53'44 | 8'33 |
| 50 | 61'66 | 64'90 | 5'25 |
| 60 | 73'99 | 76'35 | 3'19 |
| 70 | 86'32 | 87'80 | 1'71 |
| 80 | 100'80 | 102'40 | 1'59 |
| 90 | 113'40 | 114'50 | 0'97 |
| 100 | 126'00 | 127'20 | 0'95 |

Para la reproducibilidad, después de aplicar el cálculo de errores, se obtienen los siguientes resultados :

| | |
|---------------------|--------------------|
| - Varianza | $V = 0'333$ |
| - Desviación típica | $\sigma = 0'577$ |
| - Desviación media | $\sigma_m = 0'182$ |

El error relativo sobre el valor medio obtenido es de 0'63 % .

| Year | 1950 | 1951 | 1952 | 1953 | 1954 | 1955 | 1956 | 1957 | 1958 | 1959 | 1960 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1950 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1951 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1952 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1953 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1954 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1955 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1956 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1957 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1958 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1959 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1960 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

The following table shows the percentage of the population in each age group in 1960. The population of the United States in 1960 was 192,500,000.

Age Group Percentage of Population

Under 15 27.1%

15-24 18.2%

25-34 14.3%

35-44 12.5%

45-54 11.8%

55-64 10.9%

65-74 9.8%

75-84 8.7%

85 and over 6.5%

The following table shows the percentage of the population in each age group in 1950. The population of the United States in 1950 was 152,000,000.

Age Group Percentage of Population

Under 15 30.2%

15-24 20.1%

25-34 16.2%

35-44 14.5%

45-54 13.8%

55-64 12.9%

65-74 11.8%

75-84 10.7%

85 and over 8.5%

CAPITULO 10.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO
 $p\text{RNA}_2 - \text{Co(II)}$

THE UNITED STATES DEPARTMENT OF JUSTICE
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
WASHINGTON, D. C. 20535

X .- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO pRNA₂-Co(II)

En el estudio de la reaccionabilidad del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en distintos medios, vimos que las disoluciones reactivo-Co en medio acuoso y a un pH aparente entre 7 y 9 (basicidad de NH₄OH) presentan distinto color (pardo-rojizo) que las disoluciones de reactivo en el mismo medio y al mismo pH aparente (rojo-sangre).

Procedimos al estudio espectrofotométrico del producto de esta reacción, con objeto de esclarecer si hay o no formación de complejos entre el reactivo y el Co(II) en las condiciones anteriormente señaladas, para en caso positivo, establecer sus posibles estequiometrías.

10.1.- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO

En primer lugar, procedimos a una revisión bibliográfica, no encontrado ningún dato al respecto.

10.1.1.- Influencia del pH

Posteriormente se procedió a un estudio comparativo de los espectros de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico-Co(II) en función del pH.

Disoluciones empleadas:

- Disolución $1'0 \cdot 10^{-3}$ M de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, preparada por pesada, disolución en agua desionizada y enrase al volumen conveniente.
- Disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de Co(II).
- Disolución 2M de NH₄OH.
- Disolución 2M de NH₄Cl.

Aparatos empleados:

- Potenciómetro Radiometer, modelo pH metro 51.
- Espectrofotómetro BECKMAN modelo Acta III.

Técnica operatoria:

Se utilizaron matraces de 25 ml. En cada uno de ellos se introdujeron 0'5 ml. de disolución de Co(II) $1 \cdot 0 \cdot 10^{-3} M$ 1ml. de disolución de $pRNa_2$ $1 \cdot 10^{-3} M$ 5ml. de disolución tampón ($NH_4OH - NH_4Cl$) correspondiente y agua desionizada hasta el enrase. La proporción molar de reactivo /Co(II) fue 2/1.

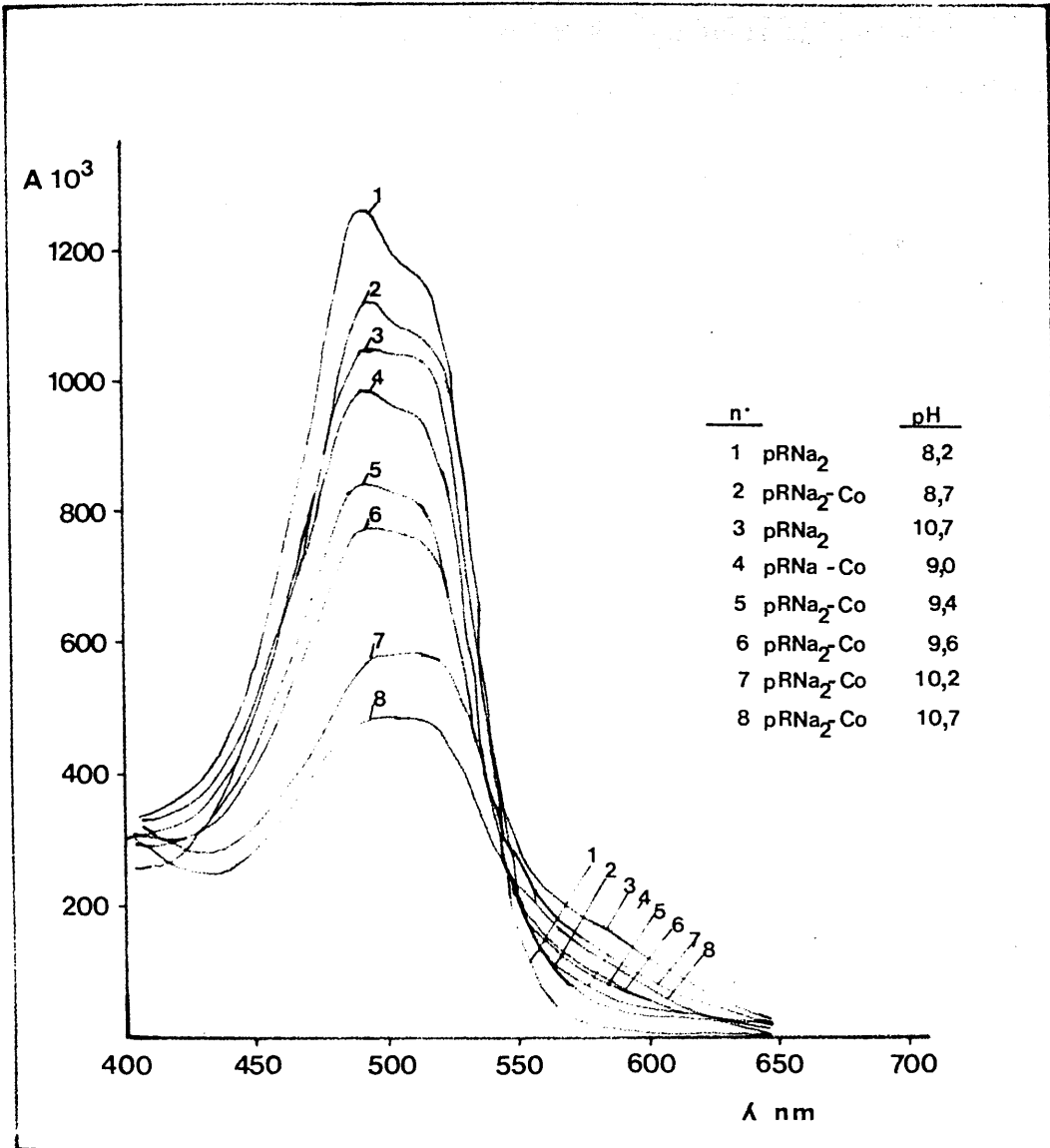
Para cada disolución de complejo se realizaron dos espectros :

- Tomando como blanco una disolución constituida por 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente , y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

- Tomando como blanco una disolución constituida por 1 ml. de la disolución de reactivo $1 \cdot 10^{-3} M$, 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase.

Los resultados obtenidos se recogen en la gráfica nº 65.

De esta gráfica , se puede deducir:



Gráfica nº 65 .- Espectros de absorción de la mezcla -
pRNA₂- Co(II), en función del pH

- Dentro de los valores estudiados, el complejo se muestra más estable para el intervalo de pH comprendido entre 9 y 10.

- A valores de pH inferiores a 7'7 no existe complejo.

- Existe un intervalo de pH, donde es máxima la diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo, correspondiendo a los valores de pH de 9'0 a 9'6 y a una longitud de onda de 560nm.

Por lo que, para experiencias posteriores, elegimos estas condiciones de pH y longitud de onda.

10.1.2.- Influencia de la composición del tampón sobre la estabilidad del complejo

Como quiera, que experiencias previas, demostraron variaciones en la absorbancia a lo largo del tiempo, juzgamos necesario estudiar la estabilidad del posible complejo en distintos tampones y a lo largo del tiempo.

Para ello, se prepararon tres disoluciones reguladoras de pH = 9'5; de distinta composición: a) $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 0'2M, b) $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$ 0'2M y c) $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NaOH}$ 0'1M.

Técnica operatoria:

En matraces de 50 ml. se pusieron 5 ml. de disolución de Co(II) de concentración $1 \cdot 10^{-3}$ M, 15 ml. de disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de reactivo y 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente a), b) ó c) y agua desionizada hasta el enrase.

Se midió la absorbancia, frente a una disolución formada por 15 ml. de disolución de reactivo $1 \cdot 10^{-3} M$, 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta 50 ml., a una longitud de onda de 560 nm.

Los resultados se recogen en la tabla nº 82 .

TABLA Nº 82

| Disolución tampón | Tiempo en minutos | | | | | | |
|-------------------------|--------------------|------|------|------|-----|------|-----|
| | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 |
| a) NH_4OH-NH_4Cl | 940 | 890 | 870 | 860 | 840 | 820 | 810 |
| b) $Na_3PO_4 - H_3PO_4$ | 450 | 460 | 480 | 460 | 470 | 480 | 460 |
| c) $H_3BO_3 - NaOH$ | 960 | 1000 | 1000 | 1000 | 960 | 1000 | 980 |
| | Absorbancia 10^3 | | | | | | |

Resultados de los que se deduce :

- En cualquiera de las tres disoluciones tampón estudiadas, se forman uno ó varios complejos.

- En tampón $NH_4OH - NH_4Cl$ se observa una disminución de la absorbancia con el tiempo.

- En tampón $Na_3PO_4 - H_3PO_4$, aunque la absorbancia sea prácticamente constante con el tiempo, su valor es mucho menor que en los otros dos casos.

- En tampón $H_3BO_3 - NaOH$, se observa una estabilidad de la absorbancia a lo largo del tiempo, siendo además su valor del mismo orden que con el tampón $NH_4OH - NH_4Cl$.

Cabe deducir, por consiguiente, que tanto con el tampón $NH_4OH - NH_4Cl$ como con $Na_3PO_4 - H_3PO_4$, se producen -

reacciones de los tampones con el reactivo, con el ión Co(II) o con ambos, que dificultan la formación del complejo del reactivo con el Co(II) . Ello nos indujo a tomar como disolución reguladora, para experiencias posteriores, la formada por $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$.

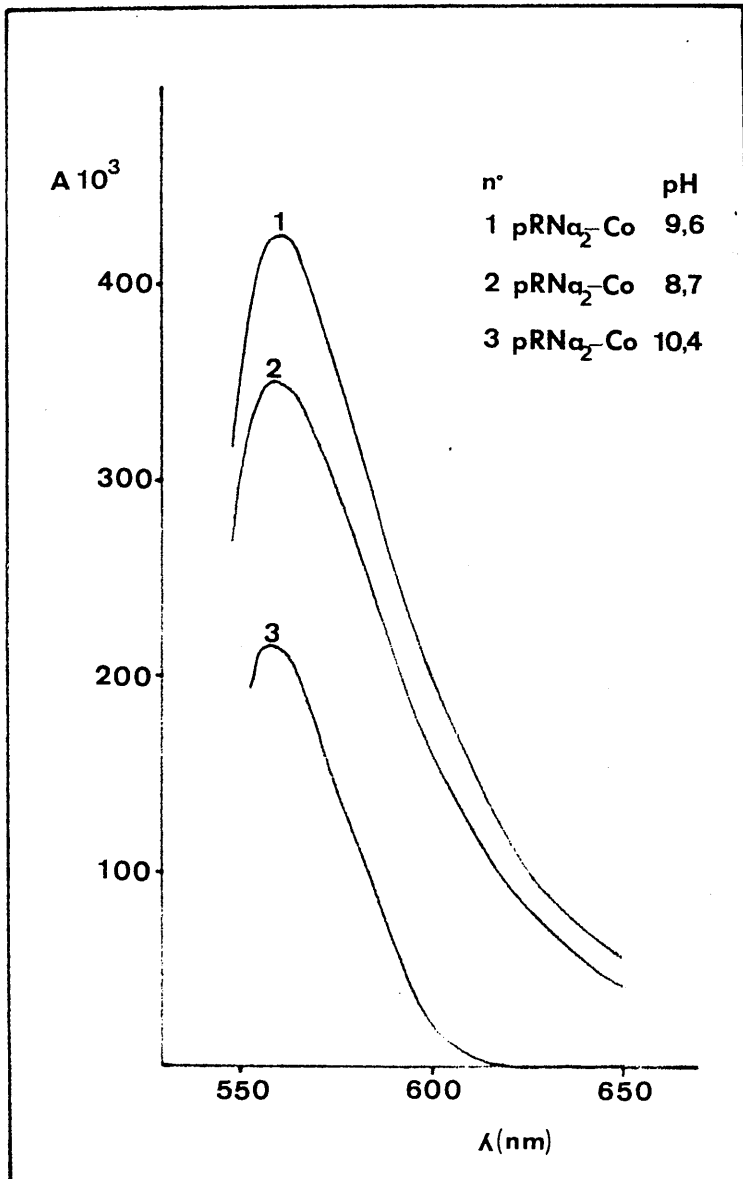
Al cambiar de disolución reguladora, se repitió la experiencia de la influencia del pH sobre los espectros de absorción por si cambia el valor de pH o la longitud de onda en que es mayor la diferencia de absorbancia. En la gráfica nº 66 se recogen los espectros diferencia para 3 valores de pH. De ella podemos deducir, que las conclusiones a que llegamos con el estudio de la influencia del pH inicial, se corroboran en este aunque el tampón sea distinto.

10.1.3.- Influencia de la cantidad de tampón

Ante la influencia, bastante destacada, de la constitución del tampón se ha intentado comprobar la posible influencia de la cantidad del tampón sobre el complejo de Co(II) .

Para ello, en matraces de 25 ml., se pusieron 1'5 ml. de disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de Co(II) , 5ml. de disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de pRNA_2 y de 1 a 5 ml., según la experiencia de la disolución reguladora de $\text{pH} = 9'6$ ($\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$) y agua desionizada hasta el enrase.

En la tabla nº 83 se recogen los resultados.



Gráfica nº 66.- Espectros de absorción de la mezcla $\text{pRNA}_2\text{-Co(II)}$ frente a pRNA_2 , en función del pH

TABLA N° 83

| ml. de tampón | pH | Absorbancia 10^3 |
|---------------|------|--------------------|
| 1 | 9'55 | 596 |
| 2 | 9'65 | 579 |
| 3 | 9'65 | 582 |
| 4 | 9'65 | 585 |
| 5 | 9'65 | 583 |

En la tabla anterior, podemos comprobar que la cantidad de tampón no influye en la absorbancia del complejo. Para experiencias posteriores elegimos 5 ml. como cantidad de disolución de tampón más apropiada.

10.2.- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO - pRNA₂-Co(II)

Vamos a usar los métodos espectrofotométricos siguientes:

- Método de Job (251)
- Método de Yoe y Jones (252)
- Método de Harvey y Manning (253)

10.2.1.- Método de Job

Para la obtención de los resultados necesarios para su aplicación, procedimos de la siguiente manera:

- Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 560 nm.

- Las experiencias se llevaron a cabo en matra ces de 25 ml. En cada uno de ellos se pusieron cantidades decrecientes de Co(II) y crecientes de pRNA₂ (de concen-- traciones $9'94 \cdot 10^{-4} M$) de tal modo que en todos ellos la suma de concentraciones fuese constante e igual a $3'97 \cdot 10^{-4} M$, 5ml de disolución reguladora de pH 9'6 (H₃BO₃ - NaOH) y agua desionizada hasta el enrase.

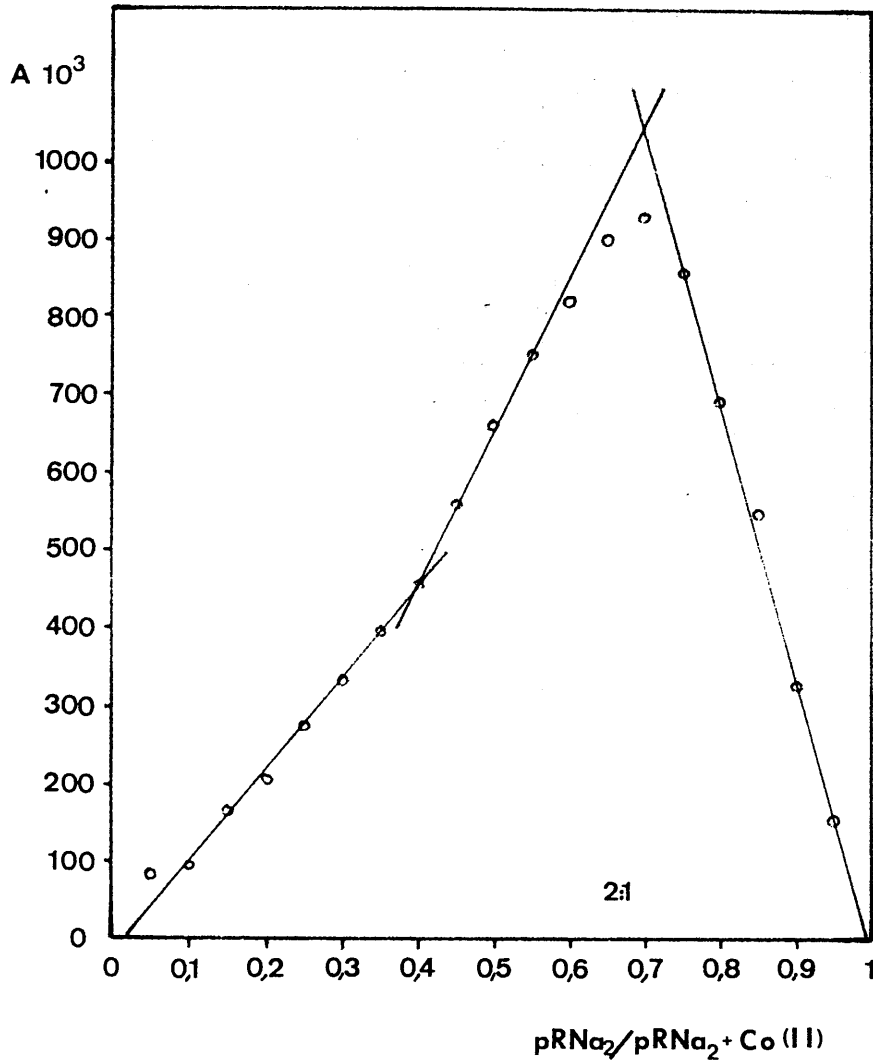
- Se midió frente a un blanco constituido por cantidades crecientes de pRNA₂, 5ml. de disolución regula dora de pH 9'6 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas experimentales se reúnen en la Ta- bla nº 84 ; la gráfica nº 67 , es la representación de los datos de absorbancia de la tabla nº 84 frente al co- ciente $X/X + Y$, donde X representa la concentración de - reactivo e Y la de catión.

En esta gráfica se aprecian dos cambios de pen- diente, uno a un valor del cociente $X/X + Y$ de 0'4 que - pudiera corresponder a una estequiometría 1:1, (dato que no han corroborado los otros métodos aplicados) y un - segundo cambio de pendiente para un valor del cociente - $X/X + Y$ de 0'70 lo que parece indicar una estequiometría 2:1 (reactivo : catión).

TABLA No 84

| ml.Co(II) | ml,pRNA ₂ | Absorbancia 560 nm | 10 ³ | X/X+Y |
|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------|-------|
| 9'5 | 0'5 | 85 | | 0'05 |
| 9'0 | 1'0 | 96 | | 0'10 |
| 8'5 | 1'5 | 165 | | 0'15 |
| 8'0 | 2'0 | 205 | | 0'20 |
| 7'5 | 2'5 | 275 | | 0'25 |
| 7'0 | 3'0 | 332 | | 0'30 |
| 6'5 | 3'5 | 398 | | 0'35 |
| 6'0 | 4'0 | 455 | | 0'40 |
| 5'5 | 4'5 | 560 | | 0'45 |
| 5'0 | 5'0 | 660 | | 0'50 |
| 4'5 | 5'5 | 750 | | 0'55 |
| 4'0 | 6'0 | 820 | | 0'60 |
| 3'5 | 6'5 | 900 | | 0'65 |
| 3'0 | 7'0 | 930 | | 0'70 |
| 2'5 | 7'5 | 860 | | 0'75 |
| 2'0 | 8'0 | 695 | | 0'80 |
| 1'5 | 8'5 | 550 | | 0'85 |
| 1'0 | 9'0 | 328 | | 0'90 |
| 0'5 | 9'5 | 152 | | 0'95 |



Gráfica no 67 .- Método de Job para el complejo pRNa₂- Co

10.2.2.- Método de Yoe y Jones

Se realizaron dos experiencias. En una de ellas, se mantuvo una concentración de Co(II) constante e igual a $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y concentraciones de reactivo crecientes desde $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; y en la otra se mantuvo constante la concentración de reactivo e igual a $1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y concentraciones crecientes de Co(II) desde $1 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Ambas experiencias se realizaron en matraces de 25 ml. añadiendo, para ajustar el pH a 9'6, cinco ml. de disolución reguladora de dicho pH (H_3BO_3 0'1M - NaOH - 0'1M) y enrasando a 25 ml. con agua destilada.

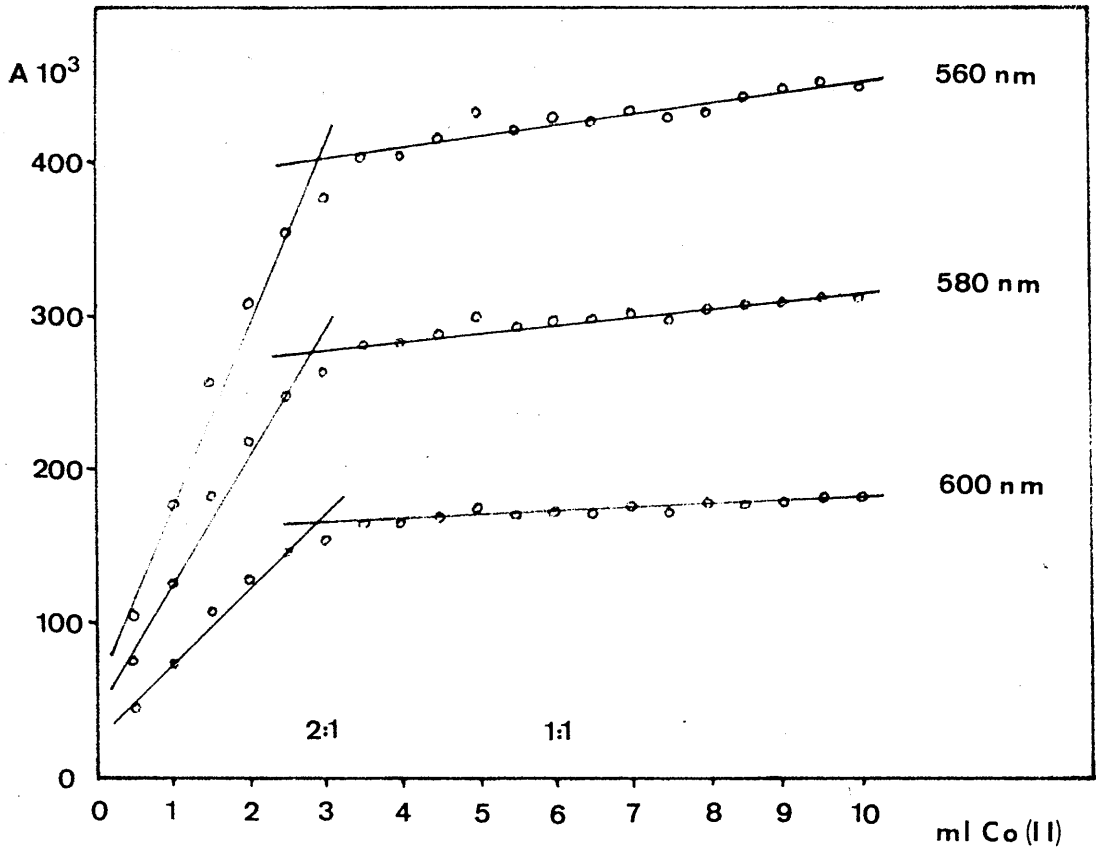
Los blancos frente a los que se midieron las absorbancias fueron, cantidades variables de reactivo desde $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 5 ml, de tampón de pH = 9'6 y agua desionizada hasta el enrase, en el primer caso; y una concentración de reactivo igual a $1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 5ml. de tampón de pH = 9'6 y agua desionizada hasta los 25 ml., en el segundo caso.

Las medidas experimentales se reúnen en las tablas nº 85 y nº 86, cuya representación origina las gráficas nº 68 y nº 69. Dichas representaciones presentan, un único cambio de pendiente, cuando la relación de concentraciones entre el reactivo y el Co(II) está en la proporción 2:1, lo que confirma el resultado obtenido por el método de Job, para esta misma estequiometría.

TABLA № 85

| pRNA ₂ ml | Co(II) ml | λ nm | | |
|-------------------------|--------------|------|-----|-----|
| | | 580 | 560 | 600 |
| 6 | 0'5 | 75 | 105 | 45 |
| 6 | 1'0 | 125 | 178 | 74 |
| 6 | 1'5 | 182 | 257 | 108 |
| 6 | 2'0 | 218 | 308 | 129 |
| 6 | 2'5 | 248 | 354 | 146 |
| 6 | 3'0 | 264 | 376 | 155 |
| 6 | 3'5 | 280 | 403 | 165 |
| 6 | 4'0 | 281 | 404 | 165 |
| 6 | 4'5 | 288 | 415 | 169 |
| 6 | 5'0 | 300 | 433 | 175 |
| 6 | 5'5 | 292 | 420 | 170 |
| 6 | 6'0 | 297 | 427 | 172 |
| 6 | 6'5 | 296 | 425 | 171 |
| 6 | 7'0 | 300 | 433 | 176 |
| 6 | 7'5 | 297 | 428 | 172 |
| 6 | 8'0 | 304 | 436 | 178 |
| 6 | 8'5 | 306 | 442 | 177 |
| 6 | 9'0 | 308 | 447 | 179 |
| 6 | 9'5 | 312 | 452 | 182 |
| 6 | 10'0 | 311 | 448 | 182 |

A. 10³

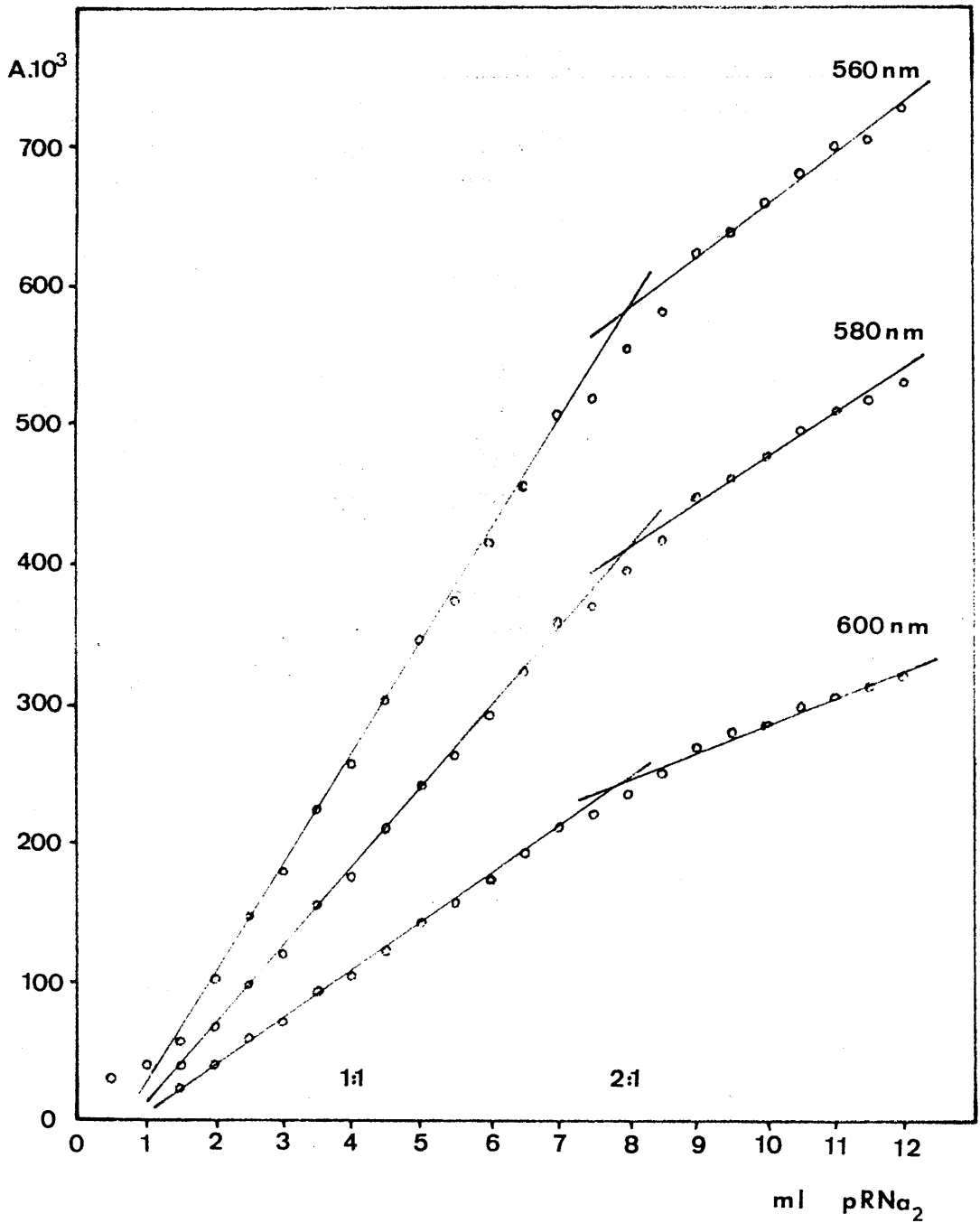


Gráfica nº 68 .- Método de Yoe y Jones para el complejo $pRNA_2-Co(II)$. Reactivo constante.

TABLA № 86

| Co(II) ml | pRNA ₂ ml | λ nm | | |
|--------------|-------------------------|--------------|-----|-----|
| | | 580 | 560 | 600 |
| 4'0 | 0'5 | 21 | 31 | 15 |
| 4'0 | 1'0 | 28 | 40 | 17 |
| 4'0 | 1'5 | 40 | 57 | 24 |
| 4'0 | 2'0 | 68 | 101 | 40 |
| 4'0 | 2'5 | 98 | 146 | 58 |
| 4'0 | 3'0 | 120 | 178 | 70 |
| 4'0 | 3'5 | 155 | 224 | 92 |
| 4'0 | 4'0 | 175 | 255 | 103 |
| 4'0 | 4'5 | 210 | 301 | 122 |
| 4'0 | 5'0 | 240 | 345 | 142 |
| 4'0 | 5'5 | 263 | 373 | 156 |
| 4'0 | 6'0 | 291 | 415 | 173 |
| 4'0 | 6'5 | 232 | 455 | 192 |
| 4'0 | 7'0 | 358 | 507 | 211 |
| 4'0 | 7'5 | 370 | 517 | 220 |
| 4'0 | 8'0 | 395 | 554 | 235 |
| 4'0 | 8'5 | 417 | 580 | 250 |
| 4'0 | 9'0 | 448 | 624 | 268 |

A.10³



Gráfica nº 69.- Método de Yoe y Jones para el complejo RNA₂-Co(II). Cation constante

10.2.3.- Método de Harvey y Manning

Se realizaron dos experiencias, en la primera de ellas se mantuvo una concentración de Co(II) constante e igual a $1'2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y concentraciones crecientes de reactivo de $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ a $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 5 ml. de disolución reguladora de $\text{pH} = 9'6$ y agua desionizada hasta 25 ml.

En la segunda experiencia, se mantuvo constante la concentración de pRNA_2 ($1'2 \cdot 10^{-4} \text{M}$) y concentraciones crecientes de Co(II) de $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 5 ml. de disolución reguladora de $\text{pH} = 9'6$ y agua desionizada hasta el enrase.

Los blancos frente a los que se midió la absorbancia fueron cantidades variables de pRNA_2 de $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ a $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 5 ml. de disolución reguladora de $\text{pH} = 9'6$ y agua desionizada hasta el enrase, en el primer caso ; en el segundo, una concentración de pRNA_2 $1'2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 5 ml. de disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas experimentales se reúnen en las tablas nº 87 y nº 88. Su representación se encuentra en la gráfica nº 70. De ella, podemos comprobar nuevamente, que la estequiometría es 2:1, confirmando el resultado de los métodos anteriores.

TABLA № 87

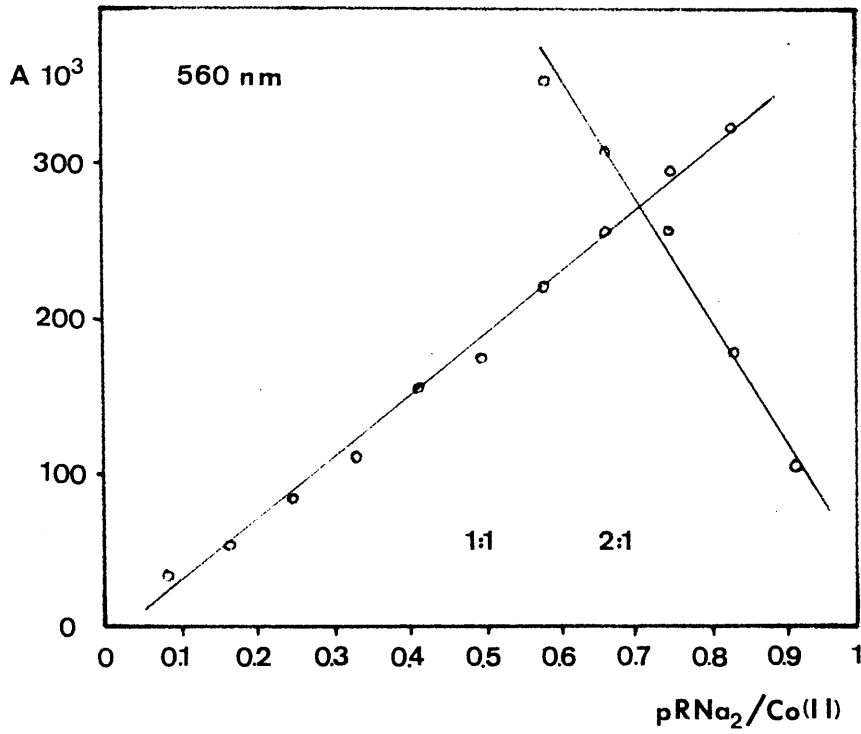
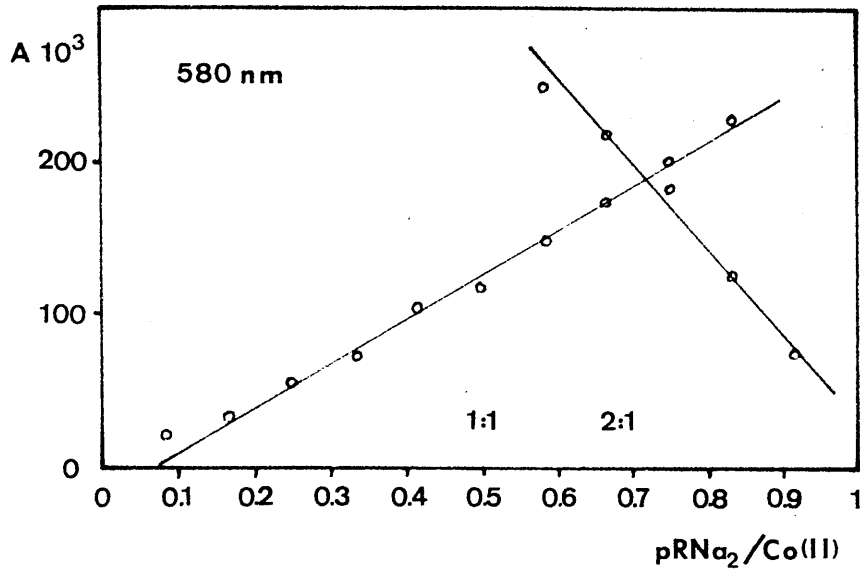
| Co(II) ml. | pRNa ₂ ml. | 580 | λ nm 560 | 600 |
|---------------|--------------------------|-----|---------------------|-----|
| 0'5 | 6 | 75 | 105 | 45 |
| 1'0 | 6 | 125 | 178 | 74 |
| 1'5 | 6 | 182 | 257 | 108 |
| 2'0 | 6 | 218 | 308 | 129 |
| 2'5 | 6 | 248 | 354 | 146 |

$A \cdot 10^3$

TABLA № 88

| pRNa ₂ ml. | Co(II) ml. | 580 | λ nm 560 | 600 |
|--------------------------|---------------|-----|---------------------|-----|
| 0'5 | 6 | 22 | 33 | 15 |
| 1'0 | 6 | 34 | 53 | 21 |
| 1'5 | 6 | 55 | 83 | 32 |
| 2'0 | 6 | 73 | 110 | 43 |
| 2'5 | 6 | 104 | 155 | 62 |
| 3'0 | 6 | 118 | 175 | 70 |
| 3'5 | 6 | 149 | 220 | 88 |
| 4'0 | 6 | 173 | 256 | 100 |
| 4'5 | 6 | 200 | 295 | 112 |
| 5'0 | 6 | 227 | 323 | 136 |

$A \cdot 10^3$



Gráfica nº 70 .- Método de Harvey y Manning para el complejo $pRNa_2 - Co(II)$

10.3.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $p\text{RNA}_2\text{-Co(II)}$ ESPECTROFOTOMETRICAMENTE

Se ha determinado aplicando el método de L. Meites y H.C. Tomas (254).

10.3.1.- Método de Meites y Tomas

Si el grado de disociación del complejo es α , en el equilibrio:

$$K_{\text{inest.}} = \frac{(2c\alpha)^2 \cdot c}{c(1-\alpha)} = \frac{4c^2\alpha^3}{1-\alpha}$$

donde c es la concentración del ión Co(II) para la relación molar considerada, y se define α como :

$$\alpha = \frac{\text{Absorb. máx. teórica} - \text{Absorb. máx. experim.}}{\text{Absorb. máx. teórica}}$$

Aplicamos este método a los datos deducibles - del cálculo de la estequiometría del complejo por el método de Yoe y Jones (reactivo constante).

En la tabla nº 89, se reúnen los datos y los cálculos realizados para llegar a conocer α y $K_{\text{inest.}}$.

TABLA No 89

| | λ_{nm} | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 560 | 580 | 600 |
| Absorb. máx. teórica | 400 | 278 | 165 |
| Absorb. máx. experim. | 376 | 264 | 155 |
| α | 0'060 | 0'050 | 0'060 |
| $\alpha^3 \cdot 10^{-4}$ | 2'16 | 1'28 | 2'16 |
| $1 - \alpha$ | 0'94 | 0'95 | 0'94 |
| $c \cdot 10^{-5}$ | 5'90 | 5'70 | 5'80 |
| $c^2 \cdot 10^{-9}$ | 3'48 | 3'25 | 3'36 |
| $K_{estab.}$ | $3'12 \cdot 10^{11}$ | $5'71 \cdot 10^{11}$ | $3'24 \cdot 10^{11}$ |
| $K_{inest.}$ | $3'20 \cdot 10^{-12}$ | $1'75 \cdot 10^{-12}$ | $3'10 \cdot 10^{-12}$ |

El valor medio de la $K_{inest.}$ obtenido mediante la aplicación de este método resulta ser de $2'68 \cdot 10^{-12}$.

El espectro de absorción del complejo

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

El espectro de absorción del complejo se determinó en una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2PR a una concentración de 10^{-4} M. El espectro de absorción del complejo se muestra en la figura 11.1.

**CAPITULO 11.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO
 $\text{PRNa}_2 - \text{Ni}(\text{II})$**

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

(11) 10 1980

XI .- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO $p\text{RNa}_2\text{-Ni(II)}$

De los datos del estudio de la reaccionabilidad visible del ácido p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfónico (sal disódica) frente a cationes inorgánicos, en distintos medios, sabemos que las disoluciones del reactivo con Niquel (II) en medio acuoso y con un pH comprendido entre 7 y 9, presentan distinto color (rojo-fresa) que las disoluciones de reactivo, en el mismo medio y al mismo pH (rojo-sangre). Esta diferencia de color es más perceptible visualmente en disoluciones diluídas.

El conocimiento de este hecho nos indujo a pensar en la posibilidad de que se formen uno o varios complejos entre el reactivo y el Niquel (II). Por ello decidimos llevar a cabo su estudio espectrofotométrico.

11.1.- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO

En primer lugar se realizó el estudio comparativo de los espectros en función del pH del reactivo y del posible complejo $p\text{RNa} - \text{Ni}$.

11.1.1.- Influencia del pH

Disoluciones empleadas

- Disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M y $5 \cdot 10^{-4}$ M de $p\text{RNa}_2$, preparadas por pesada y disolución con agua desionizada a volumen conveniente.

- Disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M y $5 \cdot 10^{-4}$ M de Niquel (II).

- Disolución de NH_4OH 2M.
- Disolución de NH_4Cl 2M.

Aparatos utilizados

- Potenciómetro Radiometer, modelo pH meter 51.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo Acta III.

Técnica operatoria

Se utilizaron matraces de 25 ml., en cada uno - de los cuales se introdujeron 1 ml. de disolución de Niquel (II) $1.027 \cdot 10^{-3}$ M., 0.5 ml. de disolución de pRNA_2 - $5 \cdot 10^{-3}$ M., 5 ml. de la disolución tampón (NH_4OH 2M - NH_4Cl 2M) correspondiente y agua desionizada hasta el enrase. La proporción molar de reactivo a Niquel (II) fué de 2.0/1.

Para cada disolución de complejo se realizaron dos espectros:

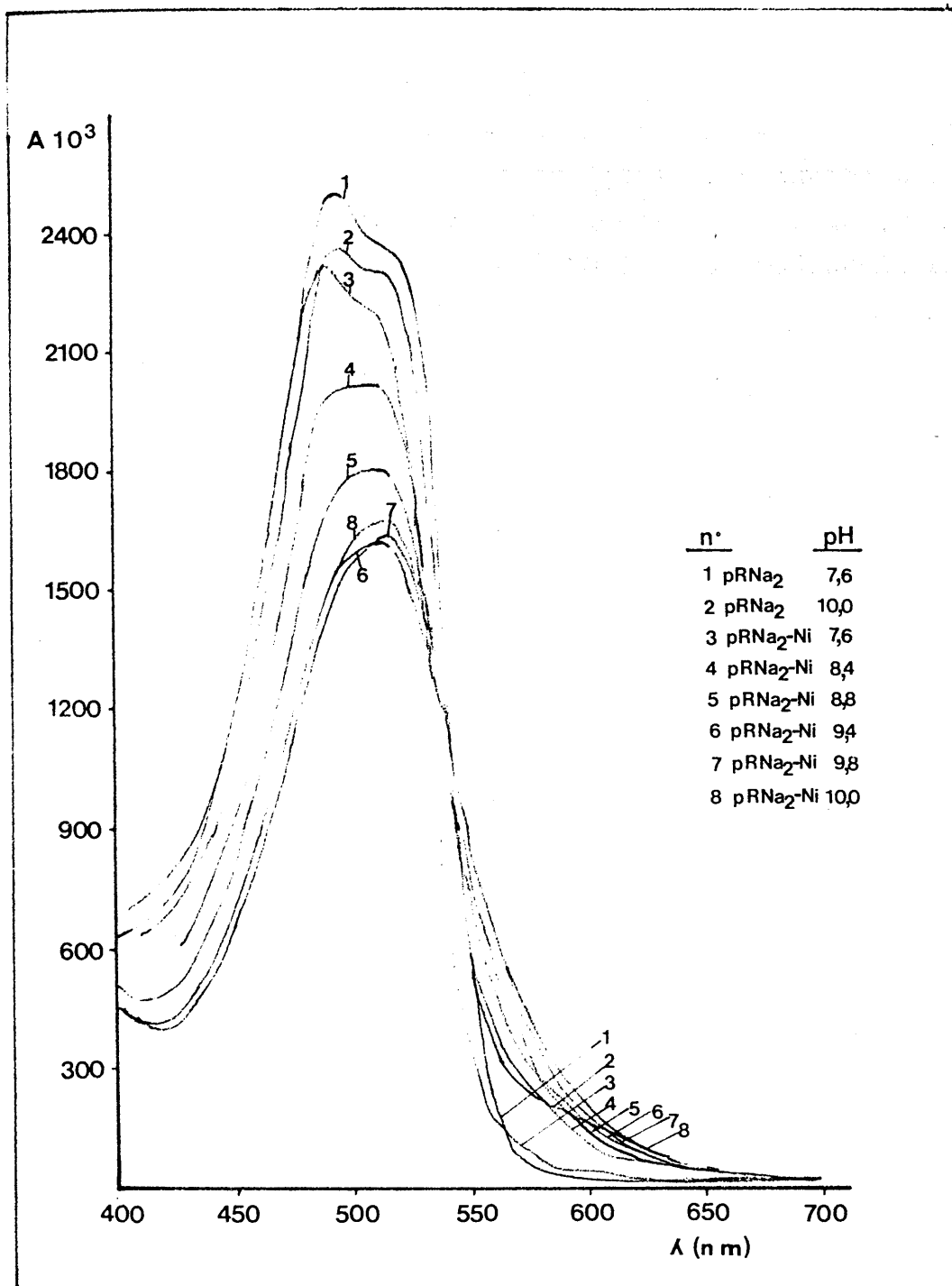
- Tomando como blanco una disolución constituida por 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente, y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

- Tomando como blanco una disolución constituida por 0.5 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M., 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase.

Los resultados obtenidos se representan en la gráfica nº 71

De esta gráfica, se puede deducir:

- Dentro de los valores estudiados, el complejo se muestra más estable para el intervalo de pH comprendido entre 8.8 y 9.8.



Gráfica nº 71 .- Espectros de absorción de la mezcla pRNA₂-Ni(II), en función del pH

- A pH menor de 7'6 el complejo no existe.
- Existe un intervalo de pH, donde es máxima - la diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo, correspondiendo a valores del pH entre 9'0 y 9'8 y una longitud de onda de 555 nm.

Por tanto, para posteriores experiencias, elegimos las condiciones de pH y longitud de onda anteriormente citadas.

11.1.2.- Estabilidad del complejo Ni(II) - pRNA₂

Se realizaron varias experiencias, operando en todas ellas de la forma siguiente:

En matraces de 50 ml. se introdujo por este orden: el volumen preciso de disolución de Niquel (II) para que contuviesen respectivamente 1,2,3,4 y 5 ppm de Niquel (II), 3 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M y 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 (NH_4OH 2M - NH_4Cl 2M) diluyendo hasta 50 ml. con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a una longitud de onda de 555 nm. frente a un blanco que contenía 3 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M, 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas se realizaron 5 minutos después de acabar de enrasar todos los matraces. Antes y después de las medidas espectrofotométricas, se midió el pH de las disoluciones comprobándose que era de 9'3 .

Los resultados aparecen reflejados en la tabla nº 90 .

TABLA N^o 90

| Tiempo Minutos | ppm Ni(II) | | | | |
|-------------------|------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0 | 149 | 384 | 589 | 778 | 951 |
| 15 | 205 | 384 | 583 | 772 | 953 |
| 30 | 207 | 386 | 591 | 781 | 953 |
| 45 | 207 | 388 | 593 | 782 | 956 |
| 60 | 205 | 384 | 583 | 777 | 950 |
| 90 | 205 | 381 | 586 | 777 | 947 |
| 120 | 201 | 381 | 581 | 775 | 946 |
| 150 | 199 | 385 | 587 | 772 | 947 |

A.10³

De los datos contenidos en la tabla n^o 90 ,se deduce :

- El complejo es estable prácticamente a partir de la media hora de preparado.

- El complejo es estable, al menos durante dos horas después de preparado.

- El complejo cumple la ley de Lambert-Beer, al menos entre 1 y 5 ppm de Ni(II).

11.1.3.- Influencia de la cantidad de tampón sobre la absorbancia del complejo $p\text{RNA}_2 - \text{Ni(II)}$

Se realizaron las dos siguientes series de experiencias:

En la primera, en matraces de 25 ml. se introdujeron por este orden, el volumen de disolución de Niquel (II) necesario para que contuviesen 2 ppm de este catión, 2 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y 1,2,3,4, ó 5 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 ($\text{NH}_4\text{OH } 2\text{M} - \text{ClNH}_4 2\text{M}$), diluyendo hasta 25 ml. con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron media hora después de preparados los matraces, a una longitud de onda de 555 nm, frente a un blanco que contenía, 2 ml. de reactivo $- 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 1,2,3,4 ó 5 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 y agua desionizada hasta 25 ml.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla nº 91 .

En la segunda experiencia, y para confirmar la anterior, se operó de la siguiente manera:

Se prepararon dos series de matraces de 25 ml., en los cuales se introdujeron por este orden: los ml. de niquel (II) para que contuviesen 0'8; 1'2; 1'6; 2'0; 2'4; 2'8; 3'2; 3'6; 4'0; 4'4; 4'8 ppm de dicho catión, 2 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y 4 ó 5 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 ($\text{NH}_4\text{OH } 2\text{M} - \text{NH}_4\text{Cl } 2\text{M}$), diluyendo hasta 25 ml. con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron media hora después de preparados los matraces, a una longitud de onda de 555 nm. frente a un blanco que contenía 2 ml. de la disolución

de reactivo $5 \cdot 10^{-3}$ M, 4 ó 5 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 y agua desionizada hasta el enrase.

Los resultados de la 2ª serie de medidas se recogen en la tabla nº 92 y en la gráfica nº 72 .

De la primera experiencia, se deduce que la absorbancia se mantiene constante si el volumen de disolución tampón-añadido es inferior a 5 ml.

De la segunda experiencia podemos observar:

- Los valores de la absorbancia que aparecen cuando se han añadido 4 ml. de tampón difieren notablemente de los valores que se observan si fueron 5 ml. de solución tampón los agregados.

- Ambos casos demuestran, por otra parte, que en estas condiciones no se cumple la ley de Lambert-Beer.

Todo esto nos indica que cantidades mayores de 3 ml. de tampón, implica una dispersión de las medidas , no siendo por tanto aplicable.

Para experiencias posteriores, tomamos la cantidad de 1 ml. de solución tampón como la más adecuada.

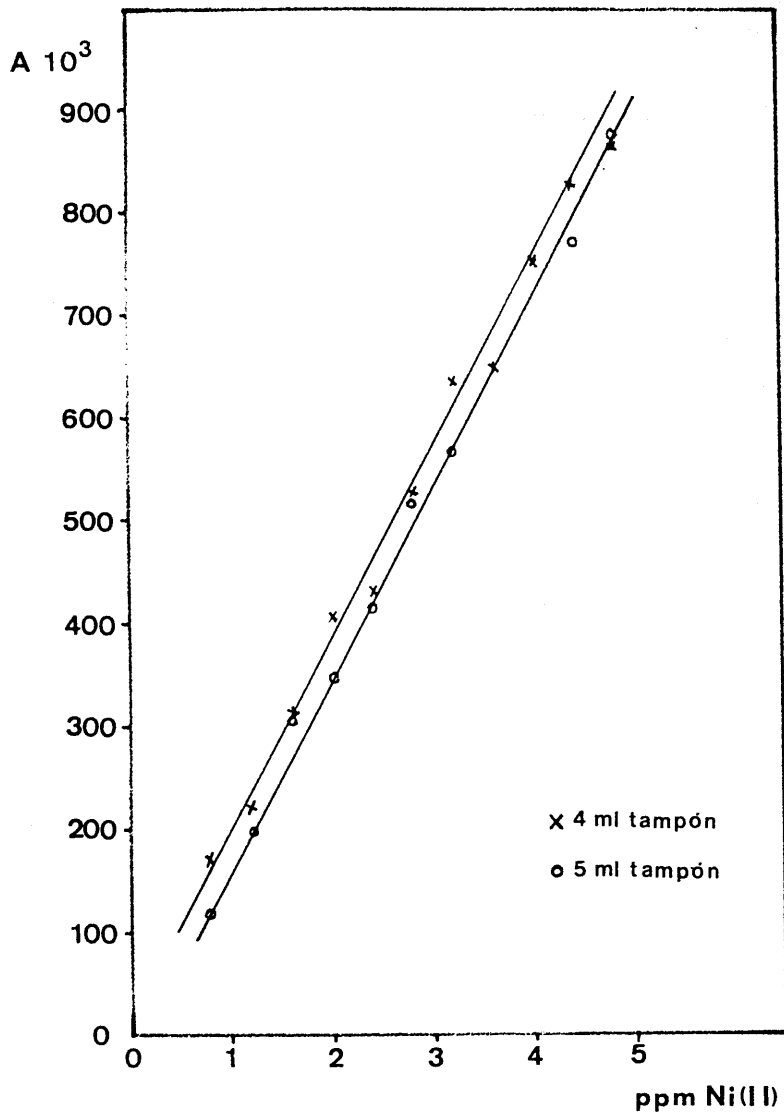
TABLA No 91

| ml. Ni(II) | ml. pRNA ₂ | ml. tampón | A.10 ³ |
|------------|-----------------------|------------|-------------------|
| 0'5 | 2 | 1 | 379 |
| 0'5 | 2 | 2 | 386 |
| 0'5 | 2 | 3 | 376 |
| 0'5 | 2 | 4 | 381 |
| 0'5 | 2 | 5 | 452 |

TABLA No 92

| ml. pRNA ₂ | ppm. Ni(II) | ml. tampón | |
|-----------------------|-------------|------------|-----|
| | | 4 | 5 |
| 2 | 0'8 | 172 | 117 |
| 2 | 1'2 | 222 | 197 |
| 2 | 1'6 | 314 | 306 |
| 2 | 2'0 | 406 | 348 |
| 2 | 2'4 | 432 | 416 |
| 2 | 2'8 | 527 | 519 |
| 2 | 3'2 | 637 | 569 |
| 2 | 3'6 | 650 | 651 |
| 2 | 4'0 | 755 | 755 |
| 2 | 4'4 | 830 | 775 |
| 2 | 4'8 | 866 | 880 |

A.10⁻³



Gráfica nº 72.- Influencia de la cantidad de tampón

11.1.4.- Influencia de la temperatura sobre el complejo -
pRNA₂ - Ni

Se realizaron varias experiencias, operando en todas ellas de la forma siguiente:

En matraces de 25 ml. se introdujeron en el siguiente orden 2 ml. de Ni(II) de concentración $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 1 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y 1 ml. de tampón pH 9'3 (NH_4OH 2M NH_4Cl 2M), diluyendo con agua desionizada hasta 25 ml.

Las absorbancias se midieron a 555 nm, frente a un blanco que contenía 1 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y 1 ml. de tampón de pH 9'3, enrasando con agua desionizada.

Tanto los matraces problema con los blancos se calentaron en baño maría a 55°C durante distintos intervalos de tiempo y después de que se hubieron enfriado, se realizaron las medidas.

Los resultados se encuentran en la tabla nº 93.

TABLA Nº 93

| Tiempo de calefacción minutos | Absorbancia |
|----------------------------------|-------------|
| 0 | 726 |
| 5 | 733 |
| 10 | 710 |
| 15 | 720 |

De la tabla nº 93 , se deduce que el tiempo de calefacción no influye prácticamente en la formación del complejo $\text{pRNA}_2 - \text{Ni(II)}$.

11.1.5.- Influencia de la concentración de reactivo sobre el complejo $\text{pRNA}_2 - \text{Ni(II)}$

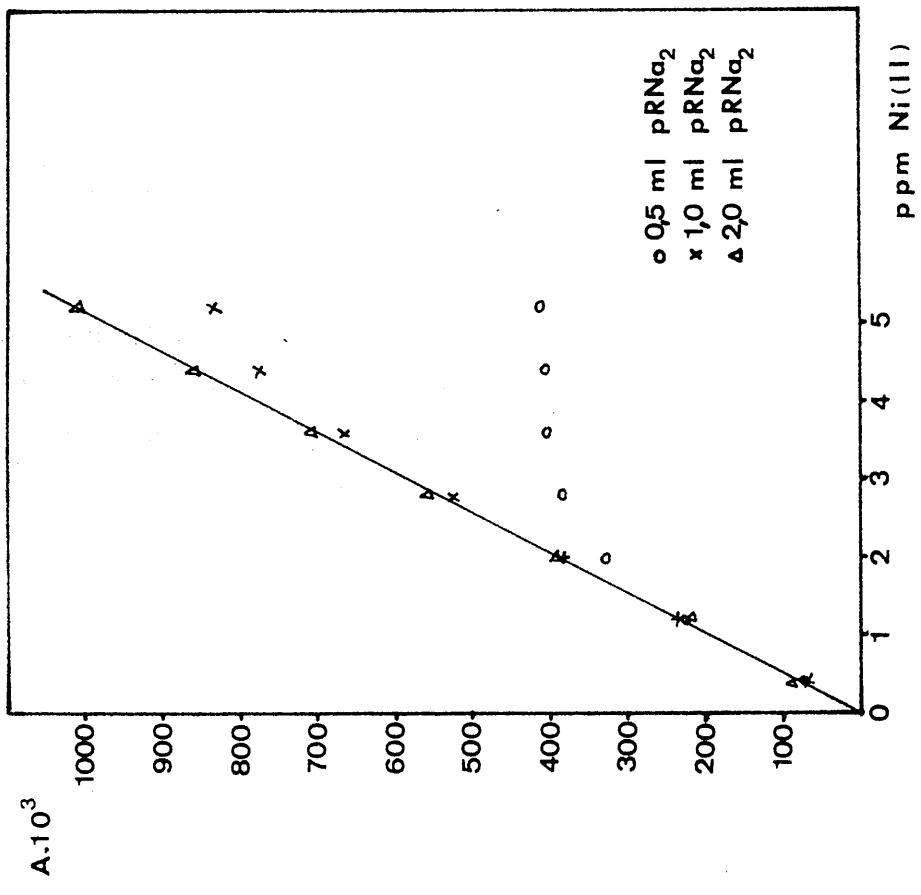
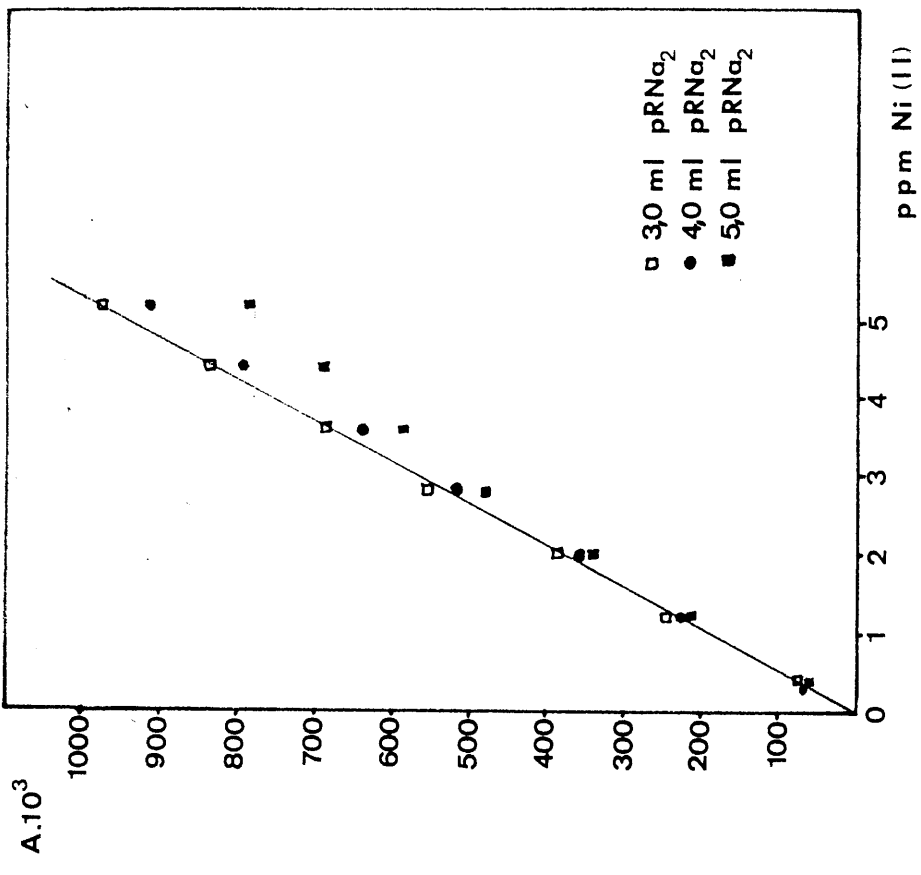
Se realizaron las experiencias introduciendo en matraces de 25 ml. 0'1; 1'2; 2'0; 2'8; 3'6; 4'4; y 5'2 ppm de Ni(II), cantidades variables de reactivo (0'5; 1'0; 2'0; 3'0; 4'0 y 5'0 ml.) de la disolución de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de absorbancia se midieron a una longitud de onda de 555 nm, empleando, como disolución de referencia, reactivo en las mismas condiciones.

Se empezó a medir media hora después de preparar los matraces.

Los resultados experimentales se recogen en la tabla nº 94 y en la gráfica nº 73 .

Del estudio de la gráfica nº 73 , donde se representa la concentración de Ni(II) en ppm en función de la absorbancia del complejo, se deduce que solo se cumple cuando se añaden, en las condiciones antes citadas, 2 ó 3 ml. de reactivo 0'005 molar.



Gráfica nº 73.- Influencia de la concentración de reactivo sobre el complejo pRNA₂-Ni (II)

TABLA No 94

| ml. pRNa_2 | ppm Ni (II) | | | | | | |
|---------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 0'4 | 1'2 | 2 | 2'8 | 3'6 | 4'4 | 5'2 |
| 0'5 | 73 | 229 | 331 | 384 | 403 | 406 | 413 |
| 1'0 | 70 | 233 | 384 | 526 | 669 | 777 | 833 |
| 2'0 | 88 | 222 | 392 | 558 | 709 | 860 | 1008 |
| 3'0 | 74 | 247 | 387 | 552 | 688 | 837 | 974 |
| 4'0 | 62 | 228 | 357 | 517 | 639 | 793 | 914 |
| 5'0 | 67 | 218 | 339 | 477 | 581 | 685 | 782 |

11.2.- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO -
 $\text{pRNa}_2 - \text{Ni(II)}$

La experiencia anterior ha puesto de manifiesto que el pRNa_2 y el níquel (II) forman uno o varios complejos, por lo que intentamos conocer sus posibles estequiometrías por los métodos espectrofotométricos de Job (251), Yoe y Jones (252) y Harvey y Manning (253).

11.2.1.- Método de Job

Con el fin de obtener los resultados necesarios para la aplicación del mismo procedimos de la siguiente forma :

- Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 555 nm y 575 nm.

- La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 ml. en cada uno de los cuales se pusieron cantidades de crecientes de Niquel (II) y crecientes de pRNA_2 de tal modo que en todos ellos la suma de concentraciones fuese constante e igual a $2 \cdot 10^{-4}$ M., 1 ml. de tampón de pH 9'3 (NH_4OH 2M - NH_4Cl 2M) y agua desionizada hasta el enrase.

- Se midió frente a un blanco constituido por cantidades crecientes de pRNA_2 , 1 ml. de tampón de pH 9'3 y agua desionizada hasta 25 ml.

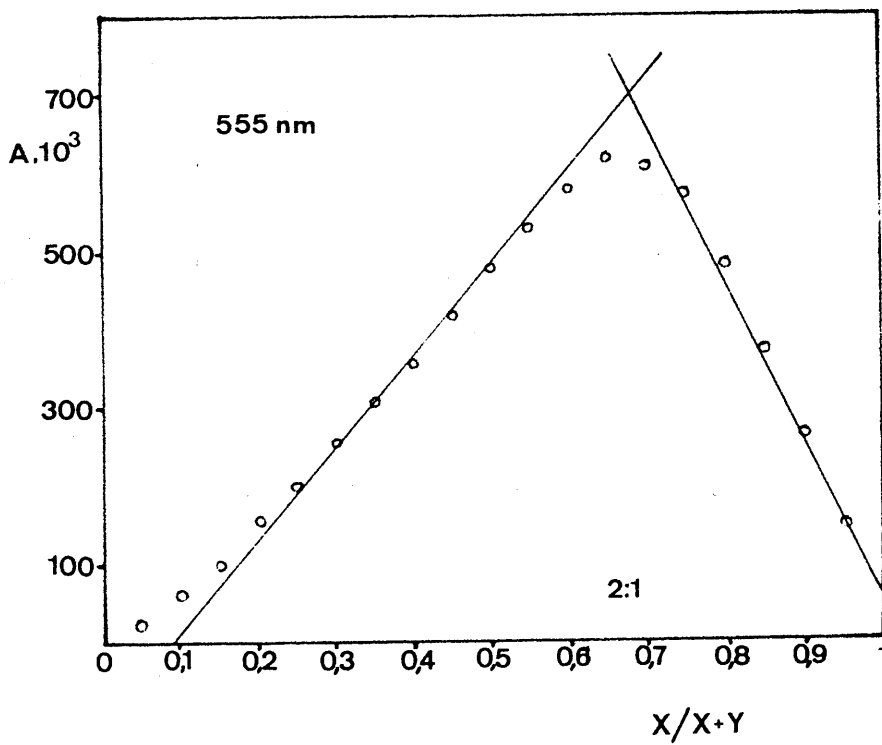
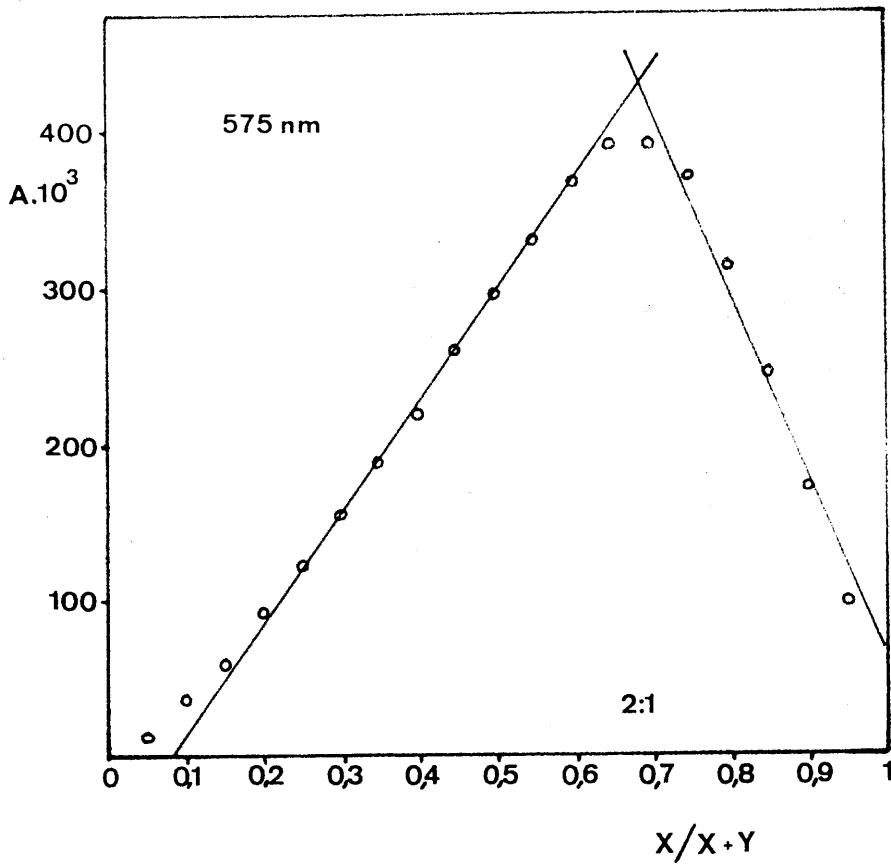
-Las medidas se realizaron media hora después de preparados los matraces.

Los datos obtenidos en estas medidas experimentales se reúnen en la tabla nº 95 . La representación de los datos de absorbancia de la tabla nº frente al cociente $\frac{X}{X + Y}$, donde \underline{X} representa la concentración de reactivo e \underline{Y} la de catión, en cada caso, da lugar a la gráfica nº 74

En estas gráficas podemos apreciar un brusco cambio de pendiente para un valor del cociente $\frac{X}{X+Y}$ de aproximadamente 0'66 lo que permite afirmar que la estequiometría del complejo es 2 de reactivo y 1 de Ni(II).

TABLA No 95

| ml. Ni(II) | ml. pRNA ₂ | Absorbancias 10 ³ | | X/X+Y |
|------------|-----------------------|------------------------------|--------|-------|
| | | 555nm | 575 nm | |
| 9'5 | 0'5 | 24 | 13 | 0'05 |
| 9'0 | 1'0 | 61 | 36 | 0'10 |
| 8'5 | 1'5 | 99 | 59 | 0'15 |
| 8'0 | 2'0 | 154 | 92 | 0'20 |
| 7'5 | 2'5 | 198 | 121 | 0'25 |
| 7'0 | 3'0 | 252 | 154 | 0'30 |
| 6'5 | 3'5 | 305 | 187 | 0'35 |
| 6'0 | 4'0 | 353 | 218 | 0'40 |
| 6'5 | 4'5 | 414 | 258 | 0'45 |
| 5'0 | 5'0 | 475 | 295 | 0'50 |
| 4'5 | 5'5 | 524 | 329 | 0'55 |
| 4'0 | 6'0 | 574 | 366 | 0'60 |
| 3'5 | 6'5 | 615 | 390 | 0'65 |
| 3'0 | 7'0 | 607 | 390 | 0'70 |
| 2'5 | 7'5 | 570 | 370 | 0'75 |
| 2'0 | 8'0 | 480 | 313 | 0'80 |
| 1'5 | 8'5 | 370 | 244 | 0'85 |
| 1'0 | 9'0 | 260 | 171 | 0'90 |
| 0'5 | 9'5 | 145 | 98 | 0'95 |



Gráfica nº 74.- Método de Job para el complejo $pRNA_2 - Ni$

11.2.2.- Método de Yoe y Jones

Se realizaron dos experiencias, en una se mantuvo una concentración de Niquel(II) constante e igual a $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y concentraciones de reactivo crecientes desde $2 \cdot 10^{-5}$ a $18 \cdot 10^{-4} \text{M}$. En la otra se mantuvo constante e igual a $16 \cdot 10^{-4} \text{M}$, la concentración de reactivo y se añadieron concentraciones crecientes de Niquel (II) desde $1 \cdot 10^{-5}$ a $16 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Ambas experiencias se realizaron en matraces de 25 ml. añadiendo para ajustar el pH a 9'3 un ml. de tampón de dicho pH (NH_4OH 2M - NH_4Cl 2M) y enrasando a 25 ml. con agua desionizada.

Los blancos frente a los que se midieron las absorbancias fueron, cantidades variables de reactivo desde $2 \cdot 10^{-5}$ a $18 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 1 ml. de tampón de pH 9'3 y agua desionizada hasta el enrase, en la primera experiencia y una concentración de reactivo igual a $16 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 1 ml. de tampón de pH 9'3 y agua desionizada hasta los 25 ml. en la segunda.

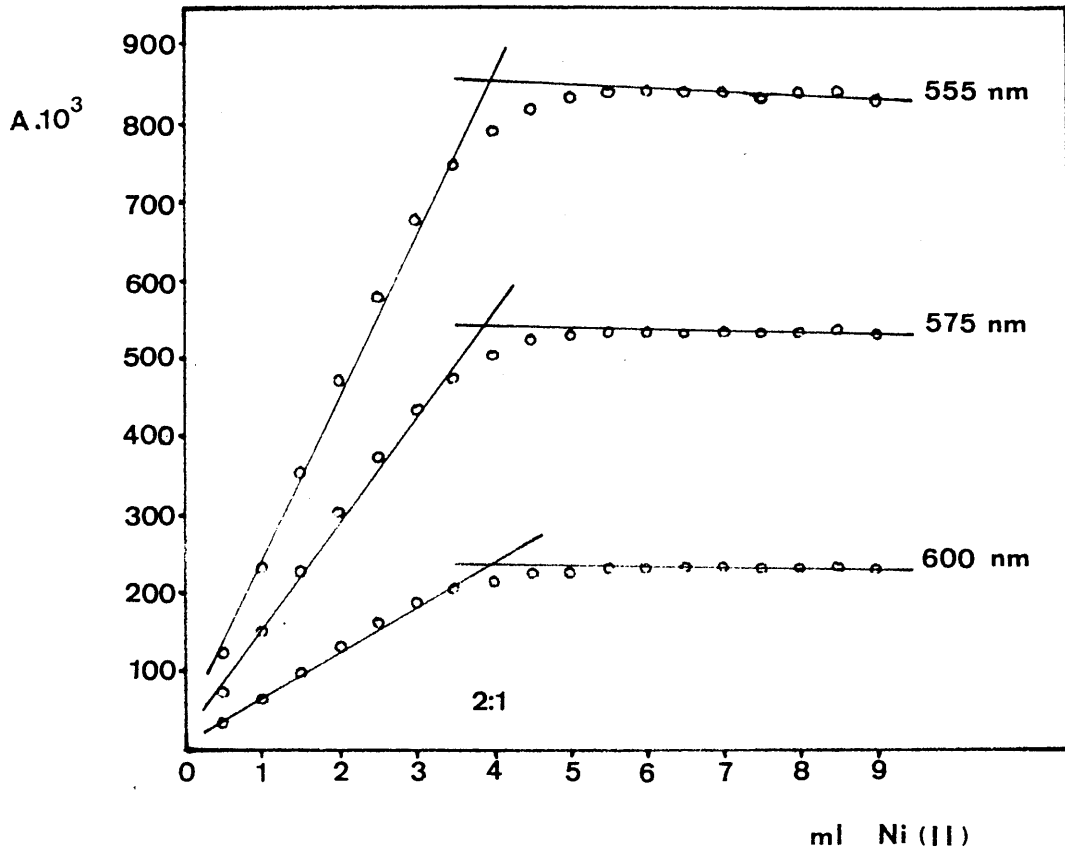
Las medidas se realizaron media hora después de preparados.

Las medidas experimentales se reúnen en las tablas nº 96 y nº 97, cuya representación da lugar a las gráficas nº 75 y nº 76. Dichas representaciones presentan un cambio de pendiente cuando la relación de concentraciones entre el reactivo y el níquel (II) está en la proporción 2:1, lo que confirma el resultado obtenido por el método de Job.

TABLA № 96

| ml. pRNa ₂ | ml. Ni | λ_{nm} | | |
|-----------------------|--------|----------------|-----|-----|
| | | 555 | 575 | 600 |
| 8 | 0'5 | 120 | 75 | 35 |
| 8 | 1'0 | 235 | 150 | 67 |
| 8 | 1'5 | 357 | 230 | 100 |
| 8 | 2'0 | 473 | 305 | 133 |
| 8 | 2'5 | 580 | 375 | 164 |
| 8 | 3'0 | 680 | 435 | 189 |
| 8 | 3'5 | 750 | 478 | 208 |
| 8 | 4'0 | 793 | 504 | 217 |
| 8 | 4'5 | 820 | 524 | 227 |
| 8 | 5'0 | 834 | 530 | 228 |
| 8 | 5'5 | 840 | 534 | 232 |
| 8 | 6'0 | 842 | 534 | 232 |
| 8 | 6'5 | 842 | 535 | 232 |
| 8 | 7'0 | 842 | 535 | 234 |
| 8 | 7'5 | 837 | 533 | 232 |
| 8 | 8'0 | 842 | 536 | 233 |
| 8 | 8'5 | 844 | 539 | 235 |
| 8 | 9'0 | 832 | 531 | 230 |

A. 10³

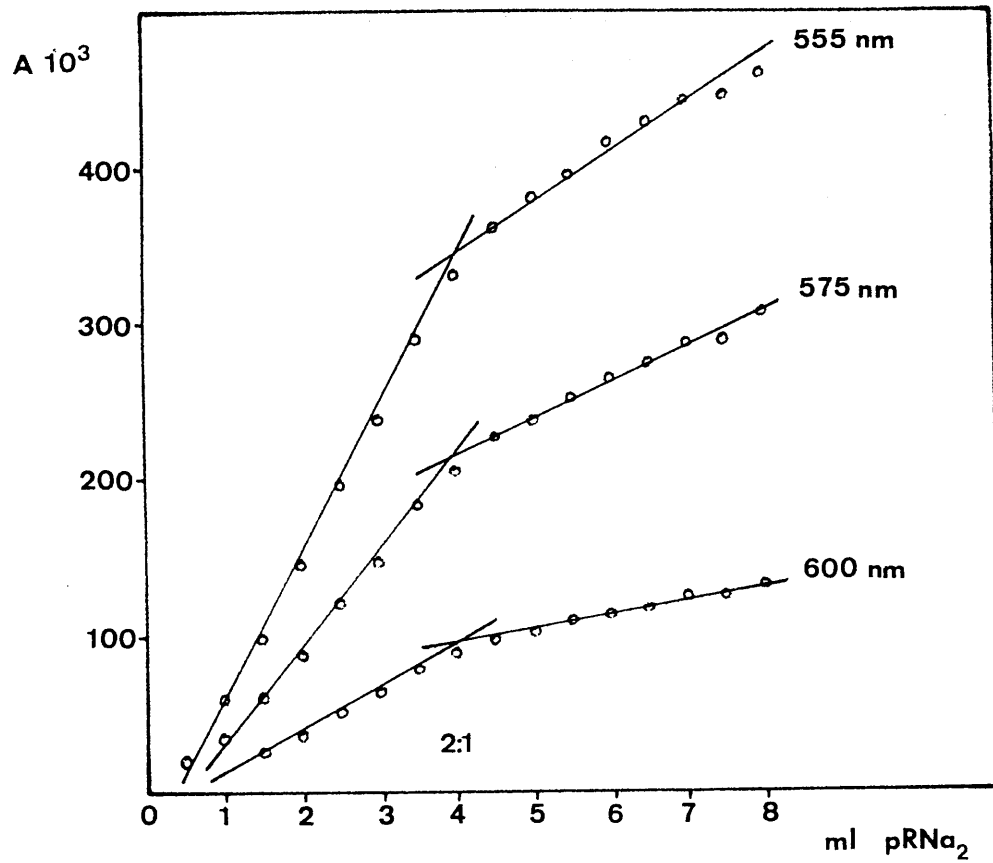


Gráfica nº 75.- Método de Yoe y Jones para el complejo -
pRNA₂-Ni(II). Reactivo constante.

TABLA № 97

| ml.Ni(II) | ml.pRNA ₂ | λ nm | | |
|-----------|----------------------|------|-----|-----|
| | | 555 | 575 | 600 |
| 2 | 0'5 | 20 | 14 | 6 |
| 2 | 1'0 | 60 | 35 | 14 |
| 2 | 1'5 | 98 | 60 | 25 |
| 2 | 2'0 | 145 | 87 | 36 |
| 2 | 2'5 | 195 | 121 | 51 |
| 2 | 3'0 | 238 | 147 | 64 |
| 2 | 3'5 | 290 | 183 | 79 |
| 2 | 4'0 | 331 | 205 | 88 |
| 2 | 4'5 | 361 | 227 | 97 |
| 2 | 5'0 | 376 | 237 | 102 |
| 2 | 5'5 | 395 | 251 | 110 |
| 2 | 6'0 | 416 | 264 | 113 |
| 2 | 6'5 | 429 | 274 | 118 |
| 2 | 7'0 | 443 | 287 | 125 |
| 2 | 7'5 | 445 | 288 | 125 |
| 2 | 8'0 | 461 | 307 | 131 |

A.10³



Gráfica nº 76.- Método de Yoe y Jones para el complejo -
pRNA₂ - Ni(II). Cation constante

11.2.3.- Método de Harvey y Manning ó de la razón de pendientes

Las experiencias se llevaron a cabo en matraces de 25 ml. Se realizaron dos experiencias, en una de ellas se mantuvo una concentración de Niquel(II) constante e igual a $10^{-4}M$ y concentraciones crecientes de $pRNa_2$ de $10^{-5}M$ a $8 \cdot 10^{-5}M$, 1 ml. de tampón de pH 9'3 ($NH_4OH - NH_4Cl$) y enrase con agua desionizada.

En la otra experiencia, se mantuvo constante la concentración de $pRNa_2$ ($10^{-4}M$) y concentraciones crecientes de Niquel (II) de $10^{-5}M$ a $1'5 \cdot 10^{-4}M$, 1 ml. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Los blancos frente a los que se midió la absorbancia fueron cantidades crecientes de $pRNa_2$ de $10^{-5}M$ a $8 \cdot 10^{-5}M$, 1 ml. de tampón y agua desionizada hasta el enrase, en un caso y en el otro una concentración de $pRNa_2 - 10^{-4}M$, 1 ml. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas se hicieron media hora después de preparados los matraces.

Las medidas experimentales se reúnen en las tablas nº 98 y nº 99 . Su representación gráfica da lugar a la gráfica nº 77 . De ella, se deduce que la estequiometría es 2:1 confirmando los resultados de los métodos anteriores.

TABLA № 98

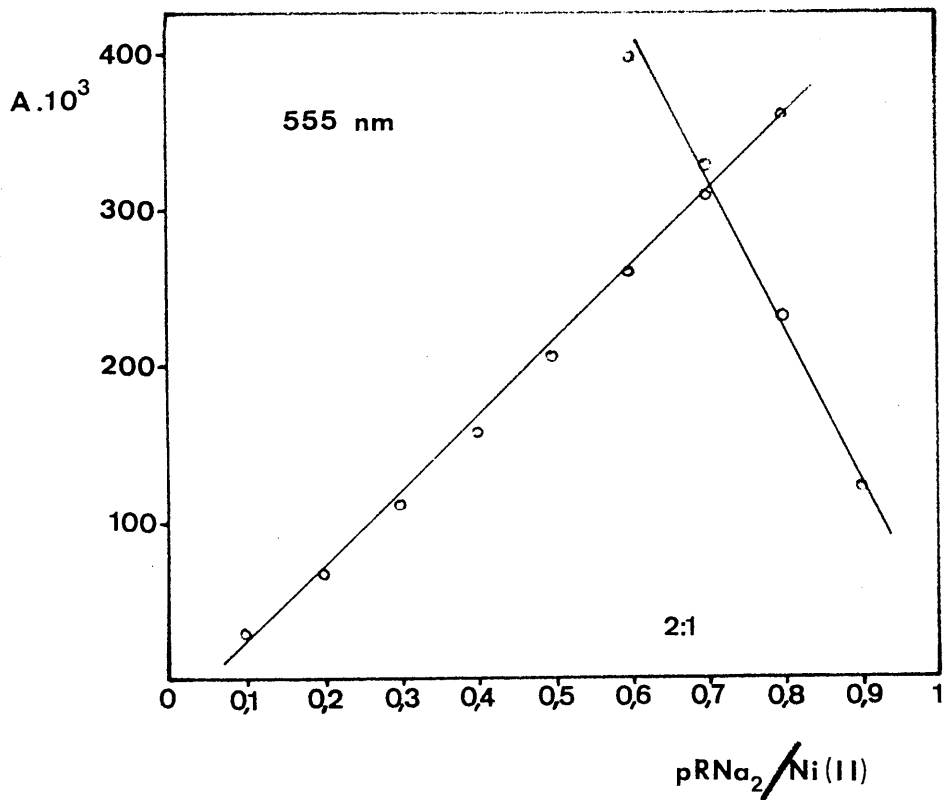
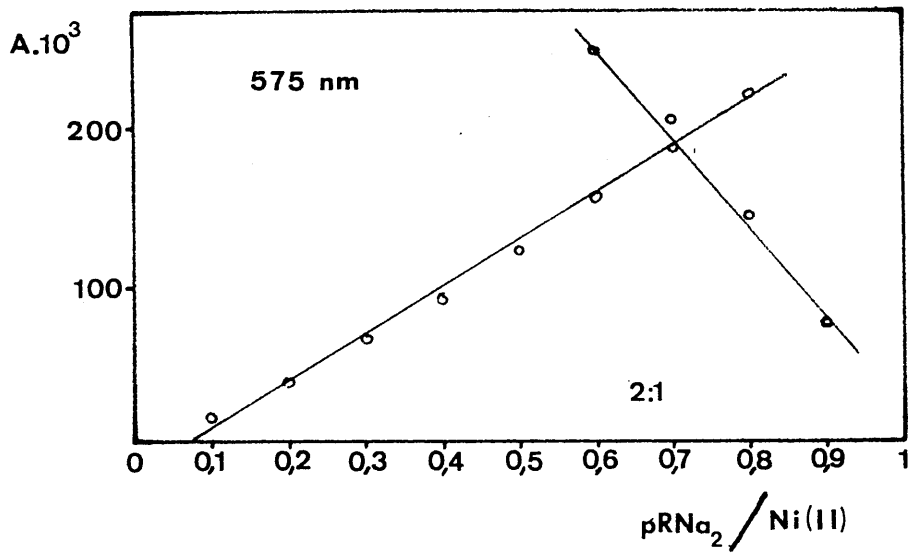
| ml.pRNA ₂ | ml.Ni(II) | λ nm | | | $\frac{\text{Ni(II)}}{\text{pRNA}_2}$ |
|----------------------|-----------|--------------|-----|-----|---------------------------------------|
| | | 555 | 575 | 600 | |
| 5 | 0'5 | 120 | 77 | 28 | 0'1 |
| 5 | 1'0 | 230 | 145 | 57 | 0'2 |
| 5 | 1'5 | 327 | 206 | 88 | 0'3 |
| 5 | 2'0 | 397 | 250 | 106 | 0'4 |
| 5 | 2'5 | 444 | 279 | 119 | 0'5 |
| 5 | 3'0 | 465 | 291 | 124 | 0'6 |
| 5 | 3'5 | 476 | 295 | 125 | 0'7 |
| 5 | 4'0 | 478 | 296 | 126 | 0'8 |
| 5 | 4'5 | 480 | 300 | 129 | 0'9 |
| 5 | 5'0 | 480 | 300 | 129 | 1'0 |

A.10³

TABLA № 99

| ml. Ni(II) | ml. pRNa ₂ | λ nm | | | $\frac{\text{pRNa}_2}{\text{Ni(II)}}$ |
|------------|-----------------------|--------------|-----|-----|---------------------------------------|
| | | 555 | 575 | 600 | |
| 5 | 0'5 | 29 | 17 | 7 | 0'1 |
| 5 | 1'0 | 67 | 38 | 16 | 0'2 |
| 5 | 1'5 | 110 | 65 | 28 | 0'3 |
| 5 | 2'0 | 157 | 91 | 36 | 0'4 |
| 5 | 2'5 | 205 | 121 | 50 | 0'5 |
| 5 | 3'0 | 260 | 156 | 63 | 0'6 |
| 5 | 3'5 | 309 | 186 | 77 | 0'7 |
| 5 | 4'0 | 360 | 222 | 92 | 0'8 |

$A \cdot 10^3$



Gráfica nº 77.- Método de Harvey y Manning para el complejo pRNA₂ - Ni

11.3.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $p\text{RNA}_2 - \text{Ni(II)}$

Se ha determinado aplicando el método de :

- L. Meites y H.C. Tomas (254).

11.3.1.- Método de Meites y Tomas

Aplicamos este método a los datos deducibles - del cálculo de la estequiometría del complejo por el método de Job.

En la siguiente tabla nº 100 , se reúnen los - datos y los cálculos realizados para llegar a conocer α y $K_{\text{inest.}}$.

TABLA Nº 100

| | λ nm | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 555 | 575 |
| Absorb. máx. teórica | 690 | 450 |
| Absorb. máx. experimental | 610 | 390 |
| α | 0'116 | 0'133 |
| $\alpha^3 \cdot 10^{-3}$ | 1'558 | 2'370 |
| $1 - \alpha$ | 0'884 | 0'866 |
| $c \cdot 10^{-5}$ | 6'370 | 6'160 |
| $c^2 \cdot 10^{-9}$ | 4'060 | 3'800 |
| $K_{\text{estab.}}$ | $3'49 \cdot 10^{10}$ | $2'4 \cdot 10^{10}$ |
| $K_{\text{inestab.}}$ | $2'86 \cdot 10^{-11}$ | $4'15 \cdot 10^{-11}$ |

El valor medio de la $K_{\text{inestab.}}$ obtenido mediante la aplicación de este método resulta ser $3'5 \cdot 10^{-11}$.

11.4.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II) CON pRNA₂

11.4.1.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

Se ha establecido para concentraciones de Niquel (II) comprendidas entre 0'8 ppm y 4'8 ppm. Para ello, en 11 matraces de 25 ml., se introdujeron cantidades crecientes (0'2 a 1'2 ml.) de Niquel (II) $1 \cdot 10^{-3} M$, 2 ml. de disolución de reactivo de concentración $5 \cdot 10^{-3} M$ y 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 (NH_4OH 2M- $ClNH_4$ 2M), enrasando con agua desionizada hasta 25 ml.

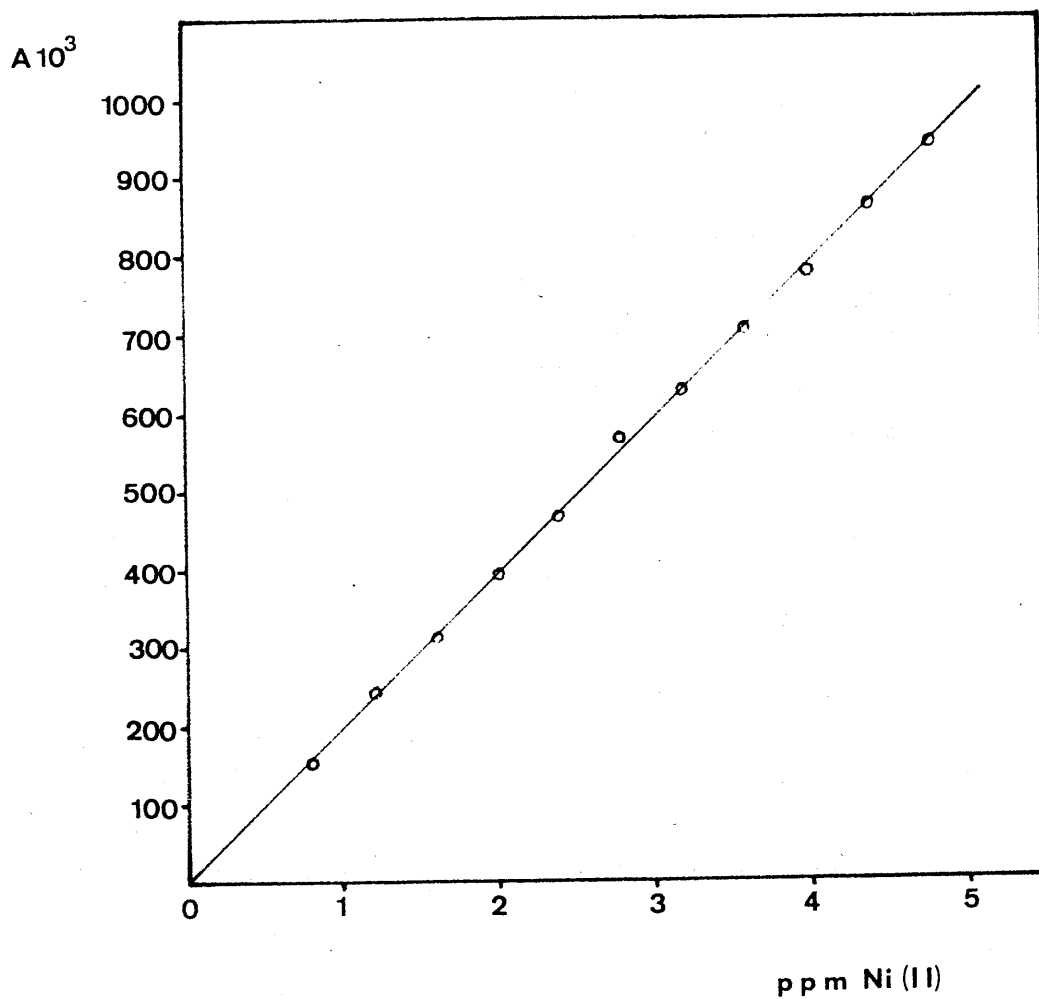
Las medidas se realizaron media hora después de preparados los matraces. Se midió una longitud de onda de 555 nm y frente a un blanco que contenía reactivo y disolución reguladora en idénticas concentraciones que en los demás matraces.

Los resultados experimentales se recogen en la tabla nº 101, siendo la gráfica nº 78 la representación de los mismos.

De la gráfica nº 101, donde se ha representado la absorbancia frente a la concentración de niquel en ppm, podemos deducir que se cumple la ley de Lambert-Beer en el intervalo estudiado (0'8 ppm a 4'8 ppm de Ni(II)), lo que nos permite formular un método de determinación espectrofotométrica de Ni(II).

TABLA Nº 101

| ppm Ni(II) | | | | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------|
| 0'8 | 1'2 | 1'6 | 2'0 | 2'4 | 2'8 | 3'2 | 3'6 | 4'0 | 4'4 | 4'8 |
| 152 | 242 | 310 | 392 | 464 | 536 | 623 | 704 | 776 | 860 | 940 A.10 ³ |



GRAFICA Nº 78

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para el complejo
 $\text{pRNA}_2 - \text{Ni}(\text{II})$

11.4.2.- Método

En matraces aforados de 25 ml. se introduce - el volumen necesario de la disolución de Ni(II) para que su concentración esté comprendida entre 0'5 y 5 ppm. Se le agregan 2 ml. de la disolución de pRNA_2 $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 (NH_4OH 2M- ClNH_4 2M) y agua desionizada hasta el enrase. Se deja que se estabilice el complejo durante media hora antes de empezar a medir.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 555 nm frente a una disolución de referencia conteniendo reactivo y disolución reguladora en idénticas concentraciones que las utilizadas en la muestras.

La recta patrón se establece con disoluciones de Ni(II) de concentración comprendida entre 0'5 y 5 ppm, tratadas en idéntica forma a la muestra problema.

En las condiciones operatorias empleadas, el coeficiente de extinción molar del complejo resulta ser $\epsilon = 11.742$ a una longitud de onda de 555 nm.

11.4.3.- Error y reproducibilidad del método

Error

Para establecerlo se operó en las mismas condiciones que las descritas para el método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón, se utilizaron disoluciones conteniendo entre 0'5 y 5 ppm de Ni(II), siguiendo el método operatorio.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron - en las mismas condiciones, los resultados de la tabla nº 102 .

Reproducibilidad

Para determinarla, se prepararon 10 disoluciones que contenían 4 ppm de Ni(II).

Operando en idénticas condiciones que las citadas en el método operatorio, se obtuvieron los resultados expresados en la tabla nº 103.

Con los datos de la tabla nº , se pueden fácilmente deducir los siguientes valores:

| | |
|---------------------|-------------------------|
| - Valor medio | $\bar{x} = 4'04$ |
| - Varianza | $V = 6'6 \cdot 10^{-4}$ |
| - Desviación típica | $\sigma = 0'026$ |
| - Desviación media | $\sigma_m = 0'008$ |

Teniendo en cuenta que en la tabla de Fischer se da para $P = 0'05$ y $N = 9$ un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el

TABLA N^o 102

| Ni(II) puesto ppm | A.10 ³ | Ni(II) hallado ppm | Error % |
|----------------------|-------------------|-----------------------|---------|
| 0'8 | 168 | 0'88 | 10'00 |
| 1'2 | 222 | 1'15 | 4'16 |
| 1'6 | 312 | 1'62 | 1'25 |
| 2'0 | 405 | 2'08 | 4'00 |
| 2'4 | 454 | 2'34 | 2'50 |
| 2'8 | 553 | 2'84 | 1'42 |
| 3'2 | 636 | 3'26 | 1'90 |
| 3'6 | 686 | 3'52 | 2'22 |
| 4'0 | 780 | 4'00 | 0'00 |
| 4'4 | 842 | 4'32 | 1'82 |
| 4'8 | 933 | 4'78 | 0'42 |

TABLA N^o 103

| Ni(II) puesto ppm | Absorbancia A.10 ³ | Ni(II) hallado ppm |
|----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 4 | 788 | 4'04 |
| 4 | 793 | 4'06 |
| 4 | 787 | 4'03 |
| 4 | 790 | 4'05 |
| 4 | 792 | 4'05 |
| 4 | 785 | 4'02 |
| 4 | 790 | 4'05 |
| 4 | 783 | 4'00 |
| 4 | 797 | 4'08 |
| 4 | 780 | 4'00 |

95% de probabilidades de encontrarse comprendidas entre el valor $\bar{x} \pm \sigma \cdot t$ es decir, entre $4'04 \pm 0'026 \cdot 2'262$ o bien entre $4'10$ y $4'00$. Así, el valor medio tiene el 95% de probabilidades de encontrarse entre los límites - $\bar{x} \pm \sigma_m \cdot t$ es decir, entre $4'05$ y $4'02$. El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser de $0'45\%$.

11.4.4.- Zona de mínimo error

La hemos establecido preparando 12 matraces de 25 ml. que contenían concentraciones crecientes ($0'4$ ppm a $4'8$ ppm) de Niquel(II), 2 ml. de reactivo $5 \cdot 10^{-3} M$ y 1 ml. de la disolución reguladora de pH 9'3 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas como en las experiencias anteriores se efectuaron a 555 nm y después de transcurrida media hora de preparados los matraces. El blanco fué reactivo y tampón en las mismas concentraciones que en los matraces problema.

Los resultados experimentales, son los de la tabla nº 104, donde también aparecen los parámetros necesarios para el trazado de la representación de Ringbom.

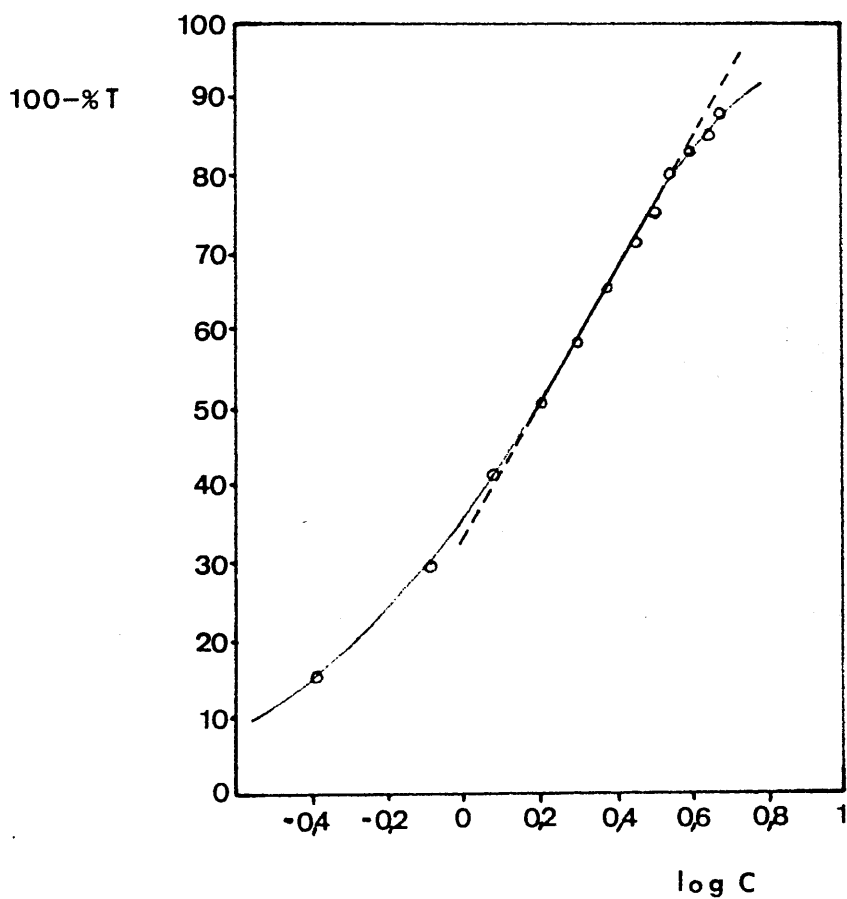
De la representación de Ringbom (gráfica nº79) se deduce que la zona de mínimo error - correspondiente - al tramo lineal - es la comprendida entre $1'6$ y $3'6$ ppm - de Ni(II).

TABLA Nº 104

| Absorbancia A.10 ³ | Ni(II) puesto | logC | 100-%T | T |
|----------------------------------|---------------|--------|--------|-------|
| 75 | 0'4 | -0'398 | 15'86 | 84'14 |
| 150 | 0'8 | -0'097 | 29'21 | 70'79 |
| 235 | 1'2 | 0'079 | 41'79 | 58'21 |
| 308 | 1'6 | 0'204 | 50'80 | 49'20 |
| 381 | 2'0 | 0'301 | 58'41 | 41'59 |
| 466 | 2'4 | 0'380 | 65'80 | 34'20 |
| 546 | 2'8 | 0'447 | 71'56 | 28'44 |
| 616 | 3'2 | 0'505 | 75'79 | 24'21 |
| 710 | 3'6 | 0'556 | 80'50 | 19'50 |
| 773 | 4'0 | 0'602 | 83'14 | 16'86 |
| 839 | 4'4 | 0'643 | 85'51 | 14'49 |
| 942 | 4'8 | 0'681 | 88'57 | 11'43 |

GRAFICA Nº 79

REPRESENTACION DE RINGBOM



El pentóxido de vanadio (V₂O₅) se disuelve en el ácido nítrico para dar lugar a la especie $V_2O_5 \cdot 2HNO_3$ (VII); el ácido nítrico se reduce a NO y NO_2 en el curso de la reacción. El NO se oxida a NO_2 en presencia del O_2 del aire y este último se reduce a NO en presencia del V_2O_5 . El NO y NO_2 se oxidan a NO_2 en presencia del O_2 del aire y este último se reduce a NO en presencia del V_2O_5 .

ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico se realiza por métodos clásicos.

CAPITULO 12.- ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS QUE FORMA EL pNa_2 CON LOS IONES $Pb(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$, $La(III)$, $Ce(III)$ e $Y(III)$

1. The following information is being furnished to you for your information only. It is not intended to constitute an offer of insurance or any other financial product. The information is provided for your information only and should not be relied upon as a basis for any investment decision. The information is provided for your information only and should not be relied upon as a basis for any investment decision.

XII .- ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPUESTOS QUE FORMA EL p-NITROFENILAZO-2-NAFTOL-3,6-DISULFONATO SODICO EN LOS IONES Pb(II),Ba(II),Sr(II),La(III),Ce(III) e Y(III)

El p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico reacciona con los iones Pb(II),Ba(II),Sr(II),La(III), Ce(III) e Y(III), originando precipitados rojos tal como se recoge en el capítulo nº 8 . Con objeto de determinar la estequiometría de los compuestos que se forman, se han realizado una serie de valoraciones conductométricas de los iones anteriormente indicados con el reactivo (valoración directa) o del reactivo con los iones (valoración inversa).

12.1.- PARTE EXPERIMENTAL

12.1.1.- Disoluciones empleadas

| | |
|------------------------------|----------------------------------|
| - Disolución de $Pb(NO_3)_2$ | 0'01536 M. |
| - Disolución de $Ba(NO_3)_2$ | $1 \cdot 10^{-3}$ M; 0'0981M. |
| - Disolución de $Sr(NO_3)_2$ | 0'0875 M. |
| - Disolución de $La(NO_3)_3$ | $1'95 \cdot 10^{-3}$ M; 0'0868M. |
| - Disolución de $Ce(NO_3)_3$ | $7'7 \cdot 10^{-4}$ M; 0'0909M. |
| - Disolución de $Y(NO_3)_3$ | 0'0725 M. |

Todas estas disoluciones se prepararon usando productos Merck R.A. y fueron contrastadas por los métodos habituales.

- Disoluciones de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $3'3 \cdot 10^{-3}$ M; $5 \cdot 10^{-3}$ M; $3'87 \cdot 10^{-3}$ M; y 10^{-2} M en medio acuoso, preparadas por pesada de la cantidad adecuada de reactivo, disolución en agua y dilución al volumen conveniente.

12.1.2.- Aparatos

- Conductímetro RADIOMETER modelo CDM-20 y célula de conductividad CDC-104 (constante de célula = 1 cm).
- Conductímetro PHILIPS modelo PW9501/01 y célula de conductividad PW9512/00 (constante de célula = 1'25 cm).
- Termostato COLORA K5
- Microbureta AFORA clase A (\pm 0'01 ml.)

12.1.3.- Método operatorio

Se han efectuado, a $25 \pm 0'20^{\circ}\text{C}$, las valoraciones conductométricas directas o inversas de los cationes - anteriormente citados con p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

Los resultados obtenidos, en dichas valoraciones, se muestran en las siguientes figuras nº 15 al nº 23 .

Las condiciones experimentales de cada valoración se indica al pie de cada figura.

12.2.- RESULTADOS Y DISCUSION

En las figs. nº 15 al nº 23 , se han representado los valores de la conductividad en función del volumen de agente valorante empleado (reactivo o catión, según los casos) para las valoraciones de los iones anteriormente citados.

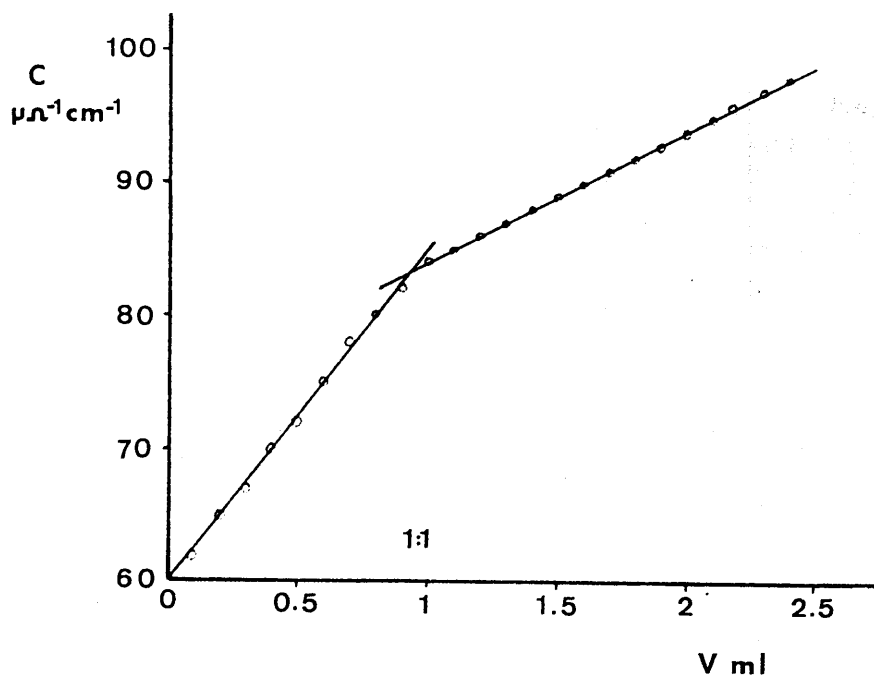


Fig. 15.- Valoración de Ba(II) (5 ml. de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3}M) - con p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

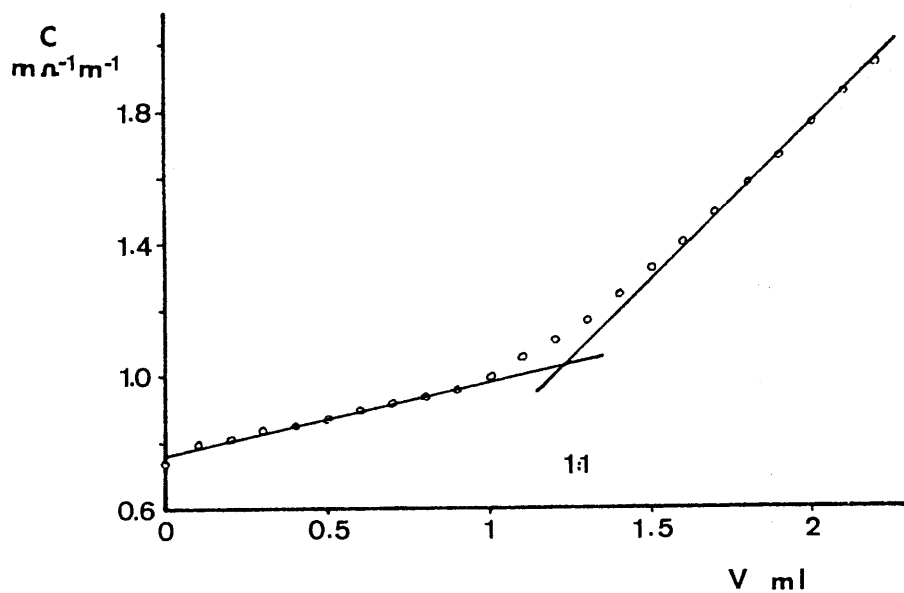


Fig. 16.- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (25 ml. de pRNA_2 $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0'0981 M.

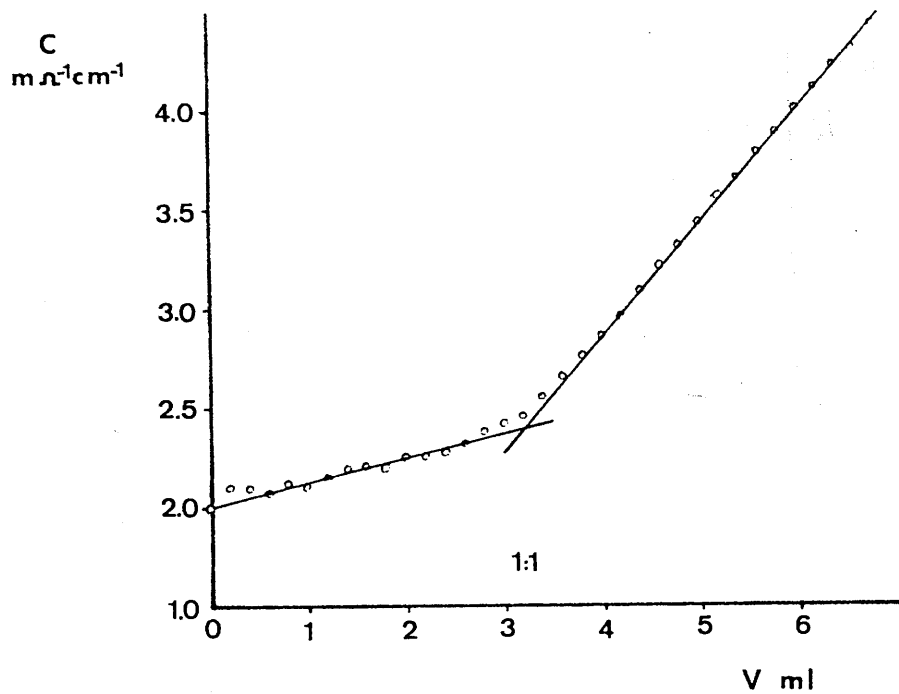


Fig. 17.- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (15 ml de $p\text{RNA}_2$ $3,3 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0'01536 M.

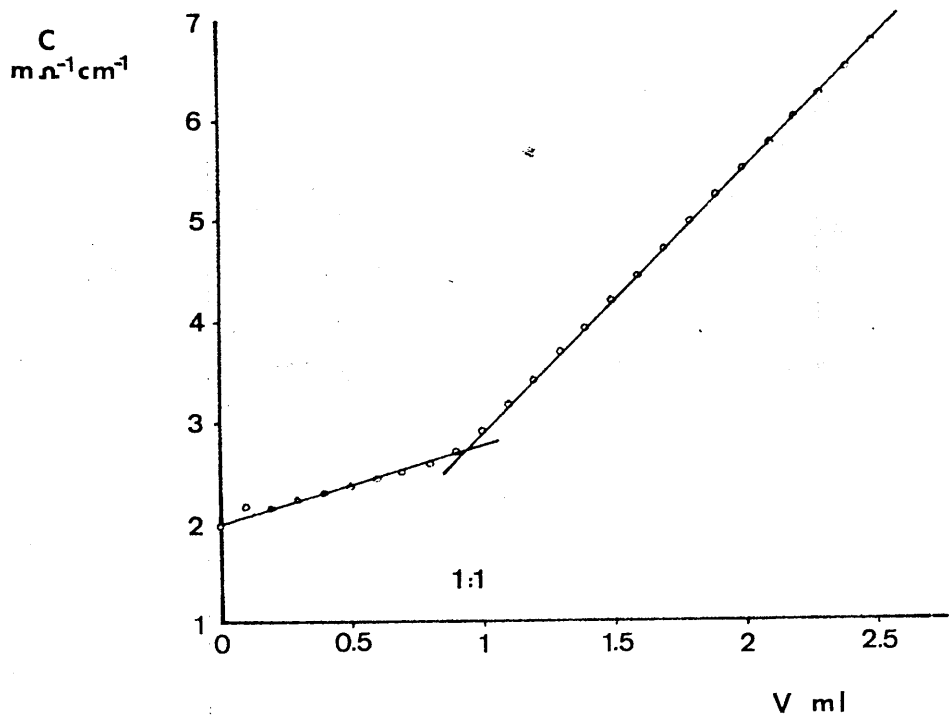


Fig. 18.- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (25 ml de $p\text{RNA}_2$ $3'3 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0'0675 M.

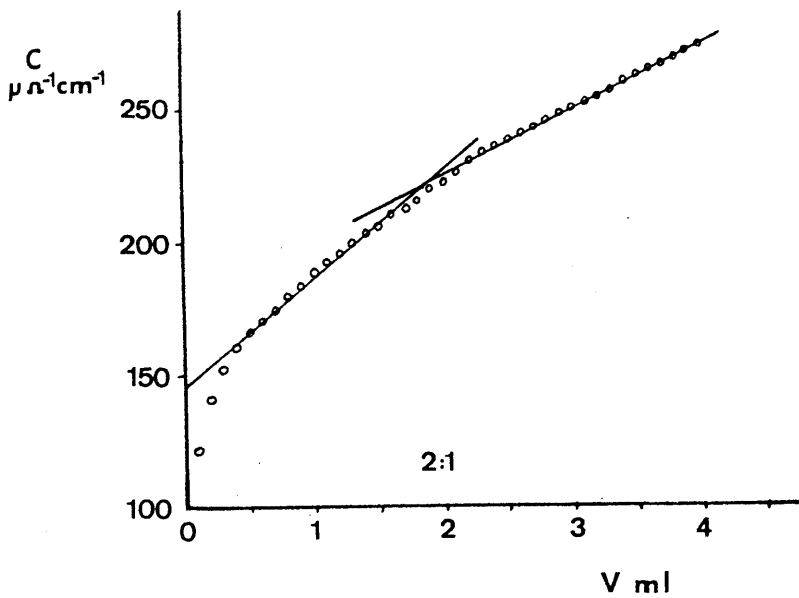


Fig. 19 .- Valoración de La(III) (20 ml. de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $1.95 \cdot 10^{-3}$ M) con p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico $3.87 \cdot 10^{-3}$ M.

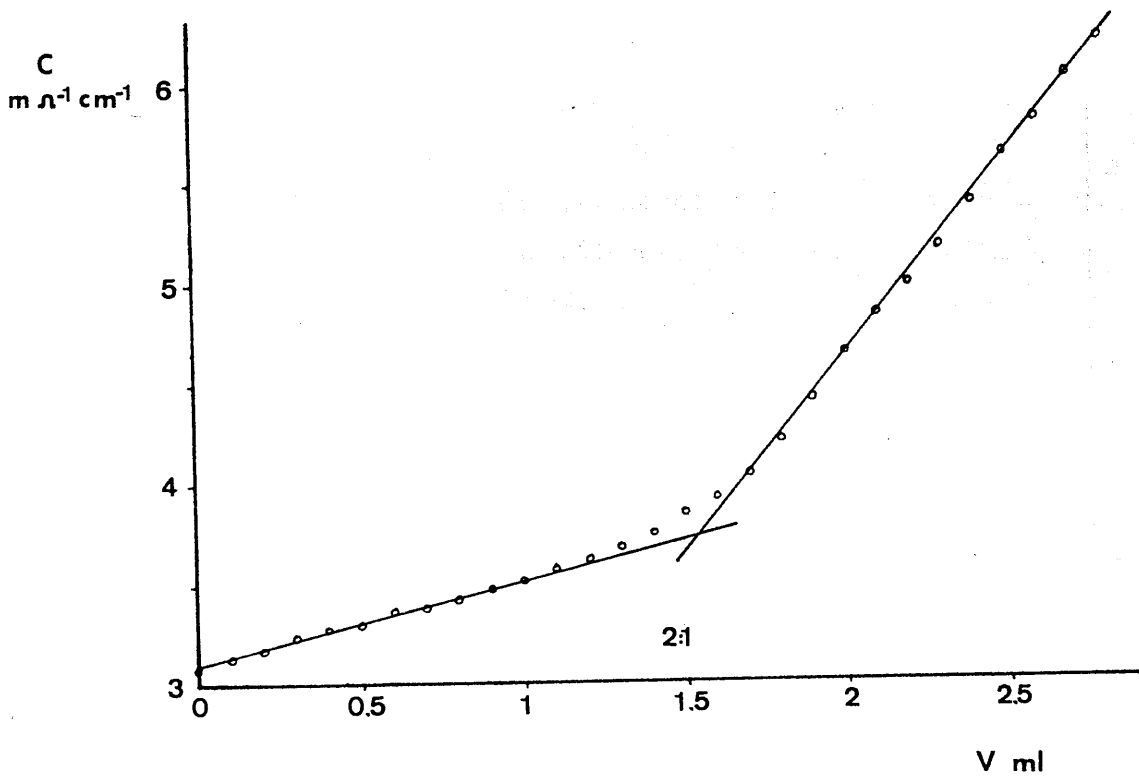


Fig. 20 .- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (50 ml. de pRNA_2 $5 \cdot 10^{-3}$ M) con $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0.0868 M.

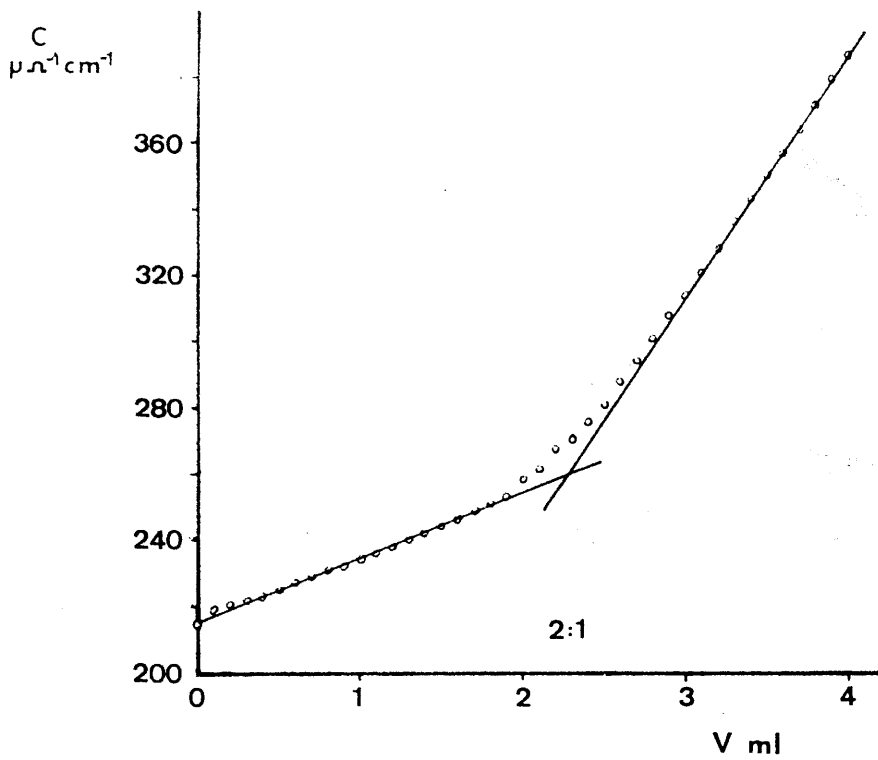


Fig.-21.- Valoración de Ce(III) (15 ml de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $7.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) con p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico 10^{-2} M .

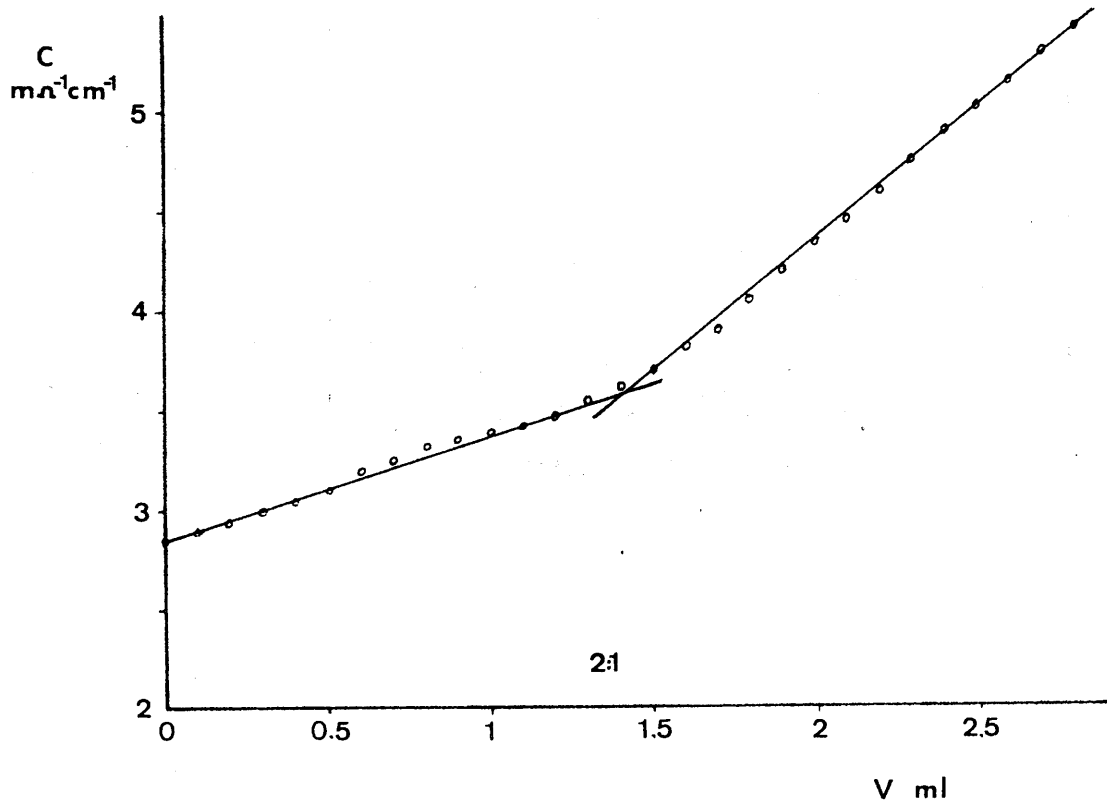


Fig. 22.- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (50 ml. de pNa_2 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.0909 M .

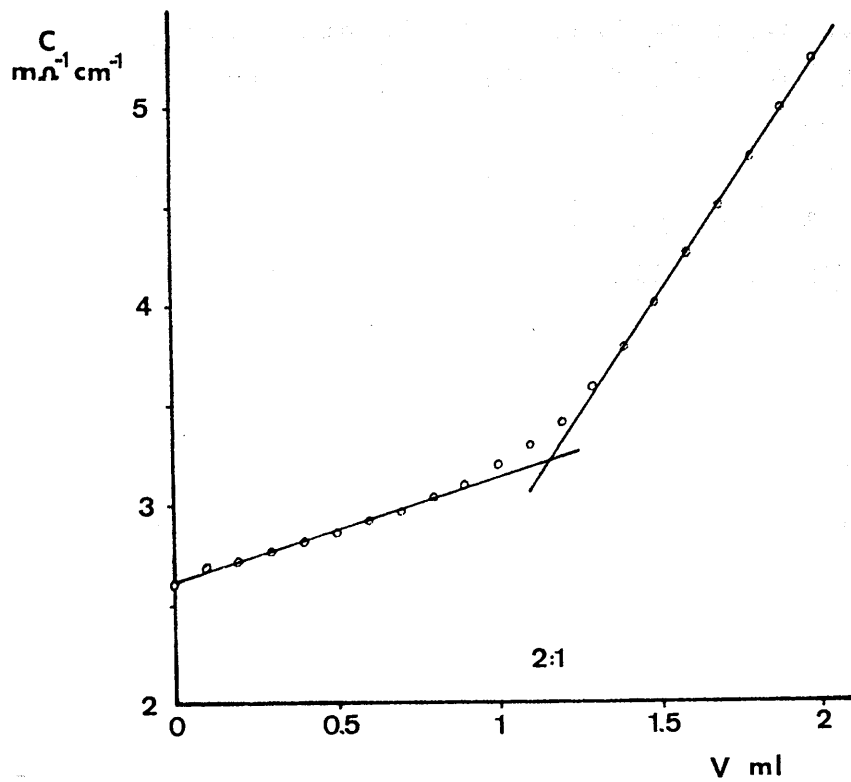


Fig. 23 .- Valoración de p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (50 ml. de pRNA_2 $3,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$) con $\text{Y}-(\text{NO}_3)_3$ $0,0725 \text{M}$.

En la tabla nº 105 se reúnen los datos de estequiometría deducidos a partir de ellas. Como en el caso del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, se observan estequiometrías 1:1 para las especies originadas con los cationes divalentes y 2:1 (R:C) con los trivalentes.

Dada la elevada solubilidad de los precipitados de Pb(II), Sr(II) e Y(III), no se obtuvieron resultados claros en la valoración directa.

También, como en el caso del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico, aunque de manera mucho menos acusada, se puede observar el ligero aumento de la conductividad en las valoraciones directas de Pb(II), Sr(II), Ce(III) y La(III) al inicio de la valoración.

En todos los casos, se formó un precipitado de color rojo (de distinta tonalidad de rojo según el catión en estudio) en el transcurso de las valoraciones.

TABLA Nº 105

| Ión | Estequiometría (R:C) | |
|---------|----------------------|--------------|
| | val. directa | val. inversa |
| Ba(II) | 1:1 | 1:1 |
| Pb(II) | --- | 1:1 |
| Sr(II) | --- | 1:1 |
| La(III) | 2:1 | 2:1 |
| Ce(III) | 2:1 | 2:1 |
| Y (III) | --- | 2:1 |

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

... ..

... ..

... ..

... ..

TABLE IV

... ..

... ..

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha sintetizado el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (RNa_2), con buen rendimiento (82'3 %) mediante la reacción de copulación entre el cloruro de diazoanilina y el 2-naftol-3,6-disulfonato sódico. El producto obtenido se identificó mediante análisis elemental, ATG, ATD y espectroscopía IR.
- 2.- Mediante la aplicación de los métodos potenciométricos - directo, Bjerrum y de Schwarzenbach y el espectrofotométrico de Pease y Williams, se han determinado las tres - constantes ácidas de disociación que son las siguientes:

| Método | pK_1 | pK_2 | pK_3 |
|------------------|---------------|---------------|---------------|
| Directo | ---- | ---- | 10'20 |
| Bjerrum | 3'06 | 3'55 | 10'41 |
| Schwarzenbach | 2'79 | 3'66 | ----- |
| Pease - Williams | ---- | ---- | 10'77 |

Estos datos nos han permitido proponer la correspondiente secuencia de disociación de la molécula, así como el cálculo del diagrama de existencia de fracciones iónicas.

- 3.- El estudio del comportamiento polarográfico del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en disolución acuosa, utilizando el tampón Britton-Robinson como electrolito soporte nos permite concluir :

a) Que en el intervalo de pH estudiado (2'0-12'0) aparece una onda de reducción bien definida, cuyo carácter es difusivo, según demuestra el estudio de la influencia que sobre la intensidad límite ejerce la altura corregida de la columna de mercurio, la temperatura y la concentración de reactivo.

b) Que para valores del pH inferiores a 7 el reactivo capta dos protones en su proceso de reducción, mientras que para valores superiores a 7 capta un solo protón.

c) El coeficiente de transferencia electródica a pH 3'12 tiene un valor de $0'58 \pm 0'06$. El orden de reacción electródica respecto a la concentración de reactivo resultó ser de 1. El orden de reacción electródica respecto a la concentración de protones resultó ser de 2 para valores de pH inferiores a 7 y de 1 para valores de pH superiores a 7.

d) Se han establecido los valores de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión resultando ser de $I = 4'628$ y $D = 1'45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$, a pH = 3'12.

- 4.- Mediante el uso de voltamperometría cíclica y de pico en las mismas condiciones operatorias, se ha puesto así mismo de manifiesto que la transferencia electrónica es reversible, seguida de una reacción química irreversible.
- 5.- Mediante el uso de la coulombimetría a potencial controlado, se ha comprobado que son dos los electrones que el reactivo capta en su proceso de reducción en el electrodo de mercurio.
- 6.- Todas las evidencias experimentales, así como los antecedentes bibliográficos encontrados, nos permiten proponer el -

correspondiente mecanismo de reducción, en el cual el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico capta dos electrones y uno o dos protones, para originar el correspondiente fenilhidrazo derivado, el cual es inestable y sufre posterior dismutación originando de una parte el -- reactivo y de otra las correspondientes aminas.

- 7.- La reaccionabilidad cualitativa del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico en iluminación ultravioleta y visible frente a 52 iones inorgánicos, nos han puesto de manifiesto que posee escasa sensibilidad y selectividad pues reacciona con 17 cationes (formando diferentes compuestos insolubles y coloreados), presentando pD igual o superior a 6 con los cationes: Fe (III), La (III) e -- Y (III).
- 8.- El estudio conductométrico realizado nos demuestra que - el 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico origina con los iones Pb (II), Sr (II) y Ba (II) compuestos insolubles de estequiometría 1:1 (R:C) y con los iones La(III), Ce (III) e Y (III) compuestos insolubles de estequiometría 2:1 (R:C).
- 9.- El estudio de la influencia de los iones inorgánicos sobre el comportamiento polarográfico del 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico nos indica dos tipos de influencia sobre la onda de difusión del reactivo: desplazamiento del potencial de semionda por efecto de la complejación o por efectos tensamétricos, o disminución en la intensidad límite de difusión generalmente por la formación de compuestos insolubles.

Este estudio revela así mismo que el ión Ba (II) es el que ejerce mayor influencia sobre la intensidad límite en las condiciones operatorias empleadas.

- 10.- El estudio del compuesto sólido 1-fenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico - Ba(II) mediante análisis elemental y análisis térmico nos confirma que su estequiometría es 1:1 (R:C). Se ha determinado el valor de la constante del producto de solubilidad termodinámica, resultando ser $5.75 \cdot 10^{-10}$.
- 11.- Se propone un nuevo método para la determinación amperométrica indirecta de Ba (II), válido para concentraciones de catión comprendidas entre 3 y 27 ppm, de buena reproducibilidad, con error relativo sobre el valor medio del 0.96%. Cuya característica más sobresaliente es que permite la determinación de Ba (II) en presencia de Ca (II), Mg (II) y Sr (II) en relación molar ión interferente / Ba (II) superior a 50 en el caso del Ca (II) y del Mg (II) y 35 en el caso del Sr (II).
- 12.- Se ha sintetizado el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico (pRNa_2), mediante la reacción de copulación entre el cloruro de p-nitrodiazoanilina y el 2-naftol-3,6-disulfonato sódico, con un rendimiento del 82.6%. El producto obtenido se identificó mediante análisis elemental, ATG, ATD y espectroscopía IR.
- 13.- Se han determinado las tres constantes de disociación ácida del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico mediante los mismos métodos empleados anteriormente obteniéndose los siguientes resultados:

| Método | pK_1 | pK_2 | pK_3 |
|----------------|--------|--------|--------|
| Directo | ---- | ---- | 10'18 |
| Bjerrum | 2'77 | 3'03 | 10'18 |
| Schwarzenbach | 2'73 | 3'22 | --- |
| Pease-Williams | ---- | ---- | 9'80 |

Estos datos nos han permitido proponer el correspondiente orden de disociación de los grupos ácidos en la molécula y calcular el correspondiente diagrama de existencia de fracciones iónicas.

- 14.- Se ha realizado el estudio de la reaccionabilidad cualitativa del p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico - con iluminación visible y ultravioleta, permitiendo observar que el reactivo es poco selectivo, puesto que reacciona con 19 de los 52 cationes ensayados, destacando por su sensibilidad, las reacciones que origina con La (III) ($pD = 5'7$), Fe (III) ($pD = 5'7$), Ni ($pD = 5'3$), entre otros.

Estos resultados nos indican, por comparación con los obtenidos por el 1-fenilazo-2-naftol-disulfonato sódico, que la introducción de un grupo nitro en la molécula en posición para, no afecta en gran medida la reaccionabilidad cualitativa.

- 15.- Se propone el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico como indicador de neutralización para valoraciones de ácidos, tanto fuerte como débiles (de fortaleza similar al ácido acético), con una base fuerte, obteniéndose una buena reproducibilidad y errores relativos sobre el valor medio inferiores al 1%.

- 16.- Se han realizado el estudio espectrofotométrico de los complejos que forma el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico con Co (II) y Ni (II), observándose que ambos presentan estequiometría 2:1 (R:C) y unas constantes de estabilidad de $4.02 \cdot 10^{11}$ para el Co (II) y $2.94 \cdot 10^{10}$ para el Ni (II) respectivamente calculadas mediante la aplicación del método de MEITES y TOMAS.
- 17.- Se propone un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de Ni (II), valido para el intervalo de concentraciones comprendido entre 0.5 y 5 ppm, cuya zona de mínimo error está comprendida entre 1.6 y 3.6 ppm, de buena reproducibilidad y cuyo error relativo sobre el valor medio resultó ser de 0.45%.
- 18.- Mediante valoraciones conductométricas se ha demostrado que el p-nitrofenilazo-2-naftol-3,6-disulfonato sódico origina compuestos insolubles de estequiometría 1:1 (R:C) con los iones Pb (II), Sr (II) y Ba (II); mientras que con los iones La (III), Ce (III) e Y (III) se producen compuestos insolubles de estequiometría 2:1 (R:C).

BIBLIOGRAFIA

1. J. Organic Analytical Research, Vol. 1-10, 1950-1959, G. B. Brown, Ed. (1957-1959).

2. J. Organic Analytical Research, Vol. 11-15, 1960-1964, G. B. Brown, Ed. (1960-1964).

3. J. Organic Analytical Research, Vol. 16-20, 1965-1969, G. B. Brown, Ed. (1965-1969).

4. J. Organic Analytical Research, Vol. 21-25, 1970-1974, G. B. Brown, Ed. (1970-1974).

5. J. Organic Analytical Research, Vol. 26-30, 1975-1979, G. B. Brown, Ed. (1975-1979).

6. J. Organic Analytical Research, Vol. 31-35, 1980-1984, G. B. Brown, Ed. (1980-1984).

7. J. Organic Analytical Research, Vol. 36-40, 1985-1989, G. B. Brown, Ed. (1985-1989).

8. J. Organic Analytical Research, Vol. 41-45, 1990-1994, G. B. Brown, Ed. (1990-1994).

BIBLIOGRAFIA

9. J. Organic Analytical Research, Vol. 46-50, 1995-1999, G. B. Brown, Ed. (1995-1999).

10. J. Organic Analytical Research, Vol. 51-55, 2000-2004, G. B. Brown, Ed. (2000-2004).

11. J. Organic Analytical Research, Vol. 56-60, 2005-2009, G. B. Brown, Ed. (2005-2009).

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

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

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

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

ALFONSO...

BIBLIOGRAFIA

- 1.- WELCHER, F.J.; Organic Analytical Reagents. Vol. I-IV. Van Nostrand, Co (1947-48).
- 2.- BUSEV, A.I. y POLIANSKII, N.G.; "The use of organic reagents in Inorganic analysis"; Trad. por J.T. Greaves-Pergamon Press (1960).
- 3.- BISHOP, E.; "Indicators". Pergamon Press (1972).
- 4.- I.U.P.A.C.; "Reagents and reactions for qualitative Inorganic analysis", 5th. report 1964 Butterworths.
- 5.- The B.D.H. Book of Organic Reagents (1958).
- 6.- SCHWARZENBACH, G. y BIDERMAN, W.; Helv. Chim. Acta, 31, 678 (1948).
- 7.- KORKICH, J.; HAZAN, I. y ARMENIUS, G.; Talanta, 10, 865 (1963).
- 8.- MOTTOLA, H.; Talanta, 11, 715 (1964).
- 9.- SAVVIN, S.B.; Talanta, 11, 1 (1964).
- 10.- BAMBERGER, O.; Ber. 33, 1951 (1900).
- 11.- DREW, H.D.K., y FAIRBAIRN, R.E.; J. Chem. Soc. 823 (1939).
- 12.- DREW, H.D.K. y LANDQUIST, J.K.; H. Chem. Soc. 292 (1938).
- 13.- BAUDISCH, O.; Z. Angew. Chem., 30, 133 (1917).

- 14.- GRIFFITHS, J.; J.Soc. Dyers Colour, 3, 88 (1972).
- 15.- UENO, K.; J. Am. Chem. Soc. 79, 3066 (1957).
- 16.- YAGI, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 487 (1963).
- 17.- SCHREIBER, JIRI; SOCHA, J. y ROTHSCHHEIN, K.; Collect. Czech. Chem. Commun. 35(3), 857-866 (1970).
- 18.- KUZNETSOV, V. I.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 31, 895 (1941).
- 19.- SAVVIN, S. B.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 127, 1231 (1959).
- 20.- SAVVIN, S. B.; Talanta, 8, 673 (1961).
- 21.- BRASS, K., y WIRNITZER, F.; Atti X. Congr. Int. Chim. Roma, 3, 46 (1938) (C.Z. 1940 II, 201).
- 22.- JONASSEN, H. B. y GONZALEZ, E. J.; J. Am. Chem. Soc. 79, 4282, (1957).
- 23.- REEVES, L. W.; Can. J. Chem., 38, 728 (1960).
- 24.- EEK VANCELLS, L.; Estudios sobre algunos azocompuestos - ortosustituídos y sus complejos metálicos: Comportamiento polarográfico y aplicaciones analíticas. Tesis Doctoral. Barcelona, 1967.
- 25.- SNAVELY, F. A. y FERNELIUS, W. C.; Science, 117, 15, (1953).
- 26.- SNAVELY, F. A., FERNELIUS, W. C. y DOUGLAS, B. E.; J. Soc. Dyers Colour, 73, 491 (1957).
- 27.- KANENIVA, M.; J. Pharm. Soc. Japan, 76, 787, 792, 79 (1956).
- 28.- KANENIVA, M.; J. Pharm. Soc. Japan, 76, 136 (1956).

- 29.- KIRBY, J.R., MILBURN, R.M. y SAYLOR, J.H.; *Anal. Chim. Acta*, 26, 458 (1962).
- 30.- FREEMAN, D.C. y WHITE, C.E.- *J. Org. Chem.*, 21, 379 (1956).
- 31.- STAMM, O.A., ZENHAUSERN, A. y ZOLLINGER, H.; *Chimia*, 19, 224 (1965).
- 32.- PFEIFFER, P.; *Ber.*, 44, 2653, 1911; *Ann.*; 398, 137 (1913).
- 33.- PFEIFFER, P. y SAURE, S.; *Ber.*, 74, 935 (1941).
- 34.- KWAWK, S.W.; *Hua Hsueh Husueh Pao*, 24, 194 (1958).
- 35.- DATH, S.K. y SAHA, S.N.; *Z. Anal. Chem.*, 184, 177 (1961).
- 36.- HURO, K.; *Bunseki Kagaku*, 11, 337 (1962).
- 37.- HIIRO, K.; *Z. Anal. Chem.*, 194, 288 (1963).
- 38.- KARANOVIC, G.G.; *Zh. Analit. Khim.*, 11, 400 (1956).
- 39.- BUDANOVA, L.M. y ZHUKOVA, N.A.; *Zavodsk. Lab.*, 25, 411 (1959).
- 40.- DATTA, S.K.; *Z. Anal. Chem.* 149, 328 (1956).
- 41.- DATTA, S.K.; *J. Sci. Ind. Research*, 1913, 168 (1960).
- 42.- DATTA, S.K.; *Z. Anal. Chem.*, 173, 369 (1970).
- 43.- DATTA, S.K.; *Z. Anal. Chem.*, 195, 22 (1963).
- 44.- DATTA, S.K.; *J. Sci. Ind. Research India*, 19B, 168 (1960).
- 45.- BOSCH SERRAT, F.; *Inform. Quím. Anal.* 23(2) (1969).

- 46.- BOSCH SERRAT, F.; Inform. Quím. Anal., 22 (6), 227-32 (1968).
- 47.- BOSCH SERRAT, F.; Inform. Quím. Anal., 27(1), 14-19 (1973).
- 48.- BOSCH SERRAT, F.; ARROYO LOPEZ, G.; SUAZO GALLEGU, E.; Ana. Quím. 68 (2), 155-158 (1972).
- 49.- PASSINEN, K.; Licentiatarbete, Abo. Akademi, (1957).
- 50.- ITOH, A. y UENO, K.; Analyst, 95, 583 (1970).
- 51.- PATTON, J. y REEDER, W.; Anal. Chem., 28, 1026 (1956).
- 52.- BUNGH, C. A., DECKER, K. H. y PALMER, J. W.; Anal. Chem., 33, 1804 (1961).
- 53.- BACZYK, S.; Z. Anal. Chem., 202, 273 (1964).
- 54.- WEBER, O y RADY, G.- Periodica Polytech, 7, 289 (1963).
- 55.- ISHII, H.; Bunseki Kagaku, 15, 972 (1966).
- 56.- MARIA MAVRODIN; Rev. Ronn. Chim, 17(7), 1199-1209 (1972).
- 57.- DEDKOV, Yu. M. y LEVINA, G. P.; Zh. Anal. Khim, 26(3), 558-566 (1971).
- 58.- BELCHER, R.; CLOSE, R. A. y WEST, T. S.; Chemist. Analyst. 47, 2, (1958).
- 59.- KORKISCH; J. Anal. Chim. Acta., 24, 306 (1961).
- 60.- SCHNERIDER, F. y EMMERICH, A.; Zucker - Beihefte, 4, 53 (1951).
- 61.- BLOXAM, T. W.; Analyst., 87, 907 (1962).

- 62.- SANGAL ,S.P. y DEY,A.K.; J. Indian Chem. Soc., 40,279,
(1963).
- 63.- CROITORU, VASILICA; PIRVULESCU, SEVASTITIA; Ana.Univ.
Bucuresti. Chim, 21(2), 97-102 (1972).
- 64.- JEAN,M.; Analysis, 1(5), 358-361 (1972).
- 65.- PUECH,A.,KISTER,G. y CHANAL; J.Zentral . Pharm., Pharma-
kother Laboratoriumschiagn, 111(1), 7-18 (1972).
- 66.- ABDEL RAHEEM,A.A. y AMIN,A.M.; Anal.Chim. Acta, 19, 327
(1958).
- 67.- SCHWARZENBACH,G. y FLASCHKA,H.; Die Kumploxometrische
Titration, FUnfte Auflage, Ferdinand Enke, -
Sttugart, (1965).
- 68.- DIEHL,H. y LINDSTROM,F.; Anal.Chem., 31, 414 (1959).
- 69.- RINGBOM,A.; Complexation in Analytical Chemistry. Willey,
Interscience, New York, (1963).
- 70.- LEGRADI,L. y MOLNAR,S.F.; Magyar Kem. Folyoirat, 64, 29
(1958).
- 71.- FLASCHKA,H.; Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 39, 38
(1952).
- 72.- BIEDERMANN,N. y SCHWARZENBACH,G.; Chimia, 2, 56, (1948).
- 73.- FLASCHKA,H.Z.; Anal.Chem., 140, 6 (1953).
- 74.- FLASCHKA,H. y AMIN,A.M.; Mikrochim. Acta, 410 (1953).

- 75.- DOLEZAL, J; SIR, Z. y JANACEK, K.; Coll. Czech. Chem. Comms, 21, 1300 (1956).
- 76.- BETZ, J.D. y NOLL, C.A.; J. Am. Water Works Assoc., 42, 49 749 (1950).
- 77.- FLASCHKA, H. y SADEK, F.; Mikrochim. Acta, 1 (1957).
- 78.- MUNCH, URSULA; Z. Anal. Chem., 212, 419 (1965).
- 79.- FLASCHKA, H. y AMIN, A.M.; Mikrochim. Acta, 14 (1953).
- 80.- FLASCHKA, H.; Chemist Analyst. 42, 56 (1953).
- 81.- PRIBIL, R.; Coll. Czech. Chem. Comms., 20, 162 (1955).
- 82.- WEHBER, P.; Z. Anal. Chem., 154, 122 (1957).
- 83.- BROWN, E.G. y HAYES, T.J.; Anal. Chim. Acta, 9, 1 (1953).
- 84.- KINNUNEN, H. y WENNERSTRAND, B.; Chemist. Analyst, 46, 92 (1957).
- 85.- FLASCHKA, H.; Mikrochim. Acta, 55 (1955).
- 86.- BRUNISHOLZ, G. y CAHEN, R.; Helv. Chim. Acta, 39, 2135 - (1956).
- 87.- MAKI, M.; Buseki Kagaku, 1957, 6, 779.
- 88.- ROBERS, D.W., ALKENS, D.A. y REILLEY, C.N.; J. Phys. Chem. 66, 1582 (1962).
- 89.- REILLEY, C.N. y SCHMIDT, R.W.; Anal. Chem., 31, 887 (1959).

- 90.- CHENG,K.L.; Chemist Analyst, 45, 79 (1956)
- 91.- BEHEL,A.D. y PENDEY, ; J. Anal. Chem.,32, 1051(1960)
- 92.- HILDEBRAND,G.P. y REILLEY,C.N.; Anal.Chem., 29,258(1957)
- 93.- MALAT,M, SUK,V. y JENICKOVA,A.; Coll. Czech.Chem. Comms,
19, 1156 (1954)
- 94.- LOTT,P.F. y CHENG,K.L.; Chemist Analyst, 46,30 (1957)
- 95.- MALMSTADT,H.V. y HADJUDANNOU,T.P.; Anal.Chim. Acta,19,
563 (1958)
- 96.- BELCHER,R., CLOSE,R.A. y WEST,T.S.; Talanta,1,238(1958)
- 97.- LOTT,P.F. y CHENG,K.L.; Chemist. Analyst, 48,13,(1959)
- 98.- BURG,R.A. y CONAGHAN,H.F.; Chemist Analyst, 32, 1051
(1960)
- 99.- SRIVASTAVA,V.C., PRAKASH,O.M. y MUSHRAM,S.P.; Mikrochim,
Acta (1), 30-35 (1972)
- 100.- GOETTSCH,R.W.; J. Pharm. Sci, 54, 317 (1965)
- 101.- GALIMBERTI,B.; Rev. Assoc. Bioquim. Arg.,30,263 (1965)
- 102.- ITOH,A. y UENO,K.; Analyst, 95, 583 (1970)
- 103.- BELCHER,R., CLOSE,R.A. y WEST,T.S.; Chemist Analyst.46,
86 (1957)
- 104.- WEHBER,P. y JOHANNSEN,W.; Z.Anal. Chem., 153,324(1956)

- 105.- SANDERSON, I.P. y WEST, T.S.; Talanta, 9, 71 (1962)
- 106.- SANGAL, S.P. y DEY, A.K.; Indian, J. Chem., 1, 270 (1963)
- 107.- MALIK, A.U., y FAZLUR RAHMAN, S.M.; J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1603 (1964)
- 108.- MUNSHI, K.N. y DEY, A.K.; J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1603 (1964)
- 109.- SANGAL, S.P. y DEY, A.K.; Z. Anal. Chem., 183, 178 (1961)
- 110.- AUSTIN, C.M. y McHARQUE, J.S.; J. Assoc. Offic. Agr. Chemistr. 31, 427 (1948)
- 111.- GOLUBCOVA, R.B.; Zh. Analit. Khim, 15, 48 (1960)
- 112.- DHUPAR, S.C., SRIVASTAVA, K.C. y SAMIR BANERJI, K.; J. Indian Chem. Soc. 48 (10), 921 (1971)
- 113.- DHUPAR, S.C., SRIVASTAVA, K.C. y SAMIR BANERJI, K.; J. Indian, Chem. Soc. 49(4), 425 (1972)
- 114.- POPA, B. y PARALESCU, C.; Analele Univ. "C.I. Parhon" . Ser. Stiint, Nat, 9, 103
- 115.- SOMMER, L., y CENEK, M.; Chemist. Analyst. 56, 9 (1967)
- 116.- COSTACHE, D. y POPA, GR.; An. Univ. Bucuresti. Chim. 20 (1), 83-88 (1971)
- 117.- BANERJEE, G.; Z. Anal. Chem. 148, 399 (1955)
- 118.- BANERJEE, G.; Z. Anal. Chem. 147, 105 (1955)

- 119.- ZAKHAROVA,E.V.; BALUKOVA,V.D. y DUBIOSKAYA,V.V.; *Zh. Neorg. Khim*, 19(5), 1241 (1974)
- 120.- BASARGIN,N.N., YAKOVLEV,P.Ya. y MOROZAVA,O.N.; *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 219(2), 345-348 (1974)
- 121.- KATAYAMA, TAKESHI, MIYATA, HARMO y TAEL, KYOJI; *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44 (10) (1971)
- 122.- ZIELNISKI,S. y RADECKA,W.; *Zh. Anal. Khim*,29(6),1150-6
- 123.- AKHMEDLI,M.K., GRANOVSKAYA,P.B. y NEIMATOVA,R.A.; *Serv. Khim, Nauk*, 2, 30-40 (1973)
- 124.- BANERJEE,G; *Anal. Chim. Acta*, 16, 56 (1975)
- 125.- COOPER,J.A. y VERNON,M.J.; *Anal. Chim. Acta*, 23,351 - (1960)
- 126.- BANERJEE,G.; *Anal. Chim. Acta*, 16,62 (1957)
- 127.- BANERJEE,G.; *Z.Anal. Chem.*, 157, 366 (1957)
- 128.- BANERJEE,G.; *Fresenius' Z.Anal. Chem.* 271(4),284(1974)
- 129.- ATHAVALE,V.I.; *Anal. Chim. Acta*, 24,263 (1961)
- 130.- SANGAL,S.P. y DEY,A.K.; *Z.Inorg. U. Allgem. Chem.*,322, 107 (1963)
- 131.- FOREMAN,J.K., RILLEY,C.J, y SMITH,T.D.; *Analyst* 82, 89 (1975)
- 132.- SANGAL,S.P.; *Microchem. J.*,8, 304 (1964)
- 133.- PALMER; *Anal. Chim. Acta*, 19, 458 (1958)

- 134.- RADY, G. y ERDEY, L.; Z. Anal. Chem. 152, 253 (1956)
- 135.- FRITZ, J.J. y FORD, J.J.; Anal. Chem. 25, 1640 (1953)
- 136.- PALEJ, P.N., y SNI, L.; Zhur. Anal. Khim. 16, 51 (1961)
- 137.- SANGAL, S.P.; Microchem. J., 9, 38 (1965)
- 138.- SANGAL, S.P.; Chim. Anal. (Paris), 47, 596 (1965)
- 139.- FRITZ, J.S., JOHNSON - RICHARD, M. y LANE, W.J.; Anal. Chem. 30, 1776 (1958)
- 140.- HIIRO, K.; Bunseki Kagaku, 11(223) (1962)
- 141.- BABKO, A.K. y SHOTCKALO, M.I.; Ukr. Khim. Zh., 30, 220 (1964)
- 142.- ALIMARIN, I.P. y SAVVIN, S.B.; Talanta, 13, 689 (1966)
- 143.- SMITZ, J.W. y ROGERS, H.E.; J. Chem. Educ., 16, 143-144 (1939)
- 144.- RATAYAMA, TAKESHI, MIYATA HARNO y TOEL, KYOJ; Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (11) (1971)
- 145.- TOLMACHER, V.N. y LOMAKINA, G.G.; Zhur. Fiz. Khim., 31, 1600 (1957)
- 146.- TOLMACHER, V.N. y LOMAKINA, G.G. y SHTUCHKINA, L.A.; Zhur. Fiz. Kim., 33, 808 (1959)
- 147.- TOLMACHER, V.N. y LOMAKINA, G.G.; Zhur, Fiz. Khim. 33, 2302 (1959)
- 148.- STYUNKEL, T.B.; YAKIMETS, E.M. y SAVINOVSKY, D.A.; Zhur. Anal. Khim. 8, 163 (1953)

- 149.- STYUNKEL,T.B. y YAKIMETS,E.M.; Elek. Stautsii, 28,10
(1957)
- 150.- STYUNKEL,T.B. y MIKHALEVA,Z.A.; Trudy Ural. Politekh.
Inst., 159 (1960)
- 151.- LAZAREV,A.I. y LAZEREVA,V.I.; Zavod. Lab., 25, 542 (1959)
- 152.- BELAVSKAYA,Yu. I. Zavod. Lab., 22, 422 (1946)
- 153.- FLASCHKA,H.; Microchemic ver. Mikrochim. Acta, 39,315
(1952)
- 154.- LINDSTROM,F. y DIEHL,A.; Anal. Chem., 32, 1123 (1960)
- 155.- CURCIO,P.J. y LOTT,P.F.; Anal. Chim. Acta, 26, 487(1962)
- 156.- KODAMA,MUTSUO.; Nippon Kagaku Zasshi, 91(2),134 (1970)
- 157.- KODAMA,MUTSUO y MIYAMOTO, KATSUMI,; Bull. Chem. Soc.
Jap. 42 (3), 835 (1969)
- 158.- NAKAGAWA,GENTICHI, WADA,H. y FUJITA,Y.; Bull. Chem.Soc.
Jap. 46(2), 489 (1973)
- 159.- MUSHRAU,S.P., PRAKASH, Om. y MURTI, Ram; J.Inorg. Nucle.
Chem., 35 (6) (1973)
- 160.- CHANHAN,U.P.S. y RAY SARKAR,B.C.; Anal. Biochem. 32(1),
70 (1969)
- 161.- WUNSCHER,H.J. y HOFFMAN,H.; Chem. Techn. 15,492 (1963)
- 162.- HARRISON,F.H.; Metallurgia, 70 (421),251-3 (1964)

- 163.- WHITNEY WHARTON, H. y RICHARD CHAPMAN, L.; Anal. Chem.,
36 (8), 1979 - 81 (1964)
- 164.- BOKRA, YOBOU y LUCA, CONSTANTIN; Chim, Anal. (Bucharest)
1(1), 44-50 (1971)
- 165.- LINDSTROM, F. y ISAAC, R.; Talanta, 13, 1003-1011(1966)
- 166.- HUNG, S. y CHANG, H.; Hua Hsueh Husueh Pao, 30, 492
(1964)
- 167.- KOUONENKO, L.J. y POLMETKOV, N.S.; Zavod. Lab., 28, 794
(1962)
- 168.- MATVEETS, M.A. y SHCHERVOV, D.P.; Metodov Anal. Miner.
Syrlya, 60-4 (1971)
- 169.- JAFS, D.; Diplomarbete, Abo Akademi, Abo, 1954.
- 170.- BUDESINSKY, B.; Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 -
(1958)
- 171.- KHALIFA, H. y KHATER, M.M.; Z.Anal. Chem., 183, 241(1961)
- 172.- HEGEMAN, F. y THOMANN, H.; Ber.dent.Keram.Ges., 38, 345
(1961)
- 173.- TRAMM, R.S. y PEVNER, K.S.; Zavods.Lab., 30, 20 (1964)
- 174.- Mc GUIRE, W.S., IZZO, T.F. y ZUFFANTI, S.; J.Org. Chem.,
1956, 21, 632
- 175.- SAWICKI, E.; J. Org. Chem., (1957), 22, 365.
- 176.- JAFFE, H.H. y SI-YUNG YEH, ; J.Org. Chem. 22, 1281(1957)

- 177.- HARRIS, E.E., HANGEN, H.W. y FAHL, B.E.; J. Am. Chem. Soc.,
52, 2397 (1930)
- 178.- KUZNETSOV, V.I. y KOSHELEVA, G.N.; Zhur. Anal. Khim.,
7, 56 (1952)
- 179.- KUZNETSOV, V.I. y KOSHELEVA, G.N.; Zhur. Anal. Khim.,
11, 208 (1956)
- 180.- SCHULEK, E. y SOMOGYI, Z.; Z. Anal. Chem., 128, 398 (1944)
- 181.- PUNGOR, E. y ROKOSINYI, H.E.; Z. Anal. Chem., 156, 161,
(1957)
- 182.- LINDERSTROM-LANG, K.; Ztschr. f. Physiol. Ch., 173, 44 -
(1927)
- 183.- EICHLER, H.; Chem. Ztg., 61, 797 (1937)
- 184.- SUITSU, K. y OKUMA, K.; J. Soc. Chem. Ind. Japan, 29, 132 ,
(1926)
- 185.- RUIGH, W.L.; J. Am. Chem. Soc., 51, 1456 (1929)
- 186.- KOLTHOFF, I.M.; Microchemic (Emich-Festschrift) , 180,
(1930)
- 187.- FAJANS, K.; "Adsorptionsindikatoren für Fallungstitionen", Die Chemische Analyse, Vol. XXXIII, 1937,
F. Enke, Stuttgart.
- 188.- FAJANS, K. y HASSEL, O.; Z. Electrochem., 29, 495 (1923)
- 189.- SIERRA, F., ASENSI, G. y SANCHEZ PEDREÑO, C.; Anales Real.
Soc. Esp. Fis. y Quím. Ser. B, 53, 607 (1957)

- 190.- SIERRA, F., ASENSI, G. y SANCHEZ PEDREÑO, C.; Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím. Ser. B, 55, 365 (1959).
- 191.- SIERRA, F. y SANCHEZ PEDREÑO, C.; Información de Química Analítica, 91
- 192.- SIERRA JIMENEZ, F. y SANCHEZ PEDREÑO, C.; Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím. Ser. B, 54, 541 (1958)
- 193.- PUNGOR, E. y HOLLOS-ROKOSINYI, E.; Acta, Chim. Hung., 22, 69 (1960)
- 194.- PUNGOR, E. y HOLLOS-ROKOSINYI, E.; Annales Univ. Eotvos Budapest., Sect. Chim., 2, 17 (1960)
- 195.- BABKO, A.K. y SHOTOKALO, M.I.; Ukr. Khim. Zr, 30, 220 (1964)
- 196.- FLASCHKA, H., ABD EL RAHEEM, A.A. y SADEK, F.; Z. Physid. Chem., 310, 97 (1958)
- 197.- BULLOCK, J.S. y MAIER, R.H.; Anal. Chim. Acta, 20, 419 (1959)
- 198.- KOVACS, G.S. y TARNOKY, K.E.; Anal. Chim. Acta, 21, 297 (1959)
- 199.- ABD EL RAHEEM, A.A. y AMIN, A.M.; Z. Anal. Chem., 163, 340 (1958)
- 200.- MARIA MAVRODIN; Rev. Ronn. Chim., 17(7), 1199-1209 (1972)
- 201.- BASARGIN, N.N., YAKOVIEV, P.Ya., y ZARINA, I.A.; Zh. Anal. Khim. 24(6), 813-820 (1969)

- 202.- ABD EL RAHEEM, A.A. y DOKHANA, M.M.; Z. Anal. Chem. -
180, 339 (1961)
- 203.- KORENMAN, I.M., SHEYANOVA, F.R. y KUNSHIN, S.D.; Zhur.
Anal. ., Khim, 15, 36 (1960)
- 204.- ABD EL RAHEEM, A.A. y OSMAN, F.A.; Z. Anal. Chem. 169,
328 (1959)
- 205.- ABD EL RAHEEM, A.A.; Z. Anal. Chem., 167, 98 (1959)
- 206.- BEZDEKOVA, A. y BUDESINSKY, B.; Coll. Czech. Chem. Comms.
31, 199 (1966)
- 207.- DIEHL, H. y ELLINGBOE, J.; Anal. Chem. 32, 1120 (1960)
- 208.- MAIER, R.H.; Nature, 183, 461 (1959)
- 209.- MANNY, C.K. y YOE, J.H.; Anal. Chim. Acta, 16, 155 (1957)
- 210.- DEDKOV, Yu. M.; ERMATOV, A.N. y KORSKOVA, N.V.; Zavod.
Lab. 37 (12), 1411 -12 (1971)
- 211.- MUSTAFIN, I.S. y KRUCHKOVA, E.S.; Zhur. Anal. Khim, 15, 20
(1960)
- 212.- KRUCHKOVA, E.S. y MUSTAFIN, I.S.; Zavod. Lab. 27, 668
(1961)
- 213.- MUSTAFIN, I.S., KASKOVSKAYA, E.A. y IVANOVA, A.N.; Zavod.
Lab., 24, 1060 (1958)
- 214.- ABD EL RAHEEM, A.A. y DOKHANA, M.M.; Anal. Chim. Acta,
20, 133, (1959)

- 215.- Yu. M. Dedkov; M.S. Dymova y P. Ya Yakolev.- Zavod -
Lab. 37 (12), 1411-12 (1971)
- 216.- V.P. Koluzanova y A.K. Kirakosyan.- Novye Metody Khim.
Anal. Mater. No 1, 94-97 (1971)
- 217.- F.I. Kotik.- Zavod-Lab., 38 (6), 662-663 (1972)
- 218.- Yu. M. Dedkov; T.F. Rybina y P. Ya Yakovlev.- Zavod. -
Lab. 38 (7), 787-790 (1972)
- 219.- M.R. Zaki y K. Shakir, R.- Z.Anal. Chem. 177,196 (1960)
- 220.- M.C. Jain y S.N. Banjerji.- J. Indian Chem. Soc.50(9),
614-615 (1973)
- 221.- J.Ditz.-Z.Anal. Chem. 178,274 (1960/61)
- 222.- A.K. Babko y M.I. Shtokalo.- Ukr. Khim. Zh.29,963 (1963)
- 223.- Y. Oka.- Japan Analyst. 3,277 (1954)
- 224.- R.Olsen y H.Diehl.-Anal. Chem. 35,1142 (1963)
- 225.- J.R. Kirby; R.M. Milburn y J.H. Saylor.-Anal. Chim. - -
Acta,26, 458 (1962)
- 226.- I.P. Alimarin y H.Han.- Vestn. Mosk. Univ;Ser.Khim.1,65
(1964)
- 227.- I.P. Alimarin y H.Han.- Zh. Analit. Khim; 18,82,(1963)
- 228.- V.V. Klimov y O.S. Didkovskaya.-Zavodsk. Lab; 29,147 -
(1963)

- 229.- Yoshida, Toshio y Kawasaki Shinjiro.- Japan Kokai, -
73776,926, (Cl. 23 DZ, 48B 111) 16 Oct. 1973
- 230.- R.W. Griffin J.R.- "Química Orgánica Moderna" E. Re-
verté. Barcelona (1972)
- 231.- Giral-Rojahn.- "Productos químicos y farmaceuticos" :-
II. Aromaticos. E. Atlante, Mexico, 1956, 1492pp
- 232.- N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson,
N.A. Lebel y C.L. Stevens.- "Química Orgánica" -
2ª Edición. E. Reverté. Barcelona (1978)
- 233.- H. Khalifa y B.N. Barsoum.- Egypt. J. Chem; -19, 1, 55-
58 (1976)
- 234.- Bjerrum J.- "Metal Ammine Formation in Aqueous Solu-
tion" P. Haase y Soc. Copenhagen (1941)
- 235.- G. Schwarzenbach; A. Willi y R. Bach.- Helv. Chim. Acta,
30,1303 (1947)
- 236.- Pease B.F. y Williams. M. B.- Anal. Chem. 22,1190 (1950)
- 237.- Iijima, T.- Review of Polarography (Japan), 14,317 - -
(1967)
- 238.- Kolthoff. I.M y Lingane, J.J.- "Polarography" Inters-
cience Pub. New York (1955)
- 239.- Lingane. J.J.- "Electroanalytical Chemistry" Inters-
cience Pub. New York (1958)
- 240.- G. Lipman.- Pegg. Ann; 149,547 (1873)

- 241.- Zuman, P.- "The elucidation of organic electrode processes" Academic Press. New York. (1969).
- 242.- Almagro, V.- "Polarografía" E. Alhambra. Madrid (1971).
- 243.- Florençe, T. M.- Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 52, 115-132 (1974).
- 244.- J. Heyrousky y J. Kuta.- "Principles of Polarography" - Academic Press Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences New York, Prague (1965).
- 245.- J. D'M Bockris y A.K.N. Reddy "Electroquímica Moderna" - E. Reverté. Barcelona (1980).
- 246.- Bridcka, R; Hanus, V y Koutecky, J.- "Progress in polarography" Interscience Pub. New York (1962).
- 247.- Skoog, A y West, D.M.- "Análisis Instrumental" Interamericana. (1975).
- 248.- Wilson, C.L. y Wilson, D.W.- "Comprehensive Analytical Chemistry" Volumen II D. Coulometric Analysis. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. -- (1975).
- 249.- Wopschall, R.H. y Shain, I.- Anal. Chem, 39, 13, 1535 -- (1967).
- 250.- Lacroix.- "Analyse Chimique. Interpretation des résultats par le calcul statistique". Masson et cie. Editeurs, Paris (1962).
- 251.- Job, P.- Am. Chim., 9, 114 (1927).

- 252.- Yoe, J.H. y Jones, A.L.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed; 16, 111
(1944).
- 253.- Harvey, A.E. y Manning, D.I.- J. Am. Chem. Soc; 72, 41, 88
(1950).
- 254.- Meites, L. y Tomas, H.C.- "Advanced Analytical Chemistry"
McGraw Hill Book Company. Inc; (1958).

APENDICE DE GRAFICAS

(1984)

(1985)

(1986)

(1987)

(1988)

(1989)

(1990)

(1991)

(1992)

(1993)

(1994)

(1995)

(1996)

(1997)

(1998)

(1999)

(2000)

(2001)

(2002)

(2003)

(2004)

(2005)

(2006)

(2007)

(2008)

(2009)

(2010)

(2011)

(2012)

(2013)

(2014)

(2015)

(2016)

(2017)

(2018)

(2019)

(2020)

(2021)

(2022)

(2023)

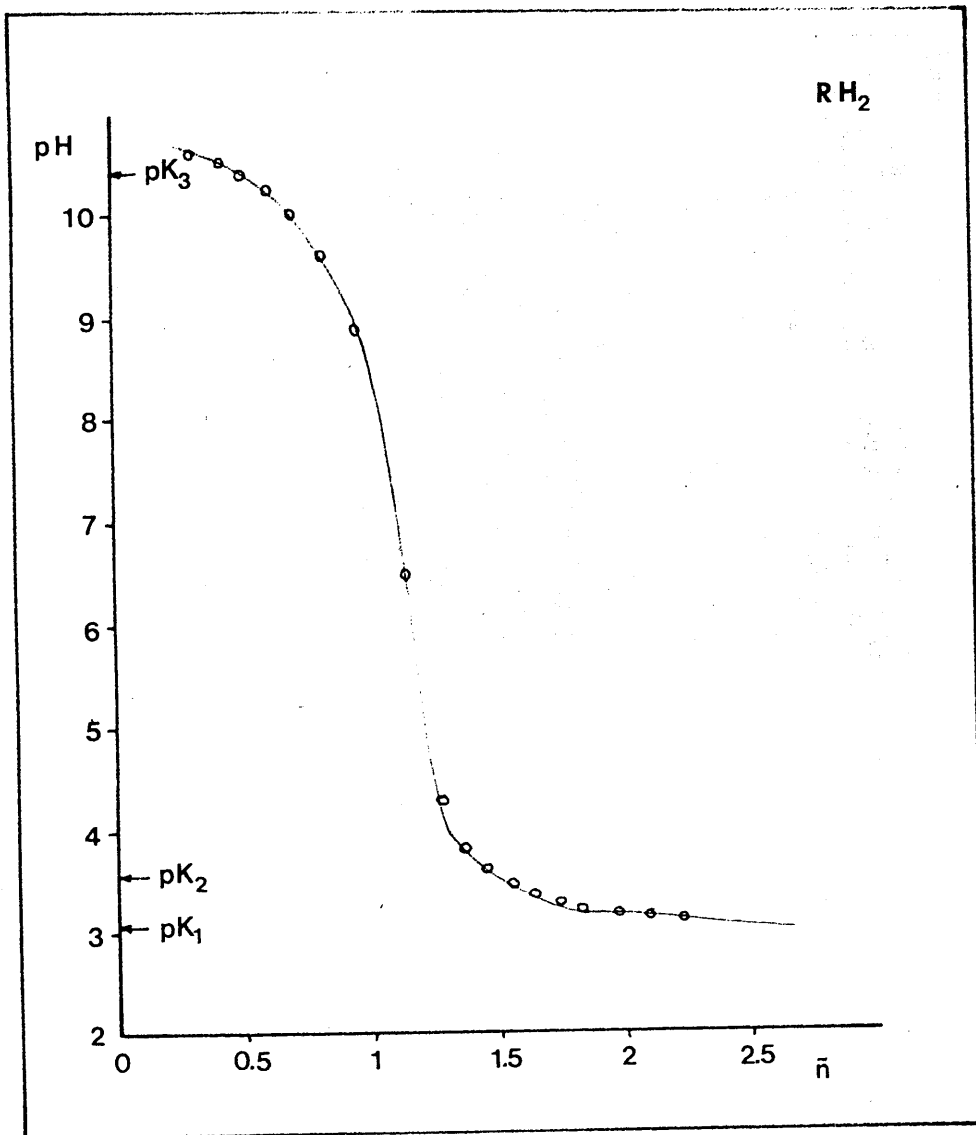
(2024)

(2025)

APENDICE DE GRAFICAS

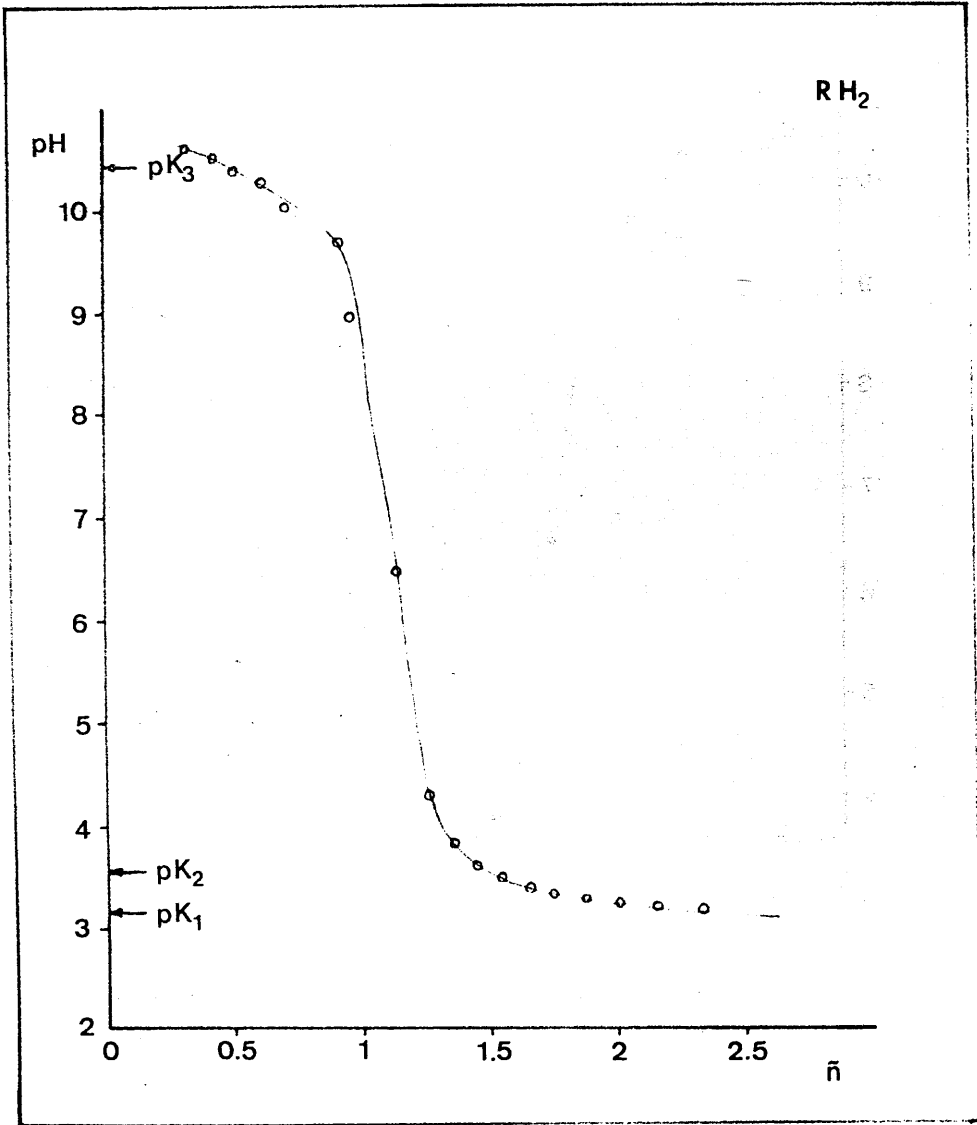
REPRODUCED FROM THE ORIGINAL

GRAFICA N° A-1



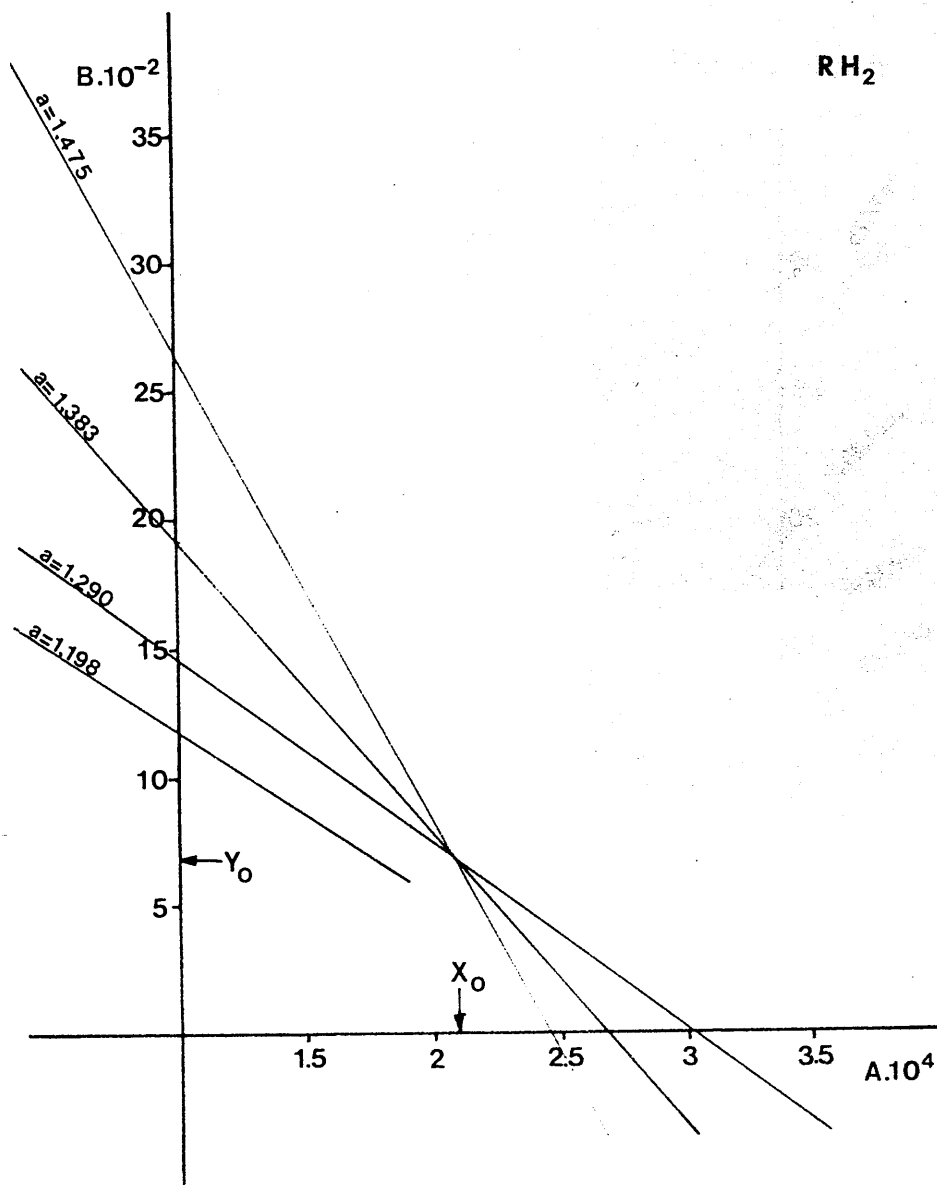
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 . (2ª Valoración)

GRAFICA N° A-2



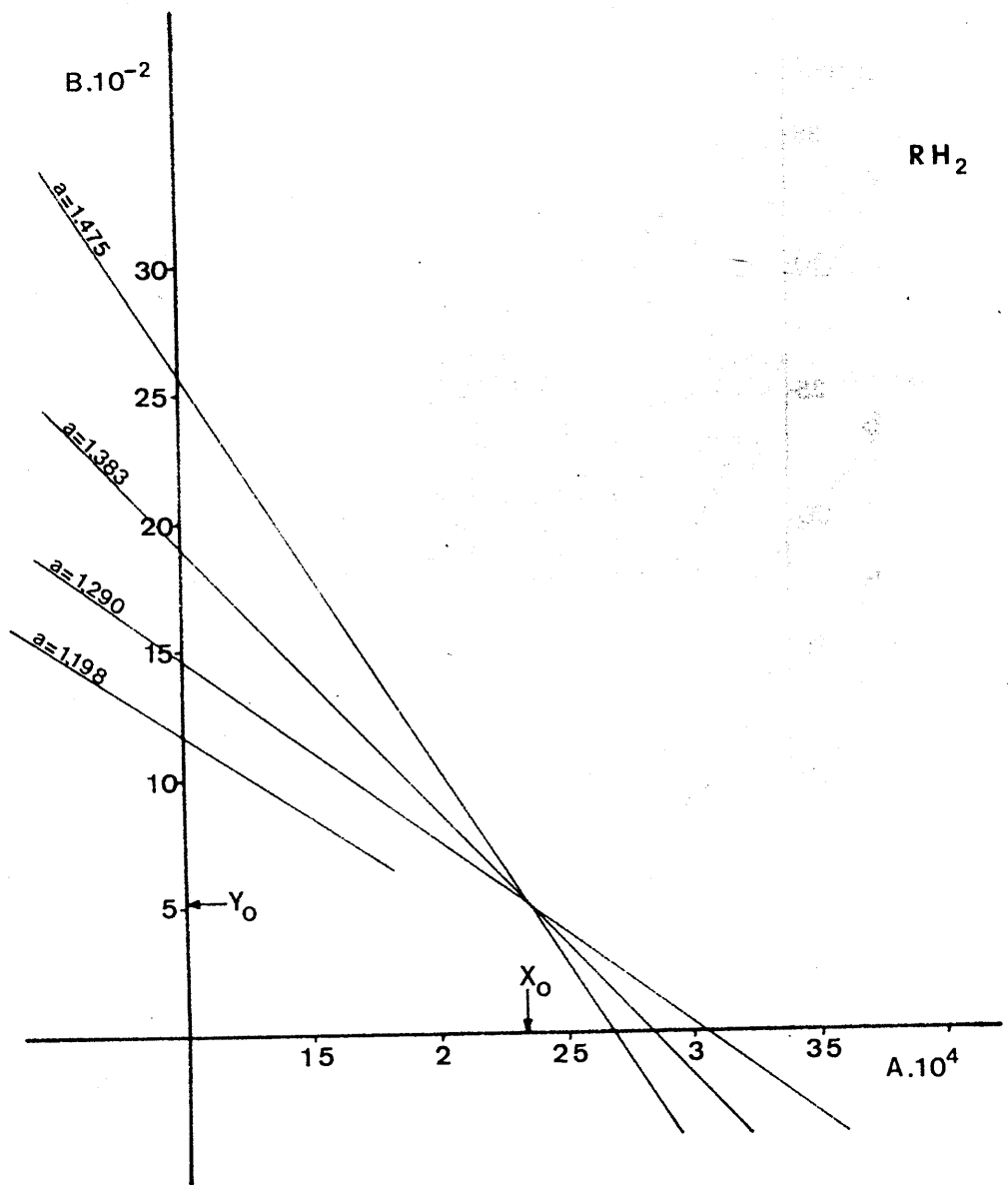
Método de BJERRUM. Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 . (3ª Valoración)

GRAFICA Nº A-3



Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 . (2ª Valoración)

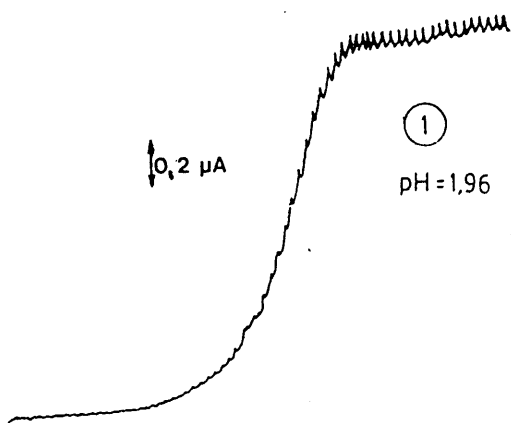
GRAFICA Nº A-4



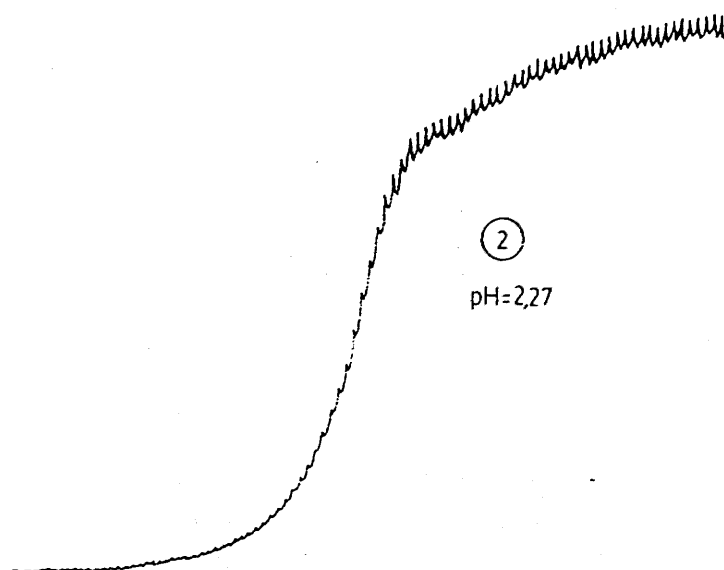
Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 . (3ª Valoración)

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

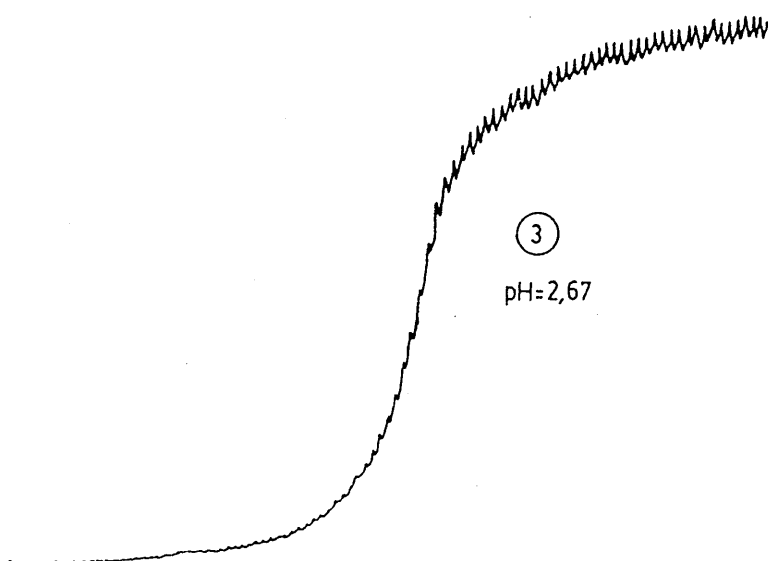
GRAFICA Nº A-5



GRAFICA Nº A-6



GRAFICA Nº A-7



5 μ A/ 25 cm.

20 mV/ seg.

1 mV/ seg.

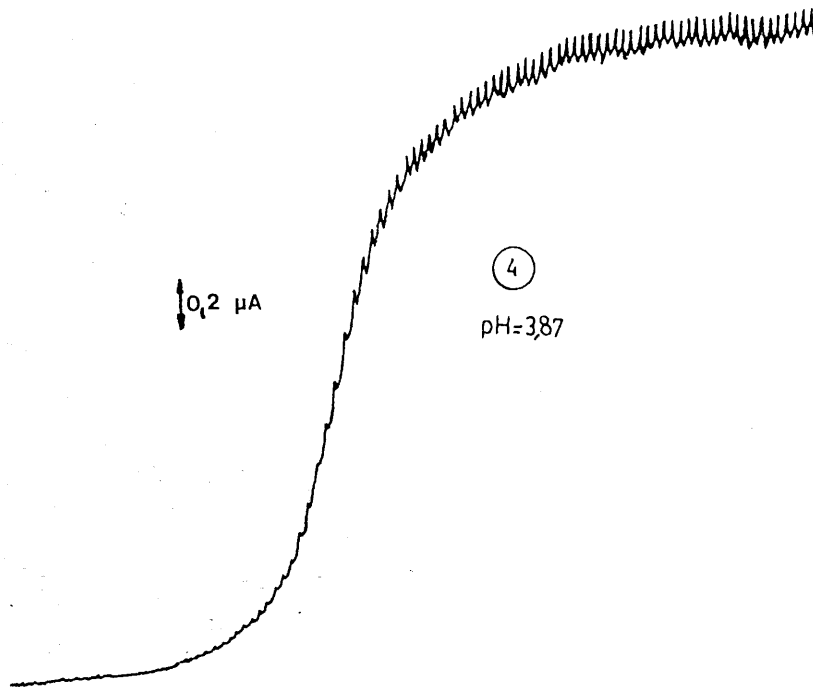
$V_i = 0$ mV.

$h_{Hg} = 41$ cm.

412

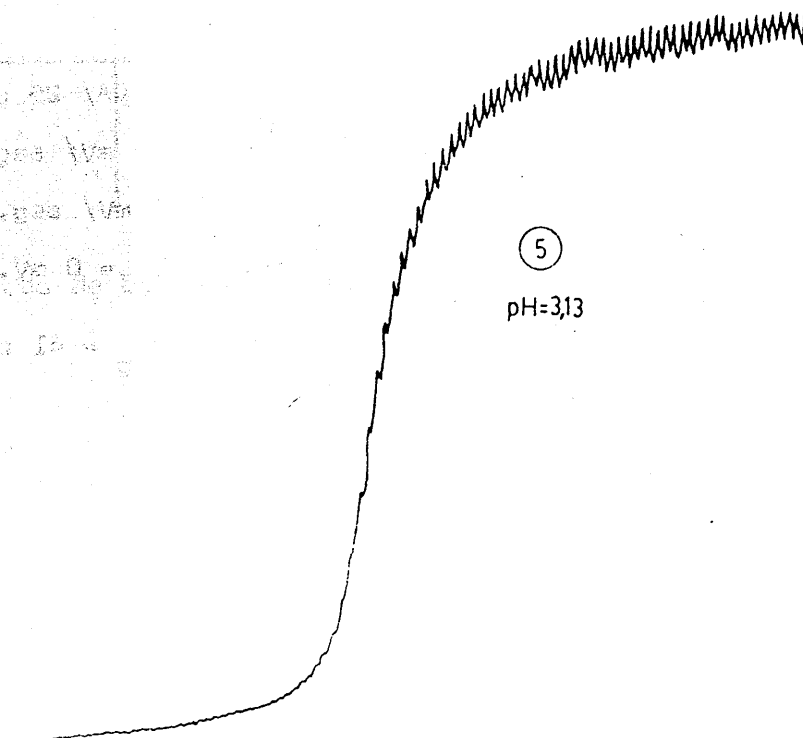
INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

GRAFICA Nº A-8



5 μ A/ 25 cm.
20 mV/ cm.
1 mV/seg.
 $V_i = 0$ mV.
 $h_{Hg} = 41$ cm.

GRAFICA Nº A-9



INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

GRAFICA N° A-11

⑦
pH=3,68

$V_i = -100 \text{ mV.}$

GRAFICA N° A-10

⑥

pH=3,41

$V_i = 0 \text{ mV.}$

0,2 μA

5 $\mu\text{A}/25 \text{ cm}$

20 mV/cm.

2mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

GRAFICA N° A-13

⑨

pH=4,49

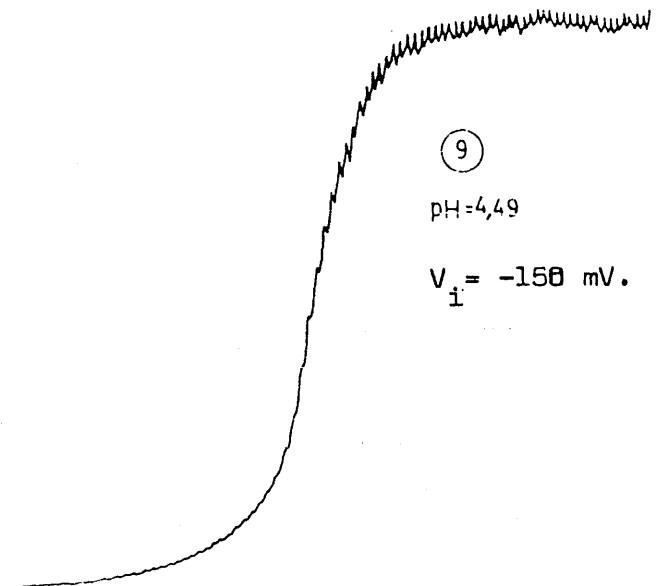
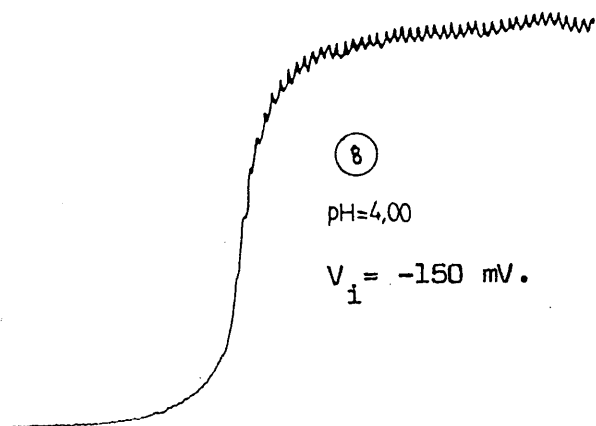
$V_i = -150 \text{ mV.}$

GRAFICA N° A-12

⑧

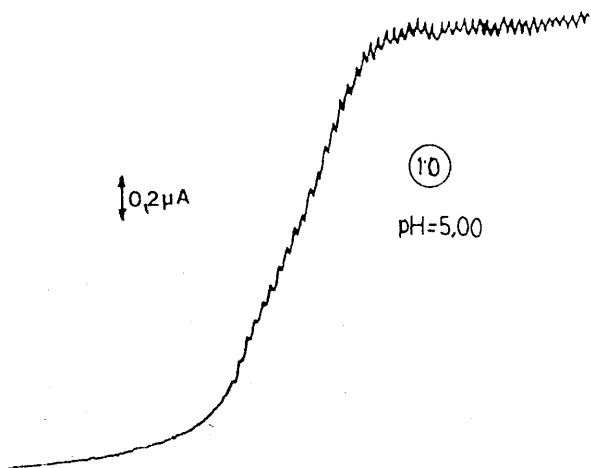
pH=4,00

$V_i = -150 \text{ mV.}$



INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

GRAFICA Nº A-14



5 μ A/ 25 cm.

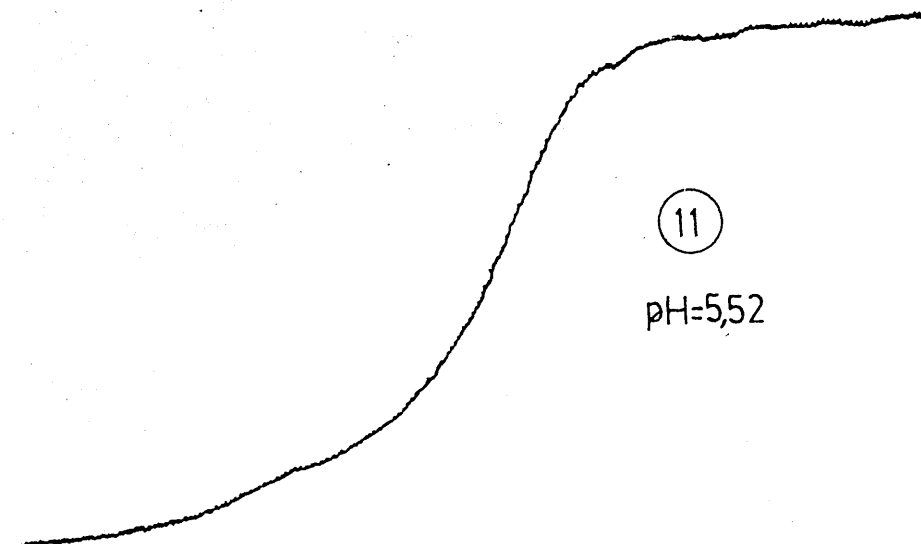
20 mV/cm.

1 mV/seg.

$V_i = -200$ mV.

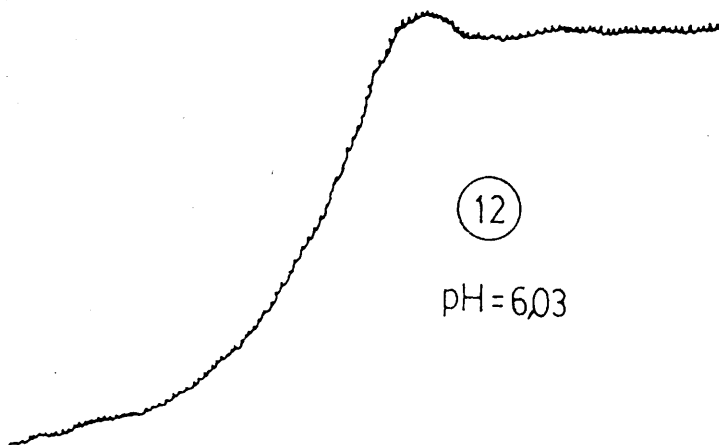
$h_{Hg} = 41$ cm.

GRAFICA Nº A-15

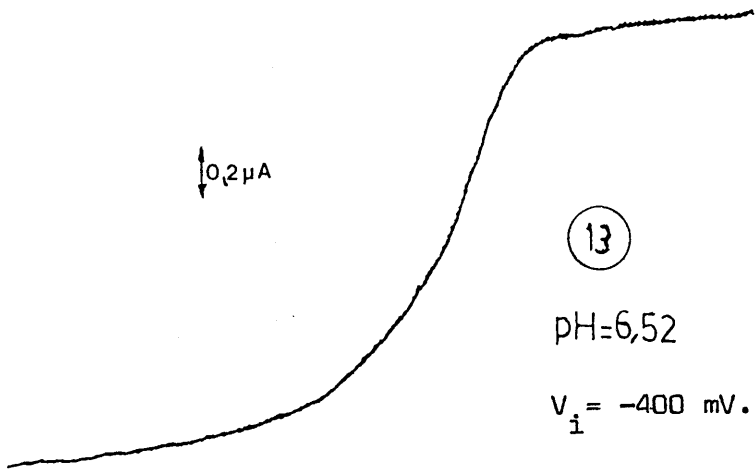


$V_i = -250$ mV.

GRAFICA Nº A-16



$V_i = -350$ mV.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDAGRAFICA N° A-17

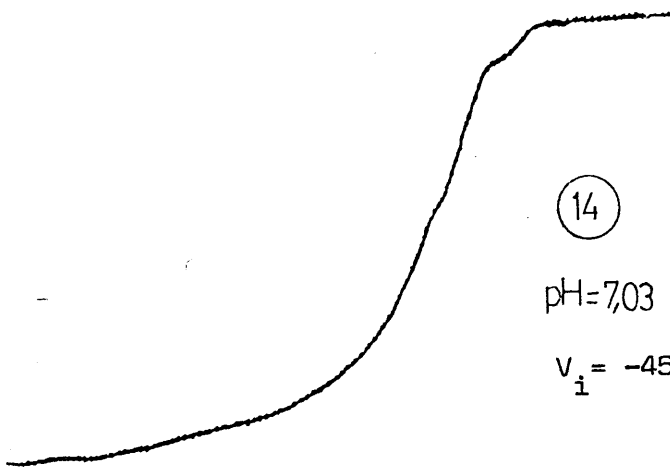
(13)

pH=6,52

 $V_i = -400$ mV.5 μ A/ 25 cm.

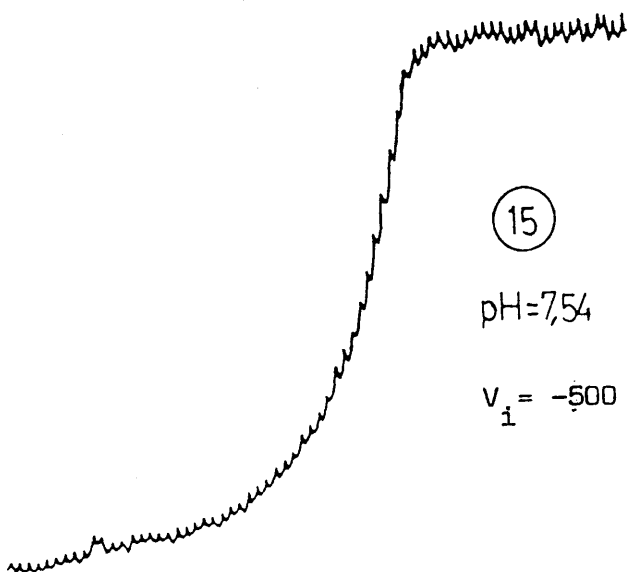
20 mV/cm.

1 mV/seg.

 $h_{Hg} = 41$ cm.GRAFICA N° A-18

(14)

pH=7,03

 $V_i = -450$ mV.GRAFICA N° A-19

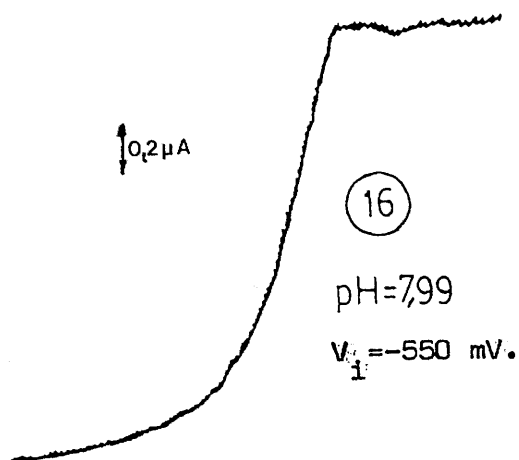
(15)

pH=7,54

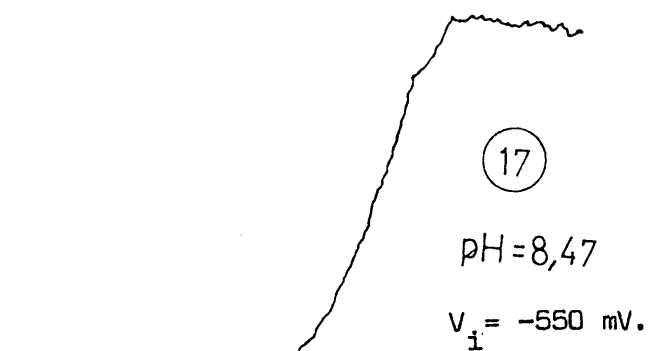
 $V_i = -500$ mV.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

GRAFICA N° A-20



GRAFICA N° A-21



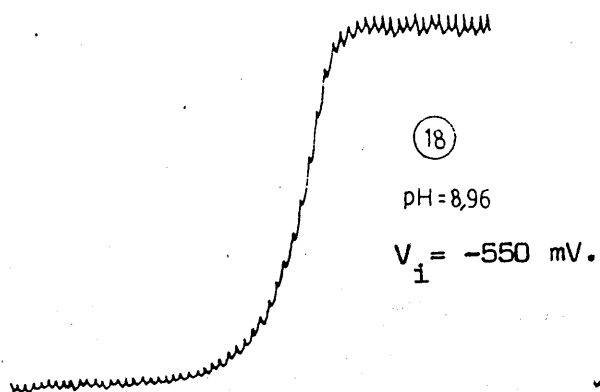
5 μ A/ 25 cm.

20 mV/cm.

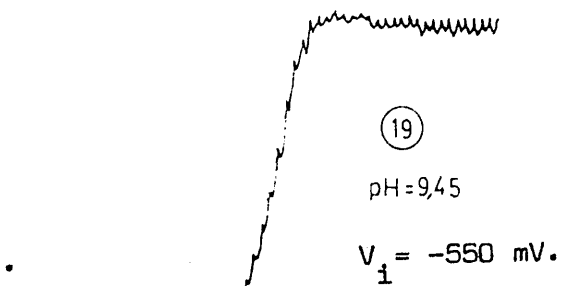
1 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

GRAFICA N° A-22

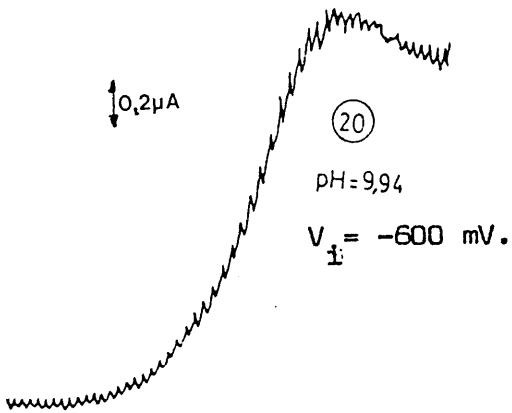


GRAFICA N° A-23

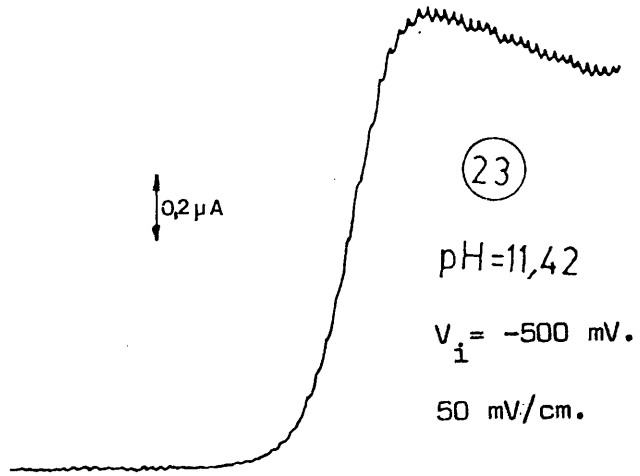


INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL POTENCIAL DE SEMIONDA

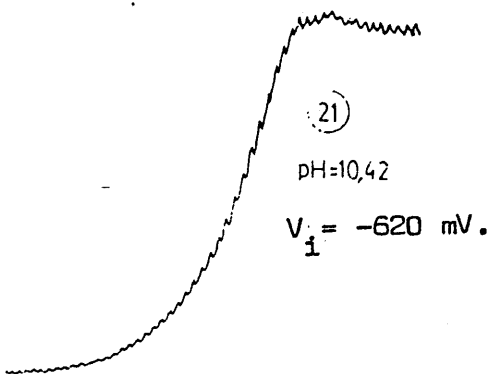
GRAFICA N° A-24



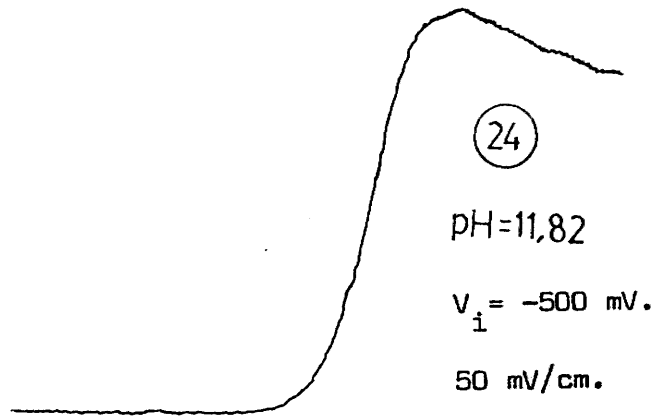
GRAFICA N° A-27



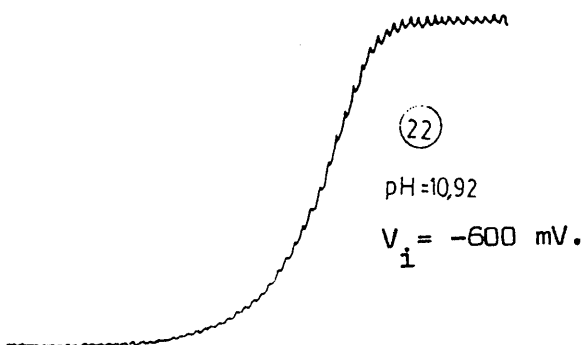
GRAFICA N° A-25



GRAFICA N° A-28



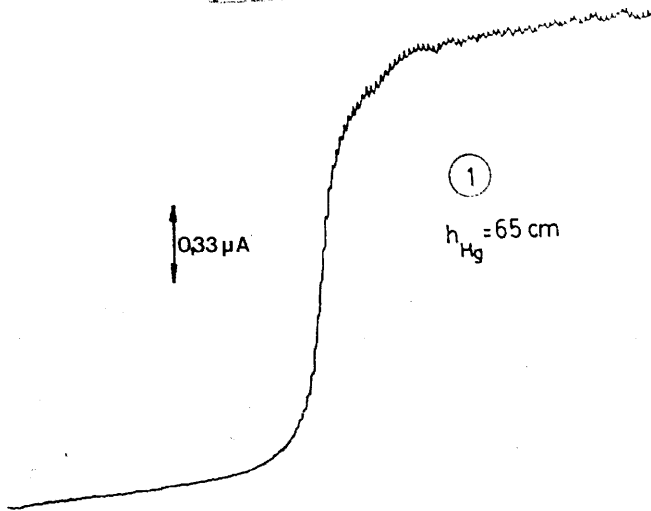
GRAFICA N° A-26



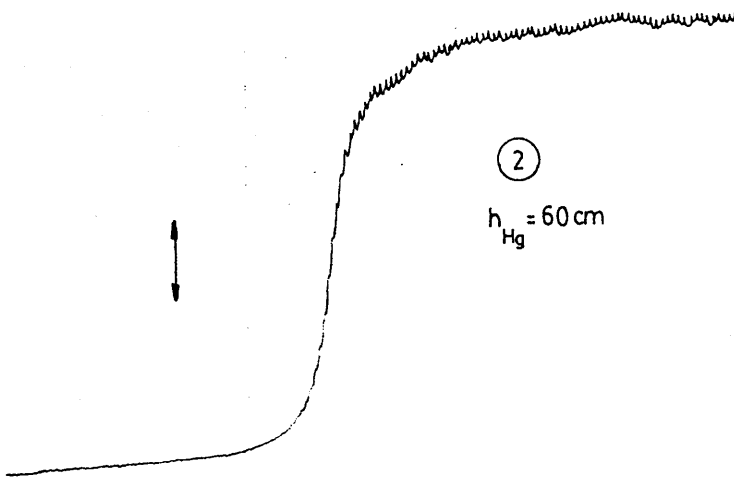
5 µA/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
 $h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 3,19)

GRAFICA N° A-29

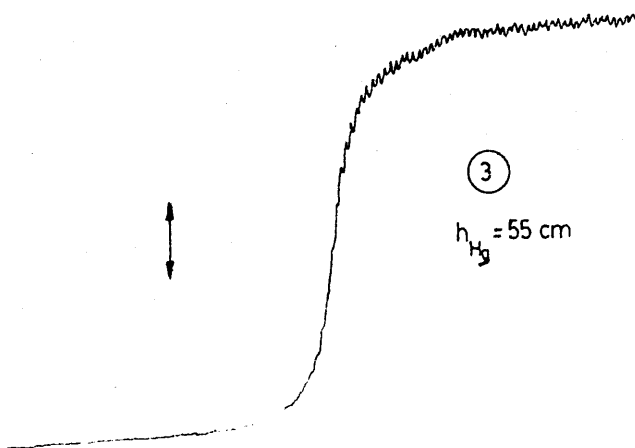


GRAFICA N° A-30



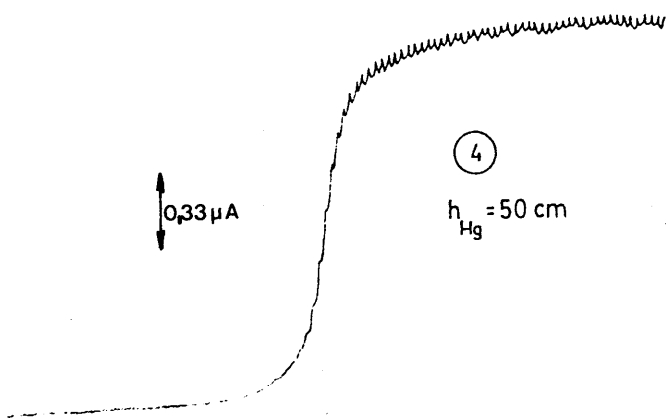
5 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
pH = 3,19
 $V_1 = 0$ mV.

GRAFICA N° A-31

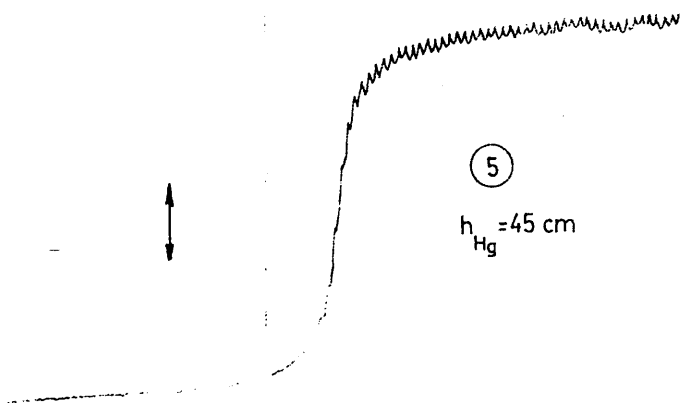


INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA
INTENSIDAD LIMITE (pH = 3,19)

GRAFICA N° A-32

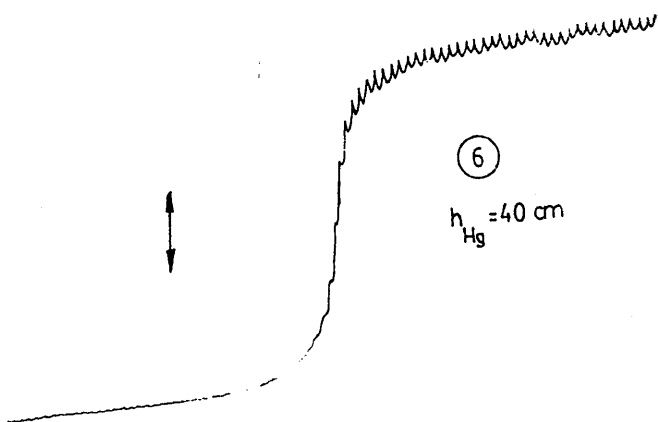


GRAFICA N° A-33



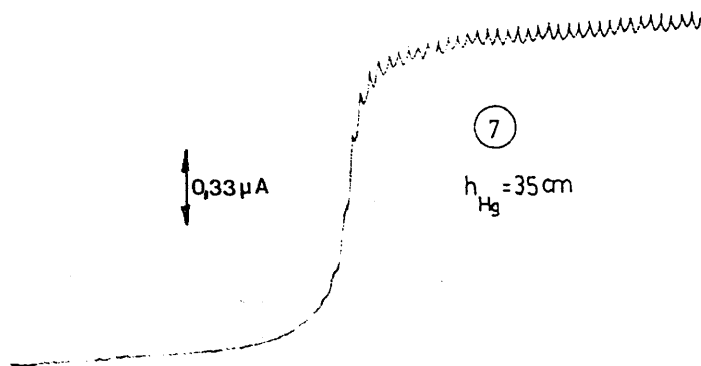
5 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
pH = 3,19
 $V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-34



420
INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 3,19)

GRAFICA Nº A-35



5 μ A/ 25 cm.

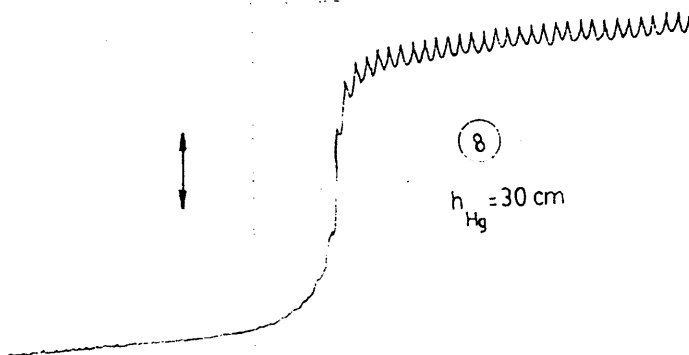
20 mV/cm.

1 mV/seg.

pH = 3,19

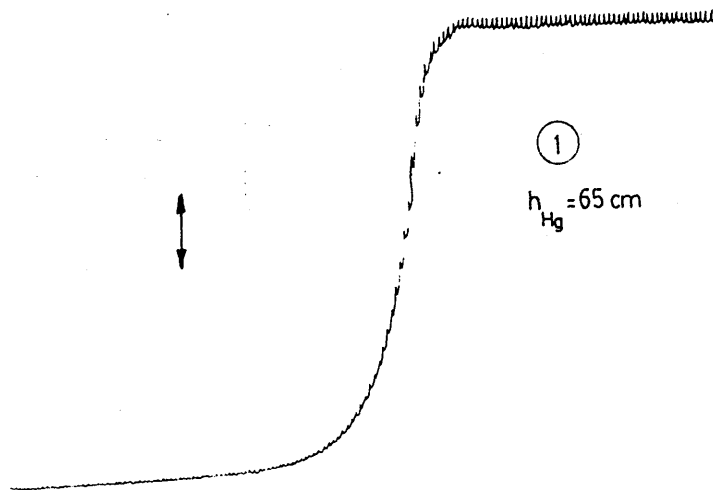
$V_i = 0$ mV.

GRAFICA Nº A-36



INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,5)

GRAFICA Nº A-37



5 μ A/ 25 cm.

20 mV/cm.

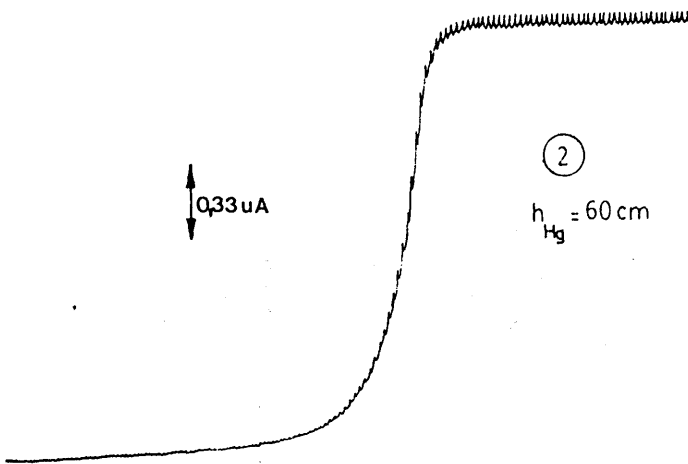
1 mV/seg.

pH = 8,5

$V_i = -400$ mV.

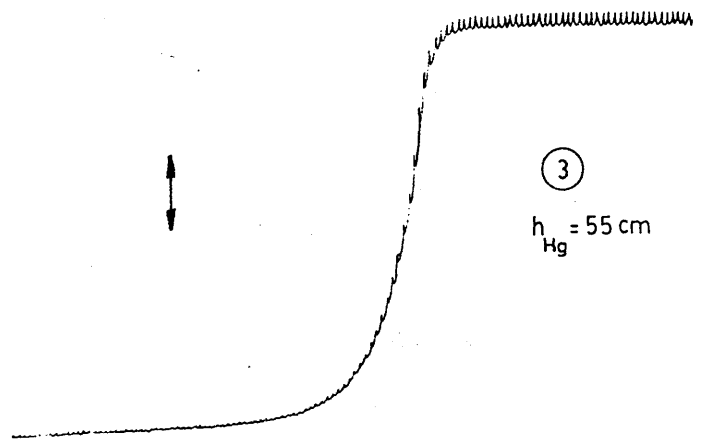
INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,5)

GRAFICA N° A-38

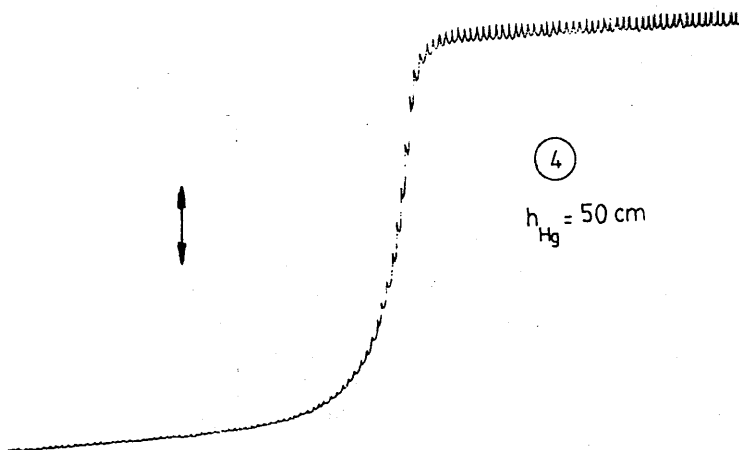


GRAFICA N° A-39

5 μA / 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
pH = 8,5
 $V_i = -400 \text{ mV}$.

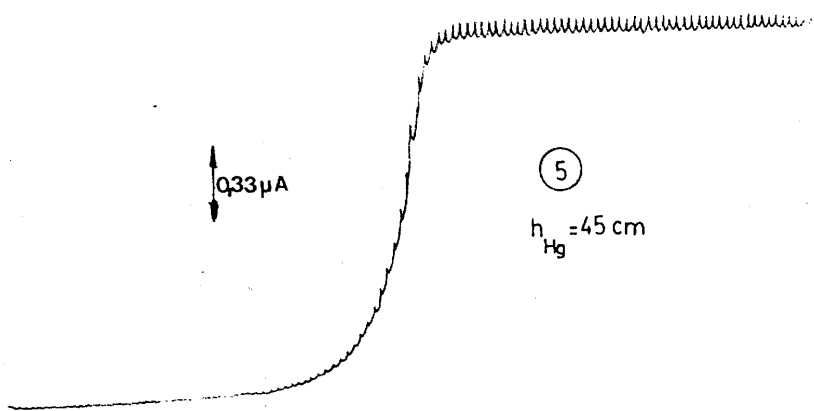


GRAFICA N° A-40



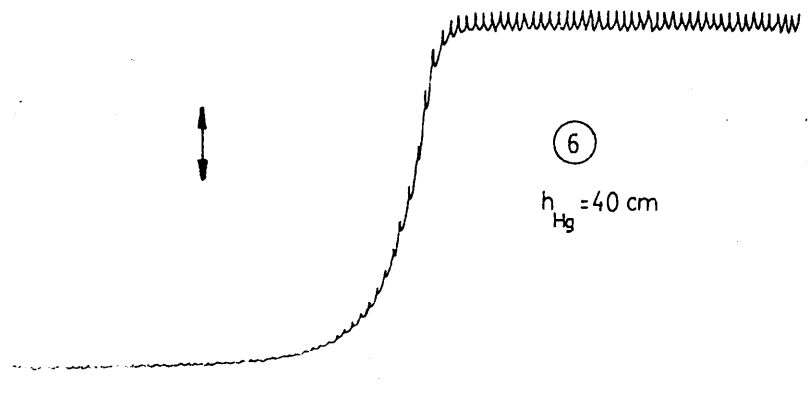
INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,5)

GRAFICA N° A-41

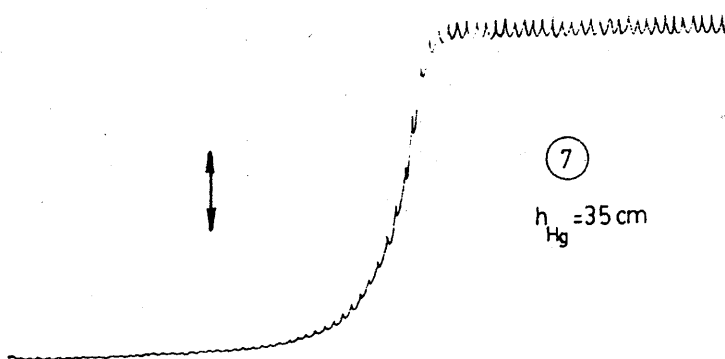


GRAFICA N° A-42

5 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
pH = 8,5
 $V_i = -400$ mV.



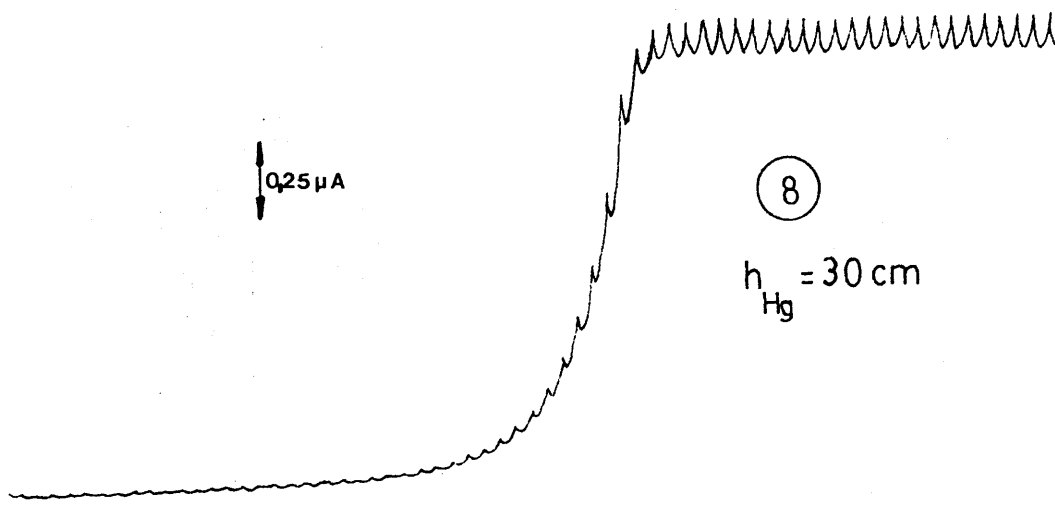
GRAFICA N° A-43



INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA

INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,5)

GRAFICA Nº A-44



$h_{Hg} = 30 \text{ cm}$

$5, \mu A / 25 \text{ cm}$

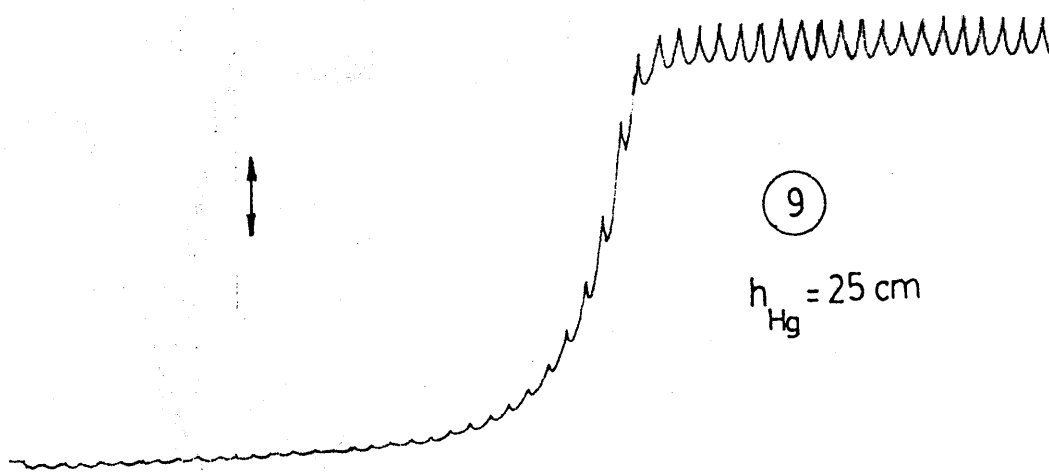
20 mV/cm.

1 mV/seg.

$\text{pH} = 8,5.$

$V_i = -400 \text{ mV.}$

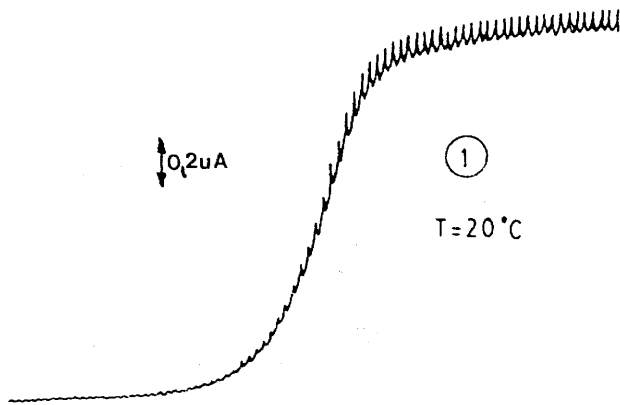
GRAFICA Nº A-45



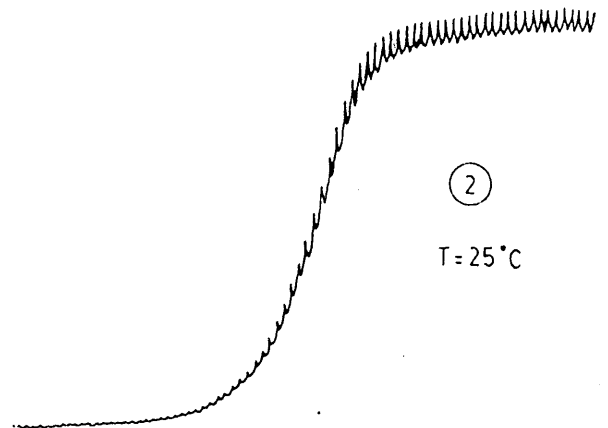
$h_{Hg} = 25 \text{ cm}$

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 3,12)

GRAFICA N° A-46



GRAFICA N° A-47



5 μ A/ 25 cm.

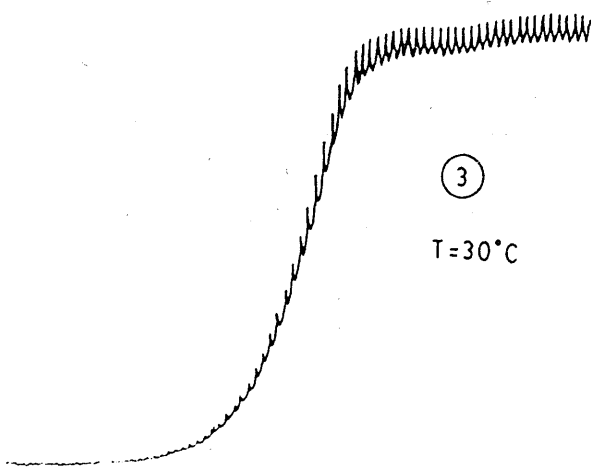
20 mV/cm.

1 mV/cm.

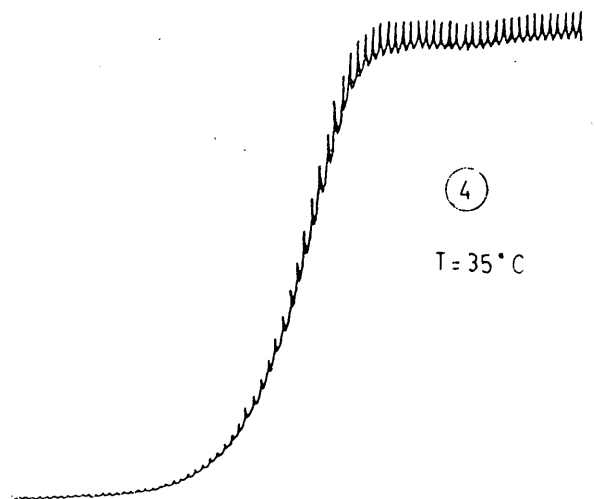
$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-48

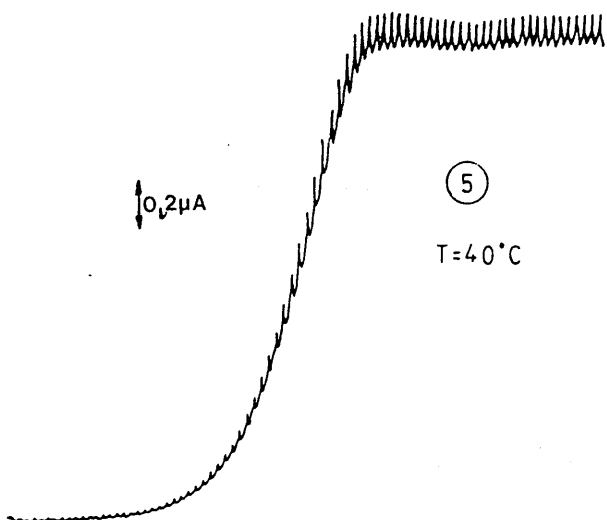


GRAFICA N° A-49

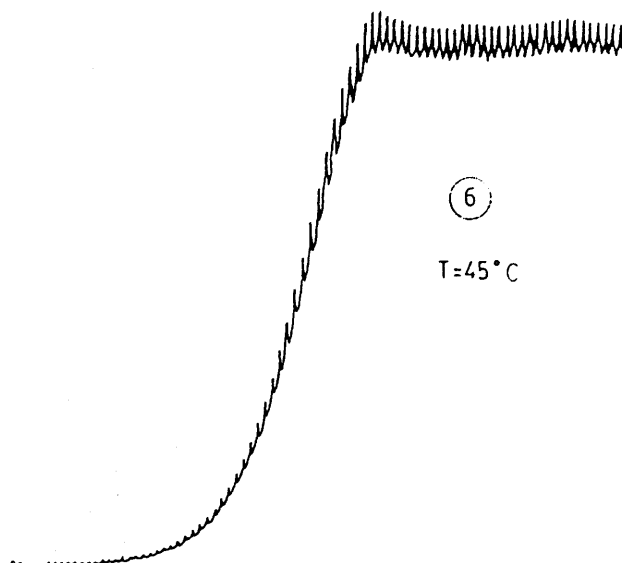


INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 3,12)

GRAFICA N° A-50



GRAFICA N° A-51



5 µA/ 25 cm.

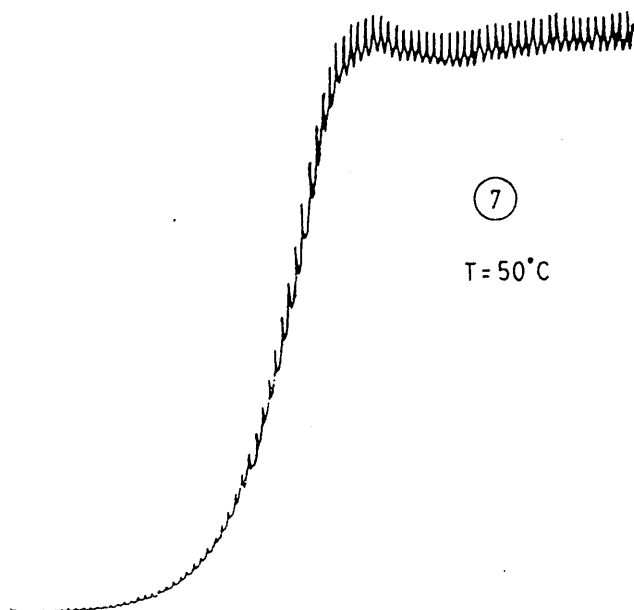
20 mV/cm.

1 mV/cm.

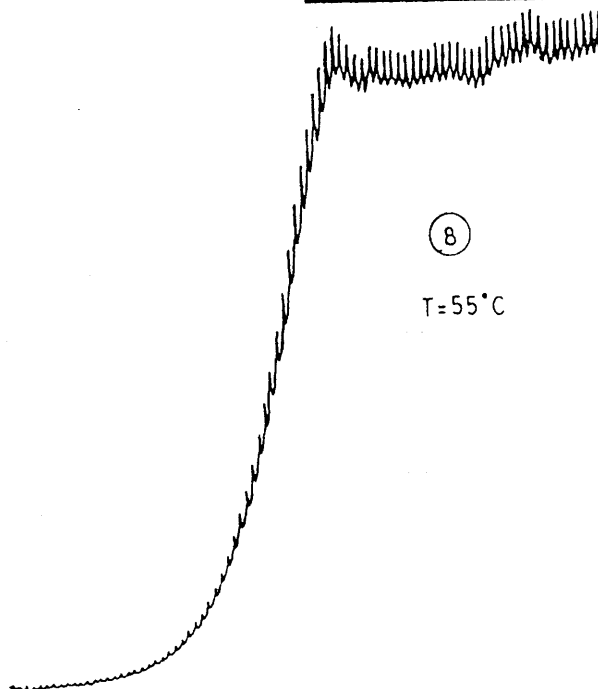
$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-52

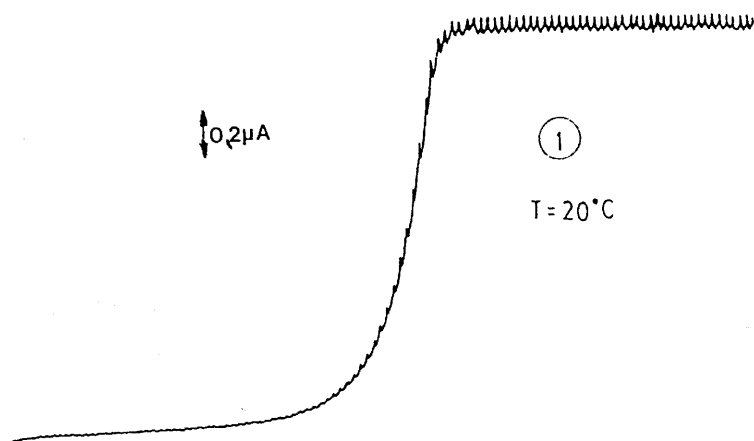


GRAFICA N° A-53

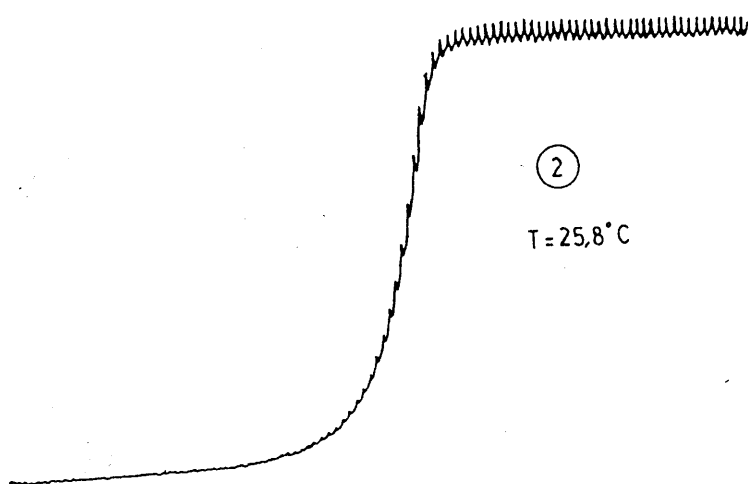


INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,51)

GRAFICA N° A-54



GRAFICA N° A-55



5 μ A / 25 cm.

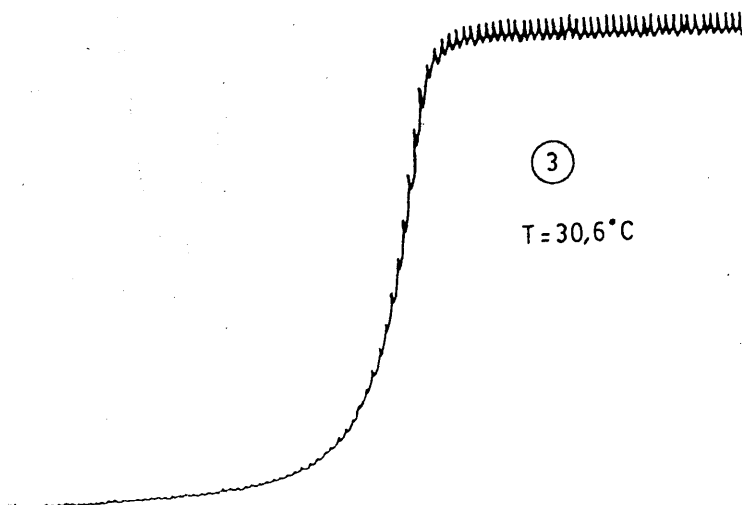
20 mV / cm.

1 mV / seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

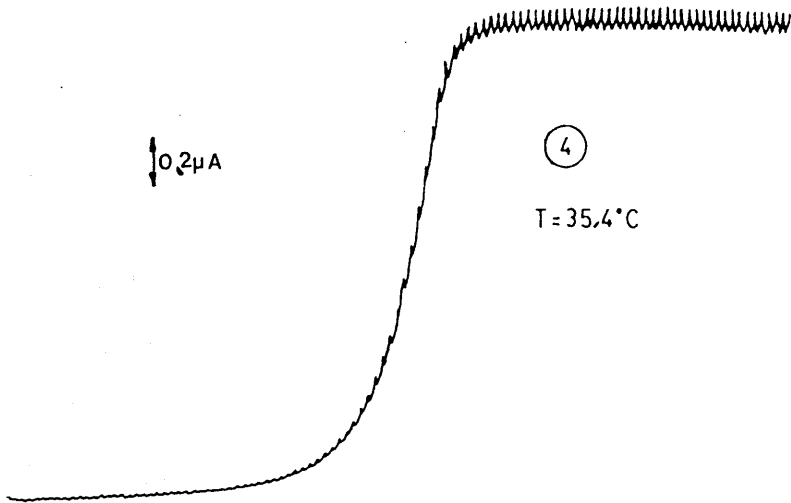
$V_i = -400$ mV.

GRAFICA N° A-56

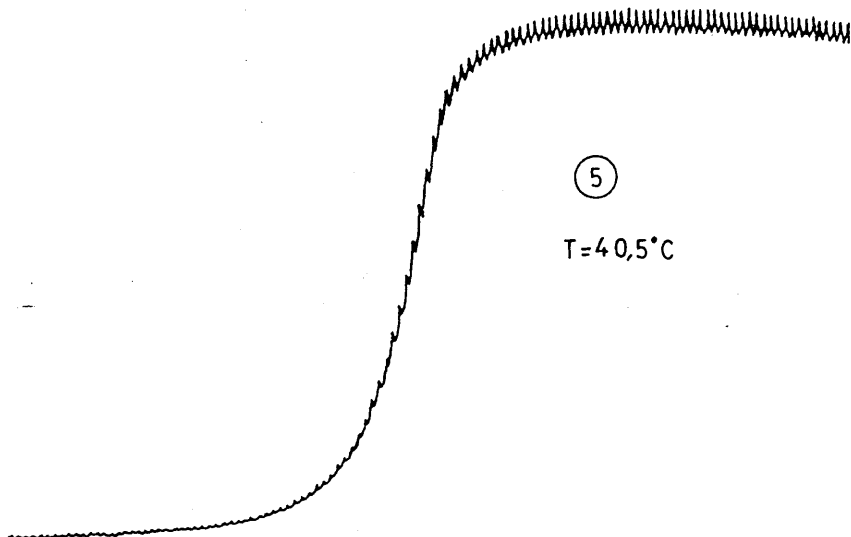


INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,51)

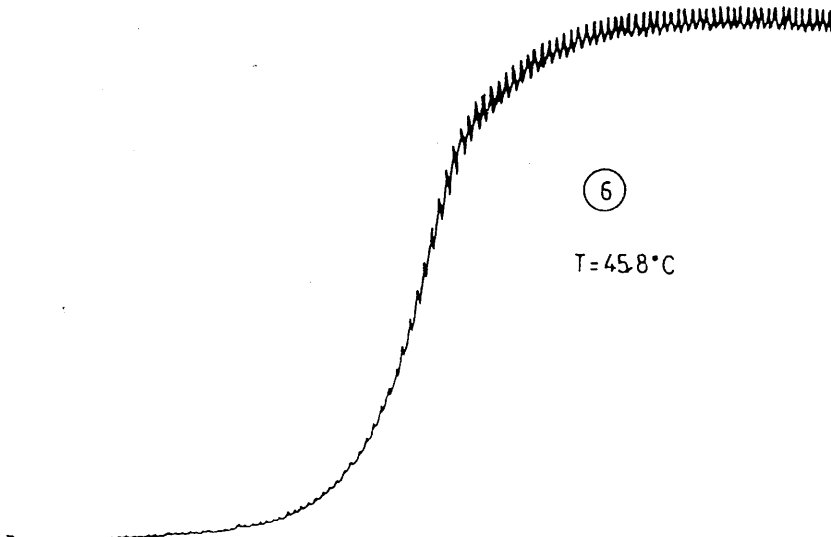
GRAFICA N° A-57



GRAFICA N° A-58

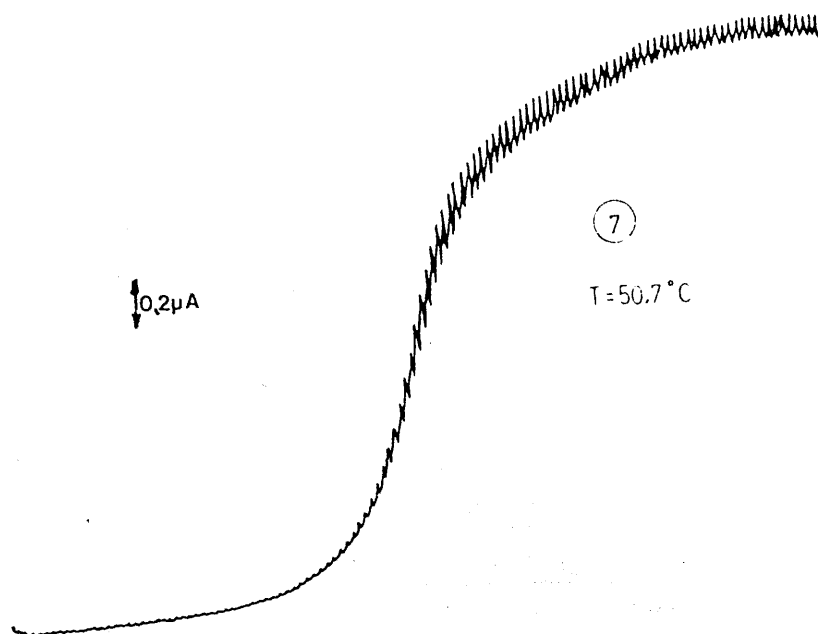


GRAFICA N° A-59



INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTENSIDAD LIMITE (pH = 8,51)

GRAFICA N° A-60



5 μ A/ 25 cm.

20 mV/cm.

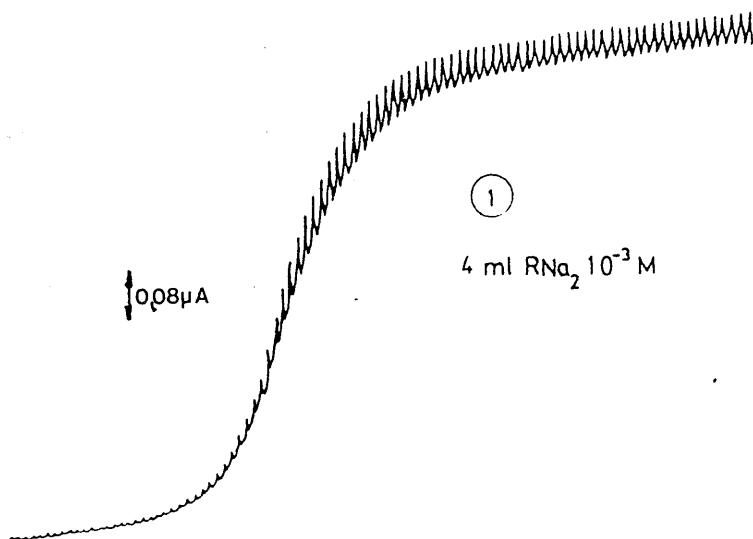
1 mV/ seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -400$ mV.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 3,12)

GRAFICA N° A-61



2 μ A/ 25 cm.

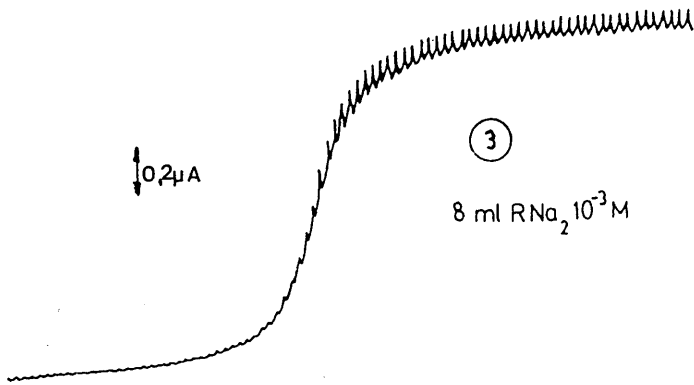
20 mV/cm.

1 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

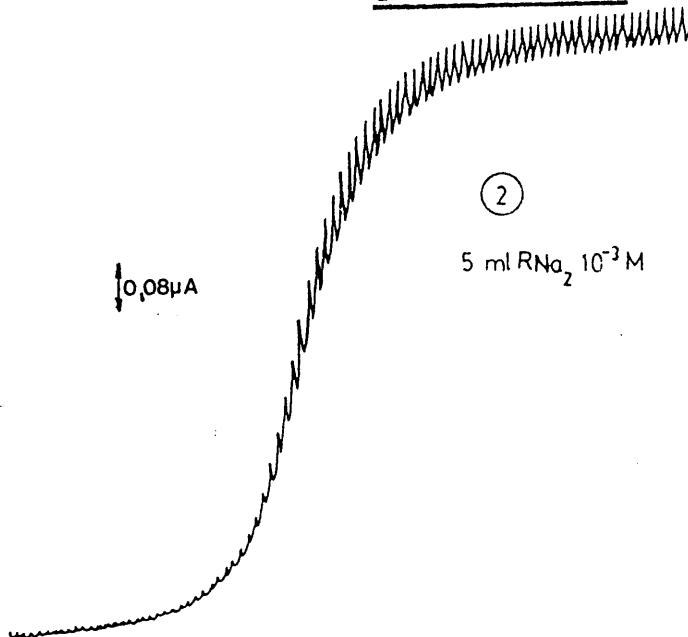
$V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-62



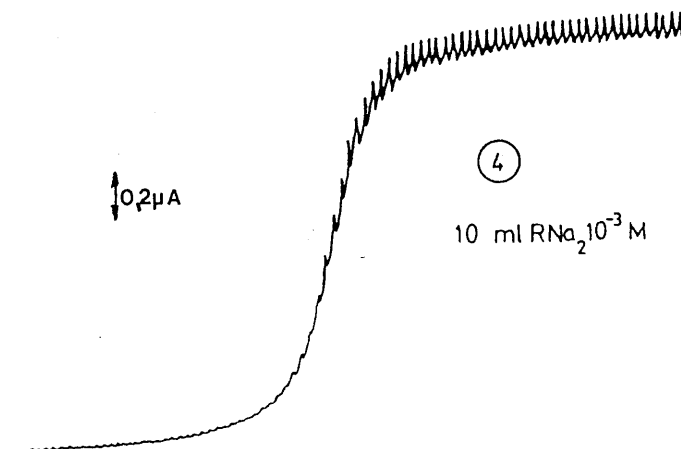
2 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1mV/seg.
 $h_{Hg} = 41$ cm.
 $V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-63



5 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
 $h_{Hg} = 41$ cm.
 $V_i = 0$ mV.

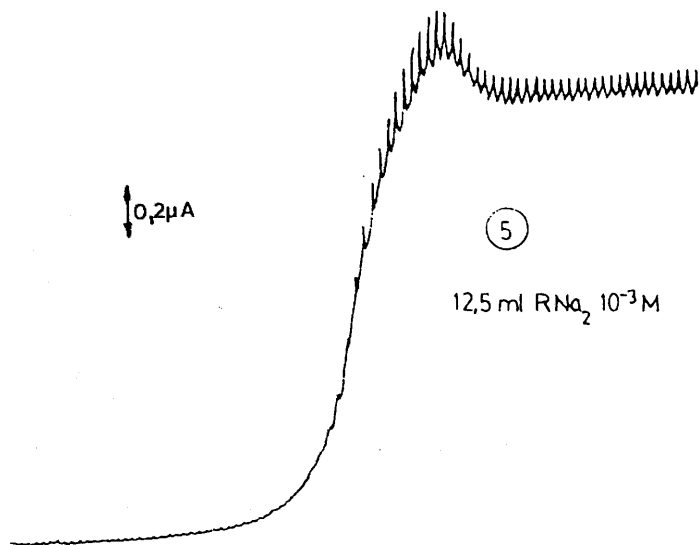
GRAFICA N° A-64



5 μ A/ 25 cm.
20 mV/cm.
1 mV/seg.
 $h_{Hg} = 41$ cm.
 $V_i = 0$ mV.

450
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 3,12)

GRAFICA N° A-65



5 μ A/ 25 cm.

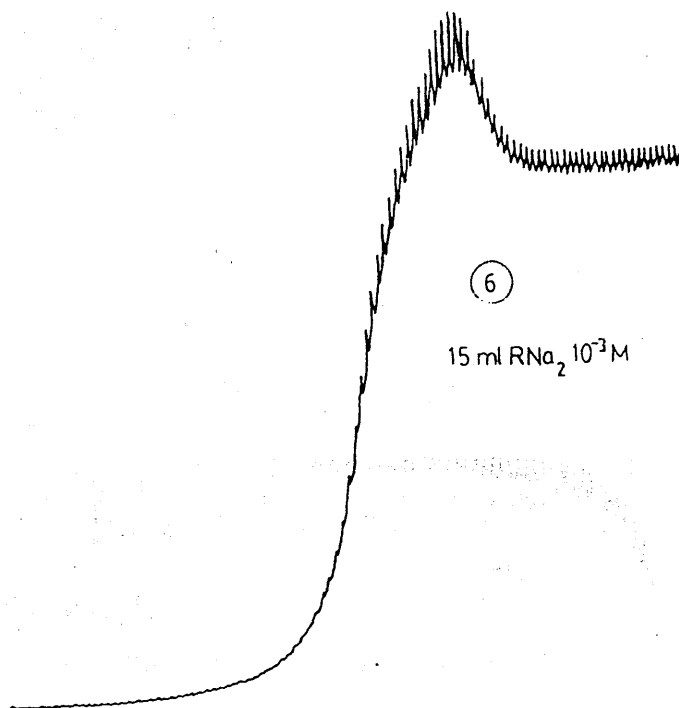
20 mV/cm.

1 mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41$ cm.

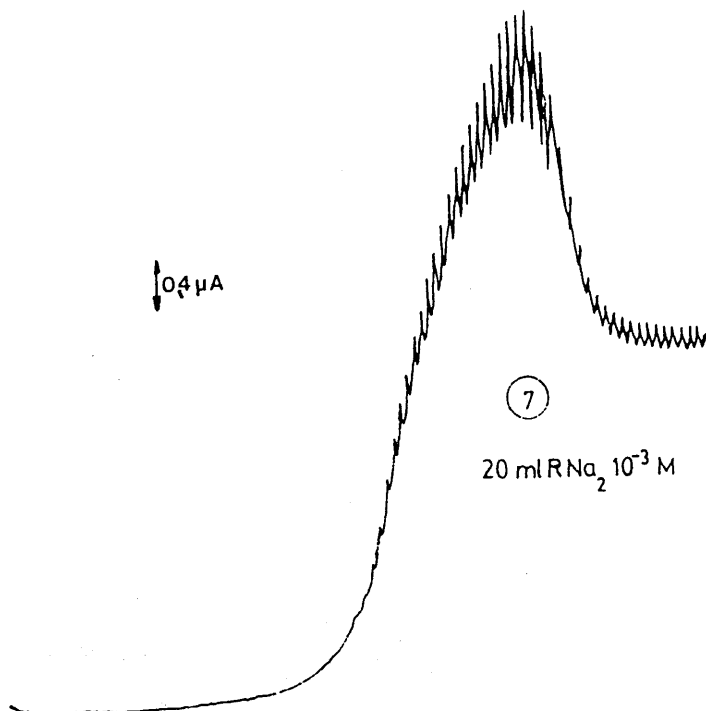
$V_i = 0$ mV.

GRAFICA N° A-66



INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 3,12)

GRAFICA N° A-67



10 μ A/ 25 cm.

20 mV/ cm.

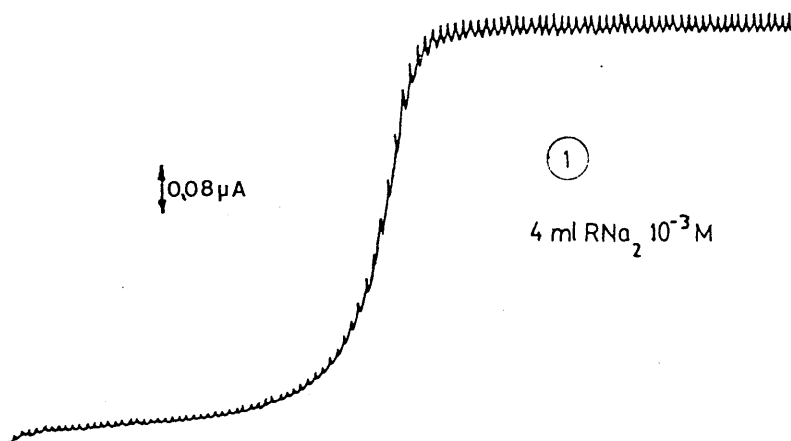
1 mV/ seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = 0$ mV.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 8,51)

GRAFICA N° A-68



2 μ A/ 25 cm.

20 mV/ cm.

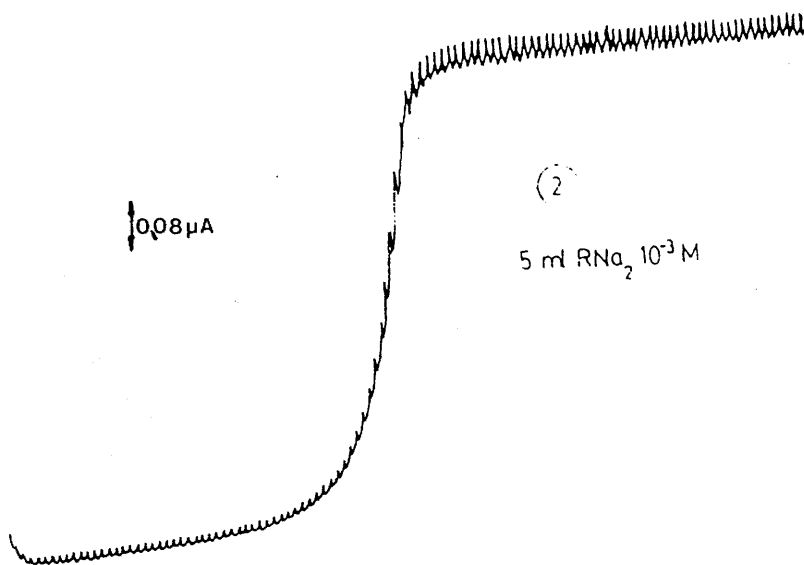
1 mV/ seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -400$ mV.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 8,51)

GRAFICA N° A-69



5 ml $RNa_2 10^{-3} M$

2 μA / 25 cm.

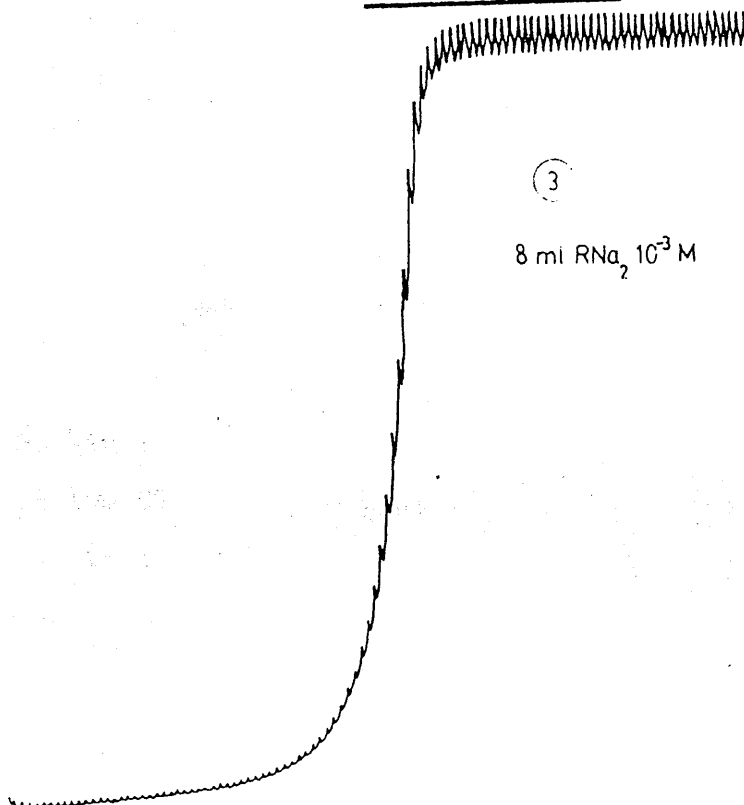
20 mV/cm.

1 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -400$ mV.

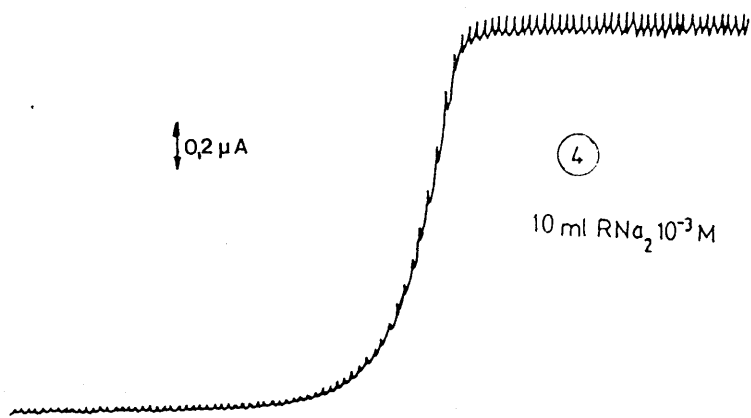
GRAFICA N° A-70



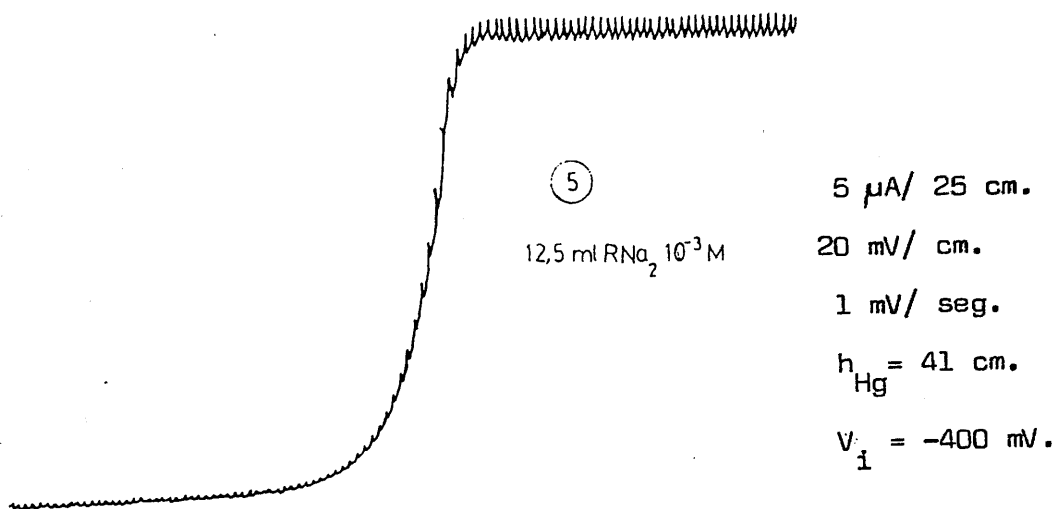
8 ml $RNa_2 10^{-3} M$

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 8,51)

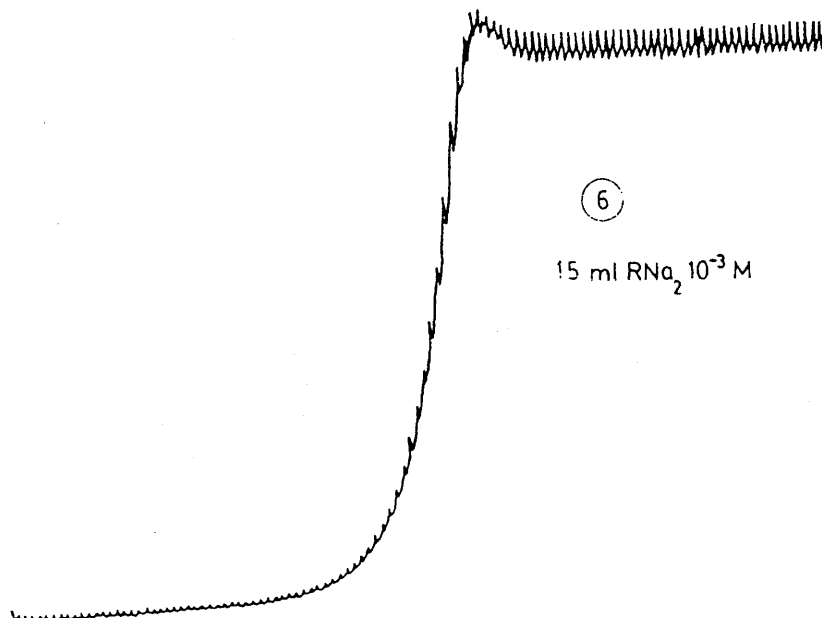
GRAFICA N° A-71



GRAFICA N° A-72

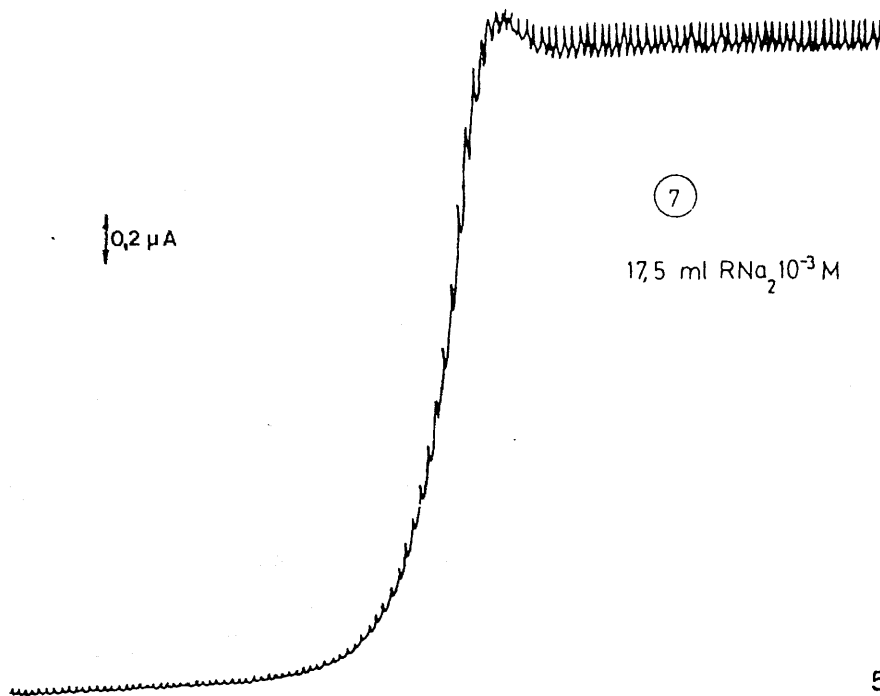


GRAFICA N° A-73



INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO (pH = 8,51)

GRAFICA Nº A-74



17,5 ml $\text{RNa}_2 10^{-3} \text{M}$

5 μ A/ 25 cm.

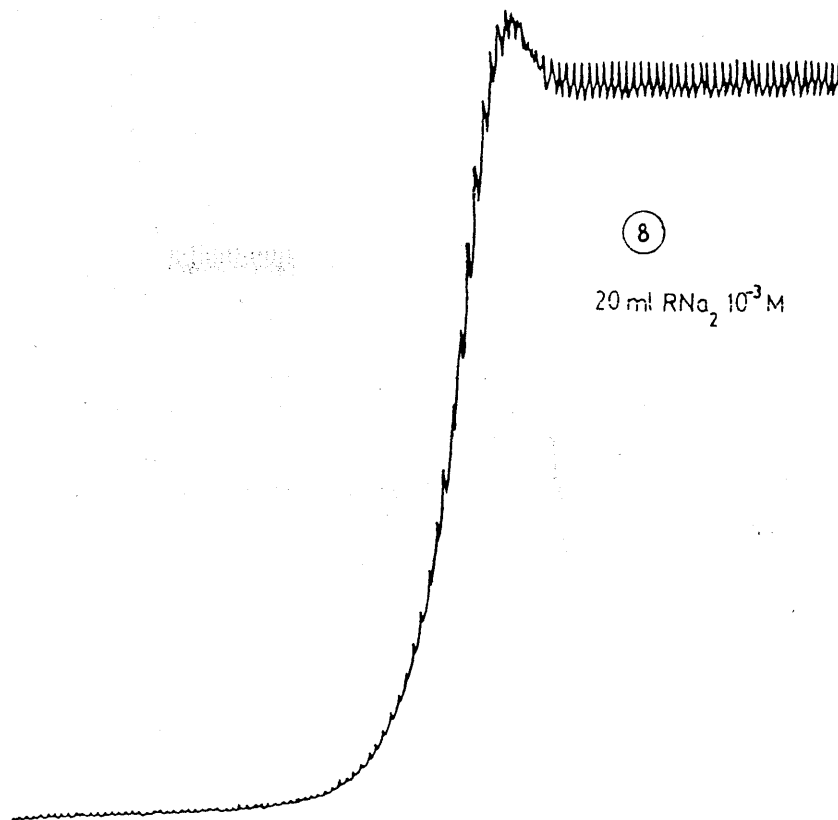
20 mV/ cm.

1 mV/ seg.

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -400 \text{ mV.}$

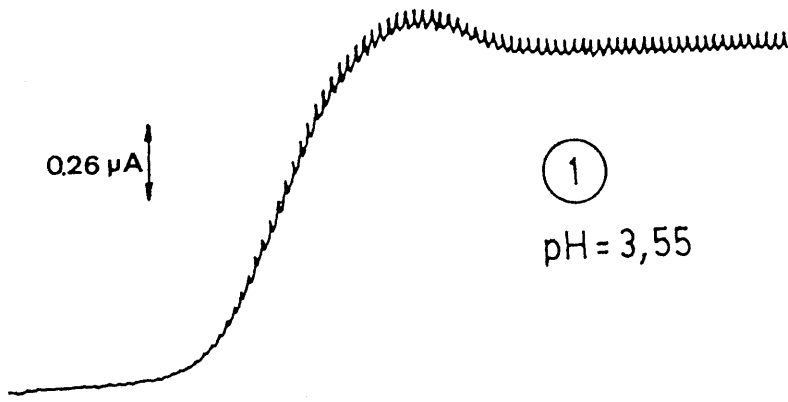
GRAFICA Nº A-75



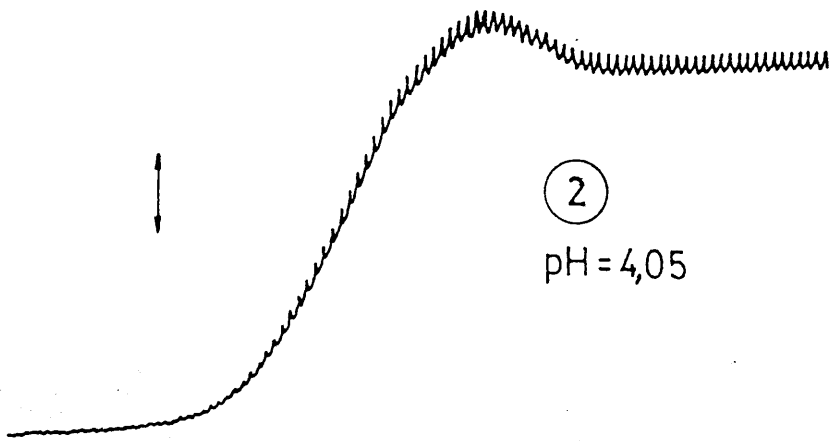
20 ml $\text{RNa}_2 10^{-3} \text{M}$

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II). : INFLUENCIA DEL pH

GRAFICA N° A-76



GRAFICA N° A-77



10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

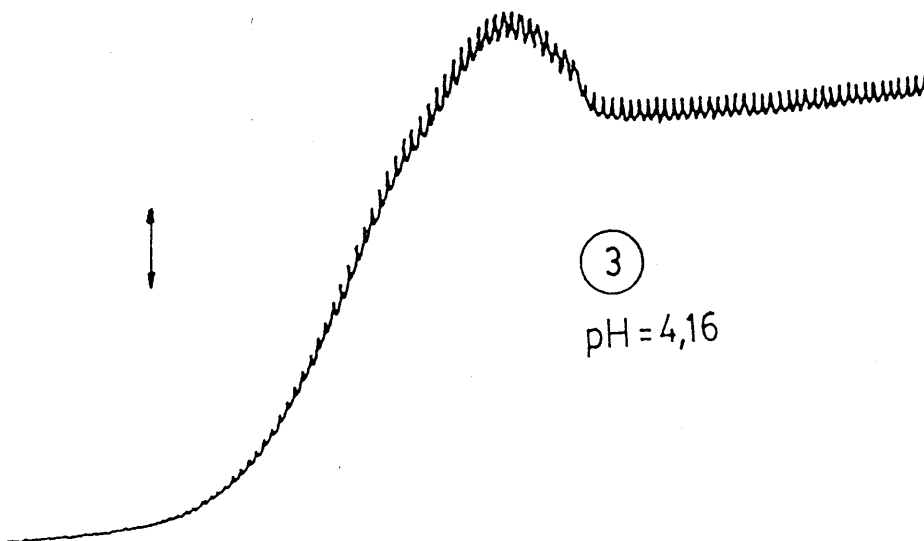
50 mV/cm.

2mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

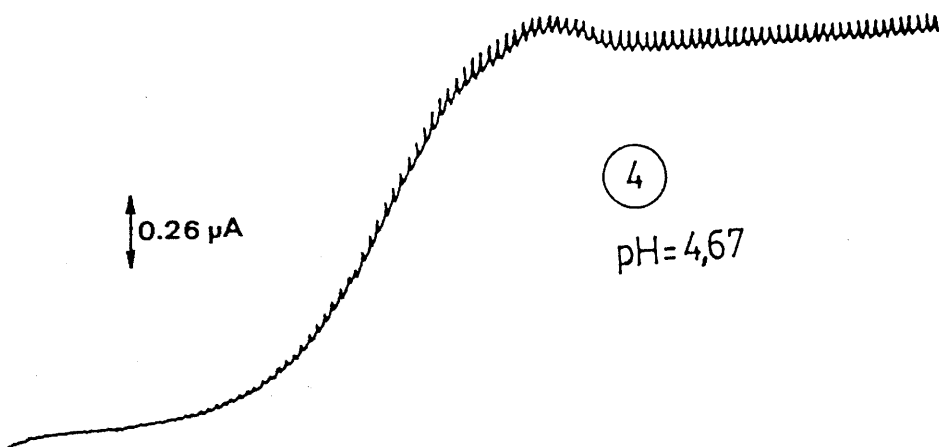
$V_i = 0 \text{ mV.}$

GRAFICA N° A-78

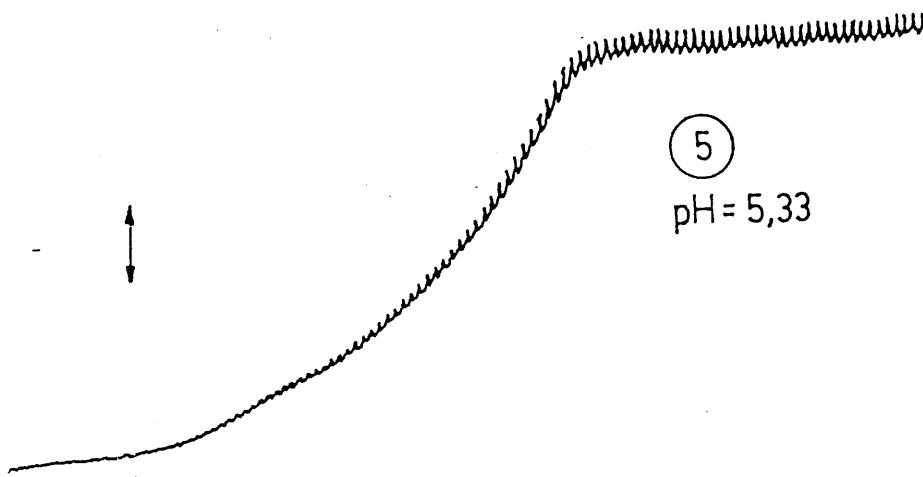


DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL pH

GRAFICA N° A-79



GRAFICA N° A-80



10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

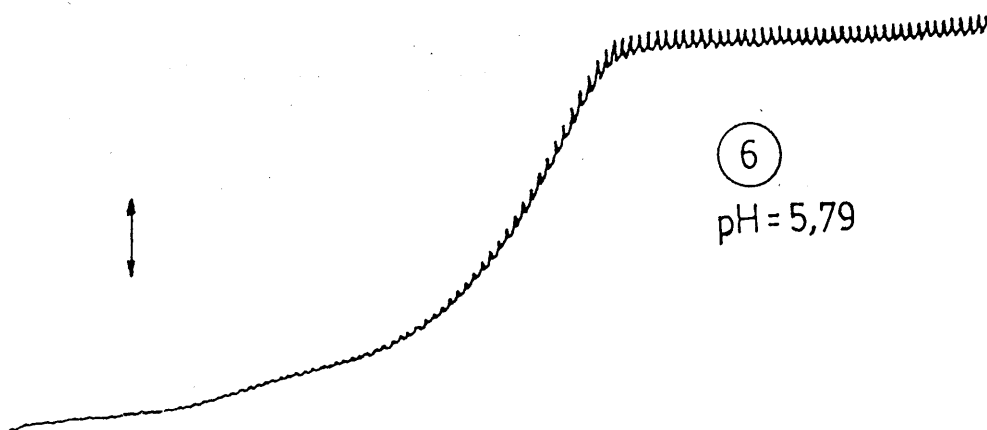
50 mV/cm.

2 mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

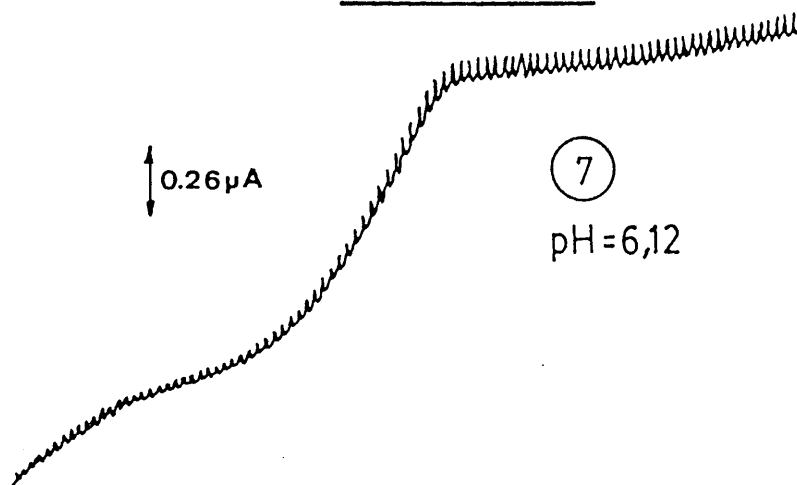
$V_i = 0 \text{ mV.}$

GRAFICA N° A-81



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL pH

GRAFICA N° A-82



GRAFICA N° A-83

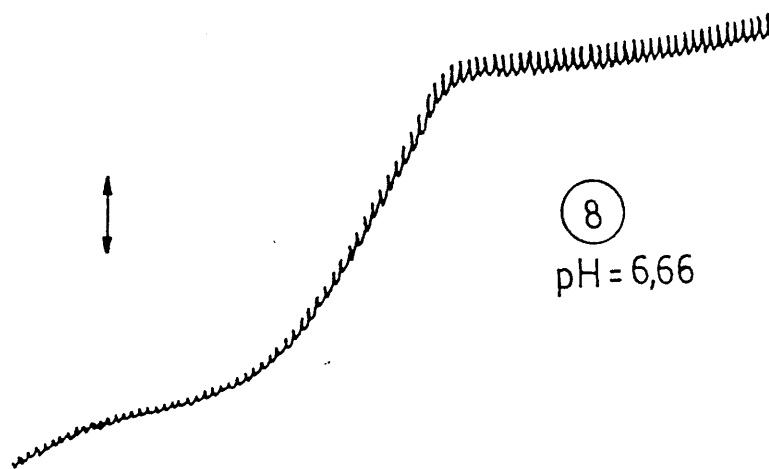
10 μ A/25 cm.

50 mV/cm.

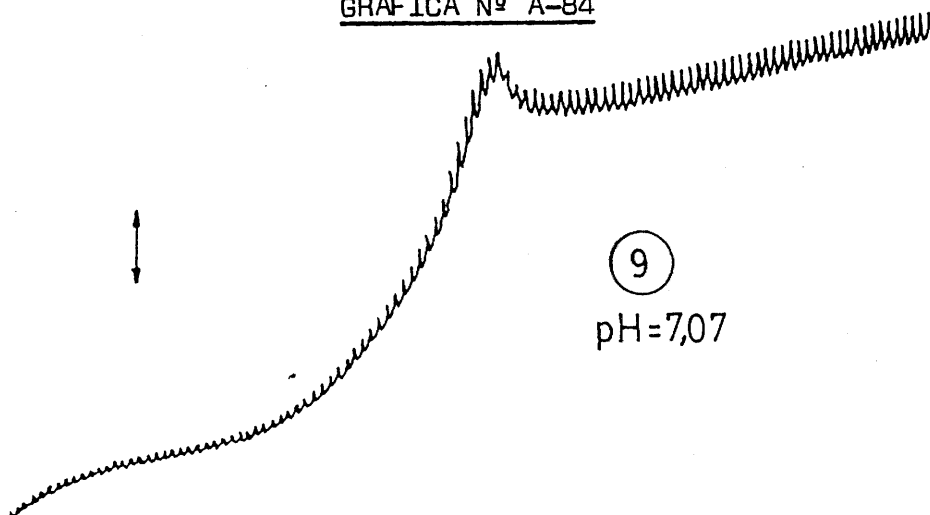
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = 0$ mV.

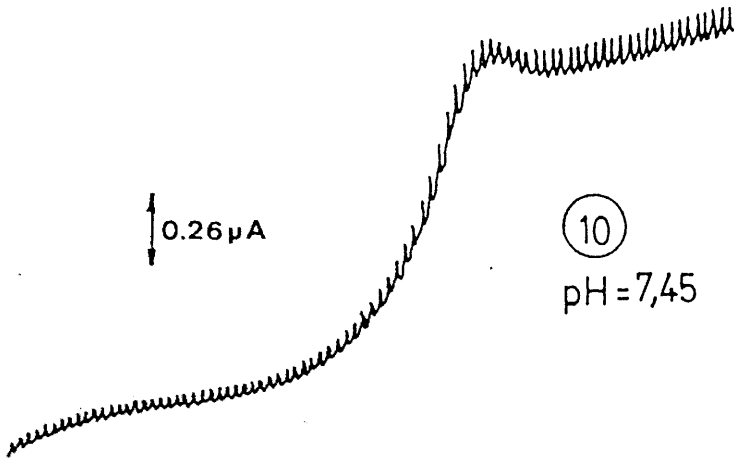


GRAFICA N° A-84



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL pH

GRAFICA N° A-85



GRAFICA N° A-86

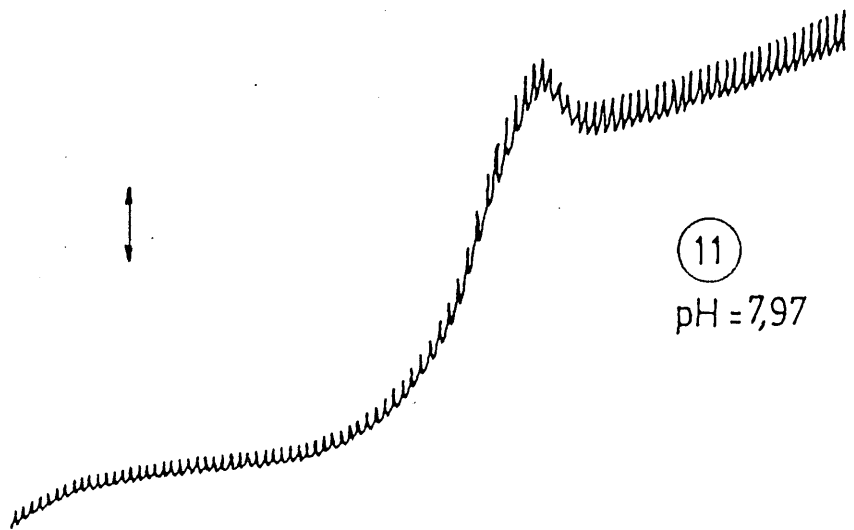
10 $\mu A/25$ cm.

50 mV/cm.

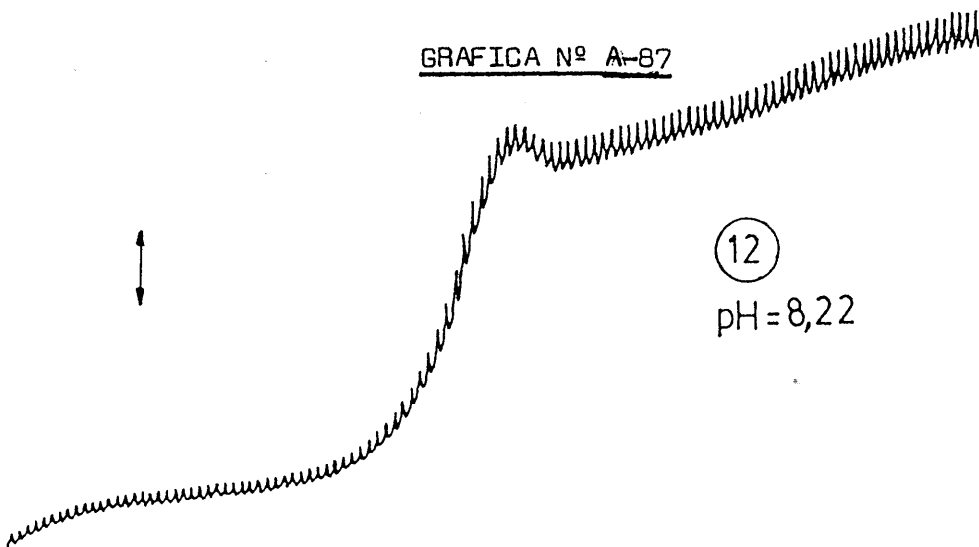
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = 0$ mV.

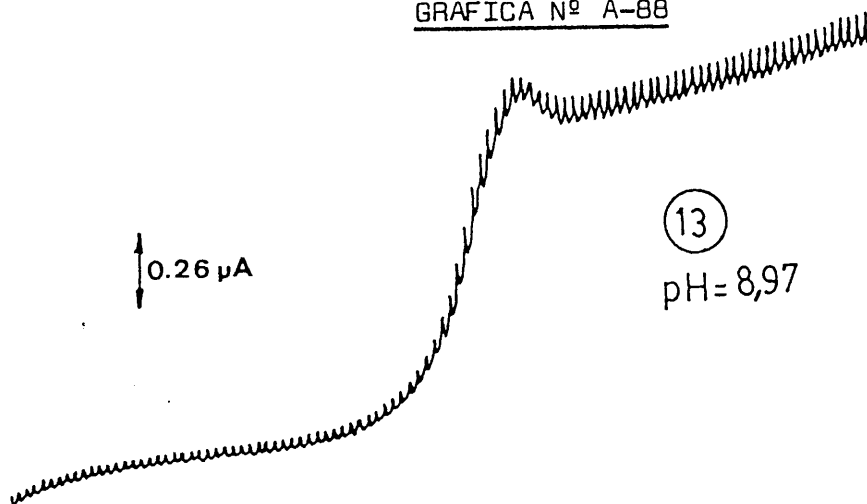


GRAFICA N° A-87

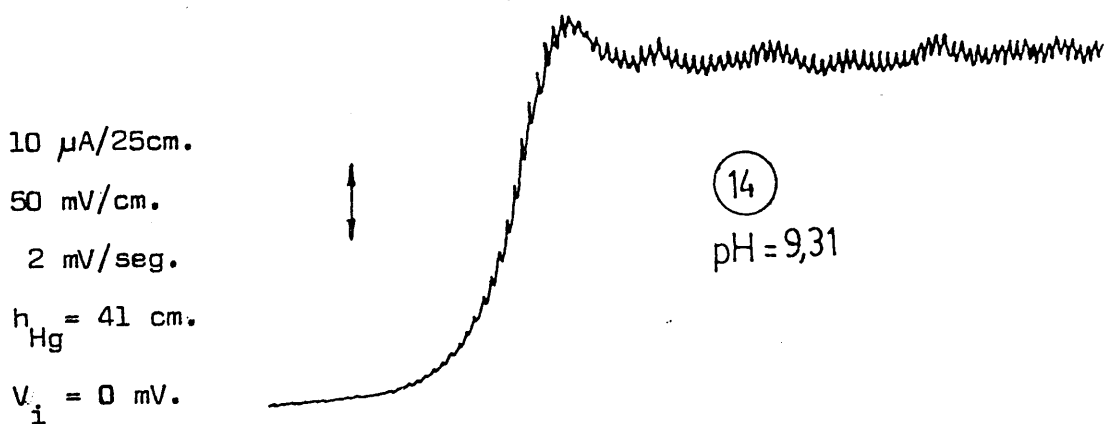


DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL pH

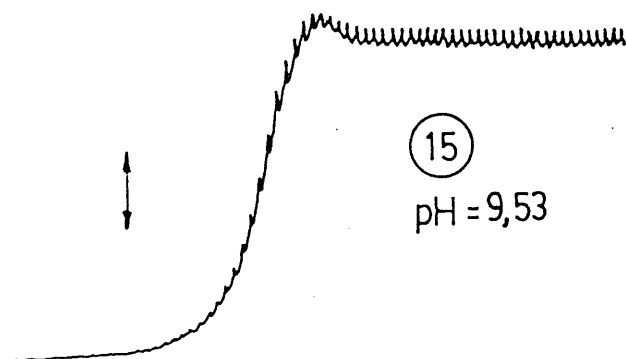
GRAFICA N° A-88



GRAFICA N° A-89



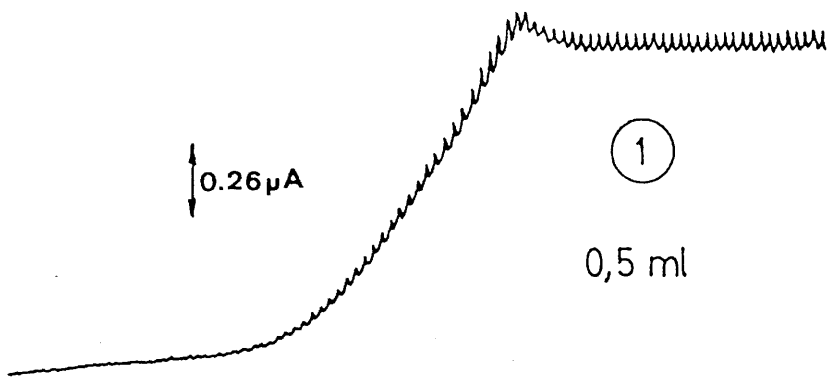
GRAFICA N° A-90



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA

CANTIDAD DE TAMPON

GRAFICA N° A-91



GRAFICA N° A-92

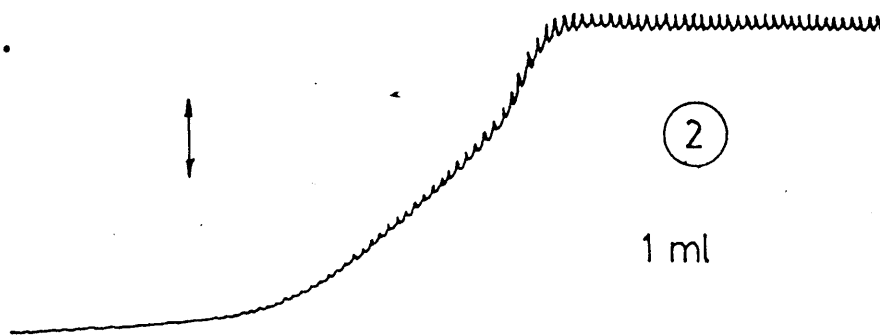
10 μ A/25 cm.

50 mV/cm.

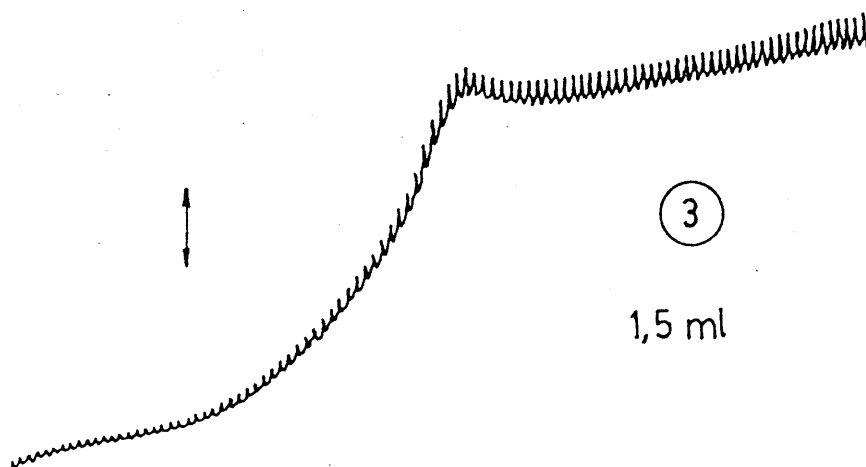
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_1 = 0$ mV.

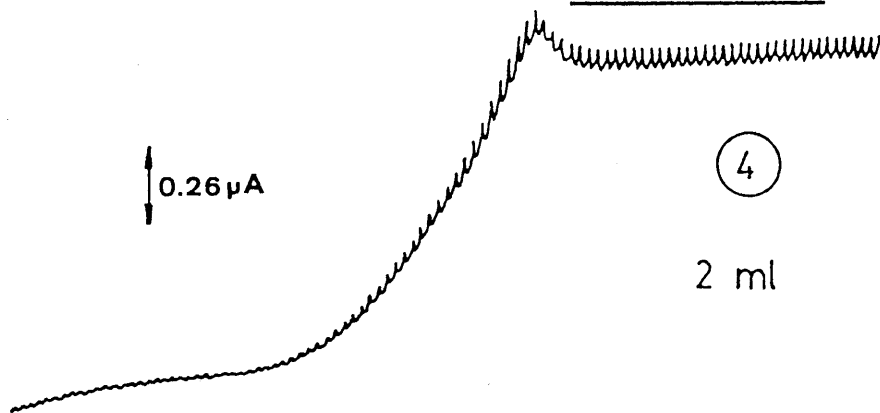


GRAFICA N° A-93



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TAMPON

GRAFICA N° A-94



GRAFICA N° A-95

$10 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

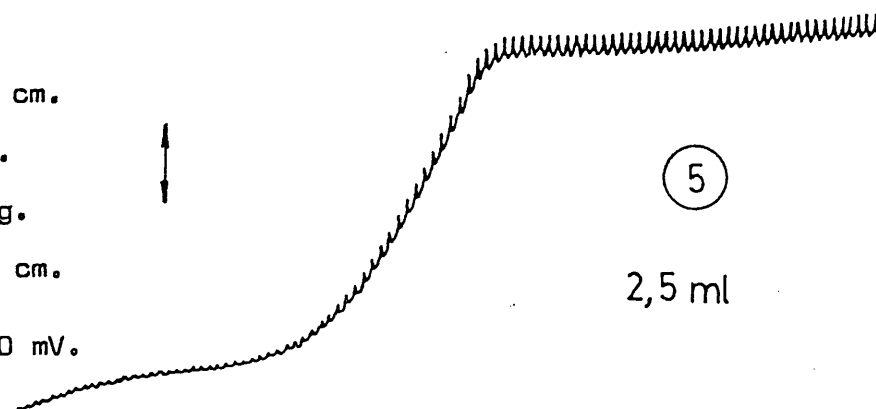
$50 \text{ mV}/\text{cm.}$

$2 \text{ mV}/\text{seg.}$

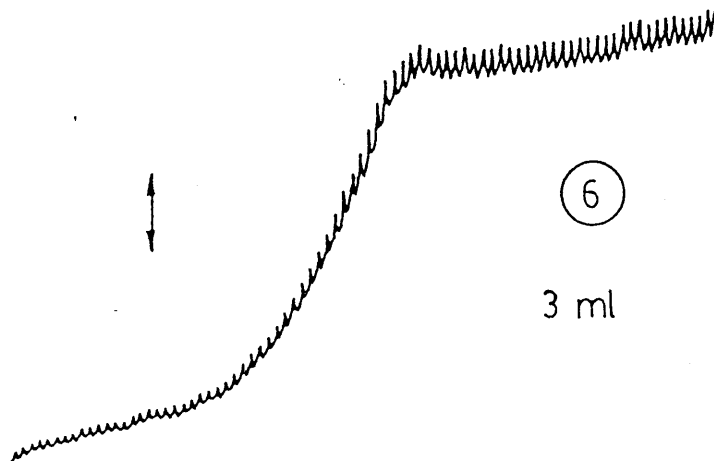
$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

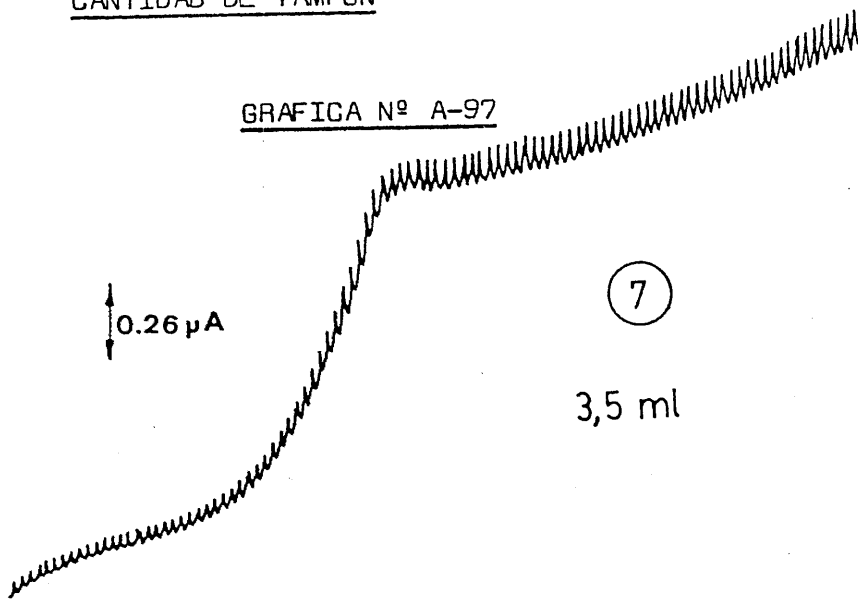


GRAFICA N° A-96



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO(II) : INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TAMPON

GRAFICA N° A-97



GRAFICA N° A-98

$10 \mu A/25 \text{ cm.}$

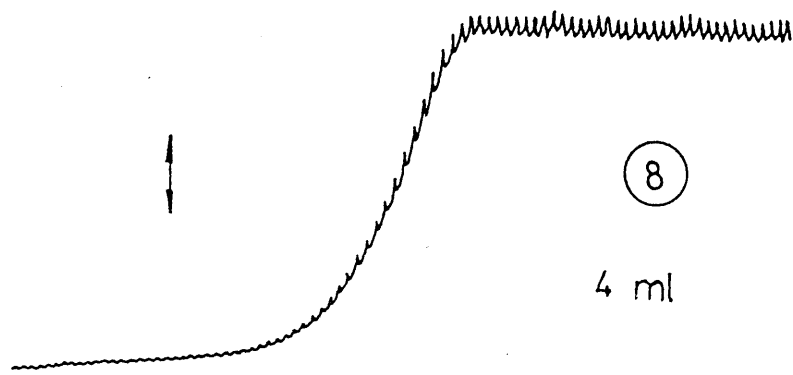
50 mV/cm.

2 mV/seg.

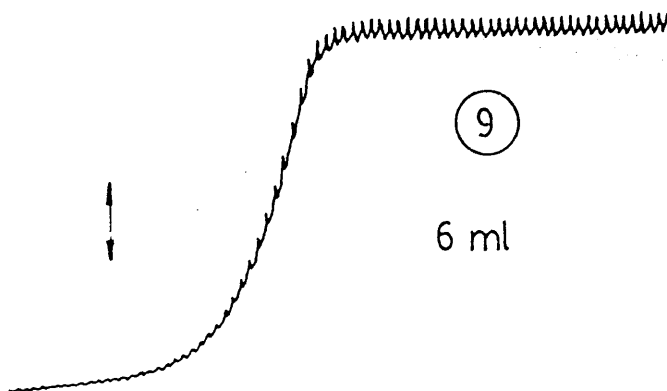
$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

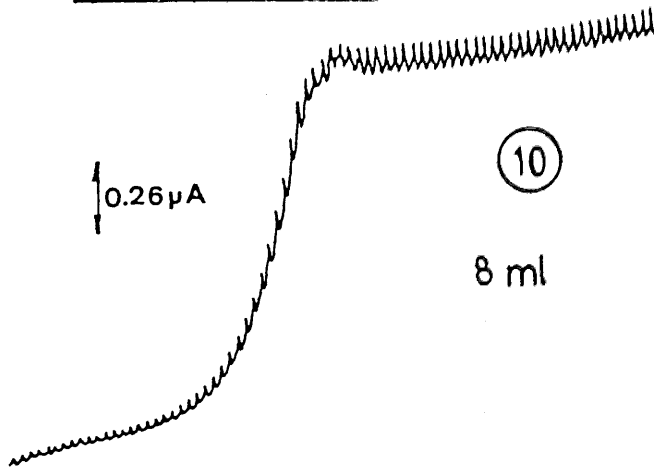
$\text{pH} = 7,01$



GRAFICA N° A-99



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TAMPON



10

8 ml

GRAFICA Nº A-100

10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

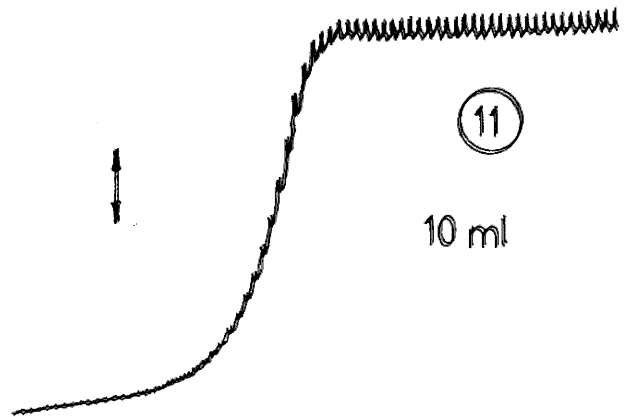
50 $\text{mV}/\text{cm.}$

2 $\text{mV}/\text{seg.}$

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$



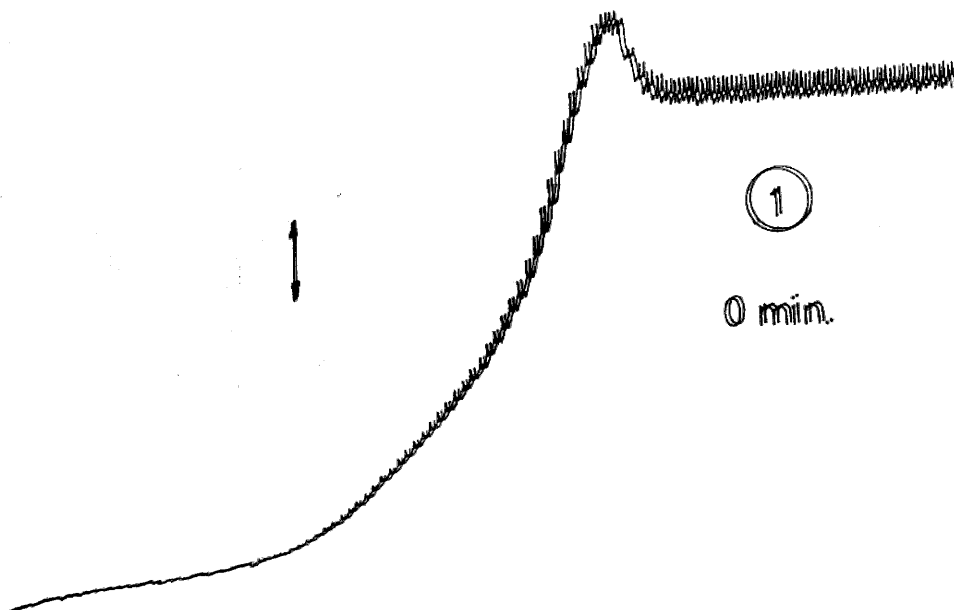
11

10 ml

GRAFICA Nº A-101

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): TIEMPO DE FORMACION

GRAFICA Nº A-102



1

0 min.

10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

50 $\text{mV}/\text{cm.}$

2 $\text{mV}/\text{seg.}$

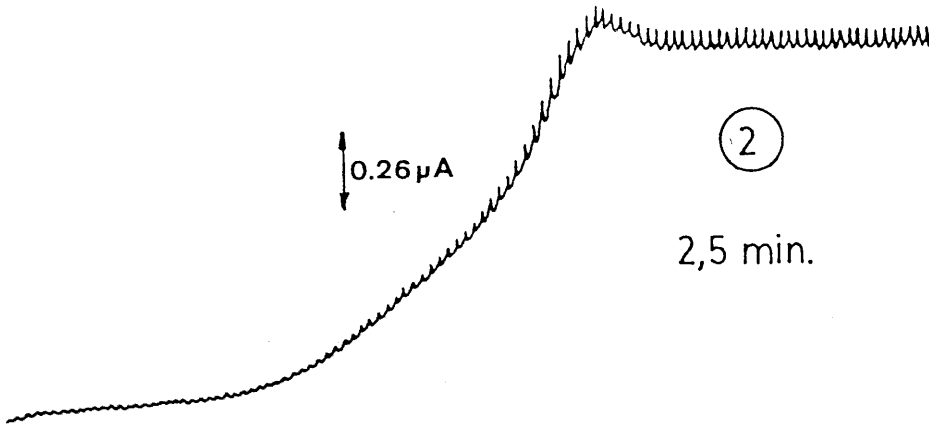
$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): TIEMPO DE FORMACION

GRAFICA N° A-103



$10 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

$50 \text{ mV}/\text{cm.}$

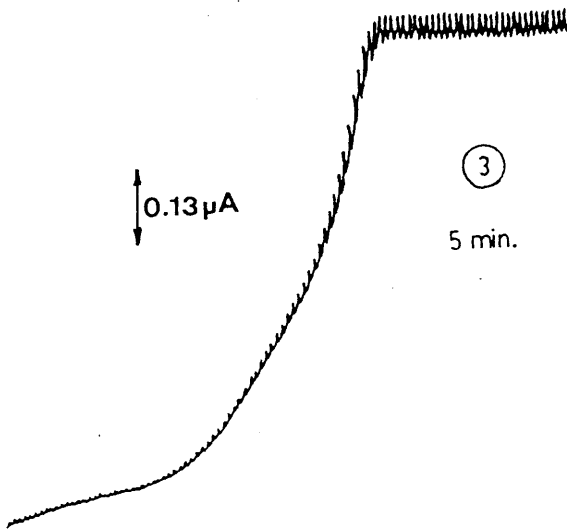
$2 \text{ mV}/\text{seg.}$

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

GRAFICA N° A-104



$5 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

$80 \text{ mV}/\text{cm.}$

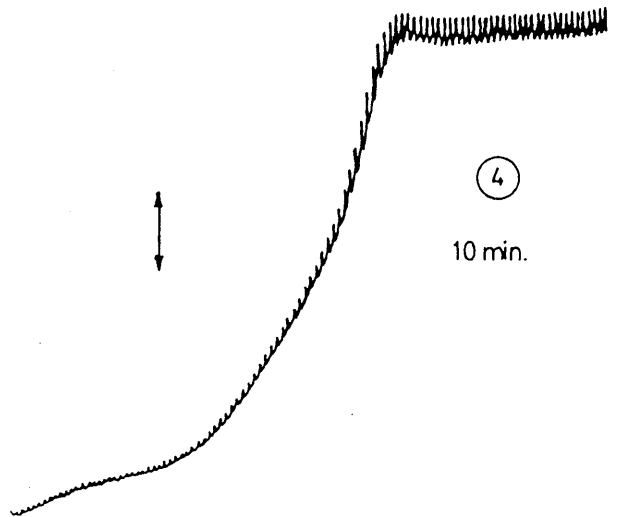
$2 \text{ mV}/\text{seg.}$

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

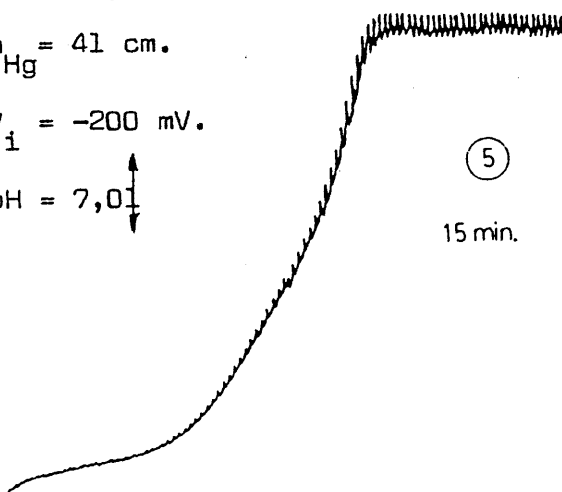
$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

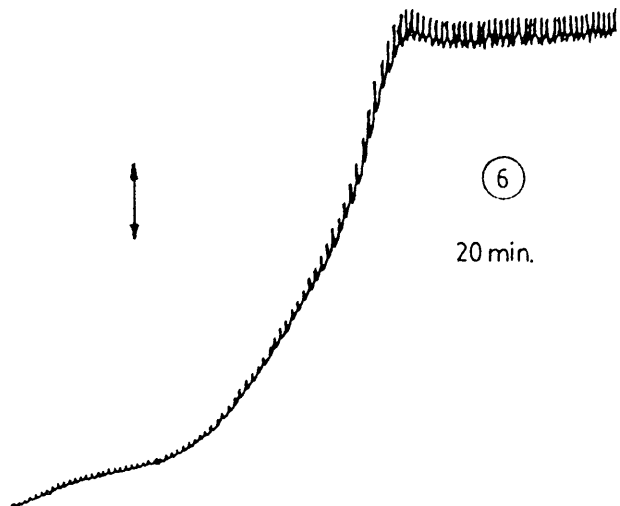
GRAFICA N° A-105



GRAFICA N° A-106

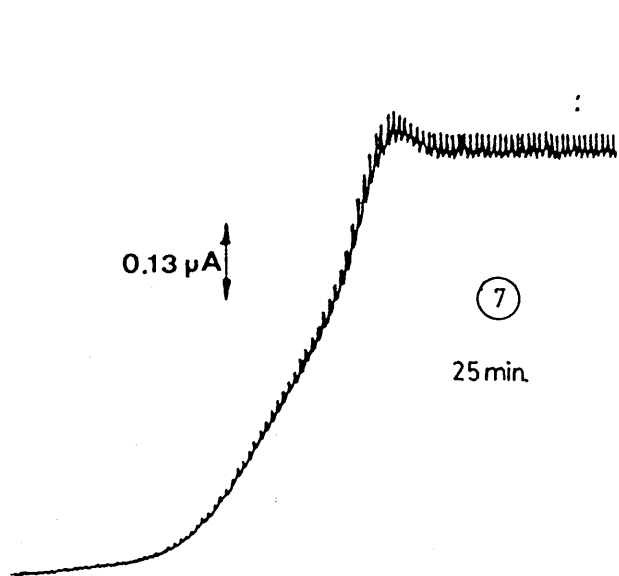


GRAFICA N° A-107



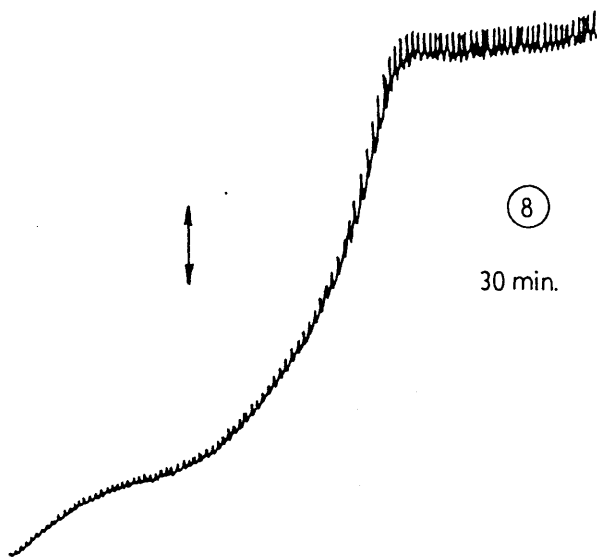
DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II); TIEMPO DE FORMACION

GRAFICA N° A-108



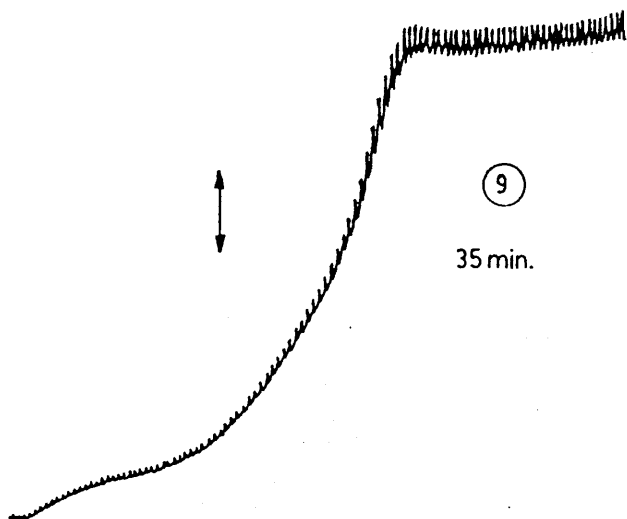
$5 \mu A/25 \text{ cm.}$
 2 mV/seg.
 $V_i = -200 \text{ mV.}$

GRAFICA A-109

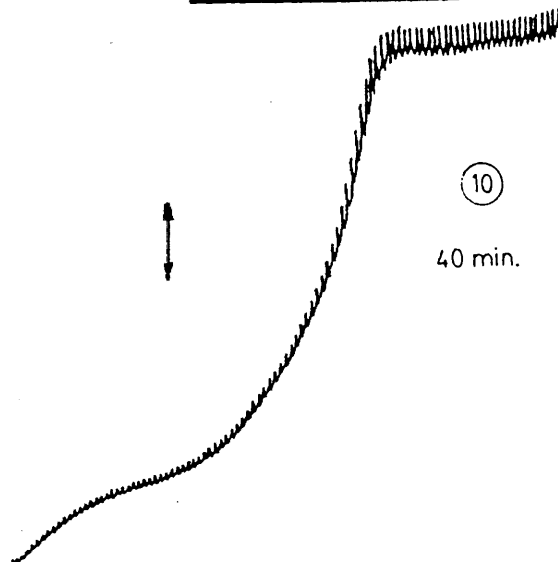


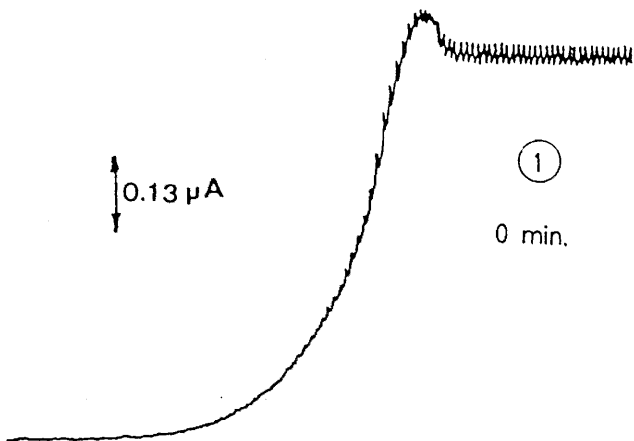
50 mV/cm.
 $h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$
 $\text{pH} = 7,01$

GRAFICA N° A-110



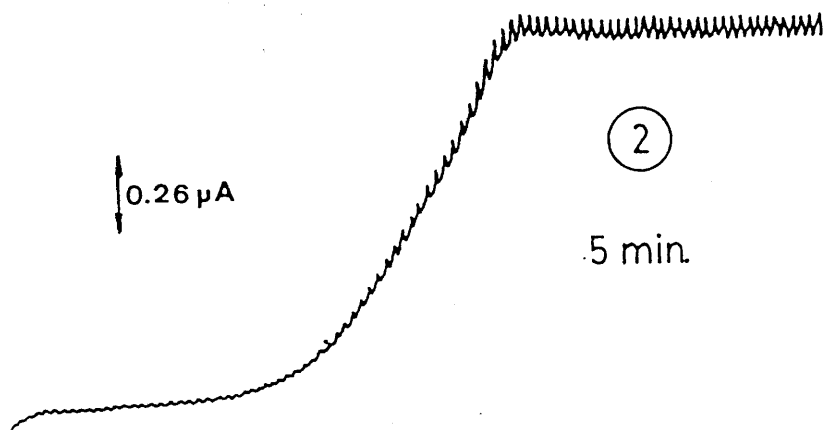
GRAFICA N° A-111





GRAFICA Nº A-112

GRAFICA Nº A-113



10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

50 $\text{mV}/\text{cm.}$

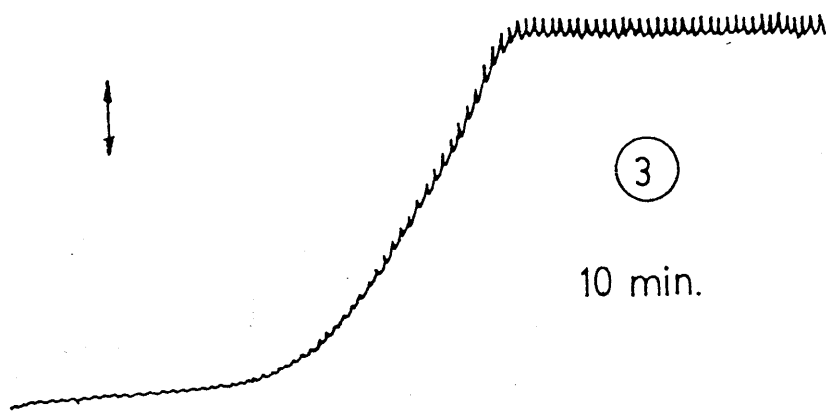
2 $\text{mV}/\text{seg.}$

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

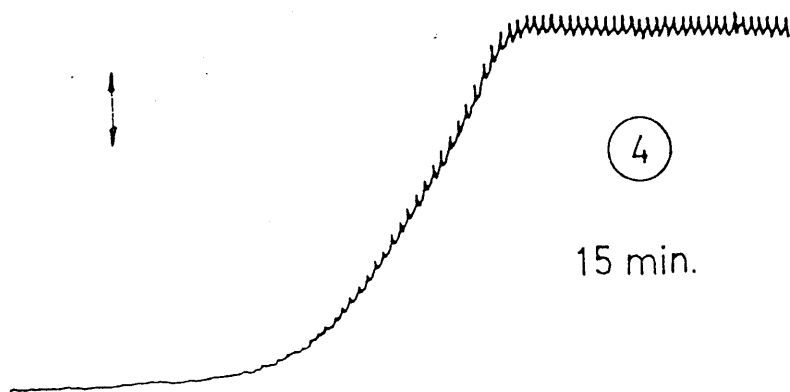
$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

GRAFICA Nº A-114

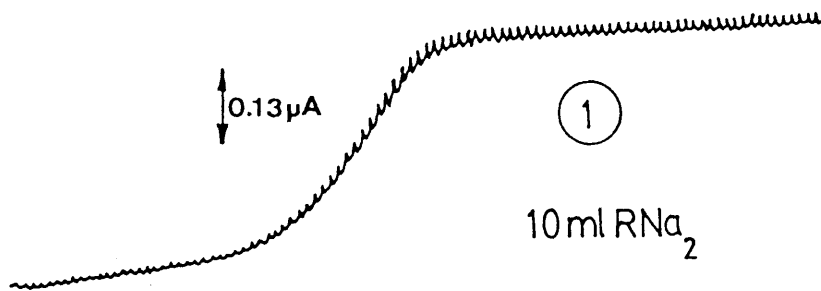


GRAFICA Nº A-115



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL EXCESO DE REACTIVO

GRAFICA N° A-116



GRAFICA N° A-117

5 μ A/ 25 cm.

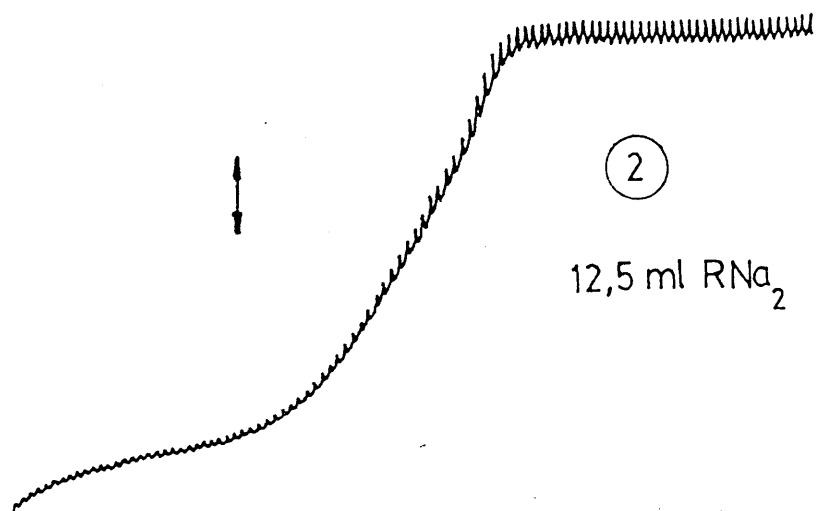
50 mV/cm.

2 mV/ seg.

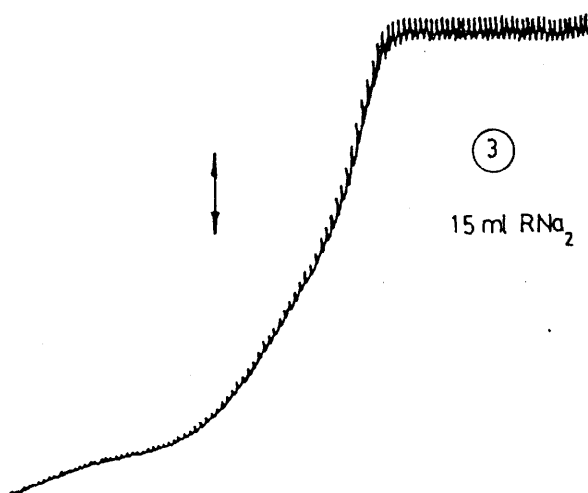
$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

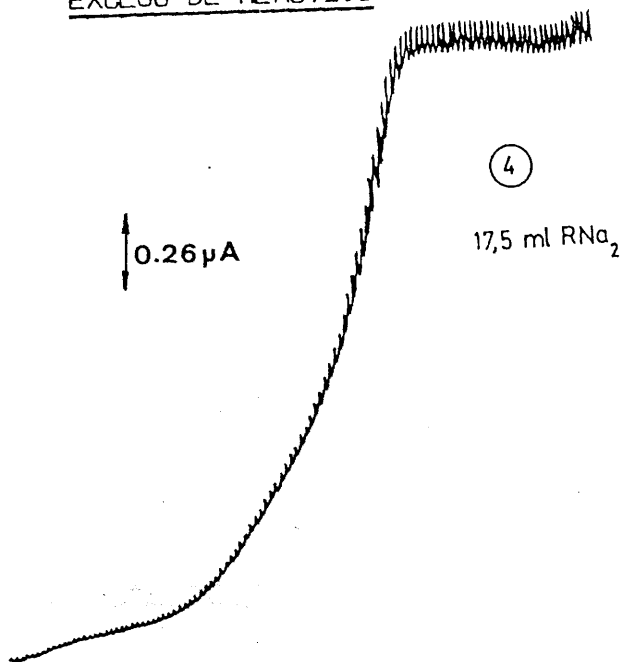


GRAFICA N° A-118



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL

EXCESO DE REACTIVO



17,5 ml RNa_2

GRAFICA Nº A-119

10 $\mu A/25$ cm.

50 mV/cm.

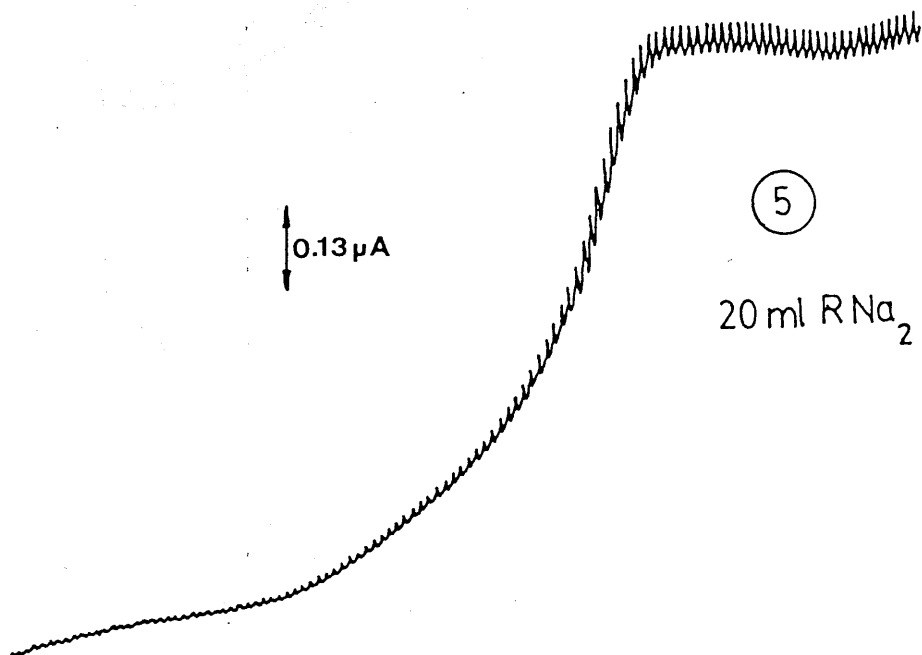
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

GRAFICA Nº A-120



20 ml RNa_2

5 $\mu A/25$ cm.

50 mV/cm.

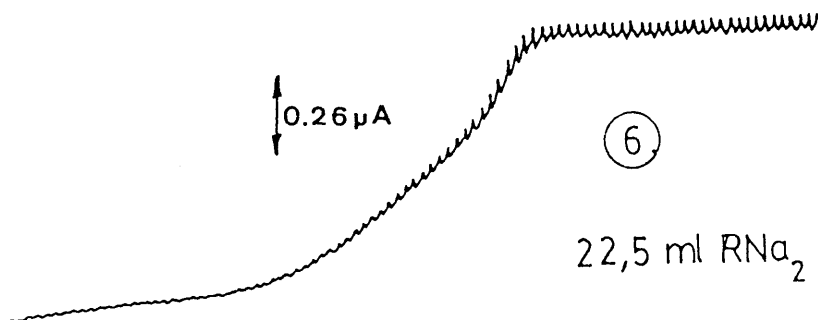
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

GRAFICA Nº A-121



22,5 ml RNa_2

10 $\mu A/25$ cm.

50 mV/cm.

2 mV/seg.

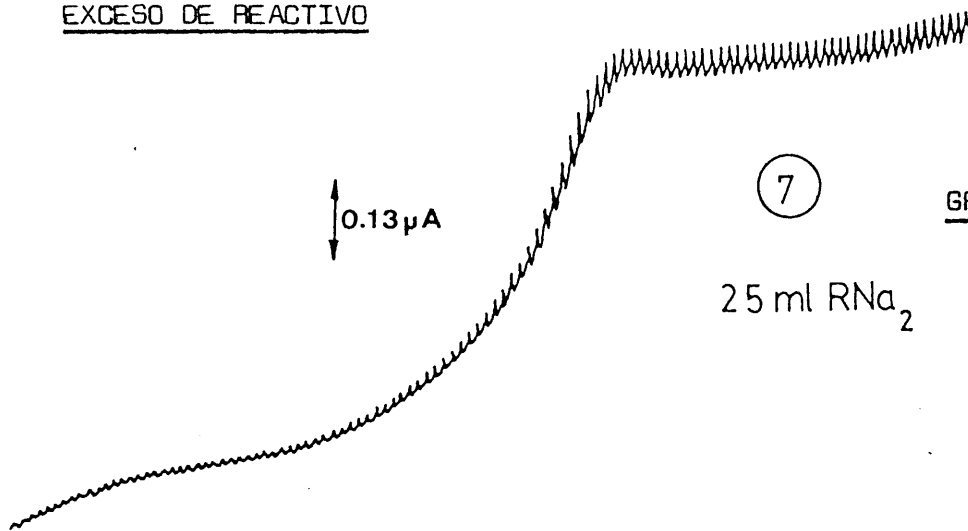
$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DEL

EXCESO DE REACTIVO



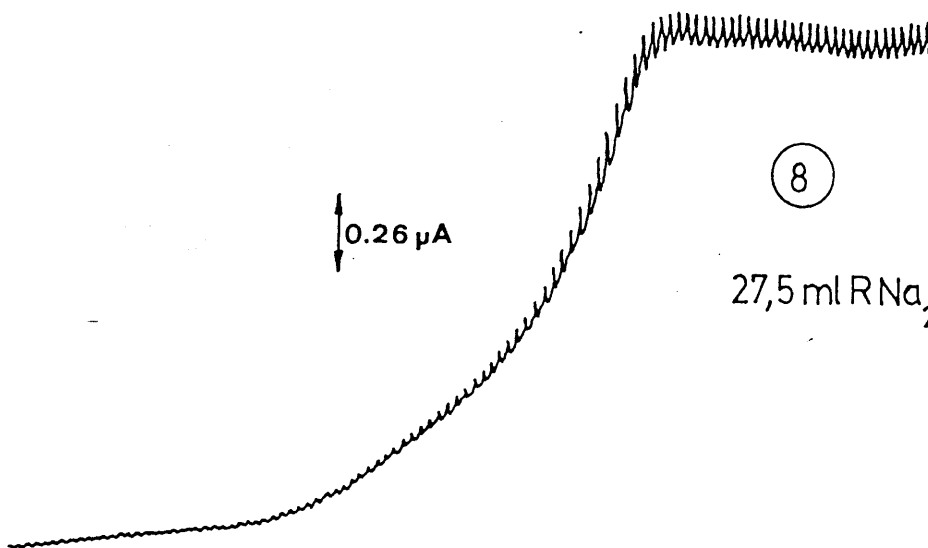
7

GRAFICA N° A-122

25 ml RNa₂

5 μA/25 cm.

GRAFICA N° A-123



8

10 μA/25 cm.

27,5 ml RNa₂

50 mV/cm.

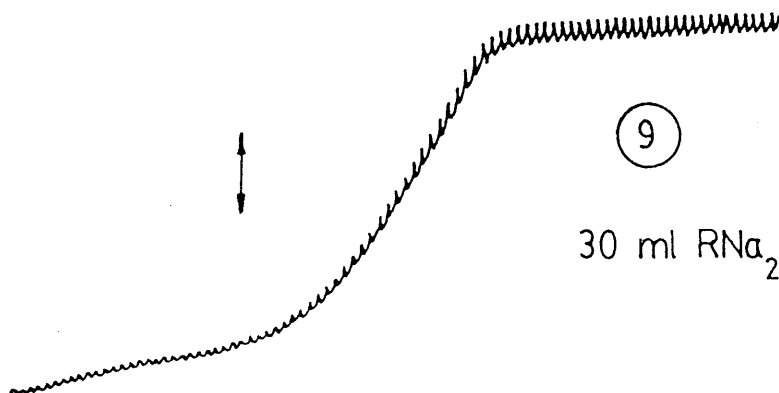
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

GRAFICA N° A-124



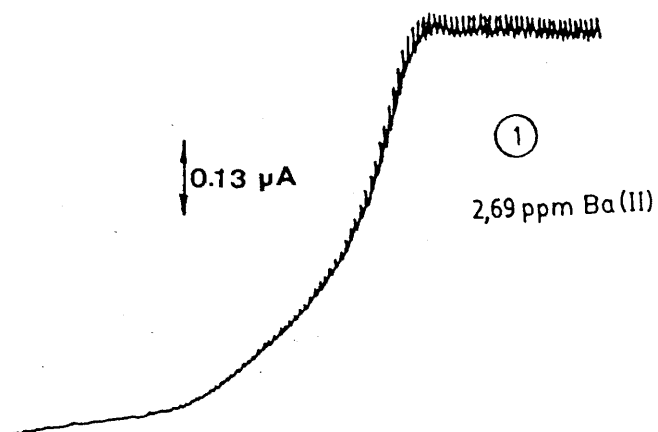
9

10 μA/25 cm.

30 ml RNa₂

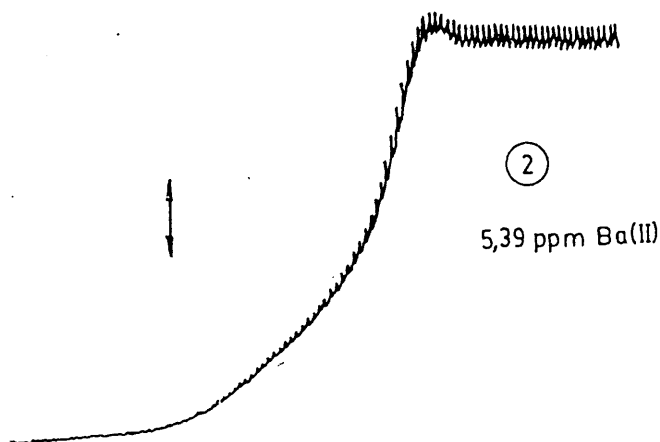
DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACION DE Ba (II)

GRAFICA N° A-125

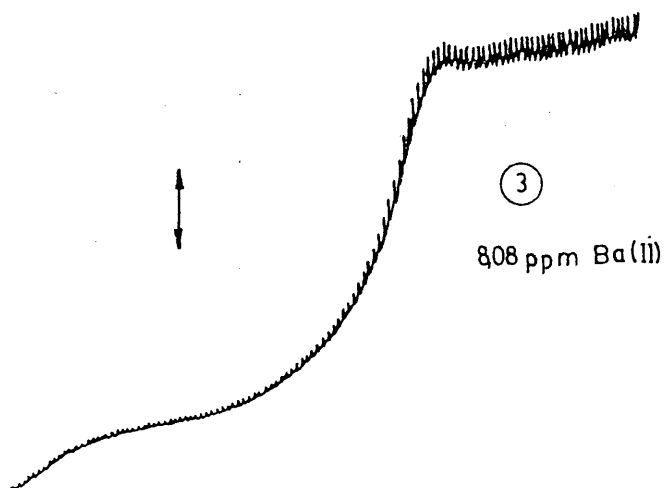


GRAFICA N° A-126

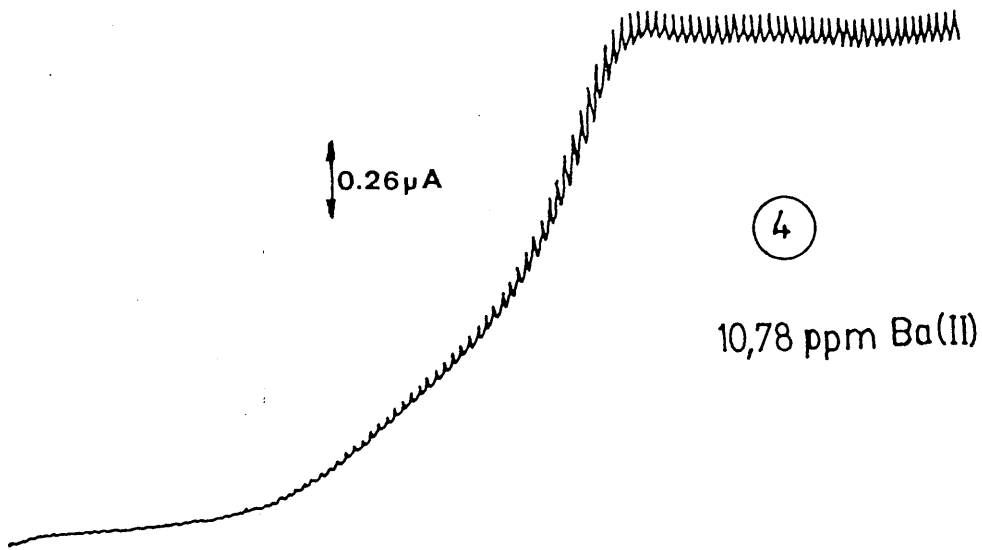
10 $\mu\text{A}/25 \text{ cm.}$
50 mV/cm.
2 mV/seg.
 $h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$
 $V_1 = -200 \text{ mV.}$
pH = 7,01



GRAFICA N° A-127



GRAFICA N° A-128



$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV

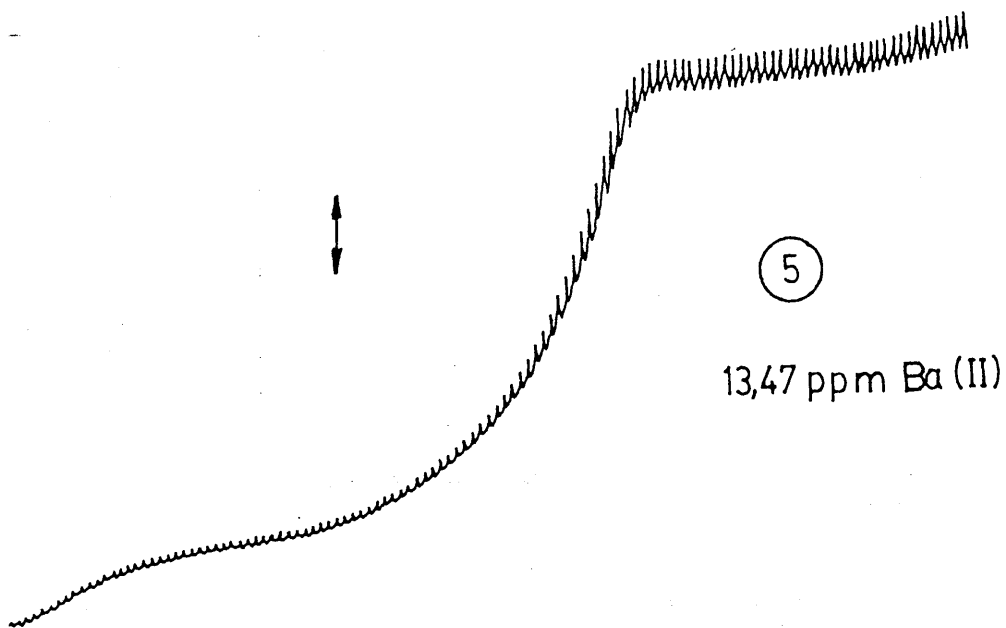
pH = 7,01

10 μ A/25 cm.

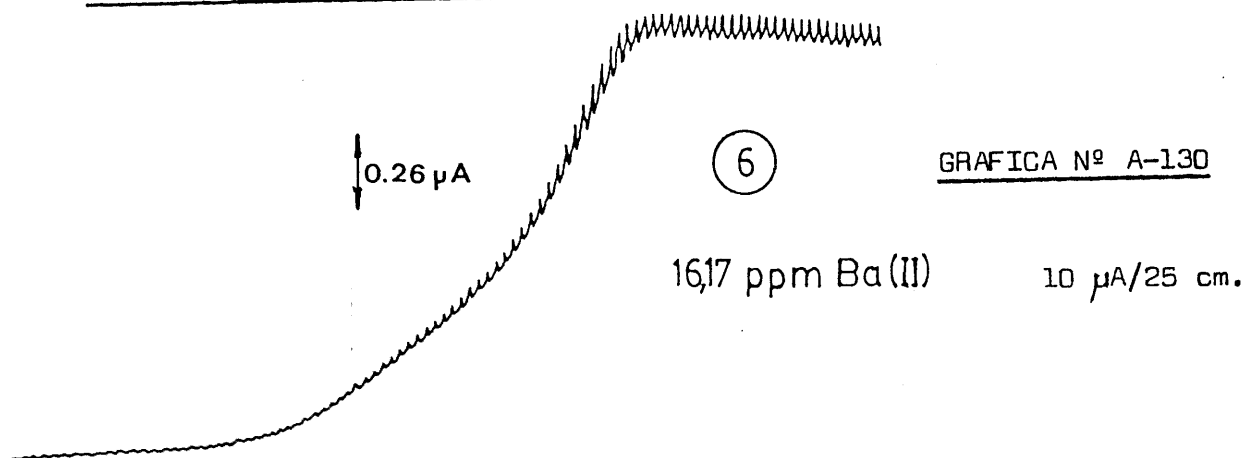
50 mV/cm.

2 mV/seg

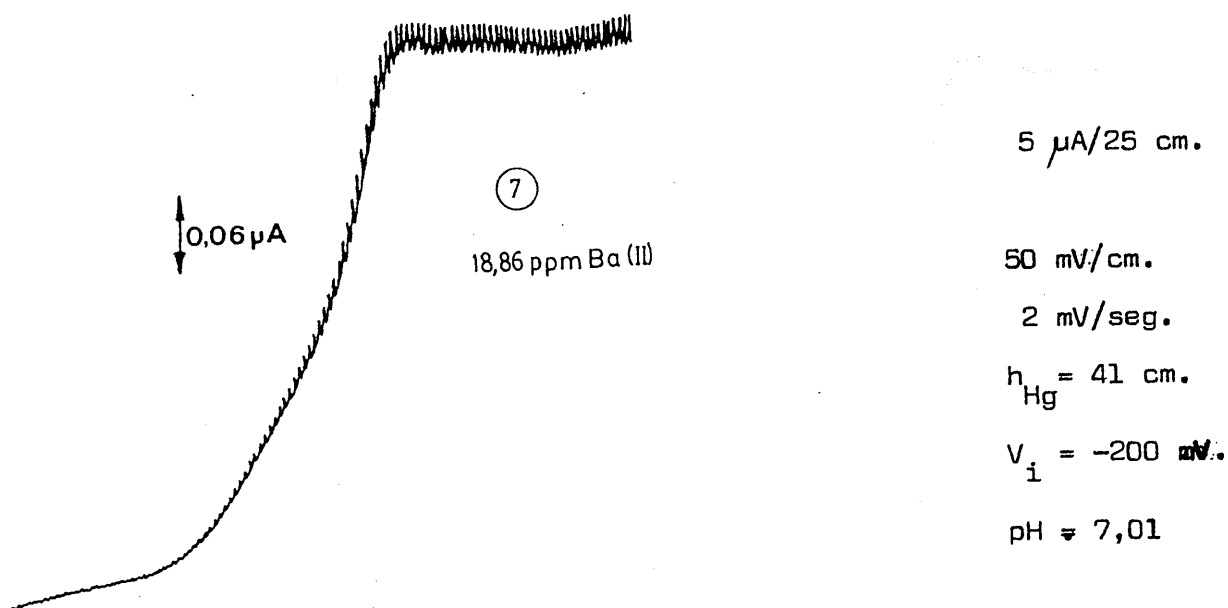
GRAFICA N° A-129



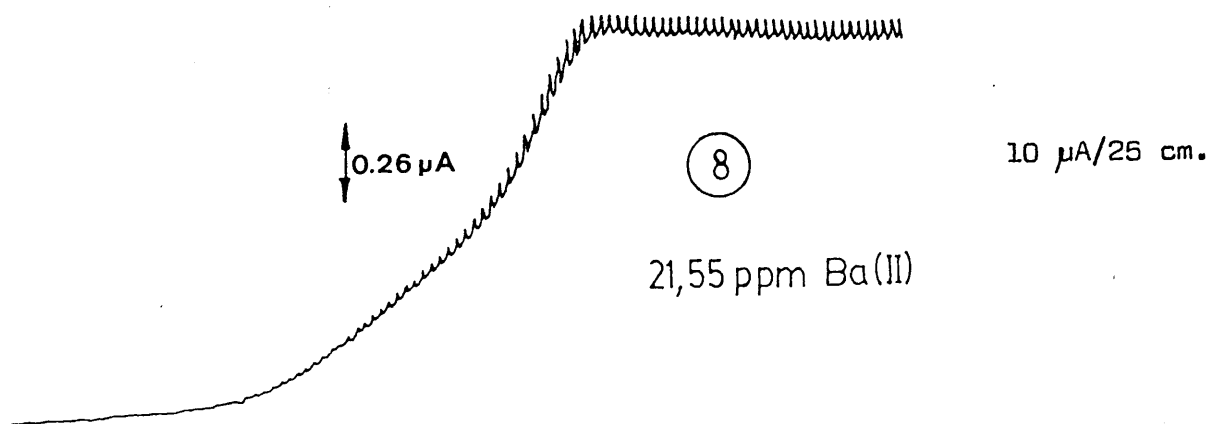
DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACION DE Ba (II)



GRAFICA N° A-131

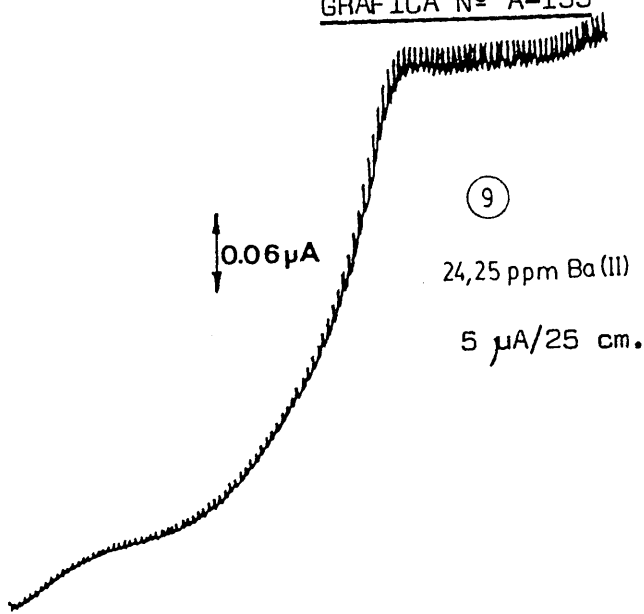


GRAFICA N° A-132



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACION DE Ba(II)

GRAFICA N° A-133

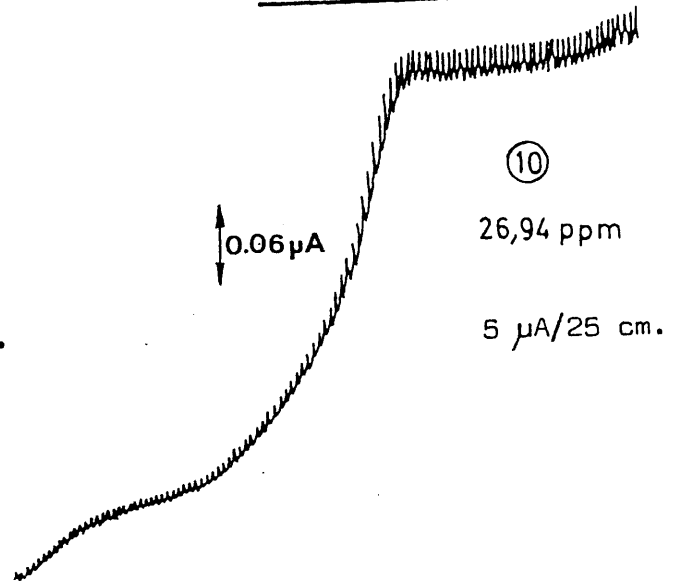


⑨

24,25 ppm Ba(II)

$5 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

GRAFICA N° A-134



⑩

26,94 ppm

$5 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

50 mV/cm.

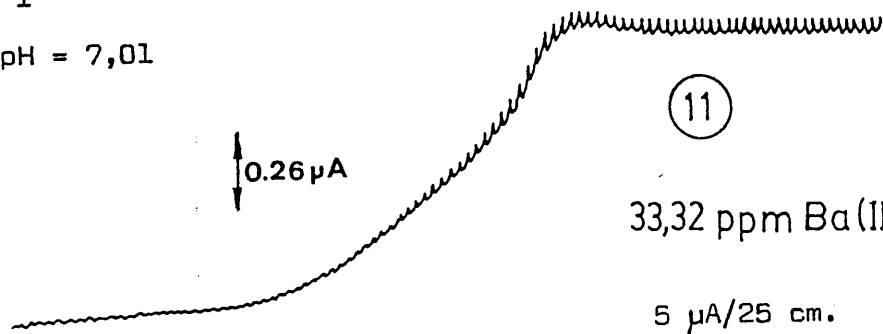
$V_i = -200 \text{ mV.}$

pH = 7,01

2 mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

GRAFICA N° A-135

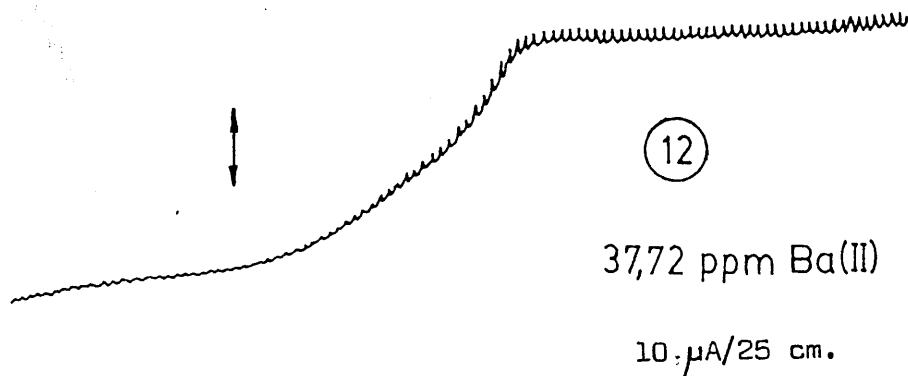


⑪

33,32 ppm Ba(II)

$5 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

GRAFICA N° A-136



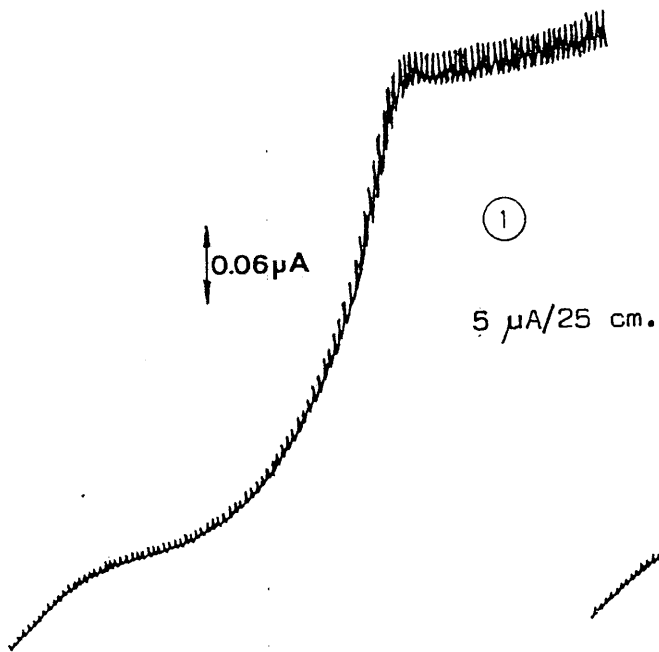
⑫

37,72 ppm Ba(II)

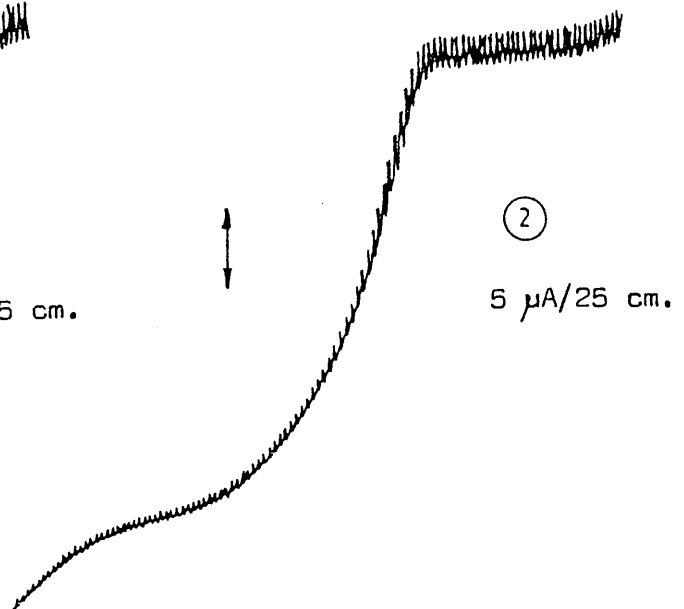
$10 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): REPRODUCIBILIDAD

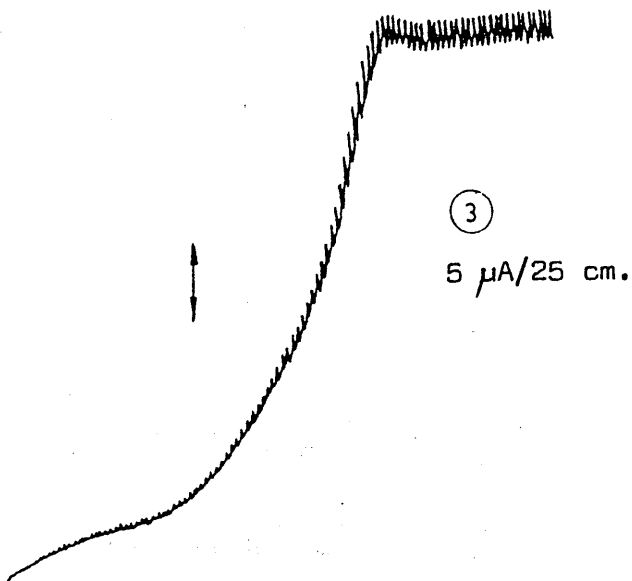
GRAFICA N° A-137



GRAFICA N° A-138



GRAFICA N° A-139



50 mV/cm.

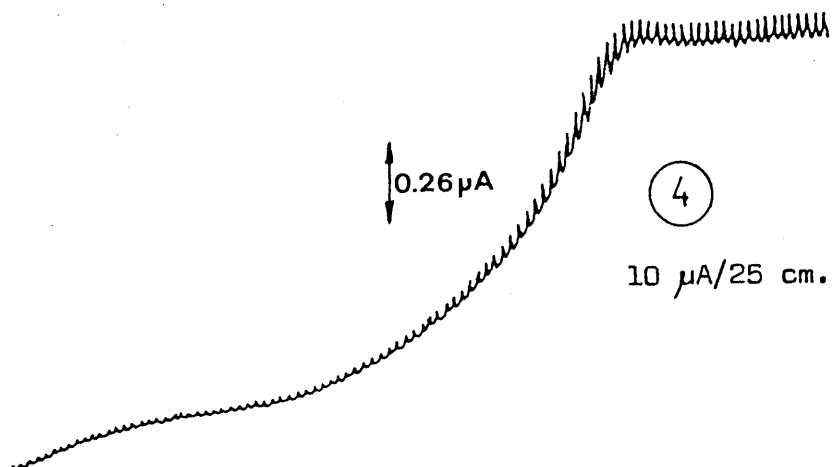
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

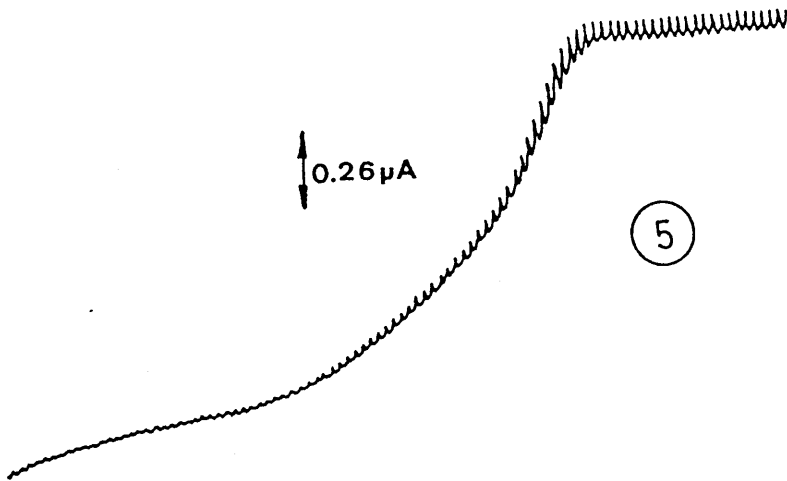
$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

GRAFICA N° A-140



GRAFICA N° A-141



GRAFICA N° A-142

$10 \mu\text{A}/25 \text{ cm.}$

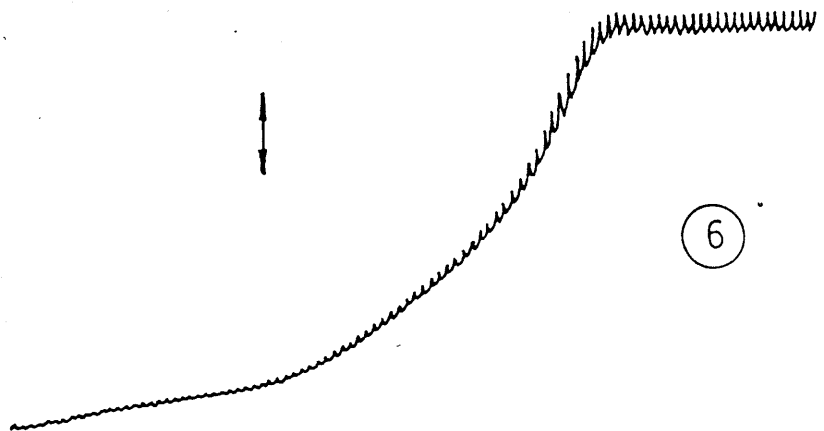
50 mV/cm.

2 mV/seg.

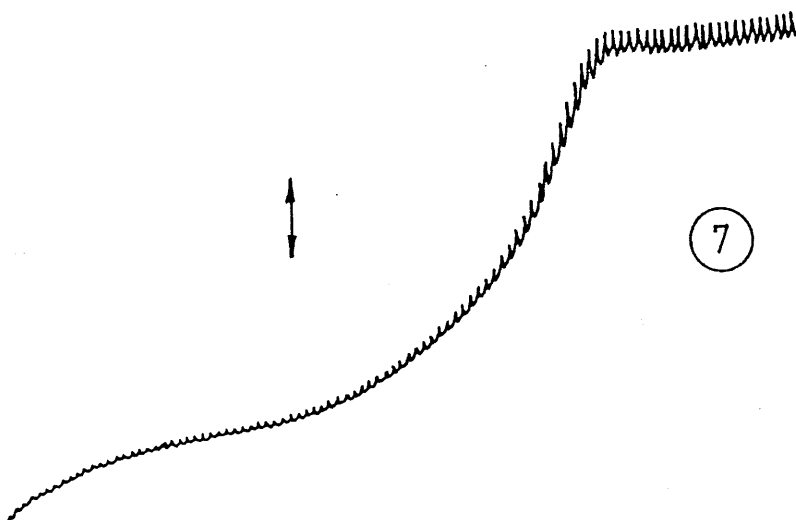
$h_{\text{Hg}} = 41 \text{ cm.}$

$V_i = -200 \text{ mV.}$

$\text{pH} = 7,01$

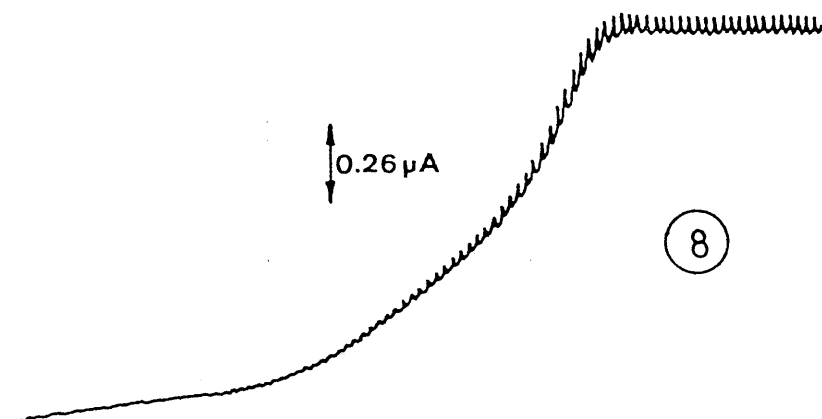


GRAFICA N° A-143



DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): REPRODUCIBILIDAD

GRAFICA N° A-144



10 μ A/25 cm.

50 mV/cm.

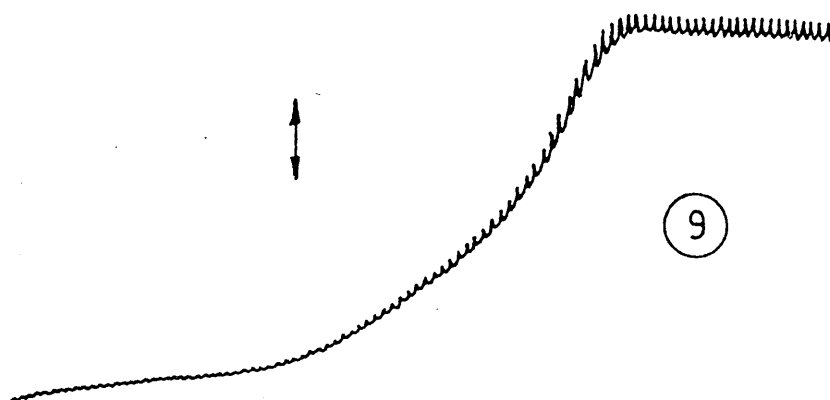
2 mV/seg.

$h_{\text{Hg}} = 41$ cm.

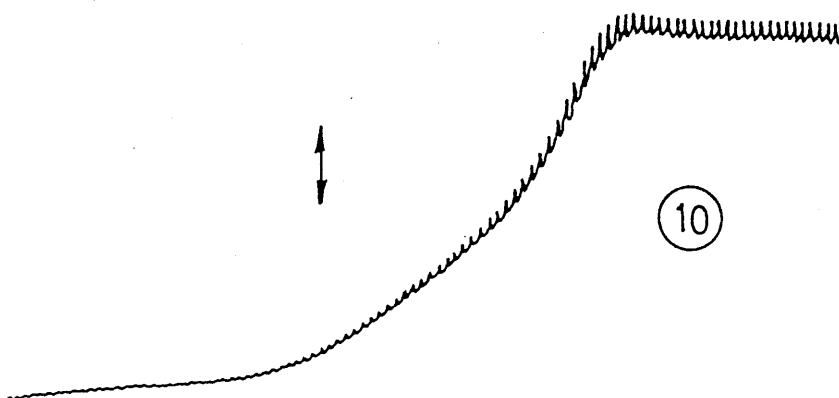
$V_i = -200$ mV.

pH = 7,01

GRAFICA N° A-145

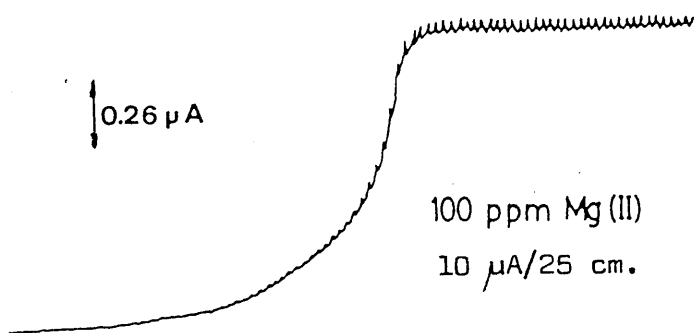


GRAFICA N° A-146

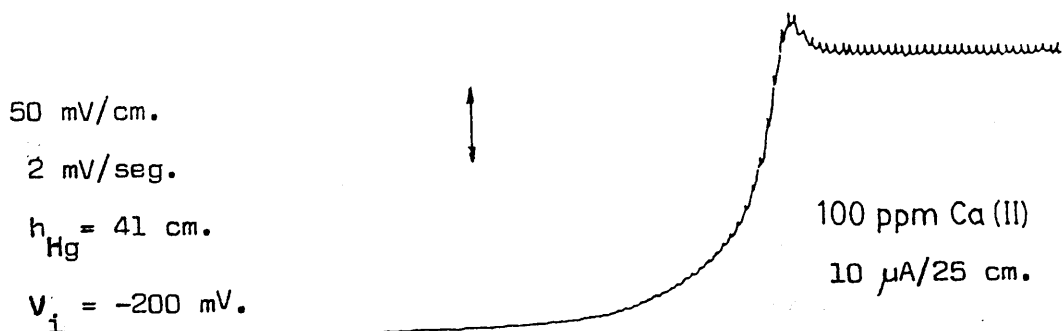


DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INTERFERENCIAS

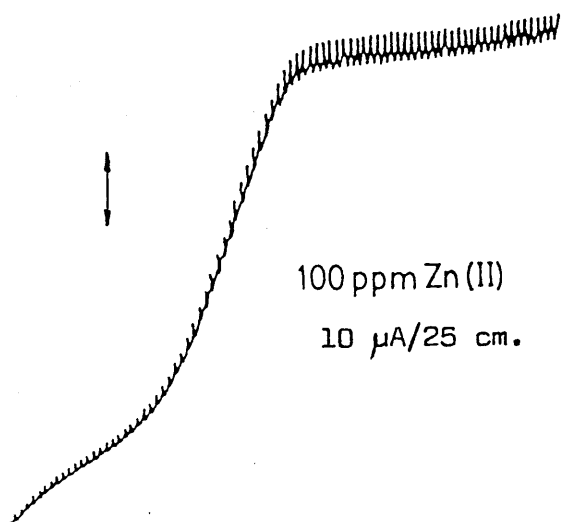
GRAFICA N° A-147



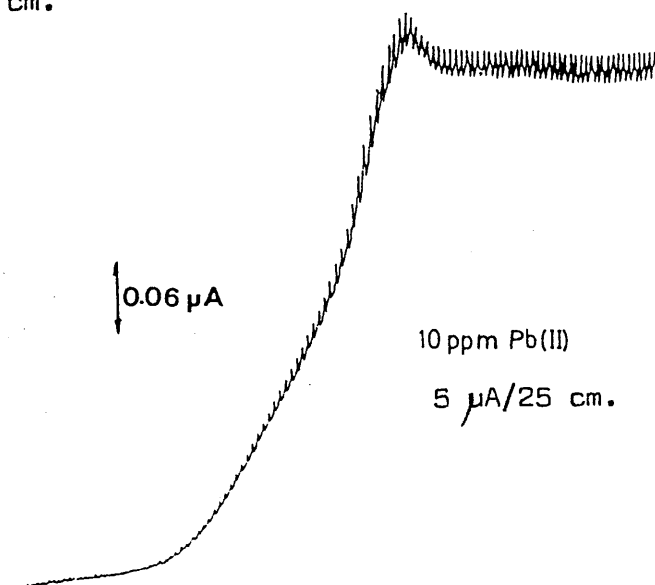
GRAFICA N° A-148



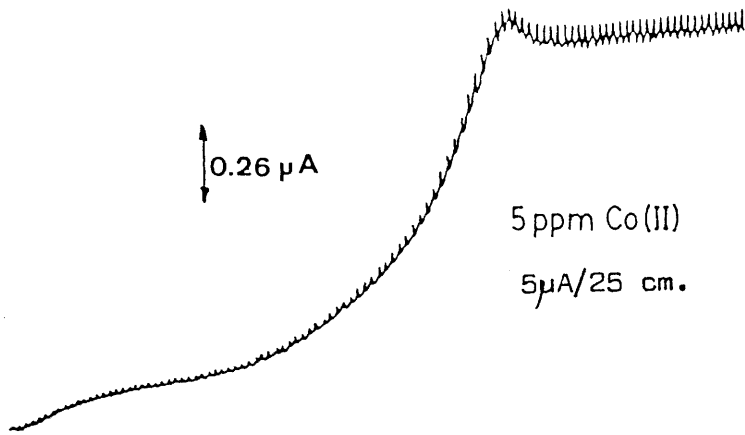
GRAFICA N° A-149



GRAFICA N° A-150



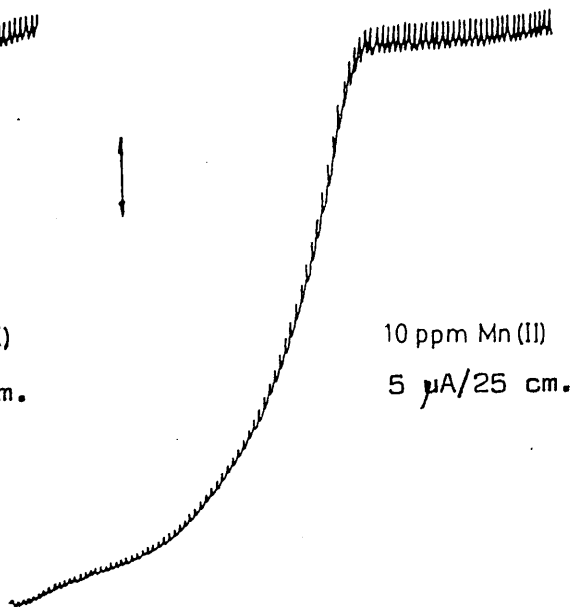
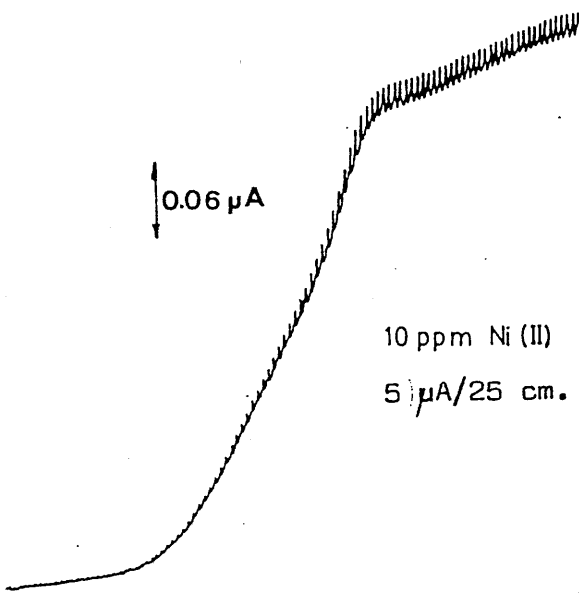
DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INTERFERENCIAS



GRAFICA N° A-151

GRAFICA N° A-152

GRAFICA N° A-153



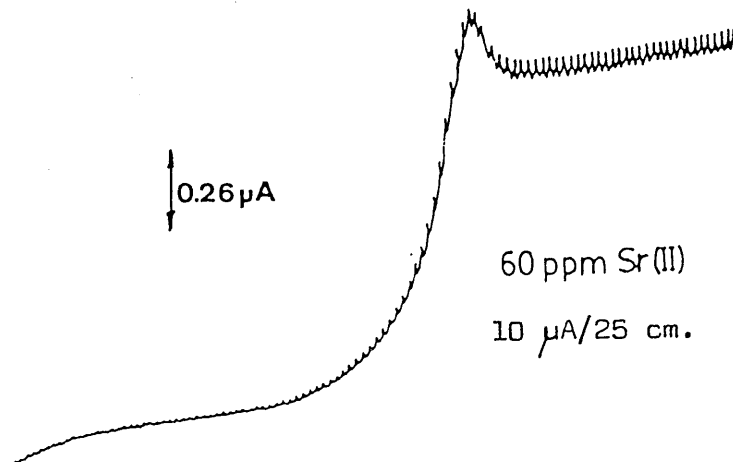
GRAFICA N° A-154

50 mV/cm.

2 mV/seg.

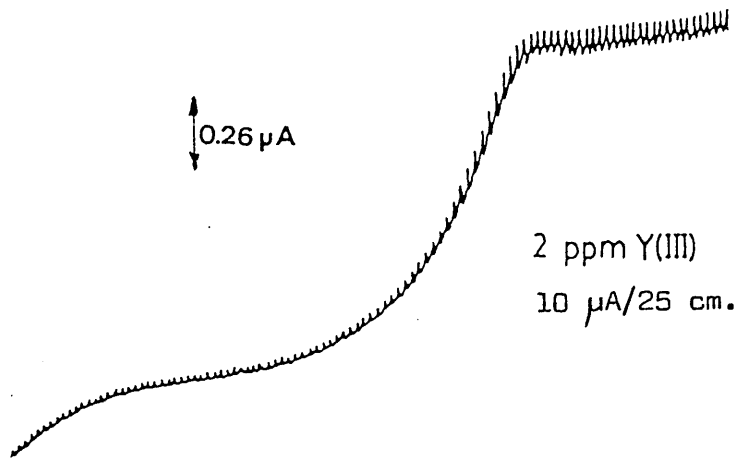
$h_{Hg} = 41$ cm.

$V_i = -200$ mV.

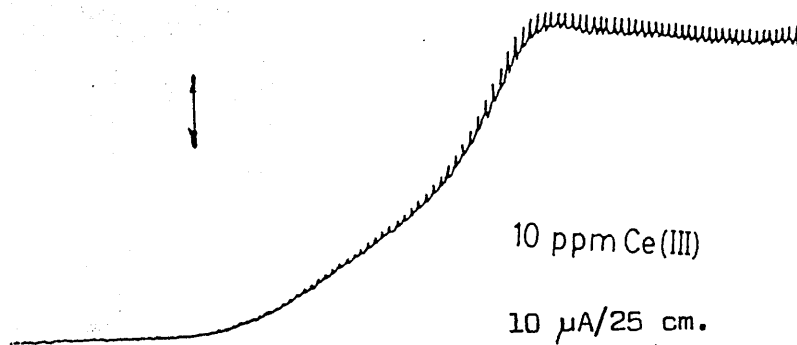


435
DETERMINACION AMPEROMETRICA DE BARIO (II): INTERFERENCIAS

GRAFICA N° A-155



GRAFICA N° A-156



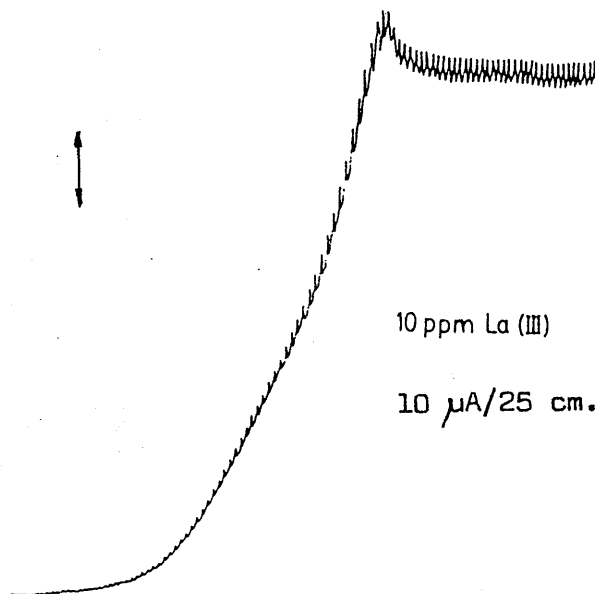
50 mV/cm.

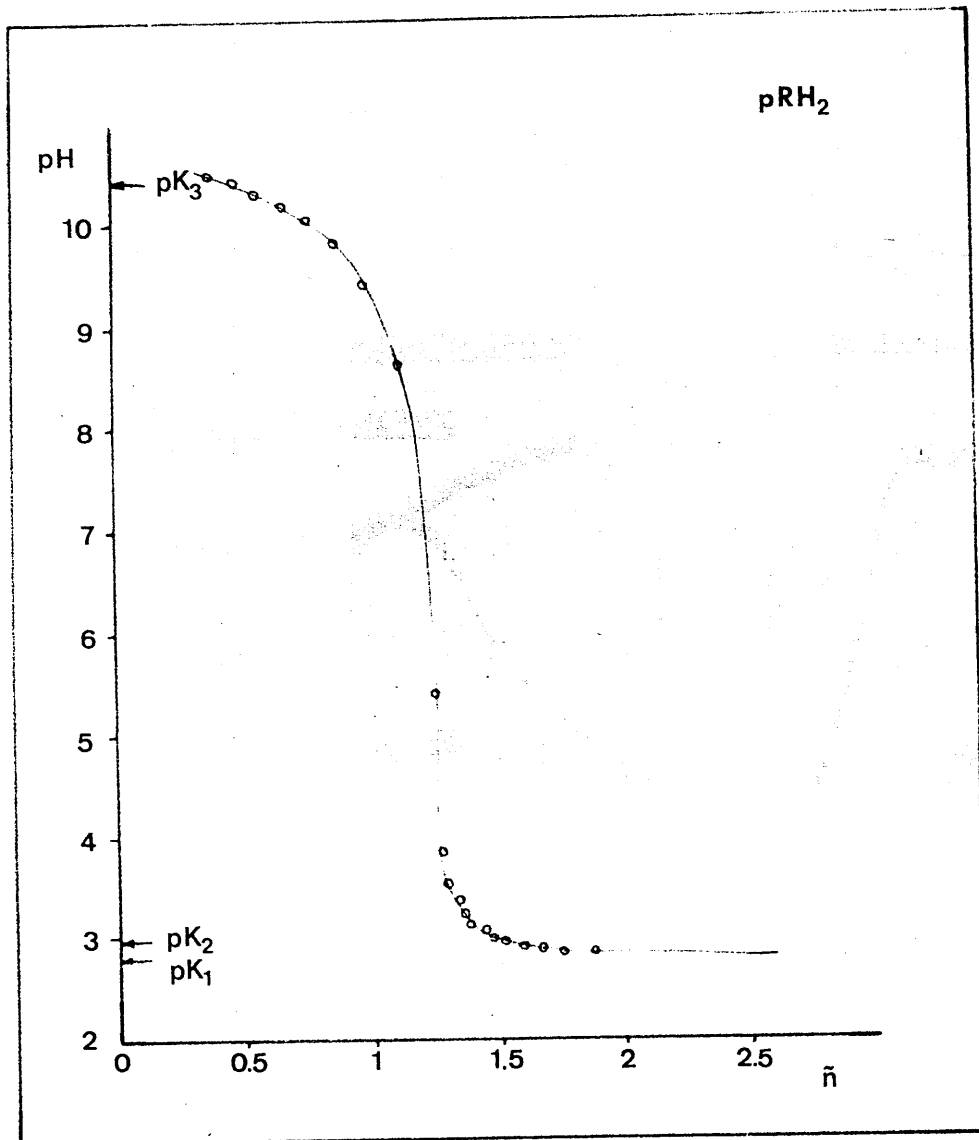
2 mV/seg.

$h_{Hg} = 41$ cm.

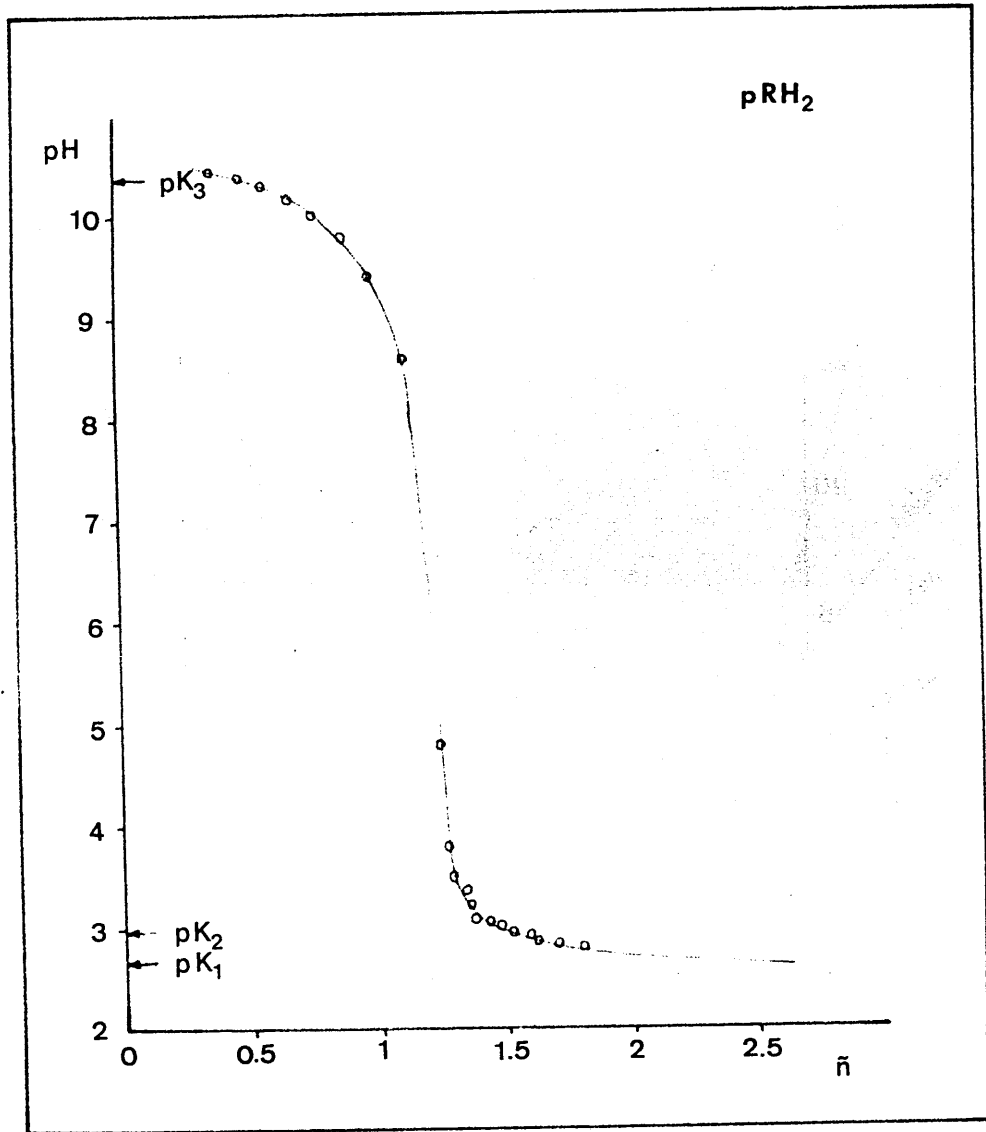
$V_i = -200$ mV.

GRAFICA N° A-157

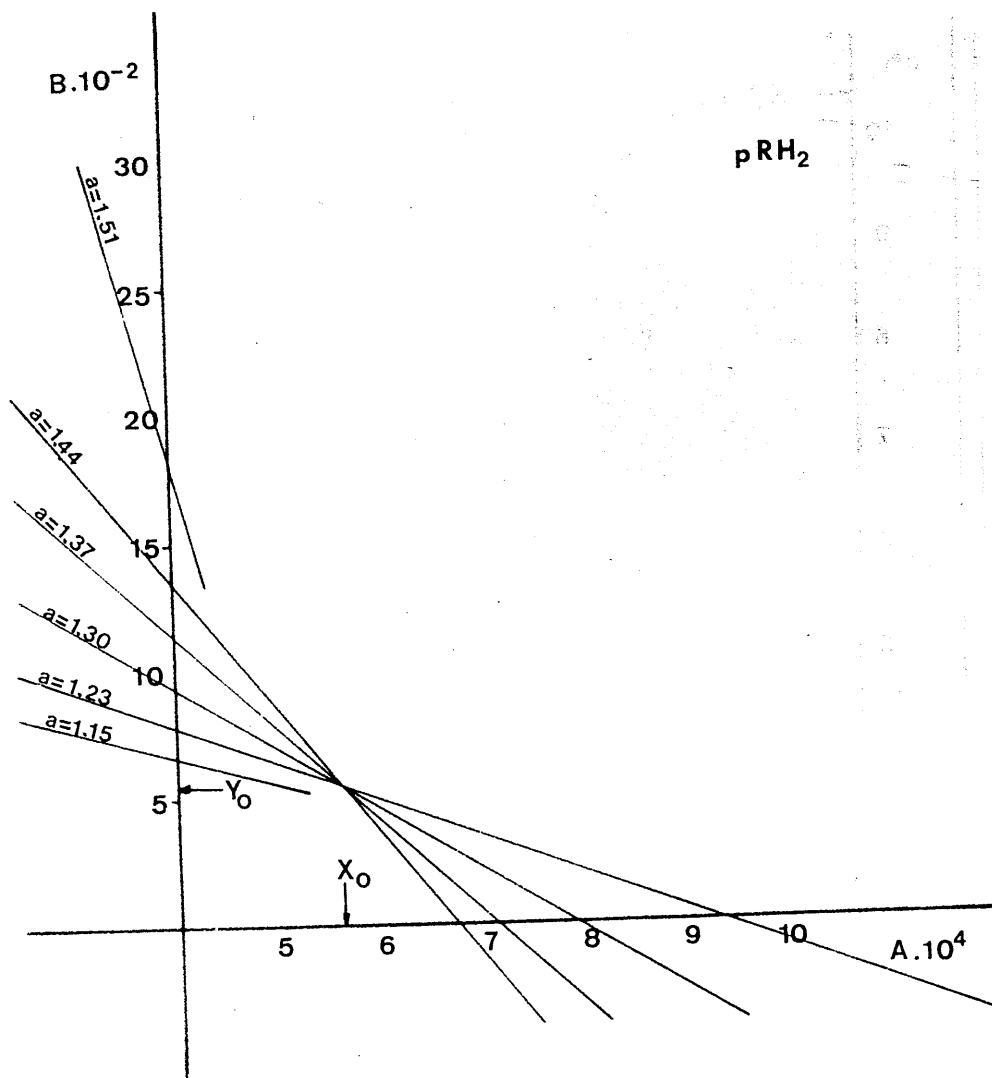


GRAFICA N° A-158

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 . (2ª Valoración)

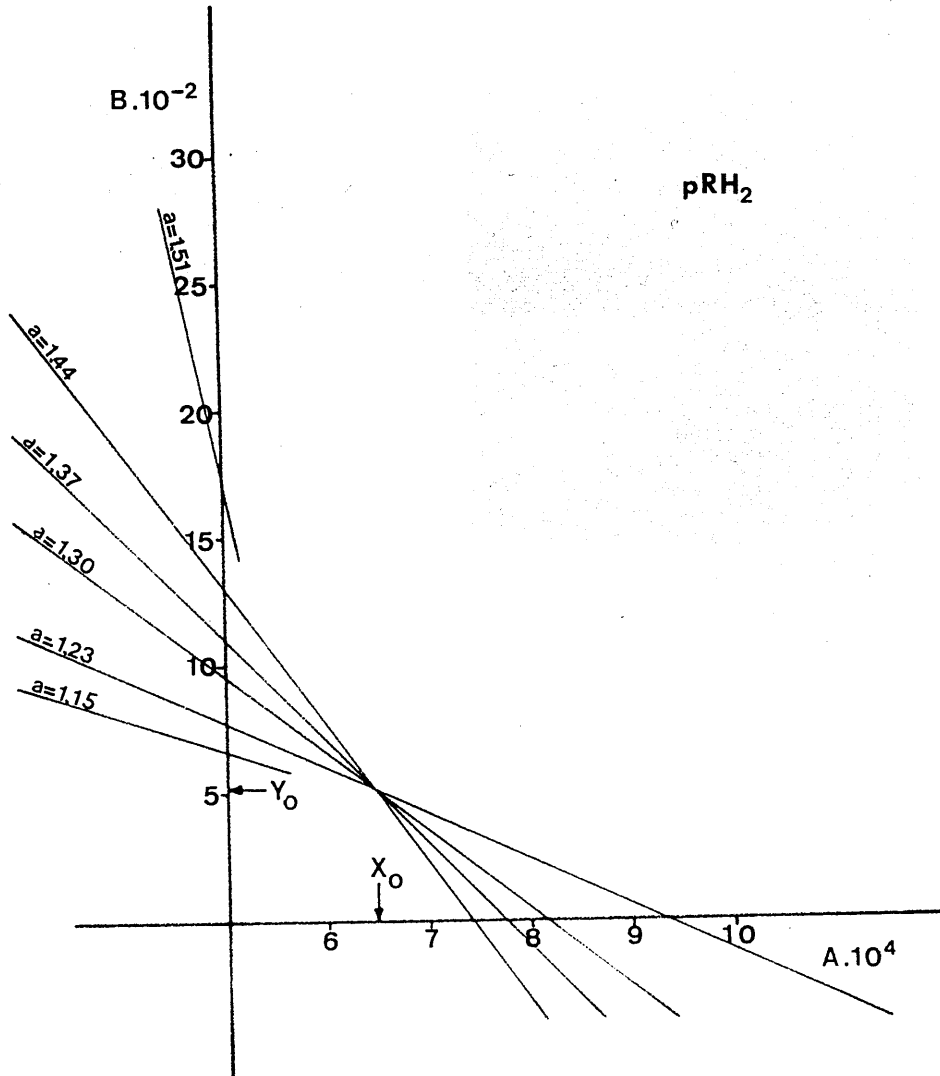
GRAFICA N° A-159

Método de BJERRUM. Cálculo de pK_1 , pK_2 y pK_3 . (3ª Valoración)

GRAFICA N° A-160

Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 . (2ª Valoración)

GRAFICA N° A-161



Método de SCHWARZENBACH. Cálculo de pK_1 y pK_2 . (3ª Valoración)