

ESTUDIO DE LA AZOEOSINA Y DE SUS COMPLEJOS CON
Cu (II), Ni (II) y Pd (II). APLICACIONES ANALITICAS.

Por

José Fco. Rodríguez Gordillo

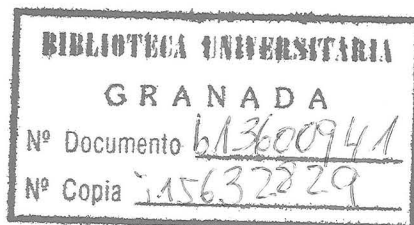
VISADO en Granada a
5 de Noviembre de 1975.

Directores de Tesis Doctoral



Fdo. F. Capitán García,
Catedrático Director del
Departamento de Química
Analítica de la Facultad
de Ciencias de la Univer-
sidad de Granada,

y F. Salinas López,
Profesor Adjunto de
dicho Departamento.



MEMORIA presentada para
aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS,
Sección de Química.

Granada, 5 de Noviembre 1975



Fdo. J.F. Rodríguez Gordillo
Ldo. en Ciencias, Sección de
Química.

A mis padres

MENCION DE AGRADECIMIENTOS.

De antemano estoy seguro que existen personas cuya colaboración ha sido de gran utilidad para la elaboración del presente estudio, y que no encuentran en estas líneas mi mención de agradecimiento. A ellas y a las que cito, dedico los resultados obtenidos como prueba de mi gratitud.

Debo mencionar primeramente al Dr. F. CAPITAN GARCIA, Director del Departamento de Química Analítica, por la dirección de esta Memoria. Sus valiosas ideas y constante dedicación han permitido llegar a las conclusiones propuestas.

Con el Dr. SALINAS LOPEZ, Profesor Adjunto del Departamento de Química Analítica, también director de esta Memoria, he comentado ampliamente todo tipo de problemas planteados en la realización de este trabajo. Su incondicional ayuda y sus valiosos consejos han hecho posible la obtención de gran parte de los resultados.

El Dr. RODRIGUEZ GALLEGO, Director del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, ha dedicado toda su atención a la resolución de los problemas cristalográficos relacionados con los complejos estudiados.

A mi amigo M. ORTEGA HUERTAS. Su ayuda material y moral ha contribuido, en gran medida, a la realización de este trabajo.

Las ideas aportadas y ayuda prestada por los compañeros de los Departamentos de Química Analítica y Cristalografía y Mineralogía han mejorado sensiblemente la calidad de este trabajo.

INDICE

	<u>Página</u>
<u>OBJETO</u>	1
<u>INTRODUCCION</u>	2
<u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	40
<u>OBTENCION DE LA AZOEOSINA</u>	42
<u>CRITERIOS DE PUREZA APLICADOS</u>	47
1- CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA SOBRE GEL DE SILICE	47
2- ANALISIS ELEMENTAL, TERMICO GRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL	47
<u>Análisis elemental</u>	47
<u>Análisis térmicos</u>	48
3- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	55
4- ESPECTRO INFRARROJO	58
<u>CALCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LA AZOEOSINA. METODO POTENCIOMETRICO</u>	62
METODO ALGEBRAICO DIRECTO	64
METODO DE LAS APROXIMACIONES SUCESIVAS DE BERTRAND	66
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA AZOEOSINA</u>	74
ESPECTROS EN FUNCION DEL pH	75
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA 2ª CONSTANTE DE DISOCIACION DE LA AZOEOSINA.	80

	<u>Página</u>
<u>PROPIEDADES OPTICAS DE LA AZOEOSINA</u>	83
ESTUDIO OPTICO DE LA AZOEOSINA	84
DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA AZOEOSINA Y AZOEOSINA SAL SODICA	85
<u>REACCIONABILIDAD DE LA AZOEOSINA FRENTE A IONES INORGANICOS.</u>	89
Reaccionabilidad en medio hidroalcohólico	97
Reaccionabilidad de fluorescencia	100
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Ni(II) EN MEDIO HIDROALCOHOLICO</u>	101
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Ni(II)	107
<u>Método de Job</u>	107
<u>Método de Yoe y Jones</u>	119
<u>Método de Harvey y Manning</u>	124
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Ni(II)	129
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Cu(II) EN MEDIO HIDROALCOHOLICO</u>	131
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIO- METRIA DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Cu(II)	138
<u>Método de Job</u>	138
<u>Método de Yoe y Jones</u>	143

<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Pd(II)</u>	149
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Pd(II)	157
<u>Método de Job</u>	157
<u>Método de Yoe y Jones</u>	161
<u>Método de Harvey y Manning</u>	167
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO AZOEOSINA -Pd(II)	171
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) MEDIANTE AZOEOSINA	172
METODO OPERATORIO PROPUESTO	178
INTERFERENCIAS	181
<u>ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS AZOEOSINA-Cu(II), AZOEOSINA-Ni(II) y AZOEOSINA-Pd(II)</u>	185
ANALISIS ELEMENTAL	188
ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMODIFERENCIAL	190
DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS AZOEOSINA -Cu(II), AZOEOSINA -Ni(II) y AZOEOSINA-Pd(II)	200
<u>LA AZOEOSINA COMO INDICADOR DE OXIDACION-REDUCCION EN MEDIO ACUOSO, ALGUNOS EJEMPLOS DE SU APLICABILIDAD</u>	205
ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR REDOX EN VALORACIONES BROMATOMETRICAS	207
1- VALORACION DE As (III)	207
2- VALORACION DE SULFATO DE HIDRACINA	212
3- VALORACION DE ACIDO ASCORBICO	217

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR REDOX EN VALORACIONES MEDIANTE CLORAMINA T.	222
1- VALORACION DE As (III)	222
2- VALORACION DE ACIDO ASCORBICO	227
3- VALORACION DE SULFATO DE HIDRACINA	232
DETERMINACION DEL "POTENCIAL DE QUEMA" DEL INDICADOR	237
ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL VIRAJE DE LA AZOEOSINA	242
<u>LA AZOEOSINA COMO INDICADOR DE OXIDACION-REDUCCION EN MEDIO ACIDO ACETICO GLACIAL. ALGUNOS EJEMPLOS DE SU APLICABILIDAD.</u>	245
EMPLEO DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR EN VALORACIONES DE OXIDACION REDUCCION DE ACIDO TIOGLICOLICO CON TETRA ACETATO DE PLOMO EN MEDIO ACETICO GLACIAL. ESTUDIO COMPARATIVO FRENTE A LA QUINALIZARINA	249
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL "POTENCIAL DE QUEMA" DE LA AZOEOSINA Y DEL POTENCIAL FORMAL DE OXIDACION REDUCCION DE LA QUINALI- ZARINA EN MEDIO ACETICO GLACIAL.	257
ESTUDIO POTENCIOMETRICO COMPARATIVO DE LOS VIRAJES DE LA AZOEOSINA Y LA QUINALIZARINA EN MEDIO ACETICO GLACIAL	264
<u>CONCLUSIONES</u>	267
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	275

OBJETO.

En la presente Memoria se resume el trabajo realizado con objeto de conocer la naturaleza y propiedades de los compuestos que forma la Azo eosina -Acido 1-((o-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-7-naftalensulfónico- al-reaccionar con iones inorgánicos y de establecer sus aplicaciones analíticas, cualitativas y cuantitativas.

INTRODUCCION

En el año 1856, W.H. Perkin, Ayudante de Hofmann, en el Royal College of Chemistry de Londres, obtuvo, a partir de anilina, por vez primera en la Historia de la Química, un colorante sintético: la mauveína. Dos años más tarde, en 1858, el investigador alemán P. Griess, Ayudante asimismo de Hofmann en la citada Institución inglesa, descubrió que "al tratar la anilina con nitrito sódico en presencia de un exceso de ácido mineral a baja temperatura" se obtiene el compuesto cloruro de bencildiazonio. El mismo llamó a estos compuestos, así obtenidos a partir de las aminas aromáticas primarias, sales de diazonio y al proceso diazotación o diazocación. Prosiguiendo sus estudios, dos años más tarde, en 1860, por copulación de sales de diazonio con aminas primarias obtendría los primeros diazocompuestos o colorantes azoicos.

Nacía así la que había de llegar a ser, con el tiempo, dentro de los colorantes sintéticos, la rama más importante de los mismos, tanto por el número como por la calidad y diversidad de sus aplicaciones prácticas.

Veinte años después de la preparación, por Perkin, del primer colorante sintético, la mauveína, Witt reune y coordina cuantos datos han ido apareciendo sobre el tema y da a conocer la teoría que lleva su nombre por la que trata de explicar la estructura de las sustancias colorantes. Afirma que la introducción de determinadas agrupaciones atómicas ($>C=O$; $>C=S$; $-N=O$; $>C=N$; $-N=N-$) -que llama cromóforos- en la molécula, incolora, de un hidrocarburo, provoca la aparición de color haciendo que el hidrocarburo sea "cromógeno" (o portador de color). Pero este cromógeno sólo adquiere la propiedad de actuar como colorante, o sea de comunicar color a otra sustancia de manera

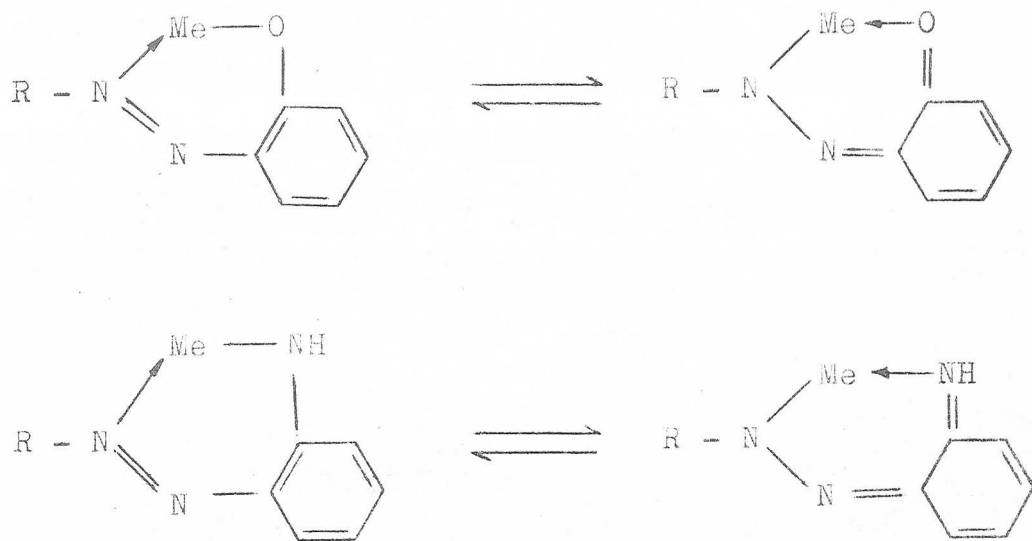
perdurable, al fijarse sobre ella, cuando posea además una segunda agrupación ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ por ejemplo) es decir cuando coexista en su molécula según su terminología, un grupo auxocromo.

La teoría de Witt, al ser incapaz de explicar el origen del color de determinadas y no escasas sustancias, habría de ser completada pocos años más tarde por Nietzki, modificada profundamente en 1928 por Dilthey Wizinger y reemplazada posteriormente por las que cabría denominar teorías modernas sobre la relación entre estructura y color basadas en los puntos de vista actuales sobre el enlace y centradas en la existencia de formas-mesómeras en resonancia en tales moléculas. Pero a pesar de ello, a pesar de que fue superada hace muchos años, hemos creído conveniente iniciar esta introducción mencionándola, porque sirvió de estímulo para la investigación -y preparación, en consecuencia, de muchas sustancias colorantes- y porque su terminología aún sigue en plena vigencia.

Los primeros estudios relativos a la capacidad acomplejante de los diazocompuestos se deben a Banberger (1) quien en 1900 sintetiza el o-hidroxifenilazobenceno y prepara y estudia su sal de cobre. Mas el conocimiento de la amplia capacidad acomplejante de estos compuestos no se alcanza hasta que Drew, Fairbairn y Landquist (2) (3) demuestran que uno de los N del grupo $-\text{N}=\text{N}-$ es capaz de actuar como donador frente a un ión metálico - siempre que en posición orto respecto a él coexista en la molécula otro grupo ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$) de naturaleza adecuada para que, uniéndose, asimismo, al ión metálico, cierre un anillo de cinco o seis eslabones.

Baudisch (4) atribuye la estabilidad de los complejos que forman estos compuestos a la existencia de un equilibrio entre -

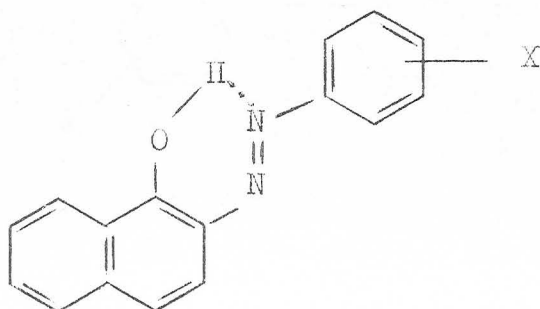
las dos formas tautómeras, azo e hidrazona, que se da en ellos:



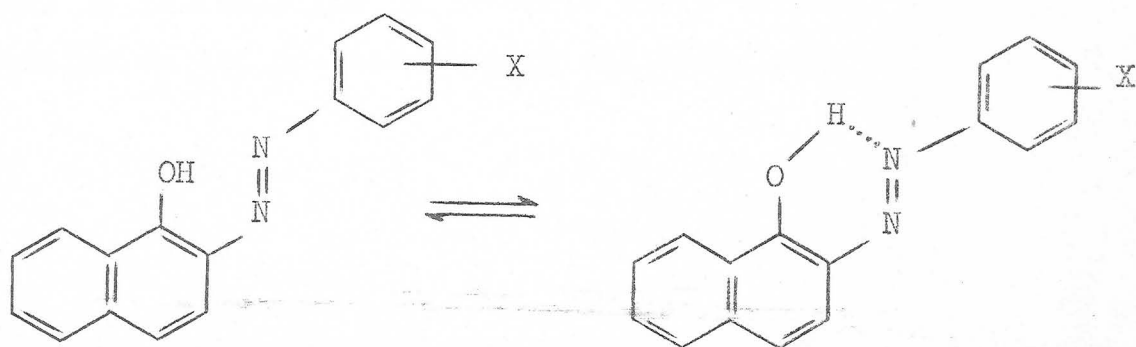
y que viene afectado (5) por la basicidad y constante dieléctrica del medio.

Esta hipótesis había de tener plena confirmación al demostrar modernamente Ueno (6) y Yagi (7) mediante espectroscopía infrarroja, la existencia del grupo $-C=O$ en los complejos que el *o*-hidroxifenolazobenceno forma con $Cu(II)$, $Ni(II)$ y $Co(II)$.

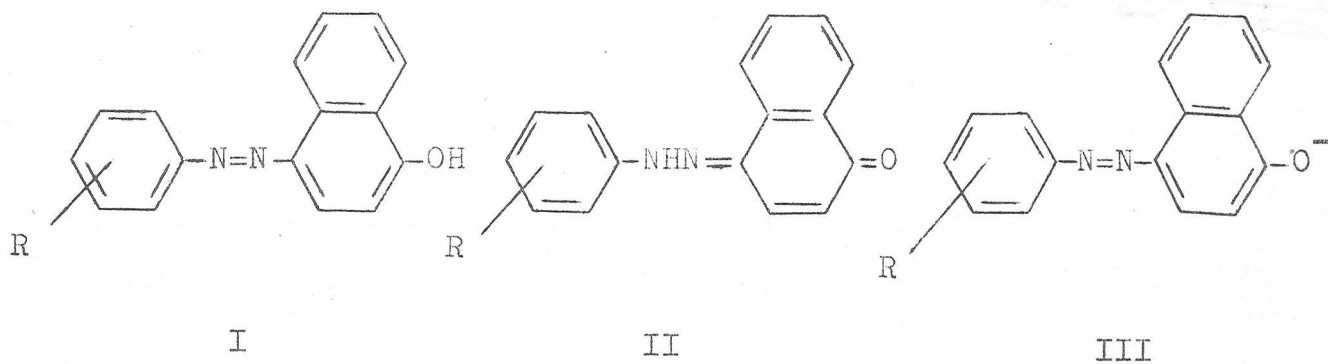
Schreiber y Rothschein (8) mediante estudios espectroscópicos realizados sobre azohidroxiderivados del benceno y del naftaleno establecen que los fenil azo fenoles se presentan:



dato este, que está de acuerdo con el mencionado de Ueno y Yagi mientras que en los derivados del 2-naftol es demostrable la existencia de un equilibrio entre las formas quinona-hidrazona, en soluciones acuosas o etanólicas. El equilibrio tautómero de estos últimos está influenciado por los distintos sustituyentes.



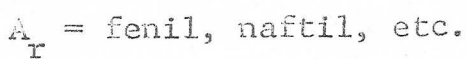
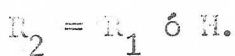
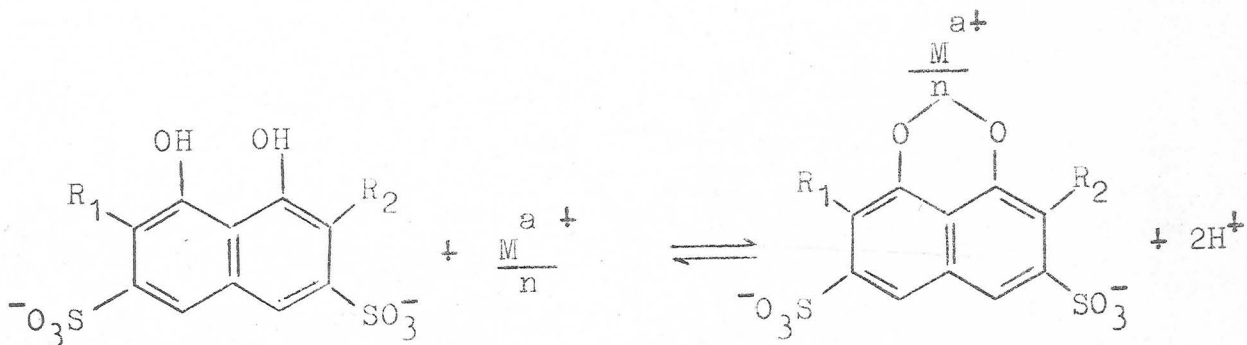
Mediante el estudio del tautomerismo azo-hidrazona y el equilibrio hidrazona-anión, Griffiths (5) establece una relación lineal entre las constantes de sustitución de Hammett, σ , y la frecuencia de absorción, relación útil para la predicción del cambio de color. Las frecuencias de las formas azo (I), hidrazona (II) y aniónica (III), presentan una linealidad aproximada respecto a σ , pero excepto en el caso de aniones, sólo algunos valores sirven para predecir cambios de color.



Estos azoicos monosustituídos generalmente dan complejos con los iones metálicos divalentes, en la relación metal/azocom-

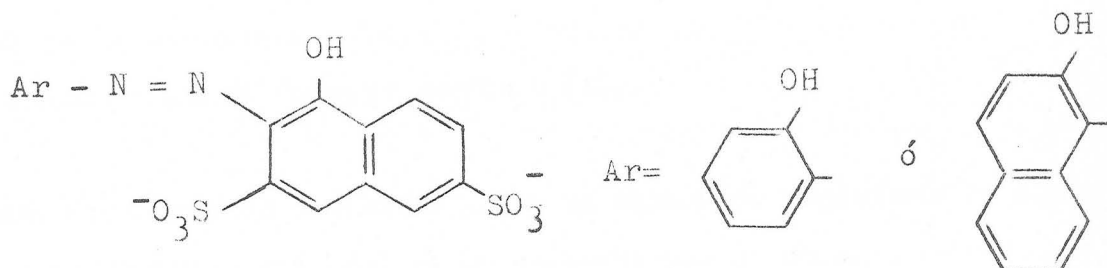
puesto, 1:2, siendo escasa su capacidad de quelación con metales trivalentes.

Según estudios realizados por Kuznetsov (9) en aquellos compuestos en que existen dos grupos hidroxilo en las posiciones peri del grupo naftalénico (por ejemplo derivados del ácido cromotrópico, ácido 1,3-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico), los complejos resultantes poseen una mayor estabilidad a causa de la formación de un ciclo entre el metal y los dos hidroxilos en las posiciones peri del naftaleno.

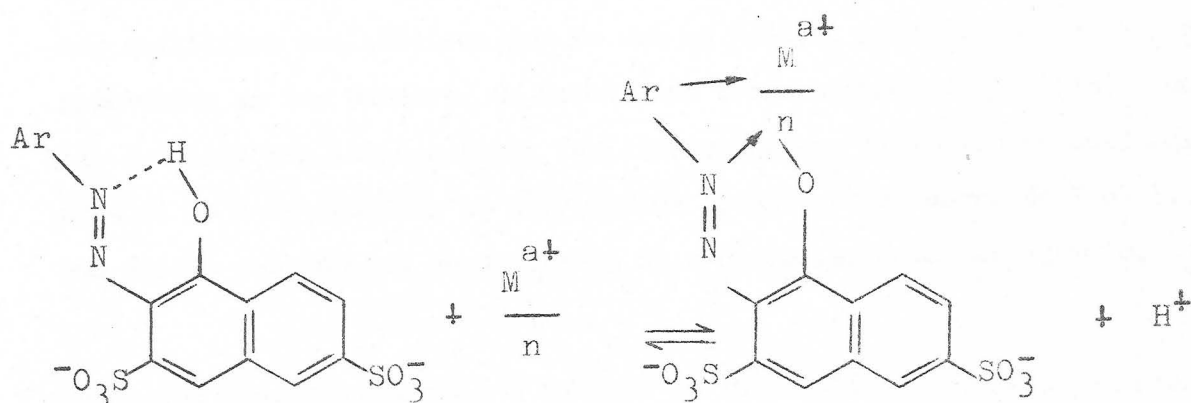


La reacción, generalmente tiene lugar en un intervalo de pH de 0 a 10 y va acompañada de un efecto batocrómico en la absorbancia máxima del azocompuesto.

Un grupo con mayor capacidad de complejación lo constituyen los o,o'-dihidroxi-azoderivados, azoicos que contienen dos grupos donores hidroxilo, en posiciones orto respecto al grupo azo, y capaces de actuar como ligandos (10), (11).



La acción cromogénica y quelatante de este grupo de compuestos reside en los grupos hidroxilo -en posiciones o, o² y en uno de los N del grupo azo.



En general, un metal divalente con un número de coordinación 4 forma complejos de razón molar 1:1, unido por tres de sus valencias de coordinación con los dos OH fenólicos y el grupo azo. Un metal con un número de coordinación 6 necesita dos moléculas de azocompuesto por átomo de metal. En los casos en que una misma molécula de azocompuesto posea tres o cuatro grupos complejantes capaces de combinarse con el ión metálico, pueden formarse complejos tricíclicos y tetracíclicos. Las posiciones de la esfera de coordinación del ión metálico que no se combinen con los grupos funcionales del azocompuesto pueden saturarse con moléculas de agua o de otros ligandos presentes, según el medio en que tiene lugar la complejación. Ello da lugar a la posibilidad de ob

tener diferentes proporciones metal/azocompuesto, siendo ello, por tanto, función de la naturaleza química del azocompuesto, del metal, como de las condiciones en que se forme el complejo (12).

Un excelente compendio bibliográfico de la capacidad complejante de numerosos azocompuestos, así como de los factores que la afectan, se encuentra en la Tesis Doctoral de L. Eek (13).

Desde hace años, numerosos azocompuestos 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 Análisis de reactivos orgánicos (14). 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 Rapports de Comisiones Internacionales (15) (16). Todos los químicos analistas estamos familiarizados con el empleo de sustancias como el Rojo de metilo o el amarillo de Titanio o los magnesón I o II, o los ácidos o-arsónicos de derivados de o-hidroxiarzoicos por ejemplo.

Desde que Schwarzenbach dio a conocer en 1948 (17) sus trabajos acerca del empleo de indicadores del tipo Negro de Eriocromo T en las valoraciones complexométricas, hasta nuestros días se han publicado centenares de trabajos en los que se proponen la utilización para este fin de un número tan elevado de azocompuestos que bien puede aceptarse que en la actualidad es este el principal campo de aplicabilidad de los mismos.

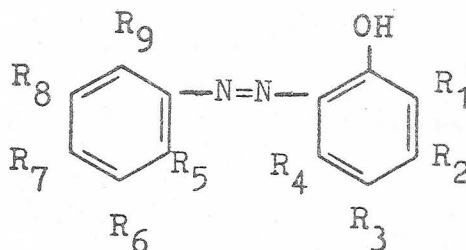
Por otra parte muchos de estos indicadores encuentran aplicación como reactivos para el análisis espectrofotométrico o espectrofluorimétrico de un considerable número de cationes metálicos.

Al ser tan elevado el número de azocompuestos de utilidad analítica es prácticamente imposible reunirlos todos aquí por lo que nos vemos obligados a mencionar, a continuación, sólo una muestra -que creemos representativa- de los que poseen una característica afín con el compuesto cuya aplicación constituye 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 sólo los que tienen en su molécula los anillos bencénico o naftalénico.

A. AGRUPACION BENCENO-AZO-BENCENO.

A.1) o-hidroxiazoderivados.

Fórmula general:



1.- $R_1 = R_2 = \dots R_9 = H$

o-hidroxiazobenceno

- Reactivo de Ce, Pd, Ni (13)
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Pd (13).

2.- $R_2 = OH; R_7 = NO_2; \text{ Resto} = H.$

MAGNESON I

2,4-dihidroxi-1-((o-nitrofenil)azo)-benceno

- Reactivo de Mg (13).

- 3.- $R_1 = R_2 = R_3 = R_7 = OH$
 $R_5 = R_6 = SO_3H$
Resto = H

CHROME RED BROWN 5AD

1- ((3,5-disulfo-4-hidroxifenil)azo)-pirotalol

- Indicador en la valoración complexométrica de Th (18)

- 4.- $R_3 = CH_3$
 $R_7 = SO_3H$
Resto = H.

Acido 1- ((2-hidroxi-5-metoxifenil)azo)-bencil-4-sulfónico

- Reactivo de Ni y Co (19).

- 5.- $R_1 = R_2 = R_3 = OH$
 $R_6 = SO_3H$
 $R_7 = CH =$ (a través del grupo $-CH=$ se une a otro radical idéntico)
Resto = H.

STILLBAZOGALL I

Acido 4,4'- Bis ((2,3-dihidroxifenil)azo)-2,2'stilbenceno disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Bi y Th(20).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Ta (21).

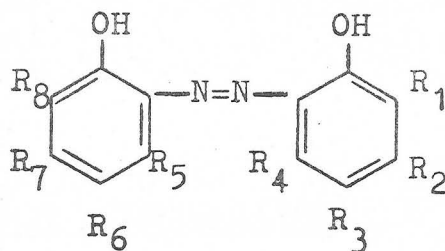
- 6.- $R_2 = R_3 = OH$
Resto = H

2,3-dihidroxiazobenceno.

- Reactivo de Ga (22).

A-2). o,o'-dihidroxi-azoderivados.

Fórmula general:



7.- $R_1 = R_2 = \dots R_8 = H$

DHAB

1- ((2-hidroxifenil)azo)-2-hidroxi-benceno.

- Reactivo de Mg, Al, Ga e In (23) (24).

- Indicador complexométrico en la determinación de Mg (11).

8.- $R_2 = OH$

Resto: H

HBR

4- ((2-hidroxifenil)azo)-resorcinol.

- Reactivo de Ca y Mg (25).

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca y Mg(25).

9.- $R_3 = \text{Benceno}$

$R_7 = OH$

Resto: H

HPBR

1-((2,4-dihidroxi-fenil)azo)-5-fenil-2-hidroxi-benceno.

- Reactivo de Ca y Mg (25).

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (25)

- 10.- $R_2 = \text{OH}$
 $R_6 = \text{Cl}$
 $R_8 = \text{SO}_3\text{H}$
Resto: H

OMEGA CHROME GARNET o LUMGALLION

Acido 5-cloro-1-((2,4-dihidroxifenil)azo)-2-hidroxi-3-
-bencenosulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Ni (26)
- Reactivo de Nb (27), (23), (29), (16).

- 11.- $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
 $R_5 = \text{OCH}_3$
 $R_8 = \text{Cl}$
 $R_{10} = \text{SO}_3\text{H}$

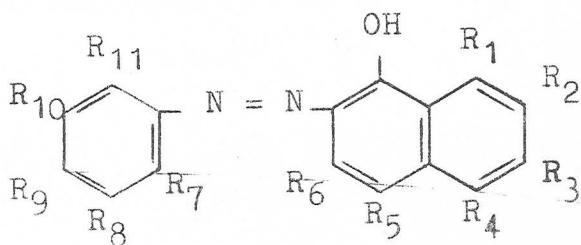
Acido 1-((2-hidroxi-3-terbutil-6-metoxifenil)azo)-2-hi
droxi-4-cloro-bencenosulfónico

- Reactivo de Cr (31)

B- AGRUPACION BENCENO-AZO-NAFTALENO.

B - 1). o-hidroxiderivados.

Fórmula general:



12.- $R_1 = R_{10} = OH$

$R_3 = R_6 = SO_3H$

$R_9 = COOH$

Resto: H

CHPADNS

Acido 1-((4-carboxi-3-hidroxifenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno -5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th(32).

- Determinación espectrofotométrica de Th (33) (34).

13.- $R_1 = OH$

$R_3 = R_6 = SO_3H$

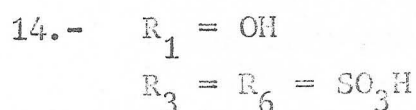
$R_9 = NO_2$

Resto: H

CHROMOTROPE 2-3

Acido 1-((4-nitrofenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico.

- Reactivo de Cu, Sc, Y (35), (36), (37).
- Indicador complexométrico en la determinación de Th(38).
- Determinación espectrofotométrica de BO_2^- (39) (40).



Resto: H

CHROMOTROPE 2-R

Acido 1-(fenilazo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (33), (41).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de de Hf (42), Yb (43), V (44), Cu, Be, Mg, Ca y Ti (45), Co (46).



Resto: H

SPADNS

Acido 1-((4-sulfofenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-
-disulfónico.

- Reactivo de Th (47), Zr (48) (49), Ca, Sr, Mn (50), Al (50) (51) y T.R. (52) (53) (54).
- Indicador complexométrico en la determinación de Th(48), (55) (47) y Zr (48), (55), (49).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Th (33) (34), Zr (56), (57), Al (58) y T.R. (54).

16.- $R_1 = R_9 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

Acido 2,3-dihidroxi-1-((p-hidroxifenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Be, Mg, Sc, La, Tl, Nb, Ti, Zr y BO_2^- (45).

17.- $R_1 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_9 = \text{CH}_3$

Resto: H

Acido 2,3-dihidroxi-1-((p-tolil)azo)-5,8-naftalendisulfónico

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Be (45).

18.- $R_1 = \text{OH}$

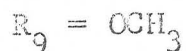
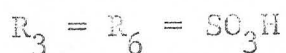
$R_3 = R_6 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_9 = \text{NH}_2$

Resto: H

Acido 1-((p-aminofenil)azo)-2,3-dihidroxi-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Cu, Be, Mg, Nb, Ti y Zr (45).



Resto: H

Acido 2,3-dihidroxi-1-((p-metoxifenil)azo)-5,8-naftalen-
disulfónico.

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de
Cu y Be (45).



Resto: H

Acido 2-hidroxi-1-((p-sulfofenil)azo)-3,6-naftalendisul-
fónico.

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de
Co (59).



Resto: H

THORIN

Acido -2-hidroxi-1-((o-arsónicofenil)azo)-3,6-naftalen-
disulfónico.

- Reactivo de Be (63), La (64), Th (60), (61), (62),
U (IV) (63), U (VI) (64) e Y (65).

- Indicador complexométrico en la determinación de
Bi (66), Th (66), (67), U(VI) (68), Sc(69) e Y (70).

22.- $R_1 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_{11} = \text{AsO}_3\text{H}_2$

ARSENAZO

Acido 2,3-dihidroxi-1-((o-arsónicofenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico.

Acido 2,3-dihidroxi-1-((o-arsónicofenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo de Al, Yb, La, Pr, Nd, Dy, Sm, Er, Yb (71);
 BO_2 (72), Nb (73) y Ta (74).

23.- $R_2 = R_3 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_9 = R_{10} = \text{CH}_3$

PONCEAU 2R.

Acido 1-((3,4-dimetil-1-fenil)azo)-4,5-naftalendisulfónico.

- Reactivo para la detección de Ag (75).

24.- $R_1 = \text{OCH}_3$

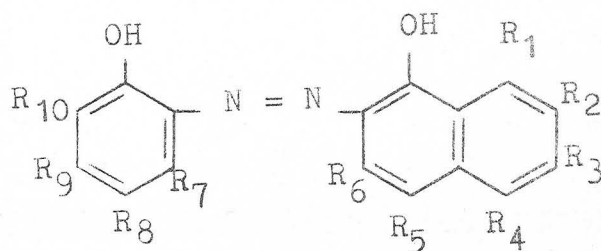
$R_3 = R_6 = R_{10} = \text{SO}_3\text{H}$

Acido 1-((3-sulfo-1-fenil)azo)-2-hidroxi-3-metoxi-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo de Ca y Mg (75a)

B-2) o,o'-dihidroxiderivados.

Fórmula general:



25.- $R_1 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = R_9 = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

ACID CHROME DARK BLUE

Acido 2,3-dihidroxi-1-((2-hidroxi-4-sulfofenil)azo)-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo de Ba, Ca, Mg, Sr y Zr (76) (77) (78).

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca, Mg (79) (80), Pb (123) (125) y Zn (79) (195).

26.- $R_5 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_7 = \text{Cl}$.

Resto: H

ACID CHROME VIOLET B.

Acido 2-naftol-1-((6-cloro-hidroxisfenil)azo)-7-sulfónico.

- Reactivo de V (107), Cu, Ni, Co y Cr (9).

- Indicador complexométrico en la determinación de Fe (III) (31).

27.- $R_2 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_8 = \text{CH}_3$

Resto: H

CALMAGITA

Acido 2-naftol-1-((2-hidroxi-5-metilfenil)azo)-4-
-sulfónico.

- Reactivo de Ca, Mg, Th, Al, Ga, In (82) (83) (84), Co y Ni (85) (86), Zn (86) (87), U (88), Mg (89), Pb y Cu (86).
- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca y Mg (82) (83) (89) (90), Zn (87), Zn, Cd, Pb (86).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Mg (91) (92), U y Al (93), Ca (92) (94).
- Reactivo formador de complejos con cationes metálicos a pH 11, extraíbles en CHCl_3 , en presencia de ioduro de tetrahexilamonio o cloruro de metiltricaprilamonio (95).

28.- $R_5 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_9 = \text{OH}$

Resto: H

DHPAN

Acido 2-naftol-1-((2,4-dihidroxifenil)azo)-7-sulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Zr (96), (41) (97).
- Reactivo para la determinación fotométrica de Ga (III) (98).
- Reactivo para la determinación fluorimétrica de Ce(III) (99).

29.- $R_1 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = \text{SO}_3\text{H}$

$R_9 = \text{AsC}_3\text{H}_2$

Resto: H

Acido 2,3-dihidroxi-1-((p-arsónicofenil)azo)-naftalen-5,8-disulfónico.

- Determinación espectrofotométrica de Cu, Be, Mg, Ca, Nb, Ti y Zr (45).

30.- $R_4 = \text{OH}$

$R_8 = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

ERIOCHROME BLACK PV.

Acido 1-((2,6-dihidroxi-1-naftil)azo)-2-hidroxibenceno-5-sulfónico.

- Reactivo de Zn (100)

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca (81) (101), Cd (101) (102), Fe(II) y Fe(III) (81), Mg (81), (101), (102), (103), Mn (81), (101), (102), Pb (101) y Zn (81), (101), (102).

31.- $R_8 = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

SOLOCHROME VIOLET RS, ACID CHROME VIOLET K o ERIOCHROME VIOLET B.

Acido 1-((2-hidroxinaftil)azo)-2-hidroxi-5-bencenosulfónico.

- Reactivo de Al, Ca, Mg, Pb, Zn (96); Cu, Ni (96) (72); Co, Cr (83).

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca y Sr (101); Mg y Mn (31).
- Determinación espectrofotométrica de Nb (74) (104).

32.- $R_1 = OH$

$R_3 = R_6 = SO_3H$

$R_8 = Cl$

Resto: H

ERIOCHROME BLUE SE.

Acido 1-((5-cloro-2-hidroxifenil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno,5-8-disulfónico.

- Reactivo de Ca (104), Nb y Ta (106) (107).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (103) (109) (110); Cd (111); Mg (110) (111); Mn, Ni, Pb y Zn (111).
- Reactivo en la determinación espectrofotométrica de UO_2^{2+} (112)

33.- $R_4 = R_{10} = SO_3H$

$R_8 = Cl$

Resto: H

FAST NAVY 2R.

Acido 1-((5-cloro-2-hidroxi-3-sulfofenil)azo)-2-naftol-6-sulfónico.

- Reactivo de V (IV) (113).
- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca, Cd, Mg, Mn, Ni, Pb y Zn (114).

- 34.- $R_5 = SO_3H$
 $R_7 = R_8 = R_{10} = Cl$
Resto: H

FAST VIOLET 88

Acido 1-((2-hidroxi-3,5,6-triclorofenil)azo)-2-naftol-
-7-sulfónico.

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca, Mn, Pb (81).

- 35.- $R_1 = NH_2$
 $R_3 = R_6 = SO_3H$
 $R_8 = NO_2$
 $R_{10} = Cl.$

GALLION

Acido 1-((3-cloro-2-hidroxi-5-nitrofenil)azo)-3-
-amino-2-naftol-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ga (115).
- Reactivo del Nb. con el que forma un quelato extraíble en alcohol butílico, isobutílico, pentílico e isopentílico, sólo en presencia de sales de 1,3-difenilguanidina (104).

- 36.- $R_1 = NH_2$
 $R_3 = R_6 = SO_3H$
Resto: H

HBANS -3,6

- Reactivo de Ca y Mg (25).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca y Mg (25).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Pd(99)



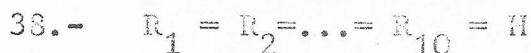
Resto: H

HBANS -5,7

Acido 2-((2-hidroxifenil)azo)-1-hidroxi-8-aminonaftaleno-5,7-disulfónico.

- Reactivo de Ca y Mg (25).

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca y Mg (25).



HBN

1-((2-hidroxifenil)azo)-2-naftol

- Reactivo de Ca y Mg (25).

- Indicador complexométrico en determinaciones de Ca (25) (101), Mg (25) y Sr (101).



Resto: H

HNPN

1-((2-hidroxi-4-nitrofenil)azo)-2-naftol

- Indicador complexométrico en la determinación de Cd y Zn (101).



HNSBANS

Acido 1-((2-hidroxi-3-nitro-5-sulfofenil)azo)-2-
-hidroxi-3-aminonaftaleno-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Ga (115)

41.- $R_3 = \text{benceno}$
Resto: H

HPBN

1-((2-hidroxi-5-fenil-fenil)azo)-2-naftol

- Reactivo de Ca y Mg (25).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca y Mg (25).

42.- $R_4 = \text{OH}$
Resto: H

HPHN

1-((2-hidroxifenil)azo)-2,7-dihidroxinaftaleno

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca, Cd, Mg, Mn y Zn (101).

43.- $R_3 = \text{Cl}$
 $R_{10} = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

METOMEGA CHROME BLUE 2RL

Acido 1-((2-hidroxinaftil)azo)-2-hidroxi-5-cloro-
bencenosulfónico.

- Reactivo de Nb (74).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca, Cd, Ni y Sr (81).



Resto: H

OMEGA CHROME BLACK BLUE G

Acido 1-((8-acetamido-2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-hidroxi-bencenosulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Ni y Sr (81); Cd, Mn, Pb y Zn (116); Ca y Mg (116), (81).

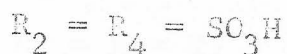


Resto: H

OMEGA CHROME BLUE 35

Acido 1-((5-cloro-2-hidroxi-3-nitrofenil)azo)-2-naftol-4-sulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Fe (II) e In (81).

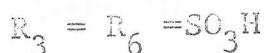


Resto: H

OMEGA CHROME FAST BLUE 2G

Acido 1-((3,5,6-tricloro-2-hidroxifenil)azo)-2-naftol-3-amino-4,6-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca, Mg, Mn y Ni (117).

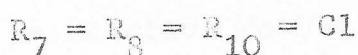
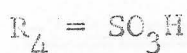
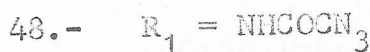


Resto: H

PALATINE CHROME GREEN

Acido 1-((2-hidroxi-5-nitrofenil)azo)-3-amino-2-naftol-
-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de
Ca (115), (118) y Ga (119).

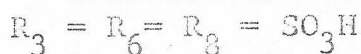
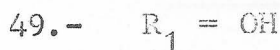


Resto: H

SOLOCHROMATE FAST BLUE B

Acido 3-acetamido-1-((2-hidroxi-3,5,6-triclorofenil)azo)-
-2-naftol-6-sulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Cd y
Mn (81); Mg y Zn (120), Pb (121).



Resto: H

ACID CHROME BLUE K

Acido 1-((2-hidroxi-5-sulfofenil)azo)-2,3-dihidroxinaf-
-taleno-5,8-disulfónico.

- Reactivo de Mg (122).

- Indicador complexométrico en la determinación de Pb (123),
Ca y Mg (124); Cd y Zn (125).

50.- $R_5 = SO_3H$

Resto: H

Acido 1-((2-hidroxifenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-
-7-sulfónico.

- Reactivo de V (IV) (113)

- Determinación espectrofotométrica de V (113).

51.- $R_5 = R_3 = SO_3H$

$R_{10} = Cl$

Resto: H

Acido 1-((2-hidroxi-3-cloro-5-sulfofenil)azo)-
-2-hidroxinaftaleno-4-sulfónico.

- Reactivo de V (IV) (113)

- Determinación espectrofotométrica de V (113).

52.- $R_5 = SO_3H$

$R_3 = NO_2$

Resto: H

Acido 1-((2-hidroxi-5-nitrofenil)azo)-2-hidroxinaftaleno-
-7-sulfónico.

- Reactivo de V (IV) (113)

- Determinación espectrofotométrica de V (113)

53.- $R_{11} = \text{dimetilcarboxanilido.}$

Resto: H

MAGON o XYLIDYLBLAU II

1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-(2,4-dimetilcarboxanilido)-
-fenol.

- Indicador en la determinación complexométrica de
Mg (126) (127).

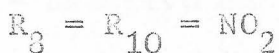


Resto: H

Acido 1-((2-hidroxi-3-sulfo-5-nitrofenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico.

- Reactivo de V (IV) (113)

- Reactivo en la determinación espectrofotométrica de V (113).



Resto: H

Acido 1-((2-hidroxi-3,5-dinitrofenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico

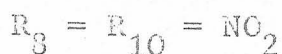
Reactivo de V (IV) (113).

Reactivo para la determinación espectrofotométrica de V (113).



Acido 1-((2-hidroxi-5-sulfo-3-sulfifenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico.

- Reactivo en la determinación espectrofotométrica de V (113).



Resto: H

PICRAMINE - ϵ

Acido 1-((2-hidroxi-3,5-dinitrofenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-3,8-disulfónico.

- Reactivo para la determinación fotométrica de Zr (128), Nb (129) y Cu (130) (131).

58.- $R_1 = R_6 = R_{10} = SO_3H$

$R_8 = NO_2$

SULFONITRAZO.

Acido 1-((2-hidroxi-5-nitro-3-sulfefenil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-3,8-disulfónico

- Reactivo en la determinación fotométrica de Mo (132).

59.- $R_3 = R_6 = R_{10} = SO_3H$

Resto: H

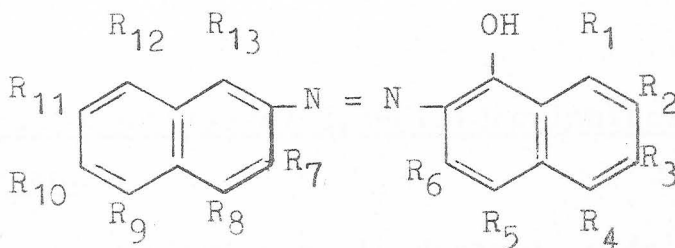
Acido 1-(2-hidroxi-3-sulfo-1-fenilazo)-2-hidroxi-5,8-naftalendisulfónico.

- Reactivo de Ca y Mg (75a).

C- AGRUPACION NAFTALENO-AZO-NAFTALENO.

C-1) o-hidroxiazoderivados.

Fórmula general:



60.- $R_1 = R_7 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = R_9 = R_{12} = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

DSNADNS

Acido 1-((8-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftil)azo)-2,3-dihidroxinaftaleno-5,8-disulfónico

- Indicador complexométrico en la determinación de Mg (133).

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Zr (134); BO_2^- (48) (55) y Be (196) (197).

61.- $R_1 = \text{OH}$

$R_2 = \text{NO}$

$R_3 = R_6 = R_{11} = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

7-NITROSO-SNADNS

Acido 1-((4-sulfo-1-naftil)azo)-4-nitroso-2,3-dihidroxinaftaleno-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (135)

62.- $R_1 = OH$

$R_3 = R_6 = R_{11} = SO_3H$

Resto: H

SNADNS

Acido 1-((4-sulfonaftil)azo)-2,3-dihidroxi-naftaleno-
-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (135).

63.- $R_1 = OH$

$R_3 = R_6 = R_{10} = SO_3H$

Resto: H

SNADNS -5

Acido 1-((5-sulfo-1-naftil)azo)2,3-dihidroxi-naftaleno-
-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (32) (136).

64.- $R_1 = OH$

$R_3 = R_6 = R_9 = SO_3H$

Resto: H

α -SNADNS -6

Acido 1-((6-sulfo-1-naftil)azo)2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-
-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (137) (138).

65.- $R_1 = \text{OH}$

$R_3 = R_6 = R_9 = \text{SO}_3\text{H}$

β -SNADNS -6

Acido 1-((6-sulfo-1-naftil)azo)2,3-dihidroxi-naftaleno-5,8-disulfónico.

- Indicador complexométrico en la determinación de Th (137) (139).

66.- $R_5 = R_{10} = \text{SO}_3\text{H}$

AZORRUBINA o CAPMOISINA

Acido 1-((5-sulfo-1-naftil)azo)-2-hidroxi-7-naftaleno-disulfónico

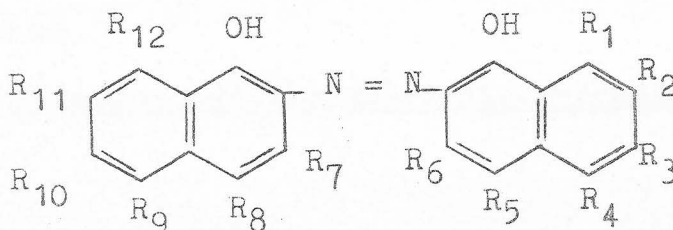
- Indicador complexométrico en la determinación de Cu (140).

- Reactivo para identificar Hg (141).

- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de Pd (142), Cu, Zn y Cr (141), Mg (141) (143).

C-2) o,o'- dihidroxiazoderivados.

Fórmula general:



67.- $R_1 = \text{COOH}$

$R_{11} = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

CALCONCARBOKILIC ACID

Acido 1-((2-hidroxi-4-sulfo-1-naftil)azo)-2-hidroxi-3-naftoico.

- Reactivo de Ca (144) (145).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (146) (147) (148) (149) (150).
- Reactivo para la determinación espectrofotométrica de U (112).

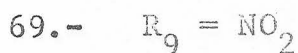
68.- $R_{11} = \text{SO}_3\text{H}$

Resto: H

ERIOCHROME BLUE BLACK B o SOLOCHROME DARK BLUE B

Acido 1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-naftol-4-sulfónico

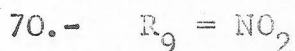
- Reactivo de Ca, Mg y Nb (17) (99).
- Indicador complexométrico en la determinación de Cd, Mn y Zr (81), U (IV) (151), Ca (81) (152), Mg (81) (152) (153) y Zn (60) (154).
- Reactivo en las determinaciones espectrofotométricas de Nb (99), Mo (155), U (112).
- Reactivo en la determinación fluorimétrica de Al (156).



ERIOCHROME BLACK A

Acido 1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-6-nitro-2-naftol-
-4-sulfónico

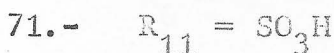
- Reactivo de Ca y Mg (17).
- Indicador complexométrico en la determinación de Mg (31), Mn (31) (157), Cu, Ni, Pb y Zn (157).



NEGRO DE ERIOCROMO T

Acido 1-((1-hidroxi-2-naftil)azo)-6-nitro-2-naftol-
-4-sulfónico

- Reactivo de Ba, Ca, Mg, Mn y Zn (41), (17), (158), (159).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ba (160), Cd (31) (161) (162), In (163) (164) (165), Mg (161) (162) (166) (167) (168), Mn (167) (169) (170) (171) (172), Pb (31) (162) (163) (164), T.R. (41) (162) (173) (174) (175) (176), Zn (161) (162) (177) y Zr (178).



Resto: H

ERIOCHROME BLUE BLACK R o. CALLON

Acido 1-((2-hidroxi-1-naftil)azo)-2-naftol-4-sulfónico

- Reactivo de Ca, Cu, Mg y Zn (17) (164) (180) (181).
- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (31) (179) (182) (183) (184) (185) (186) (187) (188) (189); Cd (31) (179); Mg (179); Mn (84) y Zn (31) (179) (181).



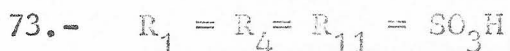
Resto: H

PALATINE FAST BLUE GGNA- CF

Acido 1-((2-hidroxi-4-sulfo-1-naftil)azo)-2-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico.

- Reactivo de Ca y Mg (181).

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (185).



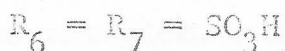
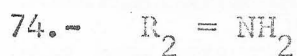
Resto: H

HYDROXY NAFTOL BLUE

Acido 1-((2-hidroxi-4-sulfo-1-naftil)azo)-2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico

- Reactivo de Ca (145).

- Indicador complexométrico en la determinación de Ca (190) (191) (192).



Resto: H

PONCEAU 3R

Acido 4-amino-1-((2-hidroxi-8-sulfo-1-naftil)azo)-2-hidroxinaftaleno-8-sulfónico

- Indicador complexométrico en la determinación de Cu (26) (193) (194).

Un problema importante -y que aquí sólo cabe esbozar- lo constituye el esclarecimiento de la estructura de los complejos de los azodeivados con cationes metálicos. A este respecto han surgido gran número de trabajos, en los que se emplean fundamentalmente técnicas potenciométricas (198), de R.M.N. (199), polarográficas (13) y espectrofotométricas (visible, ultravioleta e infrarrojo (6), trabajos que han permitido alcanzar las conclusiones siguientes para el orden de estabilidad de los complejos metálicos de azocompuestos o-monosustituídos y o,o'-disustituídos (200):

a) a mayor acidez del azocompuesto, menor es la estabilidad del complejo metálico que este pueda formar.

b) los compuestos azoicos disustituídos forman complejos más estables que los correspondientes monosustituídos.

c) el grupo OH forma complejos más estables que el grupo COOH.

Conclusiones que sólo tienen una validez general, por lo que hay que tener en cuenta también las consideraciones de tipo estérico, que permiten explicar el por qué en algunos casos, compuestos o-hidroxi-o'-carboxiazoicos forman complejos que no forman los dihidroxiazoicos o son más estables que los de estos (201). Dada la posibilidad de formación de un mayor número de sistemas cíclicos, los reactivos con dos grupos donores en posición orto respecto al grupo azo, poseen mayor capacidad de formación de complejos con cationes metálicos, que los correspondientes compuestos monosustituídos. Los trabajos de Kanenira confirman esta apreciación.

Este autor, aborda también el estudio de la influencia del pH sobre el orden de estabilidad de los complejos que un mismo dihidroxiazoderivado puede formar con distintos metales (202), encontrando que el pH del medio influye no sólo en el orden de estabilidad de los complejos, sino también en las relaciones molares de los mismos.

Otro factor a tener en cuenta a la hora de explicar el orden de estabilidad de los complejos de undihidroxiazocompuesto con distintos iones metálicos, lo constituye la capacidad del ión metálico para actuar como aceptor de los electrones del grupo ligando, capacidad que es función de la electronegatividad del ión (24).

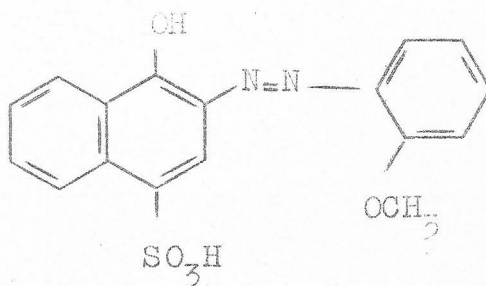
La variación de pH hace variar el grado de formación y orden de estabilidad de los complejos metálicos, y como consecuencia, el color, lo que permite calcular (mediante técnicas espectrofotométricas), las constantes de disociación de los colorantes y las de estabilidad de sus complejos metálicos. Esto puede explicarse por la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, que van a influir en el equilibrio protolítico del grupo hidroxilo del azocompuesto. Las investigaciones realizadas en este campo (203) permiten establecer que los compuestos que poseen el grupo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo presentan una constante de disociación menor que aquellos que poseen el grupo hidroxilo en posición para respecto al grupo azo, lo que puede explicarse aceptando la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo OH en posición orto y un átomo de N del grupo azo, puente que dificulta la disociación y cuya formación no es posible en la sustitución para.

Además, en la disociación del OH orto respecto al grupo azo, hay que tener en cuenta otros factores, como pueden ser la existencia de determinados sustituyentes, y la posición y volumen de estos, lo cual va a determinar el mayor o menor impedimento estérico sobre la capacidad quelatante del colorante.

La consideración de todos estos factores hace que sea necesario abordar el problema desde un punto de vista estérico y proponiendo un modelo especial adecuado. Pfeiffer (204 (205), tras obtener complejos de Cr y dihidroxiazoderivados ópticamente activos, demostró la existencia de estereo isómeros de estos compuestos. Ello elimina la posibilidad de una ordenación planar hexagonal y refuerza la idea de una disposición octaédrica, en la que el átomo metálico ocupa el centro del octaedro hallándose las valencias del metal dirigidas hacia los vértices de dicho octaedro.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Entre los antecedentes bibliográficos que conocemos respecto a la Azo eosina, caben destacar los que aparecen citados por Giral en su obra "Productos Químicos y Farmacéuticos" (206) que indica, al tratar de algunos colorantes azoicos obtenidos a partir del ácido de Nevile-Winther, que "la Azo eosina se obtiene diazando la o-Anisidina y copulando con el ácido de Nevile-Winther", señalando que al compuesto corresponde la fórmula:



Acido 1-((o-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-7-naftalensulfónico

En otro lugar de la citada obra (207), al tratar de colorantes oximono-azoicos ácidos, y dentro de estos al importante grupo de los Ponceaux (Punzós en la terminología de los tintoreros catalanes) incluye, junto a otros, a la Azo eosina.

En el Beilsteins Handbuch, Der Organischem Chemie, hemos encontrado en el año 1910 dos referencias a este compuesto. Por una parte (Band, XI, 1505-1591) indica que "el ácido 1-naftol-4-sulfónico encuentra aplicación en la obtención de colorantes azoicos como por ejemplo la Azo eosina".

Y en otro lugar (Band XIII, 1740-1781) que "la o-Anisidina encuentra aplicación en la obtención de colorantes azoicos, como por ejemplo la Azo eosina:

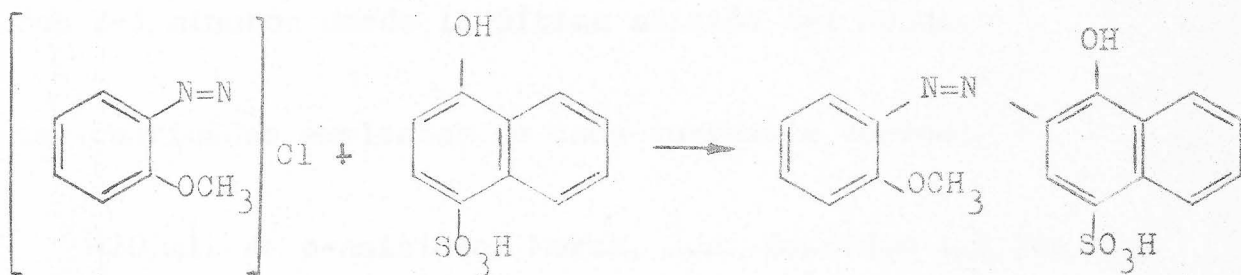
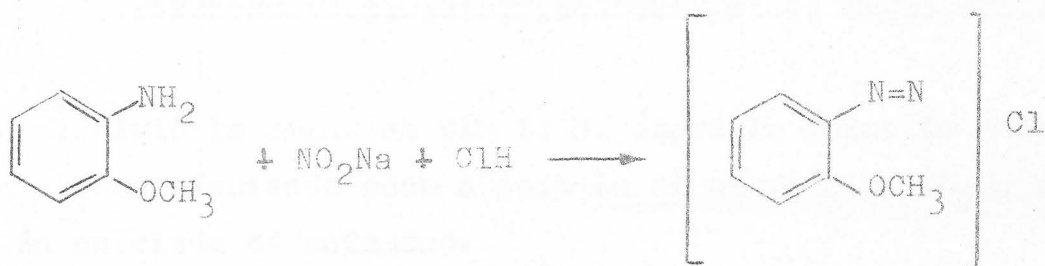
Hace referencia en ambos casos, a las tablas de colorantes de Schultz (208).

Esta escasez de datos, tras una búsqueda minuciosa en las revistas de resúmenes a nuestro alcance, e incluso, en el *Berichte, Der Deuteschen Chemischen Gesellschaft*, en los años anteriores a 1910, en los que debió ser sintetizado por primera vez no es sólo relativa a la Azoeosina, sino a otros compuestos como el ácido 1-((*p*-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-6-naftalensulfónico (209); el ácido 3-((*o*-metoxifenil)azo)-1-naftol-6-sulfónico, (210); el C.I. Acid Red o ácido 4-hidroxi-3-((*o*-metoxifenil)azo)-naftalen sulfónico, (211), (212), (213); o el ácido 4-hidroxi-3-((*p*-metoxifenil)azo)-naftalen sulfónico (214).

OBTENCION DE LA AZECSINA

OBTENCION DE LA AZOECOSINA.

Se obtuvo por diazotación de la o-Anisidina y ulterior copu-
lación de la sal de diazonio resultante con el ácido de Nevi-
lle-Winter (ácido 1-naftol, 4-sulfónico) (206). Según las -
reacciones:



Productos utilizados.

- o-Anisidina Merck R.A.
- Acido 1-naftol, 4-sulfónico Merck, R.A.
- Disolución de ClH 12 N, Merck, R.A.
- NO2Na Merck, R.A.
- Disolución de IK.
- Engrudo de almidón.
- CO3Na2 Merck, R.A.

Técnica operatoria.

Se ha seguido la técnica habitual (206) para la obtención de este tipo de compuestos ya que no hemos conseguido encontrar en la Bibliografía que ha estado a nuestro alcance una concreta receta operatoria para la obtención de esta sustancia.

I) Obtención de la sal de diazonio de la o-Anisidina.

Se disolvió la amina en ClH 12 N. Sobre la solución enfriada se fue añadiendo poco a poco la disolución de NO_2Na también enfriada de antemano.

La diazotación se consideró terminada cuando un papel impregnado en IK y engrudo de almidón tomó color azul transcurridos 2-3 minutos desde la última adición del NO_2Na .

Las cantidades empleadas de cada sustancia fueron:

-20 ml. de o-Anisidina Merck, R.A. densidad 1,1 los cuales equivalen a 0,178 moles de la misma.

- 0,534 moles de ClH, para lo cual se midieron 44,5 ml. de ClH 12 N Merck, R.A.

- 0,178 moles de NO_2Na para lo que se pesaron 11,282 gr. de NO_2Na Merck, R.A., convenientemente desecado.

II) Copulación de la sal de diazonio de la o-Anisidina con el ácido 1-naftol, 4-sulfónico.

Se agrega la sal de diazonio de la o-Anisidina, obtenida anteriormente, lentamente y con agitación, sobre 44 grs. de ácido 1-naftol, 4-sulfónico y 19 grs. de CO_3Na_2 disueltos en H_2O , enfriando al chorro de agua. Aparece un producto sólido rojo, que tras purificar por recristalización y una vez filtrado, lavado y secado, presenta brillo metálico.

Se obtuvieron 25 grs. de Azoeosina, ~~sal~~ sal sódica, con lo que el rendimiento de la reacción de obtención resultó ser de un 39%.

III) Obtención de la forma ácida de la Azoeosina.

Se basa en su escasa solubilidad en ClH , por lo que precipita al tratar con este ácido la solución acuosa de la sal sódica.

Se obtuvo a partir de una solución acuosa de la sal sódica de la Azoeosina por adición lenta y con agitación de ClH concentrado hasta total precipitación. Tras filtrar y lavar, el precipitado obtenido se disolvió en H_2O y se volvió a precipitar por adición de ClH concentrado.

El producto obtenido, de color rojo oscuro, se secó a unos 60° C, presentándose en forma de laminillas rojizas con brillo metálico verde. Una vez molido, es un polvo de color rojo (algo más oscuro que la sal sódica).

Mediante la realización de ensayos adecuados -dado que en la bibliografía consultada no se encontraron datos al respecto- se comprueba que:

La Azoeosina es soluble en agua hasta un límite de concentración de aproximadamente 0,5 gr./litro, adquiriendo la disolución un pH de 6 y un color rojo vinoso.

En medio básico (NaOH), la solubilidad aumenta, presentando la disolución un color amarillo anaranjado.

En medio ácido, la solubilidad va disminuyendo, llegando a aparecer un precipitado rojo cuando el exceso de ácido concentrado es grande, precipitado que se oscurece lentamente.

El comportamiento de las disoluciones de Azoeosina en medio hidroalcohólico es análogo al que presenta en medio acuoso, siendo la solubilidad de la Azoeosina en medio alcohólico parecida a la solubilidad de la Azoeosina en agua.

Por otra parte se observa que las disoluciones acuosas de Azoeosina presentan color rojo sangre para valores de pH menores de 9, y amarillo anaranjado cuando el pH es mayor que 9.

CRITERIOS DE PUREZA APLICADOS.

1 - CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA SOBRE GEL DE SILICE, DE LA AZOEOSINA Y DE SU SAL SODICA.

Los productos obtenidos, Azoeosina y su sal sódica, fueron sometidos a una cromatografía en capa fina sobre gel de sílice, con objeto de establecer si les acompañan impurezas-visibles mediante esta técnica.

Se utilizaron disoluciones de Azoeosina y de su sal sódica en concentraciones 10^{-4} M.

Como disolvente se utilizaron Etanol y H_2O .

Se obtuvieron en ambos casos manchas rojas perfectamente -circulares y delimitadas, sin colas, y de $rf= 0,84$.

2 - ANALISIS ELEMENTAL, TERMICO GRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL DE LA AZOEOSINA Y DE SU SAL SODICA.

Análisis elemental.

En la tabla siguiente (Nº 1) se reúnen los datos relativos a los análisis elementales practicados, frente a los porcentajes teóricos correspondientes a las formas R-H (ácido) y R-Na (sal sódica), observándose que los resultados experimentales concuerdan con los datos teóricos correspondientes a las formas R-H y R-Na.

TABLA Nº 1

	Acido (R - H)			Sal sódica (R - Na)		
	%			%		
	C	N	H	C	N	H
Experimental	57,16	4,05	7,72	53,18	3,42	7,86
Teórico	56,97	3,93	7,81	53,68	3,44	7,36

Análisis térmicos.

Las curvas del análisis térmico gravimétrico y diferencial -de las que no existen antecedentes en la bibliografía- se han obtenido con un equipo Deltatherm, modelo D-200 provisto de termobalanza.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: se emplearon termopar y portamuestras de Pt/Pt-Rh y Pt respectivamente, temperatura ambiente inicial 25^o C, velocidad de calentamiento - de 10^o/minuto, se trabajó en atmósfera estática de aire, utilizándose como material inerte, para ATD, alúmina calcinada.

Para el reconocimiento de las fases cristalinas constituyentes del residuo tras la pirolisis se ha empleado la Difracción de Rayos X, método difractométrico de polvo, usando un Difractómetro Philips, modelo 1010, equipado con contadores proporcional y de centelleo.

Los resultados obtenidos para las curvas de ATD y ATG de la Azoeosina, forma ácida, se representan en la gráfica N^o 1 . La curva de ATD indica que hasta 210^o C el compuesto es perfectamente estable; a partir de esta temperatura, comienzan a tener lugar una serie de efectos exotérmicos y endotérmicos, culminando con un acusado efecto exotérmico a 317^o C, -debidos a la descomposición y pirolisis de la muestra. No se ha podido establecer -por carecer del equipo instrumental -adecuado- la naturaleza de los productos intermedios producidos a lo largo del proceso de calentamiento.

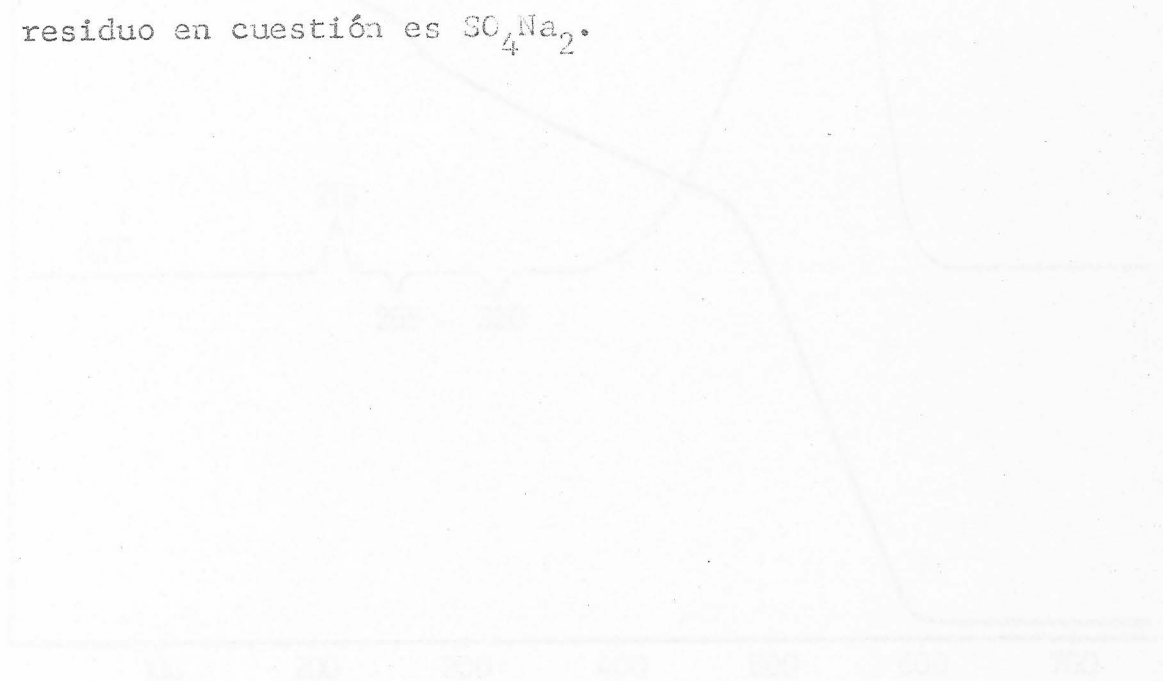
La pérdida de peso, deducida de la curva termogravimétrica, es del 98%, lo que concuerda con bastante aproximación con la pérdida teórica, 100%, si el compuesto fuese Azoeosina -forma ácida.

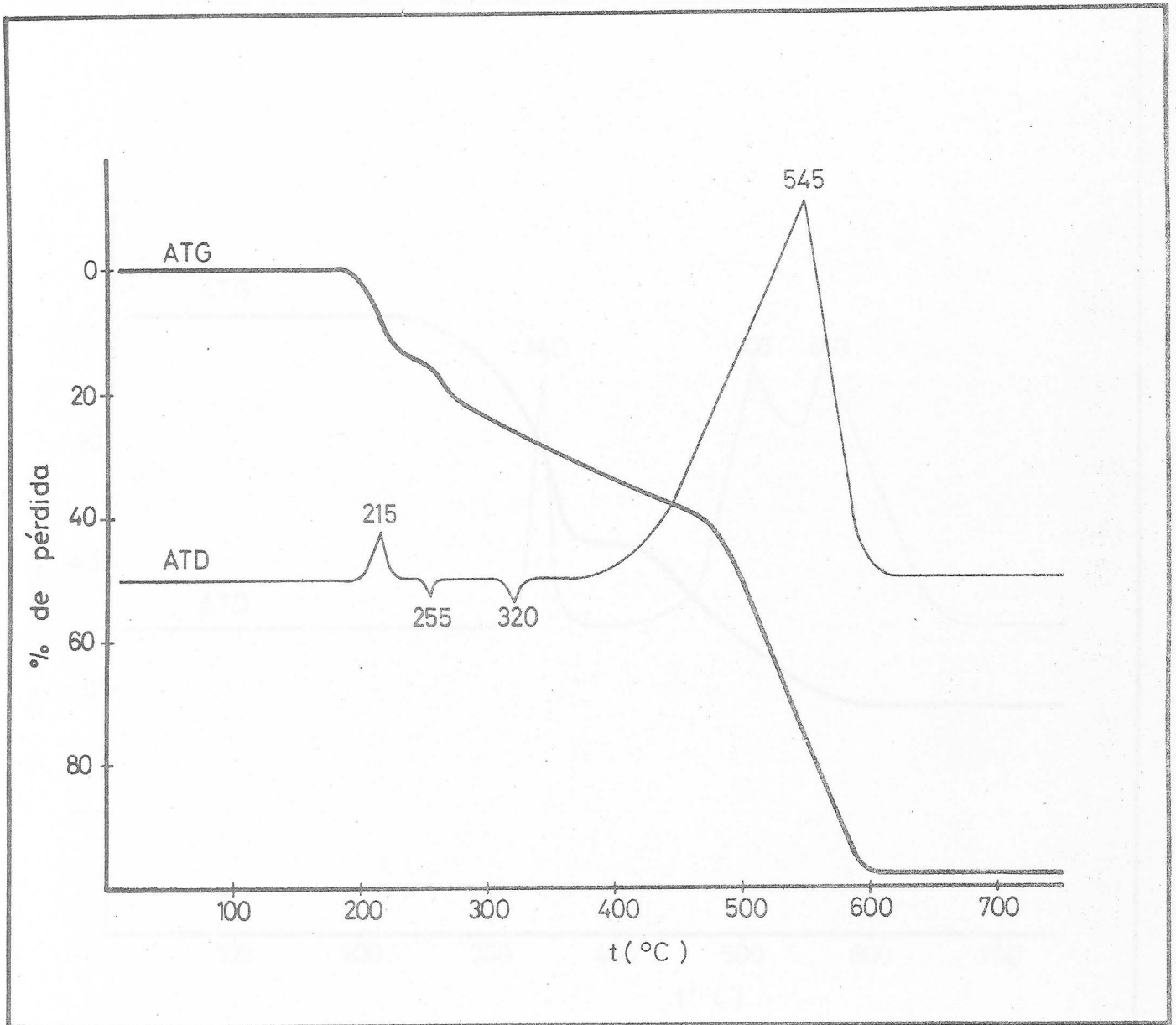
Los resultados obtenidos para las curvas de ATD y ATG de la Azoeosina sal sódica se representan en la gráfica N^o 2 . La curva de ATD nos indica que el compuesto es perfectamente estable hasta unos 330^o C; a partir de esa temperatura -tiene lugar un proceso exotérmico a 340^o C y un doble efecto exotérmico muy acusado a 505 y 560^o C, correspondientes a la descomposición y pirolisis de la muestra, sin que, por la razón antes apuntada, hayamos podido establecer la composición de los productos intermedios resultantes.

La pérdida de peso, deducida de la curva termogravimétrica, es del 63%, lo que concuerda con bastante aproximación con la pérdida de peso teórica, 62,7%, si el residuo fuese -
 SO_4Na_2 .

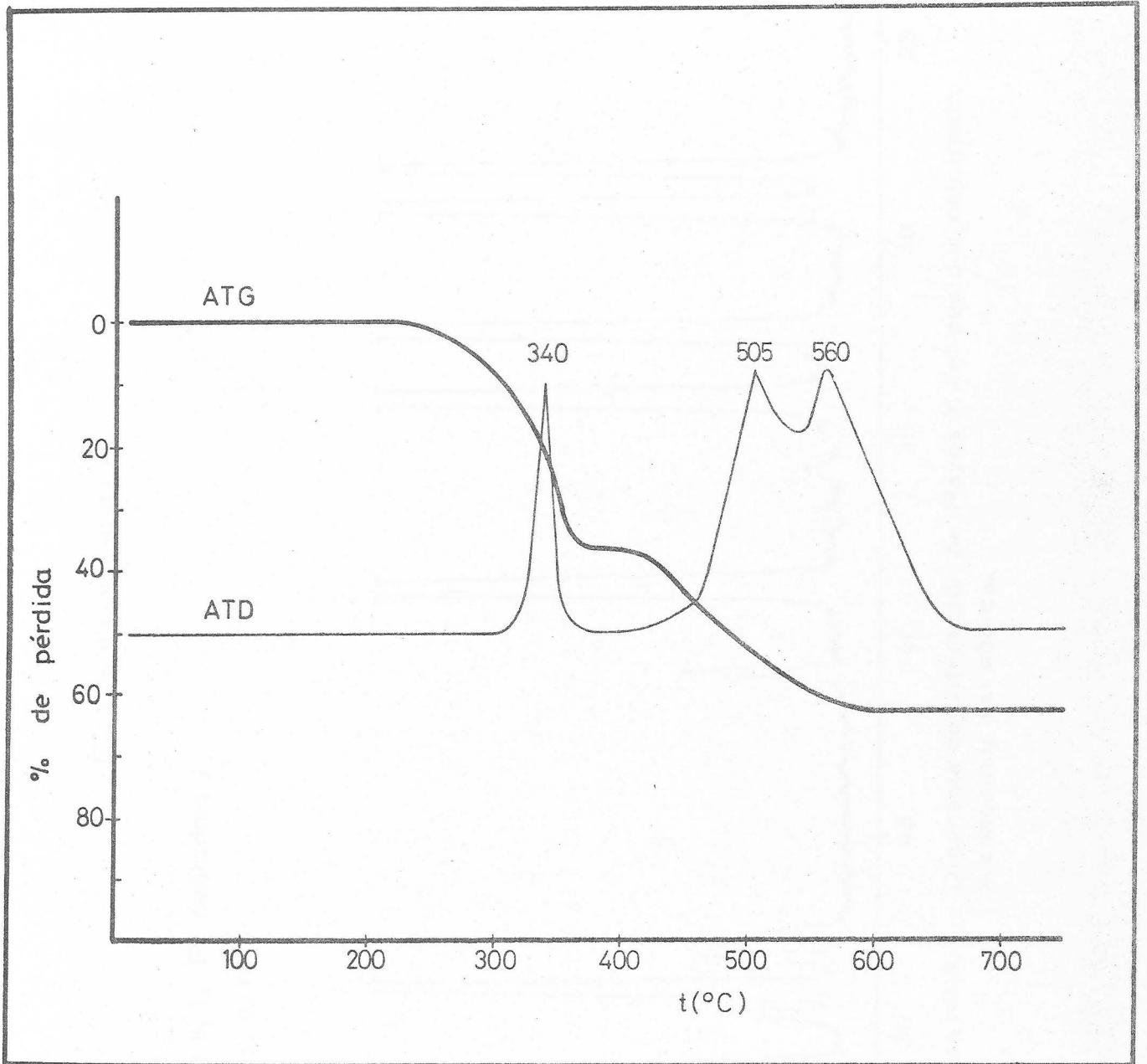
Aunque se comprueba mediante Análisis Químico la naturaleza del residuo, que resulta ser SO_4Na_2 , se confirma mediante Difracción de Rayos X, que no estaba impurificado apreciablemente por otros compuestos.

La Gráfica Nº 3 representa el diagrama de Difracción de Rayos X del residuo de Azoeosina calcinado a 650°C , y en la Tabla Nº 2 se reúnen los espaciados correspondientes a las reflexiones del diagrama anterior, frente a los espaciados más importantes correspondientes al SO_4Na_2 . La correspondencia entre ambos espaciados nos permite afirmar que el residuo en cuestión es SO_4Na_2 .





Gráfica nº 1. - Curvas ATD y ATG de la Azocresol, forma ácida.



Gráfica nº 2. - Curvas ATD y ATG de la Azoeosina, sal sódica.

Radiación: CuK

Tipo de diagrama: polvo

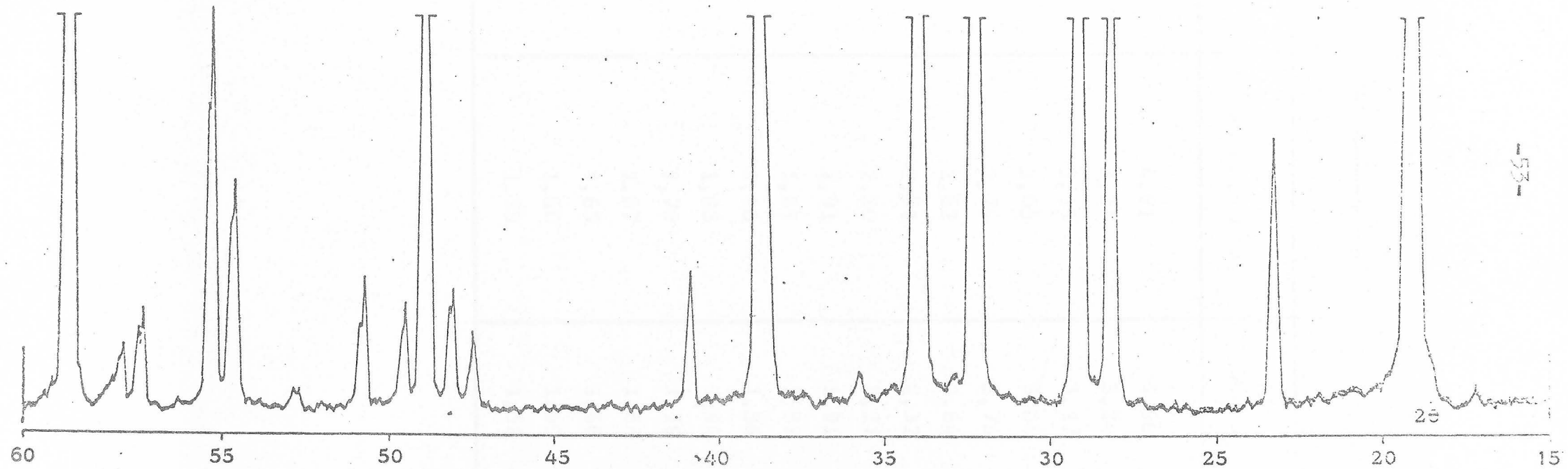
Kv: 36; mA: 28

R. ventana: 0, 1; R. contador: 1

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° /minuto.



Gráfica nº 3. - Diagrama de Difracción de Rayos X del residuo calcinado
Azoosina, sal sódica.

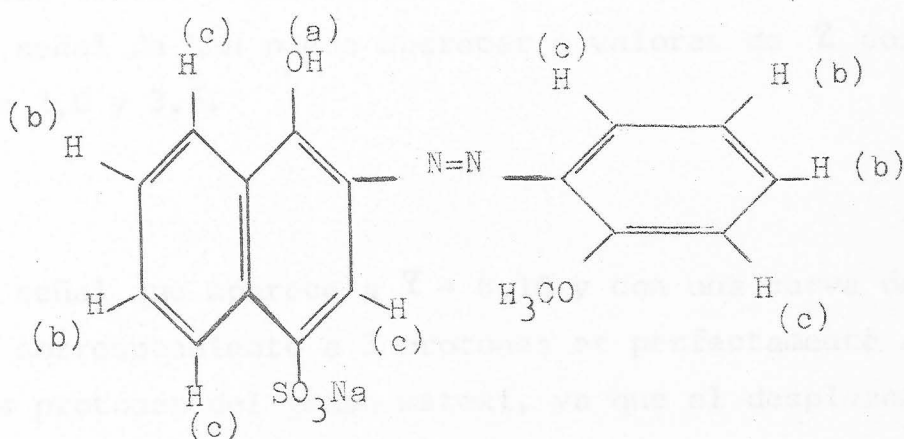
TABLA N^o 2

Línea	d(Å) experimental	d(Å) SO ₄ Na ₂
1	4,61	4,66
2	3,81	3,84
3	3,16	3,17
4	3,05	3,04
5	2,76	2,78
6	2,62	2,64
7	2,31	2,32
8	2,20	2,21
9	1,91	1,91
10	1,89	1,89
11	1,86	1,86
12	1,83	1,84
13	1,79	1,79
14	1,67	1,68
15	1,65	1,66
16	1,60	1,60
17	1,58	1,58

3 - ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Se registró el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la Azoeosina, sal sódica, en un equipo Hitachi, Perkin Elmer, R-20, empleando como disolvente dimetilsulfóxido y como referencia interna tetrametilsilano (TMS).

De los resultados obtenidos, gráfica nº 4 y teniendo en cuenta la fórmula del compuesto en estudio podemos deducir:



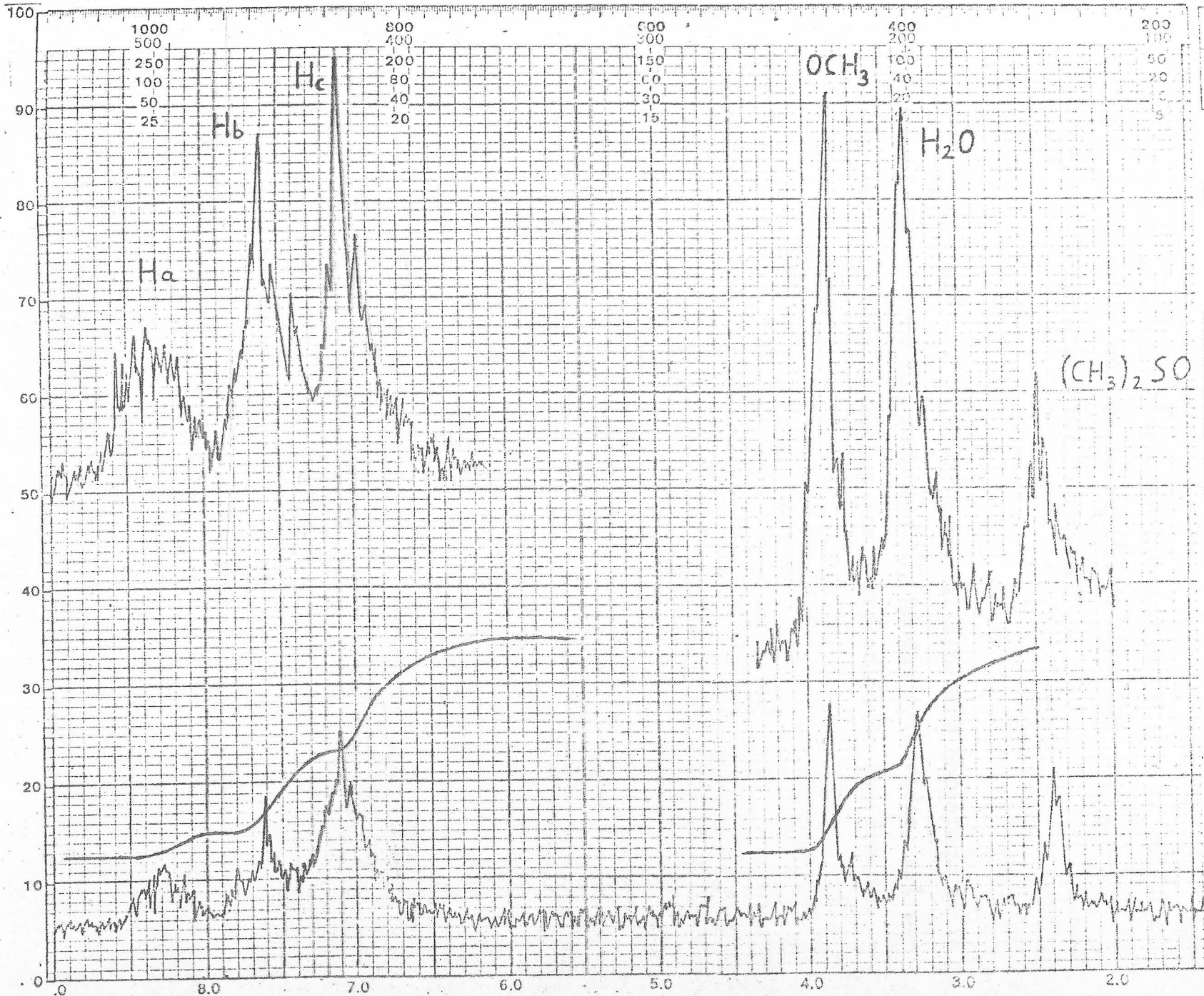
- El protón fenólico (protón a) en la estructura anterior, es el más ácido de todos, por lo que debe esperarse que su señal de resonancia sea la que aparezca en el espectro a desplazamientos químicos (τ) menores. En el espectro realizado aparece una primera señal a $\tau = 2,6$ y cuya curva de integración indica la presencia de un sólo protón, por lo que podemos asignar esta señal al grupo OH ya que la señal de RMN de los protones fenólicos en dimetilsulfóxido aparece a estos valores de τ .

- En cuanto a los protones aromáticos, a la vista de la fórmula del compuesto, podemos dividirlos en dos grupos (b) y (c), según sus respectivas posiciones y ambientes electrónicos. En el espectro realizado para valores de τ igual a 2,4 y 2,9 - respectivamente aparecen dos señales agudas H_b y H_c en las - que parece producirse desdoblamientos, quizás debido a acoplamiento a larga distancia. Las curvas de integración indican la existencia de H_b 4 protones y H_c 5 protones.

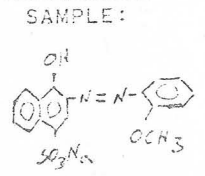
Los desplazamientos químicos experimentales son concordantes con los teóricos correspondientes a los protones aromáticos, - cuya señal de RMN puede aparecer a valores de τ comprendidos entre 2,0 y 3,5.

- La señal que aparece a $\tau = 6,10$ y con una curva de integración correspondiente a 3 protones es perfectamente asignable a los protones del grupo metoxi, ya que el desplazamiento químico teórico correspondiente a la señal de RMN de este tipo - de protones es de $\tau = 6,2$.

Gráfica nº 4. - E espectro de RMN de la Azoosina, sal sódica



SPECTRUM
NO. 75/809
NUC. & FREQ.
MHz



TEMP. 25°C
X 2000

SOLVENT
(CH₃)₂SO

CONC.

REFERENCE
TMS

SWEEP WIDTH
600 Hz

SWEEP TIME
200/100 SEC

TIME CONST.
0.05 SEC

SHIFT
/

AMPL. LEVEL
8 x 10³

DENSITY
HOR. 8 x 10³
INT. 4 x 10³

DATE
30-IX-75

OPERATOR
luon

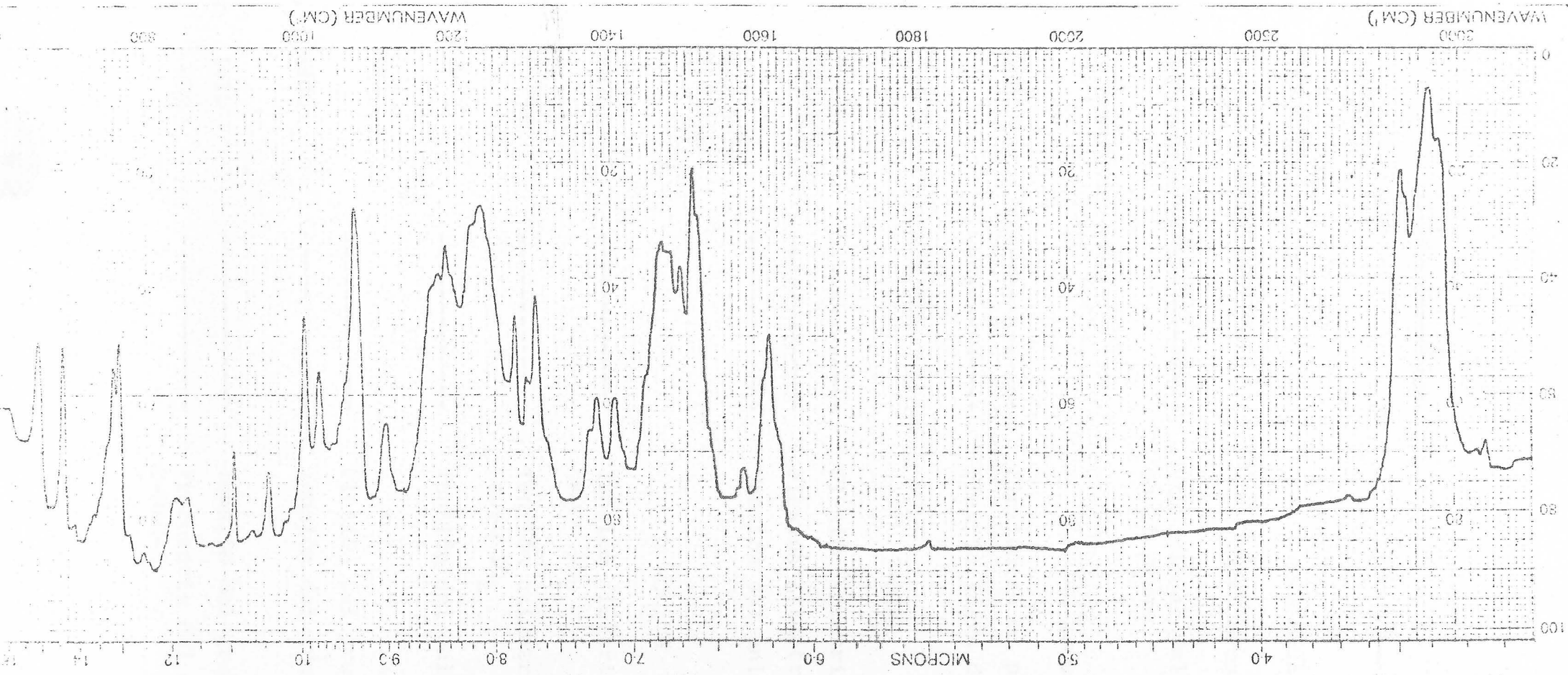
REMARKS:

4- ESPECTRO INFRARROJO.

Se ha registrado el espectro infrarrojo (IR) de la Azoeosina en pastilla de BrK, en la región de 4000-600 cm^{-1} , en un equipo Perkin Elmer 137 "Infracord".

La figura N^o 5 corresponde al espectro obtenido. En la Tabla N^o 3 se han resumido las bandas observadas, así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.

Gráfica nº 5. - Espectro de IR de la Azoosina, forma ácida



-59-

TABLA N^o 3

<u>Bandas de absorción en cm⁻¹</u>			<u>Asignación</u>
			C=C aromático
1490,	1510,	1575	Vibraciones del esqueleto en el plano
			C-H aromático
1000,	1110		Flexión en el plano
765			Flexión fuera del plano
			-OCH ₃
1380			Flexión simétrica
1470			Flexión asimétrica
1190			Tensión del enlace C-O
			-SO ₂ OH
1020,	1070		Tensión simétrica del grupo SO ₂
1270			Tensión asimétrica del grupo SO ₂
690			Tensión del enlace S-O
1300			Flexión del grupo OH
2860,	2930		Tensión del grupo OH
1406,	1610		Tensión del grupo -N=N-
915,	950		Frecuencia del esqueleto C-N=N-C

Los datos adquiridos mediante los criterios de identificación aplicados, análisis elemental, análisis térmicos, Espectros de Resonancia Magnética Nuclear y Espectros Infrarrojos, nos permiten afirmar que los compuestos obtenidos son Azoeosina - forma ácida y Azoeosina sal sódica.

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION
DE LA AZOECOSINA. METODO POTENCIOMETRICO.

INTRODUCCION.

Dado que la Azoeosina tiene dos hidrógenos protonizables (-OH y -SO₃H), y en la bibliografía consultada no se encontró ningún dato relativo a sus constantes de disociación, procedimos a su determinación por los métodos potenciométricos algebraico directo (215) y de Bjerrum (216), (217).

APLICACION DEL METODO ALGEBRAICO DIRECTO A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LA AZOEOSINA.

Fundamento (215).

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



Las correspondientes constantes serán:

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

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

Puesto que K_1 es mucho mayor que K_2 , cada etapa de la disociación puede ser considerada por separado.

Si C_a es la concentración total de especies ácidas y a el número de moles de base agregada por mol de ácido presente, en la región de bajo pH, se cumplirá que:

$$C_a = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] \quad (3)$$

$$aC_a + [\text{H}^+] = [\text{AH}^-] \quad (4)$$

Si despejamos $[AH_2^-]$ en (3) y sustituimos en (1):

$$K_1 = \frac{[AH^-] [H^+]}{C_a - [AH^-]}$$

y si tenemos en cuenta (4), obtenemos para la primera constante de disociación la expresión:

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

En la región de alto pH, la concentración de la forma ácida AH_2^- es despreciable, y las ecuaciones (3) y (4) se convierten en:

$$C_a = [AH^-] + [A^{=}] \quad (5)$$

$$(a - 1)C_a - [OH^-] = [A^{=}]$$

En estas condiciones:

$$[AH^-] = C_a - [A^{=}] = C_a - (a - 1)C_a - [OH^-]$$

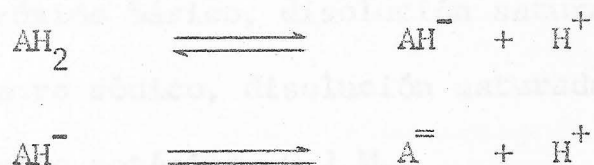
Valor que sustituido en (2) nos da para la segunda constante de disociación la expresión:

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

APLICACION DEL METODO DE LAS APROXIMACIONES SUCCESIVAS DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LA AZOEOSINA.

Fundamento (216), (217).

La disociación de un ácido dibásico está representada por los equilibrios:



La teoría de Bjerrum para la formación de complejos amina dos, y el cálculo de las constantes de estabilidad de estos complejos, podemos aplicarla al cálculo de las constantes de disociación de ácidos.

Para ello basta considerar al ión hidrógeno como ligando, y al anión aminoácido, A^- , como ión central.

Así, el número de moles de ligando complejados por mol de ión central, n , será:

$$n = \frac{[\text{AH}^-] + 2[\text{AH}_2]}{C_a}$$

Los valores calculados de n , representados en función del pH, nos darán para $n=0,5$ y $n=1,5$ los valores de pK_2 y pK_1 respectivamente.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución de Azoeosina 10^{-3} M.
- Disolución de KOH 10^{-3} N. Se preparó a partir de KOH Merck, R.A. y se contrastó con ftalato ácido de potasio.
- Ftalato ácido de potasio 0,01 M.
- Cloruro bórico 0,25 M
- Hidróxido bórico, disolución saturada.
- Bromuro sódico, disolución saturada.
- Nitrato potásico, 0,2 M.

Aparatos utilizados:

- pHmetro Beckmann modelo Research.
- Termostato Braun Melsungen.

Método operatorio.

Las experiencias se realizaron con 50 ml. de Azoeosina $7,48 \cdot 10^{-4}$ M y 50 ml. de NO_3K 0,2 M con lo que la concentración de Azoeosina resultó ser de $3,74 \cdot 10^{-4}$ M, y la fuerza iónica constante e igual a 0,1.

Las medidas de pH obtenidas al efectuar la valoración con KOH $9,409 \cdot 10^{-2}$ N, se efectuaron a una temperatura constante-

de $20,4^{\circ}\text{C}$, al mismo tiempo que en el vaso de valoración se mantenía una atmósfera de N_2 .

Se realizaron dos experiencias cuyos resultados se reúnen en las Tablas Nº 4 y Nº 5. En estas tablas se recogen los valores de KOH agregados, pH, α , Ca , OH^- , H^+ , AH^- , AH_2 , y \bar{n} , obtenidos mediante las ecuaciones indicadas anteriormente.

La gráfica Nº 6 corresponde a la curva de valoración de la Azoeosina mediante KOH; en ella se han representado los valores de pH frente a los ml. de KOH añadidos.

En la gráfica Nº 7 se han representado los valores de \bar{n} en función de los valores de pH.

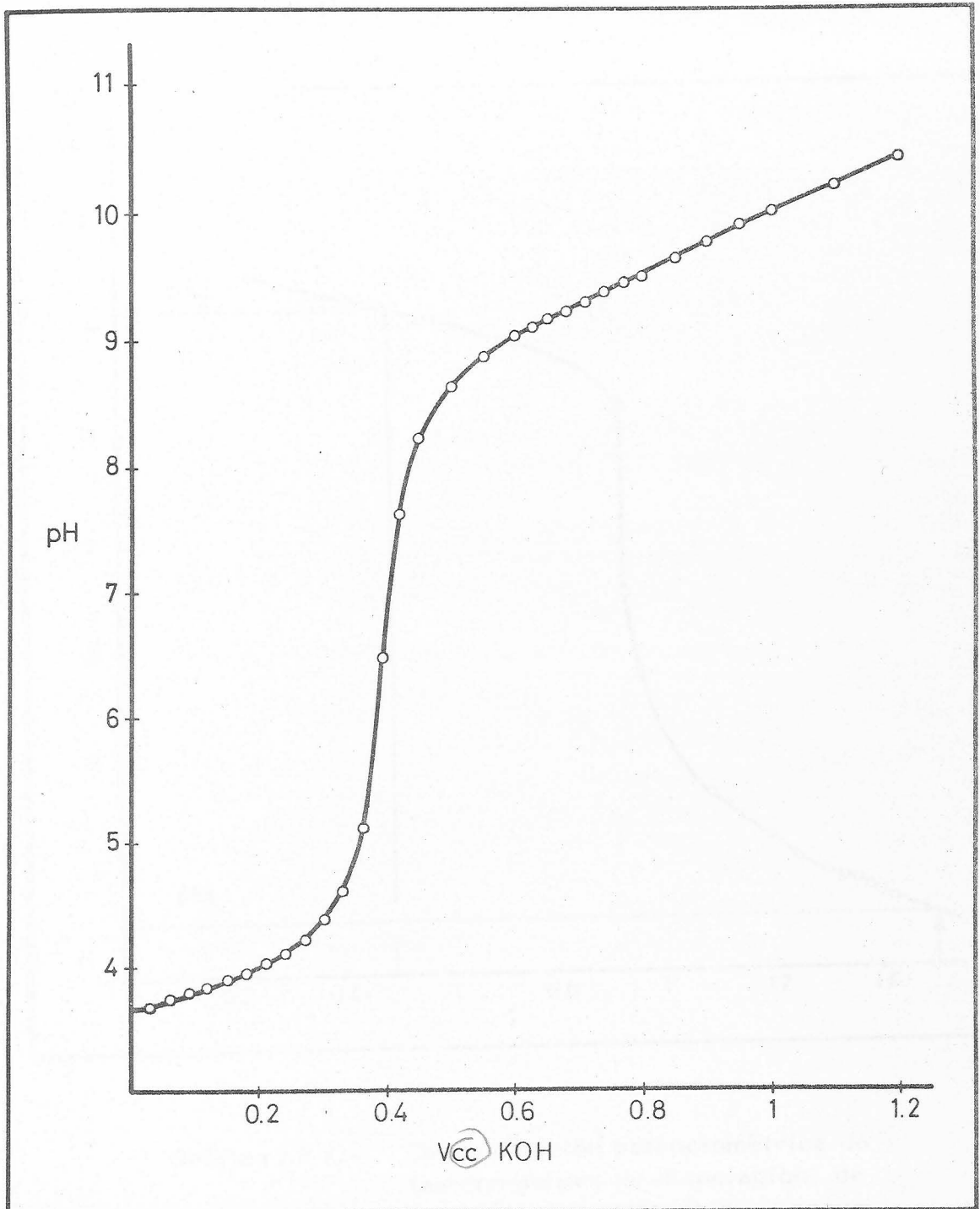
Para los valores de $\bar{n} = 1,5$ y $\bar{n} = 0,5$, obtenemos respectivamente pK_1 y pK_2 .

TABLA N^o 4

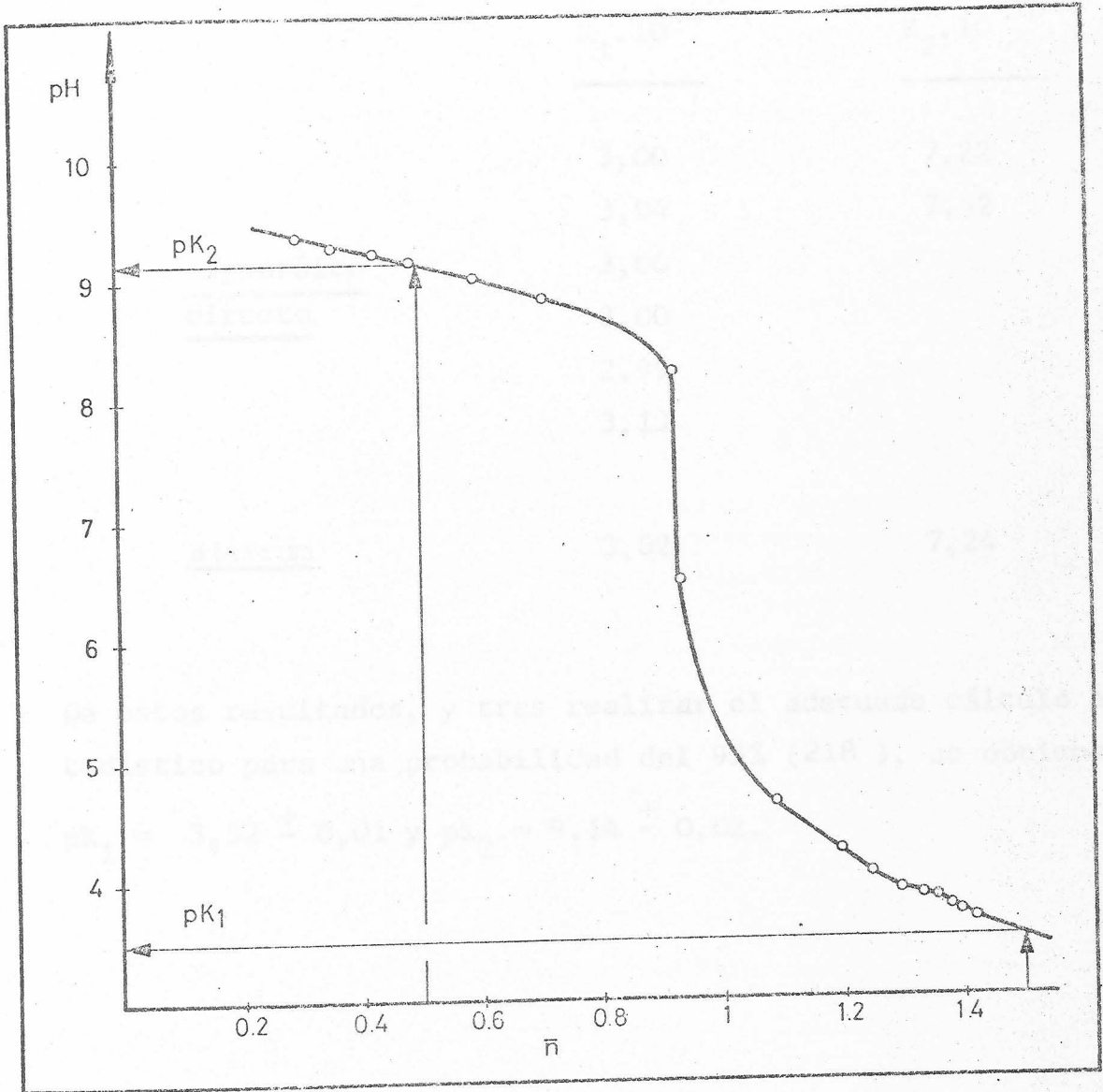
KOH cc	pH	H ⁺	OH ⁻	a	Ca. 10 ⁻⁴	AH. 10 ⁻⁴
0,00	3,662	2,16. 10 ⁻⁴	5,25. 10 ⁻¹¹	0,071	3,743	2,168
0,03	3,700	1,99 " 1	5,71 "	0,143	3,742	2,263
0,06	3,745	1,79 "	6,33 "	0,215	3,741	2,336
0,09	3,794	1,60 "	7,09 "	0,287	3,740	2,412
0,12	3,844	1,43 "	7,96 "	0,359	3,739	2,505
0,15	3,888	1,29 "	8,80 "	0,430	3,738	2,636
0,18	3,946	1,13 "	1,00. 10 ⁻¹⁰	0,502	3,737	2,742
0,21	4,030	9,33. 10 ⁻⁵	1,22 "	0,574	3,736	2,811
0,24	4,127	7,46 "	1,52 "	0,646	3,735	2,891
0,27	4,230	5,88 "	1,93 "	0,718	3,734	3,001
0,30	4,384	4,13 "	2,76 "	0,789	3,733	3,093
0,33	4,620	2,39 "	4,75 "	0,861	3,732	3,187
0,36	5,102	7,90. 10 ⁻⁶	1,44. 10 ⁻⁹	0,933	3,731	3,293
0,39	6,470	3,38. 10 ⁻⁷	3,41. 10 ⁻⁸	1,005	3,729	3,485
0,42	7,629	2,34. 10 ⁻⁸	4,86. 10 ⁻⁷	1,077	3,728	3,713
0,45	8,220	6,02. 10 ⁻⁹	1,89. 10 ⁻⁶	1,196	3,727	3,459
0,50	8,625	5,74 "	1,98 "	1,316	3,726	3,012
0,55	8,856	1,39 "	8,18 "	1,436	3,724	2,627
0,60	9,023	9,48. 10 ⁻¹⁰	1,20. 10 ⁻⁵	1,555	3,722	2,219
0,65	9,162	6,88 "	1,65 "	1,627	3,720	1,818
0,68	9,233	5,84 "	1,94 "	1,699	3,719	1,580
0,71	9,275	5,30 "	2,14 "	1,771	3,718	1,332
0,74	9,372	4,24 "	2,68 "	1,843	3,717	1,119
0,77	9,440	3,63 "	3,13 "	1,914	3,716	0,897
0,80	9,503	3,14 "	3,62 "	2,034	3,715	0,679

TABLA Nº 5

pH	H ⁺	OH ⁻	AH ⁻ · 10 ⁻⁴	AH ₂ · 10 ⁻⁴	AH ₂ · 10 ⁻⁴	\bar{n}	\bar{n}
3,662	2,17 · 10 ⁻⁴	5,23 · 10 ⁻¹¹	2,178	1,575	1,565	1,42	1,41
3,676	2,10 "	5,40 "	2,372	1,479	1,370	1,39	1,36
3,740	1,82 "	6,26 "	2,357	1,405	1,384	1,37	1,37
3,786	1,63 "	6,96 "	2,442	1,327	1,297	1,35	1,34
3,840	1,44 "	7,88 "	2,518	1,233	1,220	1,32	1,32
3,884	1,30 "	8,72 "	2,648	1,102	1,090	1,29	1,29
3,942	1,14 "	9,97 "	2,753	0,995	0,984		
4,026	9,41 · 10 ⁻⁵	1,21 · 10 ⁻¹⁰	2,819	0,925	0,916	1,24	1,24
4,124	7,51 "	1,51 "	2,897	0,843	0,838		
4,226	5,94 "	1,91 "	3,007	0,732	0,726	1,19	1,19
4,380	4,16 "	2,73 "	3,097	0,639	0,635		
4,616	2,42 "	4,70 "	3,189	0,437	0,436	1,08	1,08
5,098	7,98 · 10 ⁻⁶	1,42 · 10 ⁻⁹	3,294	0,244	0,244		
6,465	3,42 · 10 ⁻⁷	3,32 · 10 ⁻⁸	3,485			0,93	0,93
7,630	2,35 · 10 ⁻⁸	4,85 · 10 ⁻⁷	3,713				
8,218	6,05 · 10 ⁻⁹	1,88 · 10 ⁻⁶	3,459			0,92	0,92
8,620	5,79 "	1,96 "	3,012				
8,852	1,40 "	8,10 "	2,627			0,70	0,70
9,026	9,41 · 10 ⁻¹⁰	1,21 · 10 ⁻⁵	2,220			0,59	0,59
9,160	6,91 "	1,64 "	1,817			0,48	0,48
9,232	5,86 "	1,94 "	1,579			0,42	0,42
9,280	5,24 "	2,17 "	1,335			0,35	0,35
9,376	4,20 "	2,70 "	1,121			0,30	0,30
9,438	3,64 "	3,12 "	0,896				
9,500	3,16 "	3,60 "	0,677				



Gráfica nº 6. - Curva de valoración potenciométrica de la Azocresol.



Gráfica nº 7. - Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la Azocresol. Método de Bjerrum.

Los resultados obtenidos por los métodos Algebráico directo y de Bjerrum son respectivamente:

	<u>$K_1 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>$K_2 \cdot 10^{-10}$</u>
	3,00	7,22
	3,04	7,42
<u>Algebráico</u>	3,00	
<u>directo</u>	3,00	
	2,99	
	3,13	
<u>Bjerrum</u>	3,02	7,24

De estos resultados, y tras realizar el adecuado cálculo estadístico para una probabilidad del 95% (218), se obtienen

$$pK_1 = 3,52 \pm 0,01 \text{ y } pK_2 = 9,14 \pm 0,02.$$

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA AZOEOSINA.

1. OBJETIVO Y JUSTIFICACION

1.1. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es determinar la concentración de azoeosina en una muestra de agua de un río de la zona de estudio, utilizando el método espectrofotométrico.

1.1.1. Objetivo general

1.1.2. Objetivos específicos

1.1.3. Objetivos operativos

2. MARCO TEORICO

2.1. Introducción

2.1.1. Descripción del método

2.1.2. Principios de la espectrofotometría

2.2. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados en el estudio. Se detallan los reactivos, el equipo utilizado y el procedimiento experimental seguido para la preparación de las soluciones y la medición de la absorbancia.

ESPECTROS EN FUNCION DEL pH.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución de Azoeosina 10^{-4} M, preparada por pesada, y posterior dilución con agua desionizada a volumen conveniente.
- Disolución de ClK 0,5 M.
- Disoluciones reguladoras CH_3COOH , CH_3COONa , de pH 2,5, 5 y 7.
- Disoluciones reguladoras ClH, ClNH_4 de pH 7,7; 8,9 y 10.
- Disoluciones reguladoras PO_4HNa_2 , NaOH, de pH 11 y 12.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro Radiometer, modelo PHM-4.
- Espectrofotómetro Beckman ., modelo DBGT.

Método operatorio:

Se han realizado los espectros de absorción de disoluciones acuosas de Azoeosina a distintos valores de pH, para lo cual se prepararon disoluciones de Azoeosina $2 \cdot 10^{-5}$ M por dilución conveniente de la original 10^{-4} M, a los pH que se indican en la Gráfica Nº 8, mediante la adición del tampón adecuado, y manteniendo en cada disolución una fuerza iónica constante e igual a 0,1 por adición de ClK.

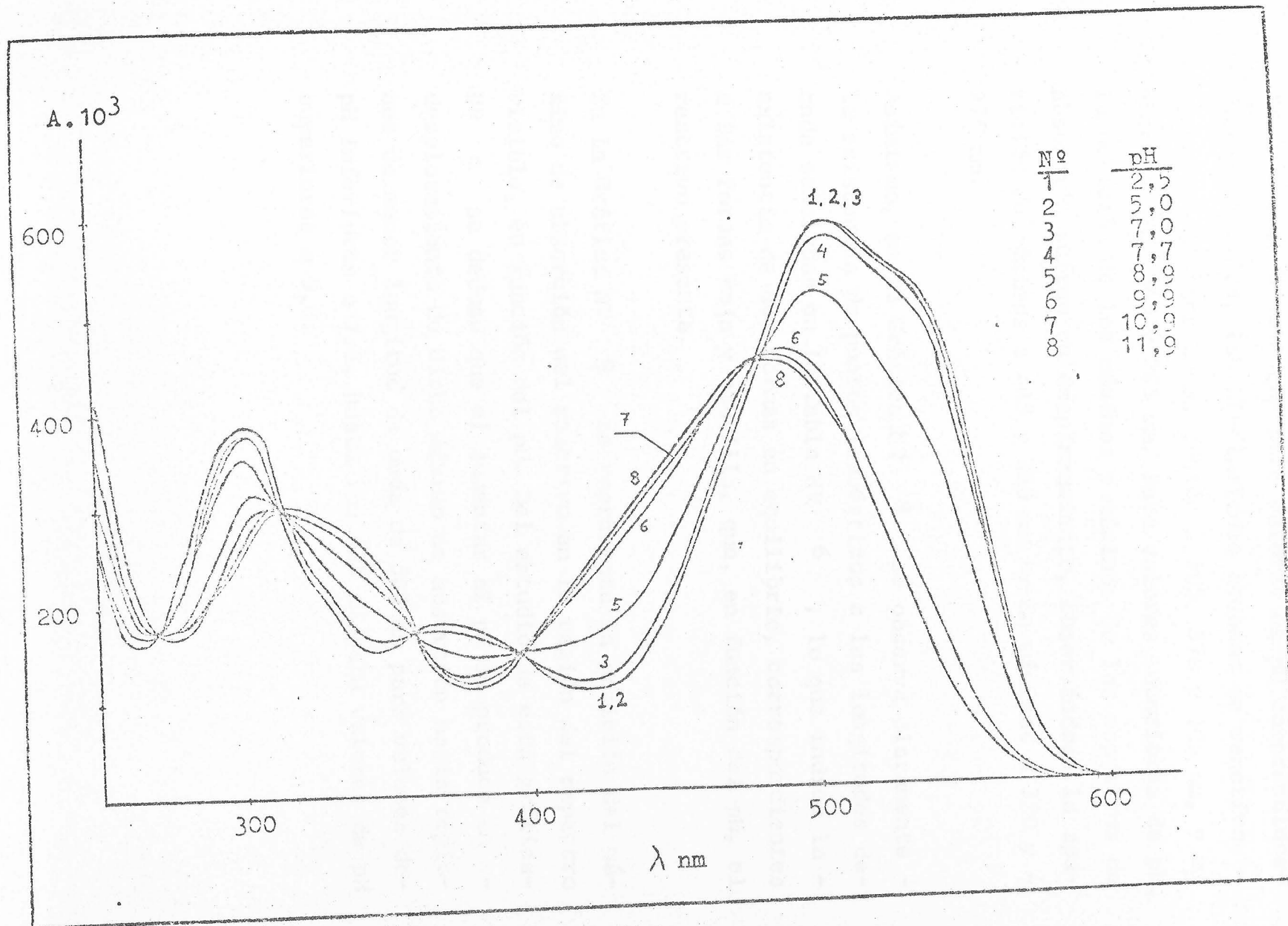
Las medidas espectrofotométricas se realizaron frente a un blanco constituido por tampón, ClK y agua desionizada.

Los espectros de absorción -representados en la Gráfica N° 8 - se registraron en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 250 y 650 nm.

Los datos relativos a la existencia de máximos y mínimos de absorción, puntos isobésticos, y sus coeficientes de extinción molar (ϵ), correspondientes a las formas ácida y básica del reactivo, se reúnen en la Tabla N° 6 .

TABLA N° 6

		Forma ácida			Forma básica	
máx.	λ nm	505	370	305	485	365
	ϵ	29000	8750	19000	22500	9000
mín.	λ nm	420	345	265	380	275
	ϵ	550	7500	8000	5500	8500
isobés.	λ nm	487	395	357	315	272
	ϵ	22250	7250	8250	15000	8750

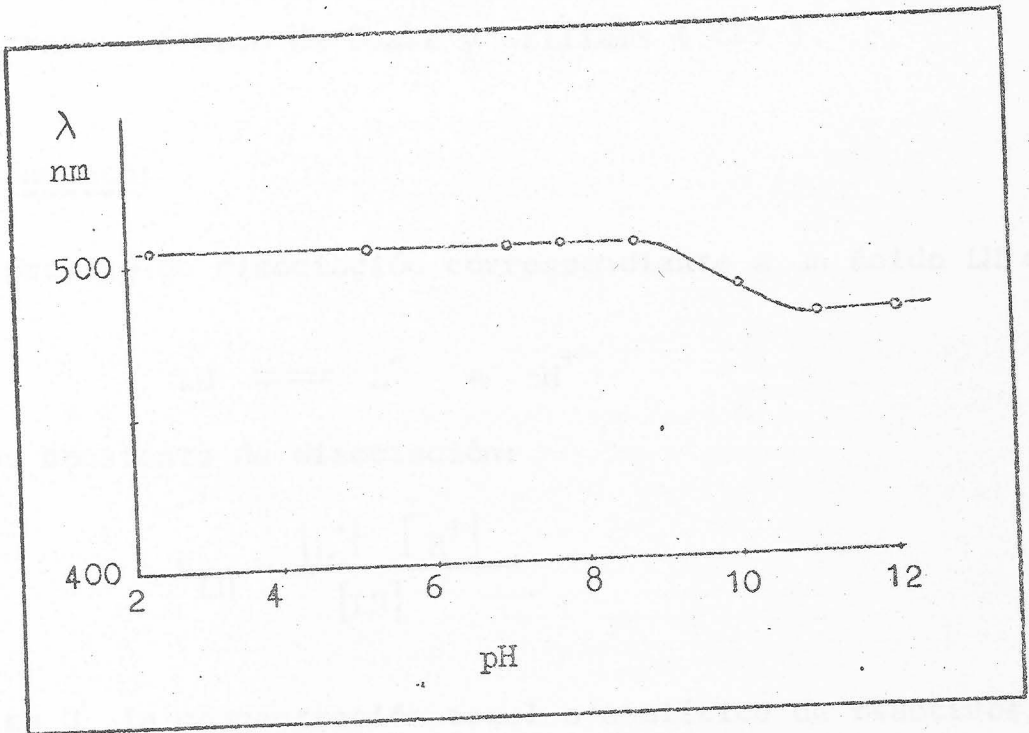


Gráfica nº 8. Espectros de absorción de la Azococina en función del pH.

Del estudio de la gráfica Nº 8 , así como de la tabla Nº 6 , se deduce que para valores de pH comprendidos entre 2,5 y 8,9, las disoluciones acuosas de reactivo - presentan máximos de absorción a 505, 370 y 305 nm, y mí nimos a 420, 345 y 265 nm. Para valores superiores de pH, la posición de los máximos y mínimos de los espectros de absorción sufren un desplazamiento, observándose la aparición de máximos a 485 y 365 nm. y de mínimos a 380 y - 275 nm.

Asímismo, en la Gráfica Nº 8 se observa claramente - la existencia de puntos isobéuticos a las longitudes de onda señaladas en la Tabla Nº 6 , lo que indica la - existencia de dos formas en equilibrio, correspondientes a las formas roja y amarilla, que, en función del pH, el reactivo presenta.

En la Gráfica Nº 9 se representa la posición del máximo de absorción del reactivo en la región del espectro visible, en función del pH. Del estudio de esta gráfica - Nº 9 se deduce que el aumentar al pH se produce un - desplazamiento de dicho máximo de absorción hacia regiones de menor longitud de onda de 505 nm para valores de pH inferiores a 7,6, hasta los 485 nm para valores de pH superiores a 9,8.



Gráfica nº 9. - Posición del máximo de absorción de la Azoeosina en función del pH.

Determinación espectrofotométrica de la 2ª constante de disociación de la Azoeosina.

Con el fin de determinar el valor de la segunda constante de disociación -ya que la disociación del grupo sulfónico no produce cambio apreciable de color- se aplica el método espectrofotométrico de Pease y Williams (219).

Fundamento:

El proceso de disociación correspondiente a un ácido LH es:



y su constante de disociación:

$$K_{\text{LH}} = \frac{[\text{L}^-] [\text{H}^+]}{[\text{LH}]}$$

Si es C_T la concentración total o analítica de reactivos, ocurrirá que la suma de las distintas formas procedentes de la disociación de dicho reactivo será:

$$C_T = [\text{LH}] + [\text{L}^-]$$

y la absorbancia experimental:

$$A_{\text{ex}} = a_{\text{LH}} \cdot [\text{LH}] + a_{\text{L}^-} \cdot [\text{L}^-] \quad (\text{I})$$

donde a_{LH} y a_{L^-} son los índices de absorbancia molar correspondientes a las formas ácida y básica respectivamente.

Cuando el equilibrio del proceso de disociación esté totalmente desplazado hacia la derecha, es decir, cuando todo el ácido se haya disociado:

$$A_D = a_{\text{L}^-} \cdot C_T, \quad \text{y} \quad a_{\text{L}^-} = \frac{A_D}{C_T} \quad (\text{II})$$

Por otra parte, cuando el equilibrio se encuentre totalmente desplazado hacia la izquierda, la absorbancia correspondiente será:

$$A_a = a_{LH} \cdot C_T, \quad \text{y} \quad a_{LH} = \frac{A_a}{C_T} \quad (\text{III})$$

Por sustitución de las expresiones (II) y (III) en la (I), y operando adecuadamente se obtiene:

$$A_{ex} \cdot C_T = A_a \text{ LH} + A_b \text{ L}^- \quad (\text{IV})$$

Cuando la $[\text{LH}]$ es igual a la de $[\text{L}^-]$ -y por tanto iguales ambas a $1/2 C_T$ - ocurre que el valor de pH coincide con el del pK y la expresión (IV) puede transformarse en:

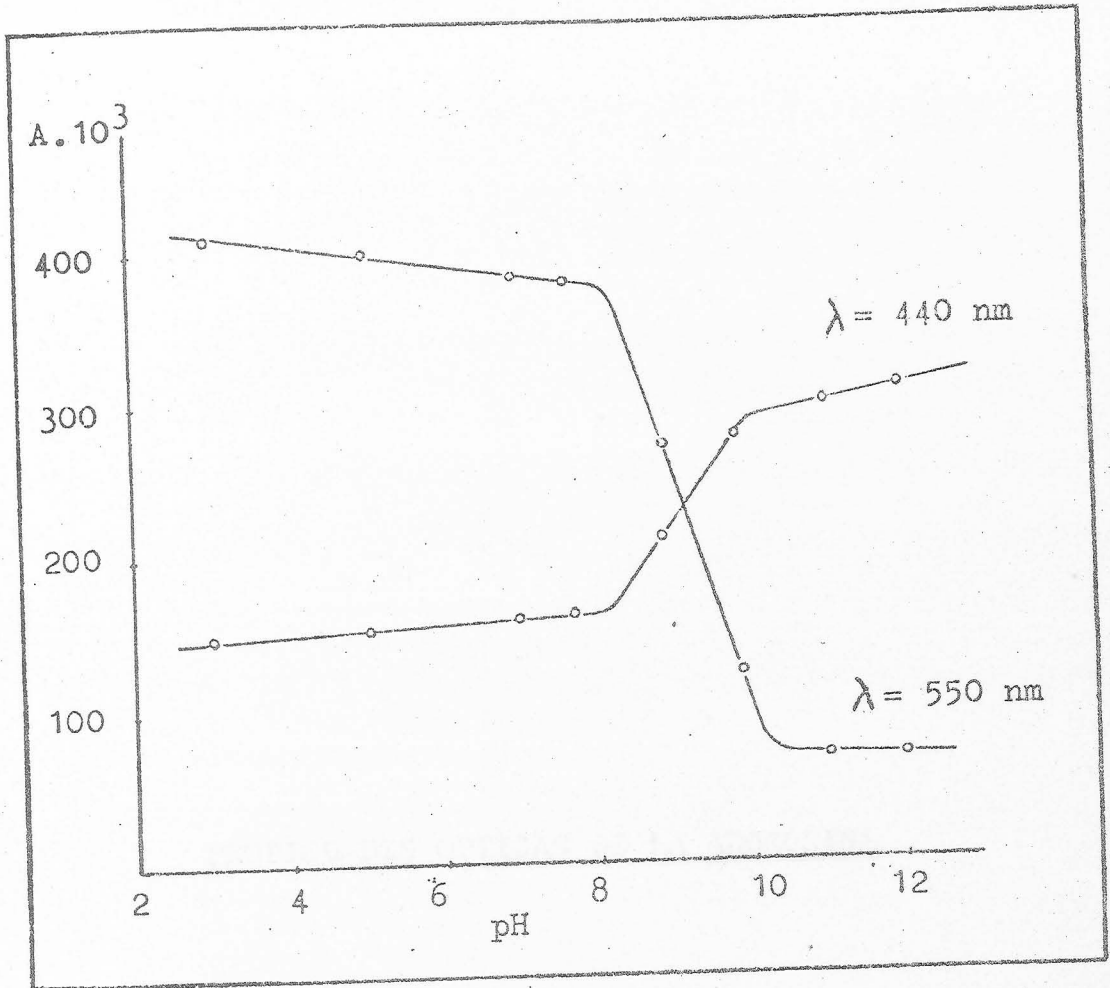
$$A_{ex} = \frac{A_a + A_b}{2}$$

El método de Pease y Williams consiste esencialmente en determinar las absorbancias correspondientes a las formas ácida y básica, y hallar un valor medio.

Utilizamos para la determinación del pH que corresponde a este valor de la absorbancia un método gráfico.

En la Gráfica Nº 10 se han representado los valores de las absorbancias en función del pH para las longitudes de onda de 440 y 550 nm.

Mediante el adecuado cálculo estadístico y para una probabilidad del 95% (218), se deduce que $pK_2 = 9,2 \pm 0,4$, - resultado que se encuentra en buen acuerdo con el obtenido potenciométricamente ($pK_2 = 9,14 \pm 0,02$).



Gráfica nº 10. - Determinación espectrofotométrica de la segunda constante de disociación de la Azoeosina. Método de Pease y Williams.

PROPIEDADES OPTICAS DE LA AZOEOSINA

El color de la azoeosina en solución es debido a la absorción de luz en el espectro visible y a la formación de cristales azoicos de la azoeosina en solución. Este fenómeno se debe a la acción de la luz sobre el grupo azo de esta sustancia. Se describen algunos de sus características físicas y químicas.

Aspectos físicos:

El espectro de absorción de la azoeosina en solución es el siguiente:
- Máximo de absorción a 480 mμ.
- Mínimo de absorción a 520 mμ.

Aspectos químicos:

La azoeosina es una sustancia orgánica que se caracteriza por sus propiedades físicas y químicas.

PROPIEDADES OPTICAS DE LA AZOEOSINA

- Color rojo intenso.
- Anisotropía.
- Coloración por interferencia de luz blanca debido a la estructura de coloración del cristal.
- Desarrollo de un color azul cuando se agregan sustancias a la solución.
- Cristales de azoeosina en solución.
- Estructura cristalina en solución.

ESTUDIO OPTICO DE LA AZOEOSINA

Ya que en la bibliografía consultada no aparecen datos relativos a las propiedades cristalográficas de la Azo eosina, a continuación hemos iniciado el estudio óptico de esta con objeto de establecer algunas de sus características cristalográficas.

Aparatos utilizados.

- Microscopio de polarización Zeiss, modelo Standard GFL-POL.
- Lupa binocular Kassel STF-6.

Técnica operatoria.

Se obtuvo una lámina delgada (0,003 mm) y se observaron las siguientes propiedades:

- Color rojo intenso.
- Anisótropo.
- Colores de interferencia anómalos debido a la fuerte coloración del cristal.
- Desarrollo pinacoidal con ángulos distintos a 90° .
- Carácter o hábito tabular.
- Maclas abundantes en casi todos los cristales.

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA AZOEOSINA Y AZO-
EOSINA SAL SODICA.

Dado que en la bibliografía consultada tampoco aparecen datos a este respecto, se realizó el estudio por difracción de Rayos X de la Azoeosina y de su sal sódica con objeto de establecer los diagramas de difracción de estos compuestos.

Técnica operatoria.

Para la realización del estudio difractométrico se ha utilizado la técnica de polvo, para lo cual se emplean unas placas metálicas con un orificio rectangular en el que se deposita la muestra, finamente molida y tamizada (tamaño máximo empleado, 50 micras) de forma que la superficie expuesta al haz de rayos X quede totalmente plana.

Equipo.

- Philips, modelo PW-1010 equipado con contador proporcional y de centelleo.

Las gráficas N^os. 11 y 12 corresponden a los diagramas de difracción de la Azoeosina y de su sal sódica respectivamente.

En la tabla N^o 7 se recogen los datos relativos a los espaciados interplanares y a las intensidades relativas de las reflexiones más importantes de las gráficas anteriores.

TABLA Nº 7

Línea	Azoeosina		Azoeosina-sal sódica	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1	12,98	10	24,00	100
2	10,15	8	16,05	3
3	9,40	20	12,09	3
4	8,66	100	8,16	5
5	7,24	30	8,02	5
6	6,70	35	7,55	30
7	6,55	5	6,18	30
8	6,10	10	5,90	2
9	5,53	5	5,36	10
10	5,18	5	5,21	10
11	5,09	45	4,43	60
12	4,92	7	4,22	7
13	4,71	3	4,07	30
14	4,61	50	3,86	5
15	4,43	5	3,70	10
16	4,22	25	3,53	60
17	4,03	7	3,39	3
18	3,99	40	3,15	5
19	3,90	15	3,06	7
20	3,84	15	2,81	25
21	3,65	7	2,67	15
22	3,60	7	2,56	5
23	3,53	75	2,45	3
24	3,47	5	2,25	7
25	3,38	40	2,11	2
26	3,34	10	2,06	2
27	3,27	30	2,07	10
28	3,17	75	1,91	2
29	2,94	10	1,85	2
30	2,81	10	1,78	1
31	2,76	8	1,54	1
32	2,57	5		
33	2,40	7		
34	2,13	5		
35	2,04	7		
36	2,01	7		
37	1,92	3		
38	1,83	3		
39	1,70	3		
40	1,68	3		

Radiación: CuK

Kv: 36; mA: 23

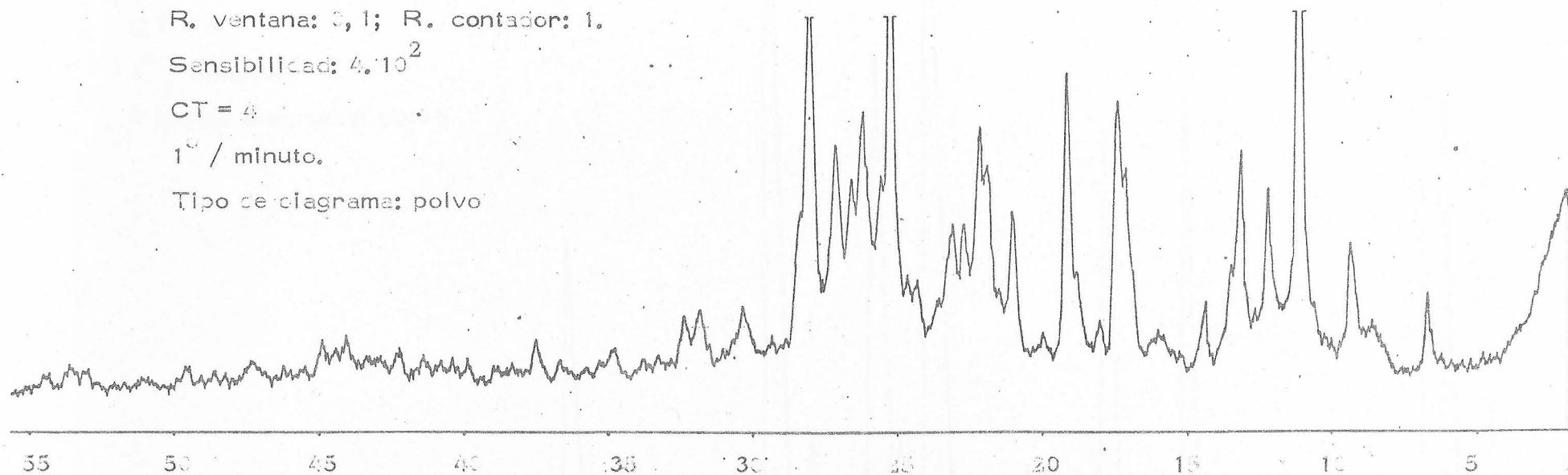
R. ventana: 0,1; R. contador: 1.

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° / minuto.

Tipo de diagrama: polvo



Gráfica nº 11. - Diagrama de Difracción de Rayos X de la Azocresol, forma ácida.

Radiación: CuK

Kv: 36, mA: 28

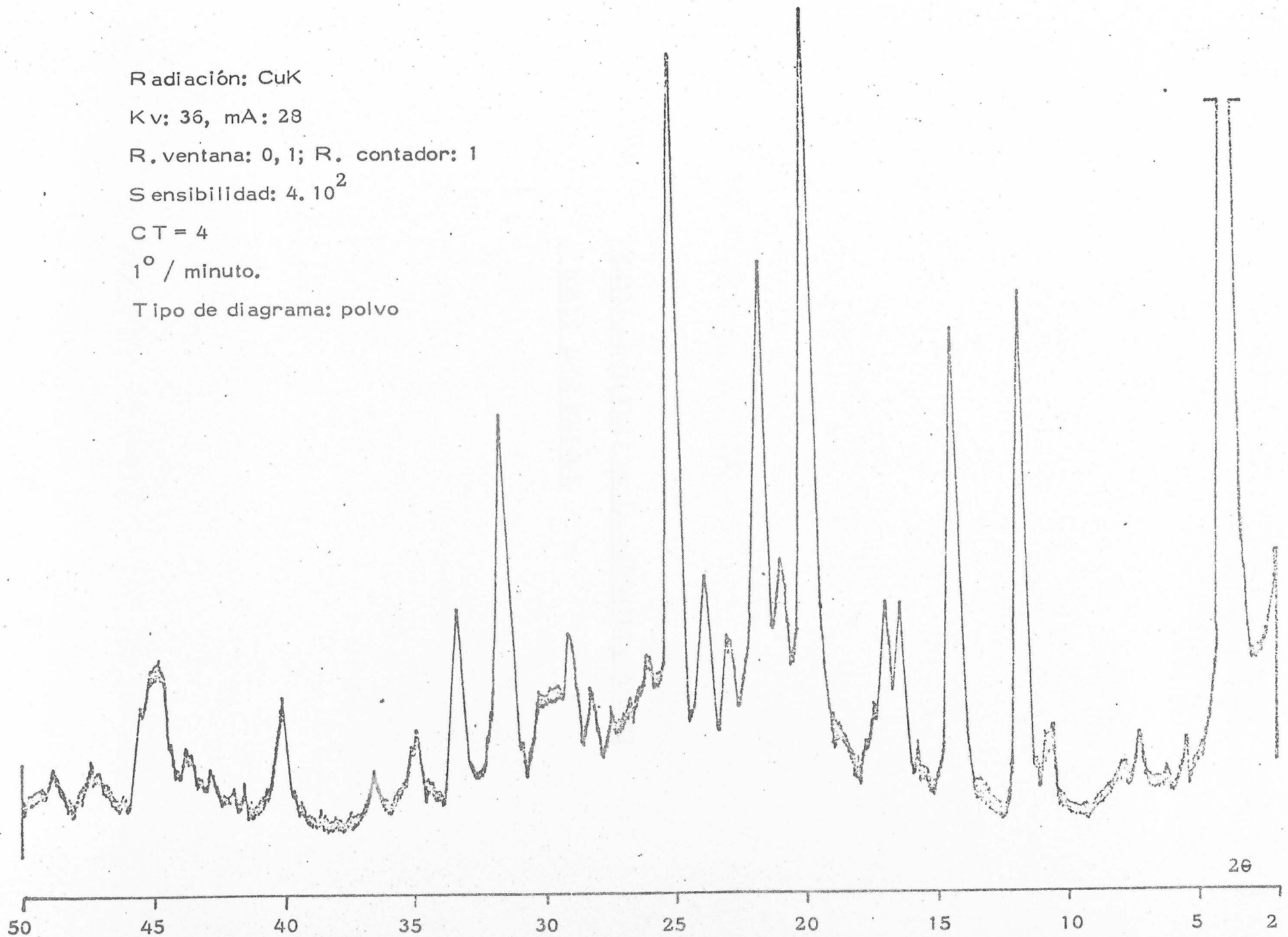
R. ventana: 0,1; R. contador: 1

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° / minuto.

Tipo de diagrama: polvo



Gráfica nº 12. - Diagrama de Difracción de Rayos X de la Azoosina, sal sódica.

REACCIONABILIDAD DE LA AZOEOSINA FRENTE

A IONES INORGANICOS.

APLICACIONES ANALITICAS.

No se conoce ningún antecedente bibliográfico acerca del comportamiento de la Azoeosina como reactivo de iones inorgánicos. Por esta razón, se ha creído conveniente emprender un estudio sistemático de la acción del compuesto sobre numerosos cationes y en distintos medios.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución de Azoeosina preparada por pesada y con una concentración de 1 gr./litro.

- Disoluciones de cationes metálicos. Se prepararon con una concentración de 1 gr./litro.

Los cationes ensayados, con indicación de las sales utilizadas, se reúnen en la Tabla Nº 8. Para preparar las disoluciones se empleó agua desionizada, salvo en los casos en que se precisa medio ácido o básico para la disolución de la sal.

- Disolución de Acido clorhídrico 2N.

- Disolución de Acido nítrico 2N.

- Disolución de Hidróxido sódico 2N.

- Disolución de Hidróxido amónico 2N.

- Etanol 99%.

TABLA Nº 8

Catión	Sal empleada	Catión	Sal empleada
Ag(I)	NO_3Ag	Tl(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Tl}$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Be(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hg ₂ (II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ce(IV)	$(\text{SO}_4)_2\text{Ce} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tl(I)	$(\text{NO}_3)\text{Tl}$	Ga(III)	Cl_3Ga
Hg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$	In(III)	Cl_3In
Bi(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	La(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cu(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Y(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cd(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	Th(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pd(II)	Cl_2Pd	Zr(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Zr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
As(III)	Cl_3As	Ti(IV)	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
As(V)	$\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	UO ₂ (II)	$(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sb(III)	Cl_3Sb	Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sn(II)	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Au(III)	Cl_3Au	Mn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Se(IV)	$\text{SeO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Zn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ge(IV)	GeO_2	Ca(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ru(III)	Cl_3Ru	Sr(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$
Os(VIII)	OsO_4	Ba(II)	$\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
W(VI)	$\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
V(V)	VO_3NH_4	Li(I)	NO_3Li
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rb(I)	NO_3Rb
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cs(I)	NO_3Cs
Fe(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Fe} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	K(I)	NO_3K
Cr(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		

Técnica operatoria:

En tubo de ensayo Jena, de 0,8 cm. de diámetro por 10 cm. de longitud, tomamos 1 cc. del catión a ensayar; a continuación agregamos 3 gotas de la disolución del reactivo, y las de ácido o base necesarias para conseguir que el medio corresponda a los diferentes intervalos de pH que nos proponemos estudiar (<3 , 3-5, 5-7, 7-9, 9-11, >11) y cuyos valores de pH comprobamos mediante el uso de papeles indicadores Merck de intervalo de pH de 0 a 14, diluyendo después con H₂O desionizada hasta un volumen final de unos 2 cc.

El ensayo se realizó siempre comparando con una disolución - que contenía agua desionizada, reactivo en la misma cantidad que el problema y el ácido o la base según el medio a operar, hasta un pH igual al propio del ensayo, todo hasta un volumen de 2 cc.

En aquellos casos en que se observó alguna reacción, se procedió a establecer la sensibilidad de la misma operando de manera análoga a la antes descrita, sobre disoluciones de catión cada vez más diluídas, anotándose como concentración límite de la correspondiente a la solución más diluída que producía una diferencia perceptible con el blanco.

El ensayo se repitió diez veces y el dato se dió por definitivo si en todas ellas resultó positivo.

En la Tabla N^o 9 se encuentran los datos obtenidos acerca de la reaccionabilidad. A continuación se reúnen en la Tabla N^o 10 las sensibilidades máximas observadas para cada catión.

TABLA Nº 9

Cación	pH					
	menor de 3	3-5	5-7	7-9	9-11	mayor de 11
Bi(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado	pp. rosado
Cu (II)	pp. rojo-viol.	pp. rojo-viol.	pp. rojo-viol.	pp. rojo-viol.	pp. marrón rojo	pp. marrón-rojo
Cd(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosa	pp. rosa
Pd(II)	pp. y color violeta	pp. y color violeta	color violeta	color violeta	color violeta	color violeta
As(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----
Sb(III)	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----	-----
Sn(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----
Au(III)	-----	-----	-----	-----	color violeta	color violeta
Ru(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----
Al(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado	pp. rosado
Fe(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojizo	pp. rojizo
Cr(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado	pp. rosado
Be(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado	pp. rosado
Ce(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado	pp. rosado
Ga (III)	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----	-----

TABLA Nº 9

(Continuación)

Cación	pH					
	menor de 3	3-5	5-7	7-9	9-11	mayor de 11
In(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp.rosado	pp. rosado
La(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp. rosado
Y(III)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp. rosado
Th(IV)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp.rosado	pp. rosado
Zr(IV)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp.rosado	pp. rosado
Ti(IV)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp.rosado	pp. rosado
Ni(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rosado
Co(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp. rosado
Mn(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp.rosado	pp. rosado
Zn(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----
Ca(II)	pp. rosado	pp. rosado	pp. rosado	-----	-----	-----
Ba(II)	pp. rojo	pp. rojo	pp. rojo	-----	-----	-----

TABLA N^o 10

Catión	pH	Reacción	Sensibilidad
Bi(III)	3-5	pp. rojo	1:20.000
Cu(II)	3-9	pp. rojo-violáceo	1:200.000
Cd(II)	3-9	pp. rojo	1:20.000
Pd(II)	5-11	color violeta	1:1.000.000
As(III)	3-7	pp. rojo	1:10.000
Sb(III)	3-5	pp. rojo	1:10.000
Sn(II)	3-5	pp. rojo	1:30.000
Au(III)	9-11	color violeta	1:50.000
Ru(III)	3-5	pp. rojo	1:50.000
Al(III)	3-5	pp. rojo	1:20.000
Fe(III)	5-9	pp. rojizo	1:50.000
Cr(III)	3-9	pp. rojo	1:100.000
Be(II)	11	pp. rosado	1:150.000
Ce(IV)	9-11	pp. rosado	1:40.000
Ga(III)	3-5	pp. rojo	1:50.000
In(III)	3-7	pp. rojo	1:60.000
La(III)	3-5	pp. rojo	1:150.000
Y(III)	3-7	pp. rojo	1:250.000
Th(IV)	3	pp. rojo	1:500.000
Zr(IV)	3	pp. rojo	1:100.000
Ti(IV)	5-9	pp. rosado	1:20.000
Ni(II)	7-11	pp. rojo	1:50.000
Co(II)	3-7	pp. rojo	1:100.000
Mn(II)	3-9	pp. rojo	1:100.000
Zn(II)	3-9	pp. rojo	1:50.000
Ca(II)	3-7	pp. rosado	1:40.000
Ba(II)	3-7	pp. rojo	1:10.000
Mg(II)	3-7	pp. rosado	1:100.000

De los datos que se reúnen en las Tablas anteriores hay que destacar que la Azoeosina es un reactivo poco selectivo, reacciona con 27 de los 47 cationes ensayados - en los distintos medios, y que sus reacciones son poco sensibles a excepción de las que origina con los cationes Pd(II), $pD=6$; - Cu(II), $pD=5,30$; Be(II), $pD=5,17$; La(III), $pD=5,17$; Y(III), $pD=5,39$; Th(IV), $pD=5,70$.

Reaccionabilidad en medio hidroalcohólico.

Dado que muchos de los precipitados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad de la Azoeosina frente a cationes inorgánicos, en medio acuoso, no aparecen en medio hidroalcohólico, del 50%, se ha repetido el estudio de la reaccionabilidad de la Azoeosina en este medio.

En los casos en que continua apareciendo precipitado, se procedió a la realización de nuevos ensayos aumentando la proporción de alcohol del medio.

Los resultados obtenidos se agrupan en la Tabla Nº 11 .

TABLA Nº 11

Catión	Reacción
Cu(II)	El pp. obtenido en medio acuoso, no aparece en medio hidroalcohólico (80% en etanol) si se alcaliniza el medio, presentando estas disoluciones de Azoeosina-Cu en medio hidroalcohólico distinto color (rojo) al que presenta la disolución de Azoeosina en las mismas condiciones (amarillo anaranjado). La sensibilidad de esta reacción es de pD = 5,7.
Cd(II)	El pp. obtenido en medio acuoso, no aparece en medio hidroalcohólico (95% de etanol) para todos los valores de pH.
Ce(IV)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico (95% de etanol) y pH menor de 7.
Ni(II)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50%. Análogamente al caso del Cu, existen diferencias de coloración entre las disoluciones de Azoeosina-Cu (rojo) y Azoeosina (amarillo anaranjado) a pH = 9-11. La sensibilidad de la reacción es de pD = 5,7.
Co(II)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50% y pH menor de 8.
Al(III)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50%.

TABLA Nº 11 (Continuación)

Catión	Reacción
Fe(III)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico y pH menor de 7.
Be(II)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50% y pH menor de 7.
Mn(II)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50% y pH menor de 8.
Y (III)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 50% y pH menor de 6.
Th(IV)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico del 70% en etanol y pH mayor de 9.
Zr (IV)	El pp. obtenido en medio acuoso no aparece en medio hidroalcohólico (del 70% en etanol) y - para valores de pH comprendidos entre 3 y 9.
Bi(III)	Igual que en el caso anterior.
Fe (II)	El precipitado obtenido en medio acuoso no - aparece en medio hidroalcohólico del 50% y pH menor de 7.

Reaccionabilidad de Fluorescencia.

Operando de la manera anteriormente descrita, se ha estudiado la reaccionabilidad de fluorescencia de la Azoeosina frente a los cationes metálicos que figuran en la Tabla Nº 12 sometiendo las disoluciones y precipitados anteriormente obtenidos a la radiación de una lámpara ultravioleta.

Los resultados obtenidos se agrupan en la Tabla Nº 12 .

TABLA Nº 12

Catión	pH	Fluorescencia	Sensibilidad	λ (nm)
Cd(II)	3-7	de ligero color rojo	1:20.000	254
Cr(III)	3-7	de ligero color rojo	1:20.000	360
Al(III)	3-7	de ligero color rojo	1:20.000	360
Ni(II)	3-7	de color rojo débil	1:10.000	360
Mn(II)	3-9	de color rojo	1:30.000	360
Ce(IV)	5-7 9-11	ligera fluorescencia verde	1:10.000	360
La(III)	5-7	débil color rojo	1:10.000	360
Y(III)	3-7	débil color rojo	1:10.000	360
Ca(II)	3-5	color rojo	1:30.000	360
Ba(II)	7-9	débil color rojo	1:10.000	360

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO
AZOEOSINA-NI(II) EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

De los datos del estudio de la reaccionabilidad de la Azo eosina frente a cationes inorgánicos, en distintos medios, conocemos que las disoluciones de Azo eosina-Ni en medio hidroalcohólico 50% y con un pH aparente comprendido entre 9 y 11, presentan distinto color (rojo) que las disoluciones de Azo eosina, en el mismo medio y al mismo pH aparente (amarillo anaranjado). Esta diferencia de color es más perceptible visualmente en disoluciones diluídas.

El conocimiento de este hecho nos induce a pensar en la posibilidad de que se formen un complejo o complejos entre la Azo eosina y el Ni. Por ello decidimos llevar a cabo su estudio espectrofotométrico.

En primer lugar, se realizó la revisión bibliográfica correspondiente, no encontrándose ningún dato al respecto.

Seguidamente, se abordó el estudio comparativo de los espectros en función del pH de la Azo eosina y del posible complejo Azo eosina-Ni.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución 10^{-3} M de Azo eosina, preparada por pesada y dilución con agua desionizada a volumen conveniente.
- Disolución 10^{-3} M de Ni.
- Etanol del 99%.
- Disolución de NaOH, 2 N.

- Disolución de ClH 2N.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro Radiometer.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.

Técnica operatoria:

Se utilizaron matraces de 50 cc. en cada uno de los cuales se pusieron 1,75 ml. de Azoeosina 10^{-3} M con lo que la concentración final de esta resultó ser $3,5 \cdot 10^{-5}$ M; 1,75 ml. de Ni 10^{-3} M con lo que la concentración final de este fué de $3,5 \cdot 10^{-5}$ M; 10 ml. del tampón adecuado para conseguir el pH deseado (pH que fue comprobado mediante medidas potenciométricas); 25 ml. de Etanol del 99%, de forma que el medio resultase del 50% en Etanol, y posterior enrase con agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron frente a una disolución obtenida de la forma indicada pero exenta de Azoeosina.

En la Gráfica Nº 13 se representan los espectros obtenidos al operar sobre estas disoluciones así como los correspondientes al reactivo en los mismos medios.

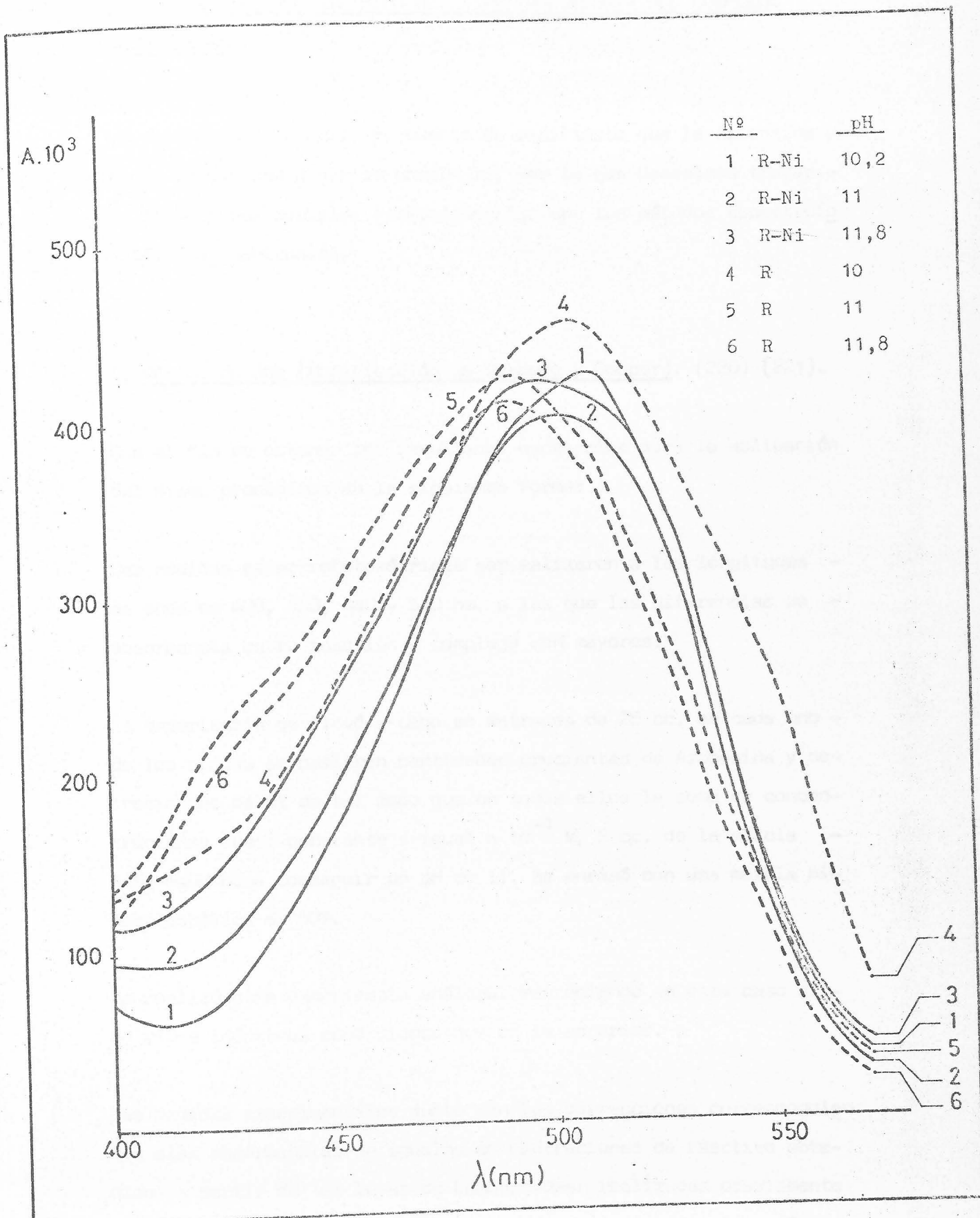
En ambos casos, se espera a la estabilización de los valores de las absorbancias, que se alcanza a los 15 y 30 minutos para las disoluciones de Azoeosina y de Azoeosina-Ni(II) respectivamente, como se pone de manifiesto en la Tabla Nº 13, en la que se recogen los valores de las absorbancias obtenidos, operando en la forma indicada, en función del tiempo.

En la Gráfica en estudio -Nº 13 -, se observa que las mayores diferencias de absorbancia entre las disoluciones de reactivo y las de reactivo-Ni(II) aparecen, a pH=10, a las longitudes de onda de 430 y 550 nm, y a pH=11, a 430 nm.

TABLA Nº 13

	pH	λ (nm)	minutos							
			0	15	30	60	90	120	150	180
Azoeosina $6 \cdot 10^{-5}$ M	10	540	620	630	625	625	630	625	620	620
		430	420	420	425	430	425	425	430	430
	11	540	410	420	420	410	415	410	410	410
		430	450	455	450	450	445	445	450	445
Azoeos.-Ni $6 \cdot 10^{-5}$ M	10	540	300	280	270	275	275	280	270	270
		430	230	215	205	210	210	210	205	210
	11	540	430	460	450	450	455	455	450	450
		430	260	235	225	225	230	230	230	230

$\lambda \cdot 10^3$



Gráfica nº 13. - Espectros de absorción de la mezcla Azoeosina-Ni (II), en función del pH.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO
AZOEOSINA-Ni.

La experiencia anterior ha puesto de manifiesto que la Azo eosina y el Ni forman uno o varios complejos, por lo que decidimos tratar de conocer sus posibles estequiometrías por los métodos espectrofotométricos habituales.

I) Método de Job (Modificación de Vosburg y Cooper). (220) (221).

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 420, 430, 440 y 540 nm. a las que las diferencias de absorbancia entre reactivo y complejo son mayores.

La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 cc. en cada uno de los cuales se pusieron cantidades crecientes de Azo eosina y decrecientes de Ni de tal modo que en todos ellos la suma de concentraciones fuese constante e igual a 10^{-4} M, 5 cc. de la mezcla AcNa-NaOH para conseguir un pH de 11. Se enrasó con una mezcla hidroalcohólica al 50%.

Se realizó otra experiencia análoga, manteniendo en este caso el pH = 10 e idénticas condiciones que en la anterior.

Las medidas experimentales junto con las correcciones correspondientes a las absorbancias de iguales concentraciones de reactivo obtenidas a partir de las leyes de Lambert-Beer realizadas previamente y en las mismas condiciones que en la experiencia anterior, -Tabla Nº 14 - se reúnen en las Tablas Nº 15 y Nº 16 .

La representación de las diferencias de absorbancia de las Tablas Nº 15 y Nº 16 frente al cociente $X/X+Y$, en donde X representa concentración de reactivo e Y la de catión, en cada caso, da lugar a las gráficas Nº 14 y Nº 15 . En estas gráficas podemos apreciar un brusco cambio de pendiente para un valor del cociente $X/X+Y$ de aproximadamente 0,66 lo que parece indicar que la estequiometría del complejo es 2:1, es decir, 2 de Reactivo y 1 de Ni.

TABLA N° 14

R. 10^{-5} M	A. 10^3		
	λ nm		
	420	430	440
0,5	50	55	60
1,0	85	100	115
1,5	130	140	160
2,0	160	175	202
2,5	205	230	260
3,0	240	275	315
3,5	280	320	360
4,0	320	365	420
4,5	360	400	460
5,0	380	440	500
5,5	435	495	560
6,0	480	550	630
6,5	510	580	660
7,0	560	630	720
7,5	590	670	760
8,0	610	700	790
8,5	615	755	860
9,0	700	790	900
9,5	740	830	950

pH = 10

TABLA N° 14 (Continuación)

R. 10^{-5} M	A. 10^3		
	λ nm		
	420	430	440
0,5	30	35	40
1,0	65	75	90
1,5	105	125	140
2,0	140	165	190
2,5	180	220	240
3,0	210	245	285
3,5	260	305	340
4,0	300	360	420
4,5	335	400	445
5,0	380	440	505
5,5	410	490	545
6,0	450	535	610
6,5	490	575	645
7,0	540	625	690
7,5	565	665	740
8,0	600	725	790
8,5	645	755	840
9,0	670	790	900
9,5	725	845	950

pH = 11

TABLA N^o 15

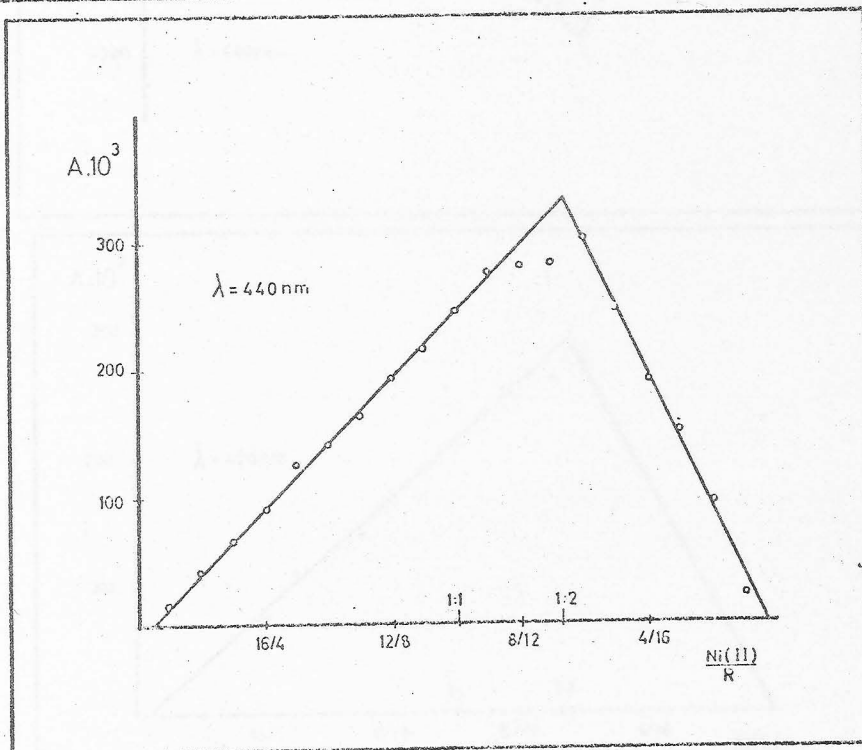
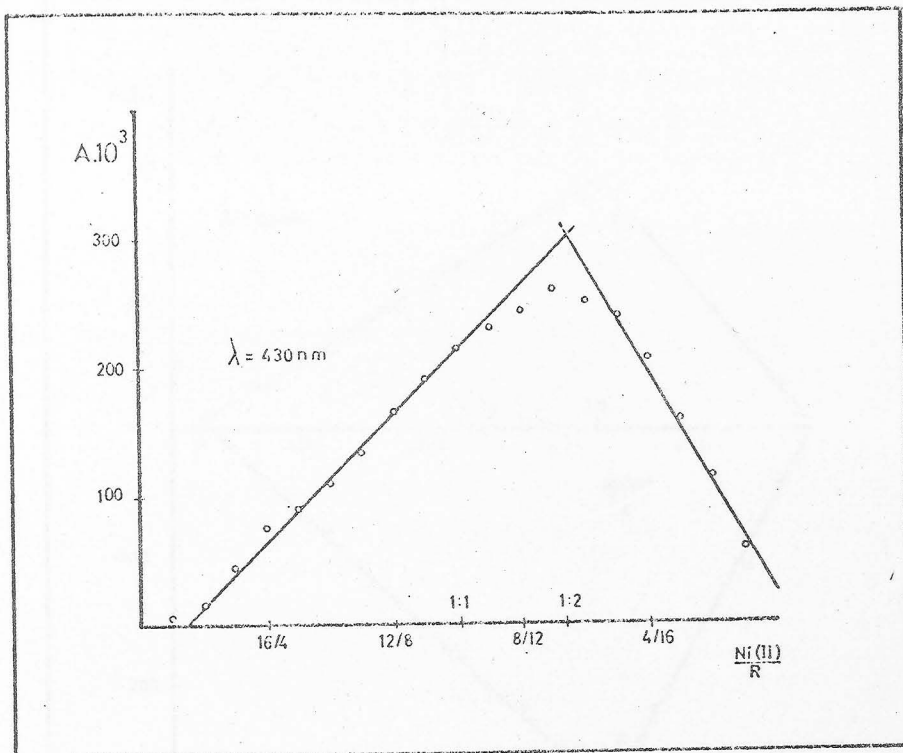
R. 10 ⁻⁵	Ni. 10 ⁻⁵	A. 10 ³				Δ A. 10 ³		
		λ nm			X/X+Y	λ nm		
		420	430	440			420	430
0,5	9,5	35	35	45	0,05	- 15	- 20	- 15
1,0	9,0	50	50	70	0,10	- 35	- 40	- 45
1,5	8,5	70	85	95	0,15	- 60	- 60	- 65
2,0	8,0	85	105	110	0,20	- 75	- 80	- 90
2,5	7,5	95	110	135	0,25	-110	-120	-125
3,0	7,0	120	145	175	0,30	-120	-135	-140
3,5	6,5	140	170	200	0,35	-140	-150	-160
4,0	6,0	155	185	225	0,40	-165	-180	-195
4,5	5,5	170	200	260	0,45	-190	-195	-215
5,0	5,0	165	205	270	0,50	-215	-225	-245
5,5	4,5	185	225	285	0,55	-240	-250	-275
6,0	4,0	235	280	350	0,60	-245	-270	-280
6,5	3,5	255	305	380	0,65	-260	-275	-280
7,0	3,0	285	340	420	0,70	-275	-290	-300
7,5	2,5	365	430	515	0,75	-225	-240	-245
8,0	2,0	430	510	600	0,80	-180	-190	-190
8,5	1,5	485	575	670	0,85	-130	-180	-150
9,0	1,0	595	695	805	0,90	- 90	- 95	- 95
9,5	0,5	695	805	930	0,95	- 40	- 25	- 20

pH = 10

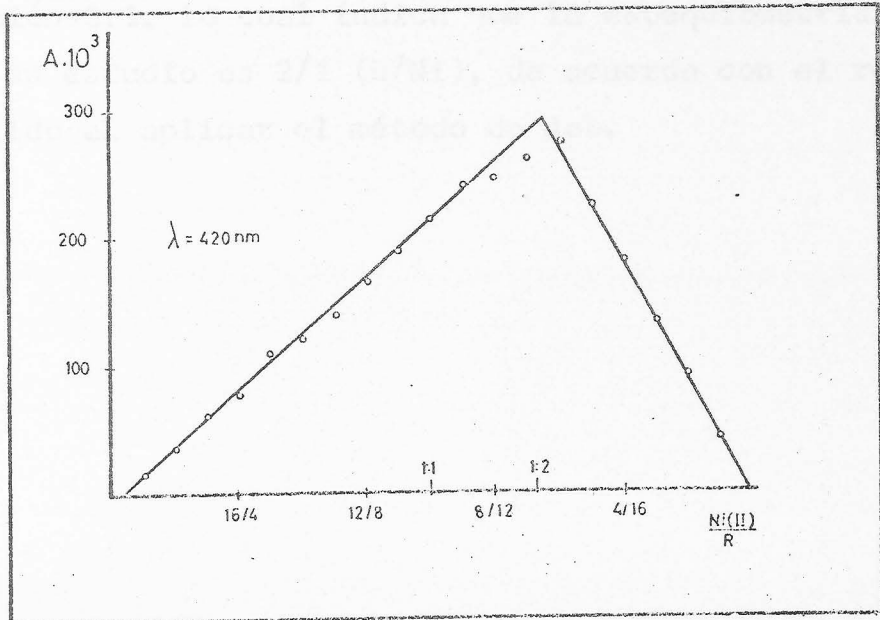
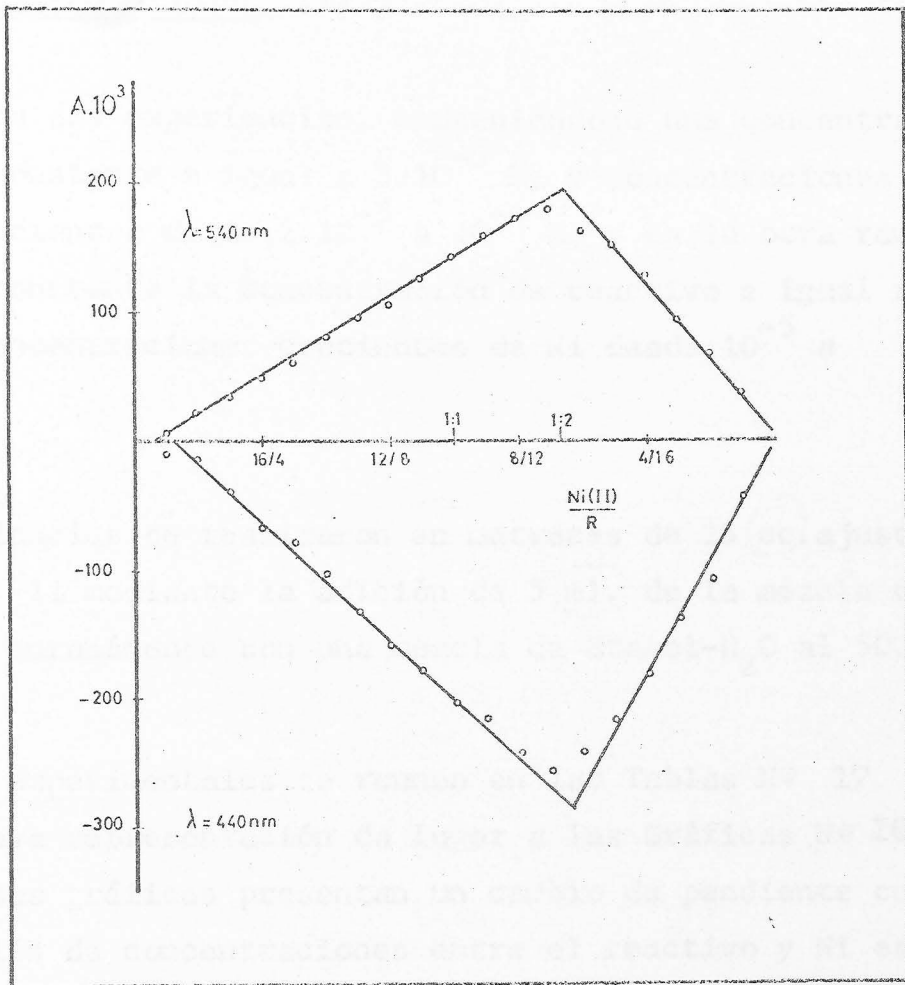
TABLA N° 16

R. 10^{-5}	Ni. 10^{-5}	A. 10^3				X/X+Y	Δ A. 10^3			
		λ nm					λ nm			
		420	430	440	540		420	430	440	540
0,5	9,5	30	30	30	60	0,05	0	- 5	- 10	5
1,0	9,0	65	70	75	120	0,10	0	- 15	- 15	25
1,5	8,5	80	80	100	175	0,15	- 25	- 45	- 40	35
2,0	8,0	85	90	115	220	0,20	- 55	- 75	- 70	45
2,5	7,5	105	130	160	265	0,25	- 75	- 90	- 80	60
3,0	7,0	110	135	180	340	0,30	-100	-110	-105	80
3,5	6,5	130	170	205	385	0,35	-130	-135	-135	95
4,0	6,0	150	195	260	435	0,40	-150	-165	-160	105
4,5	5,5	160	210	265	500	0,45	-175	-190	-180	125
5,0	5,0	180	225	300	550	0,50	-200	-215	-205	140
5,5	4,5	205	270	330	610	0,55	-205	-230	-215	155
6,0	4,0	235	290	365	670	0,60	-215	-245	-245	170
6,5	3,5	255	305	385	715	0,65	-235	-260	-260	180
7,0	3,0	320	375	455	730	0,70	-220	-250	-245	160
7,5	2,5	355	425	520	765	0,75	-210	-240	-220	150
8,0	2,0	420	515	605	760	0,80	-180	-210	-185	125
8,5	1,5	510	600	700	785	0,85	-135	-155	-140	90
9,0	1,0	575	675	770	795	0,90	- 95	-115	-110	65
9,5	0,5	680	790	905	805	0,95	- 45	- 55	- 45	35

pH = 11



Gráfica nº 14. - Método de Job para el complejo Azo eosina-Ni(II).



Gráfica nº 15. - Método de Job para el complejo Azoeosina-Ni(II).

II) Método de Yoe y Jones. (222)

Se realizaron dos experiencias, manteniéndose una concentración de Ni constante e igual a $3 \cdot 10^{-5}$ M, y concentraciones de reactivo crecientes desde $2 \cdot 10^{-5}$ a 10^{-4} M; y en la otra rama se mantuvo constante la concentración de reactivo e igual a 10^{-4} M, y concentraciones crecientes de Ni desde 10^{-5} a $8,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Ambas experiencias se realizaron en matraces de 25 (cc.) ajustándose un pH = 11 mediante la adición de 5 (ml.) de la mezcla de AcNa-NaOH y enrasándose con una mezcla de Etanol-H₂O al 50%.

Las medidas experimentales se reúnen en las Tablas Nº 17 y Nº 18, y cuya representación da lugar a las Gráficas Nº 16 y Nº 17. Dichas gráficas presentan un cambio de pendiente cuando la relación de concentraciones entre el reactivo y Ni está en la proporción 2:1, lo cual indica que la estequiometría del complejo en estudio es 2/1 (R/Ni), de acuerdo con el resultado obtenido al aplicar el método de Job.

TABLA N° 17

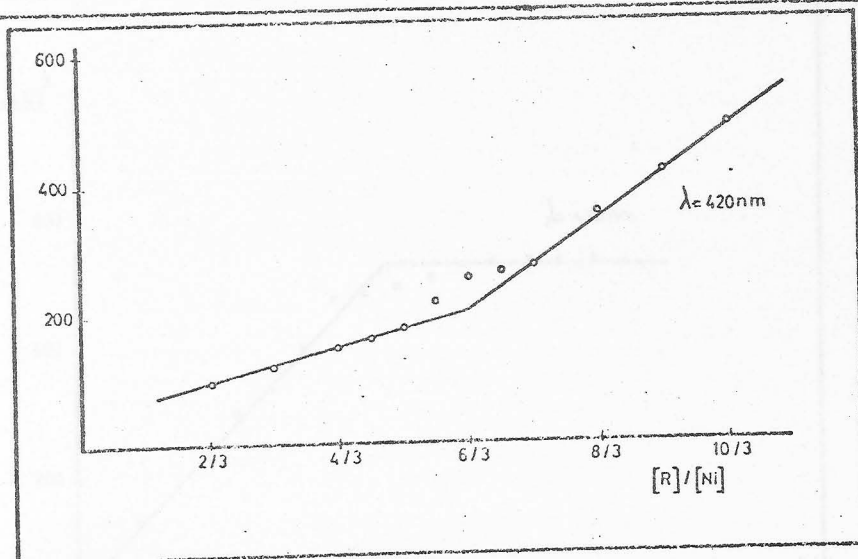
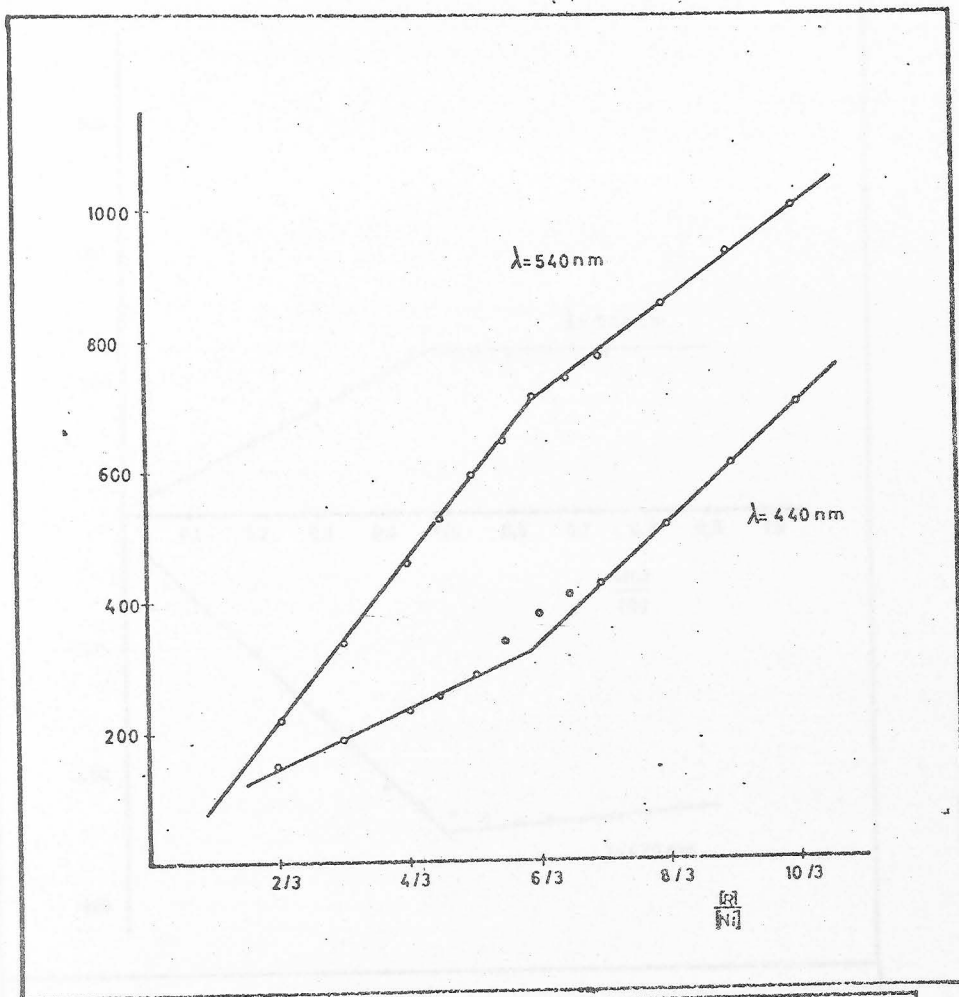
		λ nm			
$R \cdot 10^{-5}$ M	$Ni \cdot 10^{-5}$ M	420	430	440	540
2,0	3	95	115	150	215
3,0	3	115	135	190	235
4,0	3	145	170	230	455
4,5	3	160	190	250	520
5,0	3	175	220	285	590
5,5	3	215	275	335	640
6,0	3	250	310	375	710
6,5	3	260	330	405	740
7,0	3	270	355	420	770
8,0	3	350	450	505	850
9,0	3	415	520	600	930
10,0	3	480	590	690	1000

$A \cdot 10^3$

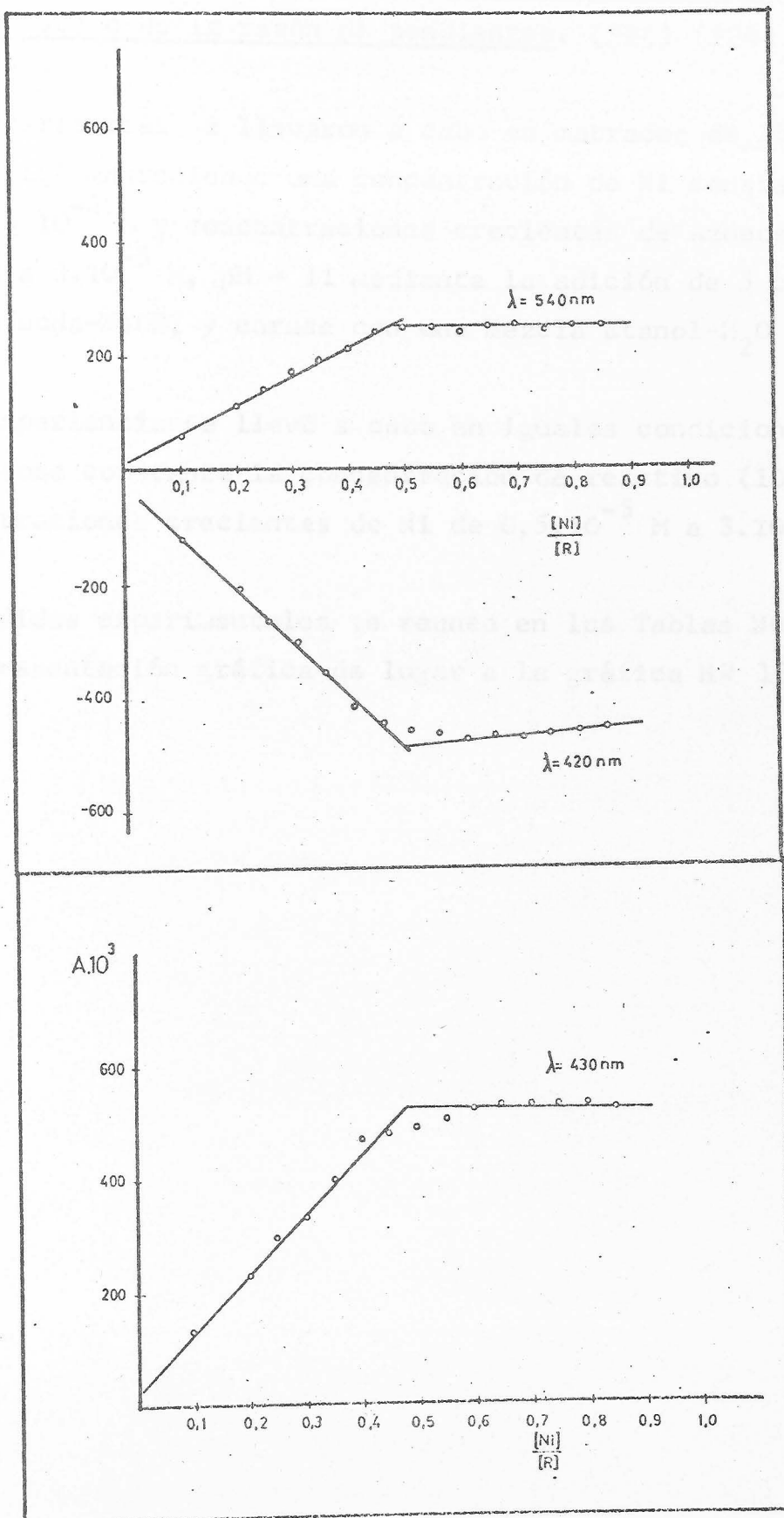
TABLA Nº 18

R. 10^{-4} M	Ni. 10^{-5} M	λ nm			
		420	430	440	540
1	1,0	-120	-125	-135	60
1	2,0	-210	-225	-240	110
1	2,5	-270	-295	-300	140
1	3,0	-305	-330	-350	170
1	3,5	-360	-395	-420	190
1	4,0	-420	-465	-485	210
1	4,5	-450	-475	-500	240
1	5,0	-465	-485	-510	250
1	5,5	-470	-500	-525	250
1	6,0	-480	-520	-515	240
1	6,5	-475	-525	-525	250
1	7,0	-475	-520	-520	250
1	7,5	-470	-525	-495	240
1	8,0	-465	-525	-520	250
1	8,5	-460	-520	-525	250

$$\Delta A \cdot 10^3$$



Gráfica nº 16. - Método de Yoe y Jones para el complejo Ázocosina-Ni(II). Cation constante.



Gráfica nº 17. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azoeosina-Ni(II). Reactivo constante.

III) Método de Harvey y Manning (Modificación de Venkateswarlu y Rao) o de la razón de pendientes. (223) (224)

Las experiencias se llevaron a cabo en matraces de 25 cc. Una se realizó manteniendo una concentración de Ni constante e igual a 10^{-4} M y concentraciones crecientes de Azoeosina de 10^{-5} M a $3 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 11 mediante la adición de 5 cc. de la mezcla AcNa-NaOH, y enrase con una mezcla Etanol-H₂O al 50%.

Otra experiencia se llevó a cabo en iguales condiciones, manteniéndose constante la concentración de reactivo (10^{-4} M) y concentraciones crecientes de Ni de $0,5 \cdot 10^{-5}$ M a $3 \cdot 10^{-5}$ M.

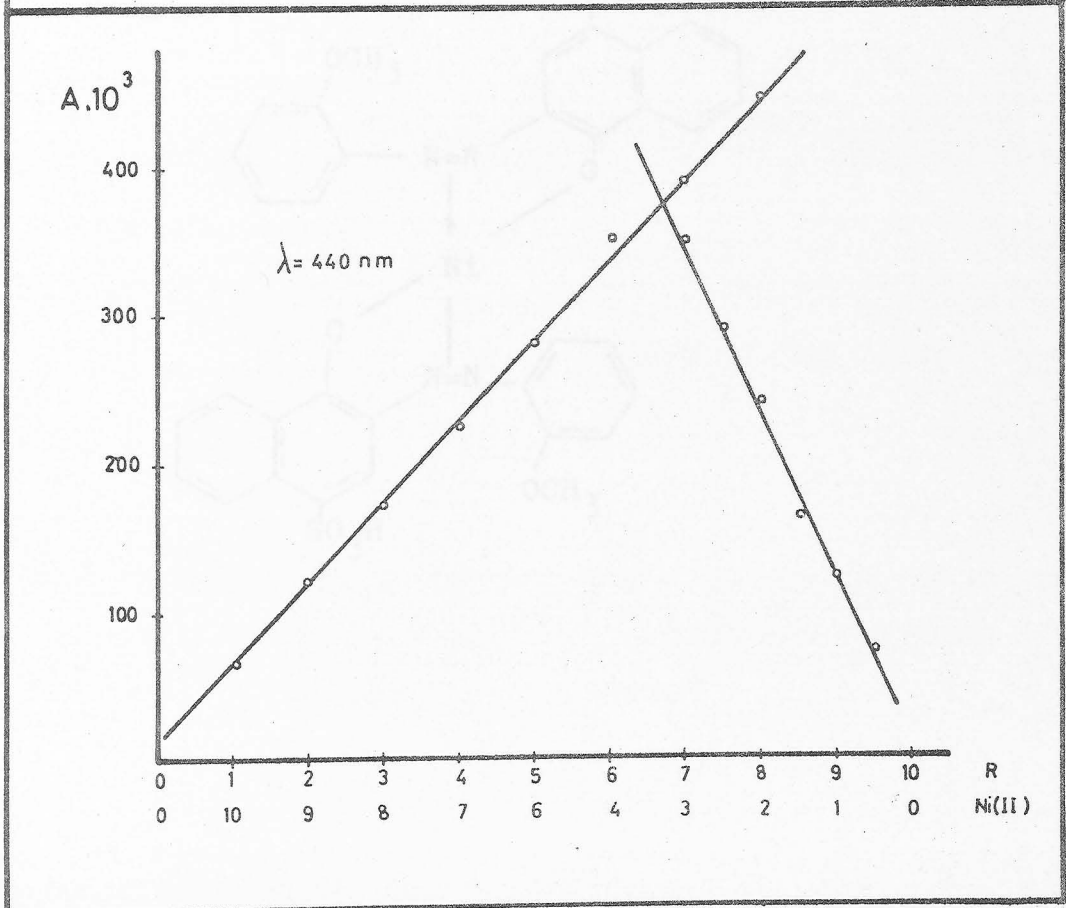
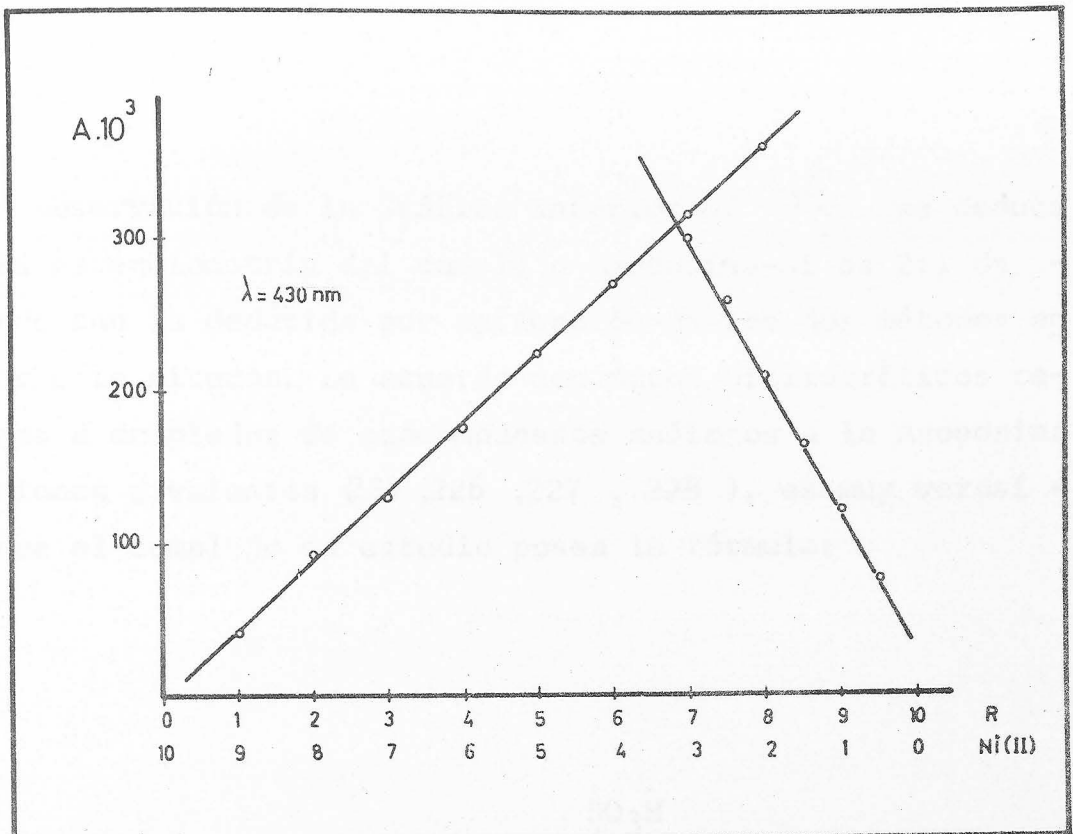
Las medidas experimentales se reúnen en las Tablas N^{os}. 19, 20. Su representación gráfica da lugar a la gráfica N^o 18 .

TABLA N° 19

		λ nm							
$R \cdot 10^{-4}$	$Nl \cdot 10^{-5}$	420	430	440	540	420	430	440	540
1	---	800	890	1000	800	----	----	----	----
1	0,5	710	815	930	710	- 90	- 75	- 70	- 90
1	1,0	655	770	880	650	-145	-120	-120	-150
1	1,5	610	725	840	600	-190	-165	-160	-200
1	2,0	530	680	760	550	-270	-210	-240	-250
1	2,5	490	630	710	430	-310	-260	-290	-370
1	3,0	450	590	650	330	-350	-300	-350	-470
		$A \cdot 10^3$				$\Delta A \cdot 10^3$			

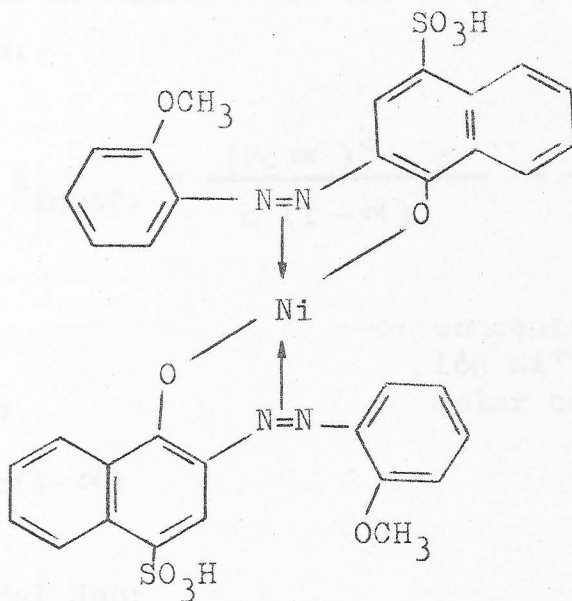
TABLA Nº 20

R. 10^{-5}	Ni. 10^{-4}	A. 10^3			
		λ nm			
		420	430	440	540
--	1	---	---	---	---
1	1	50	40	65	125
2	1	85	90	120	230
3	1	125	120	170	350
4	1	145	175	225	450
5	1	190	225	280	550
6	1	225	270	356	670
7	1	245	315	390	770
8	1	280	360	445	870



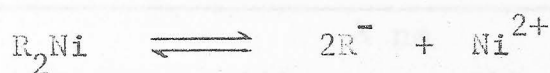
Gráfica nº 18. - Método de Harvey y Manning para el complejo Azoeosina-Ni(II).

De la observación de la Gráfica anterior Nº 18 se deduce que la estequiometría del complejo Azoeosina-Ni es 2:1 de acuerdo con la deducida por aplicación de los dos métodos anteriormente citados. De acuerdo con datos bibliográficos relativos a complejos de azocompuestos análogos a la Azoeosina y cationes divalentes (225, 226, 227, 228), es muy verosímil que el complejo en estudio posea la fórmula:



CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO AZOEOSINA-NI (II).

Según L. Meites y H.C. Tomas (229) la disociación del complejo puede representarse:



$$K_{inest.} = \frac{(R)^2 (Ni^{2+})}{(R_2 Ni)}$$

Si el grado de disociación del complejo es α , en el equilibrio:

$$K_{inest.} = \frac{(2c\alpha)^2 \cdot c}{c(1-\alpha)} = \frac{4c^2\alpha^3}{1-\alpha}$$

$$(R) = 2c$$

$$(Ni^{2+}) = c$$

$$(R_2Ni) = c(1-\alpha)$$

c: concentración molar del ión Ni^{++} para la relación molar considerada.

A partir del Job:

$$\alpha = \frac{\text{Absorb. máx. teórica} - \text{Absorb. máx. experim.}}{\text{Absorb. máx. teórica}}$$

En la siguiente Tabla Nº 21 se reúnen los datos y los cálculos realizados para llegar a conocer α y $K_{inest.}$

TABLA N° 21

pH	10		11	
	λ nm			
	430	440	440	540
Abs.máx. teór.	310	320	290	200
Abs.máx. expe.	275	285	260	180
	0,112	0,109	0,103	0,100
$\alpha^3 \cdot 10^{-5}$	140	129	109	100
$1-\alpha$	0,888	0,891	0,897	0,900
$c \cdot 10^{-5}$	3,3	3,4	3,3	3,4
$c^2 \cdot 10^{-10}$	10,89	11,56	10,89	11,56
$K_{inest.}$	$6,86 \cdot 10^{-12}$	$6,69 \cdot 10^{-12}$	$5,29 \cdot 10^{-12}$	$5,11 \cdot 10^{-12}$
$K_{est.}$	$1,46 \cdot 10^{11}$	$1,49 \cdot 10^{11}$	$1,88 \cdot 10^{11}$	$1,91 \cdot 10^{11}$

Las constantes de estabilidad, tras el correspondiente cálculo estadístico (218), resultan ser de $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$, a pH=10 y de $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ a pH = 11.

El complejo Azoeosina-Ni es, en consecuencia, de estabilidad notable.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO
AZOEOSINA-Cu(II) EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

Parte experimental y discusión

Reactivos utilizados:

- Dióxido de azufre, preparado por el método de reducción del ácido sulfúrico con hidrógeno sulfídrico.
- Azoeosina, 10^{-3} M de Cu^{++} .
- Etanol 95%.
- Disolución de HCl 2 N.
- Acido nítrico 6 N.

En el estudio de reaccionabilidad de la Azoeosina en distintos medios vimos que las disoluciones Azoeosina-Cu en medio alcohólico y a pH aparente entre 7 a 9,5 (basicidad de NH_4OH) presentan distinto color (amarillo anaranjado), - que las disoluciones de Azoeosina en el mismo medio y al mismo pH (rojo).

Procedimos al estudio espectrofotométrico del producto de esta reacción, con objeto de esclarecer si hay o no formación de complejo entre la Azoeosina y el Cu^{++} en las condiciones anteriores, y en caso positivo, establecer sus posibles estequiometrías.

En la bibliografía consultada no encontramos ningún dato al respecto.

En primer lugar se procedió a un estudio comparativo de los espectros de la Azoeosina y Azoeosina- Cu^{++} en función del pH.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución 10^{-3} M de Azoeosina, preparada por pesada y dilución con agua desionizada a volumen conveniente.
- Disolución 10^{-3} M de Cu^{++} .
- Etanol 99%.
- Disolución de ClH 2 N.
- Disolución de NH_4OH , 2 N.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro Radiometer.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.

Técnica operatoria:

Se utilizaron matraces de 25 cc. en cada uno de los cuales se introdujo Azoeosina en concentración constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ M; se ajustó el pH aparente a 7,5; 8,7 y 9,3 mediante la adición de tampón $\text{NH}_4\text{OH}-\text{ClH}$ y enrase con Etanol del 99%, midiéndose las absorbancias frente a un blanco constituido por tampón y Etanol del 99%.

Por otra parte, se estableció el espectro de absorción del complejo en estudio. Se utilizó para ello una disolución - conteniendo Azoeosina en concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M y Cu(II) - $5 \cdot 10^{-5}$ M, y operando en condiciones idénticas a las empleadas al establecer el espectro del reactivo en la experiencia anterior.

Las medidas experimentales se representan en la Gráfica - Nº 19 en la que puede observarse que las mayores diferencias de absorbancia entre la disolución de Azoeosina y - Azoeosina-Cu(II) corresponden a un pH aparente de 7,5 y a longitudes de onda de 490 y 550 nm aproximadamente.

Seguidamente se procedió a un estudio comparativo de los - espectros de las disoluciones de Azoeosina y de Azoeosina-Cu(II), manteniendo constante la concentración de Azoeosi

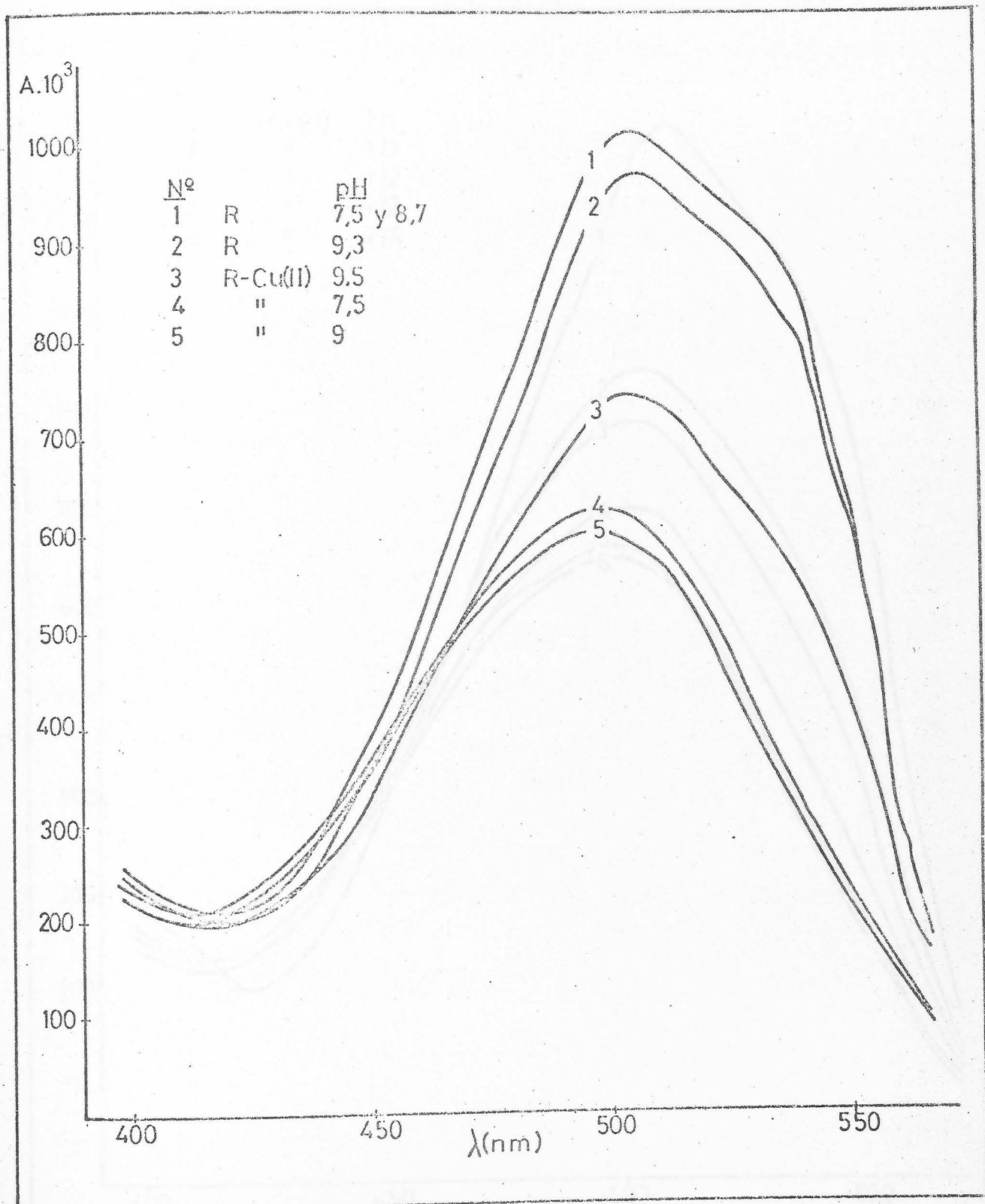
na ($5 \cdot 10^{-5}$ M) y variando la concentración de Cu(II) (2, $5 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ y $2 \cdot 10^{-4}$ M) de forma que la relación Cu/R resulte ser 0,5; 1; 2; 3 y 4.

La experiencia se realizó en matraces de 25 cc. manteniéndose un pH aparente constante e igual a 7,5 mediante la adición de la cantidad conveniente de tampón $\text{NH}_4\text{OH}-\text{ClH}$ y se enrasó con Etanol 99%.

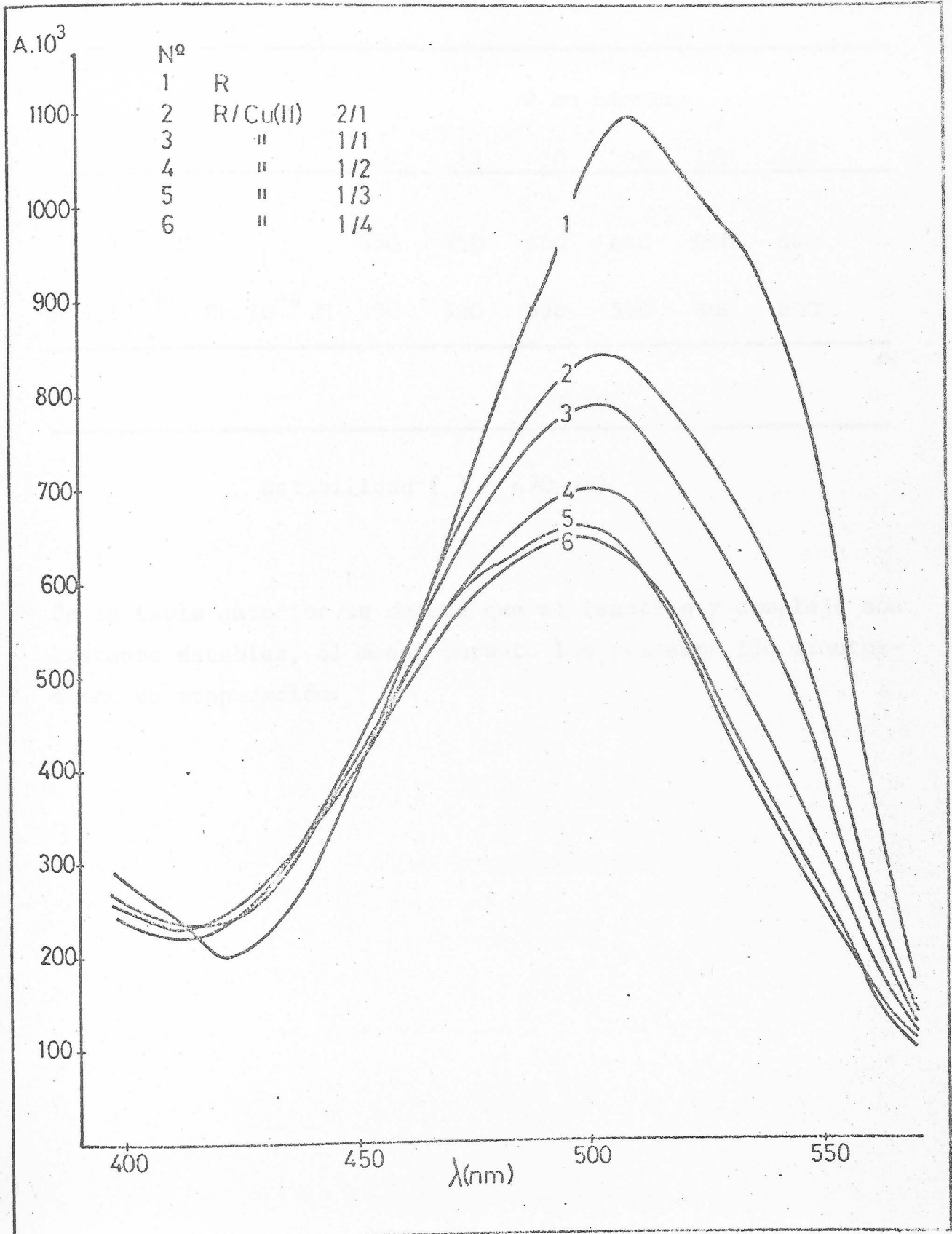
La representación de los datos experimentales se encuentra en la Gráfica N^o 20, de la que puede apreciarse que las diferencias de absorbancias entre las disoluciones de reactivo y las de reactivo-Cu(II) se hacen constantes a partir de la proporción 1/2 R/Cu correspondiendo el mayor aumento relativo de diferencia de absorbancia a las disoluciones de proporciones 1/1 y 2/1 (R/Cu).

También se ha realizado un estudio de la estabilidad en función del tiempo, de una disolución de Azoeosina $5 \cdot 10^{-5}$ M (pH aparente = 7,5 y enrase con Etanol 99%) y simultáneamente a la de otra disolución de Azoeosina $5 \cdot 10^{-5}$ M y $\text{Cu}^{++} 10^{-4}$ M (pH aparente = 7,5 y enrase con Etanol 99%).

-Tabla N^o 22-



Gráfica nº 19. - Espectros de absorción de la mezcla Azocresol-Cu(II), en función del pH.



Gráfica nº 20. - Espectros de absorción de la mezcla Azoeosina-Cu(II). Relación decreciente Azoeosina/Cu(II).

TABLA Nº 22

	θ en minutos					
	0	15	30	90	120	180
R $5 \cdot 10^{-5}$ M	650	660	660	660	660	660
R $5 \cdot 10^{-5}$ + Cu. 10^{-4} M	580	590	590	590	600	600

A. 10^3

Estabilidad ($\lambda = 470$ nm)

De la tabla anterior se deduce que el reactivo y complejo son bastante estables, al menos durante los primeros 180 minutos desde su preparación.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL
COMPLEJO AZOEOSINA-Cu⁺⁺.

La experiencia anterior ha puesto de manifiesto la existencia de un complejo o complejos entre la Azoeosina y el Cu, por lo que decidimos tratar de establecer su o sus posibles estequiometrías, mediante los métodos espectrofotométricos habituales, como en el trabajo anterior.

I) Método de Job (Modificación de Vosburg y Cooper). (220) (221)

Se operó del siguiente modo:

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 500, 510 y 540 nm, longitudes de onda a las que las diferencias de absorbancias entre reactivo y complejo son mayores.

La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 cc. en cada uno de los cuales se pusieron concentraciones crecientes de Azoeosina y decrecientes de Cu⁺⁺ de tal forma que en cada momento la suma de concentraciones fuese constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Se ajustó el pH a 7,5 mediante la adición de 5 cc. de tampón NH₄OH-C1H del mismo pH, y se enrasó con Etanol del 99%.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron frente a un blanco constituido por 5 cc. de tampón. Se enrasó con Etanol del 99%.

Las medidas experimentales junto con las correcciones correspondientes a las absorbancias de iguales concentraciones de reactivo obtenidas a partir de las leyes de Lambert-Beer realizadas previamente, y en las mismas condiciones que la experiencia anterior, se reúnen en la Tabla N° 23 .

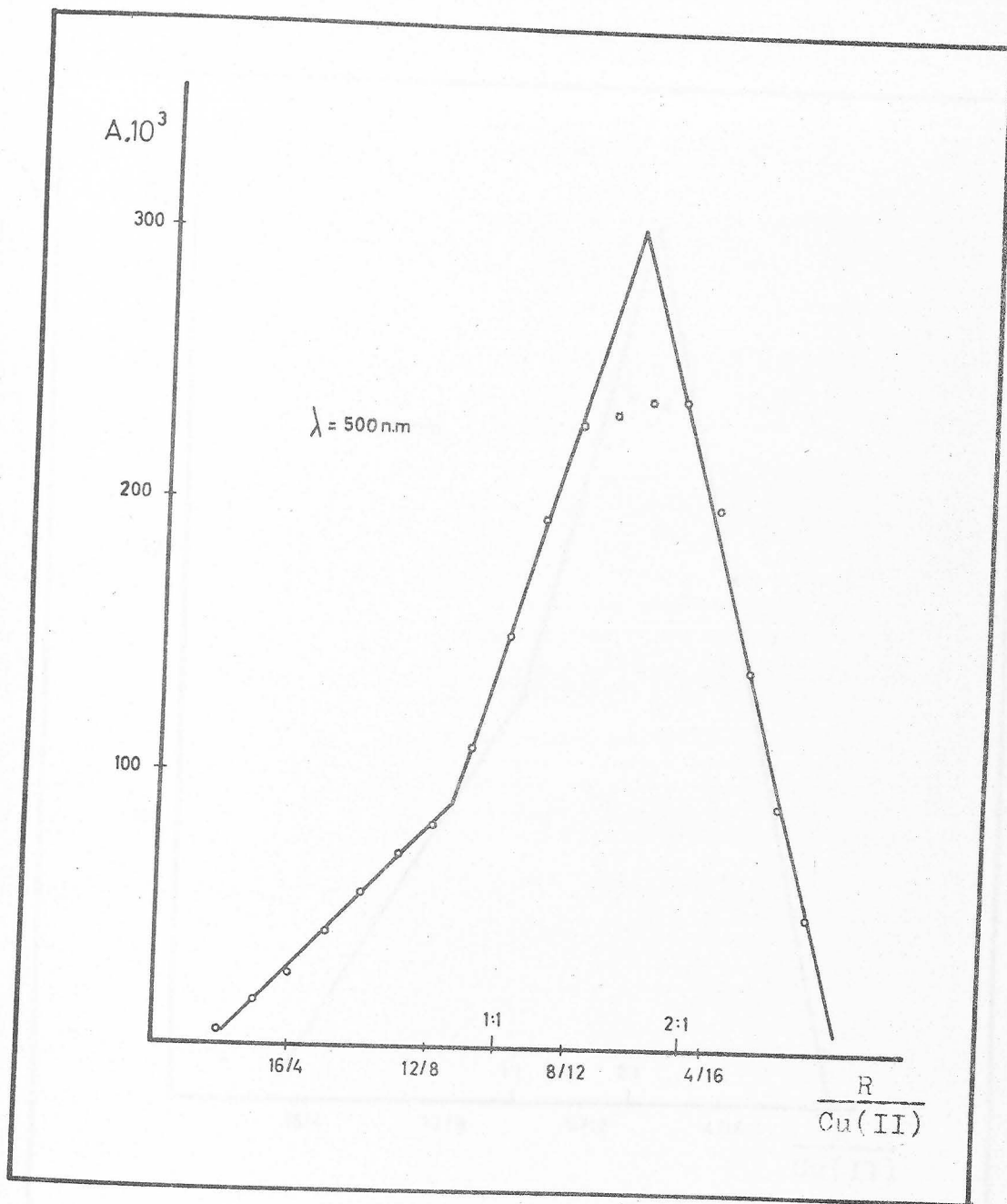
La representación de las diferencias de absorbancias de la Tabla N° 23 frente al cociente $x/x+y$, en donde x representa concentración de reactivo e y concentración de Cu^{++} en cada caso, da lugar a las Gráficas N° 21 y N° 22 .

En estas gráficas podemos apreciar que aparece un brusco cambio de pendiente para un valor del cociente igual a 0,66 y otro cambio de pendiente menos brusco que el anterior, para un valor del cociente de 0,5.

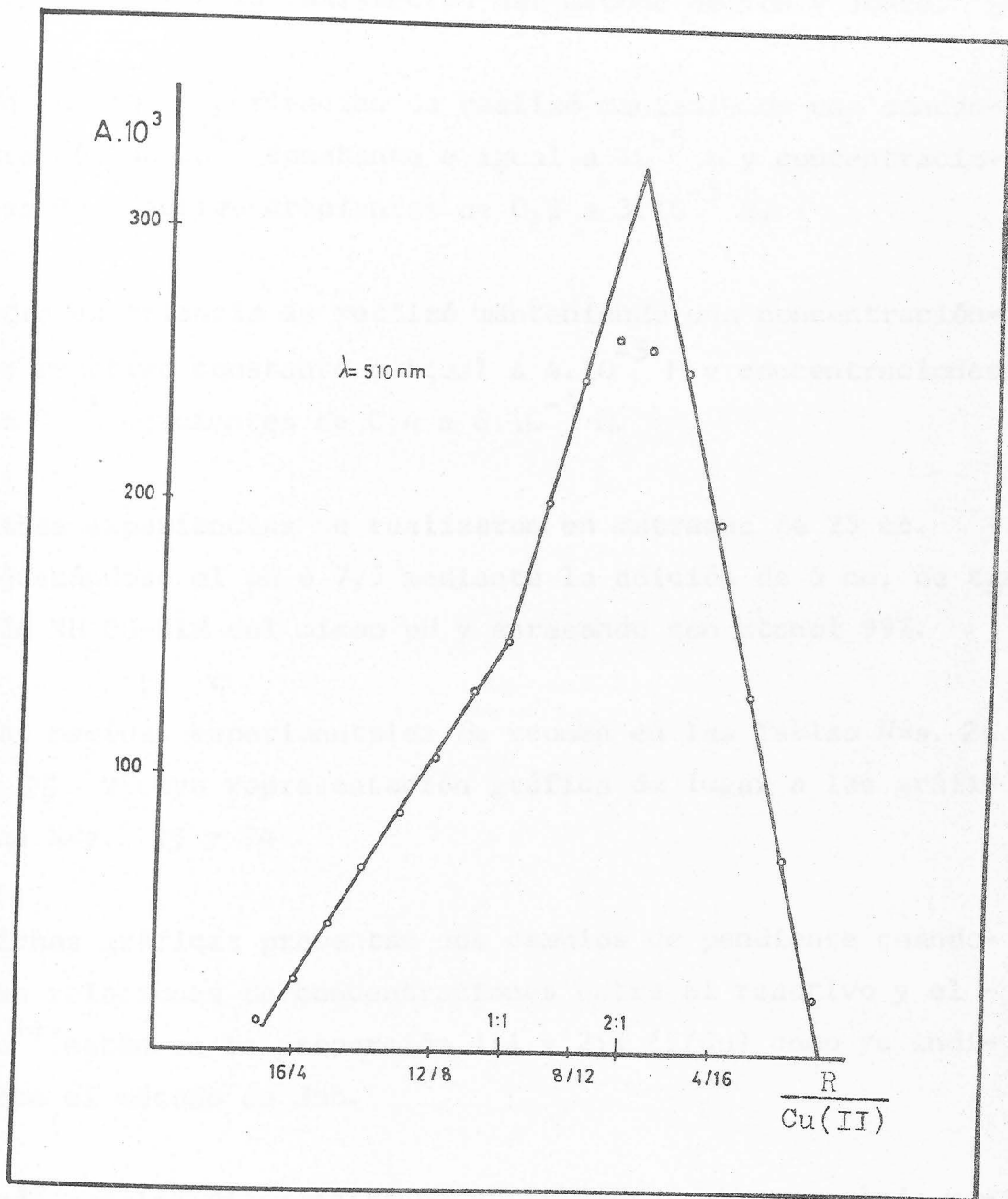
Esto nos induce a admitir la posibilidad de existencia de dos complejos entre la Azo eosina y el Cu a pH aparente de 7,5 y medio alcohólico, complejos de estequiometrías 2:1 y 1:1 (R:Cu) respectivamente.

TABLA N^o 23

A. 10 ³				A. 10 ³						Δ A. 10 ³		
λ nm				λ nm						λ nm		
R. 10 ⁻⁵	500	510	540	R. 10 ⁻⁵	Cu. 10 ⁻⁵	500	510	540	X/X+Y	500	510	540
0,25	50	60	40	0,25	4,75	50	55	40	0,05	---	- 5	---
0,50	100	110	80	0,50	4,50	95	105	75	0,10	- 5	- 5	- 5
0,75	150	155	130	0,75	4,25	135	145	105	0,15	- 15	- 10	- 25
1,00	205	215	185	1,00	4,00	180	190	140	0,20	- 25	- 25	- 45
1,25	250	260	225	1,25	3,75	210	215	160	0,25	- 40	- 45	- 65
1,50	310	325	275	1,50	3,50	250	260	180	0,30	- 60	- 65	- 95
1,75	350	370	315	1,75	3,25	280	285	200	0,35	- 70	- 85	-115
2,00	395	410	345	2,00	3,00	310	305	205	0,40	- 85	-105	-140
2,25	450	470	400	2,25	2,75	340	340	220	0,45	-110	-130	-180
2,50	500	525	430	2,50	2,50	350	375	230	0,50	-150	-150	-200
2,75	565	575	485	2,75	2,25	370	375	235	0,55	-195	-200	-250
3,00	610	630	540	3,00	2,00	380	385	245	0,60	-230	-245	-295
3,25	655	670	580	3,25	1,75	420	410	275	0,65	-235	-260	-305
3,50	700	725	610	3,50	1,50	460	470	295	0,70	-240	-255	-315
3,75	750	775	650	3,75	1,25	510	525	340	0,75	-240	-250	-310
4,00	800	805	680	4,00	1,00	600	610	430	0,80	-200	-195	-250
4,25	850	840	730	4,25	0,75	710	710	540	0,85	-140	-130	-190
4,50	900	910	770	4,50	0,50	810	840	650	0,90	- 90	- 70	-120
4,75	945	980	820	4,75	0,25	895	960	780	0,95	- 50	- 20	- 40



Gráfica nº 21. - Método de Job para el complejo Azo eosina-Cu (II).



Gráfica nº 22. - Método de Job para el complejo Azoeosina-Cu (II).

II) Método de Yoe y Jones. (222)

Con objeto de comprobar las dos estequiometrías anteriores se procedió a la realización del método de Yoe y Jones.

Una de las experiencias se realizó manteniendo una concentración de Cu^{++} constante e igual a 10^{-5} M y concentraciones de reactivo crecientes de 0,2 a $3 \cdot 10^{-5}$ M.

Otra experiencia se realizó manteniendo una concentración de reactivo constante e igual a $4 \cdot 10^{-5}$ M y concentraciones de Cu^{++} crecientes de 0,4 a $6 \cdot 10^{-5}$ M.

Ambas experiencias se realizaron en matraces de 25 cc. - ajustándose el pH a 7,5 mediante la adición de 5 cc. de tam pón $\text{NH}_4\text{OH}-\text{ClH}$ del mismo pH y enrasando con Etanol 99%.

Las medidas experimentales se reúnen en las Tablas N^{os}. 24 y 25 y cuya representación gráfica da lugar a las gráficas N^{os}. 23 y 24

Dichas gráficas presentan dos cambios de pendiente cuando las relaciones de concentraciones entre el reactivo y el Cu^{++} están en la proporción 1:1 y 2:1 (R/Cu) como ya indicaba el método de Job.

Dado que las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo son bajas, no se intentó el establecimiento de un método de determinación de Cu^{++} por estimar que carecería de valor.

Fué necesario trabajar a pH = 7,5 y en Etanol del 99% para evitar la precipitación del Cu^{++} .

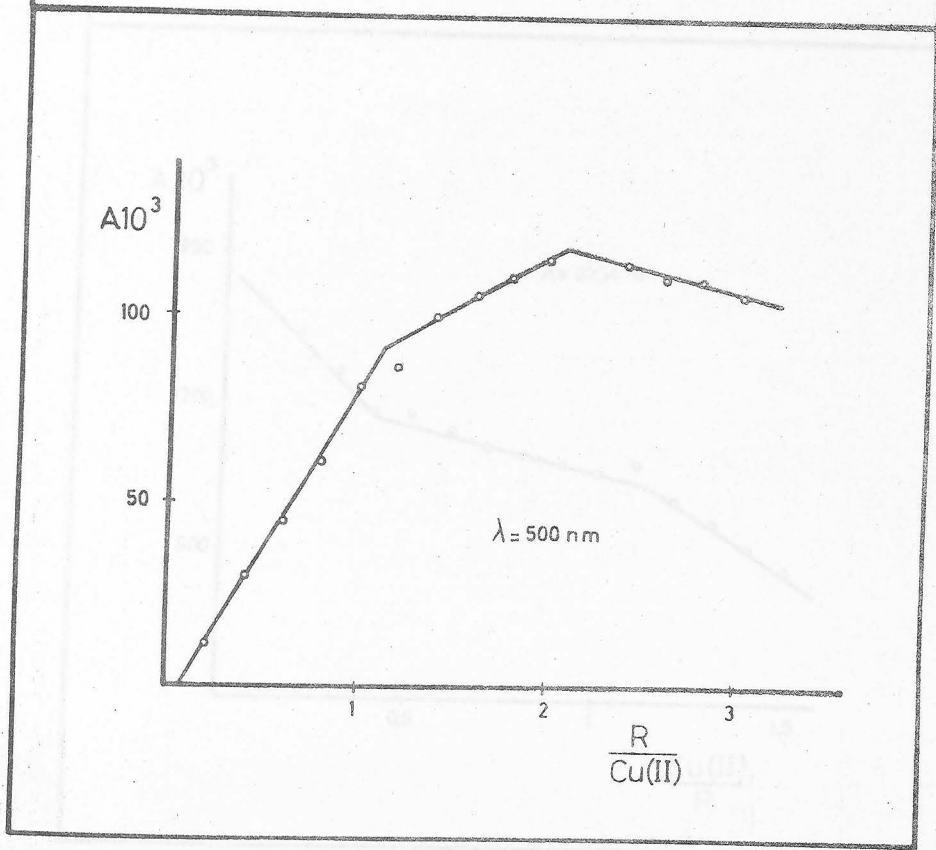
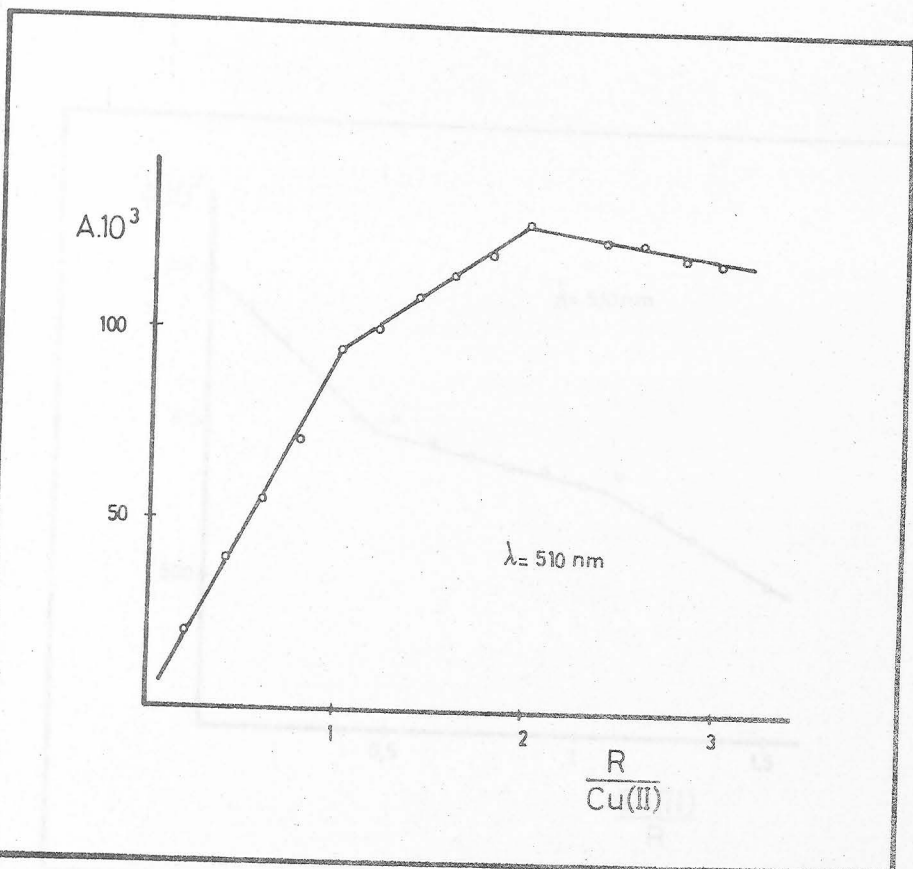
R. 10^{-5}	λ nm			R. 10^{-5}	Cu. 10^{-5}	λ nm			λ nm		
	500	510	540			500	510	540	500	510	540
0,2	45	50	40	0,2	1	30	30	20	- 15	- 20	- 20
0,4	85	90	75	0,4	1	55	50	40	- 30	- 40	- 35
0,6	125	130	110	0,6	1	80	80	65	- 45	- 55	- 45
0,8	165	175	150	0,8	1	105	105	90	- 60	- 70	- 60
1,0	205	220	185	1,0	1	125	125	110	- 80	- 95	- 75
1,2	250	260	220	1,2	1	175	160	135	- 85	-100	- 85
1,4	290	300	255	1,4	1	190	190	160	-100	-110	- 95
1,6	330	345	290	1,6	1	225	230	190	-105	-115	-100
1,8	370	385	330	1,8	1	260	260	225	-110	-120	-105
2,0	410	430	360	2,0	1	295	300	350	-115	-130	-110
2,2	450	470	400	2,2	1	330	335	285	-120	-135	-115
2,4	490	515	435	2,4	1	375	390	330	-115	-125	-105
2,6	530	555	470	2,6	1	420	430	360	-110	-125	-110
2,8	570	595	505	2,8	1	460	475	405	-110	-120	-100
3,0	610	640	540	3,0	1	505	520	450	-105	-120	- 90

A. 10^3			A. 10^3			Δ A. 10^3		
-----------	--	--	-----------	--	--	--------------------	--	--

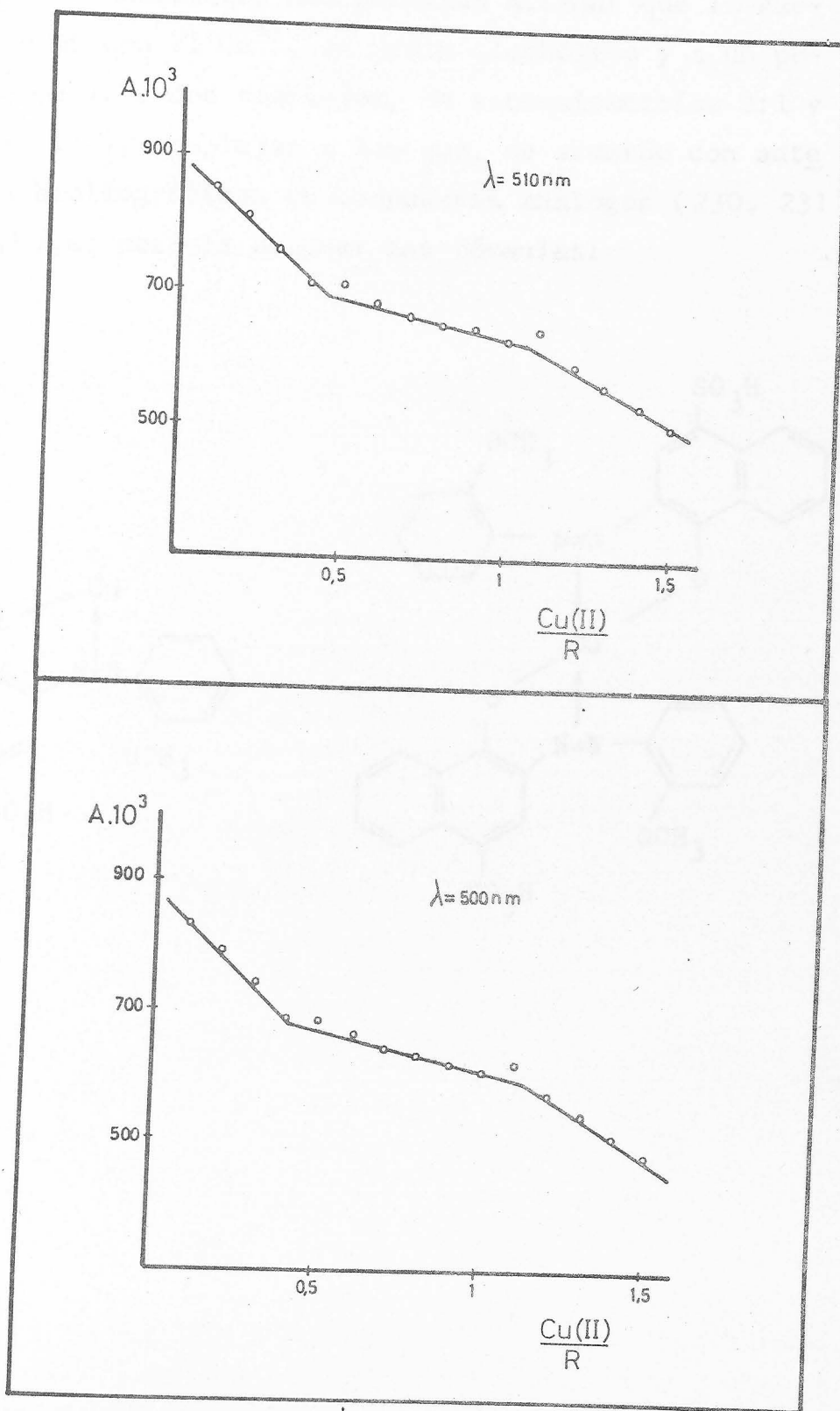
TABLA Nº 25

Cu. 10^{-5}	R. 10^{-5}	λ nm		
		500	510	540
0,4	4	830	850	725
0,8	4	790	810	690
1,2	4	740	760	635
1,6	4	680	710	590
2,0	4	680	710	585
2,4	4	660	685	565
2,8	4	650	665	540
3,2	4	630	655	535
3,6	4	620	650	520
4,0	4	610	630	515
4,4	4	630	650	530
4,8	4	570	595	470
5,2	4	540	565	440
5,6	4	510	530	415
6,0	4	480	500	385

A. 10^3

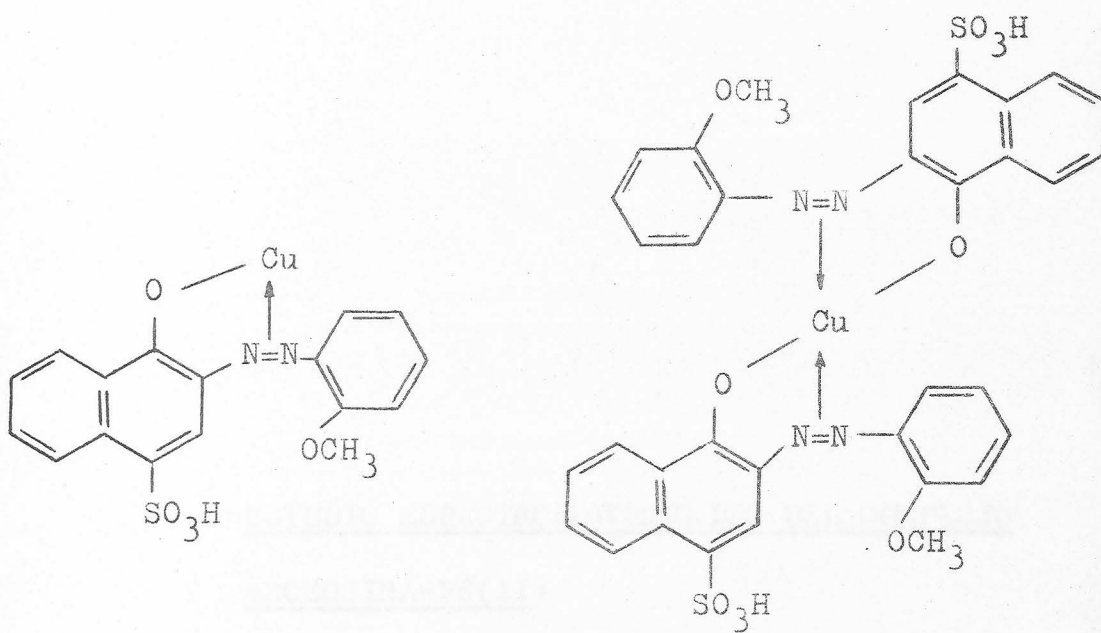


Gráfica nº 23. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azoeosina-Cu(II). Cation constante.



Gráfica nº 24. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azoeosina-Cu(II). Reactivo constante.

Los estudios anteriores nos permiten afirmar que la Azo-eosina forma con el Cu^{++} , en medio alcohólico y a un pH aparente de 7,5, dos complejos, de estequiometrías 2:1 y 1:1 (R:Cu(II)), complejos a los que, de acuerdo con antecedentes bibliográficos de compuestos análogos (230, 231 232, 233), es posible asignar las fórmulas:



El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio de las propiedades físicas y químicas de los complejos de coordinación formados por el reactivo de azo eosina con los iones de los metales de transición. Se describen los métodos de síntesis y caracterización de estos complejos, así como sus propiedades espectroscópicas y de absorción de luz.

Los resultados obtenidos demuestran la existencia de complejos de coordinación con los iones de $Pd(II)$ y $Cu(II)$ en una proporción de 1:1. Los datos espectroscópicos indican que los complejos formados presentan un cambio en el color y en la absorción de luz.

Como resultado de este estudio se concluye que los complejos formados por el reactivo de azo eosina con los iones de los metales de transición presentan propiedades físicas y químicas características.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO

AZOEOSINA-Pd(II)

La adición de Pd(II) a disoluciones de Azoeosina, da lugar, a que una vez calentadas estas, a temperaturas comprendidas entre 70-90^o C, el color rojo original vaya convirtiéndose en violáceo hasta llegar a verdoso o casi incoloro, según las concentraciones de reactivo y catión utilizadas.

Ello nos induce a considerar la posibilidad de existencia de complejos Azoeosina + Pd(II) que necesitan de unos minutos de calentamiento para su desarrollo.

Como en la bibliografía consultada no encontramos ningún dato al respecto, procedimos al estudio que se resumen en las páginas siguientes.

Estudio comparativo de los espectros en función del pH de las disoluciones de Azo eosina y las del posible complejo Azo eosina-Pd(II).

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución 10^{-3} M de Azo eosina, preparada por pesada y dilución con agua desionizada a volumen conveniente.
- Disolución 10^{-3} M de Pd (II).
- Disolución de AcH 2N.
- Disolución de AcNa 2N.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro Radiometer.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DBGT.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.
- Termostato Braun Melsungen.

Técnica operatoria:

Se utilizaron matraces de 25 cc. en cada uno de los cuales se ajustó el pH conveniente, las concentraciones de Azo eosina y Pd (II) que se indican en la gráfica N^o 25 y se enrasó con agua desionizada. Se calentó a 80° C en un termostato durante 60 minutos, y una vez enfriadas las disoluciones, se procedió a las medidas espectrofotométricas.

Del estudio de la gráfica N^o 25 deducimos que a pH cercanos a 4, las absorbancias del posible complejo son de un orden conveniente con un máximo de absorción a 515 nm, y las diferencias de absorbancia con el reactivo son también considerables, por lo que escogemos este pH como pH de trabajo.

Se realizaron asimismo espectros comparativos de disoluciones de Azoeosina y de Azoeosina-Pd con objeto de estudiar la influencia de la variación de reactivo y catión en dichos espectros.

La experiencia da lugar a la gráfica N^o 26, experiencia que se repitió 24 horas después (Gráfica n^o 26), no observándose apenas diferencias en los espectros, lo que demuestra que el posible complejo en estudio posee suficiente estabilidad.

Estabilidad.

Se estudió asimismo la influencia del tiempo de calentamiento en la absorbancia de las disoluciones R/Pd y 2R/Pd con objeto de averiguar el tiempo de calentamiento necesario para su total desarrollo.

Los datos experimentales se reúnen en la Tabla N^o 26 de cuyo estudio deducimos que el tiempo óptimo de calentamiento es de unos 30-40 minutos, a partir del cual las absorbancias adquieren un valor constante lo que nos induce a pensar que la reacción ha llegado a su término.

El brusco descenso en los valores de absorbancia durante los 20

primeros minutos de calentamiento, respecto a los valores ini ciales, puede interpretarse considerando que la reacción no - tiene lugar de forma efectiva mientras no se sometán las diso luciones de Azoeosina-Pd(II) a este proceso de calentamiento.

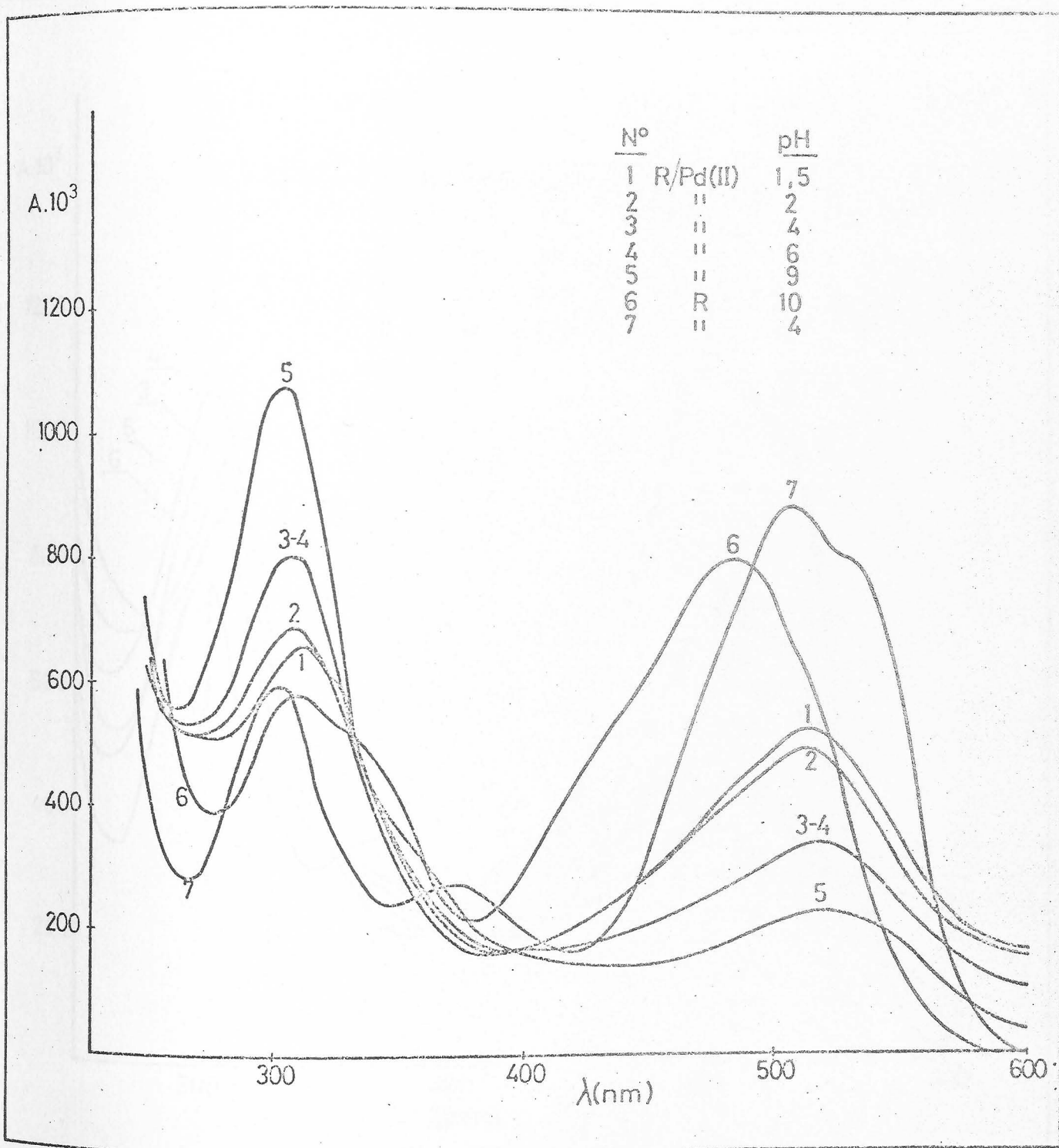
La experiencia se realizó empleando concentraciones de Azo- eosina $4 \cdot 10^{-5}$ M y de Pd(II) $4 \cdot 10^{-5}$ y $2 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 4, mediante tampón AcH-AcNa y termostatando a 80° C.



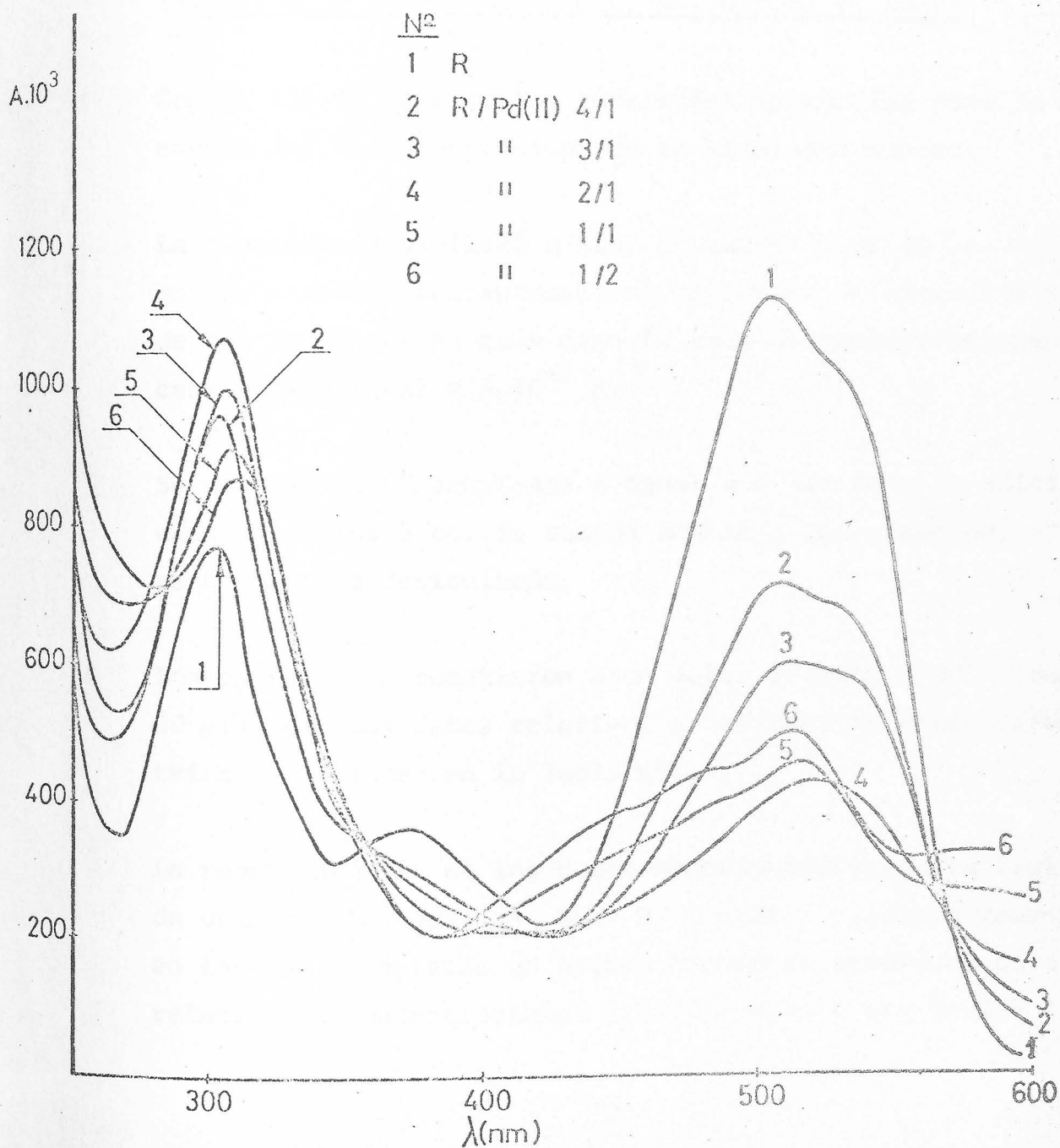
TABLA Nº 26

	$\lambda = 500 \text{ nm}$		$\lambda = 510 \text{ nm}$	
Tiempo calentamiento. Minutos.	R/Pd		R/Pd	
	1/1	2/1	1/1	2/1
5	400	730	420	750
10	325	650	350	670
20	250	570	260	585
30	200	500	215	515
40	190	485	200	500
50	185	470	200	500
60	190	480	200	490
90	190	485	195	490
120	185	480	195	490
150	185	485	190	495
180	190	480	190	490

A. 10³



Gráfica nº 25. - Espectros de absorción de la mezcla Azoeosina-Pd(II), en función del pH.



Gráfica nº 26. - Estudio de la influencia de la relación Reactivo/Catión en los espectros de absorción de la mezcla Azo eosina-Pd(II).

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Pd(II).

I) Método de Job (Modificación de Vosburg y Cooper). (220) (221)

Con el fin de obtener los resultados necesarios para la aplicación del mismo procedimos de la siguiente manera:

La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 cc. en los que se pusieron concentraciones variables de Azoeosina y Pd(II) de tal forma que en cada caso la suma de concentraciones sea constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ M.

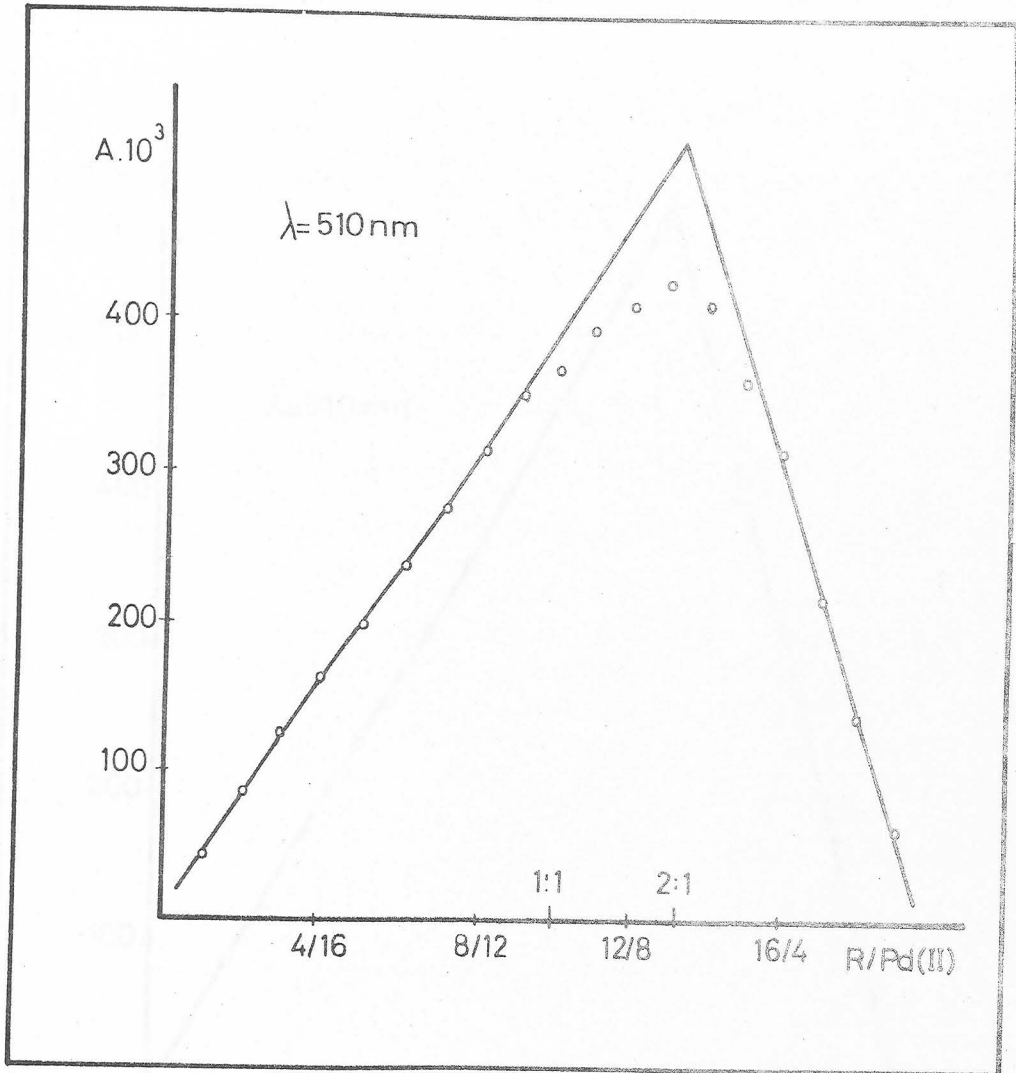
Se mantuvo un pH constante e igual a 4 mediante la adición a cada matraz de 5 cc. de tampón AcH-AcNa del mismo pH, y se enrasó con agua desionizada.

Los matraces se sometieron a un calentamiento a 80° C durante 60 minutos. Los datos relativos a las medidas espectrofotométricas se resumen en la Tabla N^o 27 .

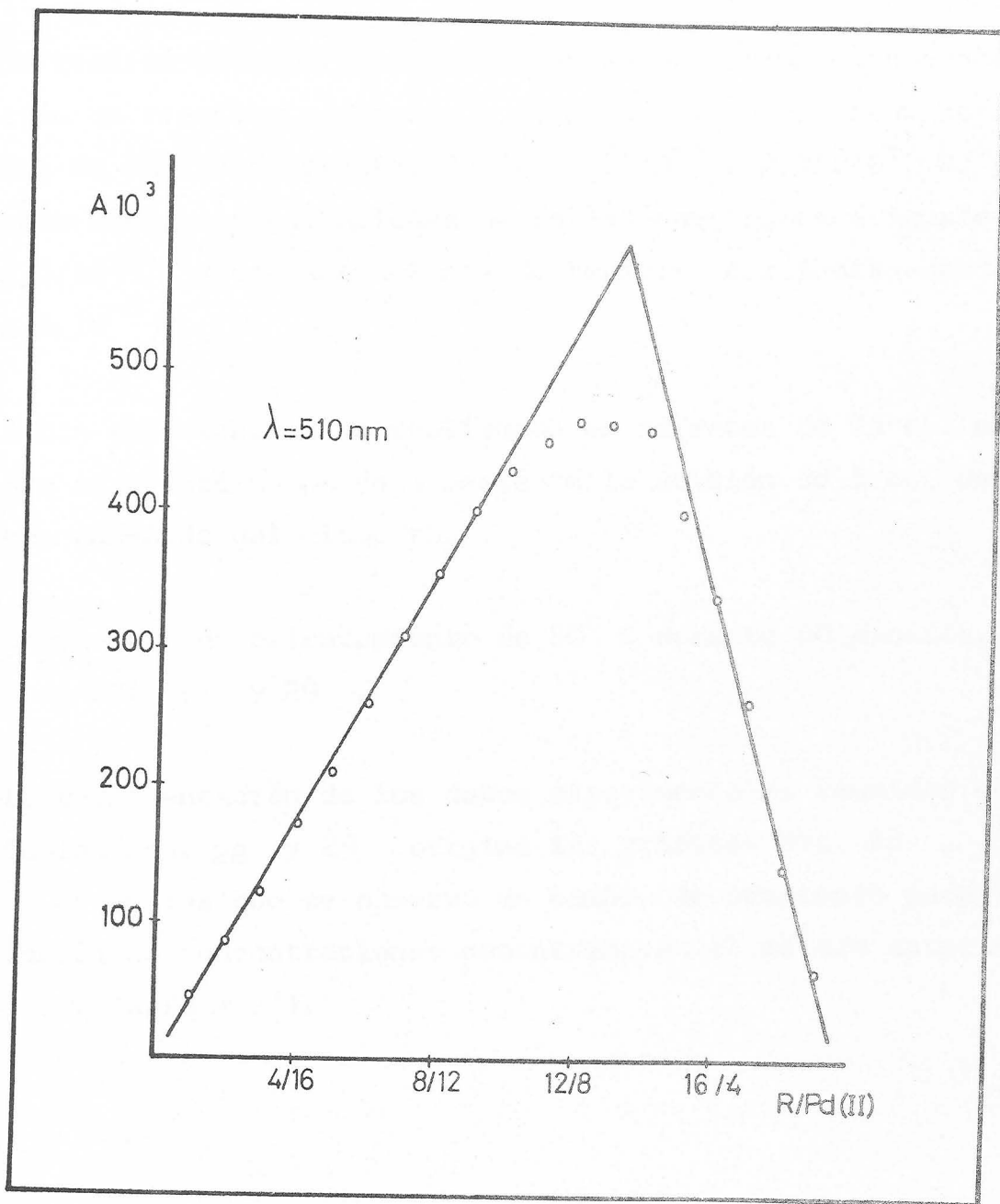
La representación de los datos experimentales de la Tabla da origen a las gráficas N^{os} 27 y 28 respectivamente, en las que se aprecia un brusco cambio de pendiente para la relación de concentraciones $R/R+Pd = 0,66$ ó sea $R/Pd = 2/1$.

TABLA N° 27

(Azoeosina). 10^{-5}	(Pd). 10^{-5}	λ_{nm}			
		500	510	500	510
0,25	4,75	15	20	60	40
0,50	4,50	30	30	120	85
0,75	4,25	45	45	175	125
1,00	4,00	60	70	240	160
1,25	3,75	80	85	280	195
1,50	3,50	95	100	325	235
1,75	3,25	110	115	350	275
2,00	3,00	125	130	375	315
2,25	2,75	140	150	410	350
2,50	2,50	180	185	410	365
2,75	2,25	195	225	435	390
3,00	2,00	150	175	520	410
3,25	1,75	260	275	445	425
3,50	1,50	325	345	435	410
3,75	1,25	420	440	370	360
4,00	1,00	525	525	305	315
4,25	0,75	640	675	230	215
4,50	0,50	770	800	145	135
4,75	0,25	885	925	65	70
		A. 10^3 complejo		Δ A. 10^3	



Gráfica nº 27. - Método de Job para el complejo Azoeosina-Pd (II).



Gráfica nº 28. - Método de Job para el complejo Azo eosina-Pd(II).

II) Método de Yoe y Jones. (222)

Se realizaron experiencias manteniéndose en un caso concentración de reactivo constante e igual a $4 \cdot 10^{-5}$ M y concentraciones de Pd(II) crecientes desde $0,25 \cdot 10^{-5}$ a $2,75 \cdot 10^{-5}$ M, y en otro caso, concentraciones de Pd(II) constantes e iguales a $2,5 \cdot 10^{-5}$ M y concentraciones de reactivo crecientes desde 10^{-5} a $8 \cdot 10^{-5}$ M.

Ambas experiencias se realizaron en matraces de 25 cc. en los que se ajustó un pH de 4 mediante la adición de 5 cc. de tampón AcH-AcNa del mismo pH.

Se mantuvo un calentamiento de 80° C durante 60 minutos, Tablas n^{os} 28 y 29 .

La representación de los datos experimentales reunidos en las Tablas N^{as}. 28 y 29 origina las gráficas N^{os}. 29 , 30 y 31 en las que se observa un cambio de pendiente para la relación de concentraciones encontrada en el método anterior, es decir, $R/Pd = 2/1$.

TABLA Nº 28

Azoeosina. 10^{-5}	λ_{nm}	
	500	510
1,0	195	210
2,0	205	225
3,0	200	220
3,5	195	215
4,0	200	215
4,5	250	265
5,0	285	310
5,5	360	400
6,0	430	460
6,5	600	630
7,0	730	780
8,0	930	950

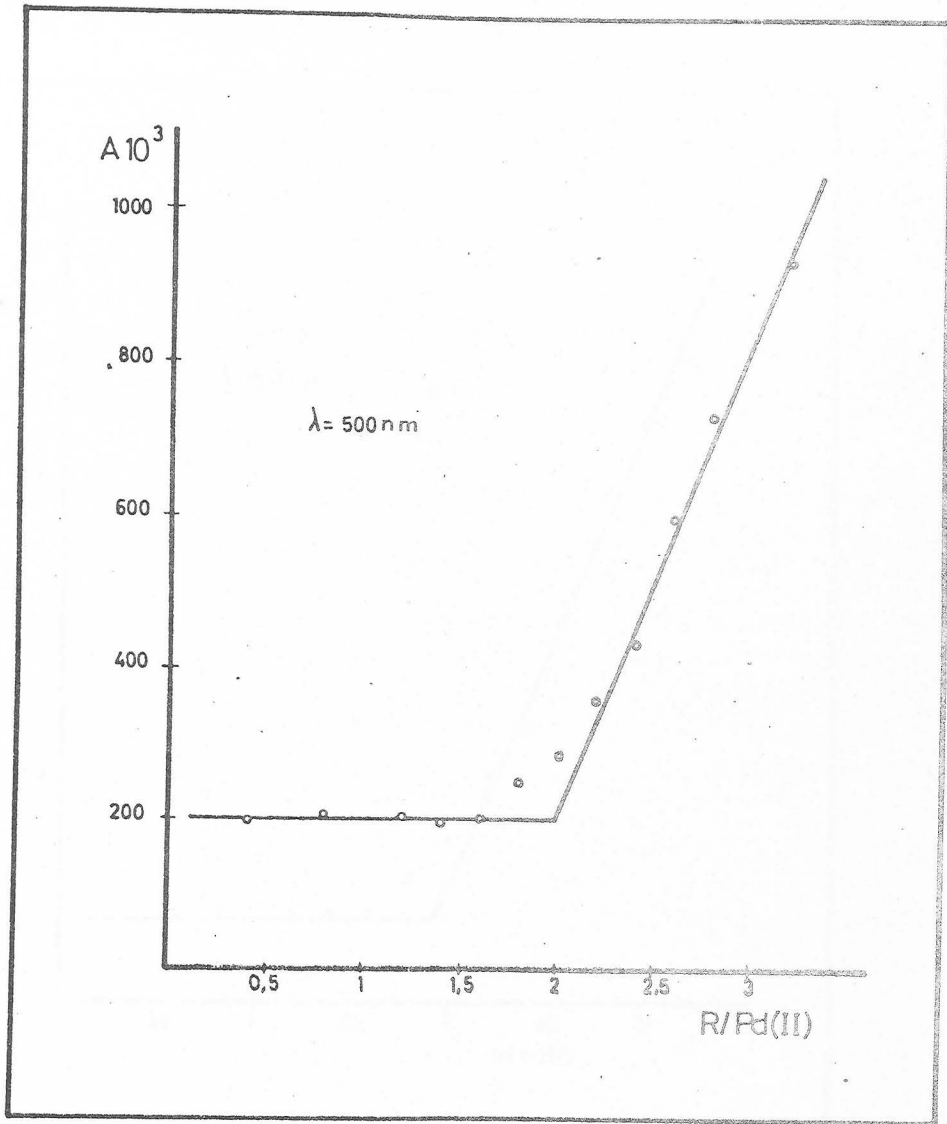
$A \cdot 10^3$

$Pd = 2,5 \cdot 10^{-5} M$

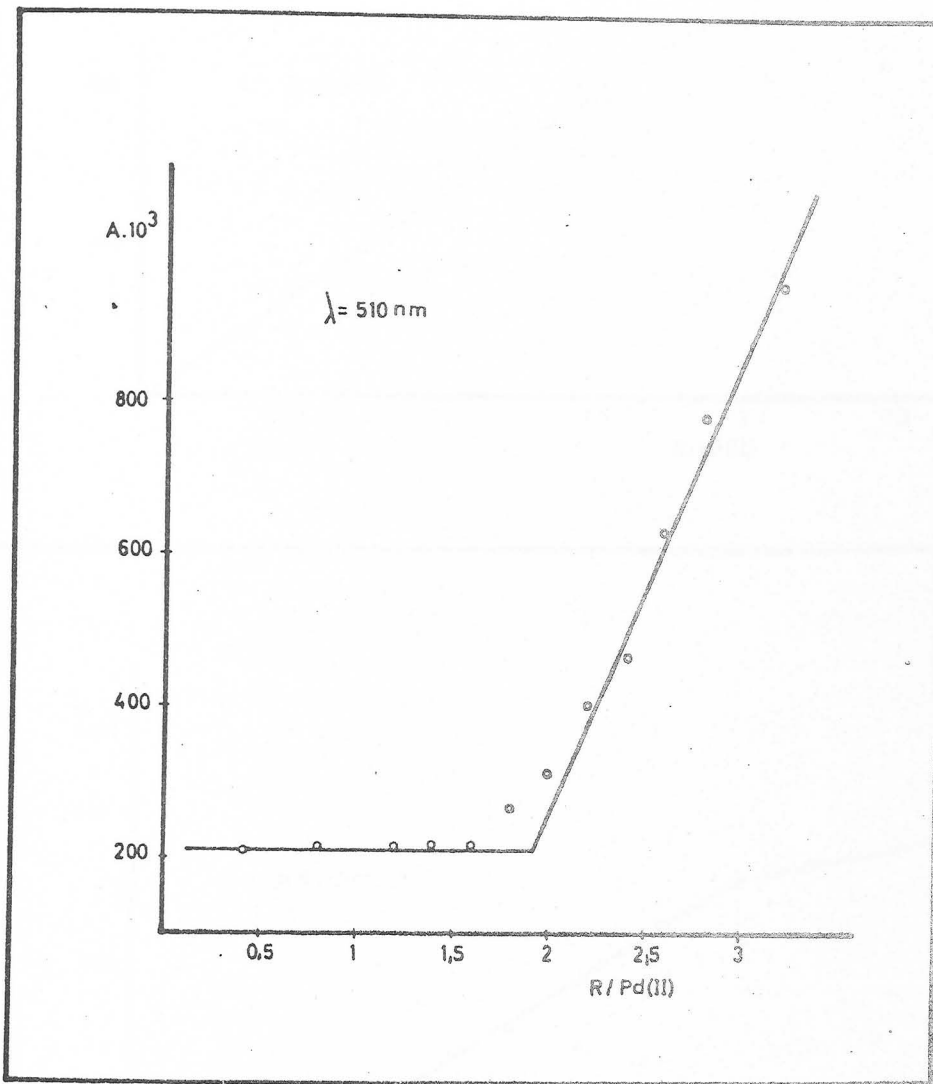
TABLA N^o 29

(Pd) · 10 ⁻⁵	λ nm			
	500	510	500	510
0,25	770	780	60	50
0,50	690	700	140	140
0,75	620	630	210	200
1,00	560	570	270	250
1,25	500	510	330	310
1,50	440	450	390	370
1,75	370	380	460	450
2,00	340	350	490	505
2,25	300	310	530	530
2,50	280	290	550	550
2,75	255	265	575	570

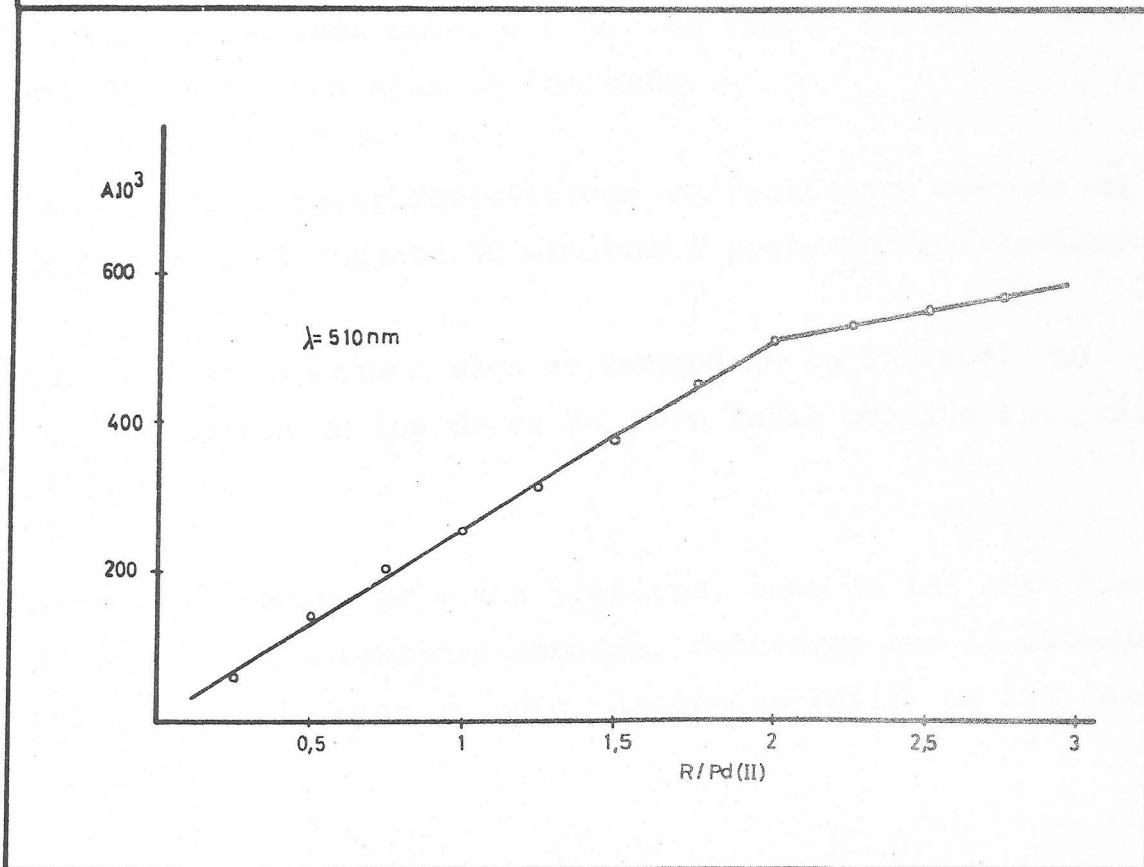
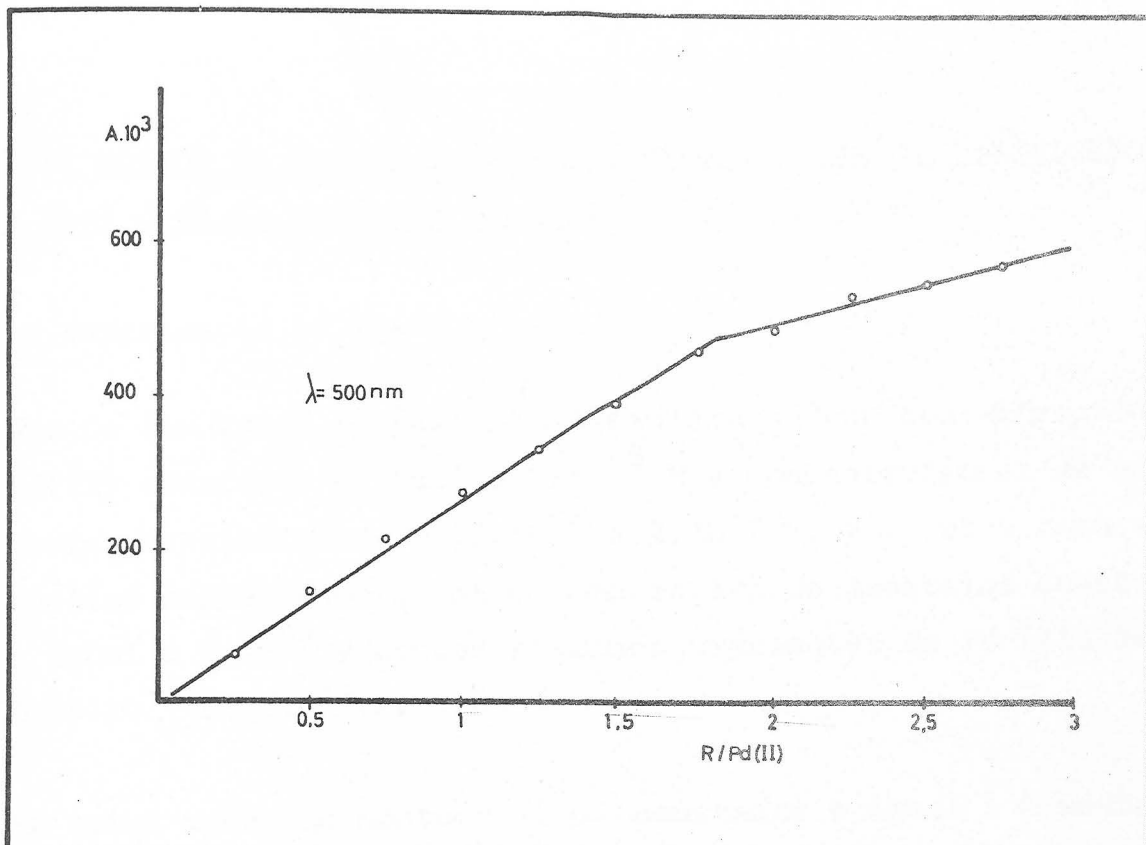
	Δ · 10 ³	Δ A · 10 ³
	nm	A · 10 ³
Azoeosina · 4 · 10 ⁻⁵ M	500	830
	510	840



Gráfica nº 29. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azoeosina-Pd(II). Cation constante.



Gráfica nº 30. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azoeosina-Pd(II). Cation constante.



Gráfica nº 31. - Método de Yoe y Jones para el complejo Azo eosina-Pd(II). Reactivo constante.

III) Método de Harvey y Manning (Modificación de Venkateswarlu y Rao) o de la razón de pendientes. (223) (224)

La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 cc.

Una de las ramas se realizó manteniéndose una concentración de Pd(II) constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ M y concentraciones de Azo eosina crecientes de $0,25 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ M, y la otra rama se realizó manteniéndose una concentración de Azo eosina constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ y concentraciones crecientes de Pd (II) de $0,25 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ M.

En ambas ramas se mantuvo el pH constante e igual a 4 mediante la adición en cada caso de 5 cc. de tampón AcH-AcNa del mismo pH. Se enrasó con agua desionizada.

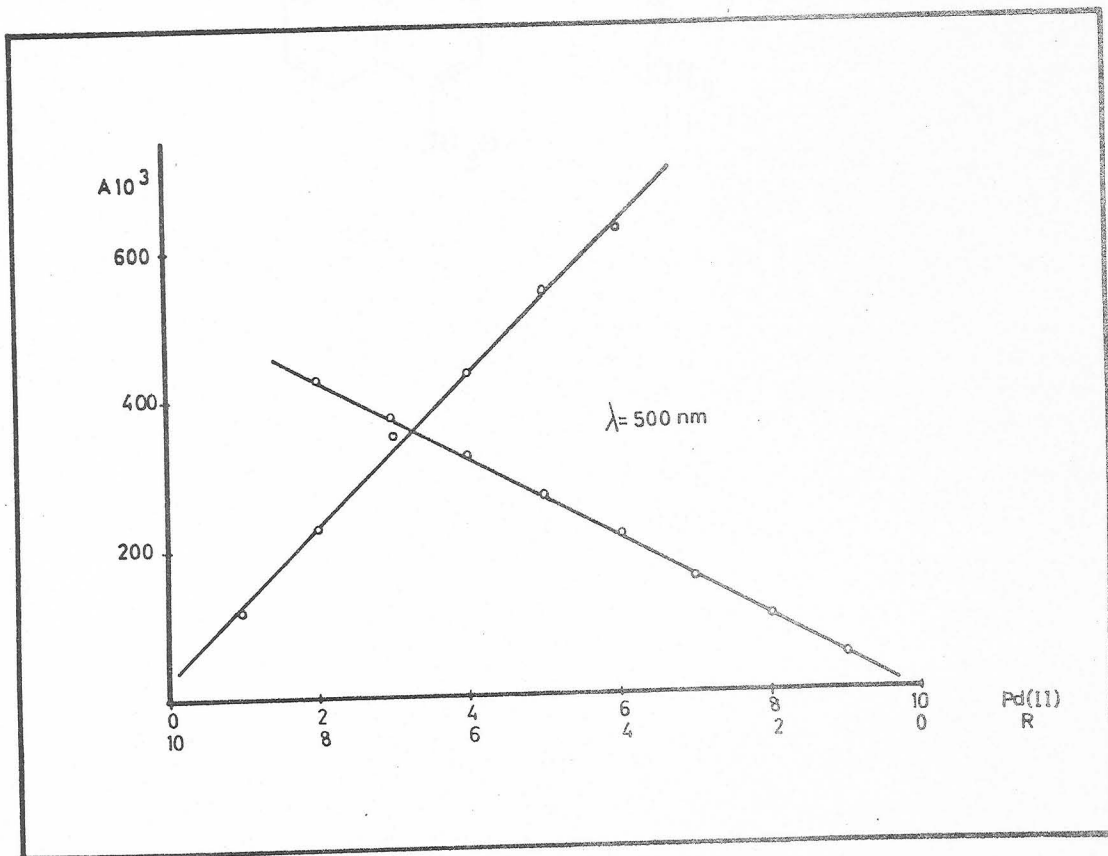
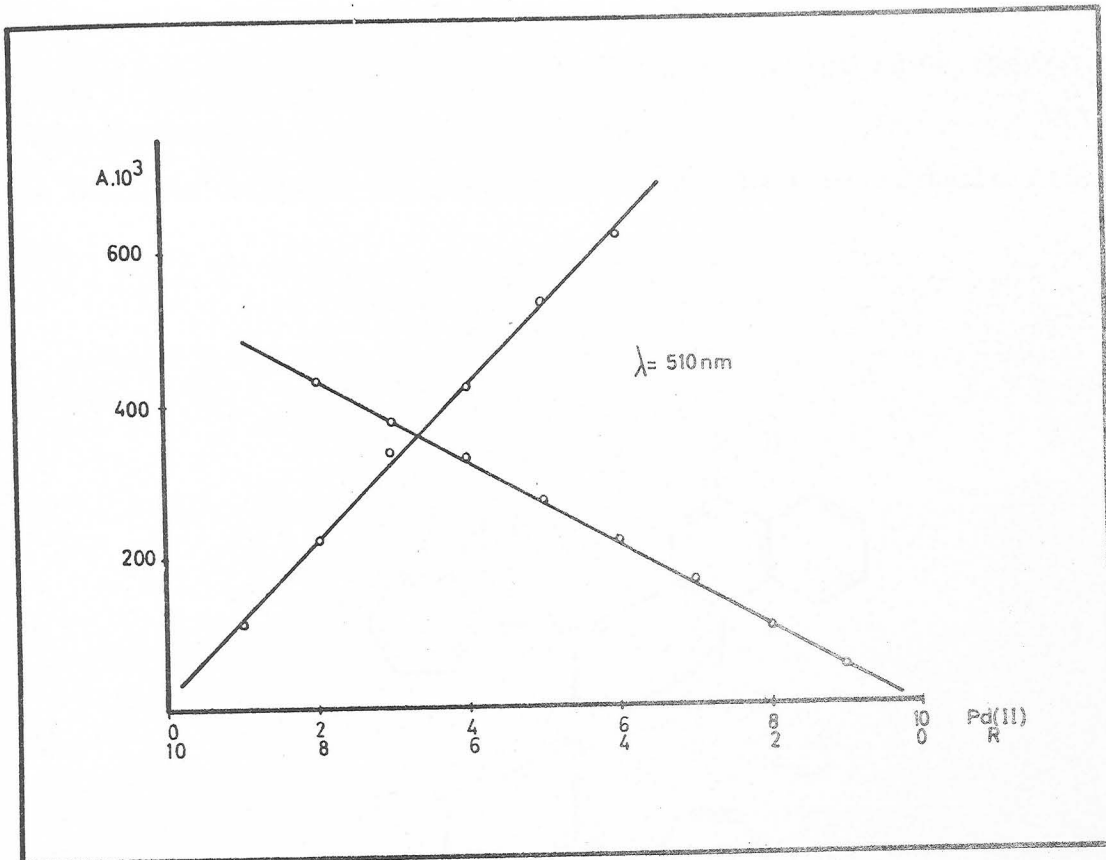
Las medidas espectrofotométricas se realizaron después de calentar a 80° C durante 60 minutos y posterior enfriamiento.

Las medidas experimentales se reúnen en la Tabla N^o 30 . La representación de los datos de esta Tabla origina las gráficas N^{as.} 32 y 33 .

De la observación de estas gráficas, como de las correspondientes a los anteriores métodos, deducimos que la estequiometría del complejo en estudio, Azo eosina-Pd(II) es 2:1 (Azo eosina/Pd).

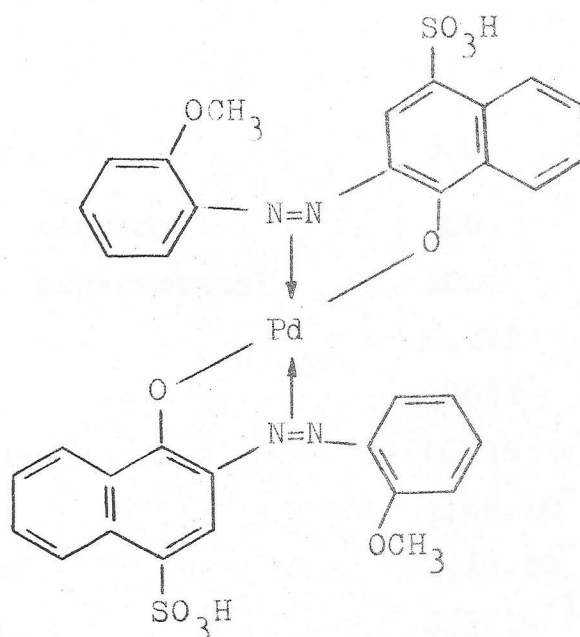
TABLA Nº 30

(Pd) · 10 ⁻⁵	λ nm			
	500	510	500	510
0,25	970	990	115	110
0,50	860	880	225	220
0,75	735	760	350	340
1,00	650	680	435	420
1,25	540	570	545	530
1,50	465	490	620	610
<hr/>				
(Azo.) = 5 · 10 ⁻⁵	510	1100		
<hr/>				
(Azo.) · 10 ⁻⁵				
0,25	50	45		
0,50	105	100		
0,75	155	170		
1,00	210	215		
1,25	265	270		
1,50	315	325		
1,75	375	375		
2,00	425	430		
<hr/>				
	A · 10 ³		Δ A · 10 ³	
<hr/>				



Gráficas n^{os}. 32 y 33. - Método de Harvey y Manning para el complejo Azoeosina-Pd(II).

De acuerdo con los antecedentes bibliográficos referentes a complejos de azocompuestos con grupos funcionales análogos a la Azoeosina y cationes divalentes (227, 230, 232, 233) es posible asignar al complejo en estudio la fórmula siguiente:



CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO AZOEOSINA-Pd(II), (229).

Si el grado de disociación del complejo es α , en el equilibrio:

$$K_{\text{inest.}} = \frac{(2c\alpha)^2 \cdot c}{c(1-\alpha)} = \frac{4c^2\alpha^3}{1-\alpha}$$

λ nm	500	590
Absor. máx. teórica	700	590
Absor. máx. experimental	500	450
	0,285	0,237
	0,021	0,013
$1-\alpha$	0,715	0,763
c	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$
c^2	$2,75 \cdot 10^{-10}$	$2,75 \cdot 10^{-10}$
$K_{\text{ines.}}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$
$K_{\text{est.}}$	$3,2 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{10}$

Realizado el correspondiente cálculo estadístico (218) podemos establecer que el complejo Azoeosina-Pd (2R/Pd) posee una constante de estabilidad de $(3,25 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$, complejo que resulta ser de una estabilidad notable.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) MEDIANTE AZOEOSINA.

Una vez establecida la estequiometría del complejo, y dado que las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo son adecuadas, se procedió a estudiar la posibilidad de establecimiento de un método espectrofotométrico de determinación de Pd(II) a partir del complejo que este forma con la Azoeosina.

Con el fin de establecer la línea patrón, se procedió de la siguiente manera:

La experiencia se llevó a cabo en matraces de 25 cc. manteniendo concentración de reactivo constante e igual a $4 \cdot 10^{-5}$ M y concentraciones de Pd(II) crecientes de $0,25 \cdot 10^{-5}$ a $2,75 \cdot 10^{-5}$ M.

Se mantuvo pH constante e igual a 4 mediante la adición de 5 cc. de tampón.

Antes de efectuar las medidas espectrofotométricas se sometió a calefacción a 80° C durante 60 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

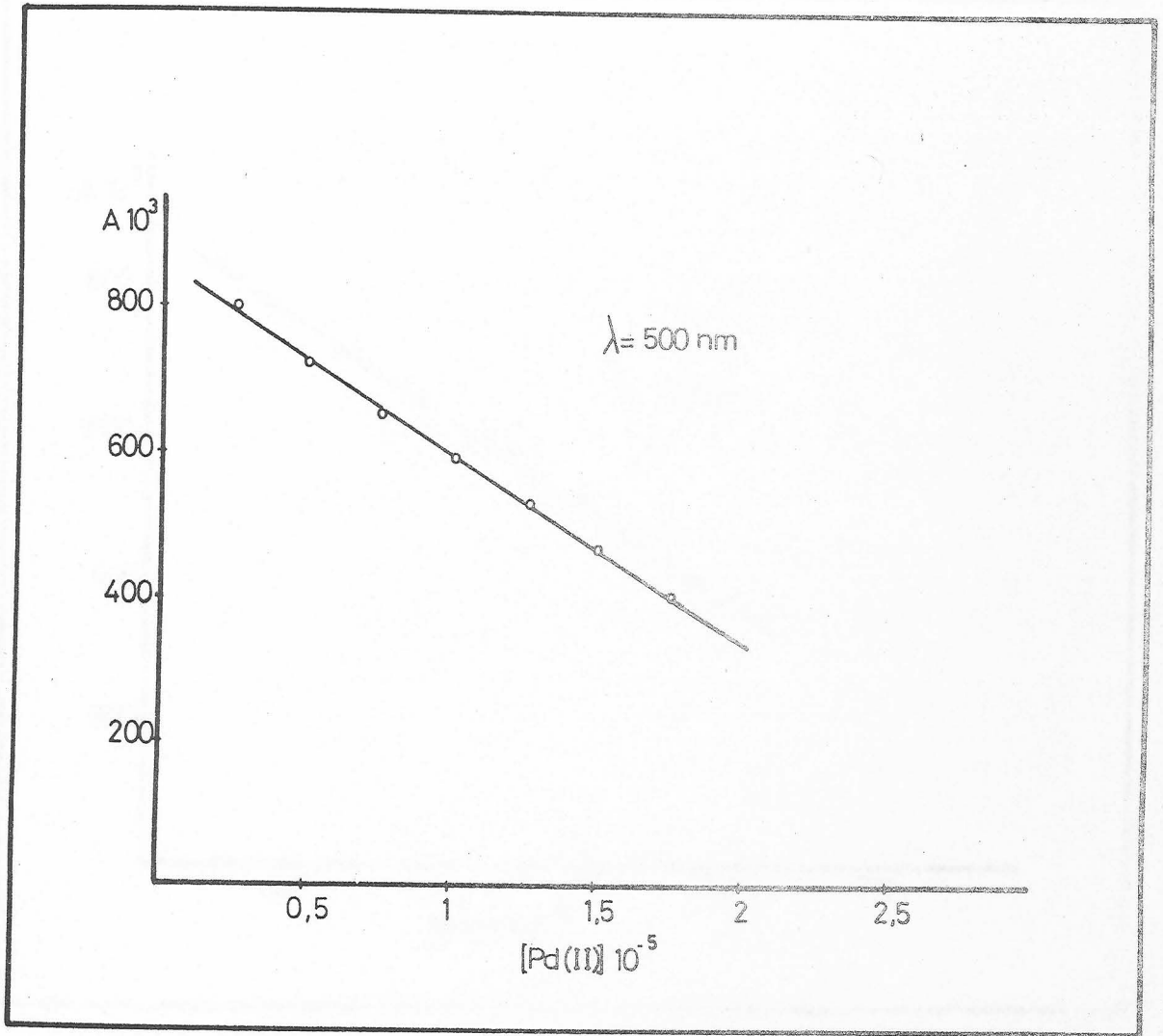
Las medidas experimentales se reúnen en la Tabla N^o 31 y su representación da lugar a las gráficas N^{os} 34 y 35 .

El estudio de las gráficas N^{os} 34 y 35 , muestra que existe relación lineal entre absorbancia y concentración de Pd(II) para concentraciones de este comprendidas entre 0,2 y 2 ppm. aproximadamente.

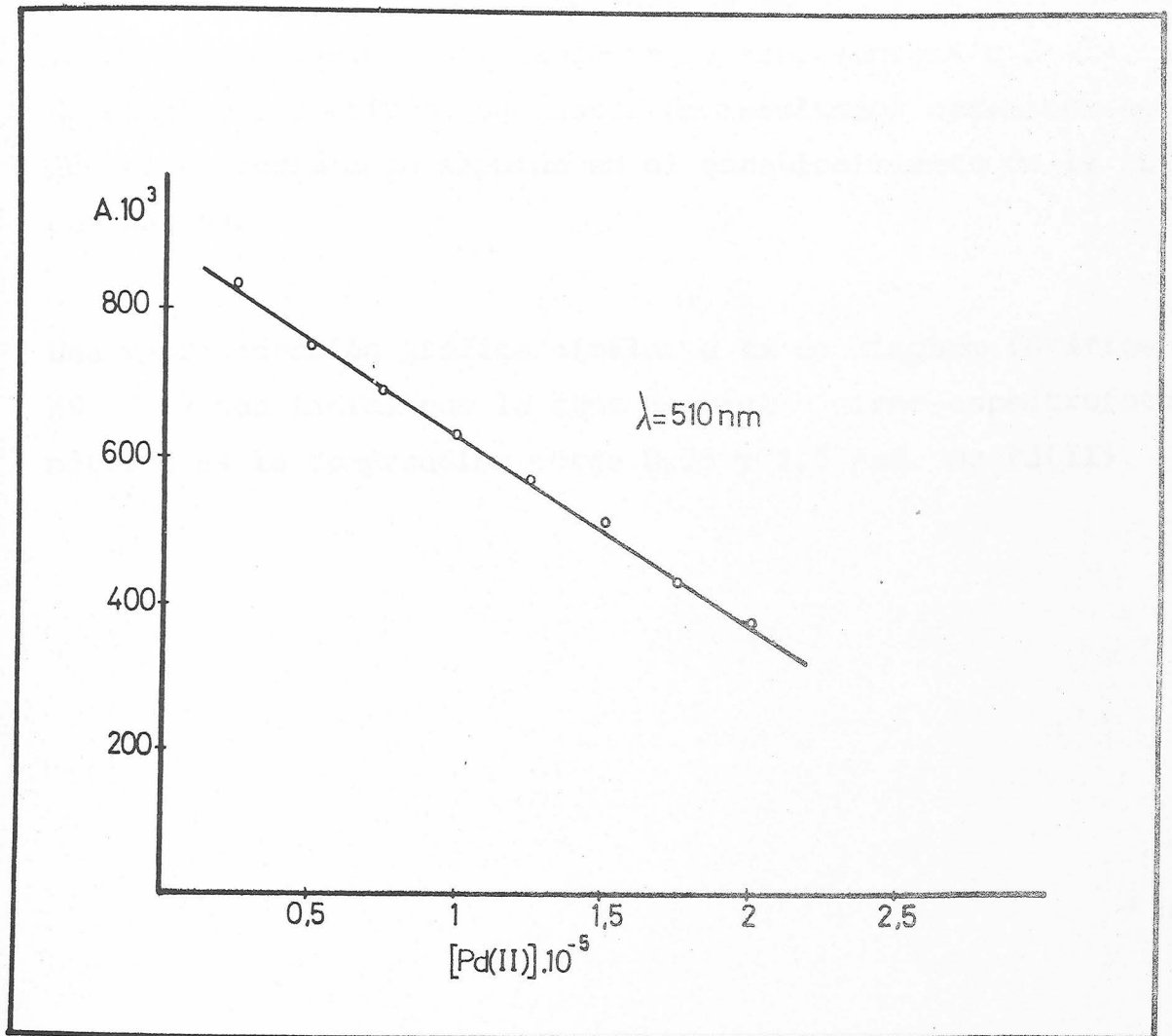
TABLA Nº 31

(Pd) 10^{-5}	(Pd) ppm	lg(Pd) ppm	A. 10^3		100-%T	
			λ_{nm}		λ_{nm}	
			500	510	500	510
0,25	0,266	-0,575	800	830	84	85,2
0,50	0,532	-0,274	720	750	80,9	82,1
0,75	0,798	-0,098	650	690	77,6	79,6
1,00	1,064	0,025	590	630	74,2	76,5
1,25	1,333	0,123	530	570	70,3	73,7
1,50	1,596	0,201	470	510	66	69
1,75	1,862	0,269	400	430	60,1	62,8
2,00	2,128	0,326	370	375	57,2	57,8
2,25	2,394	0,378	330	350	53,1	55,3
2,50	2,660	0,424	310	330	51	53,1
2,75	2,936	0,466	285	305	48	50,4

Azoeosina. = $4 \cdot 10^{-5}$ M



Gráfica nº 34. - Determinación espectrofotométrica de Pd (II) mediante Azo eosina. Recta patrón.

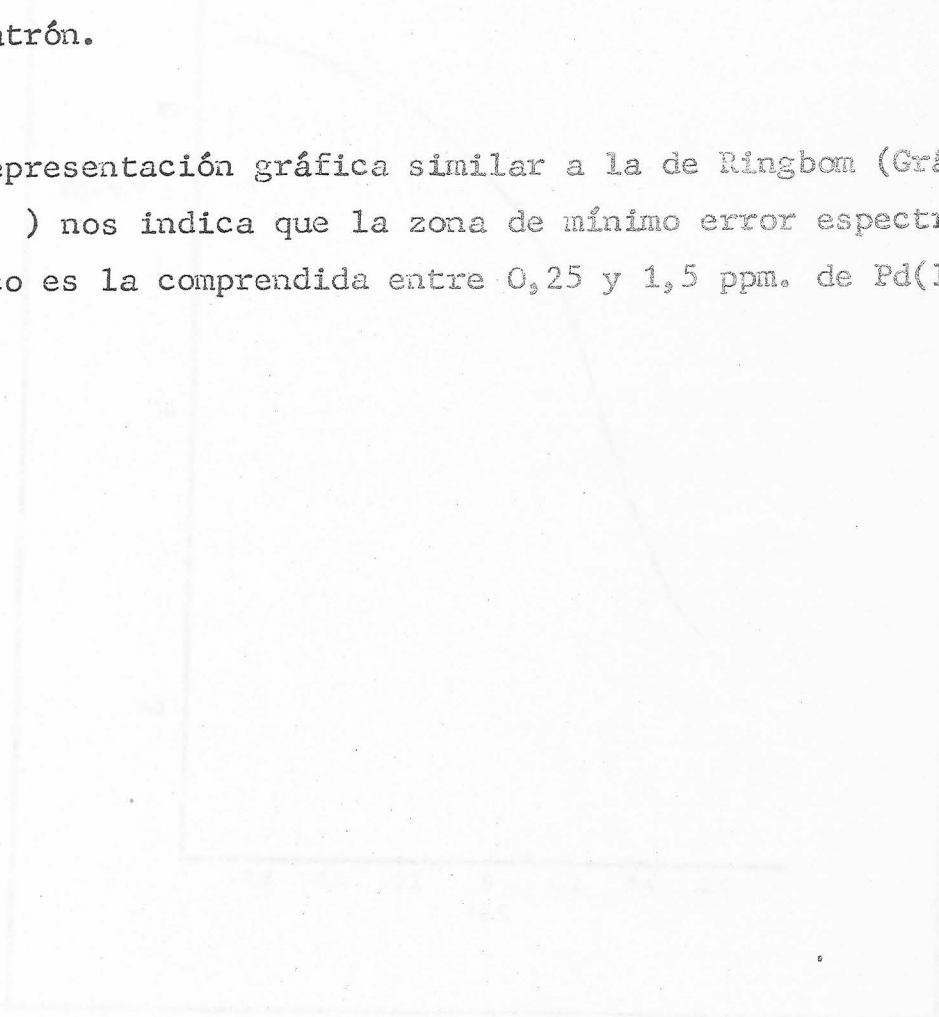


Gráfica nº 35. - Determinación espectrofotométrica de Pd (II) mediante Azoeosina. Recta patrón.

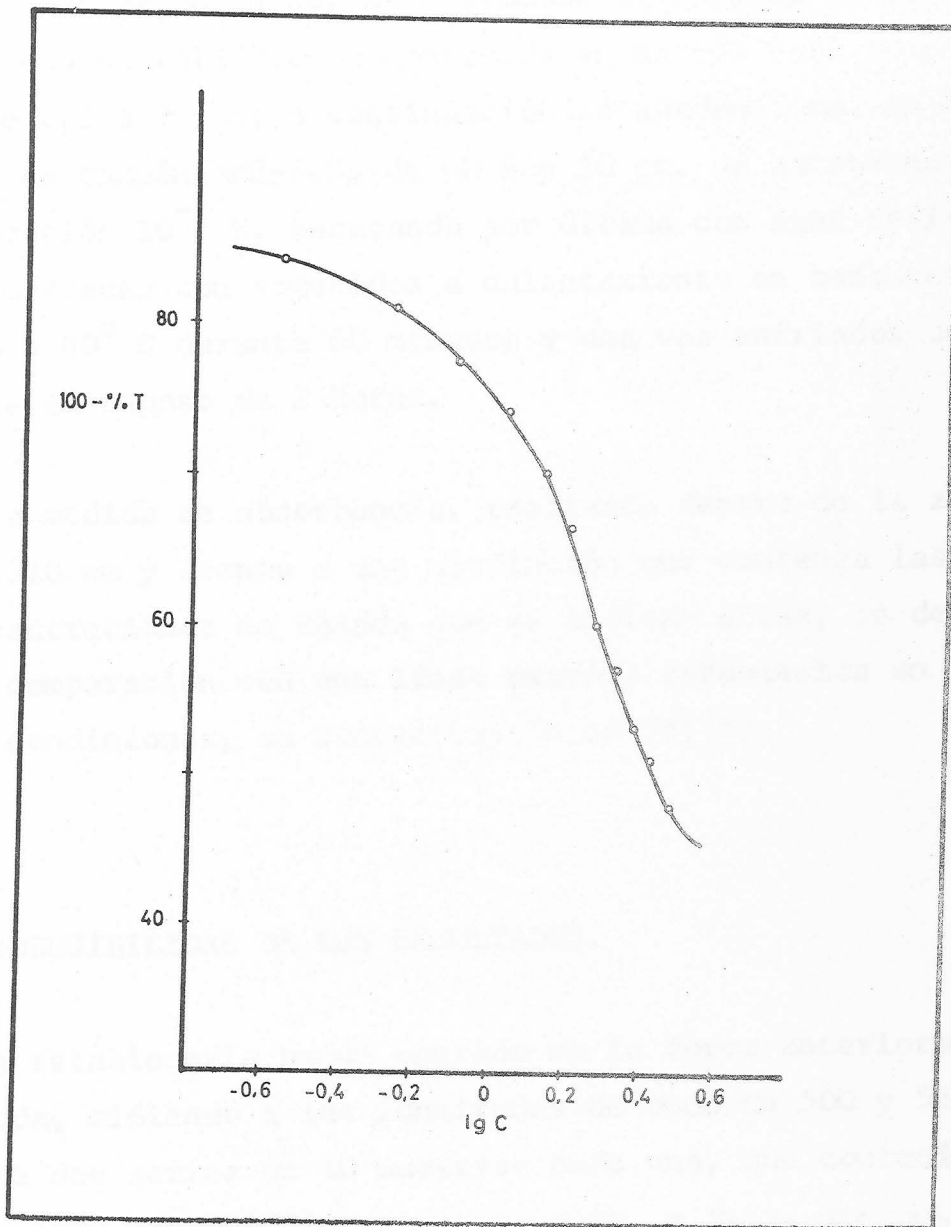
Representación de Ringbom.

Con el fin de conocer el intervalo de menor error espectrofotométrico procedimos a establecer la representación gráfica de Ringbom a partir de una serie de resultados obtenidos según el procedimiento seguido en el establecimiento de la línea patrón.

Una representación gráfica similar a la de Ringbom (Gráfica Nº 36) nos indica que la zona de mínimo error espectrofotométrico es la comprendida entre 0,25 y 1,5 ppm. de Pd(II).



Gráfica Nº 36. - Representación espectrofotométrica
de la zona de mínimo error de Pd(II) mediante
el método de Ringbom.



Gráfica nº 36. - Determinación espectrofotométrica de Pd (II) mediante Azocresol. Curva de Ringbom.

METODO OPERATORIO PROPUESTO.

En un matraz de 25 cc. se introduce un volumen de disolución problema de Pd(II) cuyo contenido en catión esté comprendido entre 0,2 a 2 ppm; a continuación se añaden 5 cc. de disolución de tampón AcH-AcNa de pH 4 y 10 cc. de Azoeosina de concentración 10^{-4} M, enrasando por último con agua desionizada. Los matraces son sometidos a calentamiento en baño termostataado a 80° C durante 60 minutos y una vez enfriados se mantiene en reposo de 2 horas.

De la medida de absorbancia, realizada dentro de la zona de 500-510 nm y frente a una disolución que contenga las mismas concentraciones de tampón que se indican antes, se deduce por comparación con una línea patrón, establecida en idénticas condiciones, su concentración en Pd(II).

REPRODUCIBILIDAD DE LOS RESULTADOS.

Para establecerla hemos operado en la forma anteriormente indicada, midiendo a las longitudes de onda de 500 y 510 nm, sobre dos series de 10 muestras cada una, que contenían 0,32, y 1,7 ppm. de Pd(II) respectivamente. - Tabla N^o 32-

TABLA N° 32

Matraz N°	(Pd) ppm	A. 10 ³	
		λ nm	
		550	510
1	0,32	760	785
2	0,32	760	785
3	0,32	775	790
4	0,32	775	790
5	0,32	770	790
6	0,32	765	790
7	0,32	765	790
8	0,32	765	790
9	0,32	770	790
10	0,32	770	790

Matraz N°	(Pd) ppm	A. 10 ³	
		λ nm	
		500	510
1	1,70	450	470
2	1,70	460	480
3	1,70	460	480
4	1,70	450	470
5	1,70	460	480
6	1,70	455	475
7	1,70	450	470
8	1,70	460	475
9	1,70	455	470
10	1,70	460	470

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) mediante Azoeosina. Reproducibilidad.

De los resultados obtenidos, que se agrupan en la Tabla N° 32 se obtienen los datos estadísticos que se recogen en la Tabla N° 33 .

TABLA N° 33

ppm Pd(II)	Desviación típica $\pm \sigma_m \cdot 10^{-2}$		Desviación media $\pm \sigma_m \cdot 10^{-2}$		Error relativo sobre el valor medio %	
	λ nm		λ nm		λ nm	
	500	510	500	510	500	510
0,32	1,03	0,84	0,32	0,26	2,12	1,70
1,70	0,91	1,17	0,29	0,37	0,40	0,48

Determinación espectrofotométrica de Pd(II)
mediante Azoeosina. Reproducibilidad. (218)

INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) CON AZOEOSINA.

Con el fin de establecer la influencia que sobre la determinación de Pd(II) ejerce la presencia de algunos iones, se prepararon una serie de matraces introduciendo junto a 1,57 ppm de Pd(II), el ión cuyo efecto pretendemos estudiar, procediendo entonces, a la determinación de Pd(II) siguiendo el método por nosotros propuesto.

En la Tabla N^o 34 se recoge un resumen de los resultados obtenidos. De ellos se deduce que de los iones estudiados, Hg₂(II), Hg(II), Th(IV), Ce(III) y (IV), Au(III), Fe(II) y (III), I⁻, S⁼, CN⁻, NO₂⁻ y Fe(CN)₆⁴⁻ interfieren en la determinación de Pd(II), incluso en concentraciones bajas (1 ppm). Aparte, de los iones estudiados, gran número de ellos causan interferencia en la determinación de Pd(II) cuando se encuentran presentes en concentraciones que oscilan de 5 a 40 ppm, mientras que el resto, no causan interferencias notables.

TABLA N^o 34

(Pd) = 1,57 ppm

(Azo.) = $4 \cdot 10^{-4}$ M $A \cdot 10^3 = 510$ (510 nm)

Ión extraño	Límite concentr. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ λ 510 nm	Error %
Pb(II)	80	490	- 3,92
Cd(II)	80	500	- 1,96
Hg ₂ (II)	2	520	1,96
Hg(II)	1	520	1,96
Sn(II)	5	510	0,00
Sb(III)	20	505	- 0,98
Bi(III)	10	510	0,00
As(III)	5	515	0,98
As(V)	10	525	2,95
Ge(IV)	5	500	- 1,96
Th(IV)	2	515	0,98
Se (IV)	5	510	0,00
Os(VIII)	10	510	0,00
Ce(IV)	1	450	-11,76
Ce(III)	1	450	-11,76
W(VI)	80	510	0,00
La(III)	80	505	- 0,98
Ga(III)	40	495	- 2,94
Ru(III)	40	510	0,00

TABLA N^o 34 (Continuación)

(Pd) = 1,57 ppm		(Azo.) = $4 \cdot 10^{-4}$ M	
		A. 10^3 = 510 (510 nm)	
Ión extraño	Límite concentr. interferente ppm	A. 10^3 λ 510 nm	Error %
Tl(III)	80	510	0,00
In(III)	80	500	-1,96
Au(III)	1	500	-1,96
V(V)	20	510	0,00
UO ₂ (II)	80	500	-1,96
Be(II)	80	490	-3,92
Cu(II)	10	515	0,98
Fe(II)	1	520	1,96
Fe(III)	1	510	0,00
Y(III)	80	500	-1,96
Al(III)	80	505	-0,98
Cr(III)	40	490	-3,92
Zn(II)	80	490	-3,92
Mn(II)	20	510	0,00
Ni(II)	80	490	-3,92
Co(II)	80	490	-3,92
Sr(II)	80	505	-0,98
Ba(II)	80	510	0,00
Ca(II)	80	500	-1,96

TABLA N° 34 (Continuación)

(Pd) = 1,57 ppm

(Azo.) = $4 \cdot 10^{-4}$ M

$A \cdot 10^3 = 510$ (510 nm)

Ión extraño	Límite concentr. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ λ 510 nm	Error %
I^-	1	480	-5,88
$S^{=}$	1	470	-7,84
F^-	40	500	-1,96
CN^-	1	475	-6,86
NO_2^-	1	470	-7,84
SCN^-	2	515	0,98
$Fe(CN)_6^{4-}$	1	480	-5,88
$SO_3^{=}$	10	510	0,00
$B_4O_7^{=}$	10	520	1,96
$C_2O_4^{=}$	40	500	-1,96
$C_4H_4O_6^{=}$	10	520	1,96
$C_6H_6O_7^{=}$	20	510	0,00

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS

AZOEOSINA-Cu(II), AZOEOSINA-Ni(II) y AZOEOSINA-Pd(II)

El estudio de la reaccionabilidad de la Azoeosina frente a cationes inorgánicos, que forma uno de los capítulos de esta Memoria, indica que un considerable número de ellos forma compuestos insolubles en agua y de color, salvo rara excepción, rojizo.

En nuestro deseo de conocer la fórmula de alguno de estos compuestos insolubles -y más adelante, si nos fuera asequible su estructura- hemos realizado diversas experiencias encaminadas al estudio de tres de los compuestos mencionados: los resultantes de la acción de la Azoeosina sobre los cationes Cu(II), Ni(II) y Pd(II). Elegimos estos cationes porque son precisamente los que dan lugar a los tres complejos solubles en medio hidroalcohólico -Cu(II) y Ni(II)- o acuoso -Pd(II)- que hemos estudiado en Capítulos precedentes.

OBTENCION DE LOS PRODUCTOS SOLIDOS.

Disoluciones empleadas:

- Disolución 10^{-4} M de Azoeosina en H_2O .
- Disolución de $Cl_2 Pd$ 1gr/l.
- Disolución de SO_4Cu 10^{-2} M.
- Disolución de $SO_4Ni.5H_2O$, 10^{-2} M.

Técnica operatoria:

Teniendo en cuenta la posibilidad de que estos cationes formen con la Azoeosina diversos complejos de diferente estequiometría, operamos agregando a una disolución 10^{-4} M del -

compuesto orgánico, y con agitación constante, disoluciones de los cationes en las cantidades precisas para que en cada caso, se hallaran presentes los compuestos reaccionantes en las relaciones $2R/Cu$ (Compuesto 1º); R/Cu (Compuesto 2º); $2R/Ni$ (Compuesto 3º); R/Ni (Compuesto 4º); $2R/Pd$ (Compuesto 5º) y R/Pd (Compuesto 6º). Atendíamos así, por tanto, a la posibilidad de existencia, para cada catión, de los complejos 2:1 y 1:1.

Los compuestos obtenidos tras la mezcla, recristalizados, presentan: color rojo-ladrillo los obtenidos a partir de $Cu(II)$; rojo intenso y en forma de pequeñas agujas los de $Ni(II)$ y rojo-violáceo oscuro los de $Pd(II)$.

ANÁLISIS ELEMENTAL.

La siguiente Tabla Nº 35 contiene los datos relativos a los análisis elementales de los productos sólidos frente a los porcentajes correspondientes a las composiciones teóricas probables.

TABLA Nº 35

	C	H	N
1º)	48,60	3,06	6,60
2º)	48,39	3,04	6,60
$C_{17}H_{13}N_2O_5 \cdot S \cdot Cu$ (teórico)	48,47	3,08	6,65
3º)	41,70	2,60	5,47
4º)	41,35	2,64	5,43
$C_{17}H_{13}N_2O_5 \cdot S \cdot Ni \cdot 4H_2O$ (teórico)	41,83	2,67	5,75
5º)	43,75	2,85	5,97
6º)	43,87	2,84	5,99
$C_{17}H_{13}N_2O_5 \cdot S \cdot Pd$ (teórico)	43,99	2,80	6,03

Los datos obtenidos en el análisis elemental nos permiten indicar:

1º.- Los productos obtenidos a partir de Cu(II) por reacción con cantidades de Azo eosina correspondientes a estequiometría 1:1 (1R:1Cu (II)) y 2:1 (2R:1Cu (II)) no son distintos sino el mismo. A este único compuesto le corresponde una estequiometría 1:1.

2º.- Tampoco se forma el complejo de Ni (II) de estequiometría 2R:1Ni (II) a consecuencia de la reacción de los constituyentes en tal proporción. Se forma el compuesto $RNi \cdot 4H_2O$. Su estequiometría es por tanto 1:1 y le acompañan, por molécula, 4 de agua de cristalización, dato este, que queda confirmado por el análisis termogravimétrico como más adelante se indica.

3º.- Análogamente, el compuesto sólido de Pd(II) posee la estequiometría 1:1.

Resultados obtenidos.

La termogravimetría ha permitido calcular la fórmula empírica de los compuestos en estudio. En la tabla 48 se comparan los porcentajes de pérdida de agua y residuo final, calculados para la estequiometría propuesta, y los obtenidos experimentalmente.

Los resultados obtenidos, resumidos en dicha tabla, están dentro del error permitido para este tipo de determinaciones. Las especificaciones del aparato, las 2 a 3 de error máximo, empleando 2 mgr. de muestra.

En la tabla anterior 48 y 49, se observa que las sales complejas obtenidas presentan la estequiometría 1:1, de ellas sólo una tiene agua de cristalización, la de Ni, 4 moléculas por fórmula, que la resta a la estequiometría 1:1.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICODIFERENCIAL.

Con objeto de confirmar los resultados proporcionados por el análisis elemental, se procedió a la realización de ATG y - ATD de los compuestos sólidos antes analizados.

La naturaleza de los residuos procedentes del ATD y ATG fué- establecida mediante difracción de rayos X, método difractomé- trico de polvo.

Las gráficas N^{os}. 37 , 38 , 39 y 40 contienen los ATD y ATG de los compuestos que teóricamente debieran haber sido - R/Cu, 2R/Cu, 2R/Ni y 2R/Pd, respectivamente.

Resultados obtenidos.

La termogravimetría ha permitido calcular la fórmula empíri- ca de los compuestos en estudio. En la Tabla N^o 36 , se comparan los porcentajes de pérdida de agua y residuo final, calculados para la estequiometría propuesta, y los obtenidos experimentalmente.

Los resultados obtenidos, resumidos en dicha tabla, están - dentro del error permitido para este tipo de determinaciones. Las especificaciones del aparato, dan $\pm 1\%$ de error máximo, - empleando 2 mgr. de muestra.

En la tabla anterior N^o 36 , se aprecia que las sales com- plejas obtenidas presentan la estequiometría 1:1, de ellas, - sólo contienen agua de cristalización la de Ni, 4 moléculas, - mientras que las restantes son anhidras.

La Tabla Nº 37 recoge los espaciados y las intensidades relativas de las reflexiones más importantes correspondientes a los diagramas de Difracción de Rayos X de los residuos R-Cu, R-Ni y R-Pd frente a los espaciados correspondientes a CuO (1), NiO (2) y Pd (3).

Los datos de la anterior Tabla, ponen de manifiesto que los residuos procedentes de la calcinación a 600° C de los compuestos R-Cu, R-Ni.4H₂O son CuO y NiO respectivamente, mientras que el residuo procedente de la calcinación a 600° C del compuesto R-Pd es Pd metálico. Datos que están en consonancia con los obtenidos a partir del estudio de análisis elemental orgánico realizado anteriormente. Es muy interesante señalar que la reacción de la Azoeosina con Cu(II) que, en disolución hidroalcohólica, origina dos complejos de diferente estequiometría (2:1 y 1:1 R/Cu(II)), sólo origina uno -o sólo hemos sabido aislar uno- en forma sólida al que corresponde la relación 1R:1Cu(II). Tal demuestran los resultados obtenidos por ATD y ATG coincidentes con los suministrados por el análisis elemental orgánico.

Los diagramas de ATD y ATG del compuesto de Cu (II), gráficas Nº 37 y Nº 38, nos indican que su descomposición térmica tiene lugar a través de tres efectos exotérmicos y uno endotérmico.

El primer efecto exotérmico tiene lugar a 320° C, algo más baja en comparación con las sales de Ni (II) y Pd(II), lo que indica una menor energía reticular del cristal.

La reacción de combustión es complicada, teniendo lugar mediante dos efectos exotérmicos a $310-320^{\circ}$ C y $335-330^{\circ}$ C respectivamente, un efecto endotérmico muy marcado a

380-390° C y un efecto exotérmico final a 400° C.

El residuo final después de los 600° C está constituido por CuO según demuestra el análisis por Difracción de Rayos X - (Tabla N° 37).

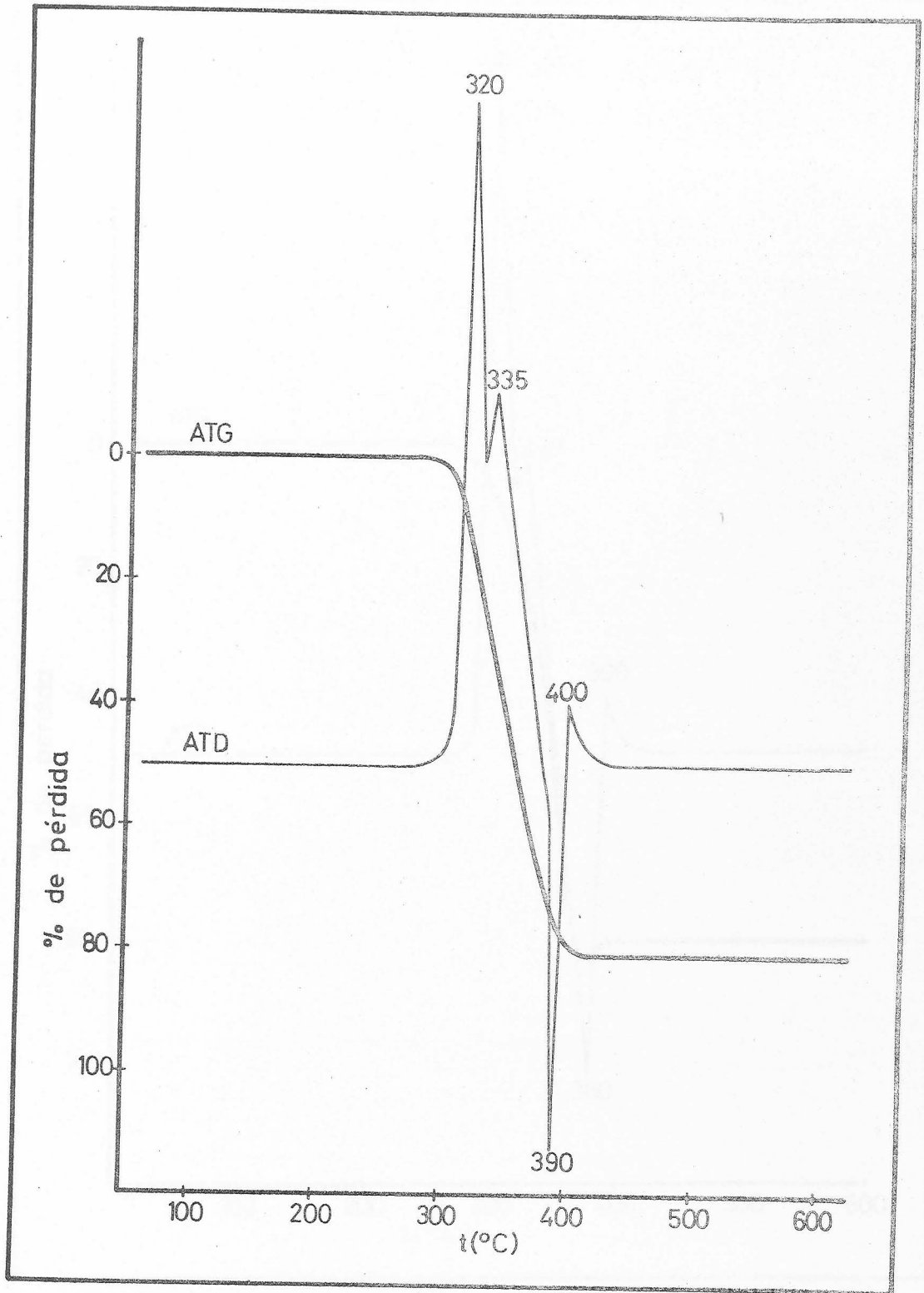
En la gráfica N° 39 se representa la descomposición térmica de la sal de Ni (II), la cual transcurre a través de un efecto endotérmico y uno exotérmico.

Como se aprecia en la curva de ATD, su descomposición comienza con un efecto endotérmico a 140° C, que es debido a la pérdida de las 4 moléculas de agua que contiene. Su combustión comienza hacia los 300° C, presentando el máximo a 380° C y finalizando a unos 400° C. Dicha combustión no presenta reacciones secundarias.

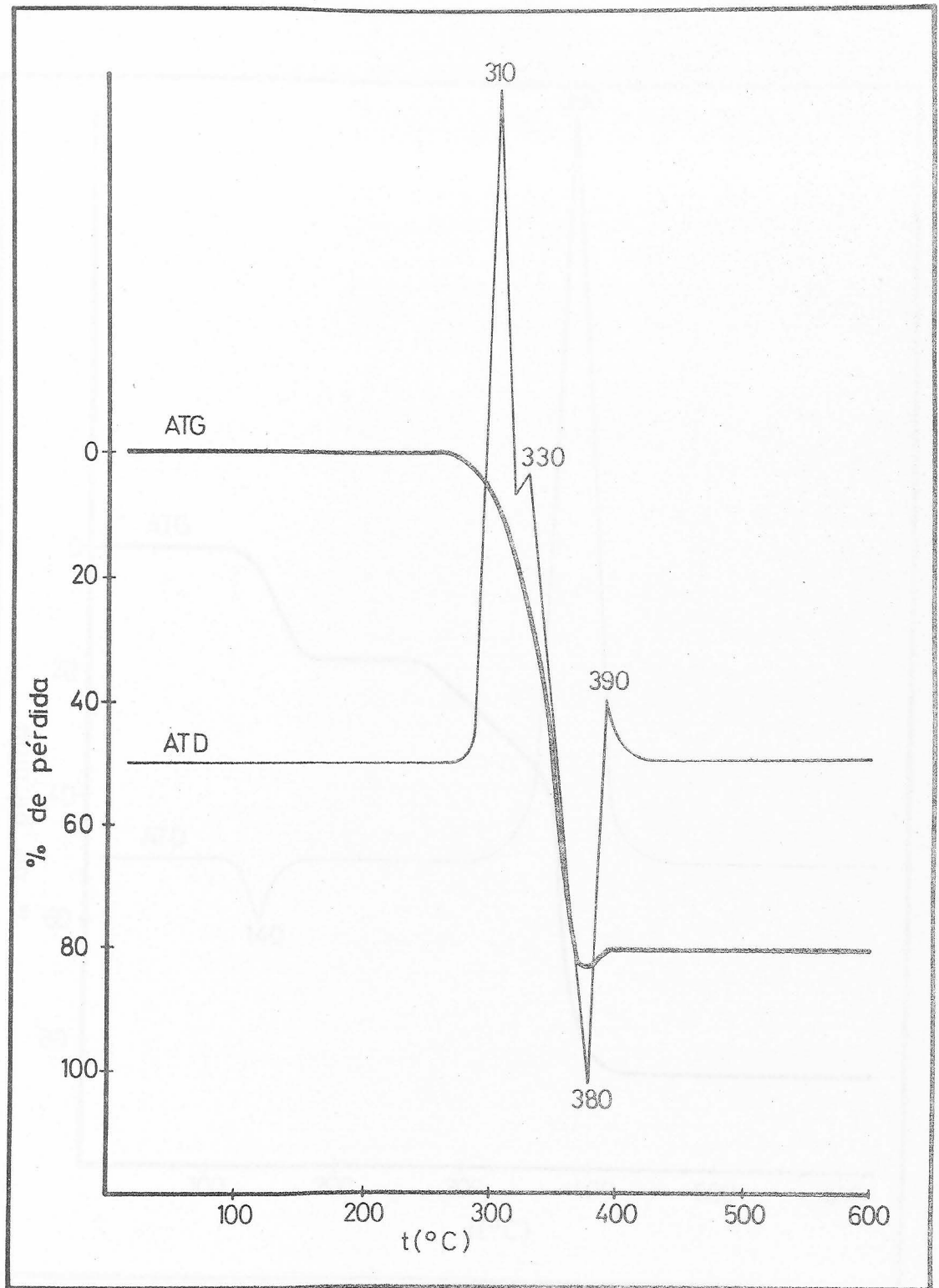
Analizado el residuo de la muestra después de calentar a 600° C, se identificó por Difracción de Rayos X como NiO - (Tabla N° 37).

En la gráfica N° 40 , se representan los diagramas de análisis térmico del compuesto R-Pd, dicha descomposición térmica transcurre a través de un único efecto exotérmico, correspondiente a la combustión del compuesto; esta se inicia a 300° C, presenta el máximo a 360° C y finaliza a 400° C. Dicha combustión no presenta reacciones secundarias.

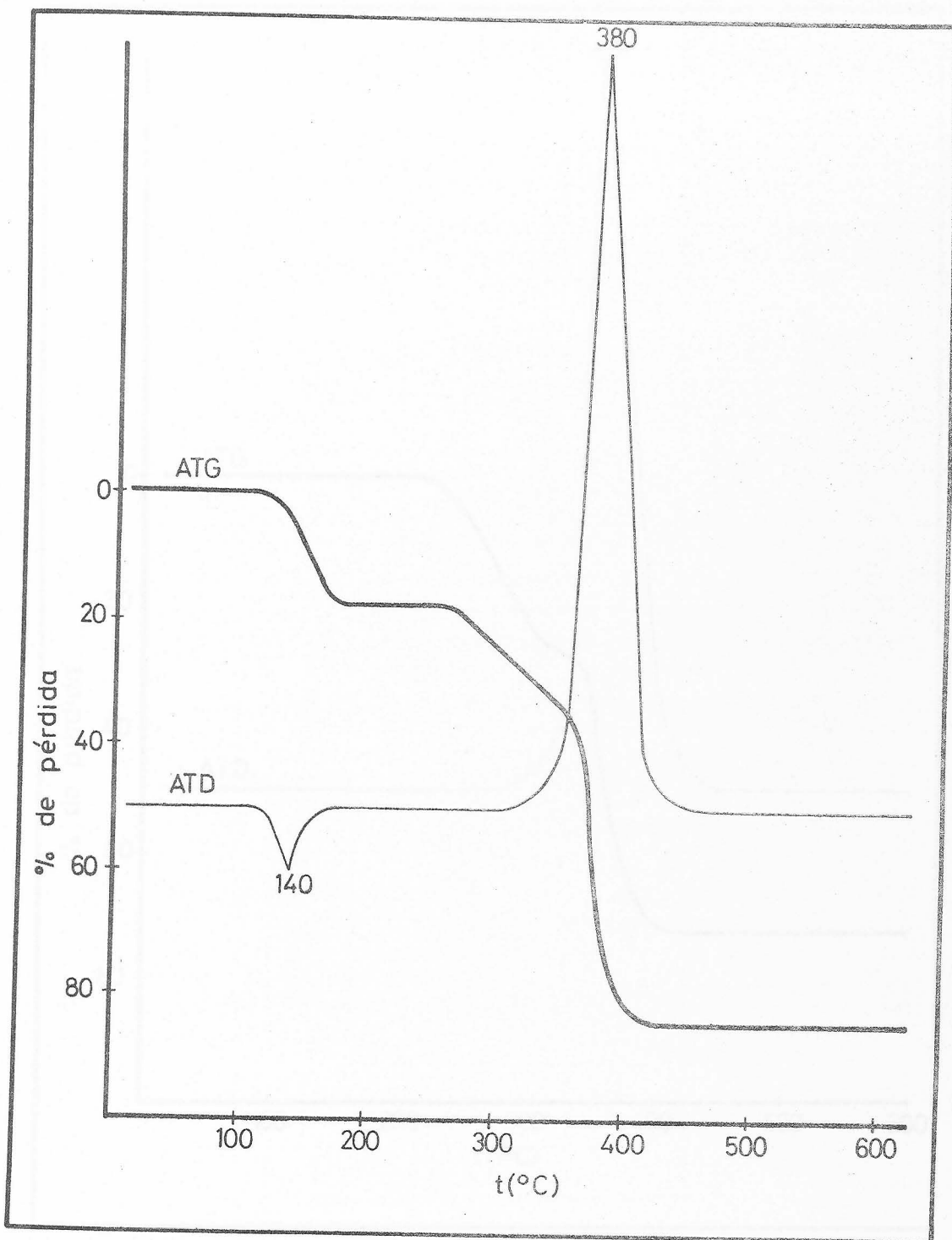
El análisis de la fase cristalina del residuo, realizado -- por Difracción de Rayos X a partir de los 600° C, indica -- unicamente la existencia de Pd metal (Tabla N° 37).



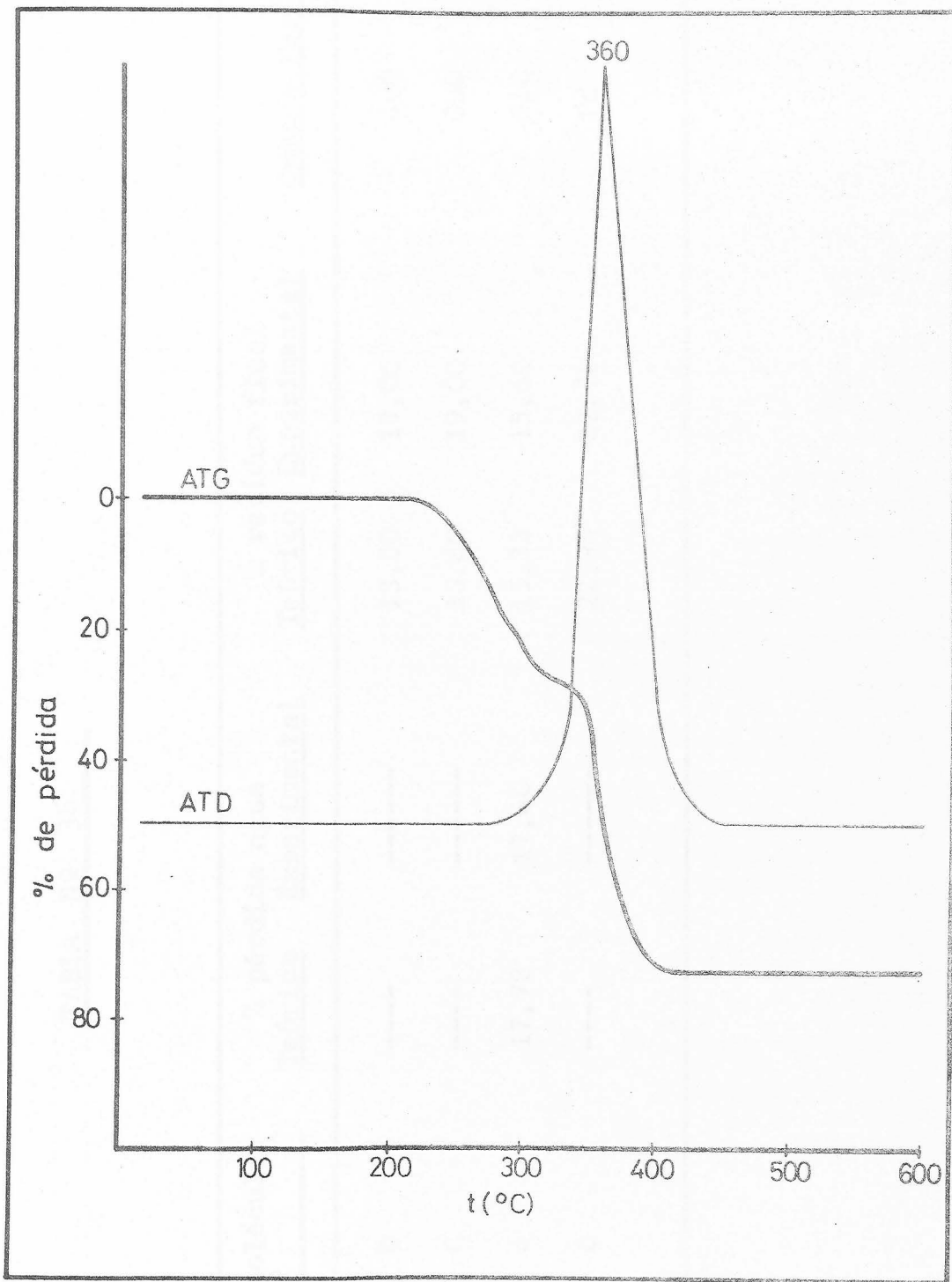
Gráfica nº 37. - Curvas ATD y ATG del compuesto sólido Azo eosina-Cu (II).



Gráfica nº 38. - Curvas ATD y ATG del compuesto sólido Azoeosina-Cu(II).



Gráfica nº 39. - Curvas ATD y ATG del compuesto sólido Azoesina-Ni (II).



Gráfica n° 40. - Curvas ATD y ATG del compuesto sólido Azoeosina-Pd (II).

TABLA N° 36

<u>Fórmula compuesto</u>	<u>Nº moléculas agua</u>	<u>% pérdida agua</u>		<u>% residuo final</u>		<u>Compos. residuo</u>
		<u>Teórico</u>	<u>Experimental</u>	<u>Teórico</u>	<u>Experimental</u>	
(A) R-Cu	0	-----	-----	18,80	19,00	CuO
(B) R-Cu	0	-----	-----	18,80	19,00	CuO
(C) R-Ni.4H ₂ O	4	17,78	17,60	15,33	15,40	NiO
(D) R-Pd	0	-----	-----	22,94	22,70	Pd

TABLA N° 37

R-Cu residuo		CuO		R-Ni.4H ₂ O residuo		NiO		R-Pd residuo		Pd	
d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o	d(A)	I/I _o
2,73	10	2,75	12	2,39	90	2,41	90	2,24	100	2,24	100
2,51	100	2,52	100	2,07	100	2,08	100	1,94	50	1,94	42
2,31	100	2,32	96	1,47	60	1,47	57	1,37	25	1,37	25
1,85	25	1,86	25					1,17	20	1,17	24
1,77	2	1,77	2					1,12	10	1,12	8
1,71	10	1,71	8								
1,58	15	1,58	15								

En la Tabla N^o 38 se reúnen las temperaturas de los efectos térmicos de las muestras.

TABLA N^o 38

Compuesto	Efectos endotérmicos	Efectos exotérmicos
(A) y (B): R-Cu	380 M	320 M, 330 p, 400 p
(C): R-Ni.4H ₂ O	140 m	380 M
(D): R-Pd		360 M

Temperatura de los efectos de ATD en ° C.

Magnitud de los efectos según Mackenzie (234).

M = muy grande

m = medio

p = pequeño

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS
SOLIDOS AZOEOSINA-Cu(II), AZOEOSINA-Ni(II) y AZOEOSINA-Pd(II).

Realizada la revisión bibliográfica correspondiente, al no encontrarse datos relativos a estudios por Difracción de Rayos X de los compuestos sólidos Azoeosina-Cu(II), Azoeosina-Ni(II) y Azoeosina-Pd(II), se procedió a la realización de los diagramas de Difracción de Rayos X de dichos compuestos.

Técnica operatoria y equipo.

- Método de polvo.
- Philips, modelo 1010 equipado con contador proporcional y de centelleo.

Las gráficas N^os. 41, 42 y 43 corresponden a los diagramas de Difracción de los compuestos R-Cu (II), R-Ni(II) y R-Pd(II) respectivamente.

La Tabla N^o 39 recoge los espaciados y las intensidades relativas de las reflexiones más importantes de los diagramas anteriores.

El compuesto Azoeosina-Cu(II), que en disolución presentaba dos estequiometrías (2:1 y 1:1 R/Cu) en forma sólida presenta un mismo diagrama de Difracción de Rayos X. Para las dos posibles formas, lo que, de acuerdo con los estudios de ATD y ATG y análisis elemental, indica que en forma sólida sólo se obtiene el complejo de estequiometría 1:1.

Radiación: CuK

Kv: 36; mA: 28.

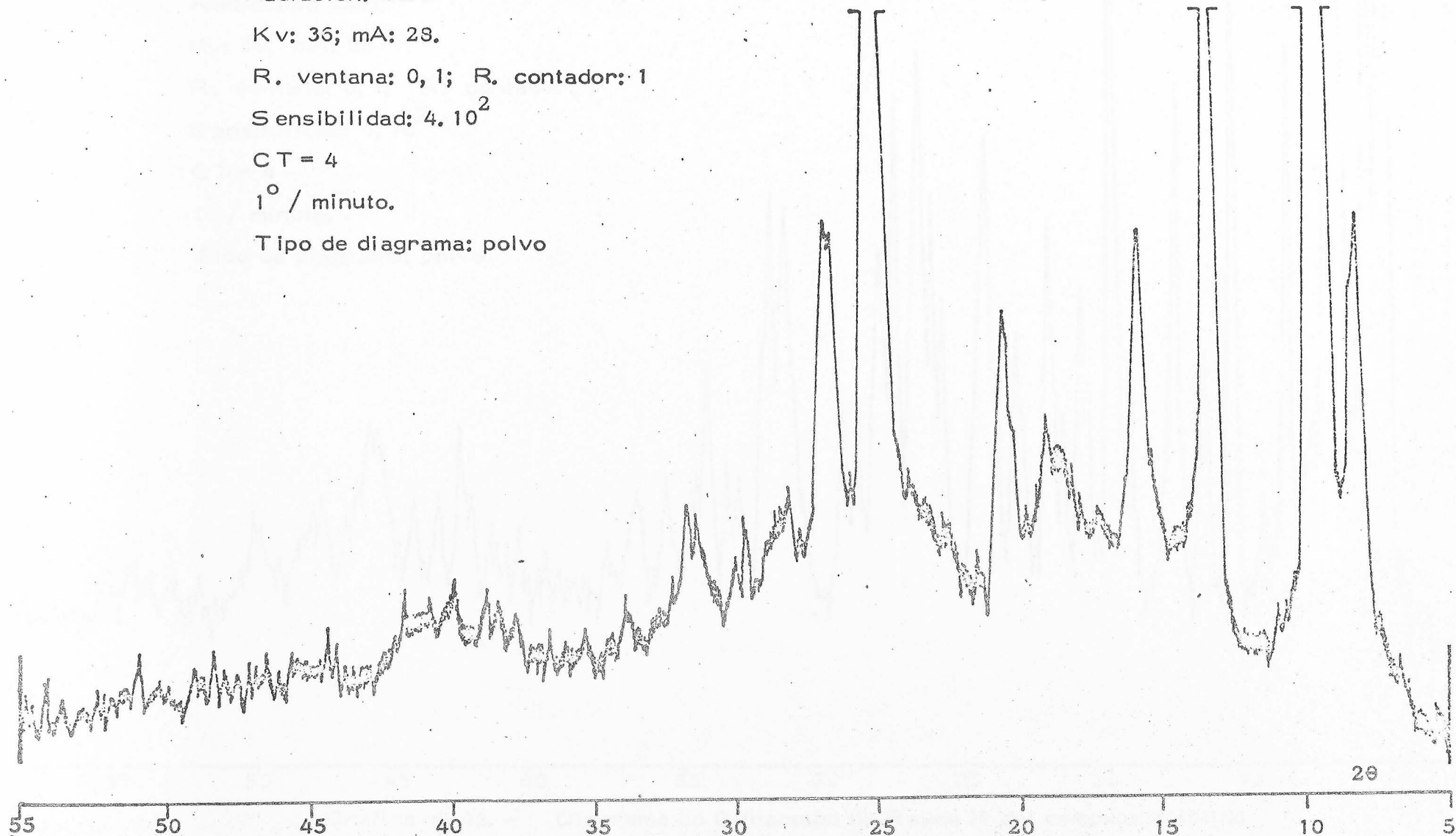
R. ventana: 0,1; R. contador: 1

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° / minuto.

Tipo de diagrama: polvo



Gráfica nº 41. - Diagrama de Difracción de Rayos X del compuesto sólido Azoeosina - Cu(II).

Radiación: CuK

Kv: 36; mA: 28

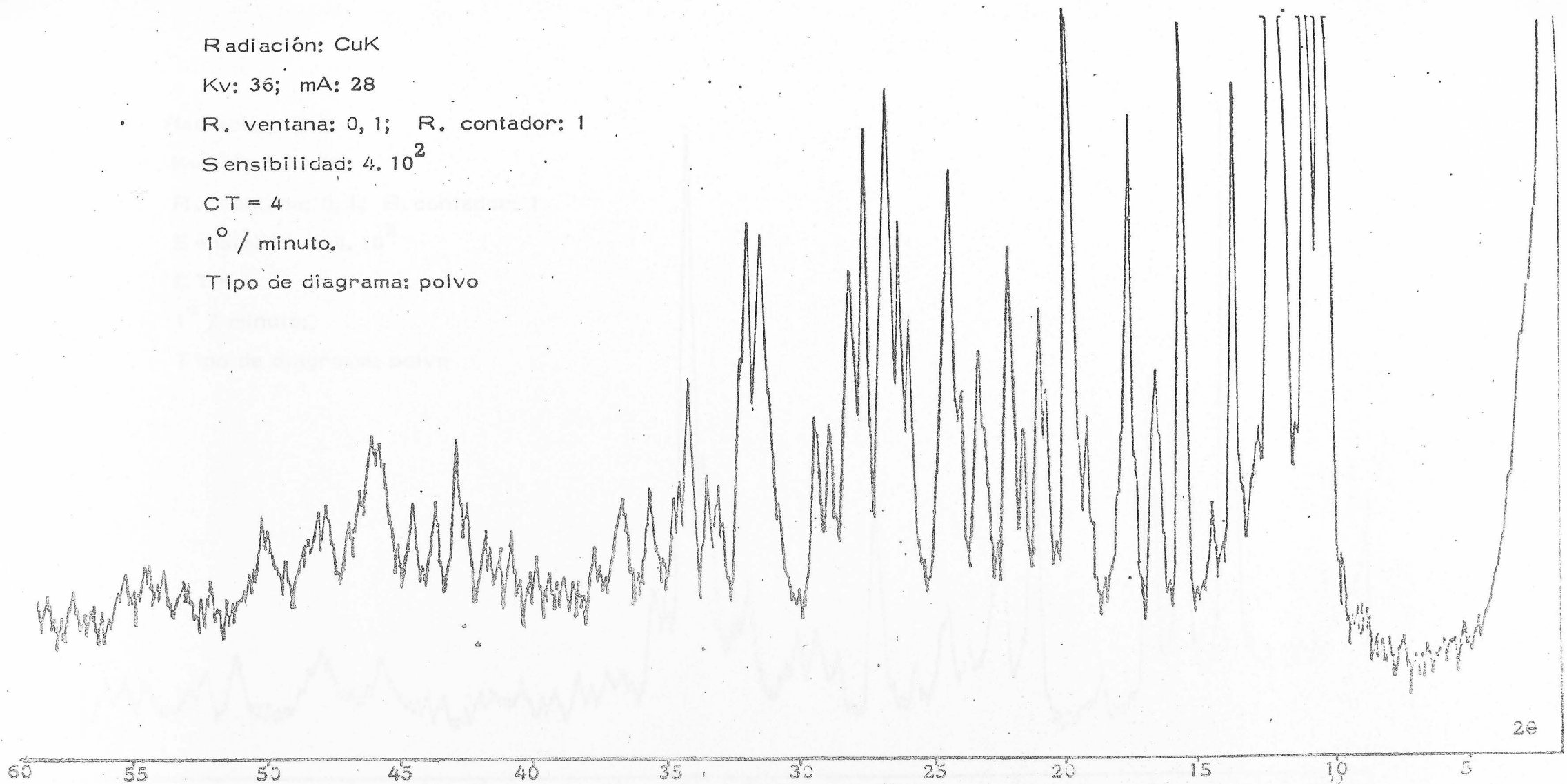
R. ventana: 0,1; R. contador: 1

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° / minuto,

Tipo de diagrama: polvo



Gráfica nº 42. - Diagrama de Difracción de Rayos X del compuesto sólido Azoeosina-Ni (II).

Radiación: CuK

Kv: 36; mA: 28.

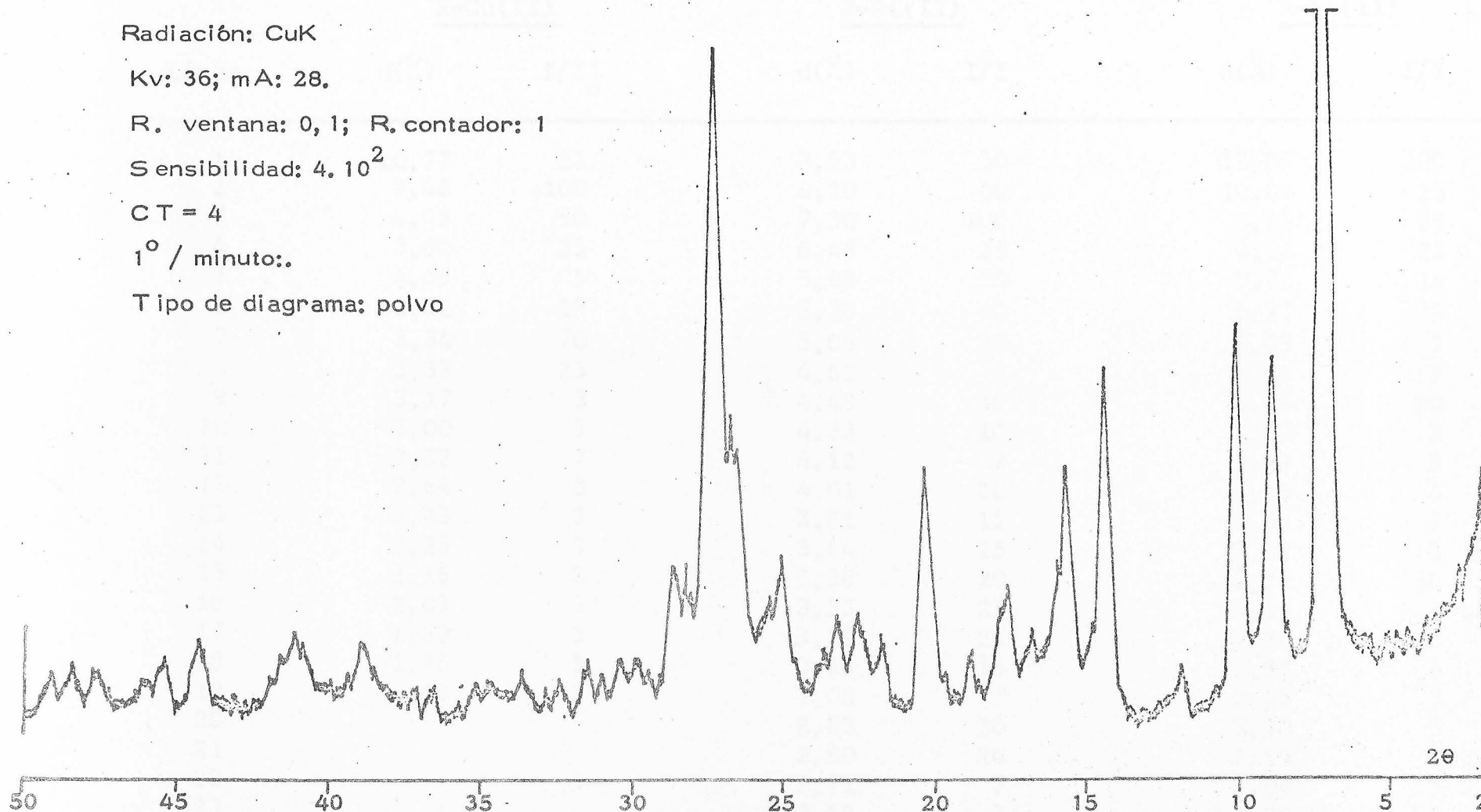
R. ventana: 0,1; R. contador: 1

Sensibilidad: $4 \cdot 10^2$

CT = 4

1° / minuto.

Tipo de diagrama: polvo



Gráfica nº 43. Diagrama de Difracción de Rayos X del compuesto sólido Azoeosina-Pd(II).)

TABLA N° 39

Línea	<u>R-Cu(II)</u>		<u>R-Ni(II)</u>		<u>R-Pd(II)</u>	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1	10,77	25	8,58	50	12,09	100
2	9,40	100	8,10	80	10,04	25
3	6,65	50	7,30	100	8,83	25
4	5,60	25	6,45	25	6,14	25
5	4,66	5	5,63	30	5,71	15
6	4,32	15	5,36	10	5,27	3
7	3,54	70	5,06	25	5,06	7
8	3,33	25	4,61	7	4,84	3
9	3,17	5	4,48	30	4,39	20
10	3,00	5	4,22	10	4,07	3
11	2,82	7	4,12	7	3,94	5
12	2,64	3	4,01	20	3,83	5
13	2,33	3	3,81	15	3,54	7
14	2,25	3	3,64	25	3,32	3
15	2,16	3	3,38	20	3,27	50
16	2,03	3	3,33	25	3,16	3
17	1,88	3	3,22	25	3,10	3
18	1,78	5	3,16	15	2,83	5
19	1,68	3	3,08	7	2,45	3
20			2,83	20	2,30	5
21			2,80	20	2,19	7
22			2,71	7	2,04	5
23			2,68	7	1,99	3
24			2,62	10	1,91	3
25			1,96	10	1,87	3

INTRODUCCION

El descubrimiento de la azoecina, un indicador redox, se debe a las investigaciones de los señores G. G. G. y G. G. G. en el laboratorio de Química Analítica de la Universidad de [?]. Este indicador, que cambia de color al pasar de su forma oxidada a su forma reducida, es reversible.

Este libro tiene por objeto dar a conocer el funcionamiento de la azoecina como un indicador redox en la determinación de [?]. Los ejemplos de su aplicación a [?] se encuentran en las páginas siguientes, al utilizarlo en algunos casos se agregan los ejemplos por [?].

LA AZOECINA COMO INDICADOR DE OXIDACION-REDUCCION EN MEDIO ACUOSO. ALGUNOS EJEMPLOS DE SU APLICABILIDAD.

INTRODUCCION.

Las disoluciones de Azoeosina, de intenso color rojo en medio ácido, son decoloradas al ser tratadas con un oxidante enérgico como Cloramina T o viran a color amarillo si tal oxidante es Bromato potásico. En ambos casos el cambio de color es - irreversible.

Esto hizo pensar en la posibilidad de utilización de la Azoeosina como indicador "de quema" en la valoración de reductores frente a oxidantes enérgicos. Abordado este tema, obtuvimos los resultados que se resumen en las páginas siguientes, - al utilizarlo en algunas valoraciones que elegimos por vía de ejemplo.

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR
REDOX EN VALORACIONES BROMATOMETRICAS.

1 - VALORACION DE As (III).

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo - eosina como indicador, en esta valoración, así como el error - y la reproducibilidad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados:

- Disoluciones 0,1 N, 0,05 N y 0,005 N de BrO_3K preparadas por pesada a partir de BrO_3K Merck R.A.
- Disolución 0,1 N de As_2O_3 , preparada por pesada a partir de As_2O_3 Merck R.A.
- Disolución de BrK al 10%.
- Disolución de Azo eosina 10^{-3} M en H_2O .
- Disolución de ClH 1:1.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH .

Disuelto el As_2O_3 en la menor cantidad necesaria de NaOH y - tras neutralizar la disolución se efectuaron valoraciones hallándose presentes distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de establecer la acidez más conveniente. Las valoraciones se realizaron operando lentamente en las proximidades del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota). En todos los casos se observó un viraje nítido de rojo a incoloro o amarillo según las

concentraciones de Azoeosina y Bromato, presentes.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N° 40. De los mismos se deduce la conveniencia de que se hallen presentes en el medio 10 cc. de ClH 1:1.

TABLA N° 40

As₂O₃ puesto: 123,62 mg.

BrK 10% : 10 ml.

Azoeosina 10⁻³ M: 3 gotas

ClH 1:1 ml	mg As ₂ O ₃ hallados	error %	viraje
5	124,36	0,58	MB
10	123,42	0,16	MB
15	123,52	0,08	MB
25	123,42	0,16	MB

El viraje observado fué, en todos los casos, muy bueno, es decir, brusco y nítido.

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se encuentran en la Tabla N° 41. De tales resultados se deduce que es adecuada la adición de 3-4 gotas de Azoeosina 10⁻³ M como

indicador para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

TABLA Nº 41

As₂O₃ puesto: 123 mg.

BrK 10%: 10 ml.

ClH 1:1: 10 ml.

Azoeosina 10 ⁻³ M gotas	mg As ₂ O ₃ hallados	error %	viraje
2	123,67	0,04	MB
4	123,72	0,08	B
6	123,67	0,04	B

B: En el punto final, la adición de la última gota de reactivo motiva un cambio de color de rojo, pasando por un color rosado intermedio, a amarillo. El viraje es nítido.

MB: Viraje más nítido que los anteriores, de rosa intenso a amarillo.

Las valoraciones se efectuaron lentamente en las proximidades del punto final, y con agitación continua.

3.- Intervalo de aplicación.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de As₂O₃, todas ellas en las mismas condiciones de cantidad de ClH 1:1 y de indicador.

Los resultados encontrados, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N^o 42, en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse dentro del amplio intervalo de concentraciones estudiado.

TABLA N^o 42

Indicador: 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M

ClH 1:1 : 10 ml.

BrK 10%: 10 ml.

mg As ₂ O ₃ puestos	mg As ₂ O ₃ hallados	error %	viraje
123,62	123,74	0,09	MB
49,45	49,56	0,22	MB
24,72	25,00	1,13	MB
4,94	5,03	1,82	B
2,47	2,51	1,61	R
0,43	0,44	2,32	R

El viraje aparece en forma algo menos nítida cuando son muy pequeñas las cantidades de As(III) presentes.

4.- Procedimiento propuesto.

A la disolución de As(III), cuyo contenido deberá estar comprendido entre 0,43 y 123 mg. de As₂O₃, se agregan 10 ml. de ClH 1:1, 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M, 10 ml. de BrK 10% y agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml.-valorándose (lentamente en las proximidades del punto final)

con BrO_3K 0,1 N.

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de As_2O_3 .

En el primer caso, se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 49,45 mg de As_2O_3 . Se valoraron con BrO_3K $5 \cdot 10^{-2}$ N. Los mg de As_2O_3 encontrados fueron: 49,45; 49,45; 49,69; 49,69; 49,57; 49,69; 49,69; 49,82; 49,82; 49,57.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,131 y el error relativo sobre el valor medio de 0,18 %.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conteniendo todas ellas 4,94 mg de As_2O_3 . Se valoraron con BrO_3K $5 \cdot 10^{-3}$ N. Los mg de As_2O_3 encontrados fueron: 4,96; 4,96; 4,99; 4,96; 4,96; 4,98; 4,98; 4,98; 4,98; 4,98.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,078 y el error relativo sobre el valor medio de 0,11 %.

La Azoeosina puede, por tanto, utilizarse con excelentes resultados, como indicador, en la valoración Bromatométrica de As (III)

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR EN VALORACIONES BROMATOMETRICAS.

2 - VALORACION DE SULFATO DE HIDRACINA.

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo-eosina como indicador, así como el error y la reproducibilidad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados:

- Disolución 0,1 N de BrO_3K , preparada por pesada a partir de BrO_3K Merck R.A.
- Disolución 0,1 N de Sulfato de hidracina, preparada por pesada a partir de sulfato de hidracina Merck R.A.
- Disolución de Azo eosina 10^{-3} M.
- Disolución de BrK al 10%.
- Disolución de ClH 1:1.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH .

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Las valoraciones se realizaron adicionando lentamente el reactivo en las proximidades del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota) observándose, en todos los casos, un viraje nítido de rojo intenso a incoloro o amarillento, según las concentraciones de Azo eosina y Bromato potásico presentes.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la tabla N^o 43 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de ClH 1:1 es de 15 ml.

TABLA N^o 43

Sulfato de hidracina: 63,43 mg.

BrK 10% : 10 ml.

Azoeosina 10^{-3} M: 3 gotas.

ClH 1:1 ml.	Sulfato hidr. mg. hallados	error %	viraje
5	63,61	0,28	MB
10	63,80	0,58	MB
15	63,48	0,07	MB
20	62,72	1,11	MB
25	63,80	0,58	MB

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se encuentran en la Tabla N^o 44 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de indicador es de 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M, para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

TABLA Nº 44

Sulfato de hidracina puesto: 63,43 mg.

BrK al 10% : 10 ml.

ClH 1:1 : 15 ml.

Azoeosina 10^{-3} M gotas	Sulfato hidracina mg. hallados	error %	viraje
1	62,99	0,81	MB
3	63,48	0,07	MB
5	63,17	0,40	MB
7	63,66	0,36	B

Las valoraciones se efectuaron lentamente en las proximidades del punto final, y con agitación continua.

3.- Ambito de aplicación.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de Sulfato de hidracina, todas ellas en las mismas condiciones de cantidad de ClH 1:1 y de indicador.

Los resultados encontrados, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla Nº 45, en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse dentro del intervalo de concentraciones de Sulfato de hidracina de 64 a 3 mg.

4.- Procedimiento propuesto.

A la disolución de Sulfato de hidracina, cuyo contenido en la misma debe estar comprendido entre 3 y 64 mg. se agregan 15 ml. de ClH 1:1, 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M, 10 ml. de BrK al 10% y agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml. Se valora (lentamente en las proximidades del punto final) - con BrO_3K 0,1 N.

TABLA N° 45

Indicador: 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M
ClH 1:1 : 15 ml.
BrK al 10% : 10 ml.

Sulfato hidracina mg. puestos	Sulfato hidracina mg. hallados	error %	viraje
63,43	63,48	0,07	MB
32,53	32,70	0,52	MB
16,26	16,20	0,31	MB
3,25	3,26	0,30	B
1,62	1,68	3,70	R
0,32	0,35	9,37	R

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de Sulfato de hidracina. En el primer caso se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 32,53 mg. de Sulfato de hidracina. Se valoraron con BrO_3K $5 \cdot 10^{-2}$ N. -

Los mg de Sulfato de hidracina encontrados fueron: 32,69; -
32,69; 32,53; 32,53; 32,69; 32,53; 32,53; 32,53; 32,53; 32,53.

A partir de estos datos se calcula la desviación típica que -
resulta ser de 0,077 y el error relativo sobre el valor medio
de 0,16%.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conte -
niendo todas ellas 3,25 mg. de Sulfato de hidracina. Se valo-
raron con $\text{BrO}_3\text{K } 5 \cdot 10^{-3}$ N. Los mg de Sulfato de hidracina en -
contrados fueron: 3,31; 3,31; 3,29; 3,31; 3,31; 3,31; 3,31; -
3,31; 3,31; 3,30.

A partir de estos se calcula la desviación típica que resulta
ser de 0,006 y el error relativo sobre el valor medio de 0,12%.

En consecuencia, la Azoeosina puede ser
utilizada con buenos resultados en la -
valoración de hidracina mediante Bromato
potásico.

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOËOSINA COMO INDICADOR
REDOX EN VALORACIONES BROMATOMETRICAS.

3 - VALORACION DE ACIDO ASCORBICO.

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo eosina como indicador, así como el error y la reproducibilidad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados:

- Disoluciones 0,1; 0,05 y 0,005 N de BrO_3K , preparadas por pesada a partir de BrO_3K Merck R.A.
- Disolución 0,1 N, $f= 0,977$ de Acido ascórbico, preparada por pesada a partir de Acido ascórbico Merck R.A. y posteriormente contrastada con IO_3K en presencia de IK (235).
- Disolución 10^{-3} M de Azo eosina en agua.
- Disolución de BrK al 10%.
- Disolución de ClH 1:1.
- IK sólido.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH .

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo.

Las valoraciones se realizaron operando lentamente en las proximidades del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota) observándose en todos los casos un viraje nítido de rosa intenso a incoloro o amarillo según las concentraciones de

BrO₃K.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N^o 46. De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de ClH 1:1 es de 15 ml.

TABLA N^o46

Acido ascórbico puesto: 176,12 mg.

BrK 10% : 10 ml.

Azoeosina 10⁻³ M: 3 gotas.

ClH 1:1 ml	Acido ascórbico mg. hallados	error %	viraje
5	175,97	0,08	MB
10	175,82	0,17	MB
15	176,11	0,00	MB
20	176,41	0,16	MB
30	176,56	0,24	MB

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se encuentran en la Tabla N^o 47. De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de indicador es de 3 gotas de Azoeosina 10⁻³ M para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

Las valoraciones se efectuaron lentamente en las proximidades del punto final, y con agitación continua.

TABLA N° 47

Acido ascórbico puesto: 176,12 mg

BrK 10% : 10 ml.

ClH 1:1 : 15 ml.

Azoeosina 10^{-3} M gotas	Ac. ascórbico mg. hallados	error %	viraje
1	175,38	0,42	B
3	175,97	0,08	MB
5	176,41	0,16	MB
7	177,29	0,66	B

3.- Intervalo de concentraciones en que el método es utilizable.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de Acido ascórbico, todas ellas en las mismas condiciones de cantidad de ClH 1:1 y de indicador.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N° 48, en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse en el intervalo de 5 a 176 mg. de Acido ascórbico.

4.- Procedimiento propuesto.

Se preparan disoluciones acuosas de ácido ascórbico conteniendo de 5 a 176 mg de este compuesto, se agregan 15 ml. de ClH 1:1, 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M y 10 ml. de BrK al 10%. Se agrega agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml y se valora (lentamente en las proximidades del punto -

final) con BrO_3K .

TABLA Nº 48

Indicador: 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M

ClH 1:1 : 15 ml.

BrK 10% : 10 ml.

Acido ascórbico mg. puestos	Acido ascórbico mg. hallados	error %	viraje
176,12	175,97	0,08	MB
88,00	88,00	0,00	MB
44,00	44,14	0,31	MB
8,80	8,84	0,45	MB
4,40	4,47	1,59	B
0,80	0,82	2,50	R

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de Acido ascórbico.

En el primer caso, se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 88 mg de Acido ascórbico. Se valoraron con $\text{BrO}_3\text{K} - 5.10^{-2}$ N. Los mg de Acido ascórbico encontrados fueron: 88,00; 88,00; 88,44; 88,00; 88,00; 88,22; 88,00; 88,00; 88,00; 88,00.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,148 y el error relativo sobre el valor medio es de 0,12%.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conteniendo todas ellas 8,8 mg de Acido ascórbico. Se valoraron con $\text{BrO}_3\text{K } 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Los mg de Acido ascórbico encontrados fueron: 8,88; 8,80; 8,84; 8,80; 8,88; 8,88; 8,80; 8,84; 8,84; 8,84. A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,0326 y el error relativo sobre el valor medio de 0,26 %.

Por tanto, el empleo de Azoeosina en la valoración bromatométrica de Acido ascórbico, permite obtener buenos resultados.

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR
REDOX EN VALORACIONES MEDIANTE CLORAMINA T.

1 - VALORACION DE As (III).

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo eosina como indicador, así como el error y la reproducibilidad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados:

- Disolución 0,1 N de Cloramina T, preparada por pesada a partir de Cloramina T Merck R.A. y contrastada posteriormente mediante As_2O_3 y solución de Ioduro de almidón como indicador. La concentración de la disolución resultó ser de 0,1 N, factor 1,068. (236)

- Disoluciones $5 \cdot 10^{-2}$ y $5 \cdot 10^{-3}$ N, $f = 1,068$ de Cloramina-T, preparadas por dilución conveniente de la anterior.

- Disolución de Azo eosina 10^{-3} M.

- Disolución de ClH 1:1.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Las valoraciones se realizaron operando lentamente en las proximidades del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota) - observándose en todos los casos un viraje nítido de rojo o rosa intenso a incoloro, según las concentraciones de Azo eosina y de Cloramina T.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N^o 49. De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de ClH 1:1 es de 10 a 20 ml.

TABLA N^o 49

As₂O₃ puesto: 4,94 mg.

Azoeosina 10⁻³ M: 3 gotas.

ClH 1:1 ml.	mg As ₂ O ₃ hallados	error %	viraje
5	49,96	1,02	MB
10	49,53	0,16	MB
20	49,53	0,16	MB
25	49,53	0,16	MB

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se encuentran en la Tabla N^o 50. De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de indicador es de 2-4 gotas de Azoeosina 10⁻³ M, para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

TABLA Nº 50

As₂O₃ puesto: 49,94 mg.

ClH 1:1 : 10 ml.

Azoeosina 10 ⁻³ M	mg As ₂ O ₃	error	viraje
gotas	hallados	%	
2	49,37	0,16	MB
4	49,64	0,38	MB
6	49,69	0,48	MB

3.- Intervalo de aplicabilidad.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de As₂O₃ todas ellas en las mismas condiciones de cantidad de ClH 1:1 y de indicador.

4.- Procedimiento propuesto.

Los resultados encontrados, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla Nº 51, en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse dentro del amplio intervalo de concentraciones estudiado.

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de As₂O₃.

TABLA Nº 51

Indicador: 3 gotas de Azo eosina 10^{-3} M

ClH 1:1 : 10 ml.

mg As_2O_3 puestos	mg As_2O_3 hallados	error %	viraje
98,90	100,33	1,44	MB
49,45	49,56	0,22	MB
24,72	24,68	0,16	MB
4,94	4,98	0,80	B
2,47	2,45	0,80	B
0,49	0,47	4,08	R

4.- Procedimiento propuesto.

A disoluciones cuyo contenido deberá estar comprendido entre 2 y 100 mg. de As_2O_3 , se agregan 10 ml. de ClH 1:1 y 3 gotas de Azo eosina 10^{-3} M. Se agrega agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml. y se valora (lentamente en las proximidades del punto final) con Cloramina T.

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de As_2O_3 .

En el primer caso se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 49,45 mg. de As_2O_3 . Se valoraron con Cloramina T $5 \cdot 10^{-2}$ N. Los mg de As_2O_3 hallados fueron: 49,65; 49,38; 49,38; 49,65; 49,13; 49,38; 49,38; 49,52; 49,52; 49,65.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser 0,016 y el error relativo sobre el valor medio de 0,14 %.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conteniendo todas ellas 4,94 mg de As_2O_3 . Se valoraron con Cloramina T $5 \cdot 10^{-3}$ N. Los mg de As_2O_3 encontrados fueron 5,01; 4,99; 4,96; 4,97; 4,99; 4,99; 4,97; 4,97; 4,99; 4,97.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser 0,014 y el error relativo sobre el valor medio de 0,20 %.

Podemos afirmar, en consecuencia, que la Azo eosina sirve como indicador en la valoración de As (III) mediante Cloramina T.

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR REDOX EN VALORACIONES MEDIANTE CLORAMINA T.

2 - VALORACION DE ACIDO ASCORBICO.

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo-eosina como indicador, así como el error y la reproducibilidad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados:

- Disoluciones 0,1 N, 0,05 N y 0,005 N de Cloramina T, preparadas por pesada a partir de Cloramina T Merck R.A., y posteriormente contrastada valorando As_2O_3 en presencia de IK y disolución de Almidón (236).

- Disolución 0,1 N de Acido ascórbico.

- Disolución de ClH 1:1

- Disolución de Azo eosina 10^{-3} M.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH 1:1.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Las valoraciones se realizaron lentamente en las proximidades

del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota), observándose en todos los casos un viraje nítido de rosa intenso a incoloro.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la tabla N^o 52 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de ClH 1:1 es de 5 a 10 ml.

TABLA N^o 52

Acido ascórbico puesto: 88,06 mg.

Azoeosina 10^{-3} M: 3 gotas.

ClH 1:1 ml	Ac. ascórbico mg. hallados	error %	viraje
5	87,66	0,38	MB
10	87,66	0,38	MB
20	87,53	0,53	MB
30	87,53	0,53	MB

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se resumen en la Tabla N^o 53 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de indicador es de 3 gotas de Azoeosina- 10^{-3} M, para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

TABLA N° 53

Acido ascórbico puesto: 88,06 mg

CLH 1:1: 10 ml.

Azoeosina 10^{-3} M gotas	Ac. ascórbico mg. hallados	error %	viraje
1	88,56	0,63	B
3	87,66	0,38	MB
5	87,20	0,90	MB
7	88,53	0,60	MB

Las valoraciones se efectuaron lentamente en las proximidades del punto final, y con agitación continua.

3.- Intervalo de utilización del método.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de Acido ascórbico todas ellas en las condiciones óptimas de cantidad de CLH 1:1 y de indicador antes establecidas. Los resultados encontrados, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N° 53' en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse dentro del intervalo de concentraciones de 176 a 8 mg. de Acido ascórbico.

TABLA Nº 53'

Indicador: 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M
ClH 1:1 : 10 ml.

Ac. ascórbico mg puestos	Ac. ascórbico mg hallados	error %	viraje
176,12	176,26	0,07	MB
88,06	88,15	0,10	MB
44,03	44,25	0,49	B
8,80	8,84	0,46	B
4,40	4,45	1,13	R
0,88	0,89	1,13	R

4.- Procedimiento propuesto.

A disoluciones conteniendo, en agua, de 8 a 176 mg de Acido ascórbico, se agregan 10 ml. de ClH 1:1 y 3 gotas de Azo eosina 10^{-3} M. Se añade agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml y se valora (lentamente en las proximidades del punto final) con Cloramina T.

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad para dos concentraciones distintas de Acido ascórbico.

En el primer caso, se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 88 mg. de Acido ascórbico. Se valoraron con Cloramina T 5.10^{-2} N. Los mg. de Acido ascórbico encontrados fueron: 86,2; 87,1; 88,0; 86,2; 87,1; 87,1; 87,1; 87,1; 87,1; 88,0.

A partir de estos datos se calcula la desviación típica que resultó ser de 0,6 y el error relativo sobre el valor medio de 0,47%.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conteniendo todas ellas 8,8 mg. de Acido ascórbico. Se valoraron con Cloramina T 5.10^{-3} N. Los mg de Acido ascórbico encontrados fueron: 8,88; 8,88; 8,88; 8,84; 8,80; 8,88; 8,88; 8,88; 8,93; 8,80.

A partir de estos datos se calcula la desviación típica que resulta ser de 0,0316 y el error relativo sobre el valor medio de 0,25%.

La Azoeosina puede utilizarse, por tanto, como buen indicador en la valoración de Acido ascórbico mediante Cloramina T.

ESTUDIO DE LA UTILIZACION DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR
REDOX EN VALORACIONES MEDIANTE CLORAMINA T.

3 - VALORACION DE SULFATO DE HIDRACINA.

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo- eosina como indicador, así como el error y la reproducibili- dad que su uso comportan, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Reactivos y aparatos utilizados.

- Disolución 0,1 N de Sulfato de hidracina.
- Disoluciones 0,1 N; 0,05 N y 0,005 N de Cloramina T.
- Disolución ClH 1:1.
- Disolución de Azo eosina 10^{-3} M.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de ClH.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de ClH 1:1 a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo. Las - valoraciones se realizaron lentamente en las proximidades del punto final (unos 10-15 segs. entre cada gota) observándose - en todos los casos un viraje nítido de rosa intenso a incol- ro.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se -

expresan en la Tabla N° 54 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de ClH 1:1 es de 5 ml.

TABLA N° 54

Sulfato de hidracina puesto: 65,06 mg.

Azoeosina 10^{-3} M: 3 gotas.

ClH 1:1 ml	Sulf. hidracina mg. hallados	error %	viraje
5	64,84	0,33	MB
10	63,54	2,41	MB
15	62,45	4,01	MB
20	60,72	6,67	MB
30	60,03	7,73	MB

2.- Estudio de la influencia de la cantidad de indicador.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de indicador a fin de determinar la cantidad más adecuada del mismo.

Los resultados hallados, media de tres determinaciones, se encuentran en la Tabla N° 55 . De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de indicador es de 1-3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M para un volumen total de disolución de 100 ml. aproximadamente.

TABLA Nº 55

Sulfato de hidracina puesto: 65,06 mg.

ClH 1:1: 5 ml.

ClH 1:1 ml.	Sulf. hidracina mg hallados	error %	viraje
1	65,06	0,00	B
3	64,84	0,33	MB
5	65,49	0,66	B
7	66,24	1,81	B

Las valoraciones se efectuaron lentamente en las proximidades del punto final, y con agitación continua.

3.- Intervalo de aplicación.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de Sulfato de hidracina, todas ellas en las mismas condiciones de cantidad de ClH 1:1 y de indicador.

Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla Nº 56, en la que puede apreciarse que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse en el intervalo de concentraciones de 65 a 16 mg. de Sulfato de hidracina.

TABLA Nº 56

Indicador: 3 gotas de Azoeosina 10^{-3} M
ClH 1:1

Sulf. hidracina mg. puestos	Sulf. hidracina mg. hallados	error %	viraje
65,06	64,84	0,33	MB
32,63	32,63	0,33	MB
16,26	16,44	1,10	MB
3,25	3,32	2,15	B
1,62	1,67	3,08	R
0,32	0,35	9,37	R

4.- Procedimiento propuesto.

A disoluciones acuosas conteniendo de 65 a 16 mg. de Sulfato de hidracina, se agregan 5 ml. de ClH 1:1 y 3 gotas de Azo - eosina 10^{-3} M. Se añade agua destilada hasta un volumen final aproximado de 100 ml. y se valora (lentamente en las proximidades del punto final) con Cloramina T.

5.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que el procedimiento propuesto, se realizó el estudio de la reproducibilidad, para dos concentraciones distintas de Sulfato de hidracina.

En el primer caso, se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 32,53 mg. de Sulfato de hidracina y se valora

ron con Cloramina T 5.10^{-2} N. Los mg. de Sulfato de hidracina encontrados fueron: 32,53; 32,85; 32,53; 32,85; 32,53; - 32,53; 32,30; 31,87; 32,20; 32,53.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,242 y el error relativo sobre el valor medio de 0,33%.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones, conteniendo todas ellas 3,25 mg. de Sulfato de hidracina. Se valoraron con Cloramina T 5.10^{-3} N. Los mg. de Sulfato de hidracina encontrados fueron: 3,38; 3,34; 3,31; 3,34; 3,31; 3,28; 3,31; 3,34; 3,34; 3,34.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,028 y el error relativo sobre el valor medio de 0,39%.

Da buenos resultados, en consecuencia, el uso de Azoeosina como indicador en la valoración de Sulfato de hidracina mediante Cloramina T.

LA AZEOSINA COMO INDICADOR DE OXIDACION-REDUCCION EN MEDIO ACUOSO.

DETERMINACION DEL "POTENCIAL DE QUEMA" DEL INDICADOR.

El procedimiento de Pease y Williams (219) para la determinación espectrofotométrica del pK de un indicador ácido base, cabe aplicarlo al estudio de indicadores de oxidación - reducción, ya que se funda en la existencia de dos formas coloreadas distintas, correspondientes cada una a una zona de pH. Análogamente, la existencia de dos formas coloreadas distintas, correspondientes a dos zonas de potenciales del medio diferentes, permitirá, siguiendo una técnica paralela a la de dichos autores, determinar el potencial formal del indicador.

En nuestro caso, aunque no existen dos formas en equilibrio - puesto que se trata de un indicador "de quema", el método - puede aplicarse con el fin de determinar el potencial al que se produce la destrucción o quema de la Azoeosina en la valoraciones antes propuestas.

Parte experimental y discusión de los resultados.

Disoluciones y aparatos utilizados:

- Disolución 0,1 N de BrO_3K
- Disolución 0,1 N de Cloramina T
- Disolución 10^{-3} M de Azoeosina
- Disolución de ClH 1:1
- Disolución de BrK al 10%
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.
- pHmetro Radiometer tipo PHM-4.

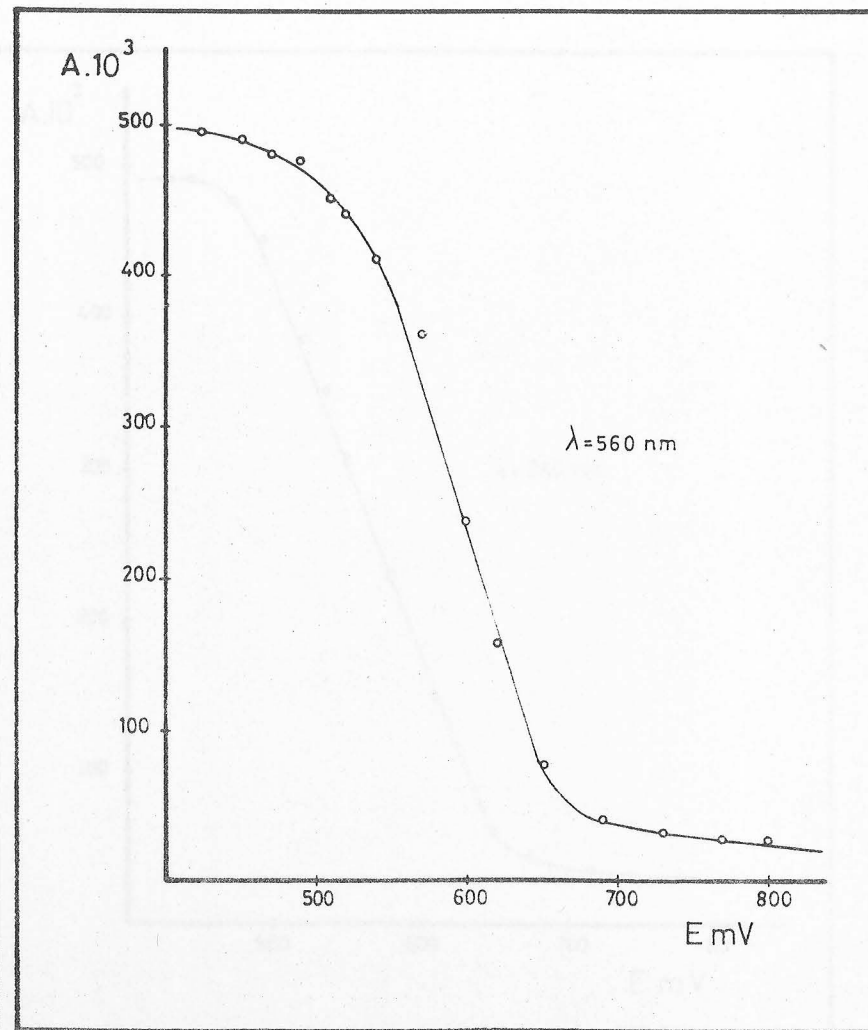
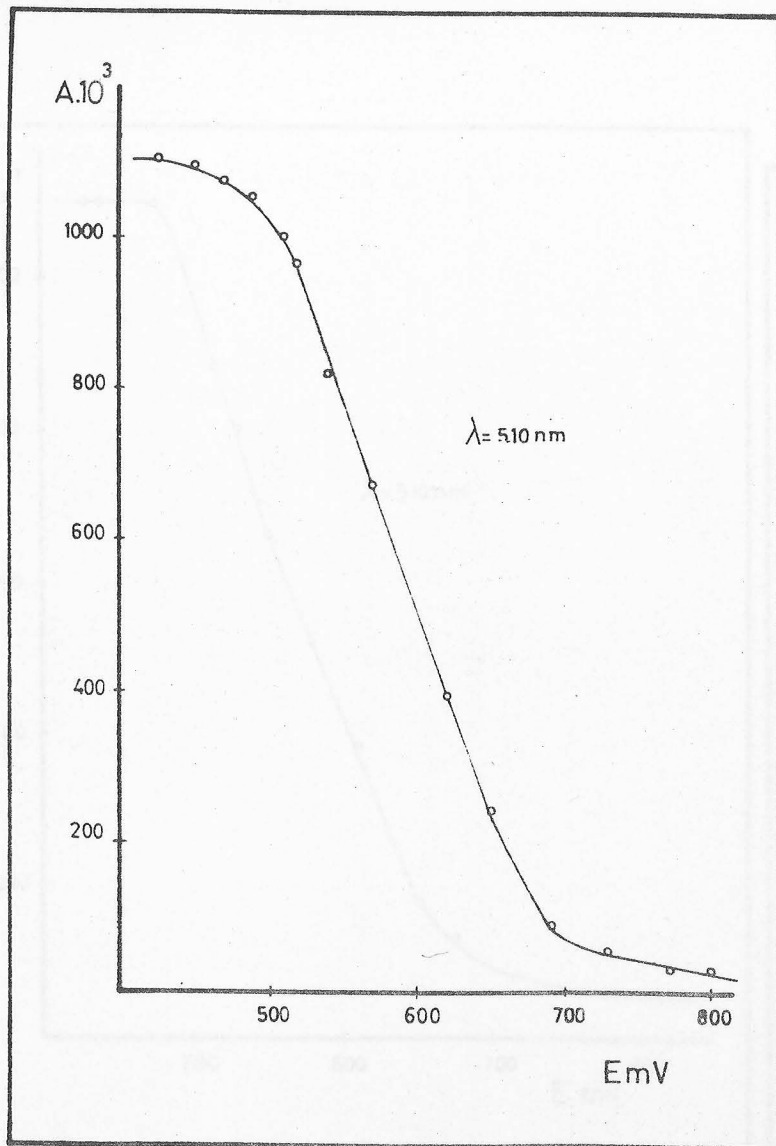
Método operatorio:

Con el fin de obtener los resultados necesarios para la determinación del potencial al que se produce la decoloración de la Azoeosina, se operó sobre disoluciones $5 \cdot 10^{-5}$ M del indicador a las que se fueron adicionando lentamente y agitando disoluciones de BrO_3K , en un caso, y Cloramina T en otro, midiéndose las absorbancias de dichas soluciones para distintos valores de potencial del medio.

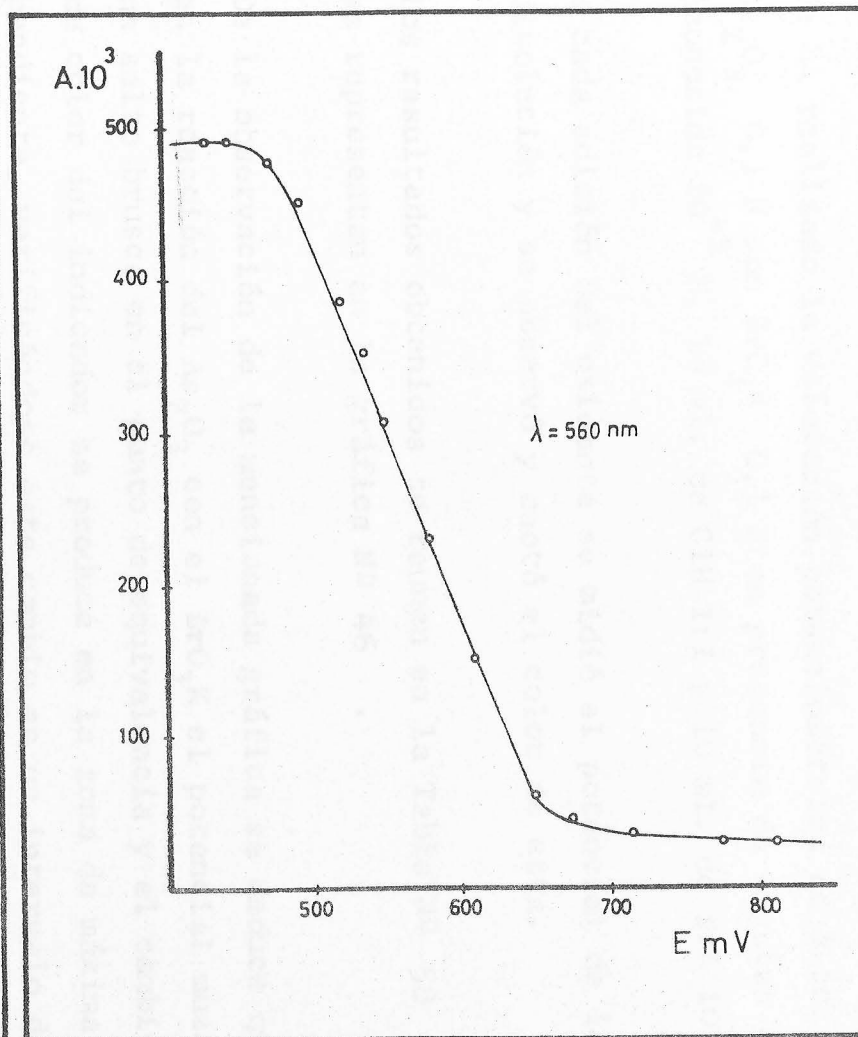
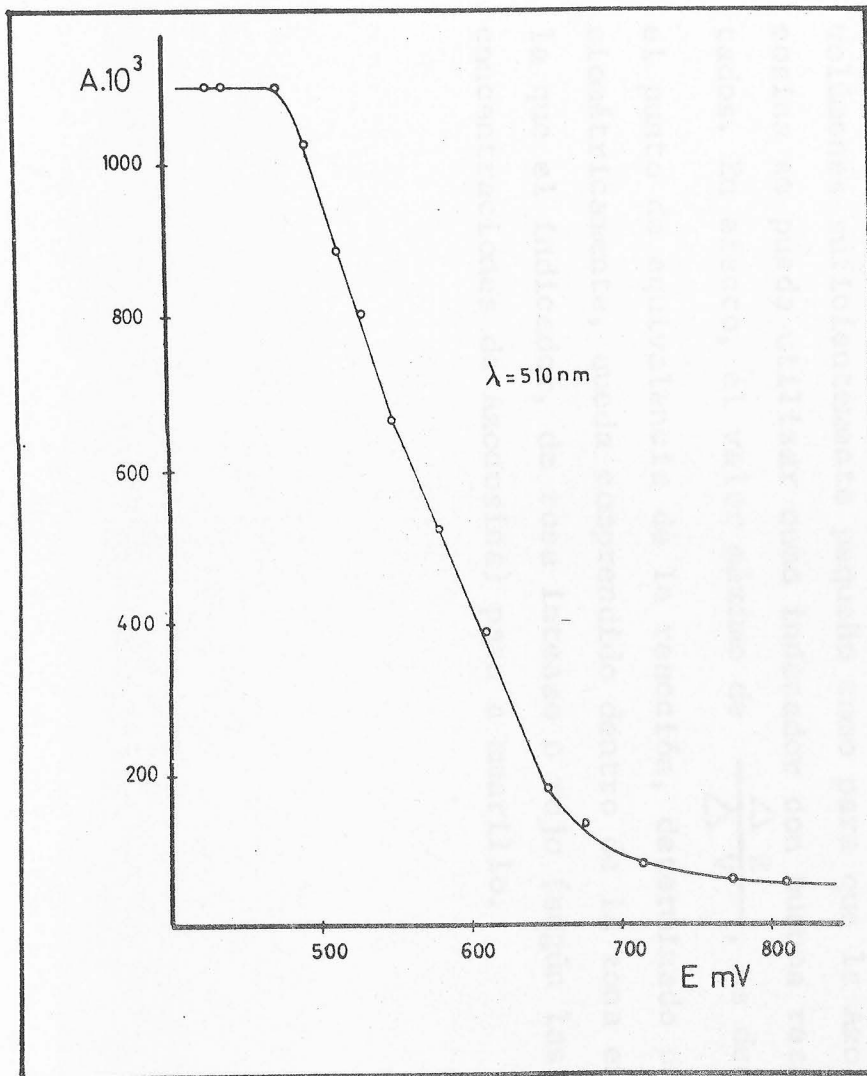
Las absorbancias medidas a 510 y 560 nm para los valores de potencial que se indican, se ordenan en la Tabla Nº 57, y se representan en las gráficas Nº 44 y 45. De ellas se deduce que el potencial al que se produce la decoloración del indicador es de 590 mV cuando se utiliza BrO_3K como oxidante, y de 580 mV cuando se utiliza Cloramina T.

TABLA N° 57

E mv	A. 10 ³		E mv	A. 10 ³	
	510 λnm	560 λnm		510 λnm	560 λnm
430	1100	490	425	1100	495
440	1100	490	450	1095	490
475	1100	475	470	1075	480
495	1025	450	490	1050	475
515	880	385	510	1000	450
530	800	355	520	960	440
550	660	305	540	820	410
580	520	230	570	670	360
610	385	150	600	500	235
650	180	60	620	390	155
675	130	95	650	250	75
715	80	60	690	85	40
775	30	55	730	50	30
810	25	30	770	40	25
920	25	20	800	25	25
Cloramina T 10 ⁻² N Azoeosina 5.10 ⁻⁵ M ClH 1:1 10 ml.			BrO ₃ K 10 ⁻² N Azoeosina 5.10 ⁻⁵ M ClH 1:1 10 ml. BrK 10%: 10 ml.		



Gráfica nº 44. - Determinación del potencial de oxidación de la Azoeosina mediante BrO_3K .



Gráfica nº 45. - Determinación del potencial de oxidación de la Azoeosina mediante Cloramina T.

ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL VIRAJE DE LA AZOEOSINA.

Se ha realizado la valoración potenciométrica de 5 cc. de As_2O_3 0,1 N con BrO_3K 0,1 N en presencia de 4 gotas de Azo eosina 10^{-3} M, 10 ml. de ClH 1:1 y 10 ml. de BrK 10%.-

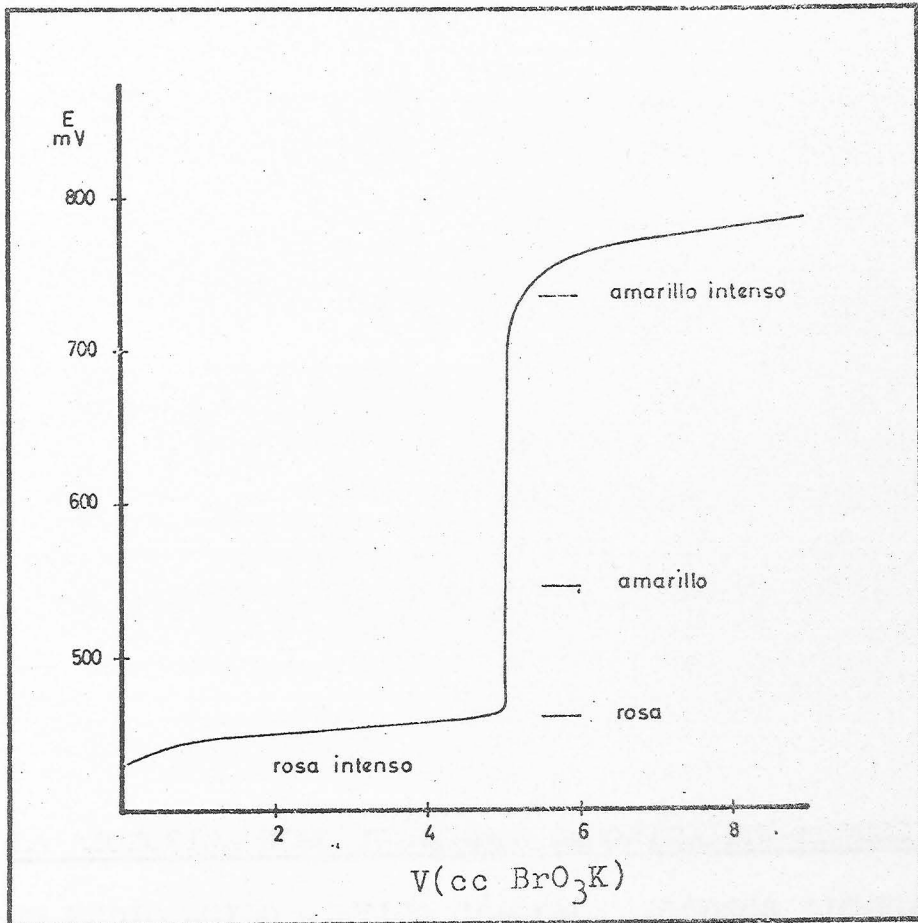
A cada adición del oxidante se midió el potencial de la disolución y se observó y anotó el color de esta.

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla Nº 58 y se representan en la gráfica Nº 46 .

De la observación de la mencionada gráfica se deduce que en la reacción del As_2O_3 con el BrO_3K el potencial muestra un salto brusco en el punto de equivalencia y el cambio de color del indicador se produce en la zona de máxima pendiente, verificándose este cambio en un intervalo de volúmenes suficientemente pequeño como para que la Azo eosina se pueda utilizar como indicador con buenos resultados. En efecto, el valor máximo de $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, es decir el punto de equivalencia de la reacción, determinado potenciométricamente, queda comprendido dentro de la zona en la que el indicador, de rosa intenso o rojo (según las concentraciones de Azo eosina) pasa a amarillo.

TABLA N ° 58

V ml	E mv	Color
0,00	430	Rosa intenso
0,50	440	" "
1,00	445	" "
1,50	448	" "
2,00	450	" "
2,50	450	" "
3,00	452	" "
3,50	455	" "
4,00	455	" "
4,50	457	" "
4,70	457	" "
4,90	459	" "
5,00	460	Rosa
5,05	540	Amarillo
5,10	710	"
5,30	735	Amarillo intenso
5,50	750	" "
6,00	762	" "
6,50	770	Amarillo muy intenso
7,00	772	" " "



Gráfica n° 46. - Estudio potenciométrico del viraje de la Azoeosina.

INTRODUCCION

La historia de los indicadores de oxidación-reducción en el análisis químico ha sido larga y fructífera. El estudio de las reacciones redox se perfeccionó a medida que se desarrollaron las técnicas de análisis químico. Los métodos de análisis de oxidación-reducción se han utilizado ampliamente en el análisis químico, especialmente en el análisis de muestras biológicas y en el análisis de muestras ambientales. En el presente trabajo se describen algunos ejemplos de la aplicación de la azoeosina como indicador de oxidación-reducción en medio ácido acético glacial.

A partir de la clasificación por Lantz en 1920 del ácido acético glacial para análisis de oxidación-reducción (1920), el uso de este ácido como medio de reacción química se ha desarrollado ampliamente, sobre todo a partir de los trabajos de Lantz.

Las aplicaciones del ácido acético glacial como solvente para

LA AZOEOSINA COMO INDICADOR DE OXIDACION-REDUCCION
EN MEDIO ACIDO ACETICO GLACIAL. ALGUNOS EJEMPLOS
DE SU APLICABILIDAD.

El ácido acético glacial se utiliza como solvente y como medio de reacción en el análisis de oxidación-reducción. En el presente trabajo se describen algunos ejemplos de la aplicación de la azoeosina como indicador de oxidación-reducción en medio ácido acético glacial.

La disociación de la azoeosina en medio ácido acético glacial se ha estudiado en detalle en el presente trabajo. Los resultados obtenidos muestran que la azoeosina se disocia en medio ácido acético glacial en forma de un ion azoeosinato. Este ion azoeosinato actúa como un indicador de oxidación-reducción en medio ácido acético glacial. Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la azoeosina puede utilizarse como indicador de oxidación-reducción en medio ácido acético glacial en un amplio rango de potenciales de oxidación-reducción.

Introducción.

La Química de las disoluciones de hace poco más de medio siglo se dedicaba, en gran parte, al estudio de las reacciones que se verificaban, o podían verificarse, en disoluciones acuosas. Los estudios de una gran variedad de disolventes no acuosos durante las cinco décadas pasadas, han conducido, sin embargo, al desarrollo de nuevos sistemas disolventes.

A partir de la utilización por Raoult en 1884 del ácido acético anhidro para medidas crioscópicas (237), el uso de este compuesto como medio de reacciones químicas se ha desarrollado enormemente, sobre todo a partir de los últimos 30 años.

Las excelencias del ácido acético anhidro como solvente para compuestos orgánicos son demasiado bien conocidas como para necesitar una nueva exposición.

Sucesivas investigaciones han ampliado el campo de aplicación del ácido acético anhidro como solvente a sales inorgánicas, así, en los trabajos de Davidson (238), (239), (240) y (241) se da una extensa lista de sales inorgánicas solubles en medio acético anhidro a temperatura ambiente.

La disociación de ácidos, bases y sales en medio ácido acético anhidro ha sido extensamente estudiada: conductométricamente por Kolthoff y Willman (242); mediante técnicas potenciométricas (243), (244), (245), (246), (247), (248); o bien usando indicadores visuales como violeta cristal, violeta de Metilo, -naftolbenceína, benzoilauramina o algu

nos aril carbinoles y cetonas insaturadas (249), rojo de quinaldina (250), Sudan III (251), etc.

Aunque el número de publicaciones referentes a valoraciones de neutralización en medio no acuoso es mucho mayor que el de determinaciones de oxidación reducción en medio no acuoso, a menudo, este tipo de determinaciones presentan aspectos interesantes, es por lo que el estudio en este campo ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años.

La escuela de Tomicek ha dedicado especial atención a las determinaciones de oxidación reducción en medios no acuosos, principalmente en medio ácido acético anhidro. Tomicek y Dolezal (251) determinan fenol, -naftol, pirocatecol, -naftaleno, timol, ácido oléico, colesterol y limoneno por valoración potenciométrica mediante bromato potásico, en medio ácido acético anhidro. Dolezal y Simon (252) determinan diversas amidas y piridinas potenciométricamente con bromato en medio ácido acético anhidro.

Tomicek y Hyrovský (253) utilizan disoluciones de bromato, permanganato y tricloruro de titanio, en medio ácido acético anhidro para determinaciones de sustancias inorgánicas (As, Sb, Hg, Se, Fe, Tl, Br^- , I^- , I, H_2O_2) y sustancias orgánicas (resorcinol, hidroquinol, pirocatecol, p-quinona, p-aminofenol, difenilamina). Tomicek y Valcha (254) introducen nuevos agentes oxidantes, como tetraacetato de plomo, en la determinación de sustancias orgánicas en medio ácido acético anhidro. Establecen también que Cl^- y Br^- pueden determinarse en este medio mediante soluciones de acetato de plomo o de mercurio en acético anhidro.

Aunque las técnicas seguidas para la detección del punto final, en las determinaciones antes reseñadas, son fundamentalmente potenciométricas y polarográficas, existe un marcado interés en la búsqueda de indicadores visuales aplicables en las valoraciones de oxidación reducción en medio ácido acético anhidro (254). Así, bencilmercaptanos pueden determinarse en acético glacial usando quinalizarina como indicador y tetraacetato de plomo como agente valorante (255); Erdey, Meisel y Rady (256) estudian la aplicación de indicadores, como el Z, N'-bis- (4(4-metoxianalino)-fenil)-tiocarbamida, en valoraciones de oxidación reducción, en las que se emplea como agente oxidante el tetraacetato de plomo.

Las disoluciones de Azoeosina, de intenso color rojo en medio ácido acético glacial, son decoloradas al ser tratadas con un oxidante enérgico, como el tetraacetato de plomo, disuelto en acético glacial, decoloración que es irreversible y mucho más brusca cuando se opera a una temperatura de 60-70° C. Estos hechos nos hicieron pensar en una posible aplicación de la Azoeosina como indicador visual en valoraciones de oxidación reducción, en medio acético glacial, de reductores frente a oxidantes enérgicos -tetraacetato de plomo en este caso-. Tal es el estudio que a continuación abordamos. Las experiencias realizadas y las conclusiones conseguidas quedan resumidas en las páginas siguientes.

EMPLEO DE LA AZOEOSINA COMO INDICADOR EN VALORACIONES DE OXIDACION REDUCCION DE ACIDO TIOGLICOLICO CON TETRAACETATO DE PLOMO EN MEDIO ACETICO GLACIAL.

ESTUDIO COMPARATIVO FRENTE A LA QUINALIZARINA.

Para establecer las condiciones óptimas de empleo de la Azo eosina como indicador de oxidación-reducción en medio acético glacial, así como el error y la reproducibilidad que su uso-comportan, frente a los resultados obtenidos utilizando la Quinalizarina como indicador, y los obtenidos en las valoraciones potenciométricas, se realizaron las experiencias que se describen a continuación.

Parte experimental y discusión.

Disoluciones empleadas:

- Disolución 0,1 N de tetraacetato de plomo en acético-glacial. Se preparó siguiendo el método propuesto por Berka-A. y colab. (257), para lo que se operó como sigue: se disolvió tetraacetato de plomo UCB Q.P. en acético glacial previamente calentado a ebullición durante diez minutos y rápidamente enfriado. La solución saturada se filtró en un Buchner y después de guardarse en un recipiente cerrado y protegido de la luz, se dejó en reposo durante una noche a baja temperatura, con objeto de conseguir su cristalización. Los cristales formados se separaron por decantación y fueron disueltos nuevamente en acético glacial previamente calentado a ebullición, con objeto de conseguir una recrystalización. Una vez se ha hecho recrystalizar el tetraacetato de plomo, los cristales obtenidos se disolvieron en acético glacial a 50°C. Después de enfriar durante 24 horas, todo el tetraacetato de plomo en exceso cristaliza, y la solución saturada sobrenadante, según experiencias, tiene una concentración aproximada -

de 0,13 N (257), que es utilizada para la preparación de la disolución 0,1 N. Para ello se tomaron 750 ml. de solución saturada, y se llevaron a 1 litro con acético glacial calentado previamente a ebullición durante 10 minutos y rápidamente enfriado. La solución obtenida, incolora y límpida, se contrastó potenciométricamente con hidroquinona.

Realizadas todas las experiencias anteriormente descritas, se obtuvo un tetraacetato de plomo 0,1 N, $f=0,984$.

- Disolución 0,1 N de hidroquinona en acético glacial.
- Disolución 0,1 N de ácido tioglicólico en acético glacial.
- Disolución de Azoeosina 0,02 % en acético glacial.
- Disolución de Quinalizarina 0,02 % en acético glacial.

Aparatos utilizados:

- Potenciómetro Beckman.

1.- Estudio de la influencia de la concentración de Azoeosina.

Se efectuaron valoraciones con distintas cantidades de Azoeosina a fin de determinar la cantidad más adecuada de la misma. Las valoraciones se efectuaron lentamente (en las proximidades del punto final) y con agitación continua, manteniendo un volumen total de unos 30 ml. mediante acético glacial y una temperatura de unos $60-70^{\circ}$ C, observándose en todos los casos un viraje de rojo o rosa (según las concentra-

ciones de Azoeosina) a incoloro. Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se expresan en la Tabla Nº 59. De tales resultados se deduce que la cantidad adecuada de Azoeosina es de 3-5 gotas de disolución 0,02%.

TABLA Nº 59

Acido tioglicólico puesto: 18,4 mg.

Volumen total: 30 ml.

Temperatura: 60-70° C.

Azoeosina 0,02% gotas	Ac. tioglicólico mg. hallados	Error %	Viraje
3	18,30	- 0,54	B
5	18,29	- 0,58	MB
7	18,64	+ 1,01	B
9	18,77	+ 1,02	R
11	19,04	+ 1,03	R

B: viraje nítido de rosa a incoloro

MB: viraje brusco y nítido

R: viraje menos brusco y nítido

2.- Ambito de aplicabilidad.

A fin de hallar la zona de mínimo error, se valoraron disoluciones conteniendo cantidades decrecientes de ácido tioglicólico.

Las valoraciones se efectuaron por partida doble, utilizando en un caso Azoeosina como indicador visual, y en otro Quinalizarina, con objeto de obtener datos comparativos sobre la utilización de ambos indicadores. Los resultados obtenidos, media de tres determinaciones, se resumen en la Tabla Nº 60. De dichos resultados se deduce que la valoración, según el método propuesto, puede realizarse dentro del intervalo de concentraciones de 9 a 2 mg. de ácido tioglicólico, en el que los errores obtenidos al utilizar la Azoeosina como indicador son mínimos, y comparables a los que se cometen al utilizar la Quinalizarina.

TABLA Nº 60

Ac. tioglic. mg. puestos	mg. hallados	E %	Viráje	mg. hallados	E %	Viraje
18,4	18,29	-0,58	MB	18,31	-0,51	MB
9,2	9,16	-0,40	MB	9,15	-0,51	MB
2,4	2,41	1,25	B	2,39	-0,29	B
1,2	1,21	1,08	R	1,19	-0,58	B
0,92	0,94	2,50	R	0,91	-1,45	R
		5 gotas Azoeosina 0,02%		10 gotas Quinalizarina 0,02%		
		Temperat.: 60-70°C				

3.- Procedimiento propuesto.

A disoluciones en acético glacial conteniendo de 18,4 a 2,4 mg. de ácido tioglicólico, se llevan a un volumen final de unos 30 ml. con acético glacial, se agregan 5 gotas de Azeosina 0,02 % en acético glacial y se valora lentamente (en las proximidades del punto final), con agitación continua, manteniendo una temperatura de unos 60-70° C.

4.- Reproducibilidad.

Operando de igual manera que en el procedimiento propuesto, se realizó el estudio comparativo de la reproducibilidad, utilizando en un caso Azeosina como indicador, y Quinalizarina en el otro.

En el primer caso se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 18,40 mg. de ácido tioglicólico. Se valoraron con tetraacetato de plomo 0,1 N en acético glacial. Los mg. de ácido tioglicólico encontrados fueron: 18,37; 18,40; 18,40; 18,40; 18,37; 18,40; 18,40; 18,40; 18,37; 18,44.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,063 y el error relativo sobre el valor medio de 0,24 %.

En el segundo caso, se prepararon diez disoluciones conteniendo todas ellas 18,40 mg. de ácido tioglicólico. Se valoraron con tetraacetato de plomo 0,1 N en acético glacial y quinalizarina como indicador. Los mg. de ácido tioglicólico encontrados fueron: 18,37; 18,37; 18,43; 18,32; 18,43; 18,37; 18,43;-

18,37; 18,37; 18,37.

A partir de estos datos se calculó la desviación típica que resultó ser de 0,04 y el error relativo sobre el valor medio de 0,14%.

Puede afirmarse, por tanto, que la utilización de la Azoeosina como indicador en la valoración de Acido tioglicólico mediante tetraacetato de plomo en acético glacial, da resultados similares, y en ambos casos excelentes, que los conseguidos por uso de quinalizarina como indicador.

COMPARACION DE LOS RESULTADOS QUE SE OBTIENEN UTILIZANDO QUINALIZARINA o AZOEOSINA COMO INDICADORES REDOX EN MEDIO ACETICO GLACIAL.

Aplicamos el caso general (influencia de un sólo factor variable con números diferentes de muestras) a nuestro caso particular, en el que para los dos métodos se han realizado el mismo número de determinaciones.

Sean, pues, $n_a = n_b$ el número de medidas efectuadas en cada-determinación.

X_a y X_b son los valores obtenidos en cada valoración efectuada cuando se utilizan respectivamente Azo eosina y Quinalizarina como indicadores. \bar{X}_a y \bar{X}_b son los valores medios-respectivos.

$$V_t = \frac{(X_a - \bar{X}_a)^2 + (X_b - \bar{X}_b)^2}{(n_a - 1) + (n_b - 1)} = 77.10^{-5}$$

La diferencia entre los valores medios es:

$$d = \bar{X}_a - \bar{X}_b = 0,012$$

y la desviación típica de la diferencia es:

$$\sigma_d = \frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b} = 0,012$$

Seguidamente, calculamos el valor experimental de \underline{t} :

$$t = \frac{d}{\sigma_d} = \frac{0,012}{0,012} = 1$$

Puesto que para 20 muestras (N=13) y un 95% de probabilidades la tabla de Fischer (218) da para \underline{t} el valor de 2,0101, resulta que el valor de \underline{t} hallado experimentalmente es menor - que el teórico, lo que nos indica que ambos métodos son compa- rables.

Parte experimental y descripción de resultados.

Disoluciones y aparatos utilizados.

- Disolución 10^{-3} M de Acetato de plomo en ácido acético glacial.
- Disolución de formaldehído de peso 0,01 M en ácido acético glacial (257).
- Disolución 10^{-3} M de Quinalizarina en ácido acético glacial.
- Potenciámetro Radiometer, modelo PSE-4.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo DU-1.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL "POTENCIAL DE QUEMA" DE LA AZOEOSINA Y DEL POTENCIAL FORMAL DE OXIDACION REDUCCION DE LA QUINALIZARINA EN MEDIO ACETICO GLACIAL.

Análogamente al estudio anterior, de empleo de la Azo eosina como indicador de oxidación reducción en medio acuoso, podemos -en este caso- aplicar el procedimiento de Pease y Williams (219) para la determinación espectrofotométrica del pK de un indicador ácido base, al establecimiento del potencial al que tiene lugar la destrucción o "quema" de la Azo eosina así como la oxidación de la Quinalizarina en las valoraciones antes propuestas.

Parte experimental y discusión de resultados.

Disoluciones y aparatos utilizados:

- Disolución 10^{-4} M de Azo eosina en Acético glacial.
- Disolución de Tetraacetato de plomo 0,01 N en Acético glacial (257).
- Disolución 10^{-4} M de Quinalizarina en Acético glacial.
- Potenciómetro Radiometer, modelo PHM-4.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DBGT.
- Espectrofotómetro Beckmann, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.

Método operatorio.

Con el fin de obtener los resultados necesarios para establecer el potencial al que se produce la decoloración de la Azoeosina y el viraje de la Quinalizarina, al ser oxidadas por Tetraacetato de plomo en medio acético glacial, se operó sobre disoluciones $5 \cdot 10^{-5}$ M de Azoeosina y 10^{-4} M de Quinalizarina, ambas en acético glacial.

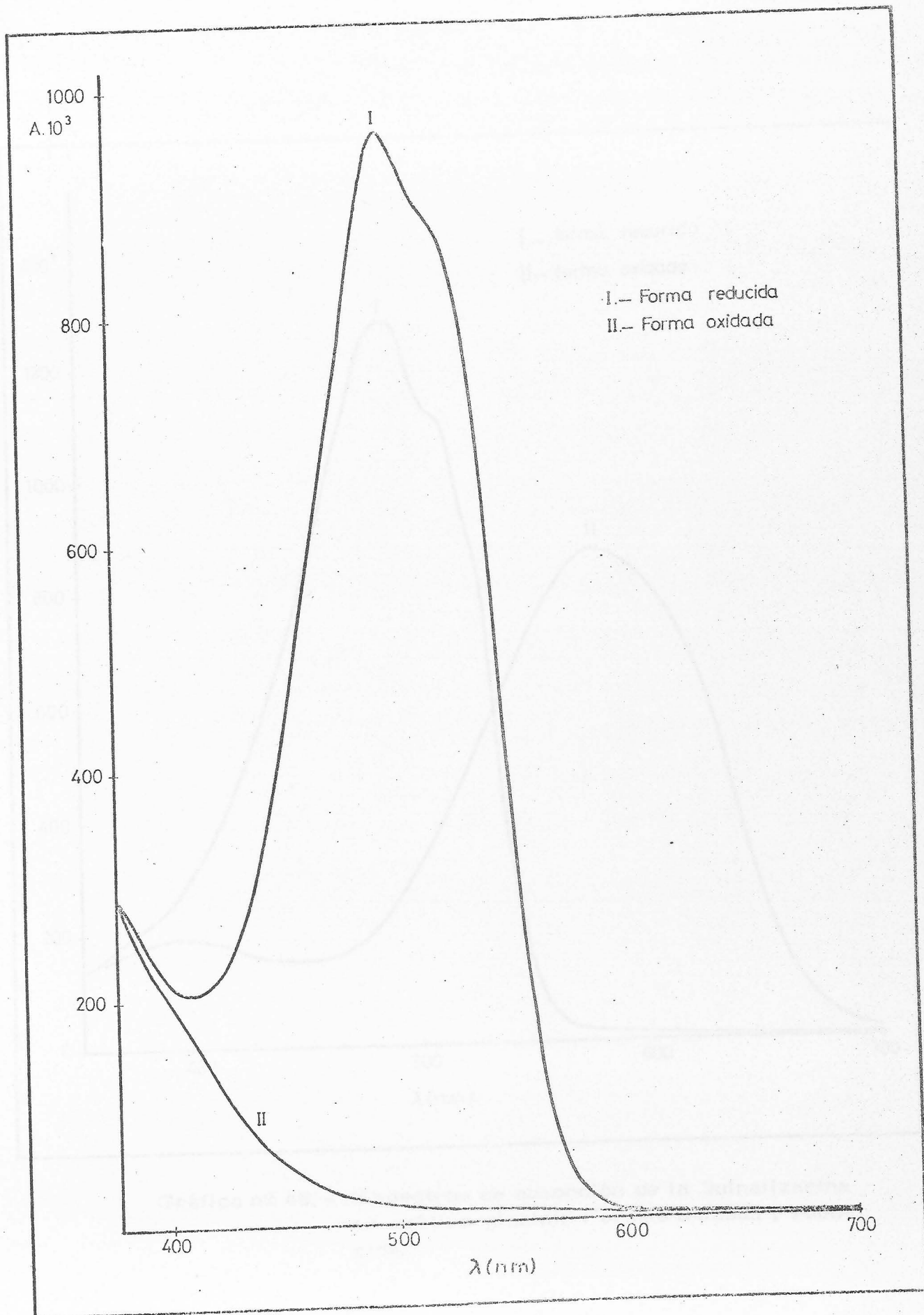
En primer lugar, se establecieron los espectros de absorción de la Azoeosina y Quinalizarina en sus formas oxidada y reducida, espectros que se reúnen en las gráficas Nº 47 y 48. Del estudio de estas gráficas se deduce que la Azoeosina presenta un máximo de absorción para su "forma" reducida a 495 nm aproximadamente, mientras que los máximos de absorción correspondientes a las formas oxidada y reducida de la Quinalizarina aparecen a 575 y 490 nm respectivamente.

Seguidamente, se realizó el estudio de la variación de absorbancias de la Azoeosina y Quinalizarina en función del potencial. Para ello, se fué agregando a una disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M de Azoeosina en acético glacial ó $4 \cdot 10^{-4}$ M de Quinalizarina en el mismo medio, según el caso, disolución 10^{-2} N de Tetraacetato de plomo en acético glacial, midiéndose las absorbancias correspondientes a cada potencial, potenciales que se obtuvieron usando un electrodo de platino como indicador y otro de calomelanos saturado como referencia.

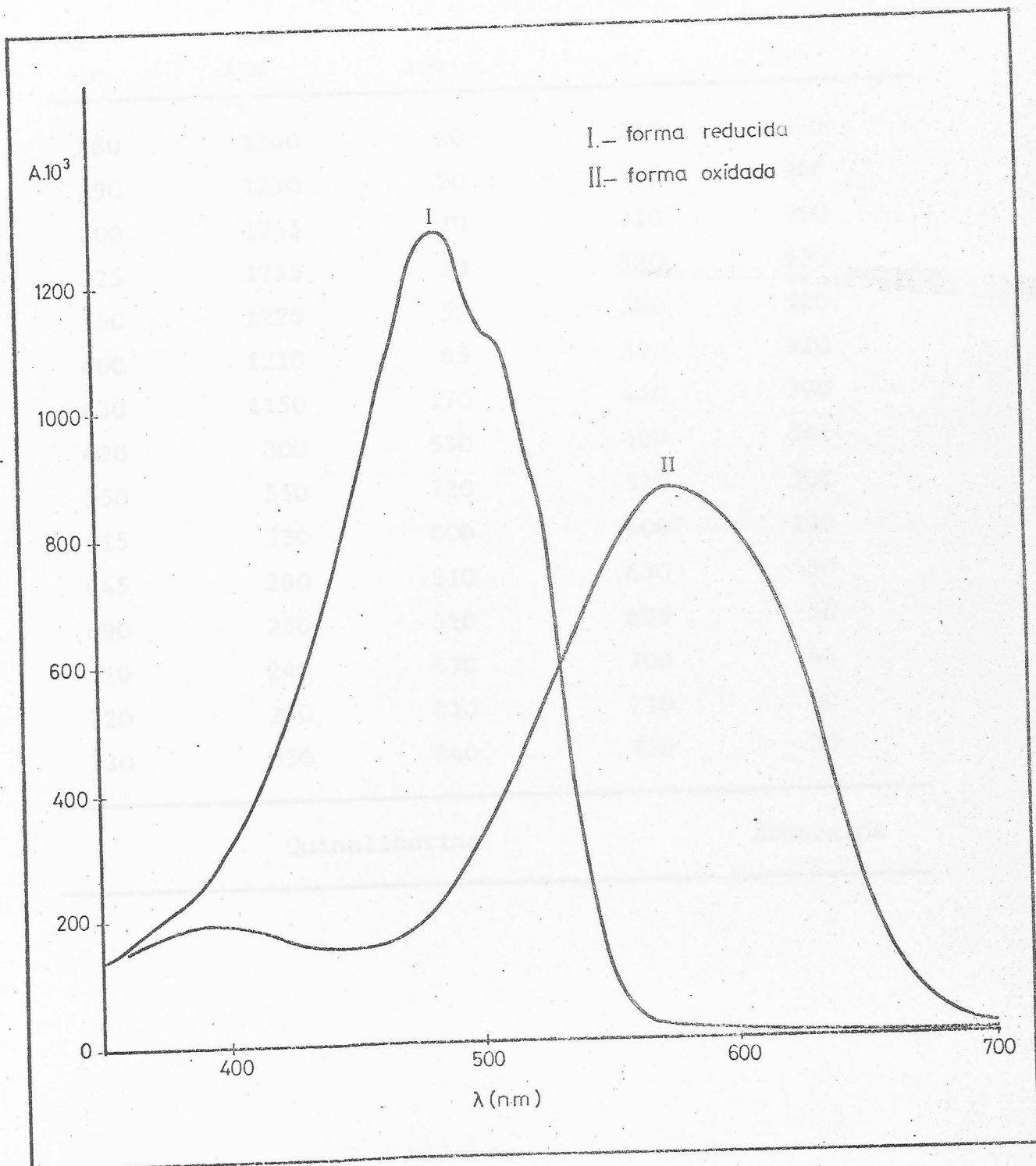
La experiencia se realizó introduciendo una ligera modificación al método de B.R. Warner y Weston W. Haskell (258) y que consiste en utilizar un tubo de vidrio con el fondo de vidrio sin terizado, que se llenó con ácido acético glacial y se introdu-

jo dentro de la disolución en estudio; dentro de este tubo se colocó el electrodo de calomelanos, mientras que el de platino se introdujo directamente en la disolución.

Las absorbancias medidas a 490 y 575 nm para el caso de la Quinalizarina y a 495 nm en el caso de la Azoeosina, y para los valores de potencial que se indican, se ordenan en la Tabla Nº 61 y se representan en las gráficas Nº 47 y Nº 48 . De ellas se deduce que el potencial al que se produce la decoloración de la Azoeosina en medio acético - glacial al ser oxidada con Tetraacetato de plomo es de 500 mV, mientras que el viraje de la Quinalizarina en las mismas condiciones tiene lugar a 475 mV.



Gráfica nº 47. Espectros de absorción de la Azoeosina en acético glacial. "Formas" oxidada y reducida.

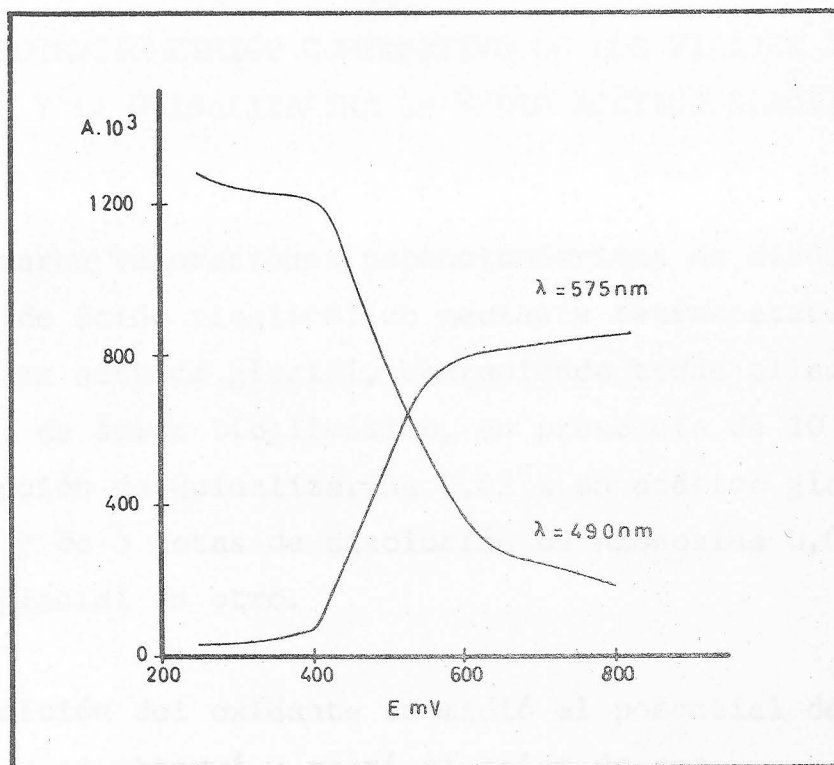


Gráfica nº 48. - Espectros de absorción de la Quinalizarina en acético glacial. Formas oxidada y reducida.

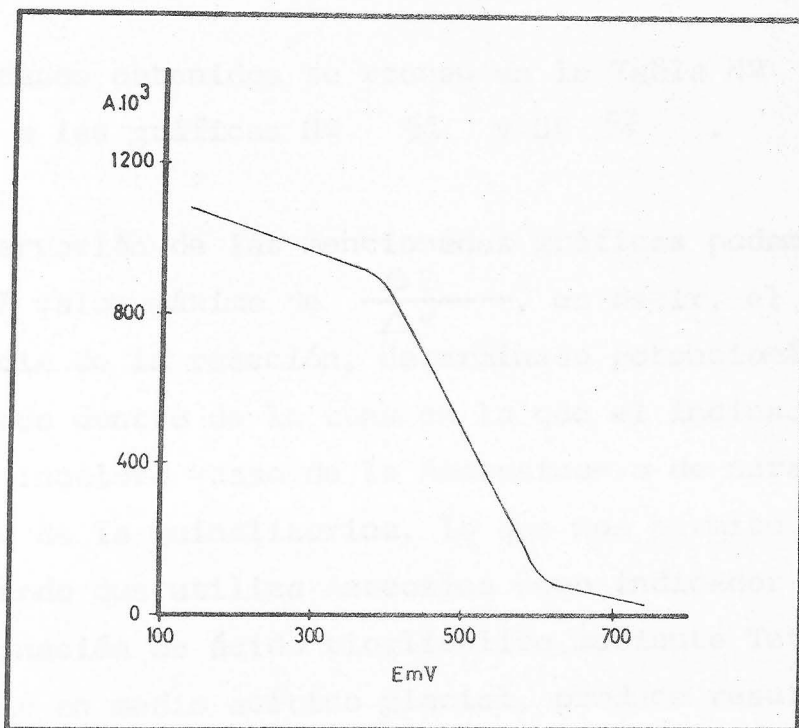
TABLA Nº 61

E mv	A. 10 ³		E mv	A. 10 ³	
	490 λnm	575 λnm		495 λnm	
280	1260	20	290	970	
290	1250	20	305	960	
300	1245	30	310	950	
325	1235	30	320	950	
360	1220	50	360	920	
400	1210	65	390	910	
430	1150	170	440	720	
490	800	530	480	540	
550	550	720	535	300	
615	330	800	600	120	
645	280	810	630	80	
690	250	820	685	50	
710	240	830	700	45	
720	230	830	710	40	
730	230	840	730	30	

Quinalizarina	Azoeosina
---------------	-----------



Gráfica nº 49. - Determinación del potencial de oxidación de la Quinalizarina en acético glacial mediante $(Ac)_4Pb$.



Gráfica nº 50. - Determinación del potencial de oxidación de la Azoeosina en acético glacial, mediante $(Ac)_4Pb$.

ESTUDIO POTENCIOMETRICO COMPARATIVO DE LOS VIRAJES DE LA AZOEOSINA Y LA QUINALIZARINA EN MEDIO ACETICO GLACIAL.

Se realizaron valoraciones potenciométricas de disoluciones acéticas de ácido tioglicólico mediante tetraacetato de plomo 0,1 N en acético glacial, conteniendo todas ellas 14,03 mg. de ácido tioglicólico, en presencia de 10 gotas de disolución de Quinalizarina 0,02 % en acético glacial en un caso, y de 5 gotas de disolución de Azoeosina 0,02 % en acético glacial en otro.

A cada adición del oxidante se midió el potencial de la disolución y se observó y anotó el color de esta.

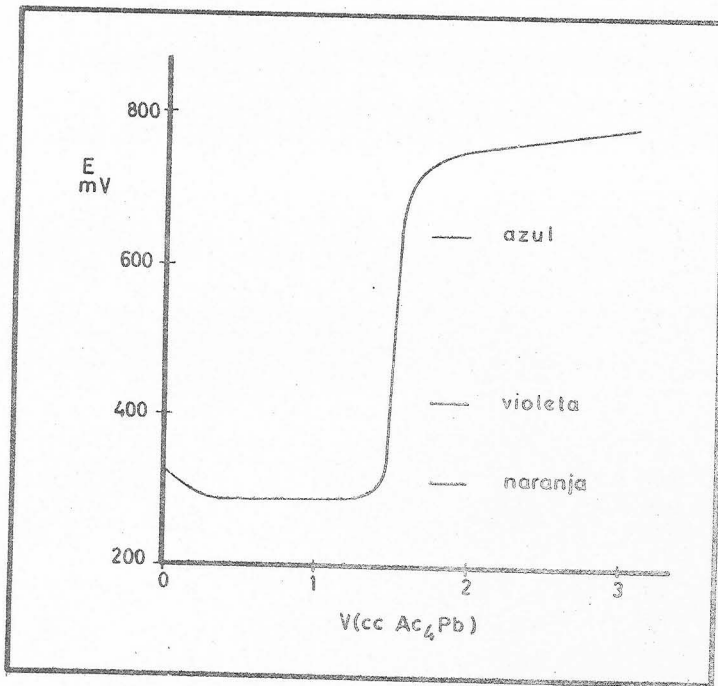
Las medidas potenciométricas, como en el estudio anterior, se llevaron a cabo, mediante la modificación ya mencionada al método de B.R. Warner y Weston W. Haskell (258).

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla Nº 62 y dan lugar a las gráficas Nº 51 y Nº 52 .

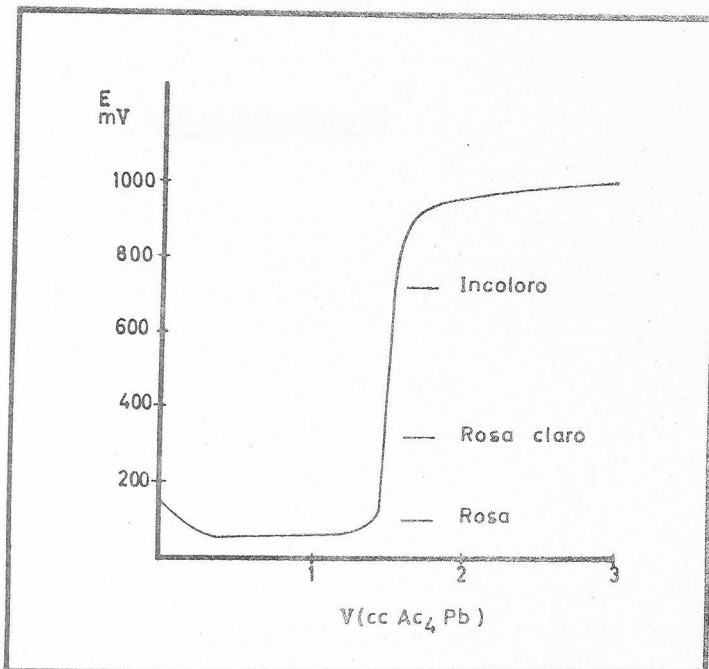
De la observación de las mencionadas gráficas podemos deducir que el valor máximo de $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, es decir, el punto de equivalencia de la reacción, determinado potenciométricamente, queda dentro de la zona en la que el indicador pasa de rosa a incoloro -caso de la Azoeosina- o de naranja a azul -caso de la Quinalizarina, lo que nos permite establecer que el método que utiliza Azoeosina como indicador visual en la determinación de ácido tioglicólico mediante Tetraacetato de plomo en medio acético glacial, produce resultados aceptables y análogos al que emplea Quinalizarina.

TABLA Nº 62

Ac ₄ Pb 0,1 N	E mv	Color Quinalizarina	E mv	Color Azoeosina
0,00	340	Naranja	325	Rosa
0,30	290	"	280	"
0,60	285	"	290	"
0,90	290	"	290	"
1,10	290	"	280	"
1,20	290	"	280	"
1,30	290	"	290	"
1,35	300	"	290	"
1,40	310	"	290	"
1,45	310	"	300	"
1,50	420	Violáceo	410	Rosa claro
1,55	630	Azul	610	Incoloro
1,60	690	"	670	"
1,70	730	"	710	"
2,00	750	"	730	"



Gráfica nº 51. - Estudio potenciométrico del viraje de la Quinalizarina en acético glacial.



Gráfica nº 52. - Estudio potenciométrico del viraje de la Azoeosina en acético glacial.

CONCLUSIONES

Hemos obtenido la Azoeosina, Acido 1-((o-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-8-naftalensulfónico, por copulación de la sal de diazonio de la o-Anisidina con el ácido de Neville-Winther -ácido 1-naftol-4-sulfónico- en su forma ácida y de sal monosódica.

De entre los estudios realizados con este compuesto, previamente identificado por análisis elemental, pueden destacarse los resultados que se incluyen en las siguientes conclusiones.

Estudios relativos al reactivo.

1) Sobre los compuestos sólidos, de intenso color rojo, se realizan estudios ópticos que indican que estos cristalizan en forma de microcristales anisótropos, con colores de interferencia anómalos, desarrollo pinacoidal con ángulos distintos a 90° , de carácter tabular y con maclas abundantes en casi todos los cristales.

Asímismo, se establecen sus espectros IR y RMN, así como sus diagramas de Difracción de Rayos X.

Los estudios térmicos realizados sobre el ácido indican que es estable hasta 210° C y que tras una serie de efectos endotérmicos y exotérmicos, sufre un acusado efecto exotérmico a 545° C debido a la descomposición y pirolisis de la muestra. La curva termogravimétrica muestra una pérdida de peso correspondiente al 98%.

Los análisis térmicos realizados sobre la sal sódica de la Azoeosina muestran que el compuesto es perfectamente estable hasta unos 330° C. A partir de esa temperatura tienen lugar un proceso exotérmico a 340° C y un doble efecto exotérmico muy acusado a -

505 y 560° C correspondiente a la descomposición y pirolisis de la muestra. La pérdida de peso deducida de la curva termogravimétrica es del 62% .

2) Operando sobre disoluciones acuosas del reactivo se establecen sus espectros de absorción ultravioleta y visible, en función del pH apreciándose la existencia de dos formas diferentemente coloreadas, rojo y amarillo anaranjado.

La posición de los máximos y mínimos de absorción, así como de los puntos isobésticos se reúnen en la siguiente Tabla:

		Forma ácida			Forma básica	
máx.	nm	505	370	305	485	365
	ϵ	29000	8750	19000	22500	9000
mín.	nm	420	345	265	380	275
	ϵ	550	7500	8000	5500	8500
isob.	nm	487	395	357	315	272
	ϵ	22250	7250	8250	15000	8750

3) Por aplicación del método espectrofotométrico de Pease y Williams, se determina la constante del equilibrio entre las dos formas coloreadas -anteriormente citadas- que corresponde a la segunda disociación del ácido 1 ((o-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-7-naftalensulfónico. Se obtiene $pK_2 = 9,2 \quad 0,4$.

4) Se determinan las dos constantes de disociación del ácido 1-((o-metoxifenil)azo)-2-hidroxi-7-naftalensulfónico por aplicación del método potenciométrico algebraico directo y de Bjerrum, obteniéndose $pK_1 = 3,52 \pm 0,01$ y $pK_2 = 9,14 \pm 0,02$, de acuerdo este último, con el obtenido espectrofotométricamente.

Reaccionabilidad frente a iones inorgánicos.

5) El estudio de la reaccionabilidad frente a 47 iones inorgánicos en medio acuoso e hidroalcohólico, a diferentes valores de pH nos muestra que:

En medio acuoso se obtienen precipitados con 47 iones a diferentes intervalos de pH. Las sensibilidades de estas reacciones son menores que 1:200.000 salvo las que tienen lugar con Th(IV) (1:500.000), Y (III) (1:250.000) y Cu (II) (1:200.000). Origina, por otra parte, reacciones coloreadas con Pd (II), color violeta rojizo, $pD=6$, y Au(III) -color violeta, $pD = 4, 6$.

Entre los iones que originan precipitados en medio acuoso, 14 no precipitan en disoluciones hidroalcohólicas, siendo de destacar las reacciones que en este medio tienen lugar con los cationes Cu(II) y Ni (II), con los que produce compuestos rojos, de sensibilidades $pD= 5, 7$ a pH comprendidos entre 9 y 11.

Observados bajo luz ultravioleta, 10 de los productos formados son ligeramente fluorescentes.

E studios relativos a los complejos de Cu (II), Ni (II) y Pd (II).

6) Por aplicación de los métodos espectrofotométricos de Job, Yoe y Jones y Harvey y Manning, se han determinado las estequiometrías de los complejos que forma la Azoeosina con los iones Cu (II), Ni (II) y Pd (II), que resultan ser 1:1, y 2:1 para el Cu (II), y 2:1 para los de Ni (II) y Pd (II).

7) Se determinan por métodos espectrofotométricos las constantes de estabilidad de los complejos de Ni (II) y Pd (II), que resultan ser $(1,5 \text{ o } 3) \cdot 10^{11}$ y $(3,2 \text{ o } 3) \cdot 10^{10}$, respectivamente.

8) Se han obtenido los complejos sólidos de la Azoeosina con Cu (II), Ni (II) y Pd (II), cuyas estequiometrías 1:1, deducidas del análisis elemental de los mismos han sido confirmadas por análisis termogravimétricos.

Los estudios térmicos realizados sobre estos compuestos nos indican que el Cu (II) es estable hasta una temperatura de 300°C , y que su descomposición tiene lugar a través de tres efectos exotérmicos, a 310 , 330 y 390°C , respectivamente, y a través de uno endotérmico a 380°C .

El residuo final, después de los 600°C , correspondiente al 19% de la muestra original, está constituido por CuO.

El de Ni (II) es estable hasta una temperatura de 140°C , a partir de la cual tiene lugar un efecto endotérmico, correspondiente a la pérdida de 4 moléculas de agua, como indica la curva del análisis termogravimétrico correspondiente.

La combustión del compuesto comienza hacia los 300°C , presentando el máximo a 380°C y finalizando a unos 400°C . Dicha combustión no presenta reacciones secundarias.

El residuo, un 15,4% del compuesto original, está constituido por NiO.

Los análisis térmicos correspondientes al compuesto de Pd (II) nos muestran que es estable hasta unos 300°C , y que su descomposición térmica transcurre a través de un único proceso exotérmico cuyo máximo se presenta a 360°C y finaliza a 400°C . El análisis termogravimétrico del residuo muestra que este constituye un 22,7% del compuesto original, y el análisis por Difracción de rayos X, indica que está constituido por Pd metálico.

Se establecen los diagramas de Difracción de Rayos X de esos compuestos.

Determinación espectrofotométrica de Pd (II).

9) Se establece un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de Pd (II) utilizando Azoeosina como reactivo, basado en que la disminución de la absorbancia a longitudes de onda de 500 y 510 nm (y a pH = 4) está relacionada linealmente con la concentración de Pd (II).

El método es utilizable para la determinación de Pd (II) entre 0,2 y 2 ppm., con un error relativo sobre el valor medio de 1,2%.

Del estudio de las interferencias que sobre la determinación de Pd(II), según el método propuesto, ejerce la presencia de iones extraños se

deduce que no causa interferencia concentraciones menores de 80 ppm. de Pb (II), Cd (II), W(VI), La (III), Ti(III), In (III), UO_2 (II), Be (II), - Y(III), Al (III), Zn (II), Ni (II), Co (II), Sr (II), Ba (II), y Ca (II).

Origina -en cambio- interferencia, aún en concentraciones menores de 10 ppm. los iones Hg (II), Sn(II), Bi (III), As(III), As(V), Ge(IV), Th(IV), Se (IV), Os(VIII), Ce(IV), Ce(III), Au(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), I^- , - S^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, SO_3^- , B_4O_7^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$.

Utilización de la Azoeosina como indicador redox.

10. Se propone la utilización de la azoeosina como indicador en las va-
loraciones bromatométricas de As (III) (entre 0,43 y 123 mgs. As_2O_3),
de hidracina (entre 3 y 64 mgs) y de ácido ascórbico (entre 5 y 176 mgs).

En todos los casos el punto final se pone de manifiesto por la decolo-
ración de la Azoeosina que tiene lugar cuando se alcanza un potencial-
de 590 mV.

Los errores de las citadas determinaciones son del 0,1% para las va-
loraciones de As (III) y de hidracina, y de 0,3% para la de ácido as-
córbico.

11. Se propone, asimismo, la utilización de la azoeosina como indica-
dor en valoraciones de As (III) (entre 2 y 100 mgs), de hidracina (entre
8 y 176 mgs) y de ácido ascórbico (entre 16 y 65 mgs), utilizando clo-
ramina T como reactivo.

Los errores son del 0,2% en las dos primeras y del 0,4% en la terce-
ra.

La decoloración del indicador tiene lugar cuando el potencial alcanza el valor de 580 mV.

12. Se propone la utilización de la azoeosina como indicador, para las valoraciones, en acético glacial, de ácido tioglicólico (entre 2,4 y 18,4 mgs) utilizando como reactivo tetracetato de plomo (error 0,2%).

Se comparan los resultados con los que se obtienen cuando se utiliza quinalizarina como indicador, encontrándose que son equivalentes.

La decoloración de la azoeosina, en acético glacial, tiene lugar a 500 mV.

1. G. K. ... (1900)
2. ... (1910)
3. ... (1920)
4. ... (1930)
5. ... (1940)
6. ... (1950)
7. ... (1960)
8. ... (1970)
9. ... (1980)
10. ... (1990)
11. ... (2000)
12. ... (2010)
13. ... (2020)
14. ... (2030)
15. ... (2040)
16. ... (2050)
17. ... (2060)
18. ... (2070)
19. ... (2080)
20. ... (2090)
21. ... (2100)

BIBLIOGRAFIA

1. O. Bamberger.-Ber. 33, 1951 (1900).
2. H. D. K. Drew y R. E. Fairbairn.-J. Chem. Soc. 823 (1939).
3. H. D. K. Drew y J. K. Landquist.-H. Chem. Soc. 292 (1938).
4. O. Baudisch.-Z. angew. Chem., 30, 133 (1917).
5. J. Griffiths. -J. Soc. Dyers Colour. 3, 88 (1972).
6. K. Ueno.-J. Am. Chem. Soc. 79, 3066 (1957).
7. Y. Yagi.-Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 487 (1963).
8. Schreiber, Jiri; Socha, J. y Rothschein, K.-Collect. Czech. Chem. Commun. 35 (3), 857-866 (1970).
9. Kuznetsov. V. I. -Dokl. Akad. Nauk SSSR, 31, 895 (1941).
10. S. B. Savvin.-Dokl. Akad. Nauk SSSR, 127, 1231 (1959).
11. S. B. Savvin. - Talanta, 8, 673 (1961).
12. K. Brass y F. Wirnitzer.-Atti X Congr. Int. Chim. Roma. 3, 46. (1938). (C. Z. 1940, II, 201).
13. L. Eek Vancells. -E estudio sobre algunos azocompuestos ortosustituidos y sus complejos metálicos: comportamiento polarográfico y aplicaciones analíticas. Tesis Doctoral. Barcelona, 1967.
14. E. Bishop.- "Indicators". Pergamon Press (1972).
15. I. U. P. A. C.-"Reagents and reactions for qualitative inorganic analysis". 5th. report 1964. Butterworths.
16. The B. D. H. - Book of organic Reagents (1958).
17. G. Schwarzenbach y W. Biedermann.-Helv. Chim. Acta, 31, 678. (1948).
18. M. R. Zaki y K. Shakir, K. - Z. Anal. Chem. 177, 196 (1960).
19. M. C. Jain y S. N. Banjerji.-J. Indian Chem. Soc. 50 (9), 614-615. (1973).
20. J. Ditz.- Z. Anal. Chem. 178, 274 (1960/61).
21. A. K. Babko y M. I. Shtokalo.-Ukr. Khim. Zh. 29, 963 (1963).

22. Y. Oka.-Japan Analyst. 3, 277 (1954).
23. R. Olsen y H. Diehl.-Anal. Chem. 35, 1142 (1963).
24. J. R. Kirby; R. M. Milburn y J. H. Sailor.-Anal. Chim. Acta, 26, 458 (1962).
25. H. Diehl y J. Ellingboe.-Anal. Chem. 32, 1120 (1960).
26. R. Belcher; R. A. Close y T. S. West.-Chemist Analyst, 46, 86 (1957).
27. I. P. Alimarin y H. Han.-Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim. 1, 65 (1964).
28. I. P. Alimarin y H. Han.-Zh. Analit. Khim., 18, 82, (1963).
29. V. V. Klimov y O. S. Didkovskaya.-Zavodsk. Lab. 29, 147 (1963).
30. I. P. Alimarin y S. B. Savvin.-Talanta, 13, 689 (1966).
31. Yoshida, Toshio y Kawasaki Shinjiro.-Japan Kokai, 73776, 926, (Cl. 23 DZ, 48 B 111) 16 Oct. 1973.
32. S. K. Datta.-J. Sci. Ind. Research, 1913, 168 (1960).
33. G. Banerjee.-Anal. Chim. Acta. 16, 56 (1957).
34. J. A. Cooper y M. J. Vernon.-Anal. Chim. Acta. 23, 351 (1960).
35. S. P. Sangal y A. K. Dey.-Indian J. Chem. 1, 270 (1963).
36. A. U. Malik y S. M. Fazlur Rahman.-J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1603 (1964).
37. K. N. Munshi y A. K. Dey.-J. Inorg. Nucl. Chem, 26, 1603 (1964).
38. S. P. Sangal y A. K. Dey.-Z. Anal. Chem. 183, 178 (1961).
39. C. M. Austin y J. S. McHargue.-J. Assoc. Offic. Agr. Chemistr. 31, 427 (1948).
40. R. B. Golubcova.-Zh. Analit. Khim, 15, 48 (1960).
41. G. Schwarzenbach y H. Flaschka.-Die Komplexometrische Titration, Fünfte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1965.
42. S. C. Dhupar; K. C. Srivastava y K. Samir Banerja.-J. Indian. Chem. Soc. 48 (10), 921 (1971).
43. S. C. Dhupar; K. C. Srivastava y K. Samir Banerji. J. Indian. Chem. Soc. 49 (4), 425 (1972).

44. B. Popa y C. Paralescu.-Analele Univ. "C. I. Parhon". Ser. Stiint. Nat., 9, 103.
45. L. Sommer y M. Cenek.-Chemist. Analyst. 56, 9 (1967).
46. D. Costache y Gr. Popa.-An. Univ. Bucuresti, Chim. 20 (1), 83-88 (1971).
47. G. Banerjee.-Z. Anal. Chem. 148, 399 (1955).
48. K. Hiio.-Bunseki Kagaku, 11, 337 (1962).
49. G. Banerjee.-Z. Anal. Chem. 147, 105 (1955).
50. E. V. Zakharova; V. D. Balukova y V. V. Dubioskaya. -Zah. Neorg. Khim. 19 (5), 1241 (1974).
51. N. N. Basargin; P. Ya. Yakovlev y O. N. Morozava.-Dokl. Akad. Nauk SSSR, 219 (2), 345-346 (1974).
52. Katayama, Takeshi; Miyata, Haruo y Toei, Kyoji.-Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (10), (1971).
53. S. Zielniski y Radecka, W.-Zh. Anal. Khim, 29 (6), 1150-6 (1974).
54. M. K. Akhmedli; P. B. Granovskaya y R. A. Neimatova.- Ser. Khim. Nauk. 2, 30-40 (1973).
55. K. Hiio.- Z. Anal. Chem., 194, 288 (1963).
56. G. Banerjee.-Anal. Chim. Acta. 16, 62 (1957).
57. G. Banerjee.-Z. Anal. Chem., 157, 366 (1957).
58. G. Banerjee.-Fresenius' Z. Anal. Chem. 271 (4), 284 (1974).
59. V. I. Kuznetsov y G. A. Arapova.- Metody Khim. Anal. Sostav. Min. 15-18 (1971).
60. S. P. Sangal y A. K. Dey.-J. Indian Chem. Soc., 40, 279 (1963).
61. J. K. Foreman; C. J. Riley y T. D. Smith.-Analyst 82, 89 (1957).
62. S. P. Sangal.- Microchem. J., 8, 304 (1964).
63. V. I. Athavale.-Anal. Chim. Acta., 24, 263 (1961).
64. S. P. Sangal y A. K. Dey.-Z. anorg. u. allgem. Chem., 322, 107 (1963).

65. Palmer.-Anal. Chim. Acta., 19, 458 (1958).
66. G. Rady y L. Erdey.-Z. Anal. Chem. 152, 253 (1956).
67. J. J. Fritz y J. J. Ford.-Anal. Chem. 25, 1640 (1953).
68. P. N. Palej y L. Sni.-Zhur. Anal. Khim. 16, 51 (1961).
69. S. P. Sangal.-Microchem. J., 9, 38 (1965).
70. S. P. Sangal.-Chim. Anal (Paris), 47, 596 (1965).
71. J. S. Fritz; M. Johnson-Richard y W. J. Lane.-Anal. Chem., 30, 1776 (1958).
72. K. Hiroy.-Bunseki Kagaku, 11 (223) (1962).
73. A. K. Babko y M. I. Shtokalo.-Ukr. Khim. Zh., 30, 220 (1964).
74. I. P. Alimarin y S. B. Savvin.-Talanta. 13, 689 (1966).
75. J. W. Smitz y H. E. Rogers.-J. Chem. Educ., 16, 143-144 (1939).
- 75 a. Katayama, Takeshi; Miyata Haruo y Toei, Kyoji.-Bull. Chem. Soc. Jap., 44 (11) (1971).
76. V. N. Tolmachev y G. G. Lomakina.-Zhur. Fiz. Khim., 31, 1600 (1957).
77. V. N. Tolmachev; G. G. Lomakina y L. A. Shtuchkina.-Zhur. Fiz. Khim., 33, 808, (1959).
78. V. N. Tolmachev y G. G. Lomakina.-Zhur. Fiz. Khim. 33, 2302 (1959).
79. T. B. Styunkel; E. M. Yakimets y D. A. Savinovskij.-Zhur. Anal. Khim. 8, 163 (1953).
80. T. B. Styunkel y E. M. Yakimets.-Elek. Stautsil, 28, 10 (1957).
81. R. Belcher; R. A. Close y T. S. West.-Chemist. Analyst., 47, 2, (1958).
82. F. Lindström y H. Diehl.-Anal. Chem., 32, 1123 (1960).
83. P. J. Curcio y P. F. Lott.-Anal. Chim. Acta, 26, 487 (1962).
84. V. C. Srivastava; Prakash, Om. y S. P. Mushram.-Mikrochim. Acta (1), 30-35, (1972).

85. Kodama, Mutsuo.-Nippon Kagaku Zasshi, 91 (2), 134 (1970).
86. Kodama, Mutsuo y Miyamoto, Katsumi.-Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (3), 835 (1969).
87. Nakagawa, Gentichi; H. Wada y Y. Fujita.-Bull. Chem. Soc. Jap. 46 (2) , 489 , (1973).
88. S.P. Mushrau; Prakash, Om. y Murti, Ram.-J. Inorg. Nucle. Chem., 35 (6) (1973).
89. U.P.S. Chanhan y B.C. Ray Sarkar.-Anal. Biochem. 32(1), 70, (1969).
90. H. J. Wünscher y H. Hoffman.-Chem. Techn. 15, 492 (1963).
91. F. H. Harrison.-Metallurgia, 70 (421), 251-3 (1964).
92. H. Whitney Wharton y L. Richard Chapman.-Anal. Chem., 36(8), 1679-81 (1964).
93. Bokra, Yobou y Luca, Constantin.-Chim. Anal (Bucharest), 1(1), 44-50 (1971).
94. F. Lindstrom y R. Isaac.-Talanta, 13, 1003-1011 (1966).
95. C. Woodward y H. Freiser.-Talanta, 20(4), 417-420 (1973)
96. S. Hung y H. Chang.-Hua Hsueh Husueh Pao, 30, 492 (1964).
97. L. J. Kouonenko y N. S. Polmetkov.-Zavod. Lab., 28, 794 (1962).
98. M. A. Matveets y D. P. Shchervov.-Metodov Anal. Miner. Syr'ya, 60-4 (1971).
99. Dedkov, Yu. M. y Levina, G. P.-Zh. Anal. Khim. 26(3), 558-566 (1971).
100. D. Jäfs.-Diplomarbete, Abo Akademi, Abo, 1954.
101. B. Budesinsky.-Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).
102. H. Khalifa y M. M. Khater.-Z. Anal. Chem., 183, 241 (1961).
103. F. Hegeman y H. Thomann.-Ber. dent. Keram. Ges., 38, 345 (1961).
104. R. S. Tramm y K. S. Pevner.-Zavods. Lab., 30, 20 (1964).
105. M. Kaneniva.-J. Pharm. Soc. Japan, 76, 787 (1956).

106. A. K. Babko y M. I. Shotokalo.-Ukr. Khim. Zr., 30, 220 (1964).
107. H. Flaschka.-Microchemie ver. Mikrochim. Acta., 39, 315 (1952).
108. H. Flaschka; A. A. Abd El Raheem y F. Sadek.-Z. physid. Chem., 310, 97 (1958).
109. J. S. Bullock y R. H. Maier.-Anal. Chim. Acta, 20, 419 (1959).
110. Kovacs, G. S. y K. E. Tarnoky.-Anal. Chim. Acta., 21, 297(1959).
111. A. A. Abd El Raheem y A. M. Amin.- Z. Anal. Chem., 163, 340 (1958).
112. Maria Mavrodin.-Rev. Ronn. Chim., 17 (7), 1199-1209 (1972).
113. N. N. Basargin; P. Ya. Yakovlev e I. A. Zanina.-Zh. Anal. Khim. 24 (6). 813-820 (1969).
114. A. A. Abd El Raheem y M. M. Dokhana.-Z. Anal. Chem. 180, 339 (1961).
115. I. M. Korenman; F. R. Sheyanova y S. D. Kunshin.-Zhur. Anal. Khim. 15, 36 (1960).
116. A. A. Abd El Raheem y F. A. Osman.-Z. Anal. Chem, 169, 328 (1959).
117. A. A. Abd El Raheem.-Z. Anal. Chem., 167, 98 (1959).
118. I. S. Mustafin y E. S. Kruchkova.-Zhur. Anal. Khim., 15, 20 (1960).
119. E. S. Kruchkova e I. S. Mustafin.-Zavod. Lab., 27, 668 (1961).
120. I. S. Mustafin; E. A. Kaskovskaya y A. N. Ivanova.-Zavod. Lab.; 24, 1060 (1958).
121. A. A. Abd El Raheem y M. M. Dokhana.-Anal. Chim. Acta, 20, 133 (1959).
122. A. Bezdekova y B. Budesinsky.-Coll. Czech. Chem. Comms., 31 199, (1966).
123. T. B. Styunkel y Z. A. Mikhaleva.-Trudy Ural. Politekh. Inst., 159 (1960).
124. T. B. Styunkel y E. M. Yakimets.-Zavod. Lab., 24, 23 (1958).

125. A. I. Lazarev y V. I. Lazereva.-Zarod. Lab., 25, 542 (1959).
126. R. H. Maier.-Nature, 183, 461 (1959).
127. C. K. Manny J. H. Yoe.-Anal. Chim. Acta, 16, 155 (1957).
128. Yu. M. Dedkov; A. N. Ermatov y N. V. Korsakova.-Zavod. Lab. 37 (12), 1411-12 (1971).
129. Yu. M. Dedkov; M. S. Dymova y P. Ya Yakovlev.-Zavod. Lab. 37 (7), (1971).
130. V. P. Koluzanova y A. K. Kirakosyan.-Novye Metody Khim. Anal. Mater. No. 1, 94-97 (1971).
131. F. I. Kotik.-Zavod. Lab., 38 (6), 662-663 (1972).
132. Yu. M. Dedkov; T. F. Rybina y P. Ya. Yakovlev.-Zavod. Lab. 38 (7), 787-790 (1972).
133. S. W. Kw auk.-Hua Hsueh Husueh Pao, 24, 194 (1958).
134. S. K. Dath y S. N. Saha.-Z. Anal. Chem., 184, 177 (1961).
135. S. K. Datta.-Z. Anal. Chem., 149, 328 (1956).
136. S. K. Datta.-Z. Anal. Chem., 173, 369 (1970).
137. S. K. Datta.-Z. Anal. Chem., 195, 22 (1963).
138. S. K. Datta.-J. Sci. Ind. Research India, 19B, 168 (1960).
139. S. K. Datta y N. S. Saha.-Chemist Analyst, 51, 43 (1962).
- 139a. N. N. Basargin; V. A. Golosnitskaya; A. V. Kadomtseva y R. M. Saginashvili.-Zavod. Lab.; 38 (7), 773-777 (1972).
140. Bosch Serrat, F.-Inform. Quim. Anal. 23 (2) (1969).
141. Bosch Serrat, F.-Inform. Quim. Anal., 22 (6), 227-32 (1968).
142. Bosch Serrat, F.-Inform. Quim. Anal., 27 (1), 14-19 (1973).
143. Bosch Serrat, F.; Arroyo López, G.; Suazo Gallego, E. -An. Quim. 68 (2), 155-158 (1972).
144. Passinen, K.-Licentiatarbete, Abo Akademi, 1957.
145. Itoh, A. y Ueno, K.-Analyst, 95, 583 (1970).

146. Patton, J. y Reeder, W.- Anal. Chem., 28, 1026 (1956).
147. Bangh, C. A.; Decker, K. H. y Palmer, J. W.-Anal. Chem. 33, 1804 (1961).
148. Baczyk, S. - Z. Anal. Chem., 202, 273 (1964).
149. Weber, O. y Rady, G.-Periodica Polytech, 7, 289 (1963).
150. Ishii, H.-Bunseki Kagaku, 15, 972 (1966).
151. Korkisch, J. Anal. Chim. Acta, 24, 306 (1961).
152. Schnerider, F. y Emmerich, A. -Zucker-Beihefte, 4, 53 (1951).
153. Bloxam, T. W.-Analyst, 87, 907 (1962).
154. Croitoru, Vasilica; Pirvulescu, Sevastitia.-An. Univ. Bucuresti. Chim. 21(2), 97-102 (1972).
155. Jean, M.-Analysis 1(5), 358-361 (1972).
156. Puech, A.; Kister, G. y Chanal, J. Zeutrabb. Pharm., Pharmakother Laboratoriumschiagn. 111 (1), 7-18 (1972).
157. Abd El Raheem, A. A. y Amin, A. M.-Anal. Chim. Acta, 19, 327 (1958).
158. Diehl, H. y Lindström, F.-Anal. Chem., 31, 414 (1959).
159. Ringbom, A.-Complexation in Analytical Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1963.
160. Legradi, L. y Molnar, S. F.-Magyar Kem. Folyoirat, 64, 29, (1958).
161. Flaschka, H.-Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 39, 38 (1952).
162. Biedermann, W. y Schwarzenbach, G.-Chimia, 2, 56 (1948).
163. Flaschka, H. Z.-Anal. Chem., 140, 6 (1953).
164. Flaschka, H. y Amin, A. M.- Mikrochim. Acta, 410 (1953).
165. Dolezal, J.; Sir, Z. y Janáček, K.-Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1300 (1956).
166. Betz, J. D. y Noll, C. A.-J. Am. Water Sorks Assoc., 42, 49, 749 (1950).
167. Flaschka, H. y Sadek, F.-Mikrochim. Acta, 1 (1957.).

168. Münch, Ursula.- Z. Anal. Chem., 212, 419 (1965).
169. Flaschka, H. y Amin. A.M.-Ibid, 14 (1953).
170. Flaschka, H.-Chemist Analyst, 42, 56 (1953).
171. Pribil, R.-Coll. Czech. Chem. Comms., 20, 162 (1955).
172. Wehber, P.-Z. Anal. Chem., 154, 122 (1957).
173. Kinnunen, H. y Wennerstrand, B.-Chemist. Analyst, 46, 92(1957).
174. Flaschka, H.-Mikrochim. Acta, 55 (1955).
175. Brunisholz, G. y Cahen, R.-Helv. Chim. Acta, 39, 2135 (1956).
176. Maki, M.-Buseki Kagaku, 1957, 6, 779.
177. Brown, E. G. y Hayes, T. J.-Anal. Chim. Acta, 9, 1, (1953).
178. Gozyushina, V. G. y Romanova, E. V.-Zavod, Lab, 23, 781.
179. Cheng, K. L.-Chemist Analyst, 45, 79 (1956).
180. Robers, D. W.; Aikens, D. A. y Reilley, C. N.-J. Phys. Chem, 66, 1582 (1962).
181. Reilley, C. N. y Schmid, R. W.-Anal. Chem, 31, 887 (1959).
182. Behel, A. D. y Pendey, .-J. Anal. Chem. 32, 1051 (1960).
183. Hildebrand, G. P. y Reilley, C. N.- Anal. Chem., 29, 258 (1957).
184. Malát, M.; Suk, V, y Jenickova, A.- Coll. Czech. Chem. Comms. 19, 1156 (1954).
185. Lott, P. F. y Cheng, K. L. -Chemist Analyst, 46, 30 (1957).
186. Malmstadt, H. V. y Hadjiioannou, T. P.- Anal. Chim. Acta, 19, 563 (1958).
187. Belcher, R.; Close, R. A. y West, T. S.-Talanta, 1, 238 (1958).
188. Lott, P. F. y Cheng, K. L.- Chemist Analyst, 48, 13, (1959).
189. Burg, R. A. y Conaghan, H. F.-Chemist Analyst, 32, 1051(1960).
190. Goettsch, R. W.;-J. Pharm. Sci, 54, 317 (1965).

191. Galimberti, B. -Rev. Assoc. Bioquim. Arg. 30, 263 (1965).
192. Itoh, A. y Ueno, K. -Analyst, 95, 583 (1970).
193. Wehber, P. y Johannssen, W. -Z. Anal. Chem., 153, 324 (1956).
194. Sanderson, I. P. y West, T. S. -Talanta, 9, 71 (1962).
195. Belavskaya, Yu. I. -Zavod. Lab., 22, 422, 1946.
196. Karanovic, G. G. -Zh. Analit. Khim, 11, 400 (1956).
197. Budanova, L. M. y N. A. Zhukova. -Zavodsk. Lab. 25, 411 (1959).
198. H. B. Jonassen y E. J. González. -J. Am. Chem. Soc, 79, 4282, (1957).
199. L. W. Reeves. -Can. J. Chem., 38, 728, (1960).
200. F. A. Snavely y W. C. Fernelius. -Science, 117, 15 (1953).
201. F. A. Snavely; W. C. Fernelius y B. E. Douglas. J. Soc. Dyers.-Coloc. 73, 491 (1957).
202. M. Kaneniva. -J. Pharm. Soc. Japan, 76, 136 (1956).
203. O. A. Stamm; A. Zenhäusern y H. Zollinger. -Chimia., 19, 224 (1965).
204. P. Pfeiffer. -Ber., 44, 2653, 1911; Ann., 398, 137 (1913).
205. P. Pfeiffer y S. Saure. -Ber., 74, 935 (1941).
206. Giral-Rojahn. -Productos Químicos y Farmacéuticos. E. Atlante, Mexico, 1956, 1376 pp.
207. Giral-Rojahn. -Productos Químicos y Farmacéuticos. E. Atlante, Mexico, 1956, 1468 pp.
208. G. Schultz. -Farbstofftabellen. 7 Auff. von Ludwig Lehmann. Leipzig.
209. Conant, Pratt. -Am. Soc. 48, 2483 (Beilstein Band XVI, 2085-2358, (1920/29).
210. Robert T. Florence-(to A. B. Dick Co.). U. S. 2, 873, 671, Feb. 17, (1959).
211. Toshio Terashima. -Shokuhu Eiseigaku Zasshi, 2, No. 2, 44-51. (1961).

212. Burwell, Blair, T.- U.S. 3,400, 817 (Cl. 209-167), 10 Sep. (1968).
213. Louis J. Ferrarini; Harold J. Homonoff y George R. Nelson.- (Dennison Manufg. Co). Fr. 1, 501, 634, (Cl. G. 03 g). 10 Nov. (1967).
214. Richard L. Reeves y R.S. Kaiser.-J. Phys. Chem. 73 (7). (1969).
215. S. Chaberek y A. Martell.-J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952).
216. K.B. Yatsimirskii y V.P. Vasilév. -Instability constants of complex. Pergamon Press (1960).
217. Rossotti, Rossotti.-The determination of stability constants. McGraw Hills. New York. (1961).
218. Lacroix.-Analyse Chimique. Interpretation des resultats par le calcul statistique. Masson et Cie. Editeurs, Paris (1962).
219. B.F. Pease y M.B. Williams.- Anal. Chem. 31, 415-16 (1964).
220. P. Job.-Am. Chim., 9, 114 (1927).
221. W. E. Vosburg y G.R. Cooper.-J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
222. J.H. Yoe y A.L. Jones.-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 111 (1944).
223. A.E. Harvey y D.I. Manning.-J. Am. Chem. Soc., 72, 41, 88 (1950).
224. R.S. Venkateswarlu y Bh. S.V. Raghava Rao.- Anal. Chim. Acta., 13, 79 (1955).
225. Louda, Rudolf.; Balhar Arnost y Hanousek, Vitexslav. -'Czech. 139, 008, (Cl. C 09 b), 15 Nov. (1970).
226. Maeda, Shigeo; Ozutsumi, Minoru; Niimura Isao y Okazaki Hideo.- Ger. Offen. 2, 334, 317 (Cl, C 08 g), 24 Jun. (1974).
227. James M. McCrae.-Ger. Offen. 2, 346, 7723 (Cl. C 09 b), 28 Mar. (1974).
228. Majer, Frantisek,; Svoboda, Zdenek; y Hanousek, Vitexslav. - Czech, 139, 007 (Cl. C. 09 b), 15 Nov. 1970.
229. L. Meites y H.C. Tomas.-Advanced Analytical Chemistry. McGraw Hill Book Company. Inc., (1958).

230. Roderik H. Horning. -Ger. Offen., 2, 128, 528 (Cl. C 09 b), 16 Dec. (1971).
231. Fritz Meinniger y Ernst Hoyer. -Ger. Offen, 2, 016, 862 (Cl. c 09 b), 21 Oct. (1971).
232. Fritz Meinniger y Reinhard Haehule. -Ger. Offen, 2, 060, 081 (Cl. C 09 b), 29 Jun. (1972).
233. Sakar, Lubomir. -Czech, 154, 500 (Cl. C09 b), 15 Aug. 1974.
234. R. C. Mackencie. -Silfax D. T. A. Data Index. Ed. Cleaver Hume Trees Ltd. (1962).
235. A. Berka.; J. Vulterin y J. Zyka. -Newer Redox Titrants. Pergamon Press, Oxford (1965).
236. F. Bermejo Martínez. -Química analítica cuantitativa. 2ª ed. Imp. Sem. Conc. Santiago de Compostela (1963).
237. Roault. -Ann. Chim. Phys. (6), 2, 66 (1884).
238. Davidson, -J. Am. Chem. Soc., 50, 1890 (1928).
239. Davidson y Geer. -J. Am. Chem. Soc, 55, 642, (1933), 1211 (1938).
240. Davidson y Chappell. -J. Am. Chem. Soc., 60, 2043 (1938).
241. Davidson y McAllister. -J. Am. Chem. Soc., 52, 507 (1934).
242. Kolthoff y Willman. -J. Am. Chem. Soc., 56, 1007, 1014 (1934).
243. Hall y Conant. -J. Am. Chem. Soc., 49, 3047 (1927).
244. Conant y Hall. -J. Am. Chem. Soc., 49, 3047 (1927).
245. Hall y Werner. -J. Am. Chem. Soc., 50, 2367 (1928).
246. Hall. -J. Am. Chem. Soc., 52, 5115 (1930).
247. Conant y Werner. -J. Am. Chem. Soc., 52, 4436 (1930).
248. Hall. -Chem. Revs., 8, 191 (1931).
249. T. Higuchi; C. Rehem y C. Barnstein. -Anal. Chem., 28, 1506 (1956).

250. C. Rehem y T. Higuchi. - Anal. Chem., 29, 367 (1957).
251. O. Tomicek y J. Dolezal. - Chem. Listy, 43, 193 (1949).
252. J. Dolezal y V. Simon. - Chemi Listy, 44, 198, (1950).
253. O. Tomicek y A. Heyrovsky. - Chem. Listy, 44, 245 (1950).
254. O. Tomicek y J. Valcha. - Chem. Listy, 44, 283 (1950).
255. O. Tomicek y J. Zyka. - Casopis cesteho létarnictva, ved. pril. 64, 49 (1949).
256. L. Erdey, T. Meisel y G. Rády. - Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 26, 71 (1961).
257. A. Berka; V. Dorak; I. Nemeč y J. Zyka. - Analyt. Chim. Acta, 23, 380 (1960).
258. R. M. Acheson y J. A. Taylor. - J. Chem. Soc., 4, 140 (1959).

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
la fecha, constituido por:

- D. Tomás Capitan Guerra
- D. Mamuel Rodriguez Gallego
- D. Jesús Thomas Guzmán
- D. Jesús Pareda Main
- D. Mamuel Pareda Alba

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don
Isi Rodriguez Gordillo
se acordó por Mamuel Rodriguez Gallego otorgar la califica-
ción de salvamente "Cum laude"
y para que conste, se extiende firmada por los
componentes del Tribunal, la presente diligen-
cia.

Granada, a 16 de de 19....

El Secretario,

El Presidente,

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

