

TESIS DOCTORAL

APLICACIONES ANALITICAS DEL
PURPURINSULFONATO SODICO

Esteban Alvarez-Manzaneda y Roldán

R-24.957

APLICACIONES ANALITICAS DEL PURPURINSULFONATO SODICO.

[R-18979]

por

Esteban Alvarez-Manzaneda Roldán

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
 GRANADA
 N.º Documento 613425729
 N.º Copia 215370768

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

Fecha 13 JUN. 1972

ENTRADA NUM. 1805

VISADO en Granada en

Junio de 1.972

Capitán
Manuel Román Ceba

FIRMADO: Fermín Capitán
 García Catedrático de -
 Química Analítica y Ma-
 nuel Román Ceba Profesor
 Agregado de Química Ana-
 lítica de la Facultad de
 Ciencias.

Memoria presentada para
 aspirar al grado de DOCTOR
 EN CIENCIAS; Sección
 de Químicas.

Granada, junio de 1.972

Esteban Alvarez-Manzaneda R.

FIRMADO: Esteban Alvarez-
 -Manzaneda Roldán Licenciado
 do en Ciencias.- Sección -
 de Químicas.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento, --
respeto y afecto a los Profesores Dr. D. Fermín Capitán
García y Dr. D. Manuel Román Ceba, por la Dirección, --
constante estímulo e inapreciable consejo y ayuda reci-
bidos en la realización de este trabajo, llevado a cabo
en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad --
de Ciencias de la Universidad de Granada.

Granada, Junio 1.972

INDICE

| | Página |
|---|--------|
| OBJETO DE LA TESIS | 1 |
| CONSIDERACIONES GENERALES | 2 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 19 |
| REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL PURPURINSULFONATO SODICO.- REACCIONES COLOREADAS | 21 |
| REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL PURPURINSULFONATO SODICO.- REACCIONES FLUORESCENTES | 42 |
| DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL PURPURINSULFONATO SODICO | 48 |
| EL PURPURINSULFONATO SODICO COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACION | 64 |
| DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE CIRCONIO MEDIANTE PURPURINSULFONATO SODICO | 72 |
| DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE NI(II) MEDIANTE PURPURINSULFONATO SODICO | 101 |
| Interferencia de Co(II) en la determinación espectrofotométrica de Ni(II) | 125 |
| Estequiometria del complejo Ni(II)-Reactivo.. | 129 |
| DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Co(II) MEDIANTE PURPURINSULFONATO SODICO | 146 |
| Interferencia de Ni(II) en la determinación espectrofotométrica de Co(II) | 169 |

| | Página |
|---|--------|
| Espectros de mezclas de Co(II) y purpurinsulfonato en diferentes relaciones molares | 172 |
| DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Al(III) - MEDIANTE PURPURINSULFONATO SODICO | 180 |
| Estequiometria del complejo Al(III)-Purpurin- sulfonato | 207 |
| DETERMINACION ESPECTROFLUORIMETRICA DE Al(III) MEDIANTE PURPURINSULFONATO SODICO | 221 |
| Estequiometria del complejo | 262 |
| CONCLUSIONES | 273 |
| BIBLIOGRAFIA | 279 |

OBJETO DE LA TESIS

Añadir nuevos datos, a los escasos existentes en la Bibliografía, relativos a la reaccionabilidad del Purpurinsulfonato sódico (1,2,4-trihidroxi entraquinon-3, sulfónico, sal sódica), con objeto de ampliar sus posibilidades de empleo como reactivo en Análisis Inorgánico Cualitativo y Cuantitativo.

CONSIDERACIONES GENERALES

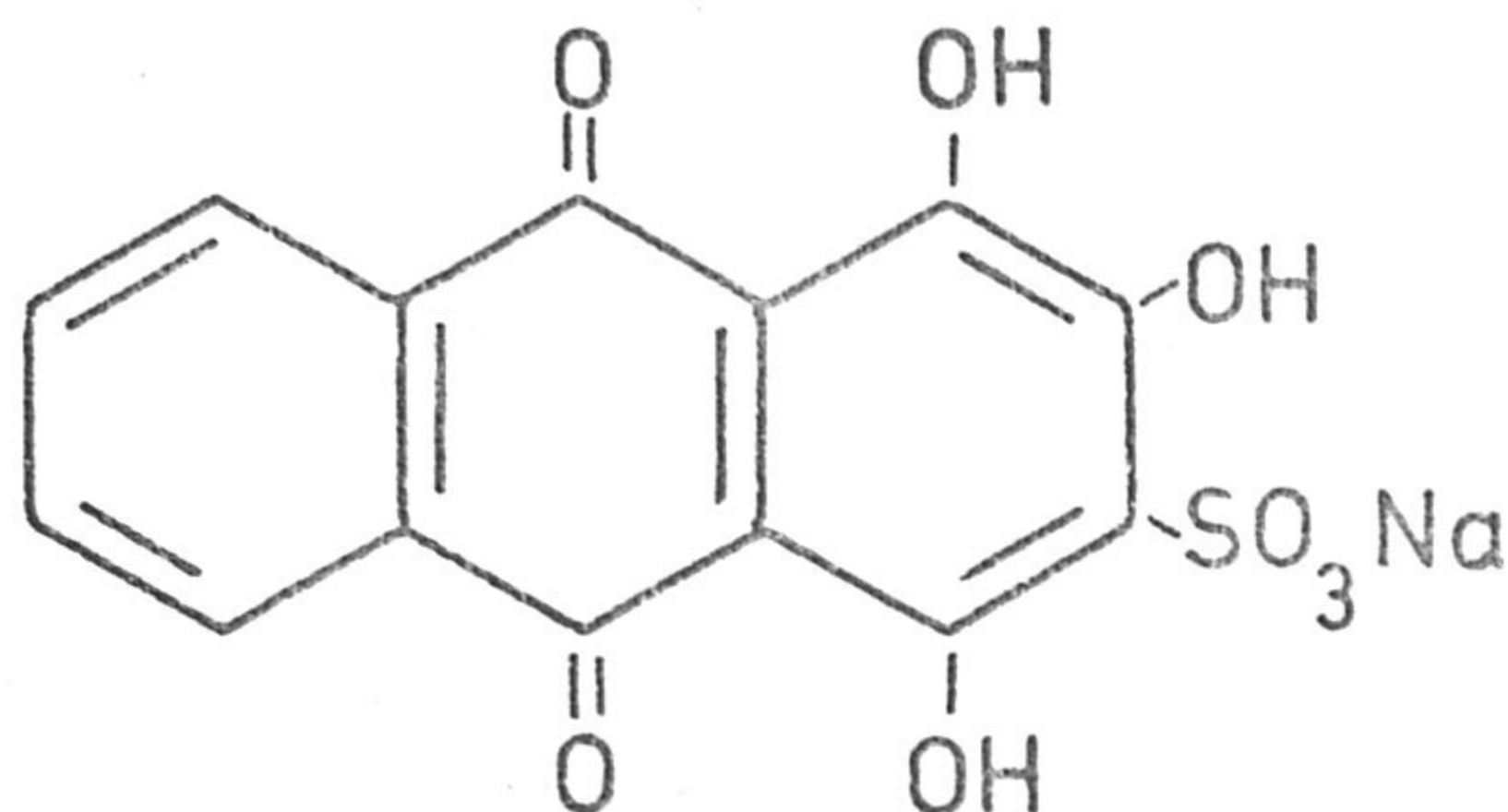
Desde el año 1915, en que Atack (1) propone la Alizarina (1,2-dihidroxiانتراquinona) y la Alizarina S (1,2-dihidroxiانتراquinona-3-sulfonato sódico) como reactivos para la identificación de Al(III), hasta el presente, han sido numerosísimos los trabajos aparecidos en la bibliografía universal, en los que se emplean hidroxiantraquinonas como reactivos analíticos para la identificación y determinación de iones inorgánicos.

Algunas hidroxiantraquinonas, como la Alizarina, Alizarina S y Quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona) han sido estudiadas en forma prácticamente exhaustiva, pero existen numerosas hidroxiantraquinonas y derivados de las mismas cuya aplicabilidad analítica está poco estudiada, o si lo está lo es en forma incompleta o deficiente. En el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, se han llevado a cabo una serie de trabajos de investigación encaminados a encontrar datos relativos sobre el comportamiento analítico de diversos derivados hidroxiantraquinónicos-fruto de los cuales han sido diversas publicaciones (2) a (16), Tesis de Licenciatura (17) y (18) y Tesis Doctorales (19) y (20), con las que se ha intentado aportar nuevos datos para un mejor conocimiento de este grupo de compuestos de tan indudable importancia en el campo de los reactivos orgánicos aplicables al Análisis Químico.

Liebhafsky y Winslow (24), tras estudiar en 1938 la Alizarina, Quinalizarina y Purpurina (1,2,4-trihidroxi-antraquinona) como reactivos colorimétricos de $Zr(IV)$ y $Hf(IV)$, afirman que "las hidroxiantraquinonas reaccionan con todos los cationes metálicos, si se ajusta adecuadamente la concentración de iones hidronio, por lo que pueden emplearse para la determinación colorimétrica de cualquier catión aislado". Comparan el valor de la Bitizona con el de las hidroxiantraquinonas, llegando a la conclusión de que si bien aquella es mucho más sensible, "las hidroxiantraquinonas son más fáciles de preparar y conservar y dan buenos resultados con menos gasto de tiempo y esfuerzo". Concluyen afirmando: "no se ha apreciado debidamente el valor de las hidroxiantraquinonas como reactivos colorimétricos, debido en parte a que los compuestos que forman son casi siempre muy poco solubles y en parte a que estos colorantes son en sí intensamente coloreados, por lo que sería prácticamente imposible una determinación cuantitativa por simple comparación visual de cantidades muy pequeñas de compuesto (laca) en presencia de un exceso de colorante. Trabajando en medio prácticamente alcohólico y operando con un espectrofotómetro disminuían esas dificultades". Nosotros podemos afirmar que si se utiliza como reactivo un derivado sulfónico de una hidroxiantraquinona se evita considerablemente la formación de compuestos poco solubles y por supuesto la necesidad de utilizar medios hidroalcohólicos o alcohólicos para mantener esos compuestos en solución.

Cuando se repasa en la bibliografía el campo de utilidad analítica de hidroxiantraquinonas, resalta - que el único derivado sulfónico que ha sido prácticamente y casi totalmente estudiado ha sido Alizarinsulfonato sódico (Alizarina S) del que hay mas de cien trabajos publicados. Poco ha sido utilizado el ácido Quinizarin-sulfónico (1,4-dihidroxiantraquinona-3-sulfónico) (20) y - salvo en algunas ocasiones el Antrarrufina-2,5-disulfónico (22).

Es digno de destacar que así como la Purpurina ha sido relativamente utilizada en Análisis, su derivado sulfónico o la sal sódica del mismo, no ha sido prácticamente estudiado. Tal hecho cabría atribuirlo a que, aun ofreciendo la ventaja de su apreciable solubilidad en agua no presentase acaso, bajo el punto de vista analítico, -- ventajas considerables. En contra de esta suposición, los resultados experimentales que hemos encontrado, tanto como reactivo colorimétrico como fluorimétrico, nos han demostrado que el colorante Rojo de Alizarina PS o Purpurin sulfonato sódico (1,2,4-trihidroxiantraquinona-3-sulfonato sódico)



resulta ser en su comportamiento algo diferente a la Purpurina y en muchas ocasiones mucho mas selectivo y sensible.

Por los datos que aparecen en bibliografía sobre la Púrpurina, se sabe que reacciona con Al(III), Zr(IV), Th(IV), Hf(IV), Ti(IV), Y(III), La(III), Ce(IV), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(IV), Se(III), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Be(II), Ga(III), In(III), UO₂(II), Mg(II) y boratos (en medio sulfúrico).

Además, nosotros hemos comprobado experimentalmente que, en determinados medios, reacciona con Bi(III), Sb(III), Sn(II), Se(IV), Pt(IV), Ru(III), Os(VIII), W(VI), Mo(VI), Fe(III), Fe(II), Cr(III), Hg(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II).

En la mayoría de los casos la Púrpurina tiene una tendencia más acusada a originar precipitados que el Púrpurinsulfonato sódico.

En medio amoniacal y alcalino fuerte de hidróxido sódico, la Púrpurina y el Púrpurinsulfonato sódico son semejantes en orden a reaccionabilidad, y en general ambos reactivos se comportan como poco selectivos en esos dos medios.

Sin embargo, en medio neutro, acético y clorhídrico, el Púrpurinsulfonato sódico es más selectivo que la Púrpurina. Así, hemos comprobado experimentalmente que en medio clorhídrico el Púrpurinsulfonato reacciona con 4 de los iones ensayados: V(V), Al(III), Fe(III) y Zr(IV) y la Púrpurina con 7: Sn(II), W(VI), Al(III), In(III), Y(III), Th(IV) y Zr(IV); en medio acético el Púrpurinsulfonato sódico reacciona con 7 (Cu(II), Al(III), V(V), Fe(III), Ga(III), Fe(II) y Zr(IV)) y la Púrpurina lo hace con 17

(Cu(II), Sn(II), W(VI), Se(IV), V(V), Mo(VI), Al(III), Os(VIII), Cr(III), Tl(III), Be(II), Ge(IV), In(III), Y(III), Th(IV), Zr(IV) y $UO_2(II)$) y en medio neutro el Púrpurinsulfonato sódico reacciona con 9 de los iones ensayados (Cu(II), V(V), Al(III), Be(II), Ga(III), In(III), Fe(II), Zr(IV) y $UO_2(II)$) y la Púrpurina lo hace con 17 (Pb(II), Cu(II), Sn(II), Se(IV), V(V), Mo(VI), Al(III), Os(VIII), Tl(III), Be(II), Ga(III), In(III), La(III), Y(III), Th(IV), Zr(IV) y $UO_2(II)$). En estos medios, las reacciones son coloraciones más diferentes y sensibles, si se utiliza como reactivo solución acuosa de Púrpurinsulfonato sódico en lugar de solución hidroalcohólica de Púrpurina.

La gran ventaja de su apreciable solubilidad en agua que permite, por tanto, el poder operar con soluciones más concentradas, y el hecho de que estas soluciones acuosas muestran más estabilidad que las soluciones hidroalcohólicas de la Púrpurina, trae consigo un incremento apreciable de la sensibilidad del reactivo que, manteniendo su capacidad formadora de complejos e lacas, que recuerda la de la trihidroxiantraquinona de que procede, permite una utilización ventajosa del mismo en el análisis de trazas de diversos iones metálicos.

Se ha realizado un estudio previo del reactivo en sí, en vista a determinar sus propiedades como indicador. Ello ha traído como consecuencia la determinación espectrofotométrica del pK_2 y pK_3 del mismo y su aplicación a valoraciones ácido-base.

Se ha estudiado espectrofotométricamente las características de la laca originada con Zr(IV) y su aplicabilidad a la determinación espectrofotométrica de Zr(IV).

Posteriormente hemos estudiado los complejos con Ni(II) y Co(II) estableciendo métodos de determinación espectrofotométrica de los mismos. También hemos llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la reacción que origina el Purpurinsulfonato sódico con Al(III), determinando la estequiometría del compuesto originado.

En lo que respecta a la aplicabilidad como reactivo fluorimétrico conviene consignar que se conocen algunos datos relativos a la utilización de la Purpurina con tal fin. Koronnan y Starostin (23), la proponen en 1961 para identificar Se(III) en presencia de Th(IV) demostrando posteriormente en 1969 Nazarenko y Antonovich (24) que el complejo fluorescente que se origina tiene estequiometría 1:1.

La Purpurina forma complejo fluorescente con Sn(IV) (25) a pH igual a 4.

Por estudios realizados por nosotros, sabemos que con Ge(IV) origina un complejo que muestra fluorescencia roja en medio neutro, amoniacal y alcalino fuerte de hidróxido sódico, y que dicha fluorescencia desaparece en medio ácido, incluso acético.

La utilización del Purpurinsulfonato sódico como reactivo formador de complejos fluorescentes presenta la

ventaja frente a la Purpurina, de que al contrario de lo que ocurre con las disoluciones hidroalcohólicas de la misma, no es en sí fluorescente, hecho que es de gran importancia en orden a la utilización de compuestos orgánicos como reactivos espectrofluorimétricos para la determinación de trazas.

La presencia del grupo sulfónico en la molécula no solo da solubilidad al reactivo, sino además a los complejos formados en relación a los que forma la Purpurina, a semejanza de lo que ocurre con otros muchos compuestos.

El Rojo de Alisarina PS como reactivo fluorimétrico es específico para el Al(III) en medio clorhídrico, selectivo para Al(III), Ga(III) y Th(IV) en medio acético, Al(III), Ga(III), Y(III) y Zn(II) en medio neutro, y para Se(IV), Os(VIII) y Mg(II) en medio alcalino fuerte de hidróxido sódico, y es en medio amoniacal donde presenta menos selectividad pues origina reacciones fluorescentes con Al(III), Be(II), Ga(III), Y(III), Th(IV), Zn(II), Ba(II) y Mg(II).

Cabe también indicar que, a semejanza de lo que ocurre con otros reactivos hidroxiantraquinónicos utilizados en Fluorimetría, el compuesto en estudio origina compuestos fluorescentes con Al(III), Ga(III), Be(II) y Th(IV), siendo destacable -por ser mucho menos frecuente- el que forma quelatos fluorescentes con Zn(II), Ba(II) y Mg(II), y sobre todo con Y(III), Se(IV) y Os(VIII).

Las posibilidades que ofrece por tanto el reactivo en orden a su utilización, tanto cualitativa como cuantitativa, en espectrofluorimetría son realmente apreciables y creemos que en ello radica su principal valor.

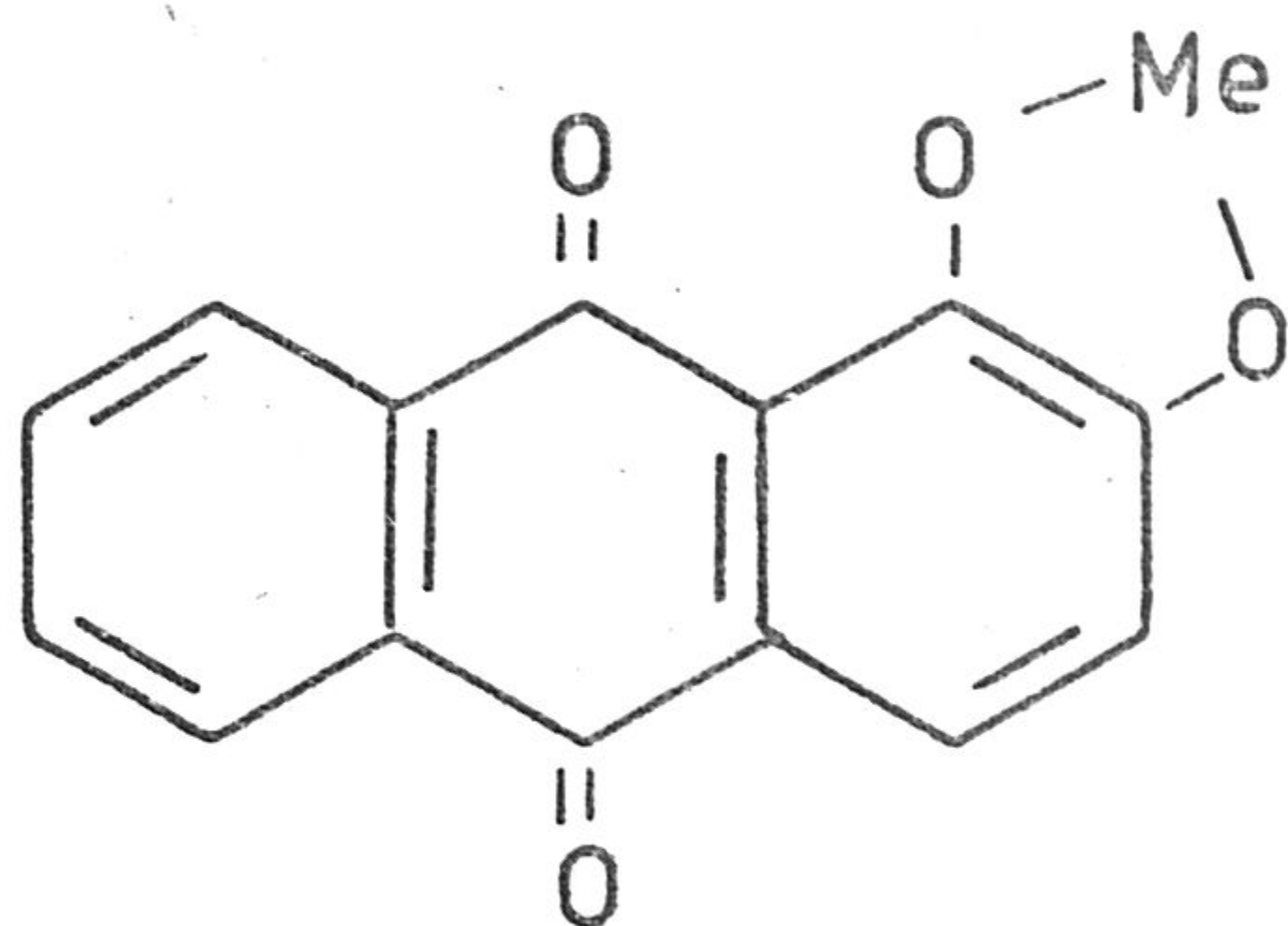
Se ha llevado a cabo un estudio espectrofluorimétrico de la reacción con Al(III), determinando la estequiometría del compuesto originado.

El método espectrofluorimétrico de determinación de Al(III) mediante Purpurinsulfonato sódico, que presenta un límite de detección de $0,02 \mu\text{gr/ml}$, es por tanto menos sensible que los métodos que utilizan Morina, Salicileno-*o*-aminofenol o *N*-salicileno-2-amino-3-hidroxi-fluoreno, por ejemplo, pero presenta en cambio, la ventaja de su amplio intervalo de aplicación ($0,02 \mu\text{gr/ml}$ a $0,1 \mu\text{gr/ml}$) y su gran selectividad.

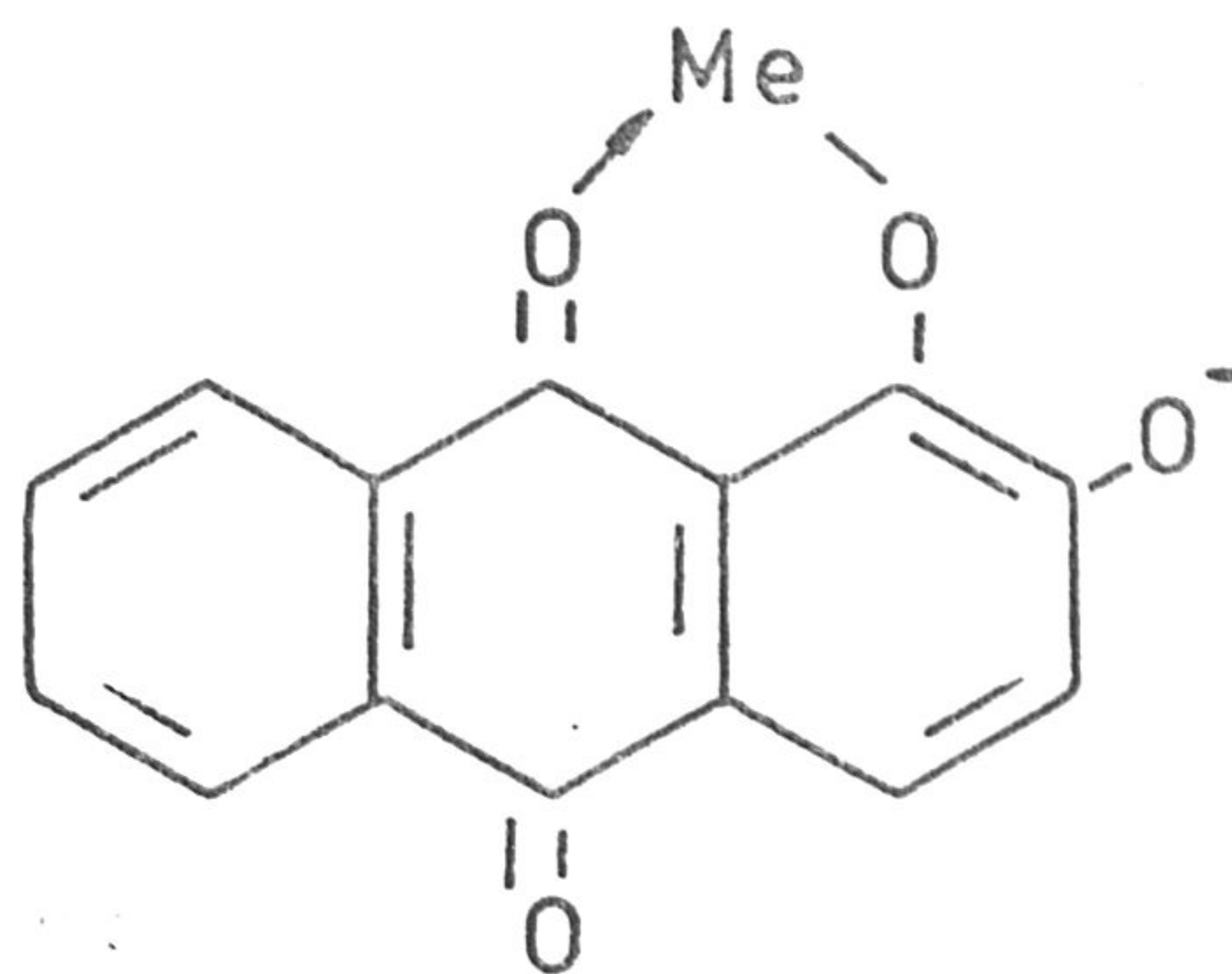
La facilidad con que reaccionan las hidroxiantraquinonas con algunos aniones y con numerosos cationes metálicos se debe, indudablemente, a la capacidad que poseen para formar compuestos complejos cuya estequiometría no está definitivamente establecida hasta el momento.

Diversos autores han afirmado que la unión reactivo-ión metálico es debida a "fuerzas de valencia principales" interviniendo por tanto los OH en posición contigua (estructura tipo Lieberman), mientras que otros consideran que se forman verdaderos complejos internos,

interviniendo una "valencia principal" (enlace iónico) y otra "secundaria" (enlace covalente dativo)- estructura-tipo Werner- con intervención por tanto del O quinónico y del OH adyacente.

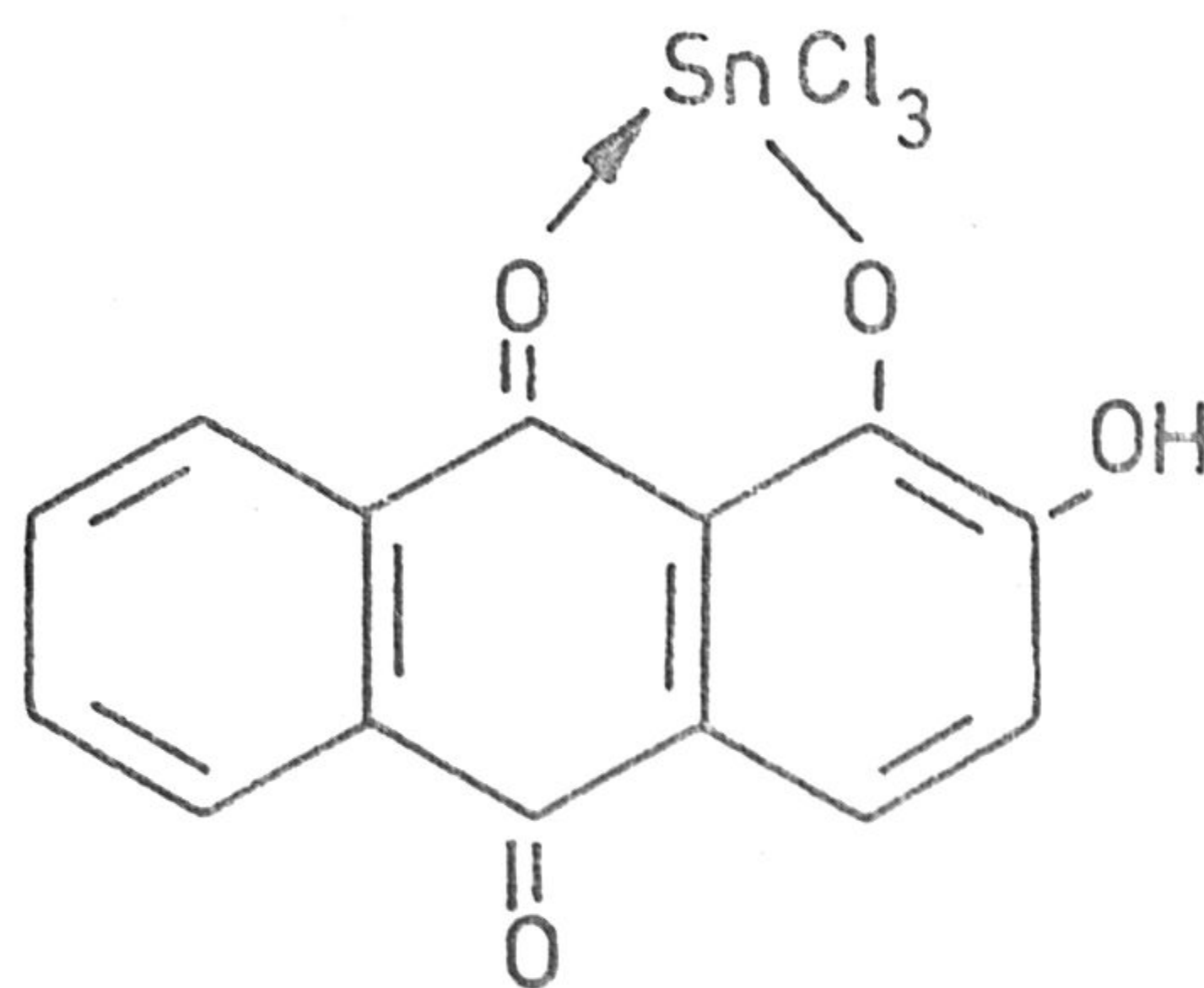


Tipo Lieberman

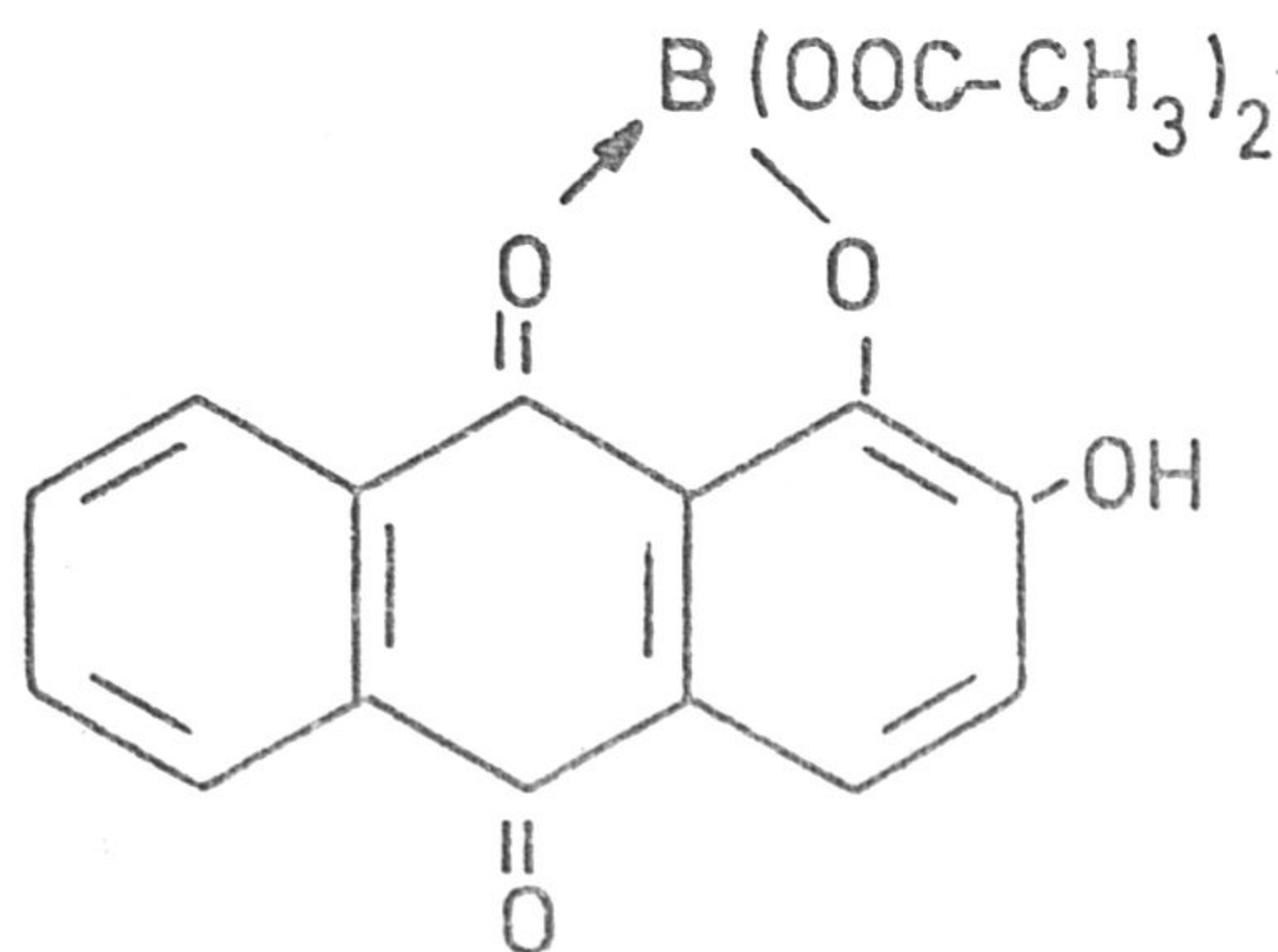


Tipo Werner

Se ha demostrado la existencia de ambos tipos de compuestos para la Alizarina y para la Alizarina S. Ya Pfeiffer (26) en 1913 asigna al compuesto originado con Alizarina y Cl_4Sn la composición:

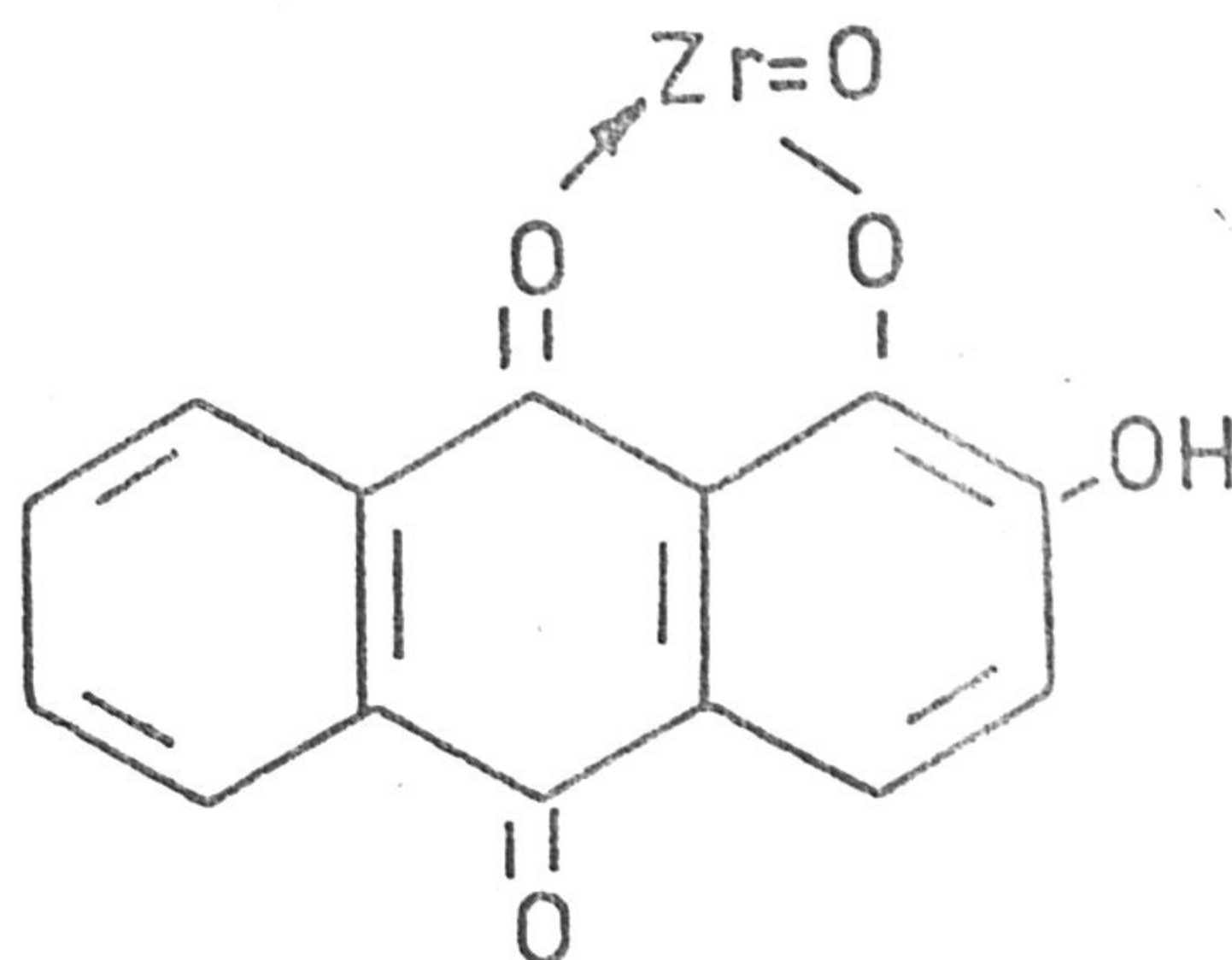


y Dimroth y Faust (27) en 1921 la siguiente



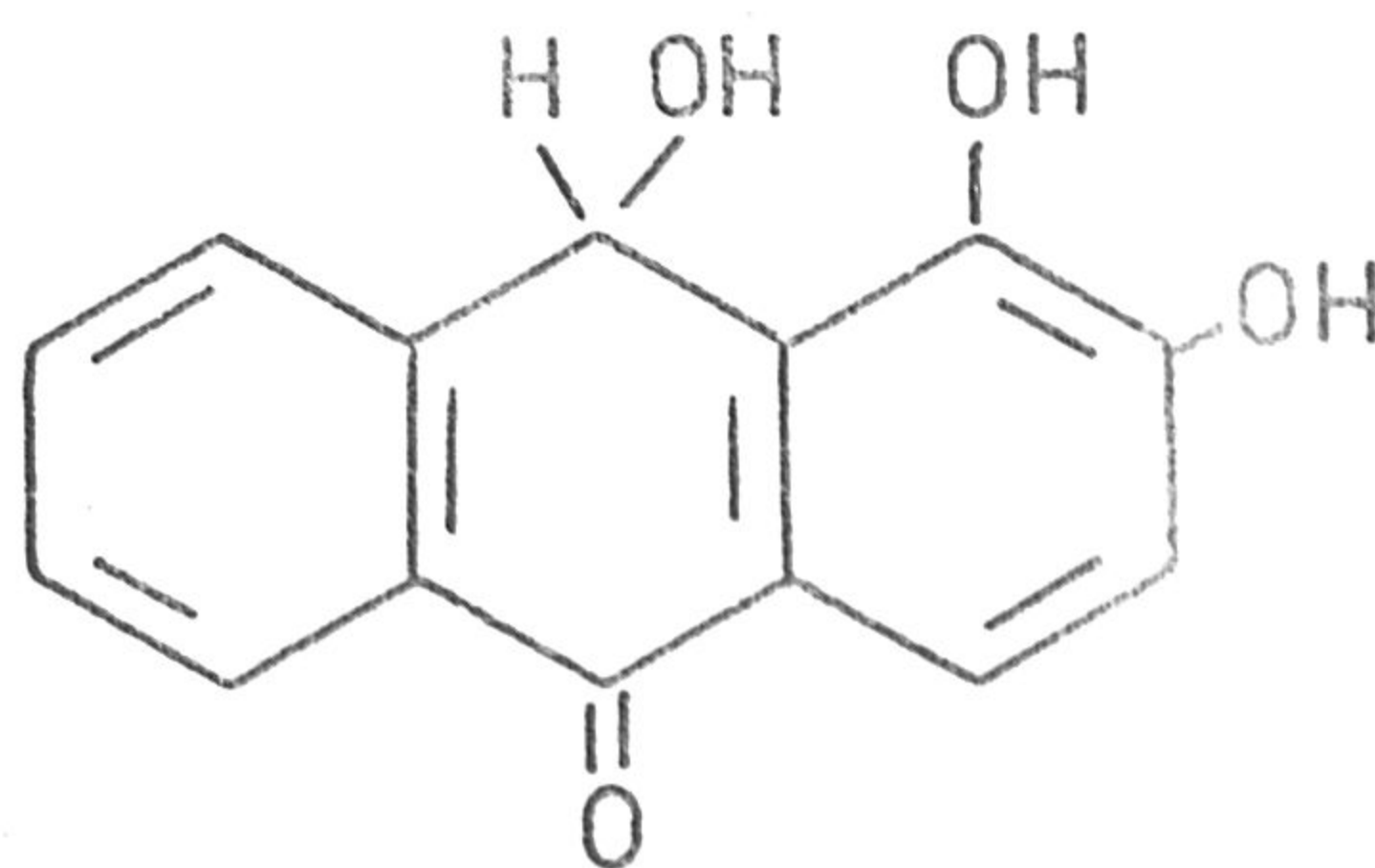
para la Alizarina y el ester boroacético.

Charonnat (28), en 1934, que estudió la acción de la Alizarina sobre el Zr(IV), supone que el compuesto que se forma posee la estructura



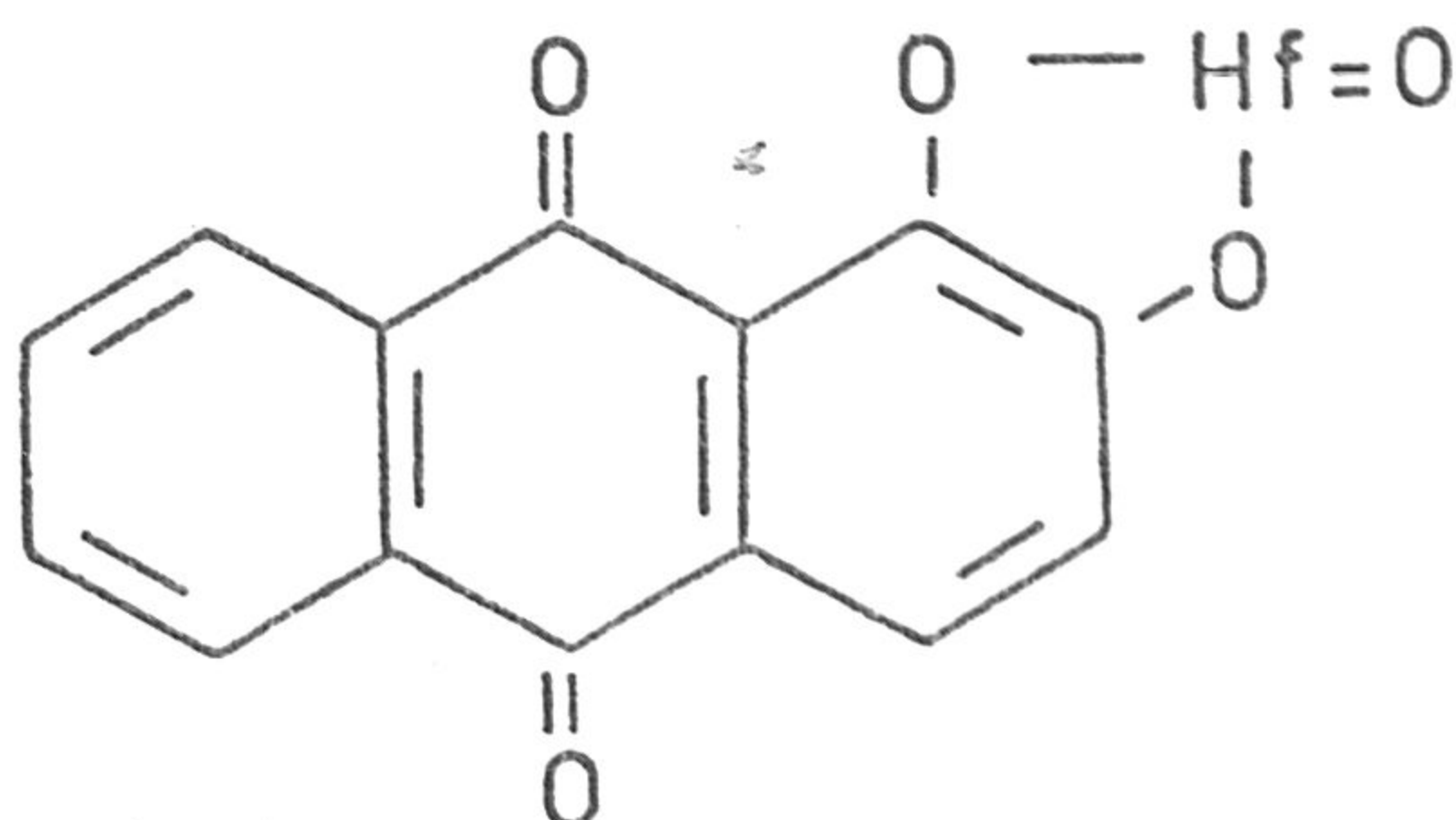
con intervención, por tanto del O quinónico y del OH adyacente.

El defensor mas destacado de que en la formación de estos complejos interviene obligatoriamente el oxígeno quinónico es Feigl (29) cuando demuestra que la desoxializarina

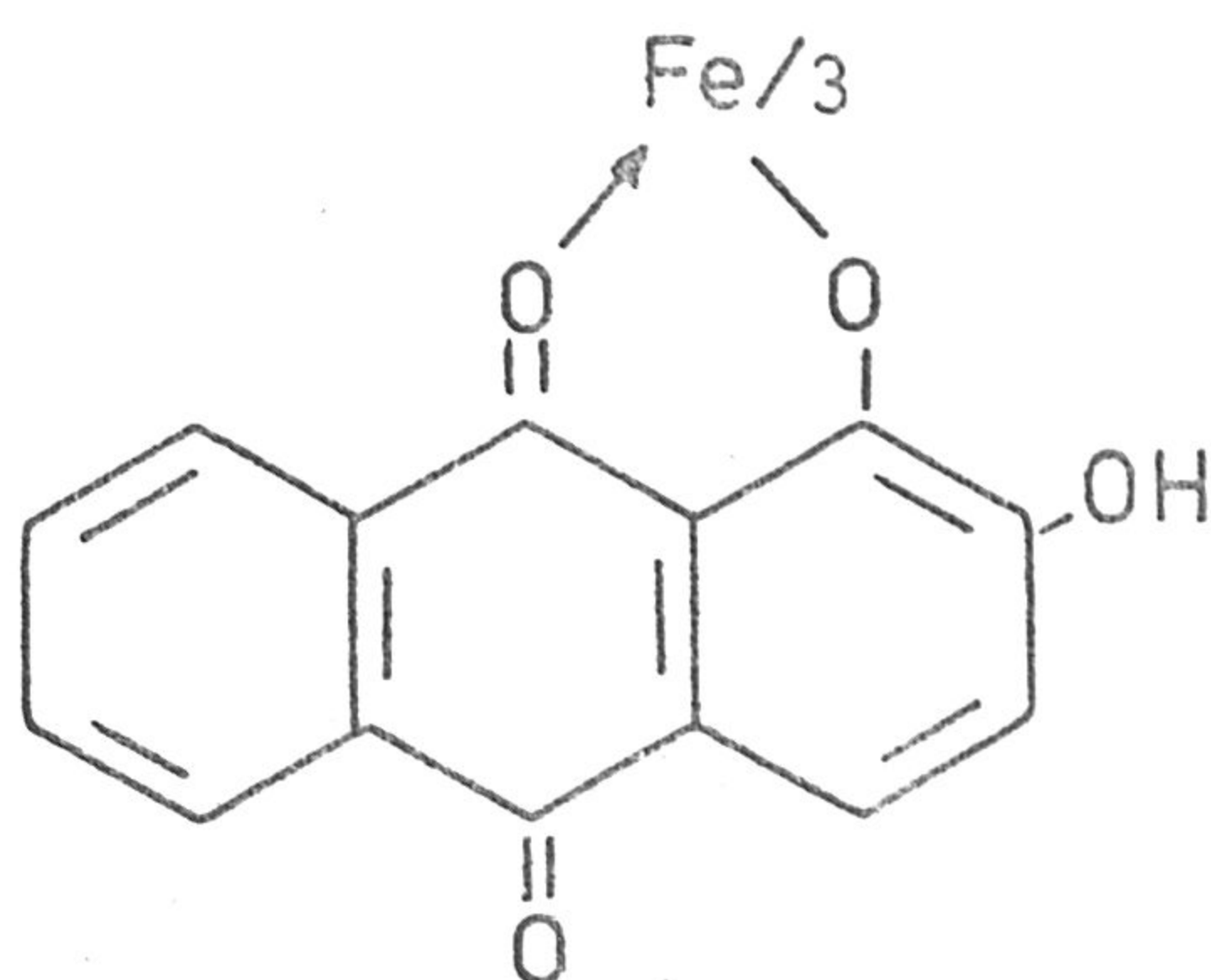


a diferencia de lo que ocurre con la Alizarina no forma compuestos coloreados con el Al(III).

Sin embargo, Flagg, Liebhafsky y Winslow -- (30) demuestran en 1.949 que el Hf(IV) o el Zr(IV) forman, en medio amoniacal, compuestos de estequiometria 1:1 de estructura



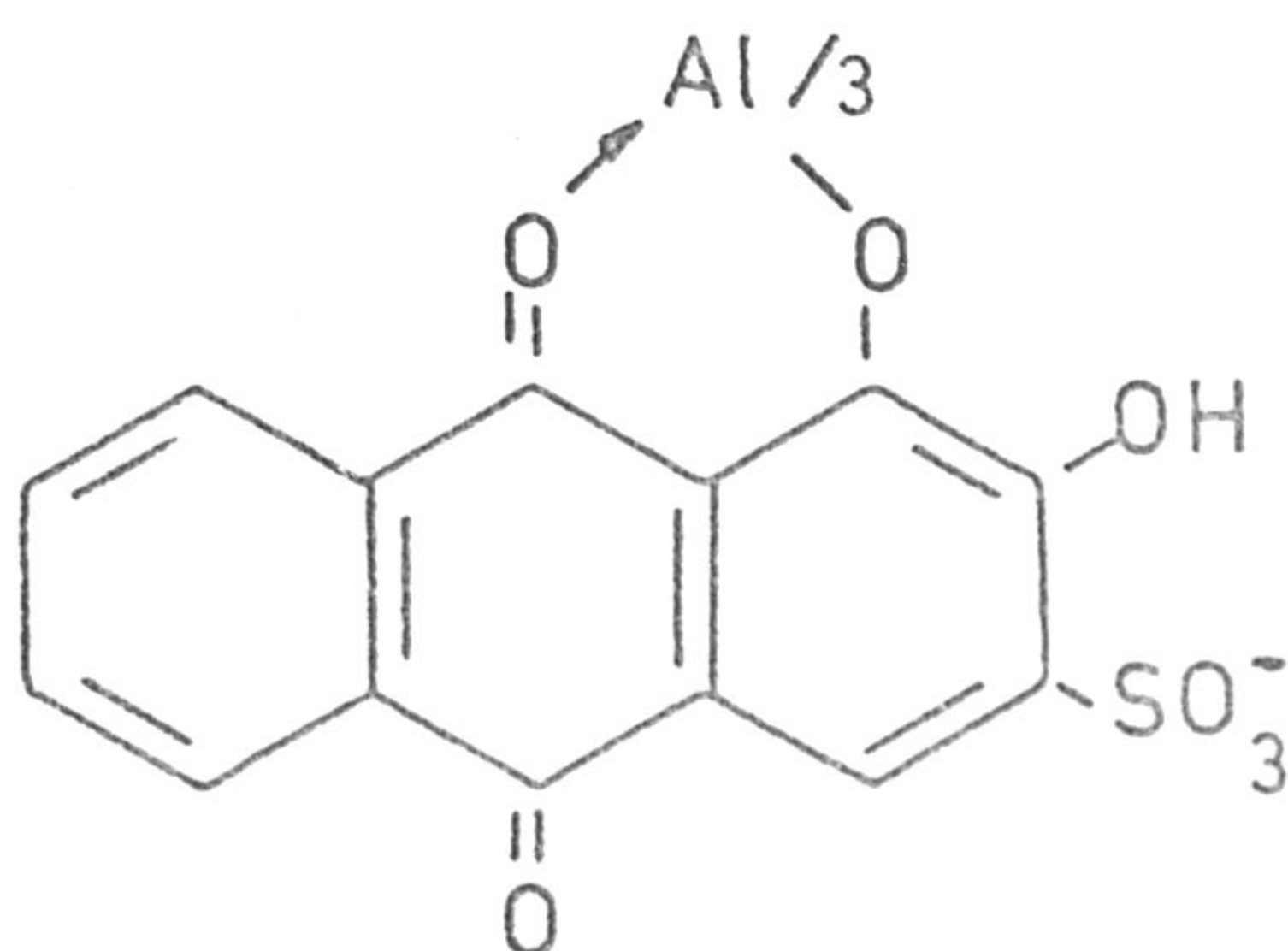
aunque aceptan, sin embargo, que con otros iones -como por ejemplo Fe(III) o Al(III)- la estructura es del tipo



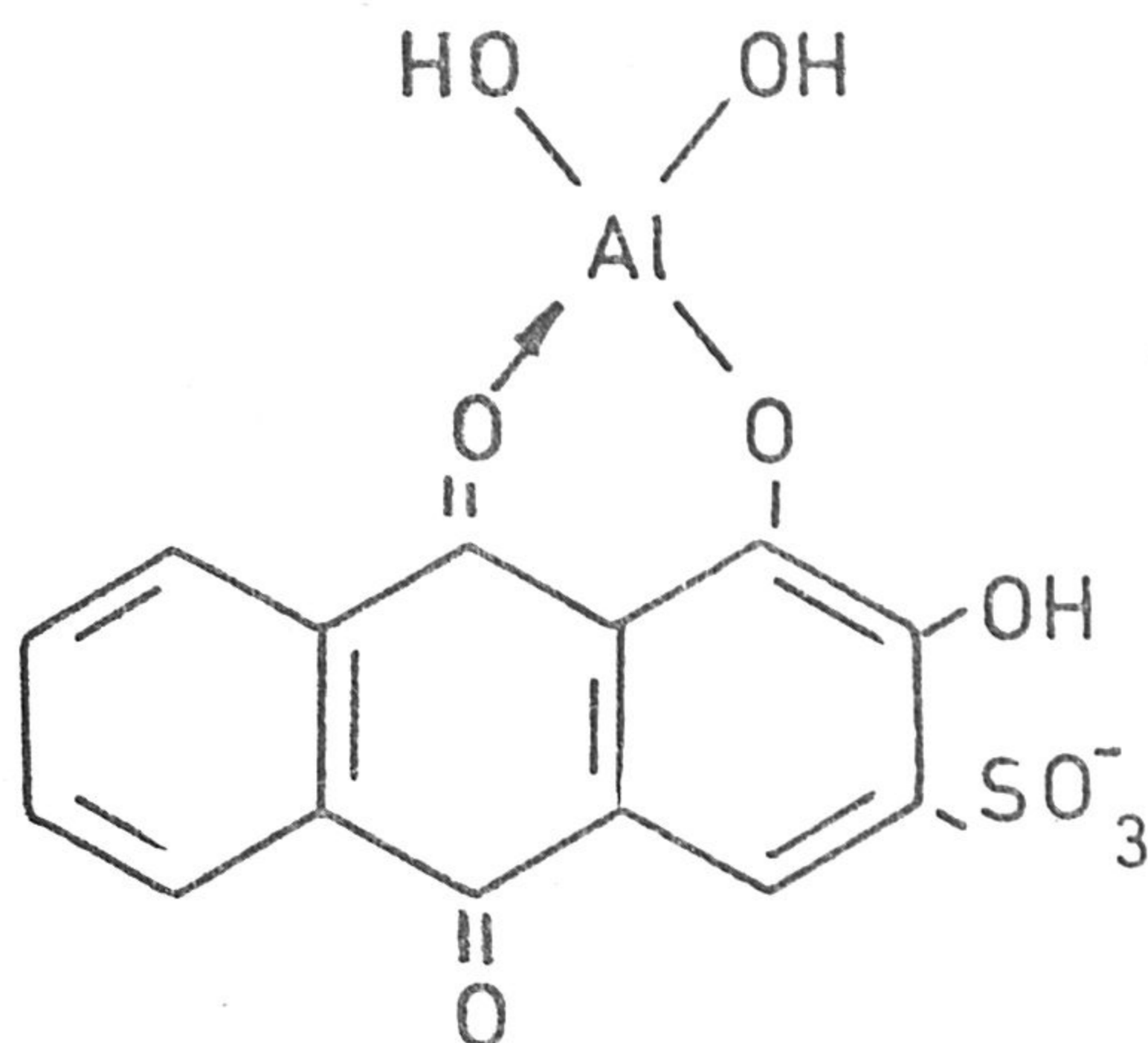
La existencia de ambos tipos de complejos la aceptan Mors y Zaltzman (31) en 1954 en su trabajo sobre reconocimiento de hidroxiantraquinonas mediante sales de Zr(IV).

La doble posibilidad para complejos con hidroxiantraquinonas con dos grupos OH en posición orto -como en el caso de la Alizarina- se repite también para el Alizarinsulfonato sódico.

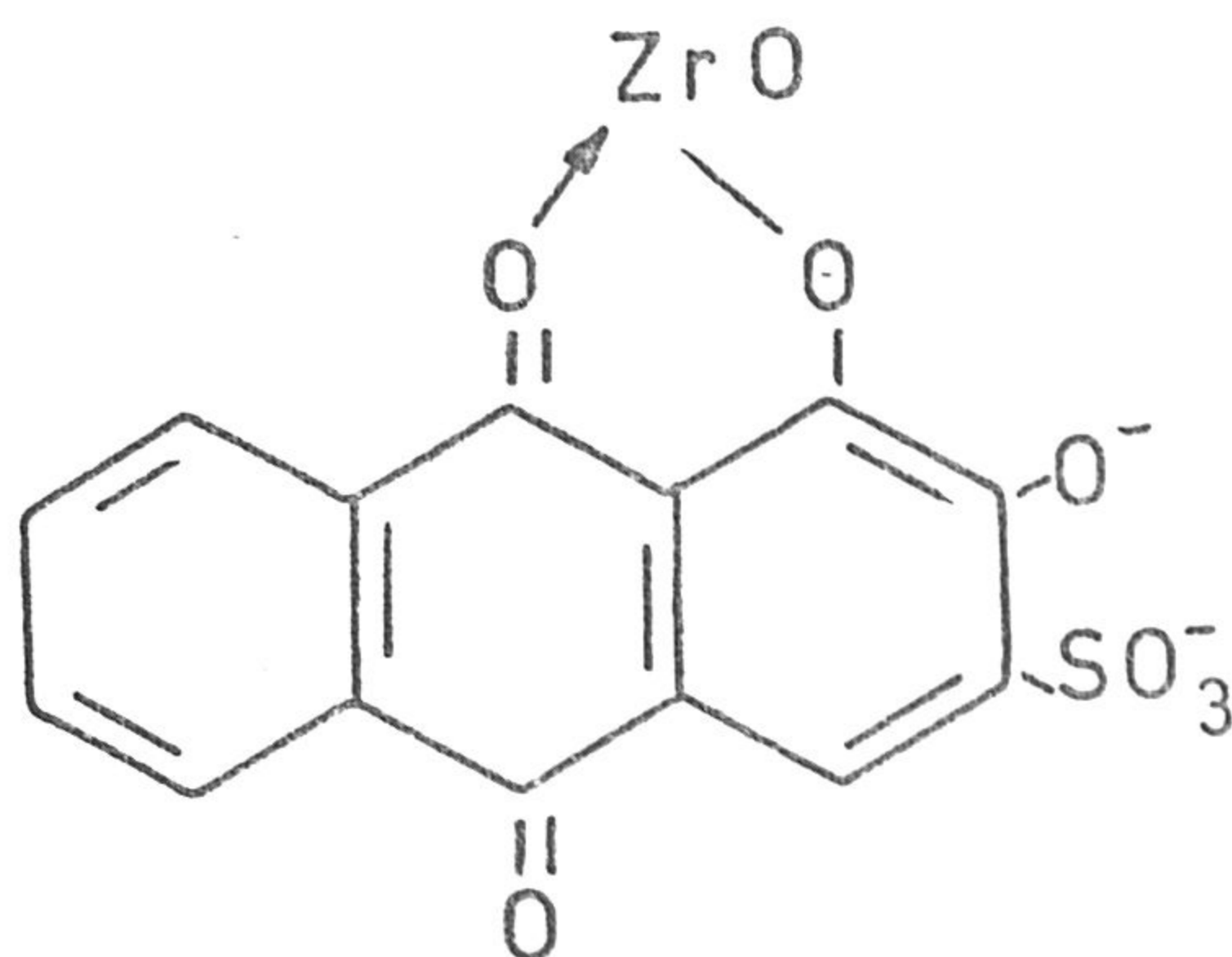
Ya Atack (4) propone para el complejo con Al(III) la estructura



Babko (32) demuestra que la Alizarina S forma con Al(III) complejos de estequiometría 3:1, 2:1, y 1:1, dependiendo del pH del medio y para el complejo 1:1 Parker y Goddard (33) proponen la fórmula



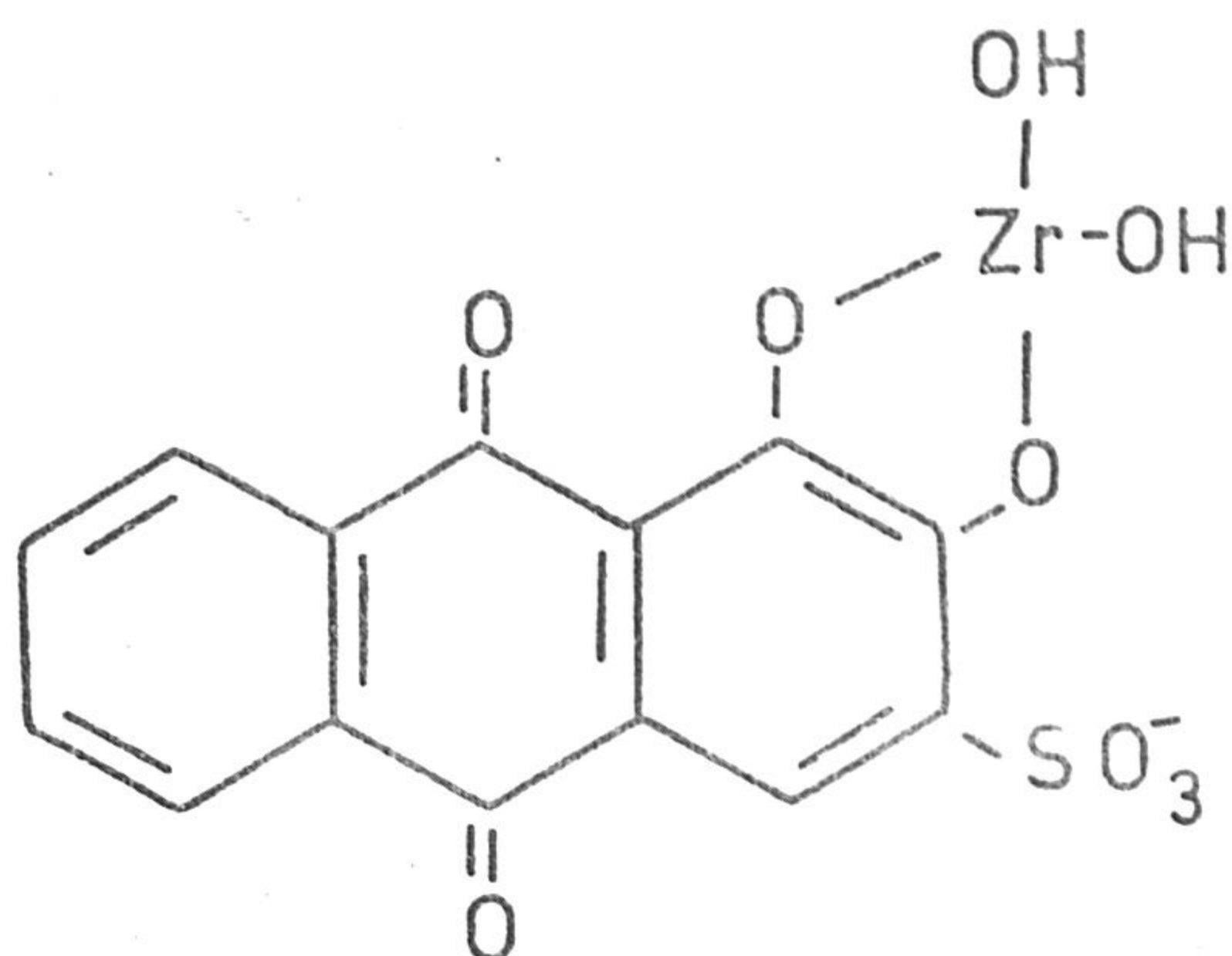
En 1956, Larsen y Hirozawa (34) postulan para el complejo que forman la Alizarina S y el Zr(IV) la estructura



análoga como puede apreciarse a la aceptada por Charonnat para el complejo Alizarina-Zr(IV).

Estructura semejante le asignan Parissakis y Kotoyannakos (35) en 1963, pero frente a estas opiniones Zittel y Florence (36) demuestran en 1967 -utilizando técnicas voltámétricas y espectrofotométricas- que la

formación del quelato tiene lugar por intervención exclusiva de los OH fenólicos, por lo que la fórmula del complejo sería



En forma semejante, Sanyan y Mushran (37), en su estudio sobre la composición, estabilidad y estructura del complejo Alizarina S-V(V), llegan a la conclusión de que en la formación del quelato no interviene el O quinóideo y el grupo ~~fenólico~~ sino los dos OH fenólicos.

Por otra parte, la estequiometría de los compuestos originados, -como se deduce de numerosísimos datos bibliográficos-, puede ser distinta para iones de la misma valencia y varía para un mismo catión con el pH del medio, debido a las diferentes formas que adquieren las hidroxiantraquinonas según el pH en que actúan.

Además, es muy probable, que los productos -formados sean en sí lacas, entendiendo como tales productos resultantes de la adsorción por parte del hidróxido metálico del complejo quelato que forma el reactivo con el ión metálico y ello puede dar lugar a que se originen compuestos de estequiometría no definida, conteniendo

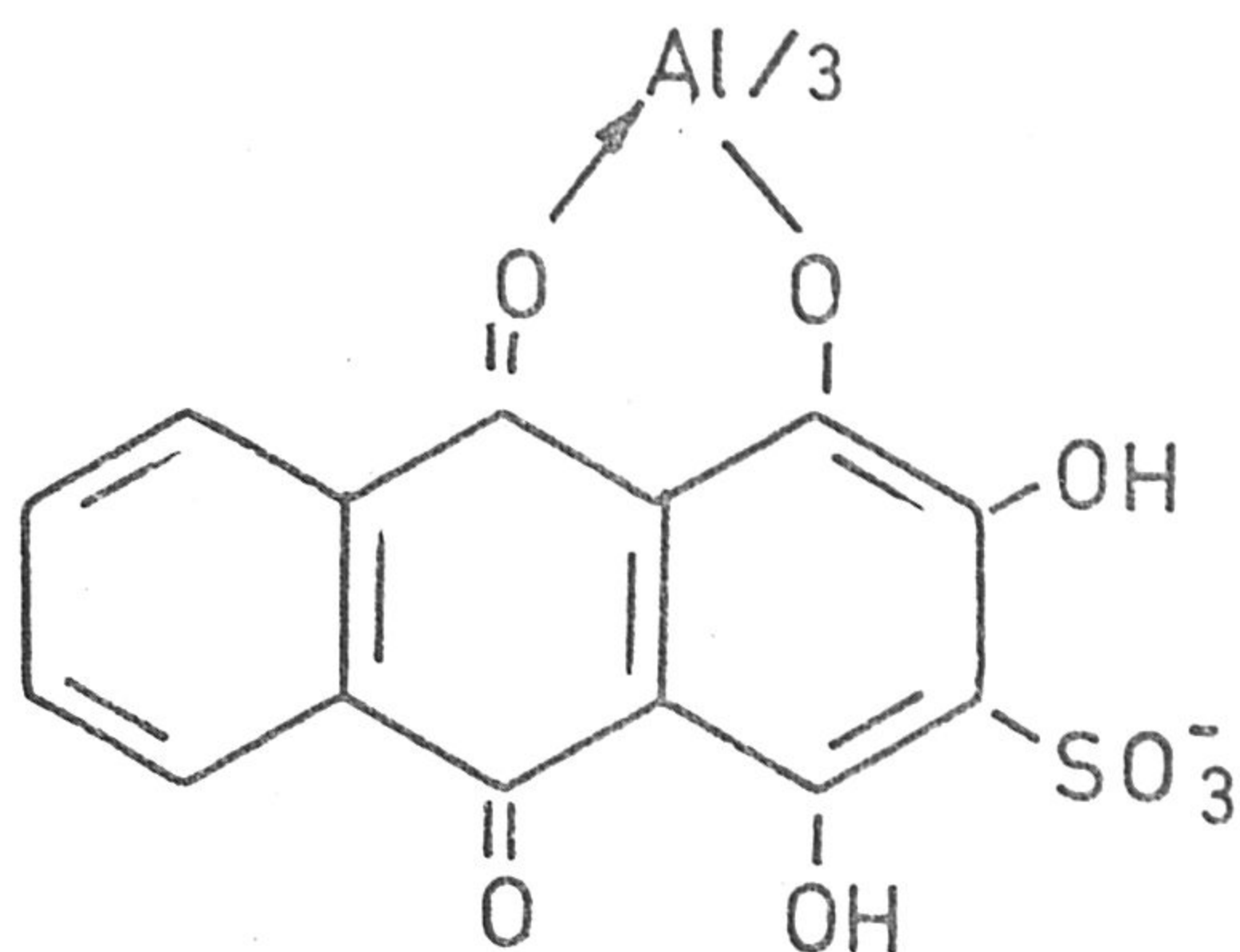
de por tanto menor cantidad del compuesto orgánico del que corresponde a la estequiometría real del complejo interno. Si se entiende por lacas la simple adsorción del colorante por el hidróxido metálico, se originarían también compuestos de estequiometría no definida que, generalmente, contendrían una mayor proporción del componente orgánico que el que corresponde a la estequiometría real del complejo.

Así, según Mors y Saltzman (31), los productos de reacción entre polihidroxiantraquinonas y sales de $Zr(IV)$, en medio ácido, solo son compuestos de estequiometría cuando se forman en soluciones extremadamente diluidas. En soluciones concentradas se forman, en cambio, productos de hidrólisis del $Zr(IV)$ o productos de adsorción (lacas) del colorante sobre el hidróxido de circonio.

En general, la formación de lacas tiene lugar dentro del intervalo de pH de existencia del correspondiente hidróxido metálico u oxihidrato.

Por otra parte, se conocen complejos polinucleares de polihidroxiantraquinonas con $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Pb(II)$, $Sn(II)$, $UO_2(II)$, $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Be(II)$ y $Cd(II)$, que muestran diferentes estequiometrías como consecuencia del incremento en el número de coordinación con la polimerización.

Dada la estequiometria obtenida para el compuesto que origina el Purpurinsulfonato sódico con Al(III) - 3 Reactivo: 1 Al(III) - creemos que la estructura del compuesto formado seria del tipo de complejo interno



con intervención por tanto del O quinonico y del grupo OH adyacente.

=====

APORTACIONES BIBLIOGRÁFICAS.

Son muy escasos los datos existentes en la Bibliografía Universal respecto al empleo del Rojo de Alizarina-RS (1,2,4-trihidroxi-1,4-naftoquinona-3-sulfonato sódico) como reactivo analítico.

Egrive (38) lo propone en 1929 como reactivo para la identificación de Al(III) tras demostrar que, en medio acético, origina una coloración roja que iluminada con luz ultravioleta muestra fluorescencia amarilla. La sensibilidad de la reacción fluorescente es muy notable, pues su límite de identificación es de 0.5μ y su concentración límite de $1:10^7$. Para la reacción coloreada la concentración límite es $1:10^5$. La reacción viene notablemente afectada por la presencia de Fe(III).

Esta reacción es recomendada por van Nieuwenburg (39) para el reconocimiento de Al(III) en el "Second Report of the Reagents of the International Union of Chemistry", aunque indica que "la coloración roja no es selectiva ya que la dan otros cationes" pero no cita cuales son estos.

La reacción fluorescente, es, en cambio, más selectiva pues solo la originan los iones Zr(IV), Th(IV), Be(II), Co(II), y Ce(III). No interfiere Ti(IV) y la reacción viene impedida por la presencia de Bi(III), Au(III) y

Fe(III). No es conocido el mecanismo por el cual la reacción tiene lugar.

Charlot (40) recomienda además el ácido libre como reactivo de Al(III).

Willard y Horton (41), incluyen el ácido purpurín sulfónico entre los numerosos compuestos que proponen como indicadores útiles en la valoración de fluoruros mediante solución de nitrato de torio. Usan la laca con Zr(IV), tamponando a pH 3.3 y en ausencia de alcohol.

Sakimoto (42), propone en 1956 un método para la determinación espectrofotométrica de fluoruros basado en la decoloración que estos ejercen sobre la laca - Zr(IV)-Purpurín sulfonato sódico que previamente preparan adición de reactivo al 0.01% en clorhídrico a una solución de circonio al 0.01%.

PART EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS.A) Lámpara Uvaton-70:

provista de dos longitudes de onda: 254 nm y 460 nm.

B) pH-metros.

Radiometer, pHM4

Beckman, RESEARCH Mod. 1.019

C) Espectrofotómetros.

Beckman Mod. DU, provisto de fotomultiplicador.

Beckman Mod. DB-GT, provisto de registrador

D) Espectrofotofluorimétrico

AMINCO-DOWMAN, equipado con:

Lámpara de Xenón, como fuente de luz excitante

Fototubo IP21.

Fotomultiplicador Microfotometro, como unidad de medida.

Registrador X-Y Aminco.

Termostato HAAKE.

REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL

PURPURIN SULFONATO SODICO

REACCIONES COLONIALES.

REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DEL PURPURIN SULFONATO SODICO.

SOLUCIONES EMPLEADAS.-

Solución de Purpurin sulfonato sódico.-

Se preparó disolviendo en agua desionizada Purpurin sulfonato sódico, Michrome, en la concentración de 0,5 gr/litro.

Soluciones de cationes.-

Se prepararon por disolución en agua desionizada de las sales que se indican en la Tabla N^o. 1 en concentración de 1gr/l. en catión. Las diferentes disoluciones empleadas al estudiar la sensibilidad, fueron preparadas por dilución adecuada de las anteriores.

Otras disoluciones empleadas.-

Acido Clorhídrico 2N, Acido Acético 2N, Hidróxido Sódico 2N e Hidróxido Amónico 2N, todos de calidad Merck R.A.

| CATION | SAL INFILTRADA | CATION | SAL INFILTRADA |
|---------|--|----------|---|
| Ag(I) | NO ₃ Ag | Am(III) | Cl ₃ Am |
| Pb(II) | (NO ₃) ₂ Pb | Ce(IV) | 5CeO ₃ Mo ₂ ·5H ₂ O |
| Hg(I) | (NO ₃) ₂ Hg ₂ ·H ₂ O | Ba(III) | Cl ₃ Ba |
| Tl(I) | NO ₃ Tl | Cu(VIII) | CeO ₄ |
| Hg(II) | (NO ₃) ₂ Hg | W(VI) | WO ₄ Mo ₂ ·5H ₂ O |
| Bi(III) | (NO ₃) ₃ Bi | V(V) | VO ₃ Mo ₄ |
| Cu(II) | SO ₄ Cu·5H ₂ O | Mo(VI) | Mo ₇ O ₂₄ (Mo ₄) ₆ ·4H ₂ O |
| Ce(II) | SO ₄ Ce | Al(III) | (SO ₄) ₃ Al ₂ ·16H ₂ O |
| Pd(II) | Cl ₂ Pd | Po(III) | (NO ₃) ₃ Po·9H ₂ O |
| As(III) | AsO ₂ As ₂ O ₅ | Cr(III) | [CrCl ₂ (H ₂ O) ₄] ₄ ·Cl ₂ ·2H ₂ O |
| As(V) | AsO ₄ As ₂ O ₅ ·7H ₂ O | Be(II) | SO ₄ Be·4H ₂ O |
| Sb(III) | Cl ₃ Sb | Ce(IV) | (SO ₄) ₂ Ce·4H ₂ O |
| Sn(II) | Cl ₂ Sn·2H ₂ O | Ce(III) | Ce ₂ O ₃ |
| Pt(IV) | PtCl ₆ H ₂ O ₂ 10H ₂ O | | |

T A B L A N^o 1 (continuación)

| CATION | SAL EMPLEADA | CATION | SAL EMPLEADA |
|----------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|
| In(III) | $(SO_4)_3In_2$ | Zn(II) | $SO_4Zn \cdot 7H_2O$ |
| Po(II) | $(SO_4)_2Po(NH_4)_2 \cdot 7H_2O$ | Ca(II) | $(NO_3)_2Ca \cdot 4H_2O$ |
| Tl(III) | $(NO_3)_3Tl$ | Br(II) | $(NO_3)_2Br$ |
| La(III) | $(NO_3)_3La$ | Na(II) | $(NO_3)_2Na$ |
| Y(III) | $(NO_3)_3Y \cdot 6H_2O$ | Mg(II) | $(NO_3)_2Mg \cdot 6H_2O$ |
| Th(IV) | $(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$ | K(I) | NO_3K |
| Zr(IV) | $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | Na(I) | NO_3Na |
| UC ₂ (II) | $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$ | Li(I) | ClLi |
| Mn(II) | $SO_4Mn \cdot H_2O$ | NH ₄ (I) | NO_3NH_4 |
| Co(II) | $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$ | Ba(I) | ClBa |
| Ni(II) | $(NO_3)_2Ni \cdot 6H_2O$ | Ce(I) | ClCe |

TECNICA EMPLEADA EN LOS ENSAYOS REALIZADOS.

Los ensayos se han realizado empleando tubos de 1,5 cm. de diámetro y 15 cm. de longitud, de manera que el volumen total empleado es siempre de 2 c.c. aproximadamente.

El orden seguido fue: solución acuosa de estión -500 y iniciales-, 3 gotas de disolución acuosa de reactivo de concentración 0,5 gr/l., -14 gotas de disolución de reactivo equivalen a 1 c.c.-, 3 gotas (ó mas si fuera necesario) de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 2N, ClH 2N, NH_4OH 2N ó NaOH 2N, para que el medio fuera acético, clorhídrico, amoniacal o alcalino, y agua desionizada para que el volumen final fuera de 2 c.c.

El ensayo se realizó siempre comparando con una disolución que contenía reactivo y ácido o base en la misma cantidad que el problema, todo en un volumen total de 2 c.c.

Después de unos minutos se compararon todos los ensayos con el blanco correspondiente, anotándose como límite de dilución provisional el correspondiente a la solución más diluida que producía una diferencia perceptible con el blanco. Se confirmó, finalmente, el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces. Sólo en el caso en que todos los ensayos de esta segunda serie hubieran sido positivos, se tomó el límite de dilución como definitivo.

Los resultados obtenidos se ordenan, para mayor claridad de exposición en las siguientes Tablas N^o. 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

En la tabla N^o. 2, se ordenan, de acuerdo con la clasificación en 5 grupos, los cationes ensayados y se indica el resultado del ensayo realizado mediante Purpurín-Sulfonato Sódico, en los diferentes medios.

En las Tablas N^o. 3, 4, 5, 6 y 7 se indican los cationes ensayados, las características de la reacción y la sensibilidad de las mismas, expresada en concentración límite.

Los ensayos que denominamos "en medio neutro", se realizaron con disoluciones de los cationes en estudio sin agregarles ácido ni base alguna.

TABLA No. 2

REACTIVOS SULFONATO SODICO

| Cationes ensayados | Cationes que dan Reacción | | | | |
|---|--|---|--|--|--|
| | "Medio Neutro" | "Medio Clorhídrico" | "Medio Acético" | "Medio Alcalino" | "Medio Amoniacal" |
| 1º. GRUPO Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II), Bi(III) | - | - | - | Pb(II) | Pb(II), Bi(III) |
| 2º. GRUPO Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II) Pd(II), As(III), As(V), Sb(III) Sn(II), Sn(IV), Sn(III), Ru(III) Os(VIII), W(VI), V(V), Mo(VI), Pt(IV) | Cu(II) - - V(V) | - - - V(V) | Cu(II) - - V(V) | Bi(III) As(III) As(III), Se(IV) Os(VIII) | Bi(III), Cd(II) As(III) As(III), Se(IV) Os(VIII) |
| 3º. GRUPO Al(III), Fe(III), Cr(III), Th(III) Be(II), Co(IV), Ga(III), In(III) Fe(II), La(III), Y(III), Th(IV) Zr(IV), UO ₂ (II), Mn(II), Ni(II) Co(II), Zn(II) | Al(III) Be(II), Ga(III), In(III) Fe(II) Zr(IV), UO ₂ (II) - | Al(III), Fe(III) - - Zr(IV) - | Al(III), Fe(III) Ga(III) Fe(II) Zr(IV) - | Al(III) Be(II), Co(IV) Fe(II), La(III), Y(III), Th(IV) Zr(IV), UO ₂ (II), Mn(II), Ni(II) Co(II), Zn(II) | Al(III), Fe(III), Th(III) Be(II), Co(IV), Ga(III), In(III) Fe(II), La(III), Y(III), Th(IV) Zr(IV), Mn(II), Ni(II) Co(II), Zn(II) |
| 4º. GRUPO Ca(II), Sr(II), Ba(II) | - | - | - | Ca(II), Sr(II), Ba(II) | Ca(II), Sr(II), Ba(II) |
| 5º. GRUPO Hg(II), Rb(I), Cs(I) Li(I), K(I), Na(I) NH ₄ (I) | - - - | - - - | - - - | Hg(II) - - | Hg(II) - - |

PURPURIN SULFONATO SÓDICO

"Medio Neutro".

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Ag(I) | no reacciona | - |
| Pb(II) | no reacciona | - |
| Hg ₂ (II) | no reacciona | - |
| Tl(I) | no reacciona | - |
| Hg(II) | no reacciona | - |
| Bi(III) | no reacciona | - |
| Cu(II) | col. violeta rojizo | 1:6'5.10 ⁵ |
| Cd(II) | no reacciona | - |
| Fa(II) | no reacciona | - |
| As(III) | no reacciona | - |
| As(V) | no reacciona | - |
| Sb(III) | no reacciona | - |
| Sn(II) | no reacciona | - |
| Au(III) | no reacciona | - |
| Se(IV) | no reacciona | - |
| Pt(IV) | no reacciona | - |
| Ru(III) | no reacciona | - |
| Os(VIII) | no reacciona | - |
| W(VI) | no reacciona | - |
| V(V) | col. violeta rojizo | 1:3.10 ⁵ |
| Mo(VI) | no reacciona | - |
| Al(III) | col. violeta | 1:4.10 ⁶ |
| Fe(III) | no reacciona (+) | - |
| Cr(III) | no reacciona | - |

(+) neutralizado con NaOH a pH=7 hay reacción positiva; col. pardo-rosada, c.l.=1:2.10⁶

PURPURIN SULFONATO SODICO

"Medio Neutro"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|--------------------|---------------------|
| Tl(III) | no reacciona | - |
| Be(II) | Col. violeta | 1:2.10 ⁵ |
| Ce(IV) | no reacciona | - |
| Ga(III) | col. rojo violeta | 1:2.10 ⁶ |
| In(III) | col. violeta | 1:4.10 ⁵ |
| Fe(II) | col. pardo rosado | 1:10 ⁵ |
| La(III) | no reacciona | - |
| Y(III) | no reacciona | - |
| Th(IV) | no reacciona | - |
| Zr(IV) | pp. azul violáceo | 1:10 ⁴ |
| UO ₂ (II) | col. rosa violáceo | 1:4.10 ⁵ |
| Mn(II) | no reacciona | - |
| Co(II) | no reacciona | - |
| Ni(II) | no reacciona | - |
| Zn(II) | no reacciona | - |
| Ca(II) | no reacciona | - |
| Sr(II) | no reacciona | - |
| Ba(II) | no reacciona | - |
| Mg(II) | no reacciona | - |
| Rb(I) | no reacciona | - |
| Cs(I) | no reacciona | - |
| Li(I) | no reacciona | - |
| K(I) | no reacciona | - |
| Na(I) | no reacciona | - |
| NH ₄ (I) | no reacciona | - |

FURFURIN SULFONATO SÓDICO

"Medio Clorhídrico"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|--|-----------------------|
| Ag(I) | no reacciona | - |
| Pb(II) | no reacciona | - |
| Hg ₂ (II) | no reacciona | - |
| Pt(I) | no reacciona | - |
| Hg(II) | no reacciona | - |
| Bi(III) | no reacciona | - |
| Cu(II) | no reacciona | - |
| Ca(II) | no reacciona | - |
| Pd(II) | no reacciona | - |
| As(III) | no reacciona | - |
| As(V) | no reacciona | - |
| Sb(III) | no reacciona | - |
| Sn(II) | no reacciona | - |
| Au(III) | no reacciona | - |
| Se(IV) | no reacciona | - |
| Pt(IV) | no reacciona | - |
| Ba(III) | no reacciona | - |
| Os(VIII) | no reacciona | - |
| W(VI) | no reacciona | - |
| V(V) | { col. rosa que con el tiempo amarillea | 1:2.10 ⁵ |
| Mo(VI) | no reacciona | - |
| Al(III) | col. violeta | 1:10 ⁶ |
| Fe(III) | col. pardo rosado | 1:500.10 ⁵ |
| Cr(III) | no reacciona | - |

PURPURIN SULFONATO SODICO

"Medio Clorhídrico"

| Cación | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|--------------|---------------------|
| Tl(III) | no reacciona | - |
| Ba(II) | no reacciona | - |
| Ce(IV) | no reacciona | - |
| Ga(III) | no reacciona | - |
| In(III) | no reacciona | - |
| Fe(II) | no reacciona | - |
| La(III) | no reacciona | - |
| Y(III) | no reacciona | - |
| Th(IV) | no reacciona | - |
| U(IV) | col. violeta | 1:2·10 ⁶ |
| UO ₂ (II) | no reacciona | - |
| Mn(II) | no reacciona | - |
| Co(II) | no reacciona | - |
| Ni(II) | no reacciona | - |
| Zn(II) | no reacciona | - |
| Cu(II) | no reacciona | - |
| Sr(II) | no reacciona | - |
| Ba(II) | no reacciona | - |
| Mg(II) | no reacciona | - |
| Nb(I) | no reacciona | - |
| Ca(I) | no reacciona | - |
| Li(I) | no reacciona | - |
| K(I) | no reacciona | - |
| Na(I) | no reacciona | - |
| NH ₄ (I) | no reacciona | - |

"Medio Acético"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Ag(I) | no reacciona | - |
| Pb(II) | no reacciona | - |
| Hg ₂ (II) | no reacciona | - |
| Tl(I) | no reacciona | - |
| Hg(II) | no reacciona | - |
| Bi(III) | no reacciona | - |
| Cu(II) | col. violeta rojizo | 1:6 ⁵ .10 ⁶ |
| Ca(II) | no reacciona | - |
| Pd(II) | no reacciona | - |
| As(III) | no reacciona | - |
| As(V) | no reacciona | - |
| Sb(III) | no reacciona | - |
| Sn(II) | no reacciona | - |
| Au(III) | no reacciona | - |
| Se(IV) | no reacciona | - |
| Pt(IV) | no reacciona | - |
| Ru(III) | no reacciona | - |
| Os(VIII) | no reacciona | - |
| W(VI) | no reacciona | - |
| V(V) | col. violeta | 1:10 ⁶ |
| Mo(VI) | no reacciona | - |
| Al(III) | col violeta | 1:6 ⁶ .10 ⁵ |
| Fe(III) | col. pardo rosado | 1:10 ⁶ |
| Cr(III) | no reacciona | - |
| Th(III) | no reacciona | - |

"Medio Acústico"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Be(II) | no reacciona | - |
| Co(IV) | no reacciona | - |
| Ge(III) | col. rojo violeta | 1:10 ⁶ |
| In(III) | no reacciona | - |
| Fe(II) | col. rosa | 1:4.10 ⁴ |
| La(III) | no reacciona | - |
| Y(III) | no reacciona | - |
| Th(IV) | no reacciona | - |
| Zr(IV) | col. violeta rojizo | 1:2,5.10 ⁶ |
| UO ₂ (II) | no reacciona | - |
| Mn(II) | no reacciona | - |
| Co(II) | no reacciona | - |
| Ni(II) | no reacciona | - |
| Zn(II) | no reacciona | - |
| Ca(II) | no reacciona | - |
| Sr(II) | no reacciona | - |
| Ba(II) | no reacciona | - |
| Mg(II) | no reacciona | - |
| Rb(I) | no reacciona | - |
| Cs(I) | no reacciona | - |
| Li(I) | no reacciona | - |
| K(I) | no reacciona | - |
| Na(I) | no reacciona | - |
| NH ₄ (I) | no reacciona | - |

"Medio Alcalino"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|----------------------------------|--|
| Ag(I) | no reacciona | - |
| Pb(II) | col. violeta rojizo | 1:2.10 ⁵ |
| Hg ₂ (II) | no reacciona | - |
| Tl(I) | no reacciona | - |
| Hg(II) | no reacciona | - |
| Mn(III) | (pp azul col. violeta rojizo) | 1:10 ⁴ 1:2.10 ⁵ |
| Cu(II) | no reacciona | - |
| Ca(II) | no reacciona | - |
| Pd(II) | no reacciona | - |
| As(III) | col. rojo | 1:4.10 ⁴ |
| As(V) | no reacciona | - |
| Sb(III) | no reacciona | - |
| Sn(II) | no reacciona | - |
| Au(III) | col. rosa | 1:2.10 ⁵ |
| Se(IV) | col. rojo | 1.10 ⁶ |
| Pt(IV) | no reacciona | - |
| Ru(III) | no reacciona | - |
| Os(VIII) | col. amarillo | 1:10 ⁶ |
| W(VI) | no reacciona | - |
| V(V) | no reacciona | - |
| Mo(VI) | no reacciona | - |
| Al(III) | col. rojo violeta | 1:4.10 ⁵ |
| Fe(III) | no reacciona | - |
| Cr(III) | no reacciona | - |
| Tl(III) | no reacciona | - |
| Be(II) | col. rojo | 1:2.10 ⁶ |

"Medio Alcalino"

| Cación | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|---|--|
| Ce(IV) | pp. violeta | 1:2.10 ⁴ |
| Ga(III) | no reacciona | - |
| In(III) | no reacciona | - |
| Fe(II) | col. azul violáceo | 1:2.5.10 ⁶ |
| La(III) | (pp. violeta (col. rojo violeta | 1:1.5.10 ⁴ 1:2.10 ⁶ |
| Y(III) | (pp. violeta (col. rojo violeta | 1:2.10 ⁴ 1:2.10 ⁶ |
| Th(IV) | (pp. violeta (col. azul violáceo | 1:1.5.10 ⁴ 1:2.10 ⁵ |
| Zr(IV) | pp. violeta | 1:1.5.10 ⁴ |
| UO ₂ (II) | col. violeta rojizo | 1:7.10 ⁴ |
| Mn(II) | pp. violeta | 1:10 ⁵ |
| Co(II) | (pp. azul oscuro (col. azul | 1:3.10 ⁴ 1:4.10 ⁶ |
| Ni(II) | (pp. azul (col. rojo | 1:4.10 ⁴ 1:10 ⁷ |
| Zn(II) | col. violeta rojizo | 1:2.10 ⁵ |
| Ca(II) | col. rojo | 1:4.10 ⁶ |
| Sr(II) | col. rojo violáceo | 1:4.10 ⁶ |
| Ba(II) | col. rojo violeta | 1:10 ⁶ |
| Mg(II) | (pp. rojo violeta (col. rojo violeta | 1:5.10 ⁴ 1:2.10 ⁶ |
| Rb(I) | no reacciona | - |
| Cs(I) | no reacciona | - |
| Li(I) | no reacciona | - |
| K(I) | no reacciona | - |
| Na(I) | no reacciona | - |
| NH ₄ (I) | no reacciona | - |

MURPHIN SULFONATO SÚLFICO

"Medio Amoniaco"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|-------------------------------------|--|
| Ag(I) | no reacciona | - |
| Pb(II) | { pp. azul { col. violeta rojizo | 1:10 ⁴ 1:10 ⁶ |
| Hg ₂ (II) | no reacciona | - |
| Bi(I) | col. rojo violeta | 1:5.10 ⁴ |
| Hg(II) | no reacciona | - |
| Bi(III) | { pp. azul { col. violeta | 1:10 ⁴ 1:6.6.10 ⁵ |
| Cu(II) | no reacciona | - |
| Cd(II) | col. rojo | 1:4.10 ⁶ |
| Pb(II) | no reacciona | - |
| As(III) | col. rojo | 1:6.10 ⁴ |
| As(V) | no reacciona | - |
| Sb(III) | no reacciona | - |
| Sn(II) | no reacciona | - |
| As(III) | col. rosa | 1:10 ⁵ |
| Se(IV) | col. rojo | 1:10 ⁶ |
| Pt(IV) | no reacciona | - |

FURFURIL SULFONATO SODICO

"Módulo Aniónico"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------|--------------------------------------|--|
| Ru(III) | no reacciona | - |
| Os(VIII) | col. amarillo | 1:2.10 ⁵ |
| W(VI) | no reacciona | - |
| V(V) | no reacciona | - |
| Mo(VI) | no reacciona | - |
| Al(III) | (pp. violeta { col. rojo violeta | 1:10 ⁴ 1:2.10 ⁵ |
| Fe(III) | col. pardo rosado | 1:3.10 ⁶ |
| Cr(III) | no reacciona | - |
| Th(III) | (pp. amarillo rojizo { col. rosa | 1:10 ⁴ 1:4.10 ⁶ |
| Bi(III) | col. rojo violeta | 1:2.10 ⁴ |
| Co(IV) | (pp. rojo malva { col. rojo malva | 1:1'5.10 ⁴ 1:3.10 ⁶ |
| Ga(III) | col. rojo violeta | 1:10 ⁶ |
| In(III) | (pp. violeta { col. violeta | 1:10 ⁴ 1:4.10 ⁵ |
| Fe(II) | col. pardo | 1:2.10 ⁶ |
| La(III) | (pp. violeta { col. rojo violeta | 1:1'5.10 ⁴ 1:4.10 ⁶ |
| Y(III) | pp. violeta | 1:2.10 ⁴ |

MINERIN SULFONATO SODICO

"Medio Amoniaco"

| Catión | Reacción | Sensibilidad |
|----------------------|---------------------------------|--|
| Th(IV) | (pp. violeta (col. rojo | 1:10 ³ 1:2.10 ⁶ |
| Zr(IV) | pp. azul | 1:10 ³ |
| UO ₂ (II) | no reacciona | - |
| Mn(II) | pp. violeta rojizo | 1:2.10 ⁴ |
| Co(II) | (pp. azul (col. rojo violeta | 1:10 ⁵ 1:8.10 ⁶ |
| Ni(II) | (pp. azul (col. rojo | 1:2.10 ⁴ 1:10 ⁷ |
| Zn(II) | col. rojo | 1:4.10 ⁶ |
| Cu(II) | col. rosa | 1:5.10 ⁶ |
| Sr(II) | col. rojo violáceo | 1:8.10 ⁶ |
| Ba(II) | col. rojo violáceo | 1:2.5.10 ⁶ |
| Mg(II) | pp. rojo violeta | 1:5.10 ⁶ |
| Nb(I) | no reacciona | - |
| Ce(I) | no reacciona | - |
| Li(I) | no reacciona | - |
| K(I) | no reacciona | - |
| Na(I) | no reacciona | - |
| NH ₄ (I) | no reacciona | - |

De las Tablas precedentes se deduce como datos más dignos de destacar a nuestro juicio:

1º.) Que de los 49 cationes ensayados, en medio neutro, el Purpurín sulfonato sódico reacciona visiblemente sólo con 9. De entre todos ellos origina precipitado sólo con el Zr(IV) y simple coloración con los 8 restantes, Cu(II), V(V), Al(III), Be(II), Ga(III), In(III), Fe(II), y $UO_2(II)$.

La reacción de mayor sensibilidad del Purpurín sulfonato sódico, en medio neutro, se origina con Al(III) ($1:4 \cdot 10^6$), siendo también notable la sensibilidad de la reacción originada con Ga(III) ($1:2 \cdot 10^6$).

2º.) Que, en medio clorhídrico, los cationes que reaccionan visiblemente con el reactivo quedan reducidos a 4 V(V), Al(III), Fe(III) y Zr(IV), siendo una simple coloración lo que se origina en todos los casos.

Destacan por su sensibilidad las reacciones originadas con Zr(IV) ($1:2 \cdot 10^6$) y Al(III) ($1:10^6$).

3º.) Que, en medio acético, son 7 los cationes que muestran reacción visible con Purpurín sulfonato sódico, Cu(II), V(V), Al(III), Fe(III), Ga(III), Fe(II) y Zr(IV). La reacción se pone de manifiesto en los 7 casos por la aparición de color, destacando por su sensibilidad las reacciones de Zr(IV) ($1:2,5 \cdot 10^6$) y V(V), —

Fe(III), y Ga(III), todos con $1:10^6$.

4º.) Que cuando el medio se hace alcalino, aumenta sensiblemente la reaccionabilidad, siendo 23 de los 49 cationes ensayados, los que dan con el reactivo reacción perceptible.

De entre todos ellos, origina solo precipitado con 3, Ce(IV), Zr(IV) y Mn(II); precipitado y coloración con 7, Bi(III), La(III), Y(III), Th(IV), Co(II), Ni(II) y Mg(II) y simple coloración con 13, Pb(II), As(III), Au(III), Se(IV), Os(VIII), Al(III), Be(II), Fe(II), $UO_2(II)$, Zn(II), Ga(II), Sr(II) y Ba(II).

Destacan, entre todos, por su sensibilidad las reacciones originadas con Co(II), Ca(II) y Sr(II) $-1:4.10^6-$, con Be(II), La(III), Y(III) y Mg(II) $-1:2.10^6-$ y con Se(IV), Os(III) y Ba(II) $-1:10^6-$.

5º.) Finalmente, que, cuando el medio es amoniacal, son 28 los cationes que muestran una reacción visible con el reactivo. Dos de ellos originan solo precipitado con el reactivo, Zr(IV) y Mn(II), precipitado y coloración 11: Pb(II), Bi(III), Al(III), Tl(III), Ce(IV), In(III), La(III), Y(III), Th(IV), Co(II) y Ni(II) y simple coloración con los 15 restantes: Tl(I), Cd(II), As(III), Au(III), Se(IV), Os(VIII), Fe(III), Be(II), Ga(III), Fe(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) y Mg(II).

Destacan por su sensibilidad las reacciones — originadas con los siguientes cationes: Ni(II) ($1:10^7$), — Co(II) y Sr(II) ($1:8.10^6$), Ca(II) y Mg(II) ($1:5.10^6$) y — Cd(II), Tl(III), La(III), Y(III) y Zn(II) ($1:4.10^6$), entre otras.

Observando lo expuesto en los cinco puntos anteriores, podemos concluir diciendo que el reactivo en medio ácido es muy selectivo pero las reacciones por él originadas tienen una sensibilidad mediana; en medio neutro y más aún en medio básico, posee escasa selectividad pero en cambio las reacciones que origina son de una sensibilidad muy notable y poco común.

REACCIÓNABILIDAD CUALITATIVA DEL

MURFURIN SULFONATO SODICO

REACCIONES FLUORESCENTES.

REACCIONABILIDAD CUALITATIVA FLUORIMETRICA DEL PURPURIN
SULFONATO SODICO.

Para estudiar la reaccionabilidad cualitativa -- fluorimétrica del reactivo, se operó en forma idéntica a -- como hemos descrito, en la pág. nº. 25, la técnica seguida -- al estudiar la reaccionabilidad cualitativa colorimétrica.

Se emplearon en este estudio los 49 cationes ya -- mencionados y en los cinco medios citados anteriormente.

Una vez preparadas las mezclas de catión, reacti -- vo y ácido o base, se dejaron transcurrir 10 minutos antes -- de someterlas a la luz ultravioleta emitida por una lámpa -- ra Uvetom-70, cuya longitud de onda de excitación era 360 -- nm.

El reactivo no muestra fluorescencia en las con -- diciones de excitación empleadas.

Los resultados que obtuvimos se incluyen esquem -- atizados para una mayor claridad, en la siguiente Tabla N.º 8

T A B L A N^o. 8

FURFURIN SULFONATO SODICO

Datos sobre las reacciones fluorescentes observadas

| Medio | Cation | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
|-------------|---------|---------------------|-----------------------------------|
| Neutro | Al(III) | fluor. roja-naranja | 1:2 ⁵ .10 ⁷ |
| | Ga(III) | fluor. roja-naranja | 1:2.10 ⁷ |
| | Y(III) | fluor. naranja | 1:2.10 ⁶ |
| | Zn(II) | fluor. roja | 1:10 ⁵ |
| ----- | | | |
| Clorhídrico | Al(III) | fluor. roja-naranja | 1:10 ⁷ |
| ----- | | | |
| Acético | Al(III) | fluor. roja-naranja | 1:10 ⁷ |
| | Ga(III) | fluor. roja-naranja | 1:1 ⁵ .10 ⁷ |
| | Th(IV) | fluor. naranja | 1:10 ⁵ |

TABLA No. 8 (continuación)

MURMIRIN SULFONATO SODICO

Datos sobre las reacciones fluorescentes observadas.

| Medio | Cation | Reacción | Sensibilidad (cono. límite) |
|-----------|----------|---------------------|--------------------------------|
| Alcalino | Se(IV) | fluor. roja | 1:10 ⁶ |
| | Ce(VIII) | fluor. azul claro | 1:3.3.10 ⁶ |
| | Mg(II) | fluor. roja | 1:8.10 ⁶ |
| Amoniacal | Al(III) | fluor. roja-naranja | 1:2.10 ⁵ |
| | Be(II) | fluor. rosa | 1:4.10 ⁴ |
| | Ce(III) | fluor. roja-naranja | 1:10 ⁷ |
| | Y(III) | fluor. roja | 1:4.10 ⁴ |
| | Th(IV) | fluor. rosa | 1:5.10 ⁵ |
| | Zn(II) | fluor. roja | 1:3.10 ⁶ |
| | Ba(II) | fluor. roja violeta | 1:4.10 ⁵ |
| | Mg(II) | fluor. roja | 1:2.10 ⁷ |

De la anterior Tabla N^o. 8 se deduce:

1^o.) Que, en medio neutro, de los 49 cationes ensayados sólo producen reacción fluorescente 4, Al(III), Ga(III), Y(III) y Zn(II), destacando por su sensibilidad las reacciones de Al(III) ($1:2 \cdot 5 \cdot 10^7$) y Ga(III) ($1:2 \cdot 10^7$).

2^o.) Que en medio clorhídrico, el reactivo es específico de Al(III), en lo que a reacción fluorescente se refiere, con una sensibilidad que expresada en concentración límite es de $1:10^7$.

3^o.) Que cuando el medio es acético, se produce reacción fluorescente originada por el reactivo y los 3 cationes, Al(III), Ga(III) y Th(IV), siendo la más sensible la de Ga(III) ($1:15 \cdot 10^6$).

4^o.) Que, en medio alcalino -NaOH- producen fluorescencia 3 de los 49 cationes ensayados, Se(IV), Os(VIII) y Mg(II); destaca por su sensibilidad la reacción con Mg(II) ($1:8 \cdot 10^6$).

5^o.) Que la máxima reaccionabilidad se produce cuando el medio es amoniacal, siendo en este caso 8 los cationes que originan fluorescencia al reaccionar con el reactivo, Al(III), Be(II), Ga(III), Y(III), Th(IV), Sn(II), Na(II) y Mg(II), siendo la más sensible la de Mg(II), cuya sensibilidad, expresada en concentración límite es de $1:2 \cdot 10^7$.

De todo cuanto antecede, puede concluirse: que, en forma análoga a su reaccionabilidad cualitativa colorimétrica, el reactivo es muy selectivo cuando el medio es ácido, llegando a ser específico de Al(III) cuando el medio es ClH, selectividad que disminuye al hacerlo la acidez.

La sensibilidad de las reacciones que origina el Púrpura Sulfato Sódico, es mucho mayor en medio neutro o ácido que en medio alcalino o amoniacal, a excepción de la originada con Mg(II) $-1:2 \cdot 10^7$ en medio amoniacal.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LAS
CONSTANTES DE DISSOCIACION DEL PURPUREN
SULFONATO SODICO

PARTI EXPERIMENTAL.PRODUCTOS UTILIZADOS.

Purpurin Sulfonato Sódico NICHROME, suministrado por Edward Gurr, Ltd. comprobado su pureza mediante cromatografía en capa fina, con sílice gel como fase estacionaria y empleando como fase móvil diferentes mezclas de disolventes entre las cuales citaremos:

- A.- n-butanol, 60%; etanol, 20%, NH_4OH 2N, 20%.
- B.- n-butanol, 60%; AcH glacial, 15%; agua, 25%.
- C.- Hexano, 75%; acetona, 25%.
- D.- n-butanol, 50%; etanol, 50%.

En todos los casos se observó en el desarrollo una sola mancha.

La solución madre se preparó por pesada de 0,3582 gr. de producto, que fue disuelto en agua desionizada y llevada la disolución hasta un volumen final de 1 litro. La disolución así preparada es 10^{-3}M .

Soluciones tampón. - Fueron preparadas con: Glicocola, ClH , Ftalato ácido de potasio, NaOH , $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, Merck R.A.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL FUR-
FURIN SULFONATO SÓDICO.

Para establecerlos se operó como a continuación -
se indica:

Tomamos matraces que contenían 5 c.c. de la diso-
lución de Reactivo $10^{-3}M$, 25 c.c. de la disolución tampón-
adecuada y agua desionizada hasta un volumen final de 50 -
c.c.

Como blanco se tomó una disolución conteniendo -
cantidades idénticas de tampón y agua desionizada hasta un
volumen total de 50 c.c.

Antes de efectuar las medidas espectrofotométricas,
se comprobó en el pHmetro el pH exacto de la disolu-
ción.

Los espectros se establecieron en el intervalo -
de pH comprendido entre 2,05 y 12,03, efectuando las medi-
das espectrofotométricas entre los 380 nm y los 700 nm.

Los resultados obtenidos se reúnen en las siguien-
tes Tablas N^o. 9 y N^o. 10 y en la Gráfica N^o. 1 se repre-
sentan para los valores de pH 3,39, 7,41, 8,97, 9,95, 10,63
12,03.

TABLE NO. 9

| λ nm | $A \cdot 10^3$ | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | pH 2,05 | pH 3,39 | pH 4,02 | pH 5,01 | pH 6,05 | pH 6,32 | pH 6,61 | pH 7,04 | pH 7,21 |
| 380 | 165 | 168 | 160 | 183 | 202 | 157 | 180 | 177 | 150 |
| 390 | 155 | 155 | 145 | 173 | 190 | 147 | 169 | 165 | 140 |
| 400 | 145 | 145 | 127 | 160 | 177 | 138 | 159 | 157 | 133 |
| 410 | 135 | 135 | 110 | 150 | 162 | 130 | 147 | 149 | 134 |
| 420 | 120 | 125 | 105 | 135 | 154 | 122 | 140 | 150 | 135 |
| 430 | 120 | 125 | 105 | 135 | 154 | 116 | 142 | 160 | 145 |
| 440 | 145 | 150 | 130 | 157 | 179 | 143 | 163 | 183 | 170 |
| 450 | 200 | 210 | 185 | 210 | 227 | 190 | 210 | 223 | 201 |
| 460 | 275 | 285 | 255 | 285 | 297 | 260 | 275 | 276 | 250 |
| 470 | 380 | 395 | 365 | 392 | 397 | 355 | 365 | 344 | 310 |
| 480 | 510 | 520 | 495 | 520 | 520 | 470 | 480 | 430 | 390 |
| 490 | 650 | 665 | 635 | 660 | 650 | 598 | 600 | 535 | 480 |
| 500 | 800 | 815 | 780 | 810 | 785 | 730 | 730 | 650 | 588 |
| 510 | 920 | 940 | 910 | 940 | 915 | 850 | 850 | 750 | 680 |
| 520 | 1000 | 1000 | 1000 | 1010 | 1000 | 935 | 925 | 830 | 760 |
| 530 | 990 | 1000 | 1000 | 1020 | 1000 | 940 | 940 | 860 | 785 |

T A B L A N O. 9 (continuación)

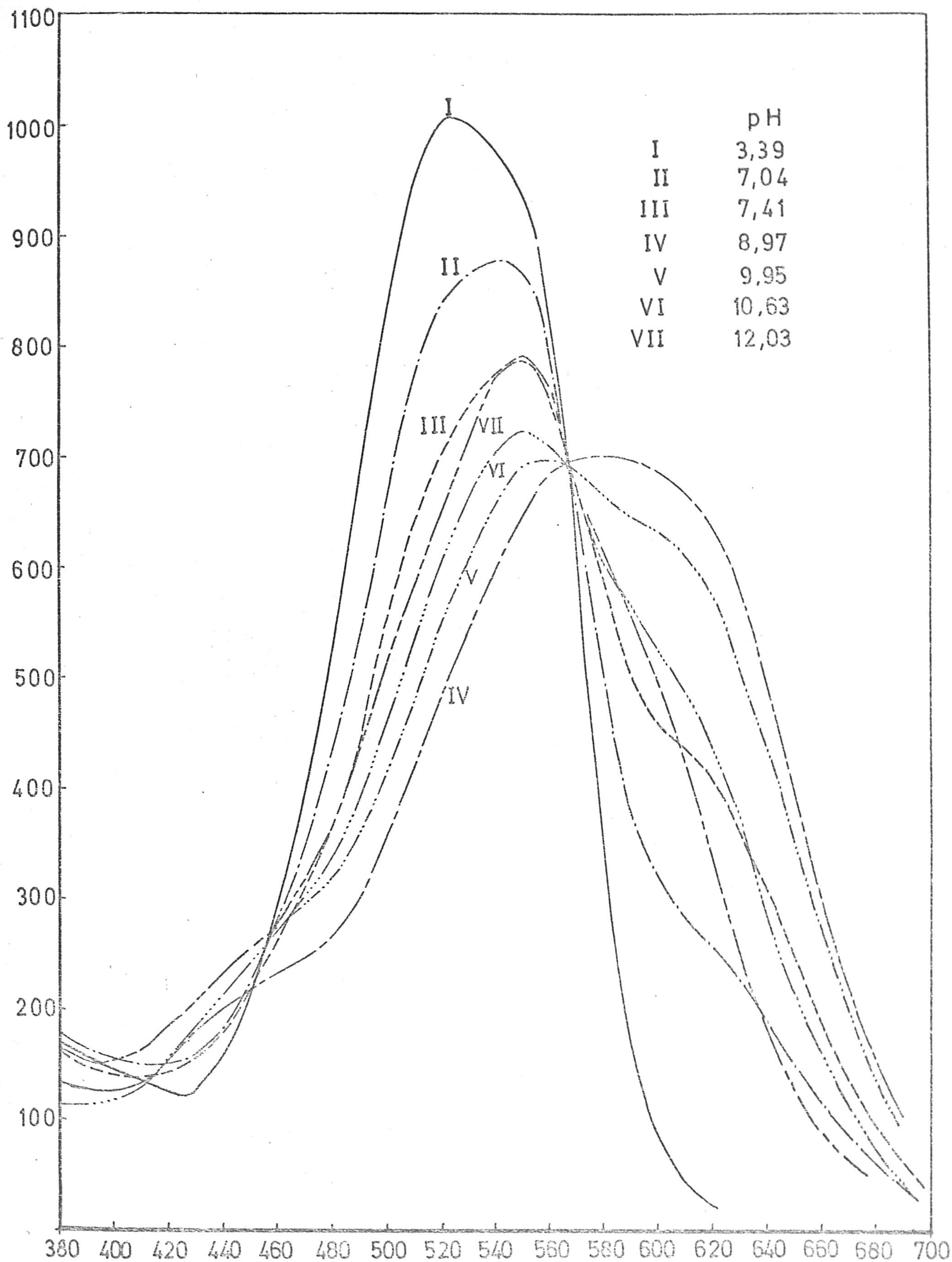
| λ nm | $A \cdot 10^3$ | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | pH 2,05 | pH 3,39 | pH 4,02 | pH 5,01 | pH 6,05 | pH 6,32 | pH 6,61 | pH 7,04 | pH 7,21 |
| 540 | 960 | 980 | 975 | 990 | 980 | 920 | 925 | 870 | 795 |
| 550 | 930 | 945 | 945 | 965 | 960 | 900 | 920 | 870 | 805 |
| 560 | 810 | 830 | 845 | 865 | 860 | 820 | 840 | 810 | 780 |
| 570 | 600 | 615 | 650 | 675 | 660 | 645 | 680 | 670 | 680 |
| 580 | 345 | 355 | 387 | 407 | 410 | 412 | 460 | 510 | 540 |
| 590 | 160 | 175 | 197 | 212 | 232 | 233 | 290 | 381 | 442 |
| 600 | 75 | 80 | 92 | 117 | 138 | 133 | 196 | 315 | 380 |
| 610 | 35 | 40 | 53 | 75 | 100 | 100 | 157 | 279 | 350 |
| 620 | 15 | 20 | 30 | 55 | 77 | 80 | 145 | 258 | 325 |
| 630 | - | - | - | 40 | 62 | 67 | 117 | 220 | 293 |
| 640 | - | - | - | 35 | 50 | 55 | 102 | 190 | 250 |
| 650 | - | - | - | - | 46 | 43 | 80 | 150 | 195 |
| 660 | - | - | - | - | 37 | 35 | 63 | 115 | 153 |
| 670 | - | - | - | - | 30 | 27 | 47 | 82 | 107 |
| 680 | - | - | - | - | 20 | 20 | 34 | 57 | 73 |
| 690 | - | - | - | - | - | 12 | 25 | 37 | 46 |

T A B L A N O . 1 0

| λ mm | $A \cdot 10^3$ | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | pH 7,41 | pH 7,77 | pH 8,54 | pH 8,97 | pH 9,42 | pH 9,95 | pH 10,63 | pH 11,07 | pH 12,03 |
| 380 | 165 | 150 | 137 | 135 | 138 | 165 | 115 | 112 | 110 |
| 390 | 148 | 134 | 123 | 125 | 129 | 152 | 115 | 108 | 110 |
| 400 | 140 | 134 | 123 | 125 | 126 | 155 | 120 | 122 | 117 |
| 410 | 140 | 137 | 137 | 132 | 140 | 162 | 133 | 135 | 143 |
| 420 | 146 | 149 | 157 | 152 | 163 | 187 | 157 | 164 | 156 |
| 430 | 160 | 165 | 183 | 173 | 182 | 207 | 186 | 188 | 182 |
| 440 | 182 | 190 | 203 | 200 | 210 | 235 | 212 | 214 | 214 |
| 450 | 213 | 213 | 221 | 217 | 233 | 255 | 240 | 240 | 243 |
| 460 | 260 | 240 | 236 | 233 | 252 | 275 | 267 | 271 | 283 |
| 470 | 302 | 268 | 250 | 242 | 267 | 293 | 300 | 315 | 320 |
| 480 | 366 | 312 | 268 | 265 | 290 | 315 | 332 | 353 | 360 |
| 490 | 445 | 372 | 313 | 295 | 325 | 355 | 382 | 412 | 422 |
| 500 | 540 | 442 | 370 | 352 | 383 | 412 | 455 | 495 | 505 |
| 510 | 635 | 523 | 439 | 420 | 449 | 435 | 530 | 575 | 587 |
| 520 | 705 | 595 | 508 | 480 | 509 | 545 | 597 | 640 | 650 |
| 530 | 740 | 647 | 567 | 540 | 565 | 600 | 645 | 695 | 712 |

T A B L A N^o. 10 (continuación)

| λ nm | A. 10 ³ | | | | | | | | |
|---------|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | pH 7,41 | pH 7,77 | pH 8,54 | pH 8,97 | pH 9,42 | pH 9,95 | pH 10,63 | pH 11,07 | pH 12,03 |
| 540 | 770 | 685 | 620 | 600 | 620 | 650 | 700 | 745 | 775 |
| 550 | 790 | 720 | 668 | 645 | 660 | 690 | 725 | 775 | 790 |
| 560 | 770 | 740 | 702 | 680 | 680 | 695 | 710 | 735 | 770 |
| 570 | 690 | 715 | 712 | 695 | 675 | 680 | 660 | 690 | 685 |
| 580 | 590 | 660 | 700 | 700 | 662 | 665 | 600 | 530 | 620 |
| 590 | 507 | 612 | 690 | 695 | 652 | 645 | 565 | 625 | 560 |
| 600 | 462 | 584 | 675 | 680 | 652 | 635 | 525 | 482 | 500 |
| 610 | 437 | 560 | 655 | 670 | 635 | 615 | 490 | 435 | 435 |
| 620 | 410 | 530 | 625 | 635 | 602 | 580 | 435 | 373 | 345 |
| 630 | 363 | 475 | 560 | 575 | 555 | 615 | 375 | 300 | 297 |
| 640 | 310 | 405 | 477 | 495 | 475 | 447 | 280 | 238 | 180 |
| 650 | 247 | 330 | 376 | 400 | 387 | 355 | 212 | 172 | 125 |
| 660 | 190 | 250 | 287 | 305 | 302 | 272 | 160 | 136 | 87 |
| 670 | 133 | 175 | 197 | 218 | 213 | 195 | 112 | 95 | 50 |
| 680 | 93 | 120 | 133 | 152 | 157 | 143 | 75 | 73 | 50 |
| 690 | 58 | 77 | 91 | 104 | 111 | 105 | 40 | 57 | 40 |



GRAFICA Nº 1 . Influencia del pH sobre el espectro de λ (nm)
 absorción del Purpurin Sulfonato Sódico.

En los datos que figuran en las anteriores tablas y gráfica puede observarse:

1º.) Que en el intervalo de pH comprendido entre 2,05 y 6,05 el espectro de absorción del reactivo muestra un máximo de absorción a una longitud de onda de 525 nm.

2º.) Que desde pH 6,05, hacia valores más básicos, el máximo del purpurín sulfonato sódico sufre un desplazamiento batocrómico, llegando a situarse a una longitud de onda de 580 nm para un pH de 8,97.

3º.) Que al seguir aumentando la basicidad del medio la longitud de onda a la que se da el máximo de absorción, vuelve a desplazarse, -ahora el desplazamiento es hipocrómico- quedando a una longitud de onda de 550 nm para el intervalo de pH comprendido entre 10,63 y 12,03.

4º.) La existencia de un punto isobóptico a una longitud de onda de 570 nm.

Cálculo del pK_2 del Purpurín Sulfonato Sódico.

Para determinarlo empleamos el procedimiento espectrofotométrico de Fosse y Williams (43). Los datos relativos a la experiencia realizada los resumimos a continuación:

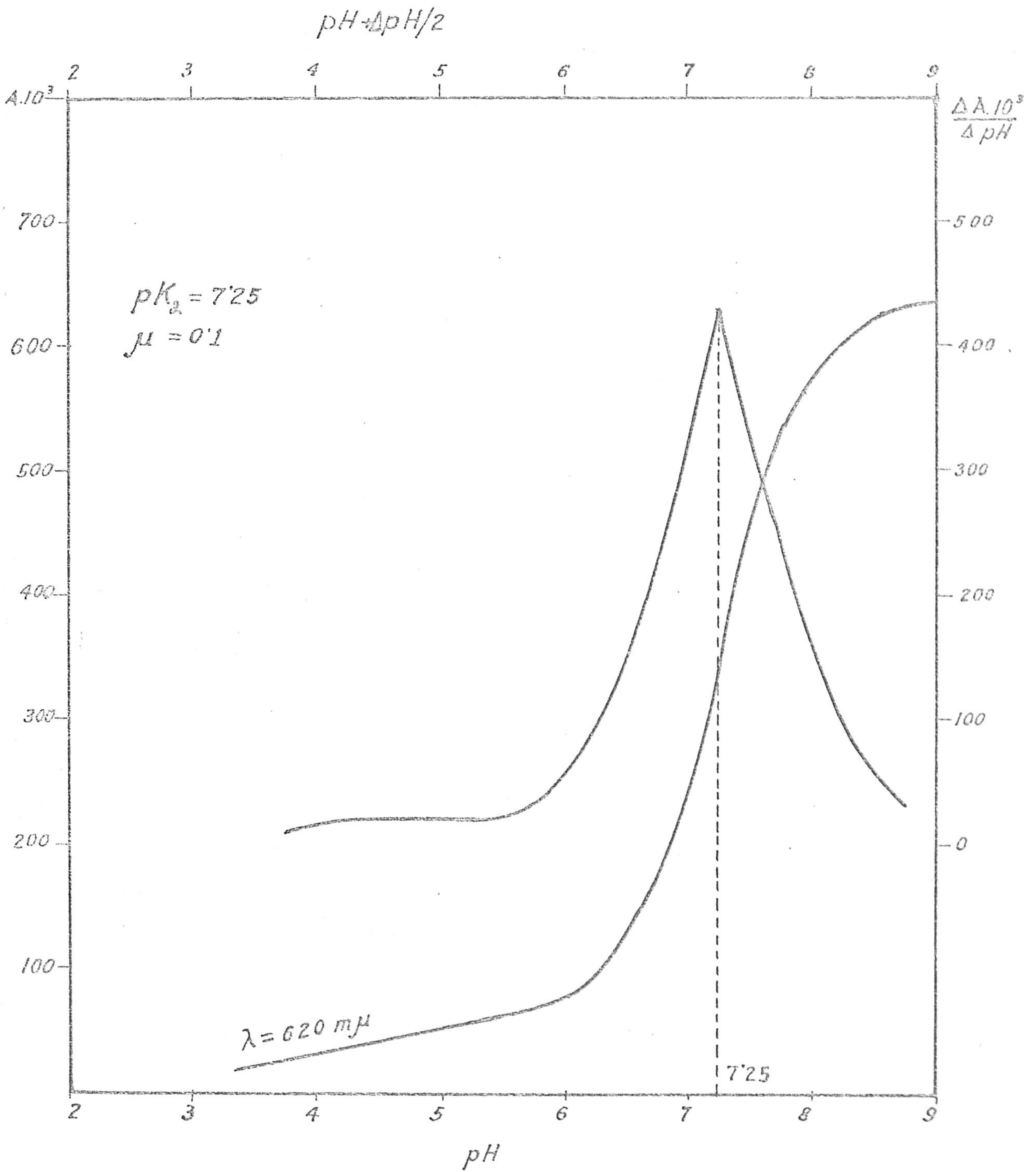
Preparamos matraces conteniendo en un volumen total de 50 c.c., 5 c.c. de la disolución acuosa de reactivo- $10^{-3}M$, 25 c.c. de tampón (adecuado para abarcar la zona de pH comprendida entre 3,5 y 9 de media en media unidad) 5 c.c. de ClK III y agua desionizada hasta el enrase. La fuerza iónica de las disoluciones así preparadas es 0,1.

Cada disolución se midió frente a un blanco que contenía la misma cantidad de tampón que la disolución correspondiente y agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c.

Se midió el pH exacto de la disolución y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 620 nm.

Representada la absorbancia en función del pH, se calculó el punto de inflexión de la curva obtenida mediante el método de la 1ª. derivada.

Los datos experimentales, y numéricos obtenidos por nosotros, se reúnen en la siguiente Tabla Nº. 11 y se representan en la Figura Nº. 2 .



GRAFICA No 2 . Segunda constante de disociación del Purpurín Sulfonato Sódico.

T A B L A N O. 11

| pH | $A \cdot 10^3$ | $pH + \Delta pH / 2$ | $\Delta A / \Delta pH$ |
|------|----------------|----------------------|------------------------|
| 3,50 | 27 | 3,75 | 10 |
| 4,01 | 32 | 4,24 | 20 |
| 4,50 | 42 | 4,75 | 20 |
| 5,02 | 52 | 5,54 | 20 |
| 5,51 | 62 | 5,75 | 30 |
| 6,00 | 77 | 6,25 | 90 |
| 6,50 | 122 | 6,75 | 230 |
| 7,00 | 237 | 7,25 | 430 |
| 7,50 | 452 | 7,75 | 240 |
| 8,00 | 575 | 8,25 | 94 |
| 8,50 | 622 | 8,75 | 30 |
| 9,01 | 637 | 9,24 | - |

El valor encontrado por nosotros para el pK_2 , como puede apreciarse en la anterior Gráfica, es de 7,25 para una fuerza iónica de 0,1.

Cálculo del pK_3 del Púrpurín Sulfonato Sódico.-

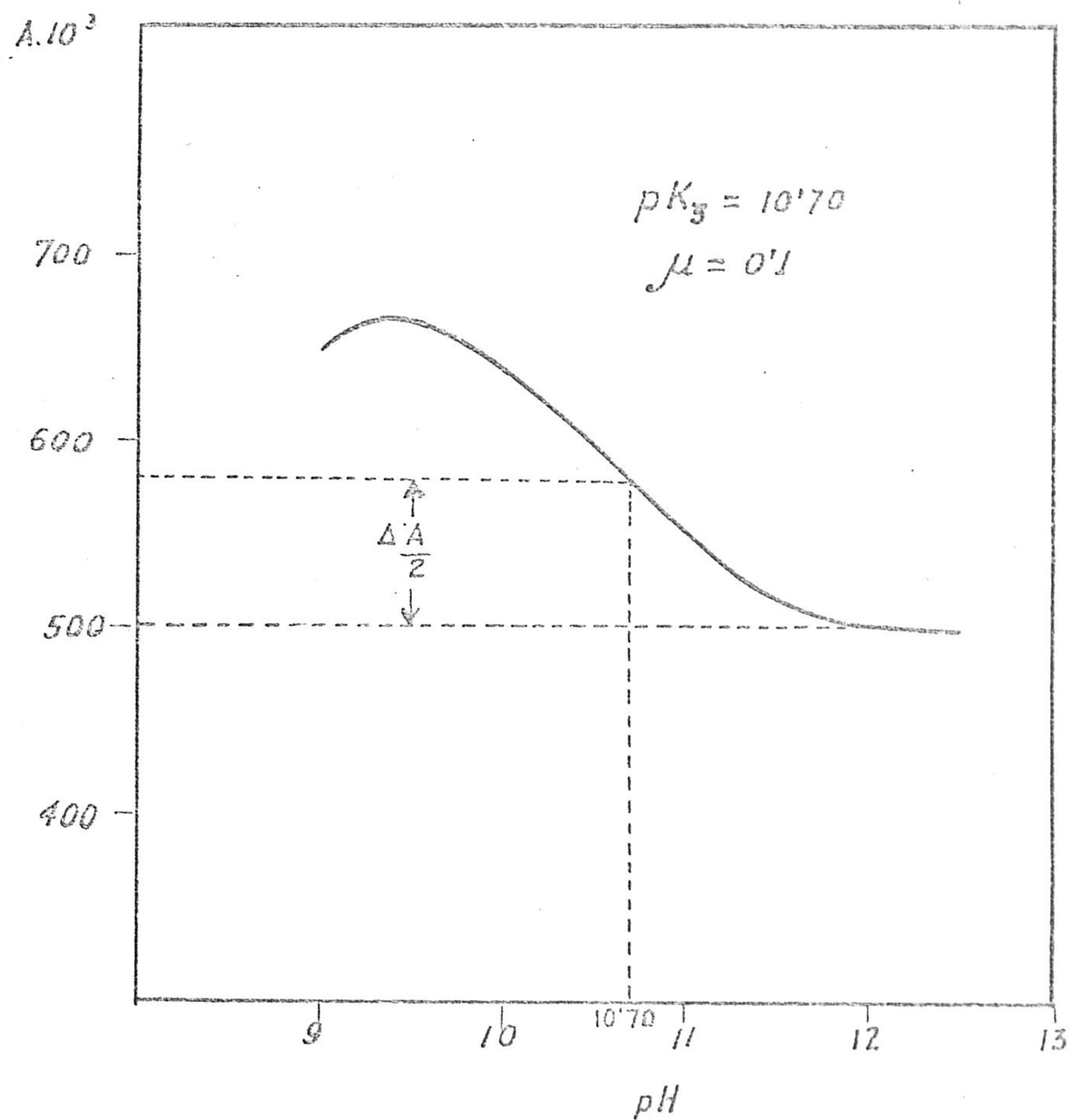
Operemos en forma similar a como anteriormente lo hemos hecho, pero ahora dentro de la zona de pH comprendida entre 9 y 12,20.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 620 nm, obteniendo los datos que a continuación se resumen en la Tabla No. 12.

T A B L A No. 12

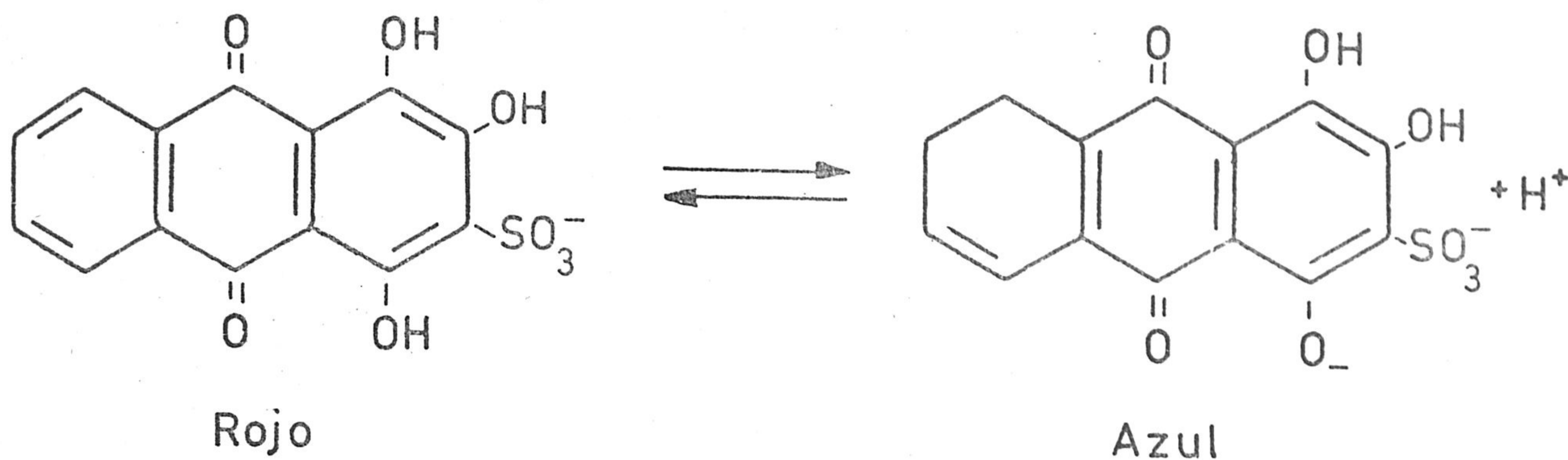
| pH | A. 10^3 | pH | A. 10^3 |
|-------|-----------|-------|-----------|
| 8,99 | 645 | 10,52 | 595 |
| 9,25 | 665 | 10,82 | 565 |
| 9,45 | 665 | 11,03 | 545 |
| 9,75 | 655 | 11,30 | 525 |
| 10,05 | 630 | 11,58 | 510 |
| 10,26 | 610 | 11,82 | 505 |
| - | - | 12,20 | 500 |

Representados gráficamente los valores de la absorbancia en función del pH se obtuvo la curva que se muestra en la Gráfica No. 3. El punto de inflexión de la curva, calculado dividiendo por dos el incremento total de la absorbancia, corresponde a un pH de 10,70. Por tanto el pK_3 del purpurán sulfonato sódico, para una fuerza iónica de 0,1 es de 10,70.



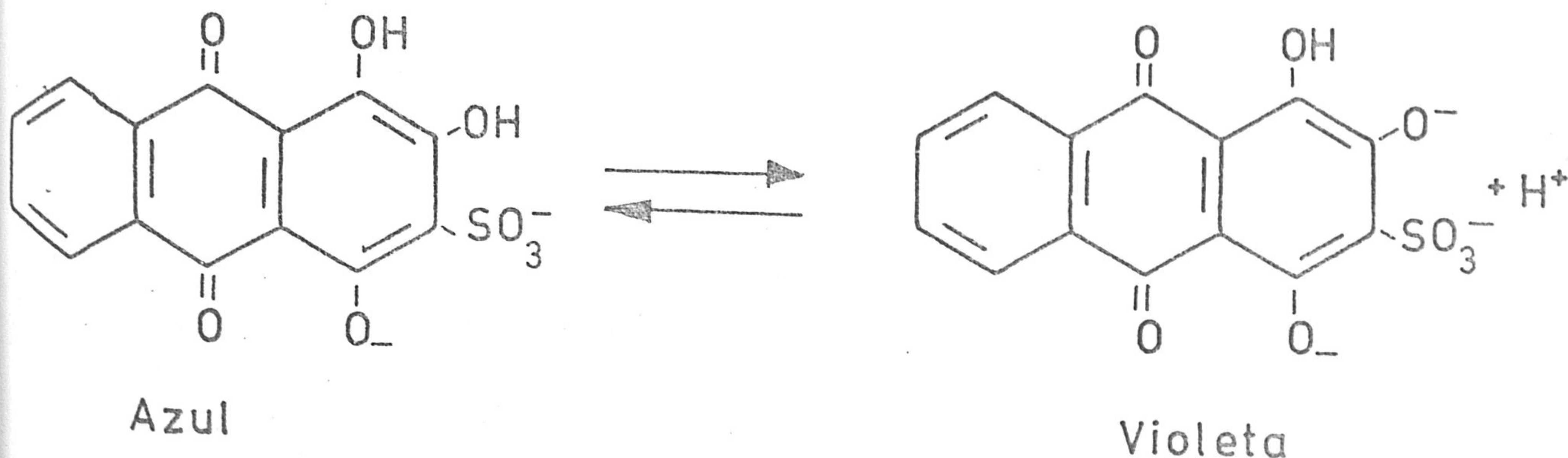
GRAFICA Nº 3 . Tercera constante de disociación del Purpurín Sulfonato Sódico.

La existencia de un punto isobéptico a una longitud de onda de 570 nm, creemos que indica claramente la coexistencia de las formas roja y azul en equilibrio.



lo que estaría perfectamente de acuerdo con el primer corrimiento observado -el batocrómico- en los espectros en función del pH.

El indicador presenta otro viraje de azul a violeta, violeta que es en realidad una mezcla de Azul y rojo (púrpura-rojizo) según el segundo corrimiento -observado (el hipsocrómico) en los espectros en función del pH, lo que implicaría la existencia de otro punto isobéptico para esas dos formas en equilibrio:



Sin embargo, no hemos podido localizar tal punto, necesitándose para ello medios más fuertemente alcalinos ($\text{pH} > 13$) con la consiguiente creciente inestabilidad en las disoluciones de reactivo.

EL PUNTO DE NEUTRALIZACIÓN COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACIÓN.

APLICACIONES COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACIÓN DEL PURPURÍN SULFONATO SÓDICO.-

A lo largo de las experiencias que hemos realizado con el fin de establecer los espectros de absorción del Purpurín Sulfonato Sódico en función del pH y para calcular los pK del mismo, hemos podido observar que el reactivo presenta tres formas coloreadas, que corresponden a las tres formas en equilibrio en los dos pK encontrados espectrofotométricamente.

Existe una forma roja, otra azul y otra violeta. Las dos primeras, roja y azul, son las correspondientes al pK₂ -7,25- y la segunda y tercera, azul y violeta, son las formas en equilibrio en el pK₃ -10,70-.

Con objeto de estudiar las posibles aplicaciones del Purpurín Sulfonato Sódico, como indicador en valoraciones de neutralización, realizamos una serie de experiencias, algunas de las cuales resumimos a continuación.

Valoraciones efectuadas tomando como viraje el correspondiente al pK₂.-

Tomamos 20 c.c. de Ftalato ácido de potasio, de concentración exactamente 0,1 N y se valoraron con NaOH 0,1 N $f=1,046$, usando como indicador 8 gotas de disolución acuosa de reactivo al 0,1%.

Después por finalizada la valoración cuando el indicador viró de rojo a azul.

Efectuadas 10 valoraciones se obtuvieron los resultados que se resumen en la siguiente Tabla N^o. 13 .

T A B L A N.º 13

| Ptalato 0,1 N c.c. puestos | NaOH 0,1N $f=1,045$ c.c. gastados x | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ |
|----------------------------------|--|----------|---------------|-------------------|
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,75 | 1.875 | | 2 |
| 20 | 18,70 | 1.870 | | 7 |
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,75 | 1.875 | | 2 |
| 20 | 18,80 | 1.880 | 3 | 9 |
| 20 | 18,70 | 1.870 | | 7 |
| Σ | 187,70 | 18 | 18 | 160 |
| \bar{x} | 18,77 | 1.877 | | |

Aplicando el cálculo de errores se obtienen los resultados que a continuación se exponen:

Varianza. - $V = 15,55$, ó en unidades iniciales $V = 0,00155$

Desviación típica. - $\sigma = \pm 3,95$ ó en unidades iniciales $\sigma =$
 $= \pm 0,0395$.

Desviación media. - $\sigma_m = \pm 0,0124$

Teniendo en cuenta que la Tabla de Fisher da para $P=0,05$ y $n=9$ un valor de $t=2,262$, cualquiera de las valoraciones efectuadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites 18,85 y 18,68.

Asimismo el valor medio tiene el 95% de posibilidades de estar entre los límites 18,79 y 18,74.

El error relativo sobre el valor medio cometido
resulta ser:

$$\frac{100 \cdot \sigma_{nt}}{\bar{x}} = 0,28\%$$

Valoraciones efectuadas tomando como viraje el correspondiente al nº 3.

En idénticas condiciones que las anteriores señaladas se efectuaron otras diez valoraciones de ftalato pero esta vez tomamos para indicarnos el punto final el viraje correspondiente al 3er pK, es decir de color azul a violeta.

Los datos obtenidos se reúnen en la siguiente -
Tabla Nº. 14 .

T A B L A N O . 1 4

| Ftalato 0,1 N c.c. puestos | NaOH 0,1N $f=1,046$ c.c. gastados \bar{x} | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | | $(x - \bar{x})^2$ |
|----------------------------------|--|----------|---------------|----|-------------------|
| | | | + | - | |
| 20 | 19,1 | 1.910 | | 6 | 36 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,1 | 1.910 | | 6 | 36 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,1 | 1.910 | | 6 | 36 |
| 20 | 19,2 | 1.920 | 4 | | 16 |
| 20 | 19,1 | 1.910 | | 6 | 36 |
| Σ | 191,6 | 24 | | 24 | 240 |
| \bar{x} media | 19,16 | 1.916 | | | |

De donde se deduce:

Varianza. $V = 26,66$, ó en unidades iniciales $V = 0,00266$

Desviación típica. $\sigma = \pm 5,18$, ó en unidades iniciales $\sigma = \pm 0,0518$.

$$\sigma = \pm 0,0518.$$

Desviación media. $\sigma_m = \pm 0,0163$.

Teniendo en cuenta que para $P=0,05$ y $n=9$ hay un valor de $t=2,262$, cualquiera de las determinaciones efec-

tuedas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites 19,27 y 19,04.

Asimismo el valor medio tiene el 95% de posibilidades de estar comprendido entre los límites 19,20 y 19,11.

El error relativo sobre el valor medio resulta ser:

$$\frac{100 \sigma_{mt}}{\bar{x}} = 0,19\%$$

En la siguiente Tabla No. 15 hemos reunido, para mayor claridad de exposición, los datos obtenidos en las anteriores experiencias.

T A B L A No. 15

| Ftala to 0,1 N puésto c.c. | Viraje tomado | NaOH 0,1 N f=1,046 c.c. gastados | NaOH 0,1 N f=1,046 pécisões | Error cometido % |
|-------------------------------------|------------------|---|-----------------------------------|------------------------|
| 20 | pK ₂ | 18,77 | 19,12 | 1,75 |
| 20 | pK ₃ | 19,16 | 19,12 | 0,20 |

De la anterior Tabla puede deducirse que cuando elegimos el viraje correspondiente al pK₂ para marcar el punto final de la valoración, son precisos 18,77 c.c. de NaOH 0,1 N f=1,046, para neutralizar 20 c.c. de ftalato-

0,1 N., cometiéndose un error, por defecto, del 1,75%. - En cambio, cuando es elegido el viraje correspondiente - al pK_3 , se precisan 19,16 c.c. de NaOH de la misma concentración ya citada, cometiéndose un error, por exceso, del 0,20%.

De cuanto antecede puede deducirse que, aunque es mas nítido el viraje correspondiente al pK_2 - de rojo a azul- es mas erróneo. En realidad, utilizando el segundo viraje -azul a violeta- el purpurin sulfonato sódico- se comporta en forma semejante a la [fenolftaleína, en la valoración de italato con NaOH.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA

DE CIRCONIO

MEDIANTE FURFURIL SULFONATO SODICO.

El estudio de la reaccionabilidad cualitativa del Purpurín Sulfonato Sódico, que figura en la primera parte de esta Memoria, nos dió a conocer la elevada sensibilidad de la reacción con Er(IV) , pues su concentración límite, en medio de acido acético, es de $1:2,5 \cdot 10^6$. Conocida esta sensibilidad, creímos conveniente estudiar la posibilidad de utilizar el Purpurín Sulfonato Sódico como reactivo en un nuevo procedimiento de determinación espectrofotométrica de muy pequeñas cantidades de Er(IV) .

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-DISOLUCIONES EMPLEADAS.-Disolución de Zr(IV).-

Se preparó a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ Merck R.A. por disolución en agua desionizada. Su concentración exacta en Zr(IV) se determinó gravimétricamente, precipitándolo como hidróxido, calcinándolo y pesándolo según la técnica clásica. (44).

El promedio de tres determinaciones dió como valor de tal concentración 0,9995 gr/litro de Zr(IV).

Las diferentes disoluciones empleadas se prepararon por dilución adecuada de la anterior con agua desionizada.

Disolución de Reactivo.-

Se preparó siempre que fue necesaria por disolución en agua desionizada de Purpurín Sulfonato Sódico, MICROME, para que resultase $10^{-3}M$.

ClH.- Merck R.A.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LOS ESPECTROS DEL COMPLEJO PUR-
PURIN SULFONATO-Zr(IV).

Experiencias previas, habían puesto de manifiesto la inestabilidad del complejo de Zr(IV) a pH mayor de 1, de forma tal que las disoluciones cuya pH era superior a 1 mostraban precipitación, que se inicia, a partir de la hora de preparadas. Cuando el pH de la disolución alcanza las 1,4 unidades, la precipitación impide realizar medidas espectrofotométricas.

Lo anteriormente expuesto, ha sido la causa de que limitemos el estudio de los espectros del complejo a la zona de pH comprendida entre 0,3 y 1,25.

Los espectros se establecieron para una relación molar 1:1 operando en las siguientes condiciones: se prepararon matraces que, en un volumen total de 50 c.c., contenían 10 p.p.m. de Zr(IV), ClH N en cantidad variable y 5,58 c.c. de la disolución de reactivo 10^{-3} M. (precisos para que la relación molar fuera la señalada), enrasando con agua desionizada.

Una vez medido el pH exacto de las disoluciones en el pH metro, se comparó la absorbancia de cada disolución frente a un blanco que contenía cantidades idénticas de Zr(IV) y ClH que la disolución de complejo correspondiente.

Al mismo tiempo se realizaron los espectros del reactivo en las mismas condiciones que el complejo, abar-

cando la misma zona de pH.

Los resultados obtenidos se reúnen en las siguientes Tablas N^o. 16 y N^o. 17 , representándose en la Gráfica N^o. 4 los espectros del complejo, reactivo y la diferencia de absorbancia entre ambos, para un valor de pH igual a 0,75.

T A B L A N O . 1 6

(Completo)

| λ nm | $A \cdot 10^3$ | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | pH 0,35 | pH 0,56 | pH 0,75 | pH 0,87 | pH 0,93 | pH 1,03 | pH 1,25 |
| 380 | 158 | 155 | 150 | 152 | 170 | 170 | 176 |
| 390 | 138 | 135 | 131 | 131 | 147 | 152 | 157 |
| 400 | 132 | 125 | 122 | 120 | 140 | 143 | 148 |
| 410 | 130 | 124 | 122 | 122 | 137 | 142 | 147 |
| 420 | 137 | 129 | 127 | 127 | 144 | 144 | 150 |
| 430 | 145 | 142 | 140 | 140 | 153 | 150 | 156 |
| 440 | 154 | 148 | 147 | 147 | 159 | 163 | 170 |
| 450 | 170 | 163 | 163 | 163 | 181 | 180 | 187 |
| 460 | 194 | 188 | 187 | 187 | 207 | 209 | 217 |
| 470 | 225 | 217 | 217 | 217 | 242 | 245 | 253 |
| 480 | 266 | 256 | 256 | 257 | 277 | 292 | 301 |
| 490 | 332 | 320 | 217 | 217 | 337 | 356 | 365 |
| 500 | 427 | 395 | 387 | 385 | 405 | 435 | 442 |
| 510 | 492 | 472 | 458 | 455 | 471 | 512 | 520 |
| 520 | 569 | 550 | 530 | 527 | 540 | 587 | 592 |
| 530 | 632 | 620 | 590 | 587 | 598 | 645 | 645 |
| 540 | 689 | 677 | 648 | 642 | 652 | 692 | 685 |

T A B L A N^o. 16 (continuación)

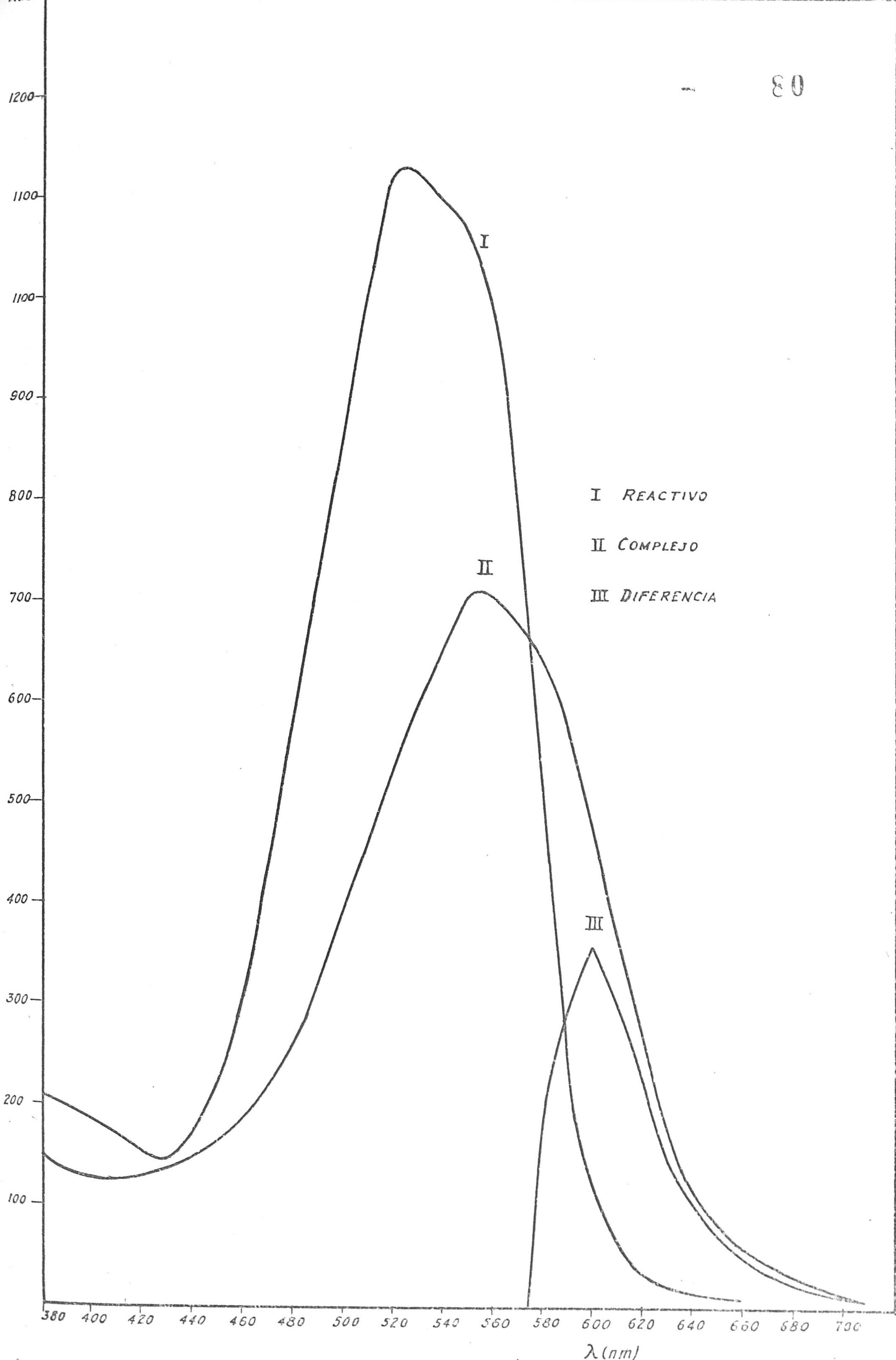
(Complejo)

| λ nm | $A \cdot 10^3$ | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | pH 0,35 | pH 0,56 | pH 0,75 | pH 0,87 | pH 0,93 | pH 1,03 | pH 1,25 |
| 550 | 712 | 707 | 700 | 685 | 685 | 720 | 710 |
| 560 | 710 | 705 | 700 | 685 | 688 | 710 | 700 |
| 570 | 672 | 680 | 677 | 660 | 662 | 670 | 655 |
| 580 | 615 | 628 | 640 | 625 | 620 | 610 | 592 |
| 590 | 632 | 553 | 577 | 565 | 560 | 537 | 520 |
| 600 | 423 | 452 | 480 | 470 | 472 | 447 | 440 |
| 610 | 320 | 342 | 370 | 365 | 371 | 352 | 352 |
| 620 | 222 | 237 | 272 | 267 | 270 | 255 | 260 |
| 630 | 137 | 150 | 172 | 170 | 180 | 166 | 173 |
| 640 | 93 | 103 | 116 | 122 | 132 | 117 | 125 |
| 650 | 67 | 73 | 82 | 87 | 97 | 85 | 91 |
| 660 | 50 | 55 | 57 | 63 | 80 | 65 | 72 |
| 670 | 37 | 42 | 43 | 48 | 57 | 47 | 51 |
| 680 | 27 | 28 | 32 | 38 | 42 | 35 | 38 |
| 690 | 17 | 20 | 20 | 22 | 31 | 24 | 27 |
| 700 | 12 | 13 | 12 | 13 | 23 | 17 | 20 |
| 710 | - | 10 | 7 | 7 | 15 | - | - |

T A B L A N O . 17

(Reactive)

| λ nm | $A \cdot 10^3$ | | | λ nm | $A \cdot 10^3$ | | |
|-----------------|----------------|---------|--------|-----------------|----------------|---------|--------|
| | pH=0'5 | pH=0'75 | pH=1'8 | | pH=0'5 | pH=0'75 | pH=1'8 |
| 380 | 195 | 207 | 215 | 550 | 1050 | 1070 | 1080 |
| 390 | 177 | 200 | 203 | 560 | 940 | 980 | 985 |
| 400 | 167 | 184 | 185 | 570 | 735 | 790 | 775 |
| 410 | 157 | 172 | 160 | 580 | 448 | 497 | 482 |
| 420 | 147 | 153 | 160 | 590 | 223 | 262 | 247 |
| 430 | 139 | 146 | 152 | 600 | 107 | 123 | 123 |
| 440 | 158 | 168 | 167 | 610 | 55 | 70 | 71 |
| 450 | 215 | 220 | 227 | 620 | 33 | 35 | 42 |
| 460 | 300 | 304 | 310 | 630 | 20 | 23 | 23 |
| 470 | 428 | 420 | 425 | 640 | 15 | 16 | 16 |
| 480 | 550 | 558 | 565 | 650 | 10 | 12 | 12 |
| 490 | 700 | 712 | 715 | 660 | 7 | 7 | 10 |
| 500 | 860 | 870 | 865 | 670 | 5 | 7 | 8 |
| 510 | 1000 | 1020 | 1015 | 680 | 5 | 7 | 6 |
| 520 | 1100 | 1120 | 1110 | 690 | - | 4 | 4 |
| 530 | 1100 | 1125 | 1130 | 700 | - | - | - |
| 540 | 1070 | 1100 | 1110 | 710 | - | - | - |



GRAFICA No 4

$\lambda (nm)$

De las anteriores Tablas N^o. 16 y N^o. 17 y Gráfica N^o. 4 puede deducirse:

1^o.) Que el espectro del reactivo no sufre cambio alguno al variar el pH dentro del intervalo comprendido entre 0,5 y 1,8.

2^o.) Que los espectros del complejo Parpurín — Sulfonato-Sr(IV), muestran la existencia de una zona de valores de pH — la comprendida entre 0,56 y 0,93 — para la cual se da complejación máxima, correspondiendo, dentro de ella, al intervalo comprendido entre 0,75 y 0,93, la máxima absorbancia que permanece constante.

3^o.) Que el reactivo presenta, a pH 0,75, un máximo de absorbancia a 525 nm.

4^o.) Que al mismo pH, el complejo presenta un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 555 nm.

5^o.) Que la longitud de onda a la cual la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo es máxima es de 600 nm, para toda la zona de pH estudiada.

Otra de las experiencias que realizamos con el fin de conocer el comportamiento del complejo, en diferentes condiciones de acidez, fué la siguiente:

Preparamos una serie de nueve matraces en la que todos contenían, en un volumen total de 50 c.c., 10 p.p.m. de Er(IV) , 5,58 c.c. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3}M , 5 c.c. de ClH de normalidad creciente (desde 1 N, para el primer matraz, hasta 9 N, para el último de la serie) y agua desionizada.

Como blanco se tomó una disolución que contenía la misma cantidad de Er(IV) y ClH que la disolución de complejo correspondiente y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

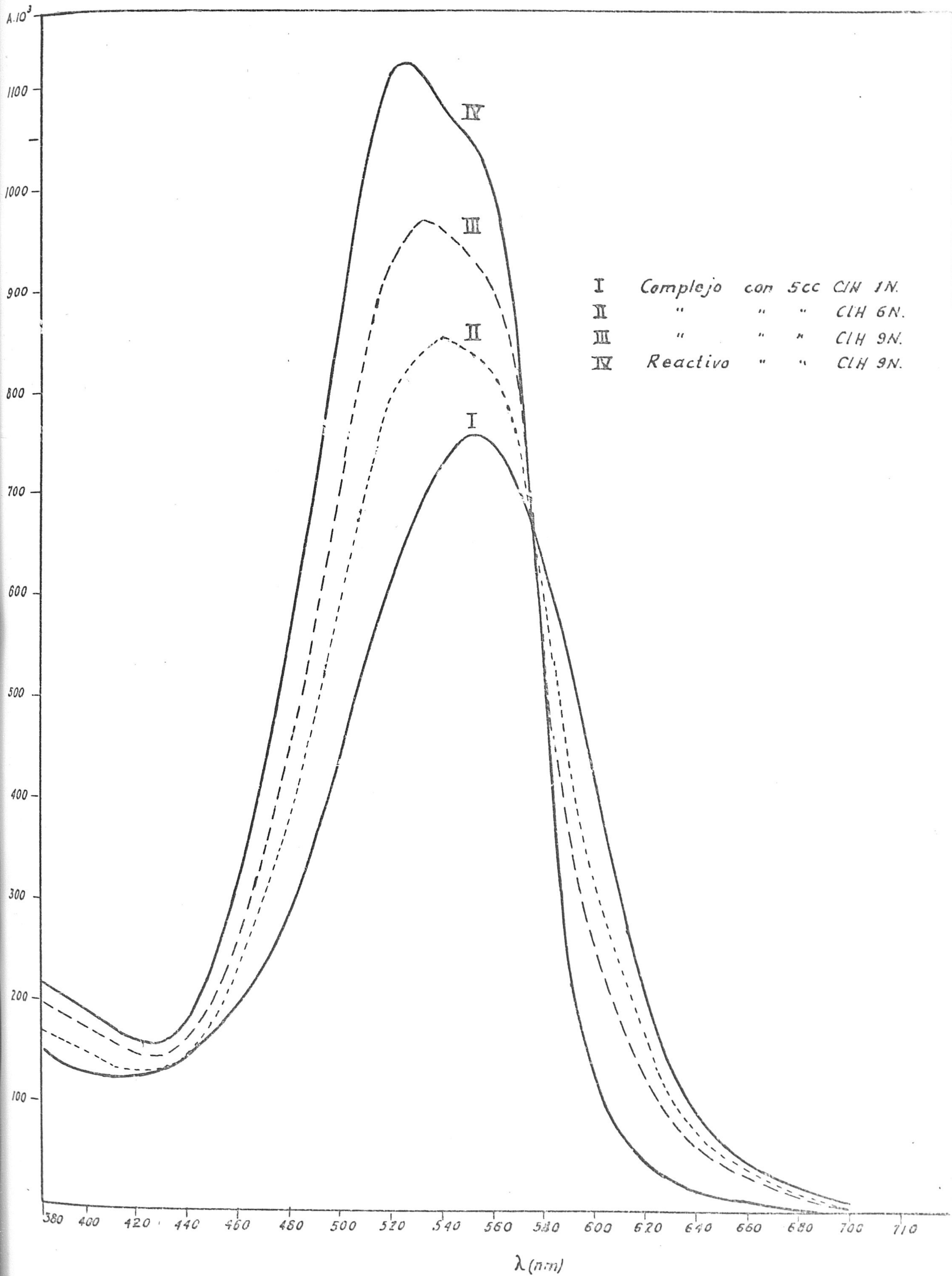
Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente Tabla N^o. 18 y en la Gráfica N^o. 5 se representan los espectros del complejo en las condiciones de los matraces 1, 6 y 9 (5 c.c. de ClH N, 5 c.c. de 6 N y 5 c.c. de 9 N) junto al espectro del reactivo en condiciones idénticas a las de la disolución más ácida de la serie, es decir, de aquella que contiene 5 c.c. de ClH 9 N.

T A B L A N.º 18

| λ nm | Complejo 5 o.c. de OIH | | | | | | | | | Reactivo 5 o.c. 9 N |
|-----------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------|
| | 1 N | 2 N | 3 N | 4 N | 5 N | 6 N | 7 N | 8 N | 9 N | |
| 380 | 155 | 158 | 164 | 158 | 165 | 168 | 178 | 193 | 197 | 217 |
| 390 | 137 | 142 | 148 | 144 | 151 | 160 | 165 | 180 | 187 | 205 |
| 400 | 132 | 135 | 142 | 135 | 141 | 149 | 154 | 168 | 177 | 190 |
| 410 | 127 | 131 | 137 | 132 | 136 | 136 | 147 | 161 | 165 | 175 |
| 420 | 130 | 132 | 140 | 132 | 136 | 136 | 142 | 153 | 149 | 163 |
| 430 | 137 | 140 | 146 | 138 | 138 | 138 | 142 | 149 | 149 | 158 |
| 440 | 148 | 152 | 163 | 150 | 152 | 152 | 158 | 168 | 167 | 180 |
| 450 | 170 | 174 | 183 | 176 | 180 | 185 | 194 | 207 | 207 | 235 |
| 460 | 200 | 206 | 210 | 215 | 225 | 235 | 250 | 265 | 267 | 315 |
| 470 | 237 | 248 | 258 | 266 | 286 | 306 | 324 | 344 | 350 | 427 |
| 480 | 269 | 303 | 315 | 334 | 360 | 390 | 420 | 450 | 457 | 565 |
| 490 | 364 | 384 | 398 | 422 | 452 | 495 | 530 | 567 | 585 | 710 |
| 500 | 452 | 477 | 487 | 522 | 560 | 610 | 652 | 690 | 720 | 875 |
| 510 | 540 | 567 | 580 | 620 | 660 | 712 | 770 | 820 | 842 | 1020 |
| 520 | 620 | 650 | 667 | 705 | 750 | 803 | 860 | 900 | 930 | 1115 |
| 530 | 685 | 712 | 730 | 762 | 800 | 835 | 900 | 940 | 965 | 1115 |

T A B L A N.º 18 (continuación)

| λ nm | Complejo 5 c.c. de ClH | | | | | | | | | Reactivo 5 c.c. 9 H. |
|-----------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|
| | 1 H | 2 H | 3 H | 4 H | 5 H | 6 H | 7 H | 8 H | 9 H | |
| 540 | 730 | 762 | 775 | 800 | 812 | 855 | 905 | 940 | 960 | 1075 |
| 550 | 760 | 787 | 800 | 809 | 820 | 840 | 910 | 940 | 955 | 1050 |
| 560 | 750 | 775 | 785 | 795 | 805 | 818 | 865 | 890 | 900 | 975 |
| 570 | 760 | 720 | 730 | 720 | 725 | 731 | 755 | 760 | 770 | 760 |
| 580 | 620 | 630 | 638 | 610 | 594 | 582 | 580 | 570 | 570 | 497 |
| 590 | 522 | 527 | 530 | 492 | 465 | 440 | 417 | 395 | 382 | 252 |
| 600 | 412 | 415 | 422 | 380 | 355 | 325 | 300 | 277 | 260 | 132 |
| 610 | 313 | 315 | 320 | 285 | 263 | 246 | 222 | 207 | 190 | 76 |
| 620 | 223 | 226 | 231 | 202 | 188 | 180 | 160 | 150 | 138 | 50 |
| 630 | 138 | 147 | 141 | 195 | 124 | 112 | 105 | 95 | 90 | 27 |
| 640 | 95 | 97 | 97 | 94 | 87 | 80 | 75 | 69 | 67 | 18 |
| 650 | 65 | 65 | 65 | 63 | 58 | 54 | 54 | 52 | 51 | 14 |
| 660 | 50 | 48 | 48 | 48 | 46 | 46 | 40 | 38 | 38 | 11 |
| 670 | 35 | 33 | 33 | 33 | 30 | 27 | 32 | 27 | 27 | 8 |
| 680 | 25 | 23 | 23 | 22 | 21 | 17 | 17 | 16 | 16 | 6 |
| 690 | 17 | 15 | 15 | 16 | 13 | 11 | 12 | 11 | 11 | 5 |
| 700 | 10 | 8 | 8 | 8 | 7 | 6 | 7 | 6 | 6 | - |



I Complejo con 5cc ClH 1N.
 II " " " ClH 6N.
 III " " " ClH 9N.
 IV Reactivo " " ClH 9N.

GRAFICA Nº 5

De los datos que se exponen en la anterior Tabla No. 18 y Gráfica No. 5 puede deducirse:

- 1º.) Que al aumentar la acidez, hay un desplazamiento hipocrómico del máximo del complejo.
- 2º.) Que se observa la existencia de un punto isobéptico a una longitud de onda de 575 m μ .
- 3º.) Que un gran aumento de la acidez lleva consigo una gradual destrucción del complejo.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EN FUNCION DEL TIEMPO.- CUMPLI-
MIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Con este fin se realizaron experiencias de la que es ejemplo la siguiente:

Preparamos nueve matraces conteniendo de 1 a 9 p.p.m. de Cr(IV) , Cr(VI) en la cantidad precisa para que el pH de la disolución se encontrara comprendido entre 0,75 y 0,93, 25 c.c. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3}M . y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Como blanco se tomó una disolución que, en un volumen total de 50 c.c. contenía 25 c.c. de disolución de reactivo 10^{-3}M , Cr(VI) hasta ajustar la acidez en el intervalo de pH antes citado y agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 600 nm y a intervalos regulares de tiempo.

Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente tabla No. 19.

T A B L A N^o. 19

| Tiempo | Br(IV) p.p.m. | | | | | | | | |
|---------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 0 min. | 75 | 107 | 300 | 422 | 523 | 620 | 735 | 822 | 930 |
| 15 " | 79 | 195 | 325 | 437 | 563 | 660 | 765 | 867 | 959 |
| 30 " | 86 | 208 | 336 | 443 | 575 | 672 | 770 | 875 | 960 |
| 45 " | 88 | 211 | 340 | 447 | 575 | 680 | 772 | 880 | 965 |
| 60 " | 90 | 214 | 340 | 447 | 576 | 675 | 775 | 880 | 965 |
| 75 " | 93 | 215 | 347 | 447 | 580 | 680 | 775 | 880 | 975 |
| 105 " | 95 | 220 | 350 | 450 | 587 | 685 | 770 | 875 | 955 |
| 9 horas | 72 | 202 | 323 | 441 | 567 | 661 | 755 | 840 | 920 |
| $\times 10^3$ | | | | | | | | | |

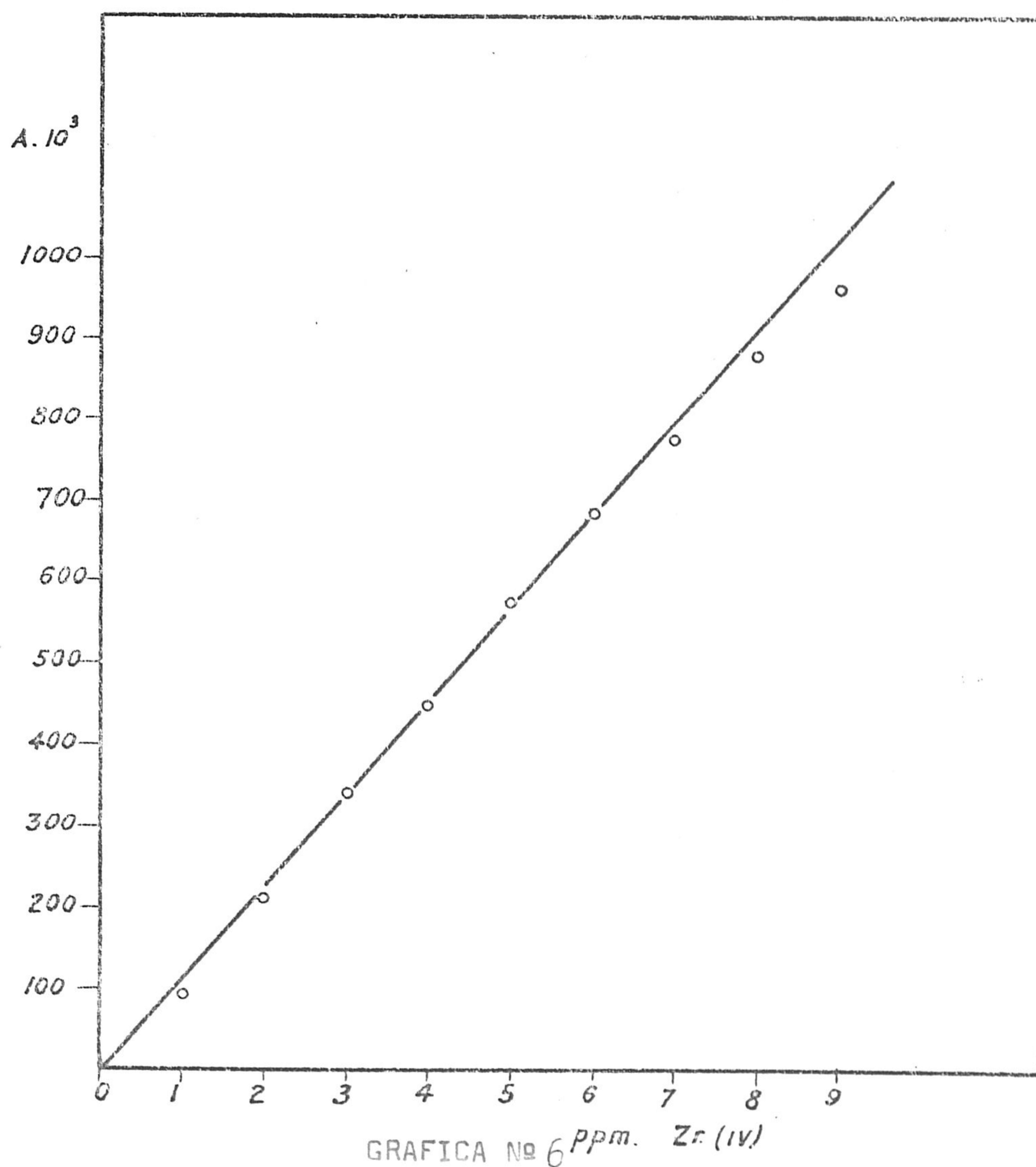
Observando la anterior Tabla N^o. 19 se observa—

1^o.) Que al complejo se estabiliza una vez transcurridos 30 minutos de su preparación, permaneciendo estable posteriormente otra media hora, al menos.

2^o.) Que una vez que han transcurrido nueve horas de su preparación las absorbancias sufren un decrecimiento que oscila entre el 20% para 1 p.p.m. y el 26% para 7 p.p.m.

3^a.) Representados gráficamente los valores que se exponen en la anterior Tabla, se observa un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer hasta 7 p.p.m. de Zr(IV).

Para posteriores experiencias, creímos indicado medir después de 45 minutos de preparadas las disoluciones. En la siguiente Gráfica N^o. 6 se representa la ley de Lambert-Beer del complejo a los 45 minutos, con 25 c.c. de reactivo $10^{-3}M$.



INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.-

Con objeto de estudiar el posible efecto causado por la concentración de reactivo, se realizó la experiencia que sigue:

Preparamos tres series de nueve matraces que contenían, en un volumen final de 50 c.c., de 1 a 9 p.p.m. de $Zr(IV)$, ClH IN hasta ajustar la acidez dentro del intervalo conveniente (0,75-0,93) y cantidades variables, para cada serie, de reactivo (según se muestra en la siguiente Tabla No. 20) y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron, a los 45 minutos, a una longitud de onda de 600 nm.

Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

T A B L A N O. 20

| Reactivo $10^{-3}M.$ c.c. | $Zr(IV)$ p.p.m. | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 20 | 103 | 209 | 338 | 451 | 570 | 670 | 765 | 835 | 910 |
| 25 | 80 | 219 | 335 | 455 | 585 | 695 | 800 | 885 | 970 |
| 35 | 95 | 230 | 370 | 498 | 660 | 778 | 890 | 1030 | 1134 |
| $\times 10^3$ | | | | | | | | | |

De la anterior Tabla se deduce:

- 1^a.) Que cuando se agregan 20, ó 25 c.c. de reactivo $10^{-3}M$, hay un buen cumplimiento de la ley de Beer hasta 7 p.p.m. de $Zr(IV)$, con una pequeña abscisa en el origen.
- 2^a.) Que al aumentar la concentración de reactivo hasta 35 c.c. de la disolución $10^{-3}M$, la ley de Beer se cumple hasta 9 p.p.m. de $Zr(IV)$, aumentando la abscisa en el origen.
- 3^a.) Que un aumento de la concentración de reactivo lleva consigo un aumento de la absorbancia, en cada uno de los puntos, aumento que es gradualmente mayor al aumentar la concentración de $Zr(IV)$ en los matraces y un aumento en la abscisa en el origen.

Para posteriores experiencias, hemos escogido como adecuada una cantidad de reactivo de 25 c.c. de disolución $10^{-3}M$.

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS REACTIVOS.-

Para estudiar tal influencia se procedió en la forma que sigue:

Se formó el complejo como habitualmente le hemos venido haciendo en las experiencias anteriores, con el siguiente orden de adición: $Zr(IV)$, en concentración variable de 1 a 9 p.p.m., ClH 1N hasta acidez adecuada y 25 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M$, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Por otra parte, se prepararon otras soluciones de complejo que contenían las mismas cantidades anteriores pero se alteró el orden de adición que ahora se estableció así:



Como blanco, para las medidas espectrofotométricas, se tomó una disolución que contenía, en un volumen total de 50 c.c. las mismas cantidades de reactivo ClH y agua que las anteriores disoluciones.

No obstante lo cual se comprobó la igualdad de pH de todas las disoluciones por uso del pH -metro.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla-

No. 21

T A B L A N.º. 21

| Orden de adición. | Er(IV) p.p.m. | | | | | | | | |
|----------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 88 | 9 |
| Met.+Med.+React. | 80 | 219 | 335 | 455 | 585 | 695 | 800 | 885 | 970 |
| React.+Med.+Met. | 92 | 210 | 345 | 456 | 570 | 680 | 790 | 900 | 980 |
| $A. 10^3$ | | | | | | | | | |

De los anteriores datos se deduce que es indife-
rente el orden de adición seguido para la formación del con-
plejo.

Fras el estudio efectuado, creemos poder afirmar-
que es recomendable seguir el siguiente método operativo.

METODO. - Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c. el --
volumen de la disolución de Er(IV) necesario para--
que su contenido en ión Er(IV) esté comprendido entre 0 y 7
p.p.m. Se le agrega la cantidad de ClH 1N precisa para que--
el pH de la disolución esté comprendido entre 0,75 y 0,93,--
25 c.c. de la disolución acuosa de Reactivo. $10^{-3}M$ y agua de
sionizada hasta el ensase.

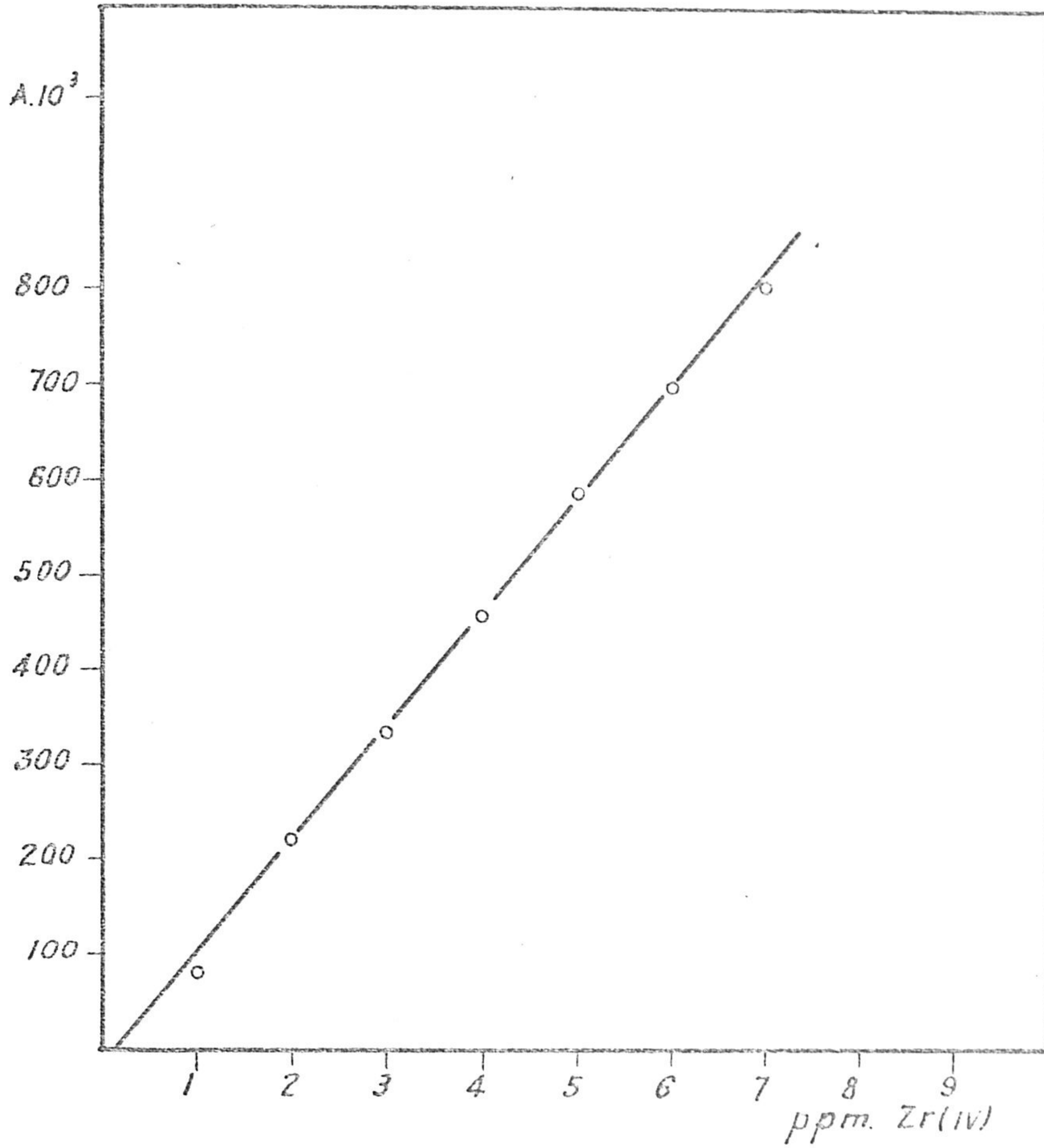
Se mide la absorbancia de la disolución, a una --
longitud de onda de 600 nm y a los 45 minutos de preparada,

frente a una disolución de referencia que contenga idénticas concentraciones de reactivo y ClH que las empleadas con la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de $Zr(IV)$ de concentración conocida y comprendida entre 0 y 7 p.p.m. tratadas en forma idéntica a la muestra problema.

En la siguiente Gráfica N^o. 7 se representan los valores de la absorbancia correspondientes a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 p.p.m. de $Zr(IV)$, cuando se opere en las condiciones ya señaladas.

Calculado el índice de absorbancia molar del complejo en las condiciones operatorias del método, resulta ser de 10,520.



GRAFICA Nº 7. Recta patrón para la determinación espectrofotométrica de Zr(IV).

ERRORES Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.

Para establecerlo operamos en la forma que se indica al describir el método operativo.

Para el trazado de la recta patrón se utilizaron disoluciones conteniendo 1, 3, 5, y 7 p.p.m. de $Zr(IV)$, para las que se observaron absorbancias ($A \cdot 10^3$) 85, 335, 585 y 800, respectivamente.

Realizadas otras experiencias, en las mismas condiciones, se obtuvieron los resultados que se resumen en la siguiente Tabla No. 22.

T A B L A N O. 22

| $A \cdot 10^3$ observad. | ppm $Zr(IV)$ puestas | ppm $Zr(IV)$ halladas | diferencia | | Error % |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------------|------|------------|
| | | | - | + | |
| 87 | 1,0 | 0,90 | 0,10 | | 10,0 |
| 150 | 1,5 | 1,40 | 0,10 | | 6,6 |
| 225 | 2,0 | 2,05 | | 0,05 | 2,5 |
| 285 | 2,5 | 2,55 | | 0,05 | 2,0 |
| 338 | 3,0 | 2,95 | 0,05 | | 1,69 |
| 410 | 3,5 | 3,55 | | 0,05 | 1,42 |
| 462 | 4,0 | 4,05 | | 0,05 | 1,25 |
| 520 | 4,5 | 4,50 | - | - | 0,0 |
| 585 | 5,0 | 5,05 | | 0,05 | 1,0 |
| 640 | 5,5 | 5,52 | | 0,03 | 0,54 |
| 695 | 6,0 | 5,97 | 0,03 | | 0,50 |
| 765 | 6,5 | 6,55 | | 0,05 | 0,76 |
| 795 | 7,0 | 6,80 | 0,2 | | 2,85 |

Para determinar la reproducibilidad del método se prepararon tres series de matraces conteniendo 3, 5 y 6 p.p. a. de $Zr(IV)$.

Operando en idénticas condiciones que las utilizadas anteriormente se obtuvieron los resultados que figuran en las siguientes Tablas No. 23, No. 24, y No. 25.

T A B L A N O. 23

| $Zr(IV)$ P.P.M. peso | $A \cdot 10^3$ observ. | $Zr(IV)$ P.P.M. matraces x | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------|---------------|-------------------|
| 3 | 335 | 2,95 | 295 | 2,4 | 5,76 |
| 3 | 337 | 2,97 | 297 | 0,4 | 0,16 |
| 3 | 327 | 2,90 | 290 | 7,4 | 54,76 |
| 3 | 325 | 2,85 | 285 | 12,4 | 153,76 |
| 3 | 335 | 2,95 | 295 | 2,4 | 5,76 |
| 3 | 345 | 3,05 | 305 | 7,6 | 57,76 |
| 3 | 345 | 3,05 | 305 | 7,6 | 57,76 |
| 3 | 340 | 3,00 | 300 | 2,6 | 6,76 |
| 3 | 340 | 3,00 | 300 | 2,6 | 6,76 |
| 3 | 343 | 3,02 | 302 | 4,6 | 21,16 |
| Σ | | 29,74 | 297,4 | 25,0 | 370,40 |
| \bar{x} media | | 2,974 | 297,4 | | |

T A B L A N O. 24

| $zr(IV)$ P.P.M. puesto | $A. 10^3$ obser. | $zr(IV)$ P.P.M. hallado x | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ | |
|------------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------|---------------|-------------------|--------|
| 5 | 565 | 4,90 | 490 | 6,9 | 47,71 | |
| 5 | 575 | 4,95 | 495 | 1,9 | 3,61 | |
| 5 | 575 | 4,95 | 495 | 1,9 | 3,61 | |
| 5 | 584 | 5,05 | 505 | 8,1 | 65,61 | |
| 5 | 585 | 5,05 | 505 | 8,1 | 65,61 | |
| 5 | 580 | 5,00 | 500 | 3,1 | 9,61 | |
| 5 | 580 | 5,00 | 500 | 3,1 | 9,61 | |
| 5 | 570 | 4,92 | 492 | 4,9 | 24,01 | |
| 5 | 570 | 4,92 | 492 | 4,9 | 24,01 | |
| 5 | 575 | 4,95 | 495 | 1,9 | 3,61 | |
| Σ | | 49,69 | | 22,4 | 22,4 | 256,90 |
| \bar{x} media | | 4,969 | 496,9 | | | |

T A B L A N^o. 25

| Zr(IV) P.P.M. puento | A. 10 ³ observ. | Zr(IV) P.P.M. hallado x | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|------|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 6 | 690 | 5,95 | 595 | 5 | | 25 |
| 6 | 685 | 5,90 | 590 | - | - | - |
| 6 | 680 | 5,85 | 585 | | 5 | 25 |
| 6 | 680 | 5,85 | 585 | | 5 | 25 |
| 6 | 680 | 5,85 | 585 | | 5 | 25 |
| 6 | 690 | 5,95 | 595 | 5 | | 25 |
| 6 | 685 | 5,90 | 590 | - | - | - |
| 6 | 690 | 5,95 | 595 | 5 | | 25 |
| 6 | 680 | 5,85 | 585 | | 5 | 25 |
| 6 | 690 | 5,95 | 595 | 5 | | 25 |
| Σ | | 59,00 | | 20,0 | 20,0 | 200 |
| \bar{x} media | | 5,90 | 590 | | | |

Aplicando el cálculo de errores a los datos de las tres tablas anteriores, se obtienen los datos que se resumen en la siguiente Tabla N^o. 26 .

T A B L A N^o. 26

| $Xr(IV)$ | Varianza V | Desviación típica σ | Desviación media σ_m | Error relativo sobre el valor medio % |
|----------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| 3 ppm. | 0,00411 | $\pm 0,0619$ | $\pm 0,0195$ | 1,48 |
| 5 ppm. | 0,00285 | $\pm 0,0534$ | $\pm 0,0168$ | 0,76 |
| 6 ppm. | 0,00222 | $\pm 0,0471$ | $\pm 0,0149$ | 0,57 |
| Media | 0,00306 | $\pm 0,0541$ | $\pm 0,0170$ | 0,93 |

De los datos que figuran en la anterior Tabla se deduce que el error relativo, sobre el valor medio, cometido oscila desde 1,48 cuando se determinan 3 p.p.m. de $Xr(IV)$ a 0,57 cuando se determinan 6 p.p.m.

Asimismo la media de los errores relativos sobre el valor medio, para el intervalo de concentraciones estudiado resulta ser del 0,93%.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II)

MEDIANTE FURFURIL SULFONATO SODICO.

Observada una alta sensibilidad en la reacción cualitativa del Purgurín Sulfonato Sódico con Ni(II), — que expresada en concentración límite es de $1:10^7$, en medio básico, nos propusimos estudiar espectrofotométricamente este complejo e intentar establecer un nuevo método de determinación de Ni(II).

A continuación se resumen algunos de los resultados obtenidos en las numerosas experiencias que con — tal fin realizamos.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-Disoluciones empleadas.-Disolución de Ni(II).-

Se preparó a partir de $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck R.A. — por disolución en agua desionizada. Su exacta concentra— ción en Ni(II), se determinó gravimétricamente por uso de la técnica clásica (45), precipitándolo como bisdimetil— glicoximato de Ni(II).

El promedio de tres determinaciones dió una con— centración de 1'0622 gr/litro en Ni(II).

Las diferentes disoluciones empleadas se prepa— raron por diluciones sucesivas de la anterior.

Disolución de Reactivo.-

Se empleó una disolución en agua desionizada de Purpurín Sulfonato Sódico, MICROMER, de concentración — — 10^{-3}M .

Soluciones tampón.-

Para la zona de pH comprendida entre 5'86 y — — 8'1 se empleó tampón $\text{PO}_4\text{HK}_2\text{-NaOH}$. Para la comprendida en— tre 8'59 y 12 se usó Glicocola-ClK-NaOH.

Todos los productos citados eran Merck R.A.

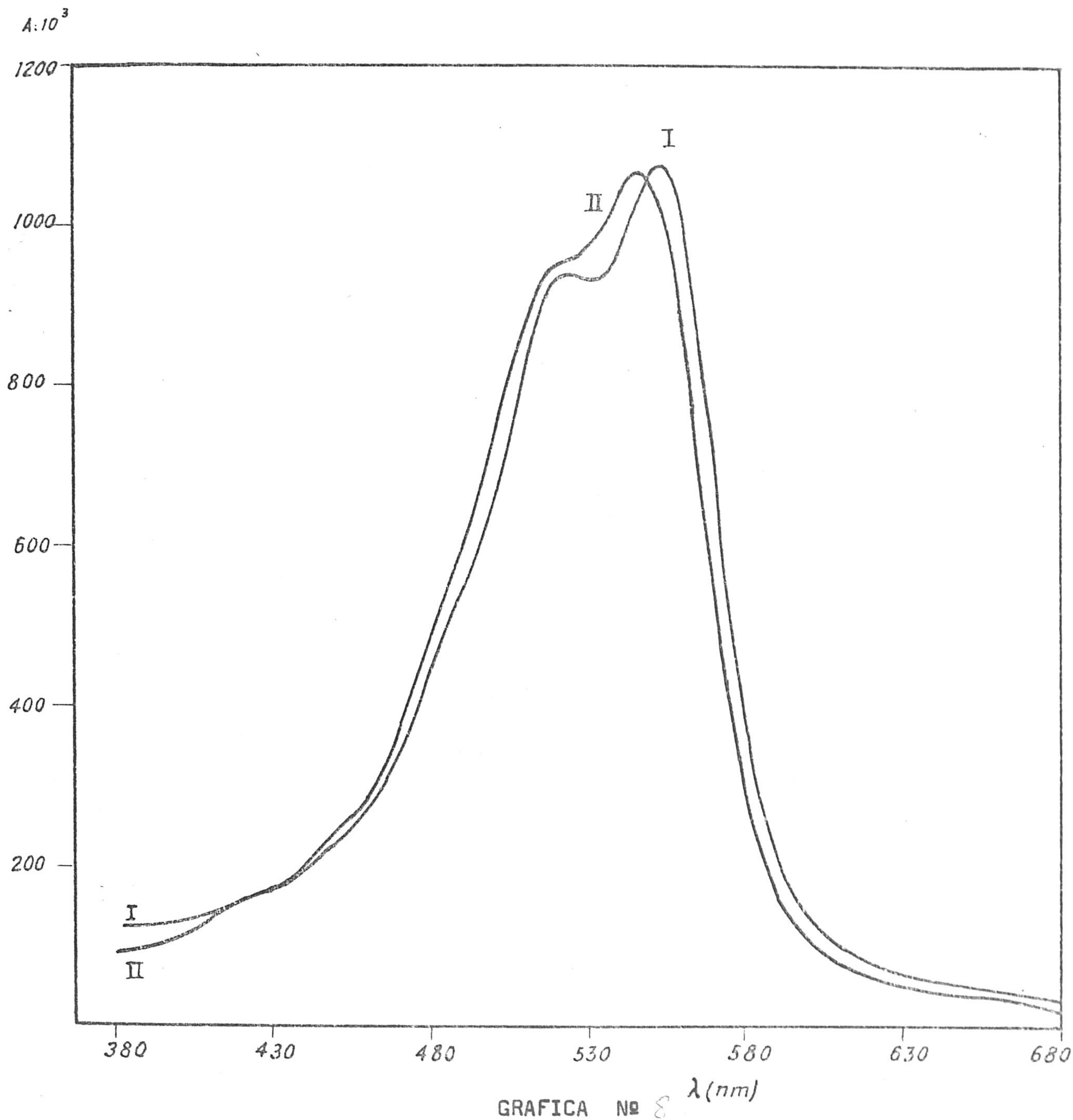
EFFECTO DEL pH SOBRE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLE-
JO PURPURIN SULFONATO-NI(II).

Se establecieron operando en las siguientes condiciones:

Se tomaron matraces que, en un volumen total de 50 c.c., contenían, y por este orden, 5 c.c. de la disolución de Ni(II) $10^{-3}M$, 5 c.c. de la disolución de Reactivo $10^{-3}M$, 25 c.c. de la disolución de tampón de pH adecuado y agua desionizada. De esta manera las disoluciones preparadas contenían Ni(II) y Reactivo en la proporción 1:1.

A continuación se midió el pH exacto de las diferentes disoluciones en el pHmetro y se establecieron los espectros utilizando como blanco agua desionizada.

Los resultados obtenidos se representan en la siguiente Gráfica N°. 8 .



I.- Espectro de absorción del complejo Purpurin Sulfonato-Ni(II) en el intervalo de pH comprendido entre 8,6 y 12,0.

II.- Idem. en el intervalo comprendido entre 5,8 y 8,0.

La observación de la anterior Gráfica N°. 8 muestra:

1°.) Que el complejo presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 545 nm, y un mínimo, no muy bien definido a 520 nm, siempre que el pH esté comprendido entre 5.8 y 8.

2°.) Que al variar el pH, cuando éste se halla comprendido en el intervalo 8.6 y 12, el máximo citado sufre un desplazamiento batocrómico de 10 nm -ahora aparece a 555nm- mientras que el mínimo, ahora más definido, se observa a 530 nm.

Con objeto de ver cual es el pH de máxima complejación, se preparó la siguiente experiencia:

Se tomaron matraces que, en un volumen total de 50 c.c., contenían 10 c.c. de la disolución de Ni(II) $10^{-3}M$, 10 c.c. de la disolución de reactivo de igual molaridad, 25 c.c. del tampón conveniente y agua desionizada hasta el enraseo.

Como blanco se prepararon disoluciones que contenían idénticas cantidades de reactivo y tampón que la disolución de complejo correspondiente.

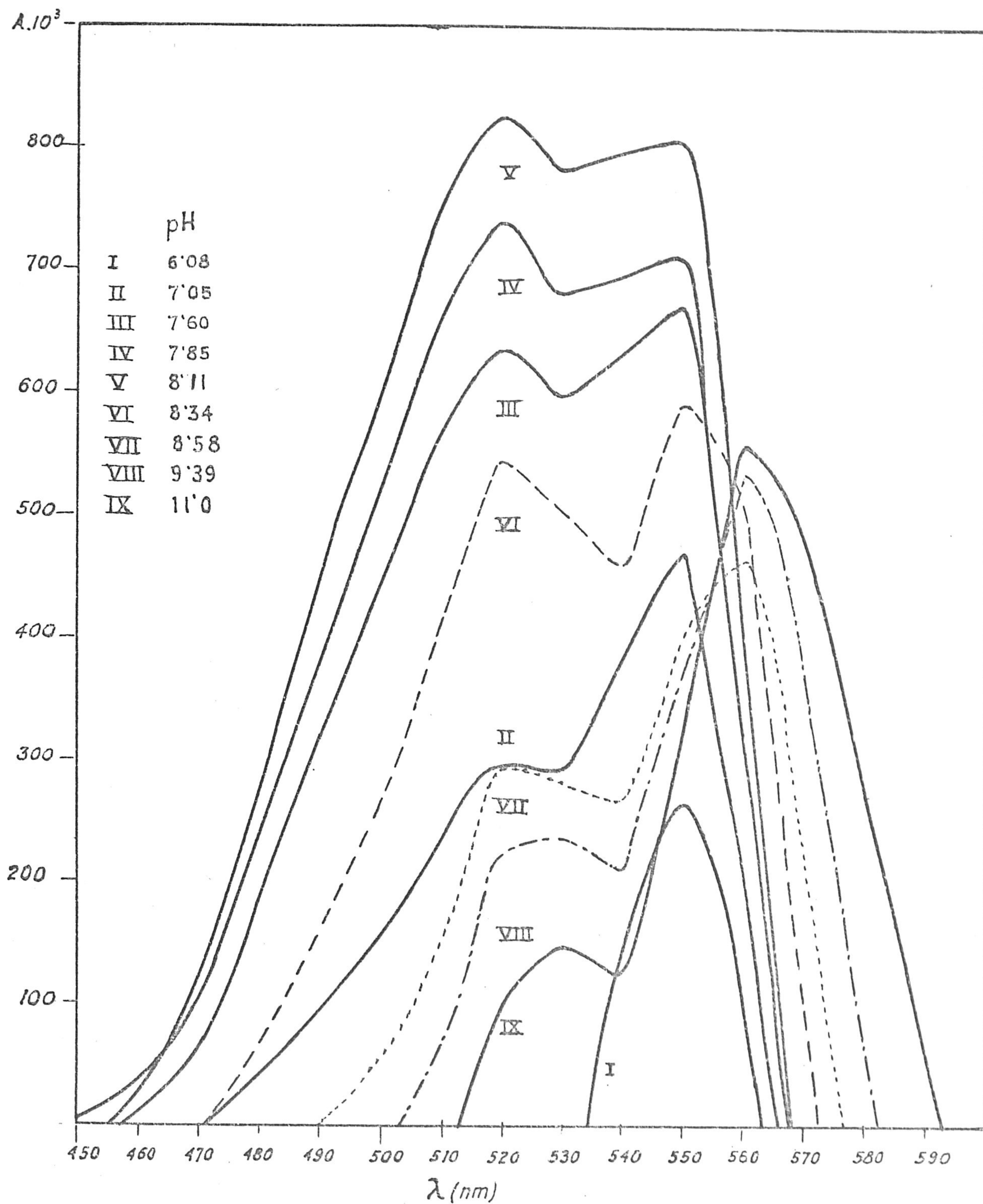
Se midió el pH exacto de la disolución y se efectuaron las medidas espectrofotométricas en la zona de longitudes de onda en que el complejo absorbe más que el

Los resultados obtenidos se reúnen y representan en las siguientes tabla No. 27 y Gráfica No. 9 .

T A B L A N O . 27

| λ nm | pH | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 6'08 | 7'05 | 7'60 | 7'85 | 8'11 | 8'34 | 8'58 | 9'39 | 11'0 |
| 450 | - | - | - | 8 | - | - | - | - | - |
| 460 | - | - | 12 | 35 | 28 | - | - | - | - |
| 470 | - | - | 62 | 100 | 123 | - | - | - | - |
| 480 | - | 42 | 190 | 250 | 277 | 70 | - | - | - |
| 490 | - | 96 | 322 | 392 | 448 | 177 | 5 | - | - |
| 500 | - | 150 | 423 | 520 | 590 | 262 | 52 | - | - |
| 510 | - | 240 | 570 | 695 | 755 | 412 | 150 | 62 | - |
| 520 | - | 292 | 635 | 740 | 825 | 545 | 292 | 222 | 105 |
| 530 | - | 290 | 595 | 580 | 780 | 900 | 280 | 235 | 147 |
| 540 | 135 | 380 | 628 | 690 | 795 | 457 | 265 | 212 | 125 |
| 550 | 263 | 470 | 670 | 710 | 805 | 590 | 400 | 365 | 310 |
| 560 | 95 | 197 | 303 | 340 | 415 | 510 | 460 | 530 | 555 |
| 570 | - | - | - | - | - | 100 | 225 | 375 | 500 |
| 580 | - | - | - | - | - | - | - | 70 | 270 |
| 590 | - | - | - | - | - | - | - | - | 75 |

A. 10³



GRAFICA Nº 9. Influencia del pH sobre las diferencias de absorbancia entre el complejo de Ni(II) y el Reactivo.

De la observación de las anteriores Tabla N^o. 27 y Gráfica N^o. 9 puede deducirse:

1^o.) Que aunque no varía apreciablemente el espectro de absorción del complejo, en función del pH, por variar el del reactivo, (ver pág. n^o. 55 de esta Memoria), las diferencias de absorbancia entre ambos está fuertemente influenciada por el pH.

2^o.) Que a pH=6'08, la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se da a una longitud de onda de 550 nm.

3^o.) Que entre pH 7'05 y 8'34 se mantiene idéntica tal diferencia máxima pero aparece, además, otra a 520 nm y un mínimo en la diferencia a 530 nm, éste último para valores de pH comprendidos entre 7'05 y 8'11.

4^o.) Que a partir de pH 8'34 se observa que hay un desplazamiento de tales diferencias máximas y mínimas, que aparecen a 530 nm, 540 nm y 560 nm respectivamente.

5^o.) Que la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se da a una longitud de onda de 520 nm y a un pH de 8'1, por lo que serán éstas las condiciones elegidas para posteriores experiencias.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EN FUNCION DEL TIEMPO.- CUMPLI-
MIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se realizó la experiencia preparando 8 matraces que contenían 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 y 4 p.p.m. de Ni(II) , 25 c.c. de la disolución de reactivo 10^{-3}M . y 10 c.c. de tampón de pH 8'1, enrasando a 50 c.c. con agua de sionizada. Como blanco se tomó una disolución que contenía reactivo y tampón en la misma cantidad que los matraces anteriores, mas agua hasta un volumen final de 50 c.c.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 520 nm en diferentes intervalos de tiempo.

Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente Tabla N^o. 28 .

T A B L A N^o. 28

| Tiempo | P.p.m. de Ni(II) | | | | | | | |
|---------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0'5 | 1 | 1'5 | 2 | 2'5 | 3 | 3'5 | 4 |
| 0 min | 105 | 212 | 330 | 410 | 490 | 587 | 670 | 740 |
| 15 " | 103 | 210 | 320 | 410 | 495 | 585 | 670 | 740 |
| 30 " | 97 | 215 | 325 | 412 | 500 | 590 | 675 | 745 |
| 45 " | 103 | 215 | 332 | 410 | 505 | 590 | 672 | 750 |
| 60 " | 100 | 220 | 330 | 415 | 502 | 590 | 675 | 747 |
| 90 " | 105 | 220 | 335 | 418 | 510 | 600 | 680 | 750 |
| 120 " | 105 | 225 | 330 | 412 | 505 | 590 | 670 | 740 |
| 180 " | 105 | 225 | 330 | 408 | 510 | 595 | 665 | 735 |
| 15 hor ^a | 110 | 210 | 332 | 410 | 502 | 585 | 660 | 730 |

A. 10³

De los datos expuestos en la anterior Tabla N^o. 28 se deduce que el complejo es perfectamente estable, al menos durante 15 horas, siendo útil como tiempo de medida cualquiera de los comprendidos entre 0 y 3 horas. Nosotros creemos indicado medir después de transcurridos 30 minutos de preparadas las disoluciones.

La ley de Lambert-Beer se cumple, según los datos anteriores, solo hasta 1'5 p.p.m. de Ni(II) lo que -- pensamos pudiera ser debido a insuficiencia de reactivo.-- Para comprobar tal extremo decidimos estudiar la influencia que la concentración de reactivo presente ejerce sobre el cumplimiento de aquella ley.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.--

Con el fin de estudiar tal influencia se preparó la siguiente experiencia:

Se prepararon 6 series de 8 matraces, que contenían de 0'5 a 4 p.p.m. de Ni(II), cantidades variables y crecientes en cada serie de la disolución de reactivo, según se muestra en la siguiente Tabla, 10 c.c. de tampón de pH 5'1 y agua desionizada hasta un volumen final de -- 50 c.c.

Como blanco tomamos una disolución que contenía, en un volumen total de 50c.c., idéntica cantidad de reactivo y tampón que la serie correspondiente y agua desionizada hasta el ensayo.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 520 nm y a los 30 minutos de -- preparadas las muestras.

Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente Tabla No. 29 .

T A B L A N O. 29

| cc. R 10^{-3} | P.P.M. Ni(II) | | | | | | | |
|-----------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 |
| 10 | 177 | 320 | 462 | 575 | 660 | 755 | 820 | 830 |
| 15 | 170 | 310 | 462 | 580 | 720 | 825 | 925 | 1015 |
| 20 | 147 | 280 | 410 | 530 | 670 | 760 | 870 | 967 |
| 25 | 97 | 215 | 325 | 412 | 500 | 590 | 675 | 745 |
| 30 | 93 | 180 | 240 | 340 | 418 | 490 | 560 | 625 |
| 35 | 77 | 170 | 277 | 372 | 442 | 520 | 600 | 680 |

$A \cdot 10^3$

Al observar la anterior Tabla vemos que el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer está muy condicionado a la concentración de reactivo, variando la pendiente de las rectas en forma muy notable y en el sentido de que esta pendiente disminuye al aumentar la concentración.

Un efecto similar a este encuentran V.D. Anand, Deshmukh y Pandey, cuando estudian el efecto de la concentración de reactivo, al establecer un método de determinación espectrofotométrica de Co(II) con Acido Trioglicólico (46).

En la siguiente Gráfica N^o. 10 hemos representa

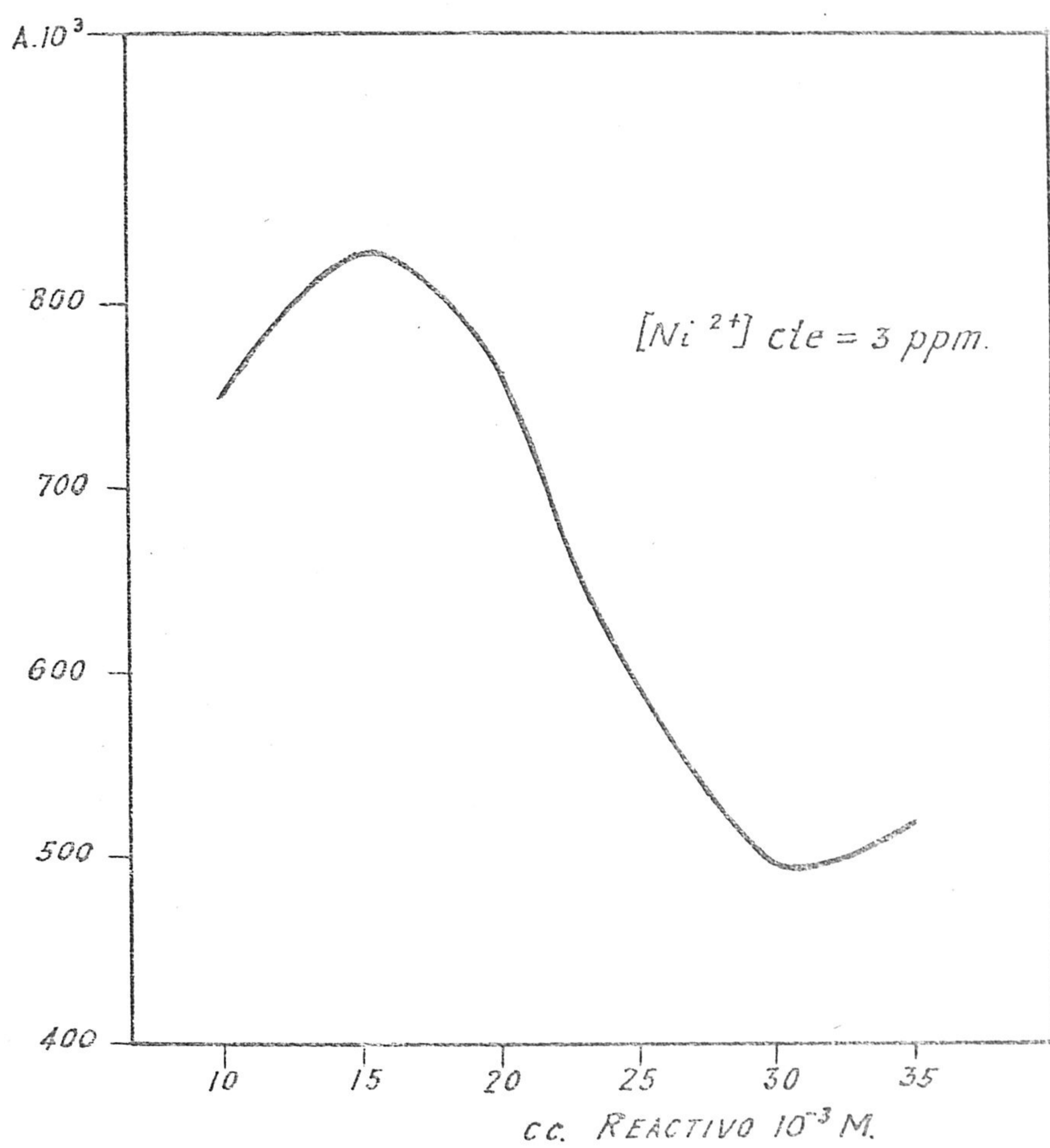
de este efecto de la concentración de reactivo para una concentración constante de Ni(II) igual a 3 p.p.m.

Esta variación en la pendiente podría explicarse suponiendo que a medida que se aumenta la concentración de reactivo se van formando diferentes complejos de menor índice de absorción molar.

En cualquier caso se observa cumplimiento de la ley de Lambert-Beer hasta 3 p.p.m. de Ni(II).

Dado que la máxima pendiente de la recta se obtiene con 15 c.c. de reactivo $10^{-3}M$, fue esta cantidad la elegida entre las experimentadas.

El índice de absorción molar del complejo formado en estas condiciones resulta ser 17.200.



GRAFICA Nº 10 . Influencia de la concentración de Reactivo.

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS REACTIVOS.

El orden que normalmente hemos seguido ha sido: ión metálico, reactivo y tampón; con el fin de ver el efecto de la variación en el orden de adición sobre la formación de complejo, se preparó la experiencia que exponemos a continuación.

Se prepararon dos series de matraces que contenían, en un volumen total de 50 c.c., cantidades de Ni(II) crecientes de 0.5 a 4 p.p.m., 15 c.c. de reactivo $10^{-3}M.$, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el ensayo.

El orden de adición seguido en la primera serie fue: Ni(II), reactivo, tampón. En la segunda serie, reactivo, Ni(II), tampón.

Los datos obtenidos los reunimos en la siguiente Tabla No. 30.

T A B L A N O. 30

| | P.p.m. Ni(II) | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 |
| Ni(II), React., Tamp. | 170 | 310 | 462 | 580 | 720 | 825 | 925 | 1015 |
| React. Ni(II), Tamp. | 172 | 312 | 460 | 600 | 735 | 830 | 930 | 1005 |
| $\times 10^3$ | | | | | | | | |

De los anteriores datos puede deducirse que es indiferente el orden de adición seguido.

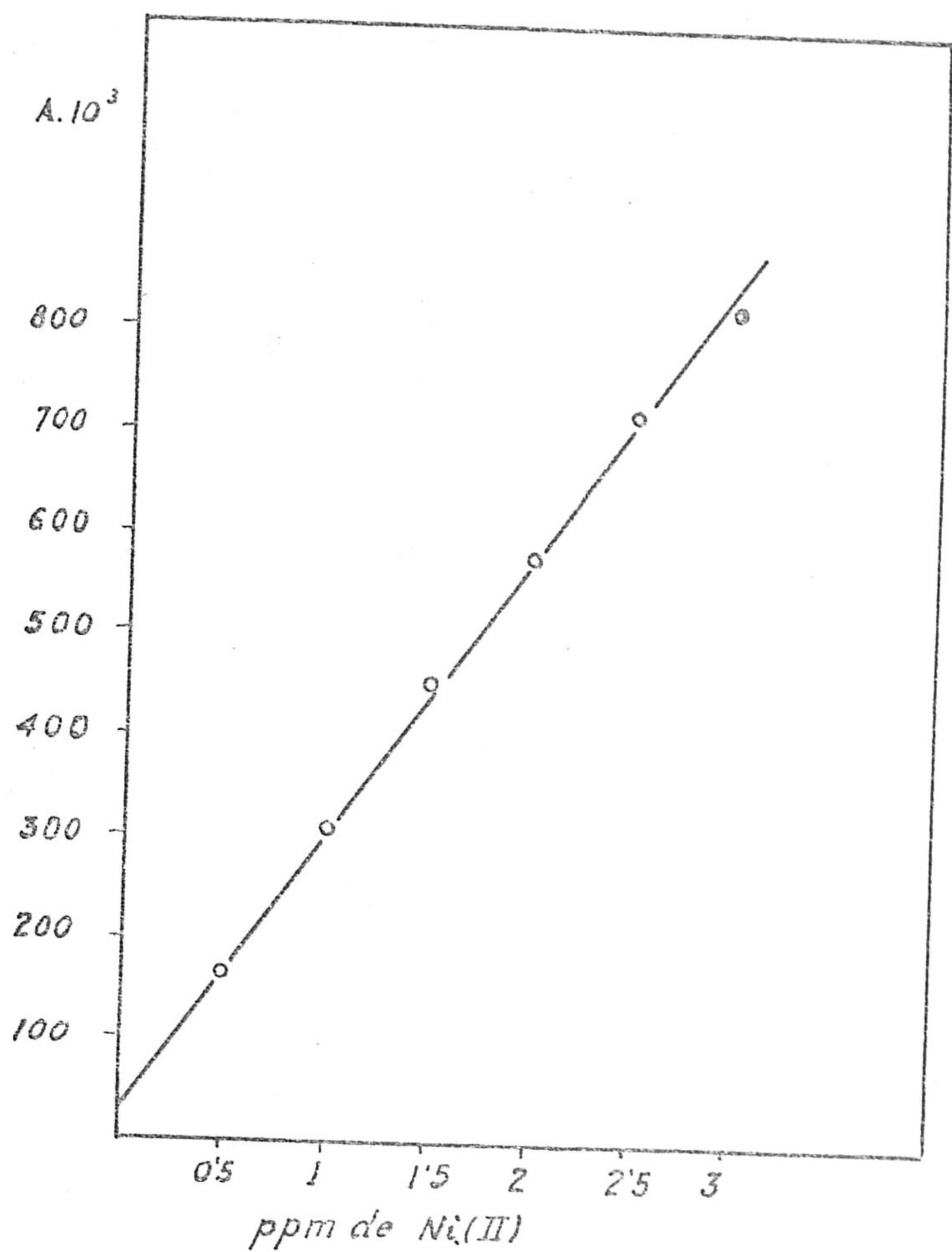
MÉTODO.-

Tras el estudio efectuado el método operatorio, recomendable es el siguiente:

Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c. el volumen de la disolución de Ni(II) necesario para que su concentración en Ni(II) esté comprendida entre 0 y 3 p.p.m. Se le agregan 15 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón de pH 8'1 y se enrasa con agua desionizada. Una vez transcurridos 30 minutos desde que se preparó la disolución, se mide su absorbancia a una longitud de onda de 520 nm, frente a una disolución que contendrá en un volumen total de 50 c.c., 15 c.c. de la disolución acuosa del reactivo $10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

La recta patrón se establece con disoluciones de Ni(II) de concentración conocida y comprendida entre 0 y 3 p.p.m. tratadas en forma análoga a la muestra problema.

En la Gráfica No. 11 se representa los valores de la absorbancia correspondientes a 0'5, 1, 1'5, 2, 2'5 y 3 p.p.m. Ni(II), cuando se opera en las condiciones descritas.



GRAFICA Nº 11 . Recta patrón para la determinación Espectrofotométrica de Ni(II).

ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.-

Para establecerlo se operó en la forma que se indica al describir el Método operatorio.

Para el tramado de la recta patrón se utilizaron disoluciones conteniendo 0'5, 1, 1'5, 2, 2'5 y 3 p.p.m. de Ni(II) para las que se observaron absorbancias de $(A \cdot 10^{-3})$ 170, 310, 460, 580, 725 y 825, respectivamente.

Realizadas otras experiencias en las mismas condiciones se obtuvieron los resultados que se reúnen en la Tabla No. 31.

T A B L A N O. 31

| Ni(II) puesto p.p.m. | Absorbancias observadas ($A \cdot 10^3$) | Ni(II) hallado | Diferencia Ni(II) p.p.m. | Error % |
|----------------------------|--|-------------------|--------------------------------|------------|
| 0'3 | 102 | 0'27 | 0'03 | 10'0 |
| 0'6 | 160 | 0'57 | 0'03 | 5'0 |
| 0'9 | 270 | 0'87 | 0'03 | 3'33 |
| 1'2 | 345 | 1'22 | 0'02 | 1'66 |
| 1'5 | 450 | 1'52 | 0'02 | 1'33 |
| 1'8 | 510 | 1'75 | 0'05 | 2'77 |
| 2'1 | 595 | 2'07 | 0'03 | 1'33 |
| 2'4 | 680 | 2'38 | 0'02 | 0'83 |
| 2'7 | 760 | 2'67 | 0'03 | 1'11 |
| 3'0 | 820 | 2'85 | 0'15 | 5'00 |

Para determinar la reproducibilidad se prepararon 10 disoluciones que contenían 1 p.p.m., otras 10 con 2 p.p.m. y otras diez con 2'5 p.p.m. de Ni(II).

Operando en idénticas condiciones que las utilizadas anteriormente, se obtuvieron los resultados que figuran en las Tablas No. 32, No. 33 y No. 34.

T A B L A No. 32

| Ni(II) puesto p.p.m. | $\Lambda \cdot 10^3$ Observ. | Ni(II) hallado x p.p.m. | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | | $(x - \bar{x})^2$ |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|---------------|------|-------------------|
| | | | | + | - | |
| 1 | 309 | 0'95 | 95 | | 4'9 | 24'01 |
| 1 | 312 | 1'02 | 102 | 2'1 | | 4'41 |
| 1 | 317 | 1'05 | 105 | 5'1 | | 26'01 |
| 1 | 317 | 1'05 | 105 | 5'1 | | 26'01 |
| 1 | 312 | 1'02 | 102 | 2'1 | | 4'41 |
| 1 | 307 | 0'97 | 97 | | 2'9 | 8'41 |
| 1 | 307 | 0'97 | 97 | | 2'9 | 8'41 |
| 1 | 312 | 1'02 | 102 | 2'1 | | 4'41 |
| 1 | 307 | 0'97 | 97 | | 2'9 | 8'41 |
| 1 | 307 | 0'97 | 97 | | 2'9 | 8'41 |
| Σ | | 9'99 | | 16'5 | 16'5 | 122'90 |
| \bar{x} media | | 0'999 | 99'9 | | | |

T A B L A N O. 33

| N1(II) puesto P.P.M. | A. 10 ³ Observ. | N1(II) hallado P.P.M., x. | 10 ² z | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 2 | 570 | 1'95 | 195 | | 4'3 | 18'49 |
| 2 | 575 | 1'97 | 197 | | 2'3 | 5'29 |
| 2 | 580 | 2'00 | 200 | 0'7 | | 0'49 |
| 2 | 585 | 2'02 | 202 | 2'7 | | 7'29 |
| 2 | 580 | 2'00 | 200 | 0'7 | | 0'49 |
| 2 | 580 | 2'00 | 200 | 0'7 | | 0'49 |
| 2 | 585 | 2'02 | 202 | 2'7 | | 7'29 |
| 2 | 580 | 2'00 | 200 | 0'7 | | 0'49 |
| 2 | 580 | 2'00 | 200 | 0'7 | | 0'49 |
| 2 | 575 | 1'97 | 197 | | 2'3 | 5'29 |
| Σ | | 19'93 | | 8'9 | 8'9 | 46'10 |
| \bar{x} media | | 1'993 | 1993'3 | | | |

T A B L A N.º 34

| N1(II) punto P.P.M. | A. 10 ³ observ | N1(II) hallado P.P.M. x | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 2'5 | 735 | 2'55 | 255 | 4'1 | | 16'81 |
| 2'5 | 725 | 2'50 | 250 | | 0'9 | 0'81 |
| 2'5 | 730 | 2'52 | 252 | 1'1 | | 1'21 |
| 2'5 | 730 | 2'52 | 252 | 1'1 | | 1'21 |
| 2'5 | 720 | 2'48 | 248 | | 2'9 | 8'41 |
| 2'5 | 725 | 2'50 | 250 | | 0'9 | 0'81 |
| 2'5 | 730 | 2'52 | 252 | 1'1 | | 1'21 |
| 2'5 | 725 | 2'50 | 250 | | 0'9 | 0'81 |
| 2'5 | 725 | 2'50 | 250 | | 0'9 | 0'81 |
| 2'5 | 725 | 2'50 | 250 | | 0'9 | 0'81 |
| Σ | | 25'09 | | 7'4 | 7'4 | 32'90 |
| \bar{x} media | | 2'509 | 250'9 | | | |

Aplicando el cálculo de errores a los datos de las tres anteriores Tablas, se obtienen los datos que se reúnen en la siguiente Tabla No. 35.

T A B L A N O. 35

| Ni(II) ppm. | Varianza V | Desviación típica σ | Desviación media σ_m | Error. relativo % |
|-------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1'0 | 0,001365 | $\pm 0,03695$ | $\pm 0,0116$ | 2,62 |
| 2'0 | 0,000512 | $\pm 0,02263$ | $\pm 0,00715$ | 0,81 |
| 2'5 | 0,000365 | $\pm 0,01911$ | $\pm 0,00604$ | 0,54 |
| Valor medio | 0,000747 | $\pm 0,02623$ | $\pm 0,0082$ | 0,99 |

En la siguiente Tabla No. 36, se reúnen, con fines comparativos, algunos de los reactivos seleccionados por la "Commission on Spectrochemical and other optical procedures for Analysis" de la International Union of Pure and Applied Chemistry, (47), para la determinación espectrofotométrica de Ni(II), operando en la región visible o ultravioleta próxima a la visible. En esta Tabla se han incluido los índices de absorción molar de los distintos complejos y, si lo hemos podido conocer, el rango de concentraciones para el cual es aplicable el método.

| Reactivo | Rango | λ nm | Índice de ab- sorbancia molar |
|---------------------------------------|--------------|-----------------|-------------------------------------|
| EDTA | 40-500 ppm | 650 | $0,03 \cdot 10^3$ |
| Acido β -Mercapto propionico | 5-40 ppm | 425 | $2,1 \cdot 10^3$ |
| Acido Rubroánico | 0,16-4,0 ppm | 640 | $8,93 \cdot 10^3$ |
| Bistilditiocarb- mato sódico | 0,012-4 ppm | 393 01,0 | $6,11 \cdot 10^3$ |
| Bistilditiocarb- mato sódico | 0,012-4 ppm | 430 01,0 | $1,77 \cdot 10^3$ |
| Dietilentriamina | 0,01-0,06m/l | 850 | $0,014 \cdot 10^3$ |
| α -Purildioxina | 0,2-3 ppm | 438 | $17,6 \cdot 10^3$ |
| Heptoxina | 1-10 ppm | 377 | $4,66 \cdot 10^3$ |
| Oxina | - | 395 | $4,9 \cdot 10^3$ |
| 1-(2-Piridilazo) 2 naftol | 0-1 | 560 | $8,5 \cdot 10^3$ |
| 2 Metil-8-Hidro- quinoleína | 1,64-6,9 | 373 | $4,75 \cdot 10^3$ |
| Purpurin Sulfon- ato sódico. | 0-3 | 520 4:1 | $17,26 \cdot 10^3$ |

Observando la anterior Tabla N^o. 36, se apre-
cia que tan solo uno de los reactivos expuestos, la α -Pu-
rildioxina, forma con Ni(II) complejos de índice de absor-
bancia molar similar al Purpurin Sulfonato-Ni(II).

INTERFERENCIA DE Co(II) EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMÉTRICA DE Ni(II).

Como quiera que el ión Co(II) reacciona con el Purpurín Sulfonato Sódico, según vimos en la parte primera de esta memoria, creímos conveniente conocer la interferencia que puede causar en la determinación de Ni(II) - la presencia de pequeñas cantidades de Co(II).

Para ello, se prepararon dos series de matraces, conteniendo la primera de ellas 1 p.p.m. de Ni(II) y 2 - p.p.m. la segunda, a continuación se le agregó a cada matraz 15 c.c. de disolución de Reactivo 10^{-3} M. y cantidades crecientes de Co(II), según se muestra en las Tablas N^o 37 y N^o 38 siguientes, mas 10 c.c. de tampón de pH 8.1 y - agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c.

Una vez transcurridos 30 minutos desde que se prepararon las disoluciones, se midió la absorbancia de las mismas a la λ de 520 nm, frente a una disolución que contenía en un volumen total de 50 c.c., 15 c.c. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3} M., 10 c.c. de tampón de pH 8.1 y agua desionizada hasta el ensayo.

Los resultados obtenidos se recusan a continuación:

T A B L A N O. 37

| Ni(II) puesto P.P.M. | Do(II) puesto P.P.M. | $\lambda \cdot 10^3$ obsor. | Ni(II) hallado P.P.M. | dife- rencia | Error % |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|
| 1 | 0'0 | 300 | 1'00 | 0'00 | 0 |
| 1 | 0'5 | 265 | 0'85 | 0'15 | 15 |
| 1 | 1'0 | 250 | 0'80 | 0'20 | 20 |
| 1 | 2'0 | 165 | 0'48 | 0'52 | 52 |
| 1 | 3'0 | 90 | 0'20 | 0'80 | 80 |
| 1 | 4'0 | 105 | 0'25 | 0'75 | 75 |
| 1 | 5'0 | 190 | 0'60 | 0'40 | 40 |
| 1 | 6'0 | 207 | 0'65 | 0'35 | 35 |
| 1 | 7'0 | 245 | 0'77 | 0'23 | 23 |
| 1 | 8'0 | 295 | 0'98 | 0'02 | 2 |
| 1 | 9'0 | 345 | 1'15 | 0'15 | 15 |

T A B L A N O. 38

| NI(II) punto P.P.M. | Co(II) punto P.P.M. | A. 10 ³ observ. | NI(II) hallado P.P.M. | dife- rencia | Error % |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|
| 2 | 0'0 | 580 | 2'00 | 0'00 | 0'0 |
| 2 | 0'5 | 560 | 1'95 | 0'05 | 2'5 |
| 2 | 1'0 | 505 | 1'75 | 0'25 | 12'5 |
| 2 | 2'0 | 300 | 1'00 | 1'00 | 50'0 |
| 2 | 3'0 | 140 | 0'40 | 1'60 | 80'0 |
| 2 | 4'0 | 175 | 0'50 | 1'50 | 75'0 |
| 2 | 5'0 | 205 | 0'62 | 1'38 | 69'0 |
| 2 | 6'0 | 280 | 0'90 | 1'10 | 55'0 |
| 2 | 7'0 | 305 | 1'00 | 1'00 | 50'0 |
| 2 | 8'0 | 335 | 1'10 | 0'90 | 45'0 |
| 2 | 9'0 | 365 | 1'22 | 0'78 | 39'0 |
| 2 | 10'0 | 400 | 1'35 | 0'65 | 32'5 |

A través de estas experiencias se deduce:

1º). Que la presencia de Co(II) , aún en muy pequeñas concentraciones, es causa grave de error en la determinación de Ni(II) .

2º). Que dicho error aumenta, al crecer la concentración del ión interferente, hasta 3 p.p.m. y disminuye de nuevo al seguir aumentando la concentración de Co(II) .

ESPECTROFOTOMETRÍA DEL COMPLEJO Ni(II)-REACTIVO.-

Espectros de absorción y diferencias en los valores de las absorbancias, de mezclas de Reactivo y Ni(II), en diferentes proporciones molares.

Para conocerlos se realizaron las siguientes experiencias:

a) A una cantidad de reactivo constante, la contenida en 3 c.c. de su disolución $10^{-3}M$ y utilizando 8 matraces, se agregaron respectivamente 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 c.c. de disolución $10^{-3}M$ de Ni(II), 10 c.c. de tampón de pH 8,1 y agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c.

Abarcamos de esta forma la zona de relaciones molares comprendida entre 1 de reactivo: 1 de Ni(II) y 1 de reactivo: 8 de Ni(II).

Como blanco, para los espectros, se tomó agua desionizada y una disolución que, en un volumen total de 50 c.c., contenía 3 c.c. de disolución de reactivo $10^{-3}M$, tampón y agua hasta el ensayo, para las diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo.

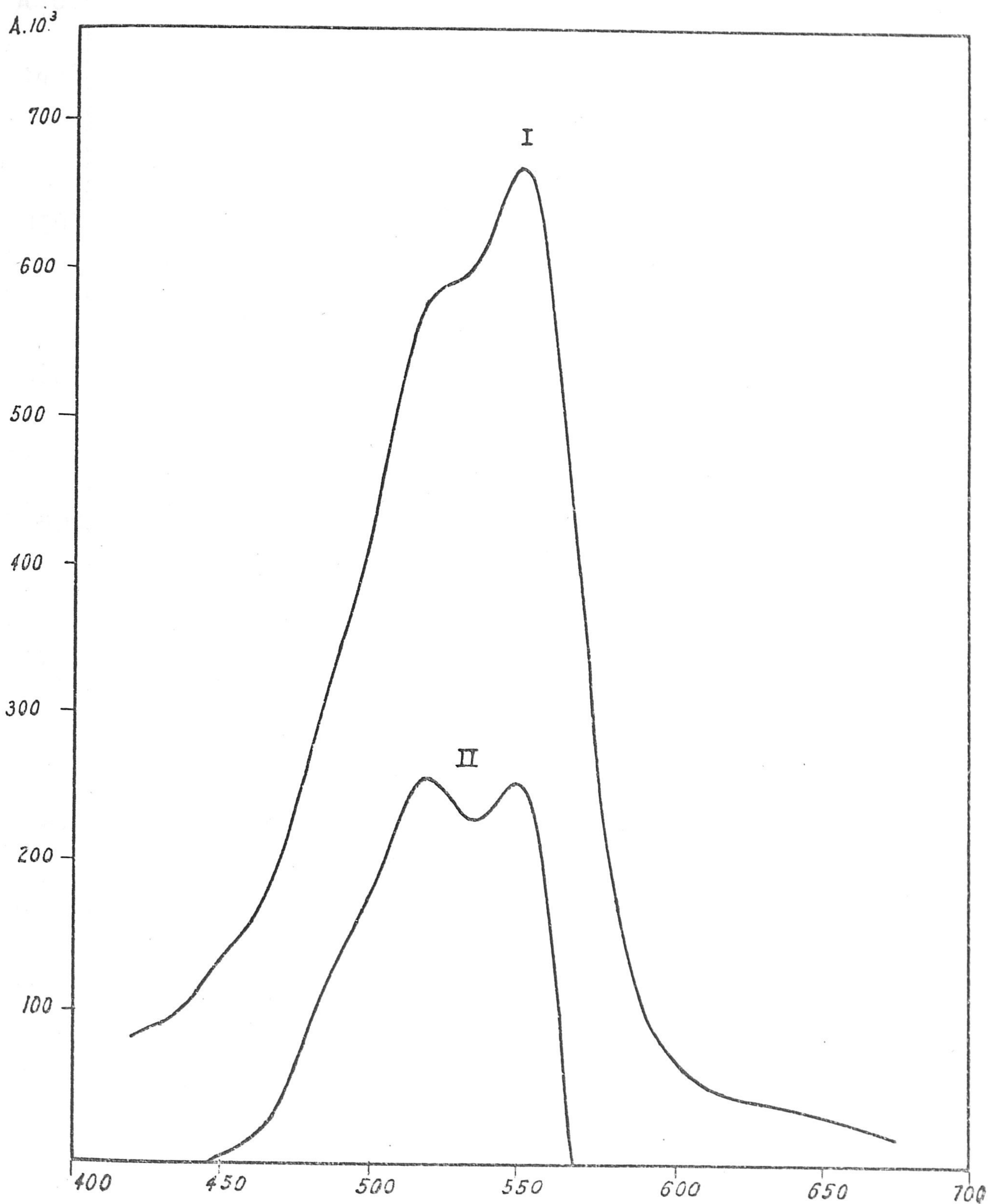
Las medidas espectrofotométricas se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 430 y 680 nm, para los espectros y de 580 a 490 nm para las diferencias, ya que solo en este intervalo de longitudes de onda es mayor la absorbancia del complejo que la del

b) Con una concentración de Ni(II) constante — 1 c.c. de la disolución de Ni(II) 10^{-3} M.— en 10 matraces, se añadieron respectivamente 1, 2, 3'5, 4, 4'5, 5, 6, 7 y 8 c.c. de disolución de reactivo de concentración 10^{-3} M., 10 c.c. de tampón de pH 8'1 y agua desionizada hasta un volumen final de 5 c.c.

En esta experiencia, se estudió, por tanto, la zona de relaciones molares que comprende desde 1 de reactivo 1 de Ni(II) hasta 8 de reactivo: 1 de Ni(II).

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 650 nm para los espectros y desde 450 a 550 nm para las diferencias de absorbancia.

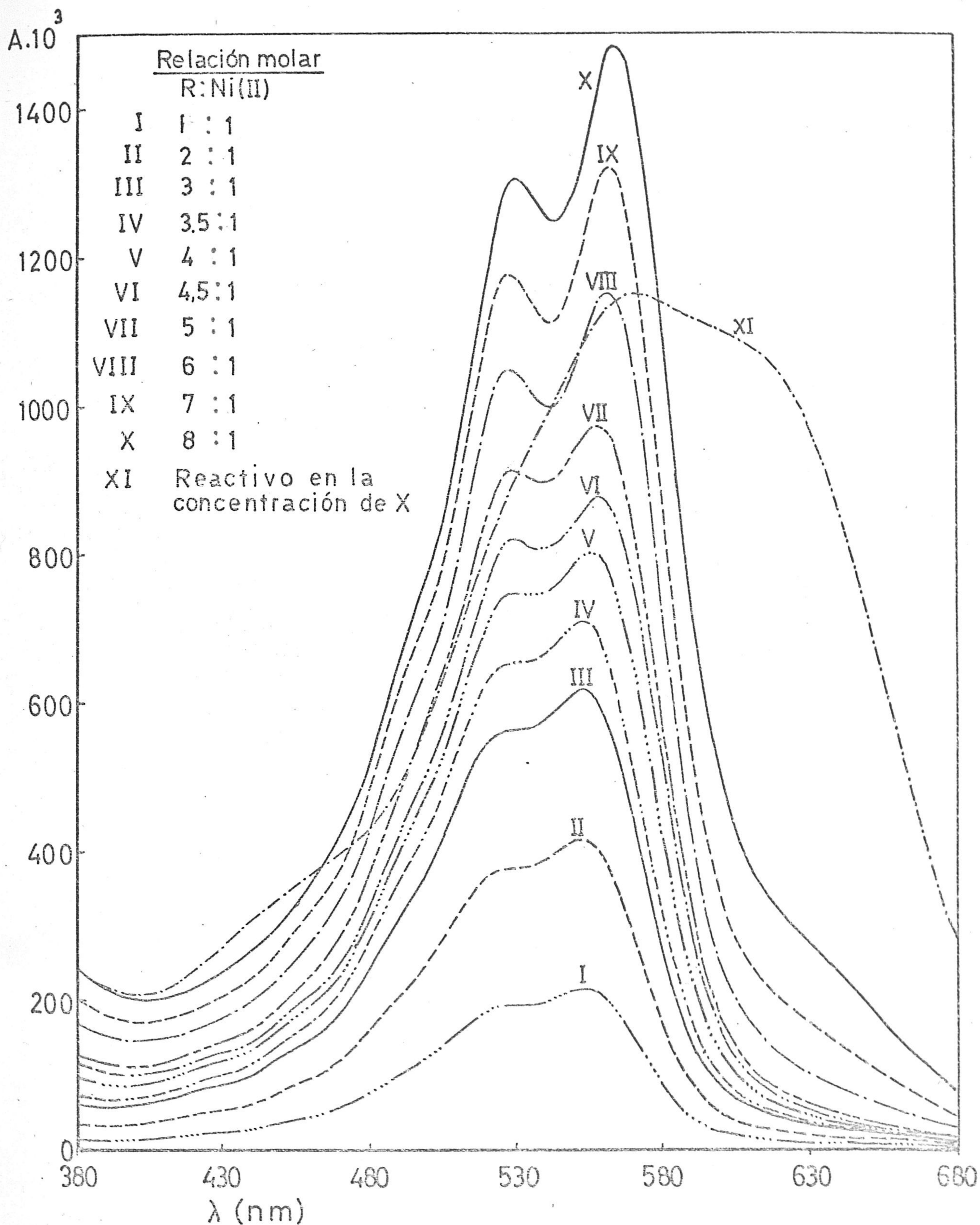
Los resultados obtenidos se representan en las siguientes Gráficas N.º. 12, 13 y 14.



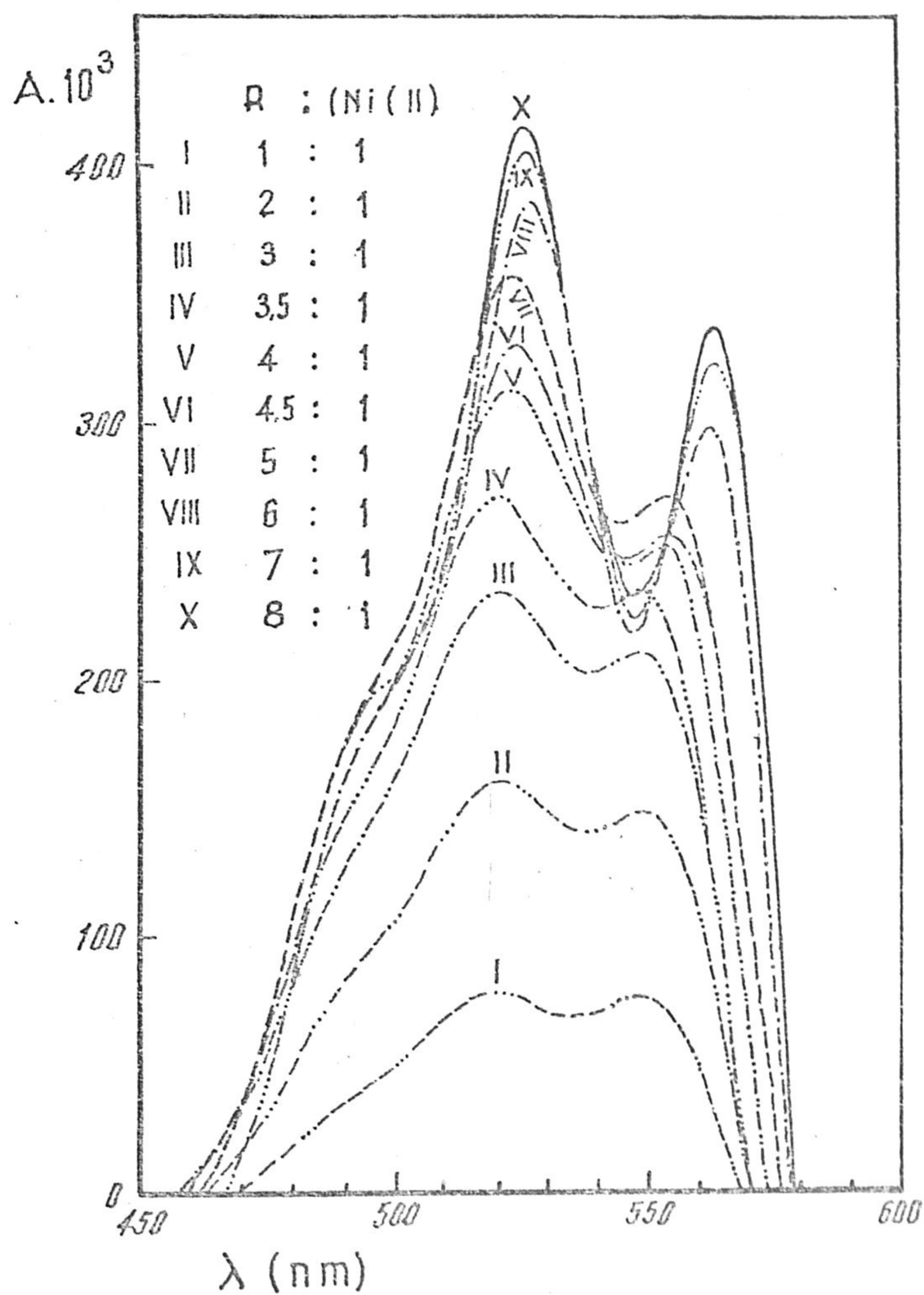
GRAFICA Nº 12

 $\lambda = (nm)$

- I.- Espectro de absorción del complejo Purpurin Sulfonato-Ni(II) en el intervalo de relac. molares comprendido entre 8 Ni(II):1 React. y 1 Ni(II):1 R.
 II.- Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo en el mismo intervalo anterior.



GRAFICA Nº 13 . Espectros de absorción del complejo de Ni(II) en diferentes relaciones molares.



GRAFICA Nº 14. Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo en diferentes relaciones molares.

De la observación de las anteriores Gráficas —
puede deducirse:

1º.) Que en toda la zona de relaciones molares —
en que es mayor la concentración de catión
que la de reactivo, no hay variación alguna en los espec-
tros de absorción ni en las diferencias de absorbancia, —
lo cual hace suponer que para la proporción molar 1:1 ya
está formado todo el complejo que se puede formar en es-
tas condiciones y que dicha formación no es favorecida —
por el exceso de catión, lo que permite atribuir al com-
plejo en estudio una estabilidad notable.

2º.) Que en el intervalo de proporciones mole-
res en el que es mayor la concentración —
de reactivo que la de catión, al aumentar aquellas au-
mentan también las absorbancias, al propio tiempo que la le-
ve inflexión que se observa en los espectros del complejo
para la secuencia progresiva 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1, en las
relaciones molares va definiéndose cada vez mejor y se —
transforma en un mínimo a 545 nm, al mismo tiempo que el
máximo principal del espectro — que aparece a 550-555 nm —
se muestra cada vez más acusado y sufre un desplazamiento
bato-crómico.

3º.) Que pese a haber un exceso muy notable de
reactivo en las relaciones molares 6:1, —
7:1 y 8:1, no se observa un claro desplazamiento del es-
pectro hacia la zona en que el reactivo libre absorbe, —

tal como sería de esperar.

4^a.) Que la máxima diferencia de absorbancia que presenta el complejo a 520 nm sufre un ligero desplazamiento batocrómico, al ir aumentando la relación molar, al tiempo que la máxima diferencia que presenta el complejo a 550 nm se desplaza en el mismo sentido y se acentúa más.

5^a.) Que el aumento de las diferencias de absorbancia para longitudes de onda comprendidas entre 520 y 560 nm se va haciendo mucho menor a partir de la relación 4:1.

A la vista de cuanto antecede, se decidió estudiar la estequiometría del complejo en las regiones de longitudes de onda mayores y menores de 510 nm.

ESPECTROFOTOMETRÍA DEL COMPLEJO Ni(II)-PURPURINA SULFO-
urato sódico.

Se determinó por los métodos de Job (o de las variaciones continuas), (48), Harvey y Manning (o de la razón de pendientes) (49), y Jos y Jones (o de la razón molar) (50).

MÉTODO DE JOB (o de las variaciones continuas).

Se operó con disoluciones equimoleculares de reactivo y catión, utilizando las cantidades de los mismos que se muestran en la siguiente Tabla No. 39. El orden de adición seguido fué: catión, reactivo, 10 c.c. de tampón de pH 8.1 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Debida la elevada absorbancia del reactivo, fue preciso medir cada punto frente a su blanco respectivo, que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón que la disolución de complejo correspondiente. Los resultados obtenidos al efectuar las medidas espectrofotométricas a 500, 520 y 590 nm, se reúnen en la siguiente Tabla No. 39.

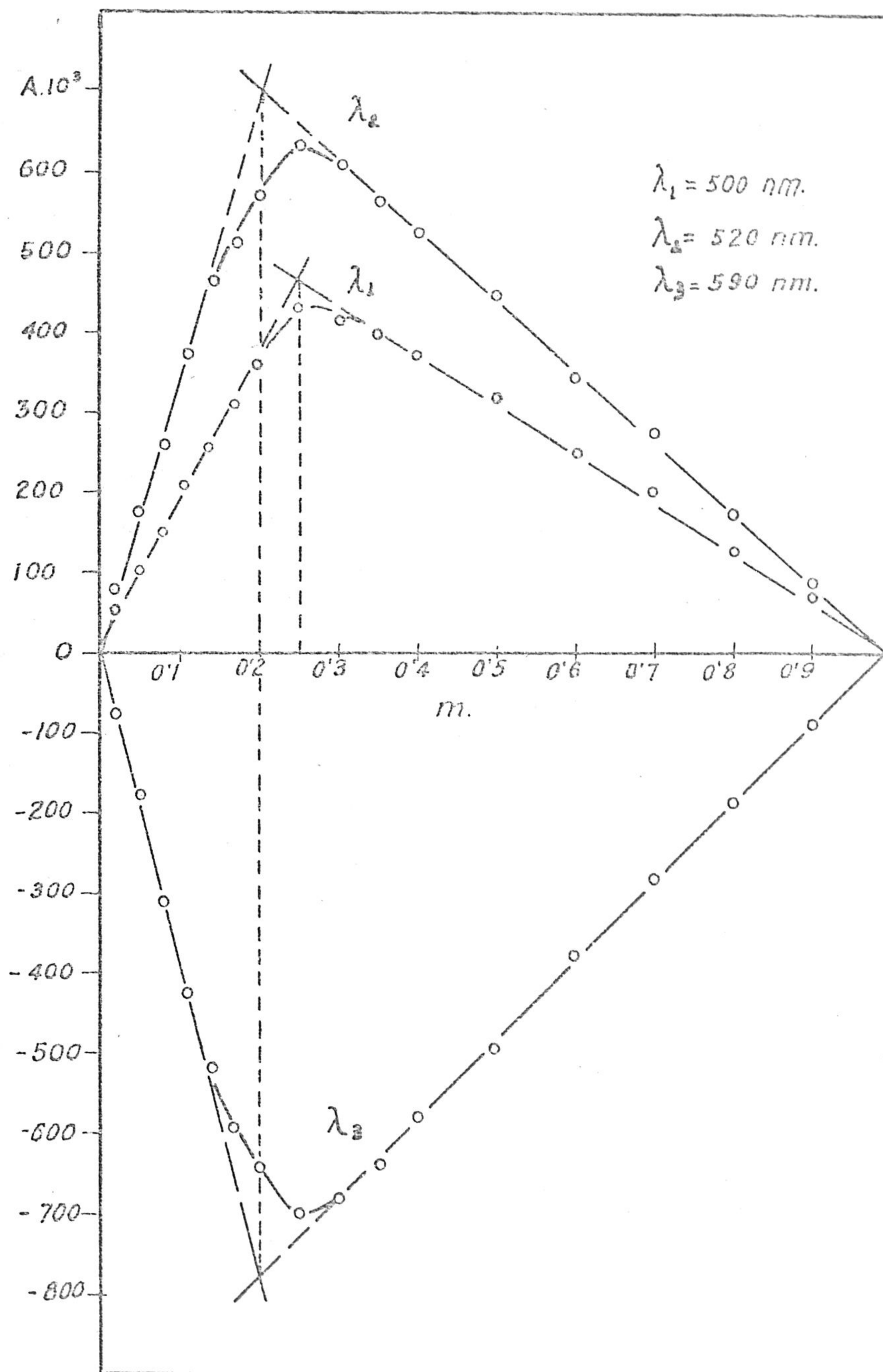
En la Gráfica No. 15 se representan los valores de la absorbancia en función del cociente:

$$n = \frac{x}{x+Y}, \text{ en donde } x \text{ son c.c. de Ni(II) e } Y \text{ c.c. de}$$

Reactivo.

T A B L A N o . 3 9

| Matraz No. | Ni(II) 10 ⁻³ M. c.c. | Reactivo 10 ⁻³ M. c.c. | A.10 ³ | | |
|---------------|---------------------------------------|---|-------------------|--------|--------|
| | | | 500 nm | 520 nm | 590 nm |
| 1 | 0'2 | 9'8 | 47 | 80 | - 80 |
| 2 | 0'5 | 9'5 | 100 | 177 | -180 |
| 3 | 0'8 | 9'2 | 152 | 260 | -310 |
| 4 | 1'1 | 8'9 | 207 | 375 | -423 |
| 5 | 1'4 | 8'6 | 260 | 460 | -520 |
| 6 | 1'7 | 8'3 | 310 | 510 | -595 |
| 7 | 2'0 | 8'0 | 360 | 570 | -640 |
| 8 | 2'5 | 7'5 | 430 | 630 | -700 |
| 9 | 3'0 | 7'0 | 420 | 605 | -680 |
| 10 | 3'5 | 6'5 | 400 | 560 | -635 |
| 11 | 4'0 | 6'0 | 370 | 525 | -580 |
| 12 | 5'0 | 5'0 | 320 | 448 | -495 |
| 13 | 6'0 | 4'0 | 247 | 345 | -375 |
| 14 | 7'0 | 3'0 | 200 | 275 | -282 |
| 15 | 8'0 | 2'0 | 125 | 177 | -183 |
| 16 | 9'0 | 1'0 | 70 | 92 | - 85 |



GRAFICA № 15

METODO DE HARVEY Y MANNING (Modificación de Venkateswarlu y Rao).

Para realizar esta experiencia, se operó en la siguiente forma:

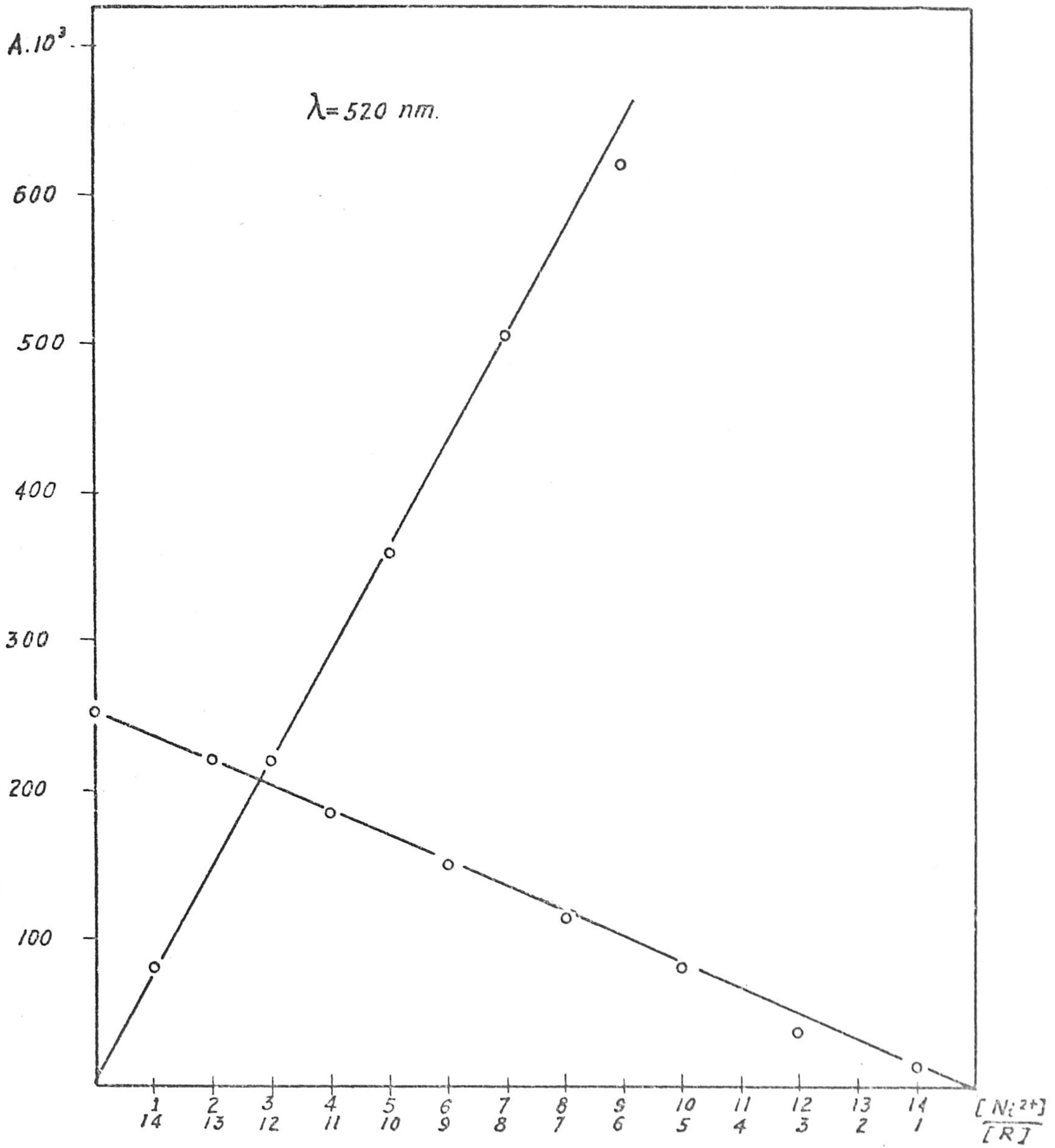
Preparamos dos series de 8 matraces, conteniendo, la primera de ellas una cantidad de reactivo constante -15 c.c. de su disolución $10^{-3}M$., cantidades crecientes de Ni(II) según la siguiente tabla No. 40, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c. La segunda serie contenía una cantidad de Ni(II) constante en todos los matraces -15 c.c. de disolución $10^{-3}M$., cantidades crecientes de reactivo, según se muestra a continuación, 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta 50 c.c..

Las medidas espectrofotométricas se realizaron frente a un blanco conteniendo las mismas cantidades de reactivo y tampón que su correspondiente disolución de complejo.

Los resultados obtenidos, se reúnen en la siguiente tabla No. 40 y en la gráfica No. 16 se representan tales resultados.

T A B L A N^o. 40

| Ni(II) 10 ⁻³ M. c.c. | A.10 ³ 520 nm. | Reactiv. 10 ⁻³ M. c.c. | A.10 ³ | |
|--|------------------------------|--|----------------------|--------------------|
| | | | 520 nm. sin corr. | 520 nm. correg. |
| 0'2 | 80 | 0'2 | 38 | 13 |
| 0'6 | 220 | 0'6 | 118 | 36 |
| 1'0 | 360 | 1'0 | 190 | 80 |
| 1'4 | 505 | 1'4 | 270 | 113 |
| 1'8 | 620 | 1'8 | 340 | 150 |
| 2'2 | 745 | 2'2 | 420 | 183 |
| 2'6 | 850 | 2'6 | 490 | 220 |
| 3'0 | 920 | 3'0 | 570 | 250 |
| React. cte. 15 cc. 10 ⁻³ M. | | Ni(II) cte. 15 cc. 10 ⁻³ M. | | |



GRAFICA Nº 16

METODO DE YOE Y JONNA (o de la razón molar).-

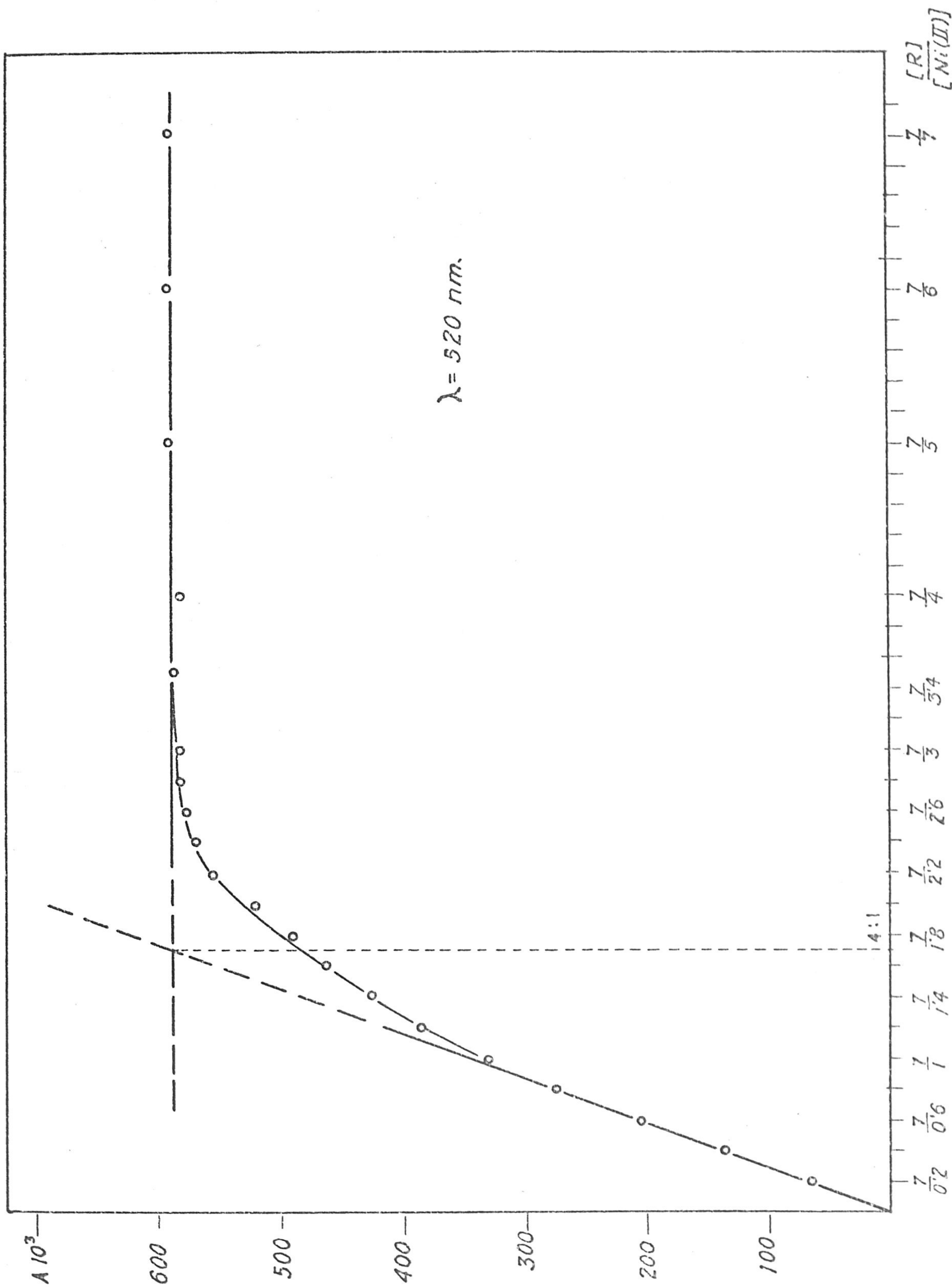
La experiencia se realizó con concentración constante de Purpurina Sulfonato Sódico -7c.c.de su disolución - 10^{-3} M.- y concentraciones de Ni(II) variables, mas 10 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volumen final de - - 50 c.c.

Las medidas fueron realizadas a una longitud de onda de 520 nm.

Los datos obtenidos, se reúnen y representan en las siguientes Tabla N°. 41 y Gráfica N°. 17 .

T A B L A N O. 41

| Relativo $10^{-3}M.$ O.C. | Ni(II) $10^{-3}M.$ O.C. | Relación molar. | $A. 10^3$ 520 nm. |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|
| 7 | 0'2 | - | 65 |
| 7 | 0'4 | - | 135 |
| 7 | 0'6 | - | 205 |
| 7 | 0'8 | - | 275 |
| 7 | 1'0 | 7:1 | 330 |
| 7 | 1'2 | - | 385 |
| 7 | 1'4 | 5:1 | 425 |
| 7 | 1'6 | - | 465 |
| 7 | 1'8 | 4:1 | 490 |
| 7 | 2'0 | - | 520 |
| 7 | 2'2 | - | 555 |
| 7 | 2'4 | 3:1 | 567 |
| 7 | 2'6 | - | 575 |
| 7 | 2'8 | - | 580 |
| 7 | 3'0 | - | 580 |
| 7 | 3'5 | 2:1 | 585 |
| 7 | 4'0 | - | 580 |
| 7 | 5'0 | - | 590 |
| 7 | 6'0 | - | 590 |
| 7 | 7'0 | 1:1 | 590 |



GRAFICA Nº 17

De los datos experimentales encontrados, cabe deducir, que se origina mas de un complejo entre el Ni(II) y el Purpurinsulfonato sódico. La existencia real de los mismos será objeto de posteriores trabajos de investigación que serán llevados a cabo en este Departamento.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Co(II)

MEDIANTE FURFURIL SULFONATO

BODICO.

El cobalto(II) fue otro de los iones para el — que se encontró una alta sensibilidad en su reacción cualitativa con Púrpurín Sulfonato Sódico, sensibilidad que, expresada en concentración límite, es de $1: 5 \cdot 10^6$. Esto nos indujo a estudiar el complejo y a ver la posibilidad de establecer un método sensible para la determinación de Co(II) usando Púrpurín Sulfonato Sódico.

Algunas de las numerosas experiencias que con tal fin realizamos se resumen a continuación.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.Disoluciones empleadas.Disolución de Co(II).

Se preparó a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck R.A. por disolución en agua desionizada. Su exacta concentración en Co(II) se determinó electrogravimétricamente, dando el promedio de tres determinaciones un valor de 5,025 gr/litro en Co(II). (51)

Las diferentes disoluciones empleadas se prepararon por dilución de la anterior.

Disolución de Reactivo.

Se empleó una disolución en agua desionizada de Purpurín Sulfonato MICROME, de concentración 10^{-3}M .

Disoluciones tampón.

Según la zona de pH se emplearon las siguientes disoluciones:

Glicocola-ClH.

Biftalato potásico-ClH.

$\text{PO}_4\text{HNa}_2 - \text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$

Glicocola-NaOH

EFFECTO DE LA VARIACION DEL pH SOBRE LOS ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO PURPURIN SULFONATO-Co(II).

Se establecieron operando en las siguientes condiciones:

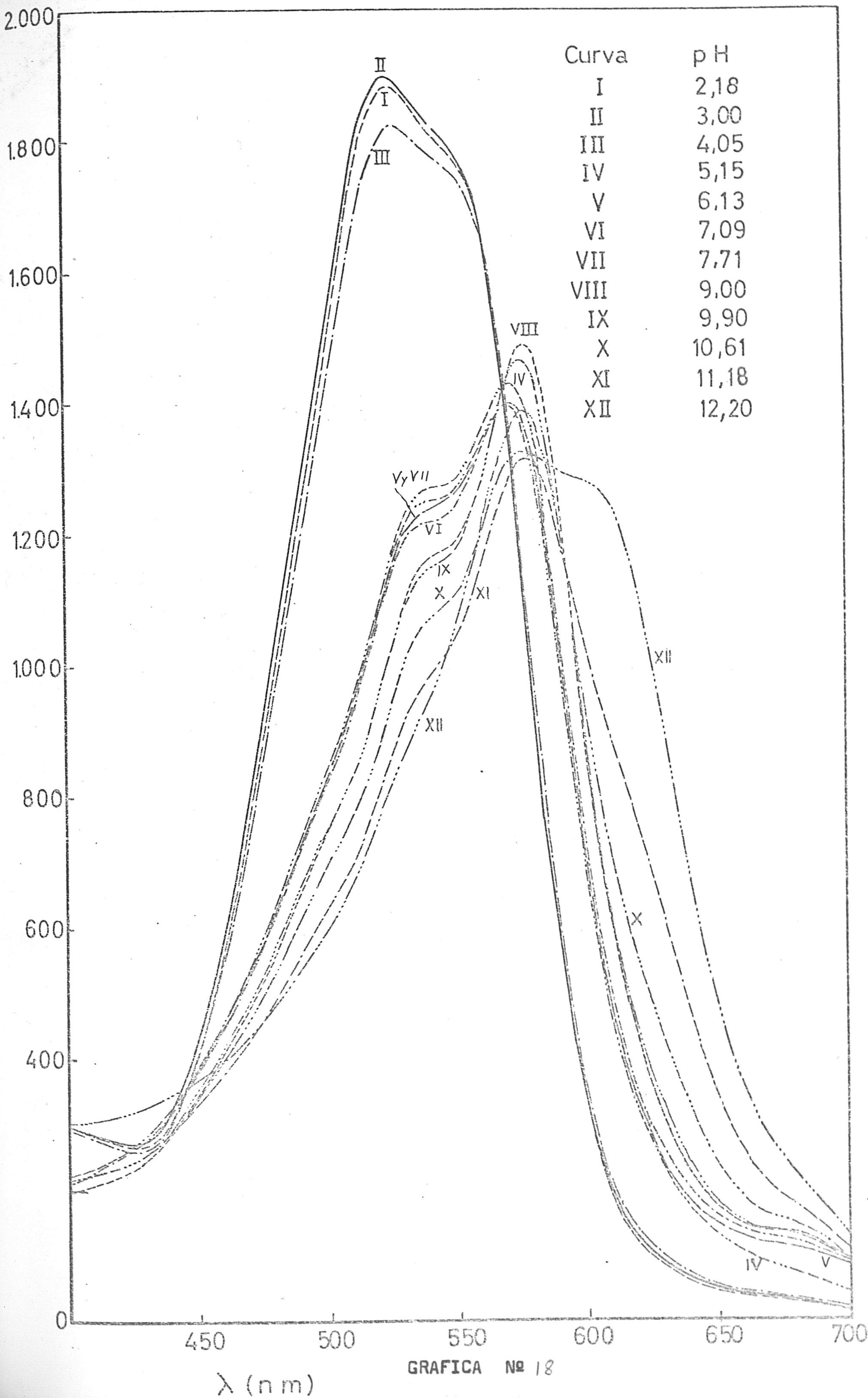
Se prepararon matraces que en un volumen total de 50 c.c. contenían, e introducidos en este orden: 10 c.c. de Co(II) $10^{-3}M.$, 10 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M.$, 25 c.c. de la disolución tampón y agua desionizada hasta el enrase. Se operó de esta forma con una relación molar 1:1.

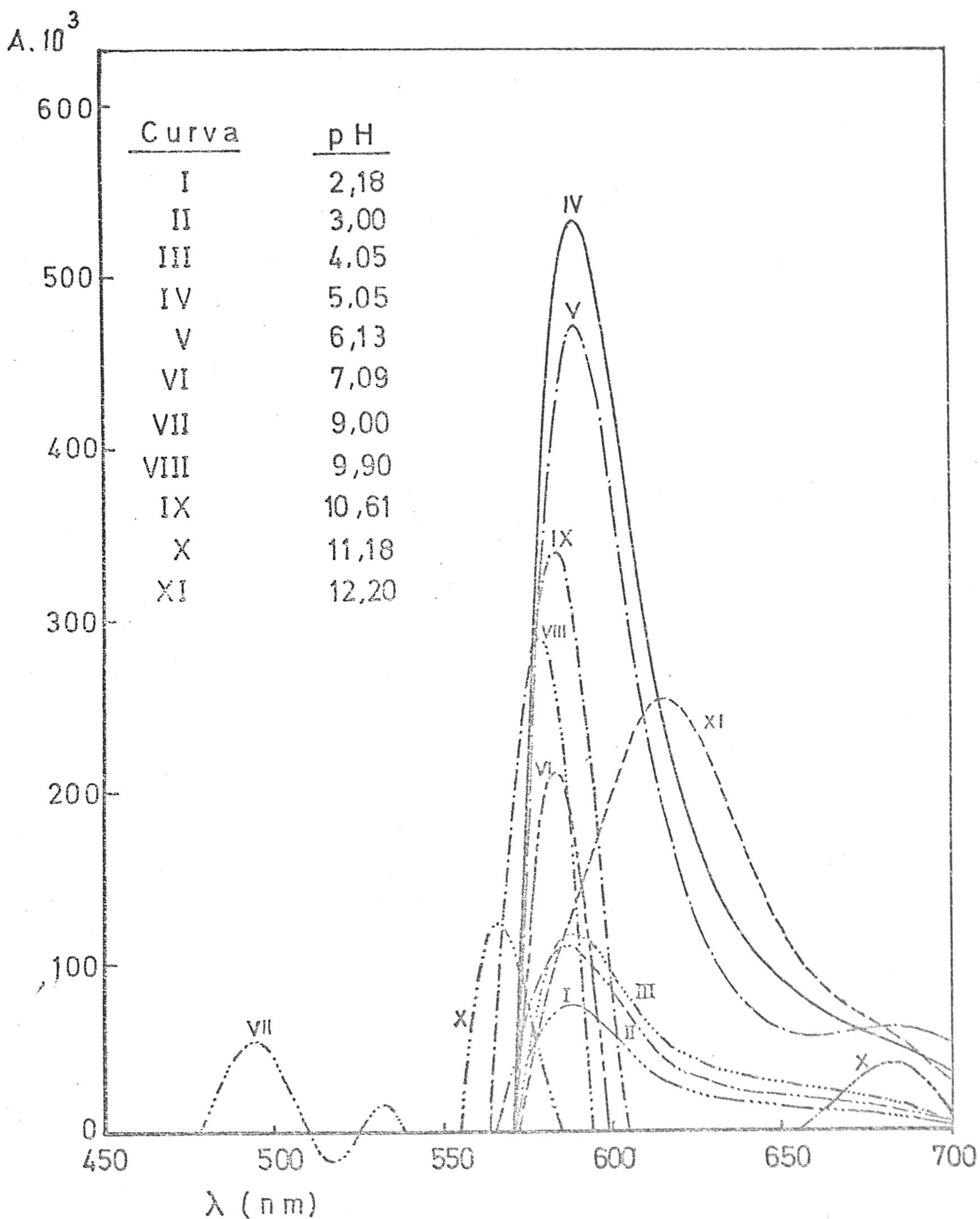
Se midió a continuación el pH exacto de la disolución en el pH metro y transcurridos 30 minutos se registraron los espectros.

Como blanco se utilizó agua desionizada.

Al mismo tiempo se registraron las diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo, tomando como blanco una disolución que contenía, en un volumen total de 50 c.c., 10 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M.$, 25 c.c. de la disolución tampón correspondiente y agua desionizada hasta el enrase.

Los resultados obtenidos se representan en la siguiente Gráfica No. (18) y No. (19).





GRAFICA Nº 19. Diferencia de absorbancia entre el complejo de Co(II) y el Reactivo para diferentes valores del pH.

En la Gráfica No. 18 puede observarse: 152

1º.- Que el complejo presenta un máximo de absorción a 525 nm, en la zona de pH comprendida entre 2'18 y 4'05.

2º.- Que al ir disminuyendo la acidez, dicho máximo sufre un desplazamiento batocrómico — hasta 575-580 nm, al tiempo que aparece una meseta en los espectros correspondientes a pH, 5'15, 6'13, 7'09 y 7'71, — meseta que se transforma en una inflexión al aumentar la basicidad.

3º.- Que hay una apreciable disminución en las absorbencias al disminuir la acidez del medio.

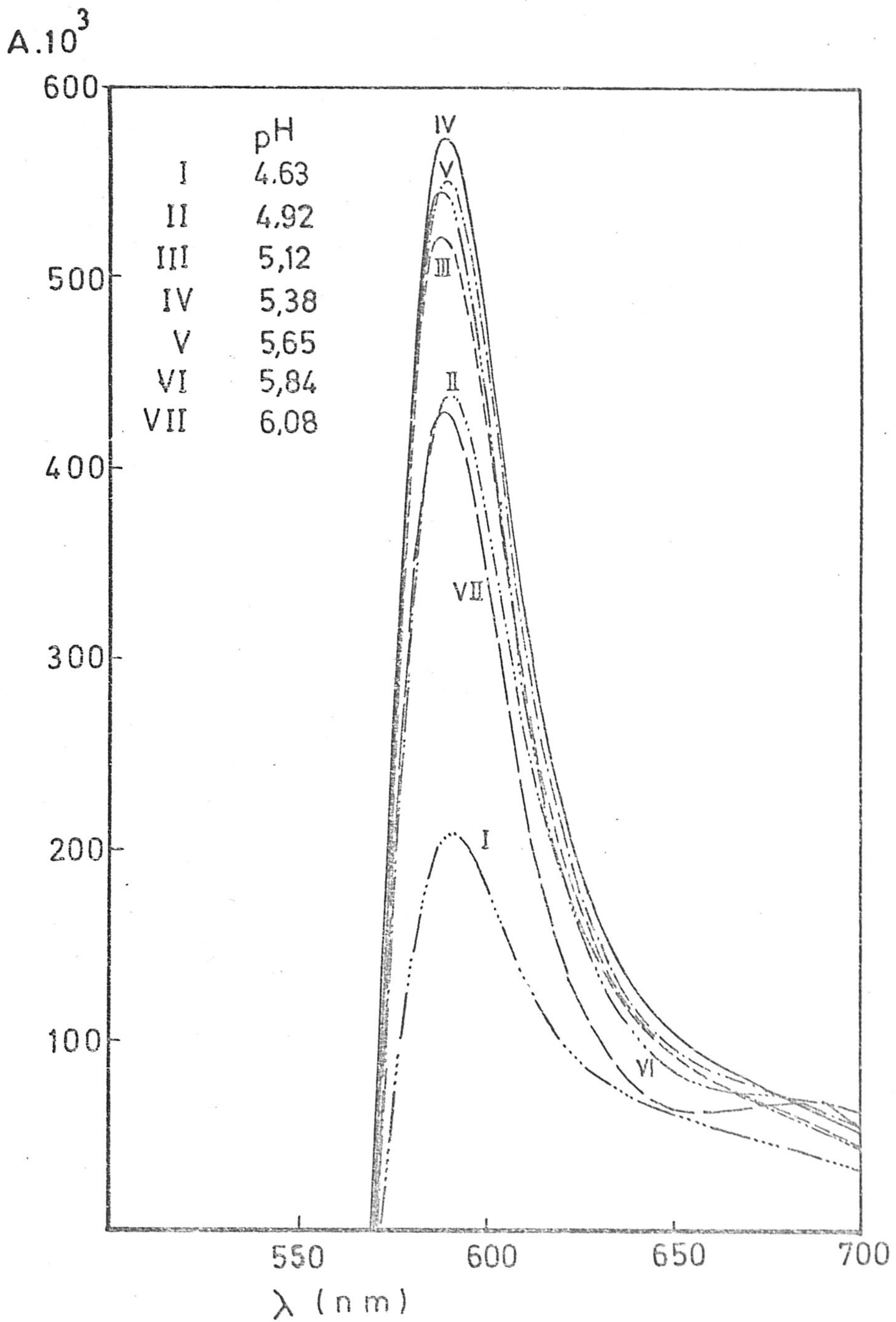
Observando la Gráfica No. 19, puede verse:

1º.- Que al ir disminuyendo la acidez desde pH 2'18 a pH 5'15, las diferencias de absorción entre complejo y reactivo, se hacen apreciablemente mayores, desplazándose ligeramente la longitud de onda a la que se da la máxima diferencia, en sentido batocrómico.

2º.- Que al seguir disminuyendo la acidez, las diferencias se hacen notoriamente menores — hasta llegar a pH 7'71 en que el reactivo absorbe más que el complejo en toda la zona de longitudes de onda estudiadas.

3º.- Que en la zona de pH estudiada, la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, se da a 590 nm a un pH de 5'15.

Observada máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo alrededor de pH 5, y tratando de establecer este dato con mayor precisión, se preparó otra experiencia en la que se estudió la zona de unidades de pH comprendida entre 4'63 y 6'08, operando en condiciones análogas a las utilizadas en la anterior experiencia.



GRAFICA Nº 20. Diferencia de absorbancia entre el complejo de Co(II) y el Reactivo en el intervalo de pH comprendido entre 4,63 y 6,08.

En la anterior Gráfica No. 20 puede verse que la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se da a una longitud de onda de 590 nm y a un pH de 5.38, por lo que serán estas las condiciones elegidas para posteriores experiencias.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EN FUNCION DEL TIEMPO. - CUMPLI-

MIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para realizar este estudio se operó en la siguiente forma:

Se prepararon 6 matraces que, en un volumen total de 50 c.c., contenían de 0.5 a 3 p.p.m. de Co(II) , 25 c.c. de reactivo 10^{-3}M , y 10 c.c. de la disolución de tampón de pH 5.38, envasando con agua desionizada.

Como blanco se tomó una disolución que contenía idénticas cantidades de reactivo y tampón que las disoluciones de complejo y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 590 nm y a intervalos regulares de tiempo.

Los datos obtenidos se reúnen en la siguiente -
Tabla No. 42 .

T A B L A N O . 42

| P.P.M. Co(II) | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| tiempo | 0'5 | 1'0 | 1'5 | 2'0 | 2'5 | 3'0 |
| 0 min. | 152 | 310 | 482 | 640 | 805 | 960 |
| 15 " | 160 | 315 | 480 | 640 | 805 | 960 |
| 30 " | 155 | 315 | 480 | 640 | 805 | 950 |
| 45 " | 160 | 312 | 480 | 635 | 805 | 945 |
| 60 " | 160 | 310 | 475 | 630 | 790 | 930 |
| 90 " | 155 | 310 | 470 | 630 | 785 | 930 |
| 120 " | 155 | 310 | 470 | 630 | 790 | 930 |
| 180 " | 153 | 308 | 470 | 630 | 785 | 930 |
| 4 hor. | 155 | 310 | 475 | 635 | 780 | 935 |
| 6 " | 157 | 310 | 470 | 630 | 785 | 930 |
| $\times 10^3$ | | | | | | |

De los datos que figuran en la anterior Tabla -
 No. 42 se deduce que el complejo es suficientemente esta-
 ble, durante 6 horas por lo menos, aunque parece conve-
 niente realizar la medida, transcurridos 30 minutos desde
 la preparación del complejo.

Representando gráficamente dichos valores se ob-
 serva buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO EN EL CUMPLIMIENT
TO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Con el fin de estudiar el efecto que ejerce la -
 concentración de reactivo sobre el cumplimiento de la ley-
 de Lambert-Beer, se ideó la siguiente experiencia:

Se prepararon diferentes series de matraces, con
 teniendo cada una de ellas de 0 a 3 p.p.m. de Co(II) , can-
 tidades crecientes de reactivo -según la siguiente tabla-
 10 c.c. de disolución de tampón de pH y 5'38 y agua desio-
 nizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Como blanco se preparó una disolución contien-
 do igual cantidad de reactivo y tampón que su serie respeg-
 tiva.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron,
 una vez transcurridos 30 minutos de preparadas las disolu-
 ciones, a una longitud de onda de 590 nm.

Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente
 tabla No. 43 .

T A B L A N O . 4 3

| Reactivo $10^{-3}M.$ c.c. | Co(II) p.p.m. | | | | | |
|------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0'5 | 1'0 | 1'5 | 2'0 | 2'5 | 3'0 |
| 10 | 150 | 315 | 440 | 500 | 510 | 510 |
| 15 | 153 | 310 | 500 | 650 | 765 | 810 |
| 20 | 150 | 312 | 480 | 640 | 805 | 945 |
| 25 | 155 | 315 | 480 | 640 | 805 | 950 |
| 30 | 157 | 310 | 495 | 650 | 810 | 955 |
| 35 | 155 | 315 | 485 | 640 | 805 | 955 |
| $A. 10^3$ | | | | | | |

De los datos anteriormente expuestos puede deducirse:

1ª.) Que la concentración de reactivo no influye en el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer salvo en el sentido de que, al aumentar tal concentración, se cumple en un intervalo más amplio.

2ª.) Que para un rango de concentraciones de Co(II) comprendido entre 0 y 2'5 p.p.m. son precisos 20 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M.$ para que haya buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS REACTIVOS.

Para estudiar el orden de adición a seguir y su posible influencia preparamos las experiencias siguientes:

Tomamos 5 matraces conteniendo de 0 a 2'5 p.p.m. de Co(II), se le agregaron 20 c.c. de disolución de reactivo $10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón y agua hasta un volumen final de 50 c.c. El orden seguido fue por tanto: Metal, reactivo y tampón.

En otra serie de matraces se agregaron las mismas cantidades pero, en esta ocasión, el orden de adición fue: reactivo, catión, tampón.

Transcurridos 30 minutos se midieron las absorbancias de las disoluciones frente a un blanco que contenía idénticas cantidades de reactivo, tampón y agua, a una longitud de onda de 590 nm.

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla-
Nº. 44.

T A B L A Nº. 44

| p.p.m. Co(II) | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Orden de adición | 0'5 | 1'0 | 1'5 | 2'0 | 2'5 |
| Cat. Reac. tampón. | 150 | 312 | 480 | 640 | 805 |
| Reac. Cat. tampón | 155 | 315 | 485 | 650 | 810 |
| $A \cdot 10^3$ | | | | | |

Observando la Tabla anterior puede deducirse que el orden de adición de los reactivos no parece tener influencia alguna sobre la formación de complejo. Es por lo tanto indiferente el orden a seguir.

MÉTODO.

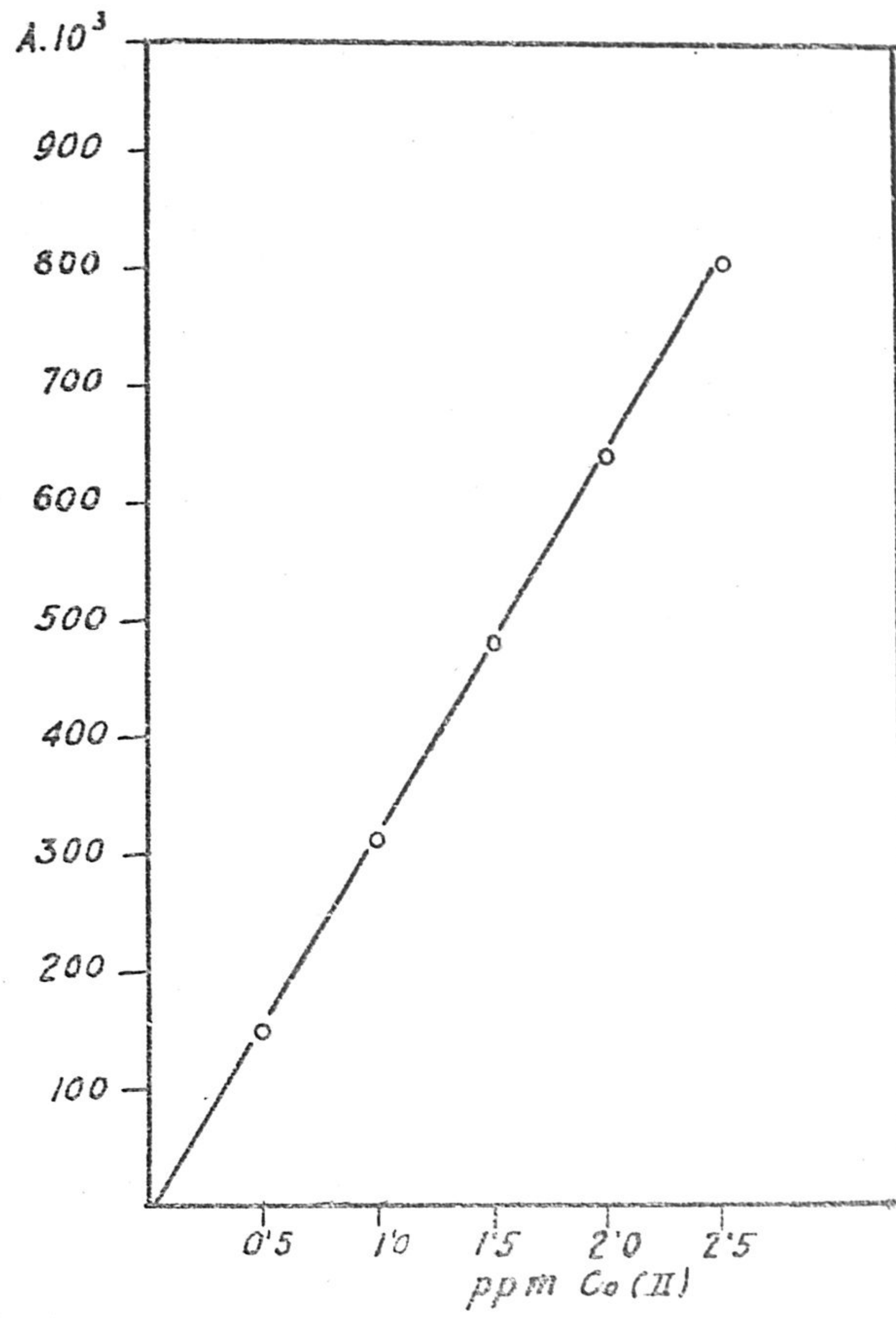
Después del estudio efectuado creemos poder recomendar el siguiente método operatorio:

Se introduce en un matras aferado de 50 c.c., el volumen de la disolución de Co(II) necesario para que su concentración en Co(II) esté comprendida entre 0 y 2'5 p.p.m. Se le agregan 20 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M$, y 10 c.c. de tampón de pH 5'38, se enrasa con agua desionizada y se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 590 nm, una vez transcurridos 30 minutos de preparada, frente a una disolución que contendrá en un volumen final de 50 c.c., 20 c.c. de la disolución acuosa de Reactivo $10^{-3}M$, y 10 c.c. de tampón.

La recta patrón se establece con disoluciones de Co(II) de concentración comprendida entre 0 y 2,5 p.p.m., tratadas en forma análoga a la muestra problema.

En la Gráfica N^o. (21) se representan los valores de la absorbancia correspondientes a 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 p.p.m. de Co(II) cuando se opera en las condiciones anteriormente descritas.

Calculado el índice de absorbancia molar, en las condiciones del método, resulta ser de 19.160.



GRAFICA Nº 21. Recta patrón para la determinación e espectrofotométrica de Co(II).

ERRORES Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.

Para establecerlo operamos en la forma que se describe en el método operatorio.

Para el trazado de la recta patrón se utilizaron disoluciones conteniendo 0'5, 1'0, 1'5, 2'0, 2'5 -- p.p.m. de Co(II) , para las que se encontraron absorbancias de $(A \cdot 10^{-3})$ 150, 312, 480, 640, 805, respectivamente.

Realizadas otras experiencias en las mismas condiciones se obtuvieron los resultados que se reúnen en la Tabla N.º 45.

TA B L A N O . 4 5

| Co(II) puesto p.p.m. | Absorbancia. observada A. 10 ³ | Co(II) hallado p.p.m. | Diferencia Co(II) p.p.m. | Error % |
|----------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------|------------|
| 0,2 | 50 | 0,17 | 0,03 | 15,00 |
| 0,4 | 125 | 0,42 | 0,02 | 5,00 |
| 0,6 | 170 | 0,57 | 0,03 | 5,00 |
| 0,8 | 235 | 0,75 | 0,05 | 6,25 |
| 1,0 | 305 | 0,97 | 0,03 | 3,00 |
| 1,2 | 380 | 1,2 | 0,00 | 0,00 |
| 1,4 | 428 | 1,35 | 0,05 | 3,57 |
| 1,6 | 530 | 1,65 | 0,05 | 3,12 |
| 1,8 | 575 | 1,78 | 0,02 | 1,11 |
| 2,0 | 640 | 1,98 | 0,02 | 1,00 |
| 2,2 | 705 | 2,18 | 0,02 | 0,90 |
| 2,4 | 770 | 2,37 | 0,03 | 1,25 |

Para determinar la reproducibilidad se prepararon tres series de diez matraces cada una, conteniendo 1 p.p.m., 1'5 p.p.m. y 2 p.p.m. de Co(II).

Operando en idénticas condiciones que las utilizadas anteriormente, se obtuvieron los resultados que figuran en las Tablas No. (46), No. (47) y No. (48).

T A B L A N O . 4 6

| Co(II) puesto P.P.M. | A. 10 ³ obsor. | Co(II) hallado P.P.M. x | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 1 | 307 | 0,97 | 97 | | 0,6 | 0,36 |
| 1 | 312 | 0,99 | 99 | 1,4 | | 1,96 |
| 1 | 317 | 1,00 | 100 | 2,4 | | 5,76 |
| 1 | 308 | 0,97 | 97 | | 0,6 | 0,36 |
| 1 | 308 | 0,97 | 97 | | 0,6 | 0,36 |
| 1 | 306 | 0,96 | 96 | | 1,6 | 2,56 |
| 1 | 306 | 0,96 | 96 | | 1,6 | 2,56 |
| 1 | 325 | 1,02 | 102 | 4,4 | | 19,36 |
| 1 | 308 | 0,97 | 97 | | 0,6 | 0,36 |
| 1 | 305 | 0,95 | 95 | | 2,6 | 6,76 |
| Σ | | 9,76 | | 8,2 | 8,2 | 40,40 |
| \bar{x} media | | 0,976 | 97,6 | | | |

T A B L A N O . 4 7

| Co(II) puente P.P.M. | A. 10 ³ obsor. | Co(II) hallado P.P.M. X | 10 ² X | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ | |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------|
| 1,5 | 485 | 1,52 | 152 | 1,6 | 2,56 | |
| 1,5 | 475 | 1,48 | 148 | 2,4 | 5,76 | |
| 1,5 | 480 | 1,50 | 150 | 0,4 | 0,16 | |
| 1,5 | 480 | 1,50 | 150 | 0,4 | 0,16 | |
| 1,5 | 485 | 1,52 | 152 | 1,6 | 2,56 | |
| 1,5 | 475 | 1,48 | 148 | 2,4 | 5,76 | |
| 1,5 | 485 | 1,52 | 152 | 1,6 | 2,56 | |
| 1,5 | 485 | 1,52 | 152 | 1,6 | 2,56 | |
| 1,5 | 485 | 1,52 | 152 | 1,6 | 2,56 | |
| 1,5 | 475 | 1,48 | 148 | 2,4 | 5,76 | |
| Σ | | 15,04 | | 8,0 | 8,0 | 30,40 |
| \bar{x} media | | 1,504 | 150,4 | | | |

T A B L A N^o. 48

| Co(II) puesto p.p.m. | A. 10 ³ observ. | Co(II) hallado p.p.m. x | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|------|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 2 | 660 | 2,05 | 205 | 4,6 | | 21,16 |
| 2 | 650 | 2,02 | 202 | 1,6 | | 2,56 |
| 2 | 640 | 1,98 | 198 | | 2,4 | 5,76 |
| 2 | 635 | 1,96 | 196 | | 4,4 | 19,36 |
| 2 | 670 | 2,07 | 207 | 6,6 | | 43,56 |
| 2 | 650 | 2,02 | 202 | 1,6 | 2, | 2,56 |
| 2 | 640 | 1,98 | 198 | | 2,4 | 5,76 |
| 2 | 640 | 1,98 | 198 | | 2,4 | 5,76 |
| 2 | 650 | 2,02 | 202 | 1,6 | | 2,56 |
| 2 | 635 | 1,96 | 196 | | 4,4 | 19,36 |
| Σ | | 20,04 | | 16,0 | 16,0 | 128,40 |
| \bar{x} media | | 2,004 | | | | |

Aplicando el cálculo de errores a los datos que figuran en las tres anteriores Tablas Nº. 46, Nº. 47 y Nº. 48 se obtienen los datos que figuran en la siguiente Tabla - Nº. 49 .

T A B L A Nº. 49

| Co(II) ppm. | Varianza | Desviación típica σ | Desviación media, σ_m | Error relativo $\frac{\sigma}{\bar{x}}$ |
|-------------|----------|----------------------------|------------------------------|---|
| 1,0 | 0,00044 | $\pm 0,0211$ | $\pm 0,00667$ | 1,54 |
| 1,5 | 0,00033 | $\pm 0,0183$ | $\pm 0,0058$ | 0,87 |
| 2,0 | 0,00142 | $\pm 0,0377$ | $\pm 0,0119$ | 1,34 |
| valor medio | 0,00073 | $\pm 0,0257$ | $\pm 0,0081$ | 1,25 |

En la siguiente Tabla Nº. 50 se reúnen, con fines comparativos, algunos de los reactivos seleccionados por la "Commission on Spectrochemical and other optical procedures for Analysis" de la International Union of Pure and Applied Chemistry. (52), para la determinación espectrofotométrica de Co(II), operando en la región visible o ultravioleta próxima a la visible. En esta Tabla se han incluido los índices de absorbancia molar de los distintos complejos y, si lo hemos podido conocer, el rango de concentraciones para el que el método es aplicable.

T A B L A N o. 50

| Reactivo | Rango p.p.m. | λ nm | Indice de absorción molar |
|---|------------------------|---------------------|---------------------------|
| 2-Nitroso-1-naftol-4-sulfónico. | 0-7,5 | 525 | $14,4 \cdot 10^3$ |
| α -Nonsilmonoxima | 0-3,5 | 386 | $21,0 \cdot 10^3$ |
| Cloruro de tetrafenil arsenium y tiocianato amónico. | 0-60,0 | 620 | $1,77 \cdot 10^3$ |
| Diethyltiocarbato sódico. ... | 0-1000 CHCl_3 | 650 CHCl_3 | $0,5 \cdot 10^3$ |
| Diethyltiocarbato sódico..... | 0-3,5 CCl_4 | 367 CCl_4 | $14,3 \cdot 10^3$ |
| Ditizona. | - | 542 | $59,2 \cdot 10^3$ |
| Ferricianuro potásico. | 0-4 | 520 | $0,47 \cdot 10^3$ |
| β -nitroso- α naftol | 0-1 | 550 | $7,5 \cdot 10^3$ |
| Oxina. | 0-10 | 420 | $7,5 \cdot 10^3$ |
| 4-(2-Piridilazo)resorcinol (sal-sódica) | 0-1,4 | 510 | $45,0 \cdot 10^3$ |
| Purpurin sulfonato sódico..... | 0-2,5 | 590 | $19,16 \cdot 10^3$ |

A la vista de la anterior Tabla se observa que sólo tres de los reactivos que en ella se reúnen tienen mayor sensibilidad para la determinación espectrofotométrica de Co(II) que el método de determinación mediante Purpurina sulfonato sódico, que nosotros proponemos. Estos reactivos son la α -Benzilacetoxima, la Nitrona y 4-(2-Picridilazo) resorcinol, sal sódica.

INTERFERENCIA DE Ni(II) EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Co(II).

Indo que anteriormente hemos propuesto un método de determinación de Ni(II), creímos necesario estudiar la posible interferencia del Ni(II) en la determinación espectrofotométrica de Co(II).

Para ello, se prepararon dos series de matraces, conteniendo la primera de ellas 1 p.p.m. de Co(II) y 2 p.p.m. la segunda; se agregó a cada matraz 20 c.c. de la disolución acuosa de Reactivo $10^{-3}N.$, 10 c.c. de tampón de pH=5,36 y cantidades crecientes de Ni(II) según se muestra en las siguientes Tablas, enrasando con agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c. Como solución de referencia se utilizó reactivo en idéntica cantidad y condiciones experimentales y el tiempo previo de medida fué de 30 minutos.

Se midió la absorbancia de las disoluciones a una longitud de onda de 590 nm, encontrando los resultados que se reúnen en las Tablas siguientes Nº. 51 y Nº. 52.

T A B L A Nº. 51

| Co(II) puesto p.p.m. | Ni(II) puesto p.p.m. | A. 10^3 obsr. | Co(II) hallado p.p.m. | Difer. | Error % |
|----------------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------|------------|
| 1 | 0'5 | 305 | 0'98 | 0'02 | 2 |
| 1 | 1'0 | 275 | 0'88 | 0'12 | 12 |
| 1 | 2'0 | 260 | 0,82 | 0,18 | 18 |
| 1 | 3'0 | 225 | 0,72 | 0,28 | 28 |
| 1 | 4'0 | 218 | 0,67 | 0,33 | 33 |
| 1 | 5'0 | 202 | 0,65 | 0,35 | 35 |
| 1 | 6'0 | 187 | 0,61 | 0,39 | 39 |
| 1 | 8'0 | 160 | 0,52 | 0,48 | 48 |
| 1 | 10'0 | 150 | 0'50 | 0,50 | 50 |
| 1 | 12'0 | 140 | 0,48 | 0,52 | 52 |

T A B L A N.º 52

| Co(II) puesto p.p.m. | Ni(II) puesto p.p.m. | A.10 ³ obsor. | Co(II) hallado p.p.m. | Difer. | Error. % |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|-------------|
| 2 | 0,5 | 650 | 2,02 | 0,02 | 1,0 |
| 2 | 1,0 | 645 | 2,01 | 0,01 | 0,5 |
| 2 | 2,0 | 600 | 1,87 | 0,13 | 6,5 |
| 2 | 3,0 | 580 | 1,82 | 0,18 | 9,0 |
| 2 | 4,0 | 570 | 1,77 | 0,23 | 11,5 |
| 2 | 5,0 | 550 | 1,72 | 0,28 | 14,0 |
| 2 | 6,0 | 535 | 1,67 | 0,33 | 16,5 |
| 2 | 7,0 | 515 | 1,61 | 0,39 | 19,5 |
| 2 | 8,0 | 505 | 1,57 | 0,43 | 21,5 |
| 2 | 9,0 | 460 | 1,45 | 0,55 | 27,5 |
| 2 | 10,0 | 445 | 1,40 | 0,60 | 30,0 |

De las anteriores Tablas se deduce:

1ª.) Que cuando se determinan 1 p.p.m. de Co(II), la existencia de muy pequeñas cantidades de ión interferente es causa de grave error, aumentando dicho error con la concentración de interferencia.

2ª.) Que cuando se determinan 2 p.p.m. de Co(II), la tolerancia es algo mayor, siendo admisible la presencia de hasta 1,5 p.p.m. de Ni(II). Al crecer la concentración de Ni(II), manteniendo cte. la de Co(II), se observa un aumento grande en el error.

ESPECTROS DE MEZCLAS DE Co(II) Y PURPURIN SULFONATO EN DI-
FERENTES PROPORCIONES MOLARES.

Con el fin de conocer los espectros del complejo en estudio y la diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo a diferentes proporciones molares se realizaron las experiencias siguientes:

a) Se prepararon 8 matraces que contenían una cantidad constante de reactivo e igual a la contenida en 3 c.c. de la disolución $10^{-3}N$. y cantidades crecientes de la disolución de Co(II) $10^{-3}N$. de 3 c.c. hasta 24 c.c., más 10 c.c. de tampón de pH=5,38 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c. De esta forma se abarcó el intervalo de proporciones molares comprendido entre 1 de reactivo: 1 de catión y 1 de reactivo: 8 de catión.

Como blanco, para los espectros, se utilizó agua desionizada y para las diferencias de absorbancias se midió frente a una disolución que contenía en un volumen total de 50 c.c. la misma cantidad de reactivo y tampón que las disoluciones de complejo.

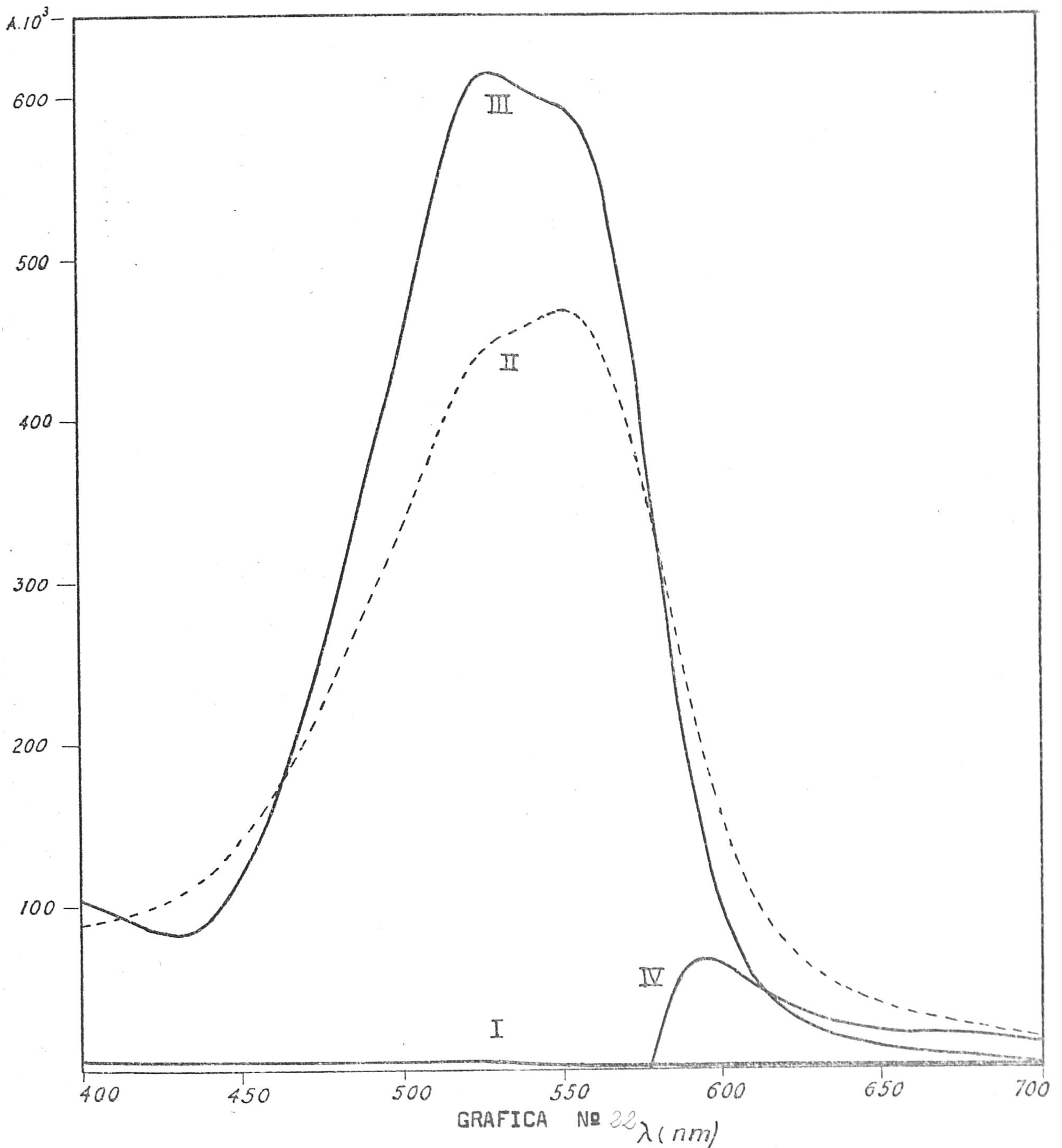
En la siguiente Gráfica Nº. 22 se representan los resultados obtenidos, siendo: I el espectro del Co(II), a la mayor concentración, es decir de una disolución que contenía en un volumen total de 50 c.c., 24 c.c. de la disolu

ción de $\text{Co(II)} 10^{-3}\text{M}$.

II el espectro del complejo Co(II) purpurín -- Sulfonato, en toda la zona de proporciones molares.

III el espectro del reactivo en la concentra-- ción de la experiencia (3 c.c. de 10^{-3}M , en un volumen -- total de 50 c.c.).

IV las diferencias de absorbancias entre com-- plejo y reactivo en dicha zona.



GRAFICA Nº 22 λ (nm)

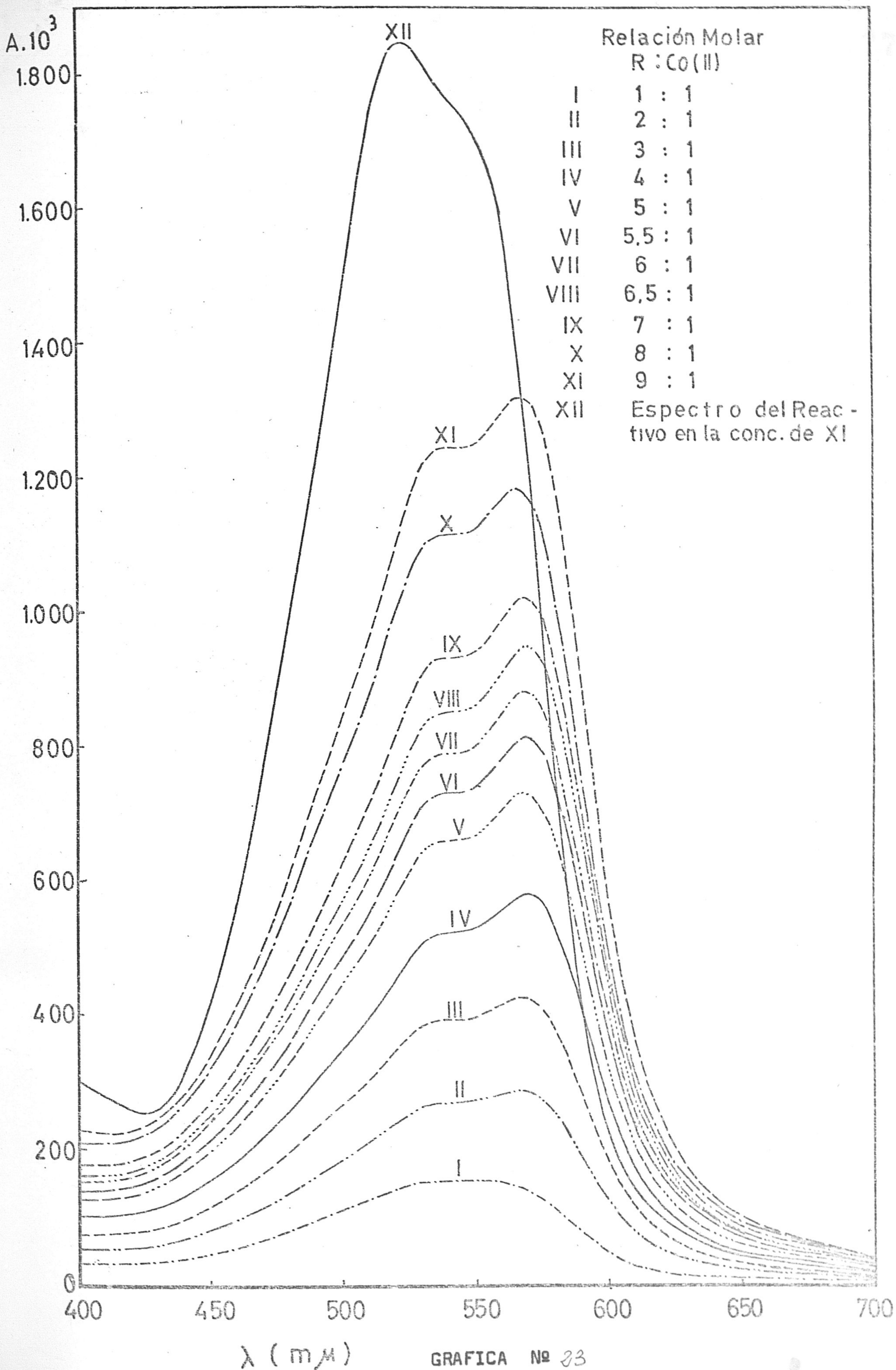
- I.- Espectro de absorción de la disolución de Co(II) de mayor concentración.
 II.- Idem. para el complejo de Co(II) en toda la secuencia de proporciones molares comprendida entre 8 Co(II):1 React. y 1 Co(II) : 1 React.
 III.- Espectro de absorción del Reactivo.
 IV.- Diferencia de absorbancia entre el complejo y el Reactivo en la misma secuencia anterior.

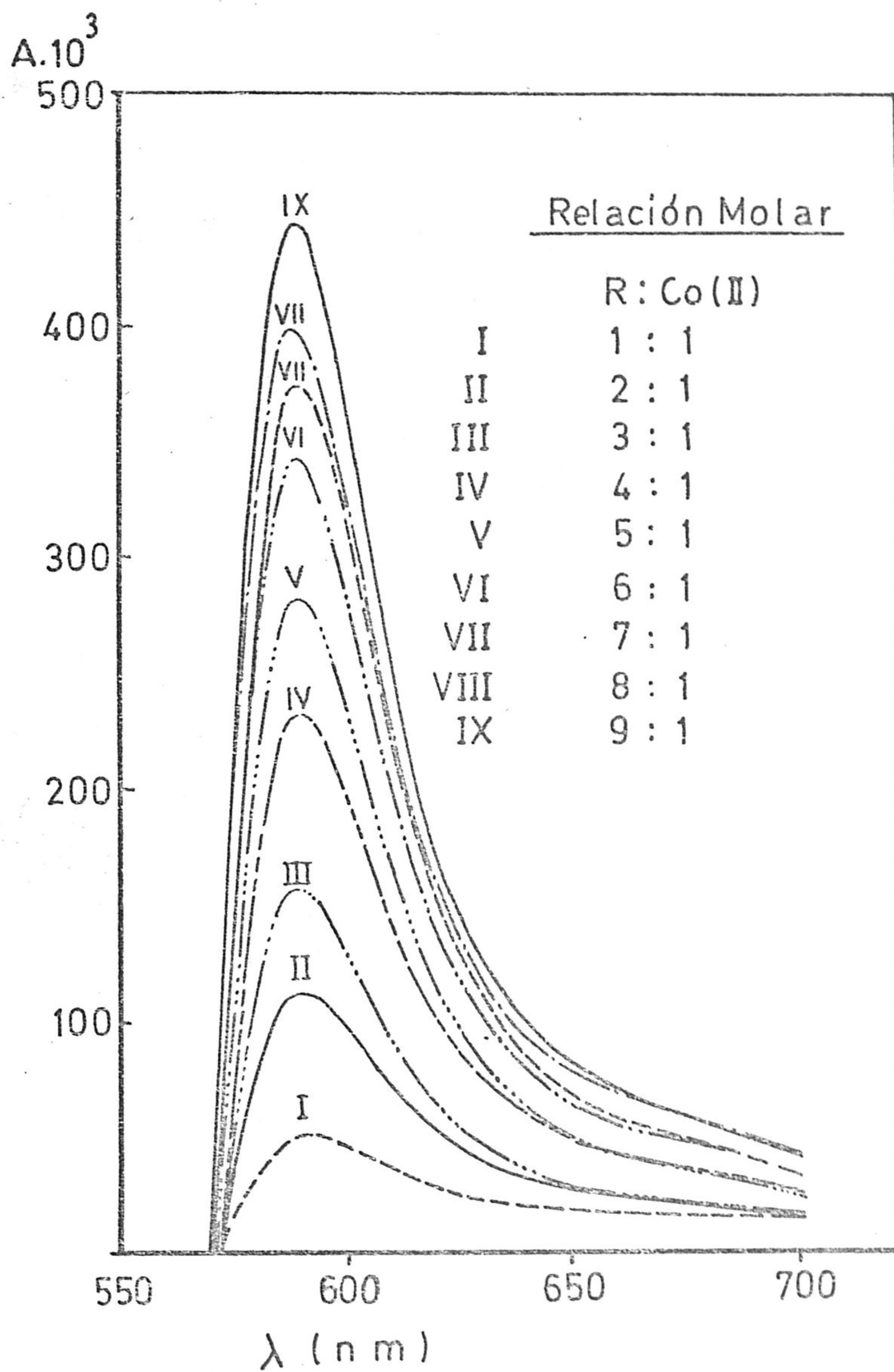
b) Se prepararon 11 matraces que contenían una cantidad de Co(II) constante e igual a 1 c.c. de disolución 10^{-3} M., cantidades crecientes de reactivo de 1 c.c. hasta 9 c.c. de disolución 10^{-3} M. 10 c.c. de tampón de pH 5,38 y agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c.

De esta forma comprendimos la zona de relaciones molares comprendida entre 1 reactivo: 1 catión hasta la 9 de reactivo: 1 de catión .

Para la realización de los espectros se tomó como blanco agua desionizada y para las diferencias se midió frente a una disolución que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón que su disolución de complejo correspondiente.

Las Gráficas obtenidas se representan en las siguientes figuras Nº. 23 y Nº. 24 .





GRAFICA Nº 24. Diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo en diferentes proporciones molares.

Observando las anteriores Gráficas se deduce:

1^o.) Que el espectro de absorción del complejo — en la zona en que hay exceso de Co(II) , no varía ni tampoco las diferencias, lo que hace suponer que para la estequiometría 1:1 ya se ha formado todo el complejo que puede formarse en esas condiciones, no siendo favorecida la formación por el exceso de catión.

2^o.) Que en la zona de estequiometrías en que — hay mas concentración de reactivo que de metal, los espectros del complejo y las diferencias de absorbancia entre éste y el reactivo tienen la misma forma en todos ellos pero aumentan las absorbancias al aumentar la relación molar.

3^o.) Que pese a tener suficiente exceso de reactivo en las relaciones molares mas altas, — no se observa que el máximo de absorción del complejo se desvíe hacia la zona en que absorbe el reactivo libre.

4^o.) Al observar la Gráfica N^o. 24 en que se representan las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo se ve que a partir de la relación molar 6:1 hay una caída en la linealidad de los aumentos, — observable hasta ese punto.

Al aplicar los métodos espectrofotométricos - clásicos de determinación de estequiometrías de complejos en solución, hemos encontrado relaciones ligando-metal muy elevadas por lo que, dada la poca seguridad que ofrece el empleo de aquellos métodos clásicos, el dilucidar la composición de este complejo será objeto de posteriores trabajos de investigación que serán llevados a cabo en este Departamento.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Al(III)
MEDIANTE FURFURIL SULFONATO SODICO.

Otra de las reacciones del Purpurín Sulfonato Sódico, que destaca por su elevada sensibilidad, es la que origina con Al(III). Tal sensibilidad, expresada en concentración límite, es de $1:4 \cdot 10^6$ en medio neutro. — Por ello, seleccionamos también esta reacción para realizar su estudio cuantitativo con vistas a establecer un posible nuevo método de determinación espectrofotométrica de Al(III).

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-Disoluciones empleadas.-Disolución de Al(III).-

Se preparó por disolución de $(SO_4)_3Al_2 \cdot 16H_2O$, - Analar R.A. en agua desionizada. La exacta concentración en Al(III) se determinó gravimétricamente precipitándolo en forma de 8-Hidroxiquinoleato, secándolo a continuación a 130 °C, hasta pesada constante (53).

El promedio de tres determinaciones dió como valor para tal concentración 4,995 gr./litro en Al(III).

Las diferentes disoluciones empleadas se prepararon por diluciones sucesivas de la anterior.

Disolución de Reactivo.-

Se utilizó una disolución en agua desionizada de Purpurín Sulfonato Sódico de concentración $10^{-3}M$.

Soluciones tampón.-

Acido Acético - NaOH, Merck R.A.

Acido Acético - Acetato Sódico, Merck R.A.

EFFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO SOBRE EL ESPECTRO DE ABSOR-
CION DEL COMPLEJO FURFURIN SULFONATO-AL(III).

Como una experiencia previa al establecimiento de los espectros de absorción del complejo y como consecuencia de haber observado experimentalmente que es preciso que transcurra cierto tiempo hasta que el complejo se forme apreciablemente creímos conveniente realizar un estudio de la estabilidad del complejo, en las mismas condiciones -de concentración relativa de ión y reactivo- que posteriormente íbamos a utilizar para estudiar el efecto de los cambios del pH, y el del tiempo que ha de transcurrir antes de realinar las medidas espectrofotométricas.

Con tal fin, estudiamos la variación experimental, al transcurrir el tiempo en el espectro de absorción de una disolución de complejo operando en las siguientes condiciones:

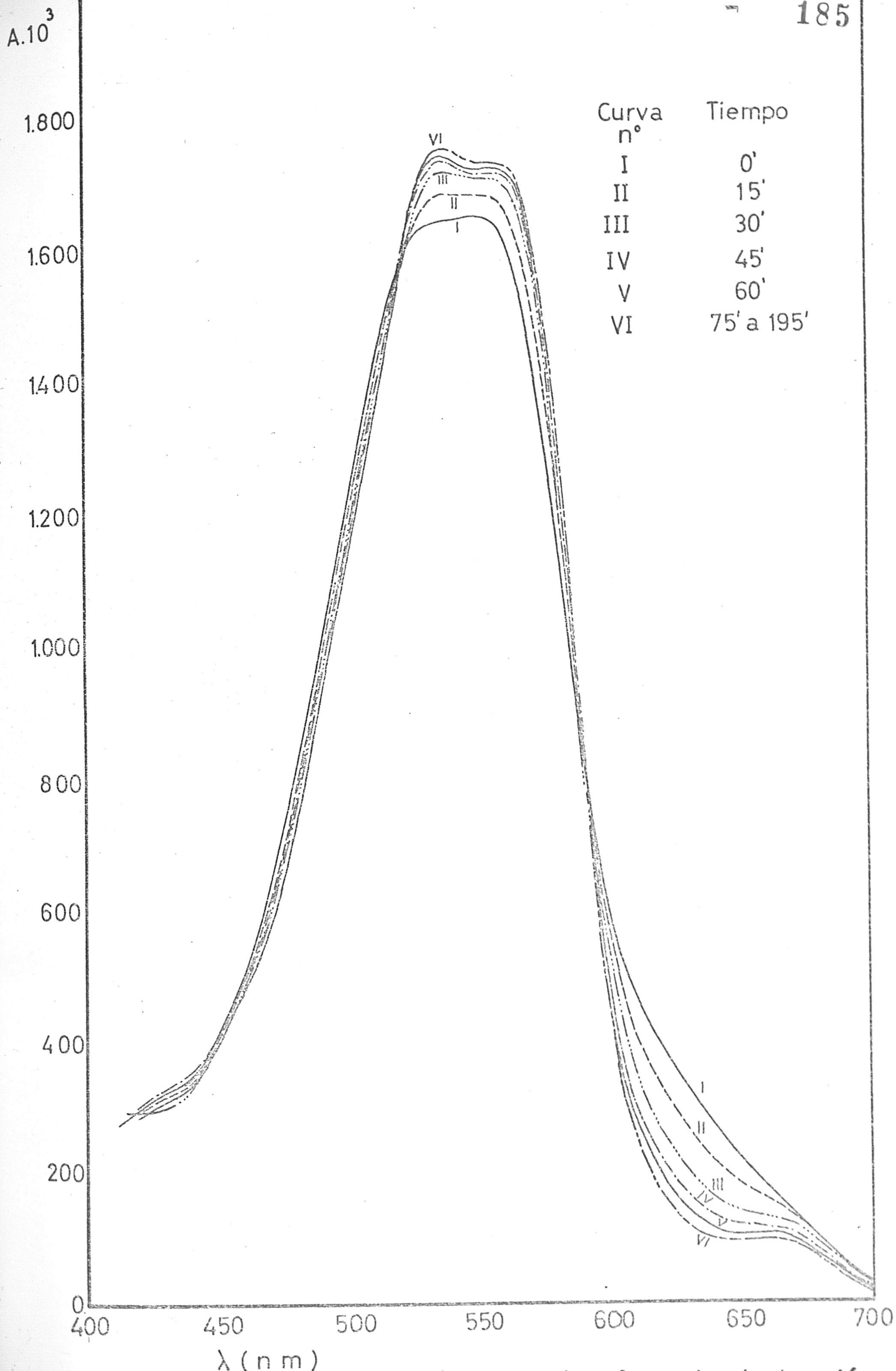
Preparamos una disolución, que, en un volumen total de 50 c.c., contenía 5 c.c. de la disolución de Al(III) 10^{-3} M., 10 c.c. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3} M., 25 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua desionizada.

Como blanco tomamos una disolución que contenía 25 c.c. del mismo tampón y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

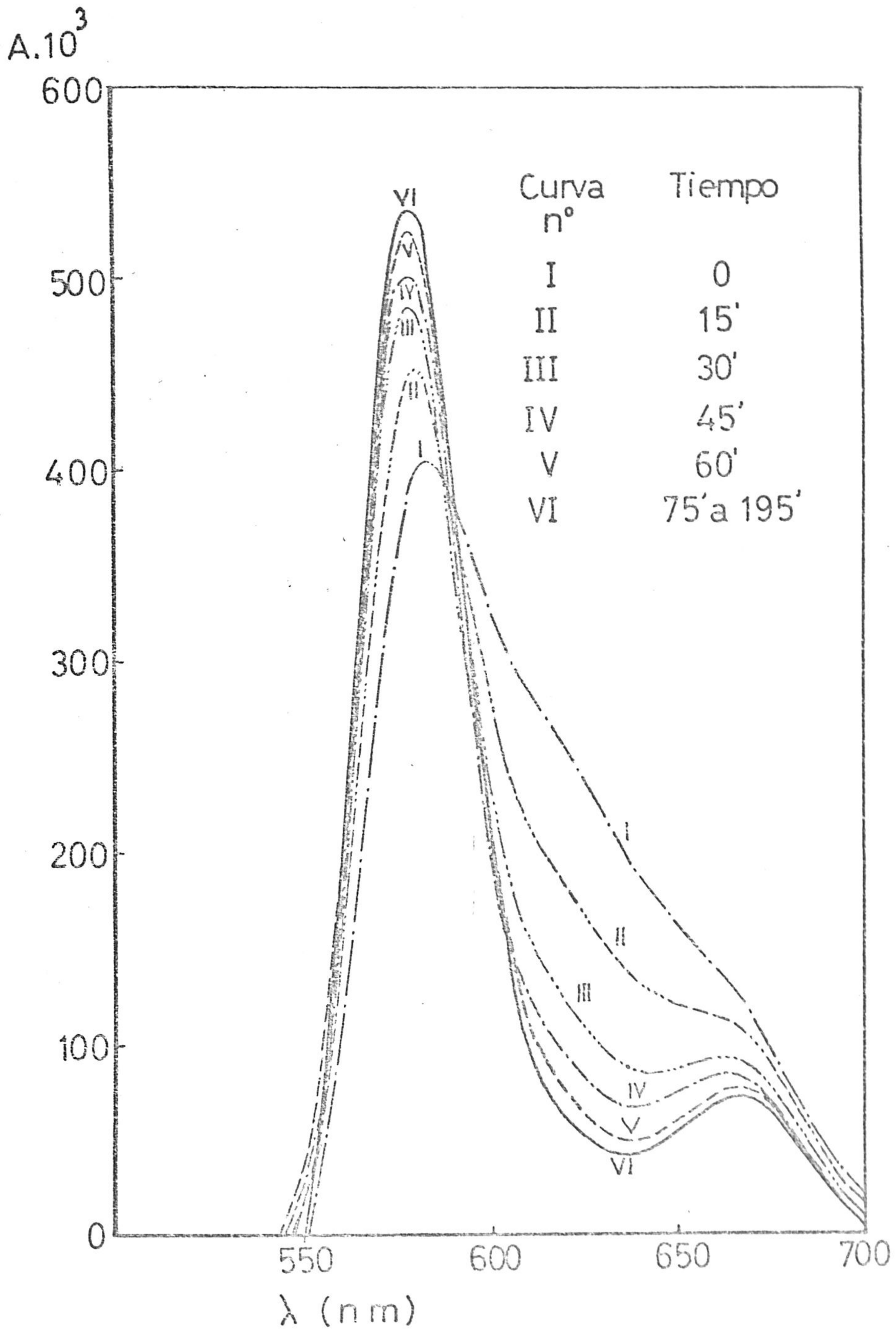
A continuación, se registraron los espectros de absorción de la celulosa de complejo a intervalos regulares de tiempo.

Al mismo tiempo, se midieron las diferencias de absorbancia entre Complejo y Reactivo, también en función del tiempo.

Los resultados obtenidos se representan en las siguientes Gráficas No. 25 y No. 26 .



GRAFICA Nº 25. Efecto del tiempo de reposo sobre el espectro de absorción del complejo Purpurin Sulfonato-Al(III).



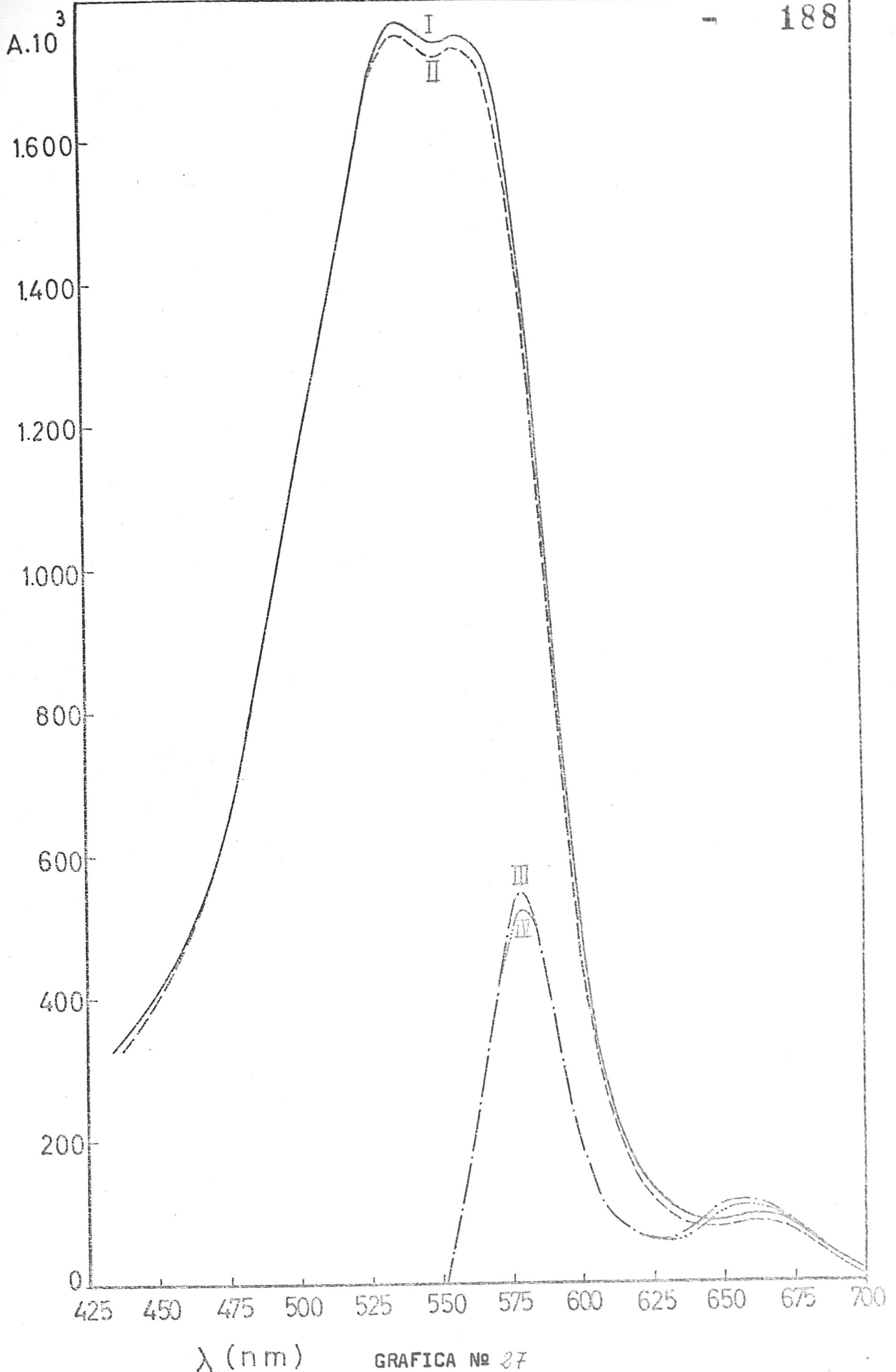
GRAFICA Nº 26. Efecto del tiempo de reposo sobre la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

En las anteriores Gráficas puede observarse que el complejo tarda en desarrollarse 75 minutos, permaneciendo estable hasta las 3 horas por lo menos.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA.-

Con el fin de ver si era posible acelerar la formación del complejo realizamos numerosas experiencias en las que sometimos la disolución de complejo a diferentes temperaturas y durante distintos intervalos de tiempo, observando que cuando la disolución de complejo es sometida durante 15 minutos a una temperatura de 45°C se obtiene el mismo resultado que si esperamos durante dos horas y cuarto a la temperatura ambiente del laboratorio.

En la siguiente Gráfica No. 27, se representan los resultados obtenidos cuando se opera en las condiciones anteriormente citadas, tanto en forma de espectros de absorción como de diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo.



λ (nm)

GRAFICA Nº 27

- I.- Espectro de absorción del complejo después de 135' de preparado.
 II.- Espectro de absorción del complejo después de estar sometido 15' a una temperatura de 45°C.
 III.- Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo a los 135'.
 IV.- Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo después de estar sometido 15' a una temperatura de 45°C.

De las experiencias anteriores se deduce que para conseguir el desarrollo del complejo, en las condiciones ya descritas, podemos seguir dos caminos:

- a) Esperar durante una hora y cuarto a la temperatura ambiente del laboratorio -unos 21°C.
- b) Someter la disolución a una T° de 45°C durante 15 minutos.

EFECTO DEL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO
MURURIN SULFATO- $Al(III)$.

Se prepararon disoluciones conteniendo en un volumen total de 50 c.c. 5 c.c. de disolución de $Al(III)$ — $10^{-3}M.$, 10 c.c. de la disolución acuosa de reactivo $10^{-3}M.$ 25 c.c. de tampón de diferentes pH -entre 4,00 y 7,5- y - agua desionizada. Estudiamos de esta forma la zona de pH comprendida entre 4,00 y 7,50 para una relación molar dos: uno.

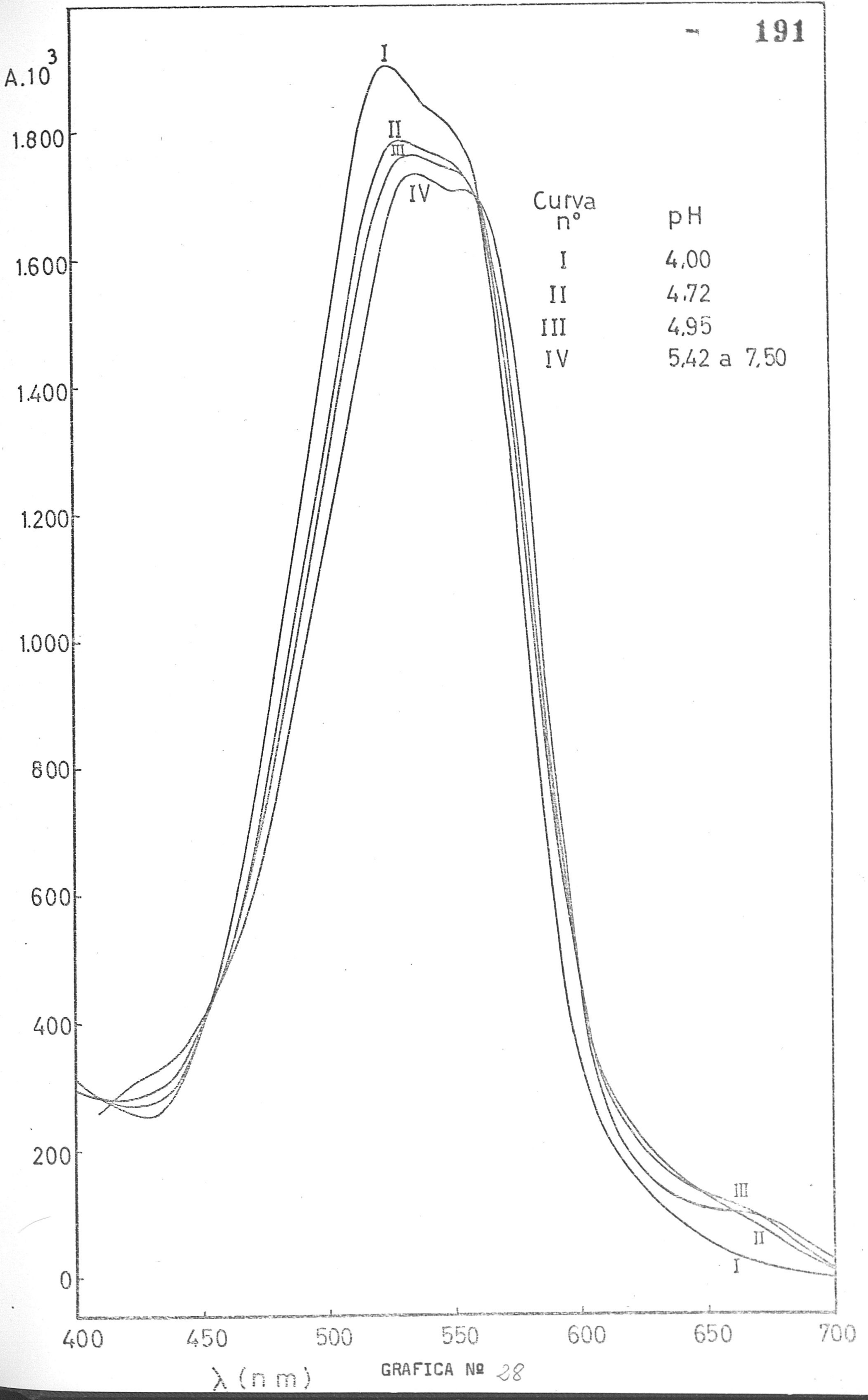
Como blanco se tomó una disolución conteniendo la misma cantidad de tampón que su disolución de complejo correspondiente y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Después de esperar durante una hora y 15 minutos, se establecieron los espectros de absorción del complejo.

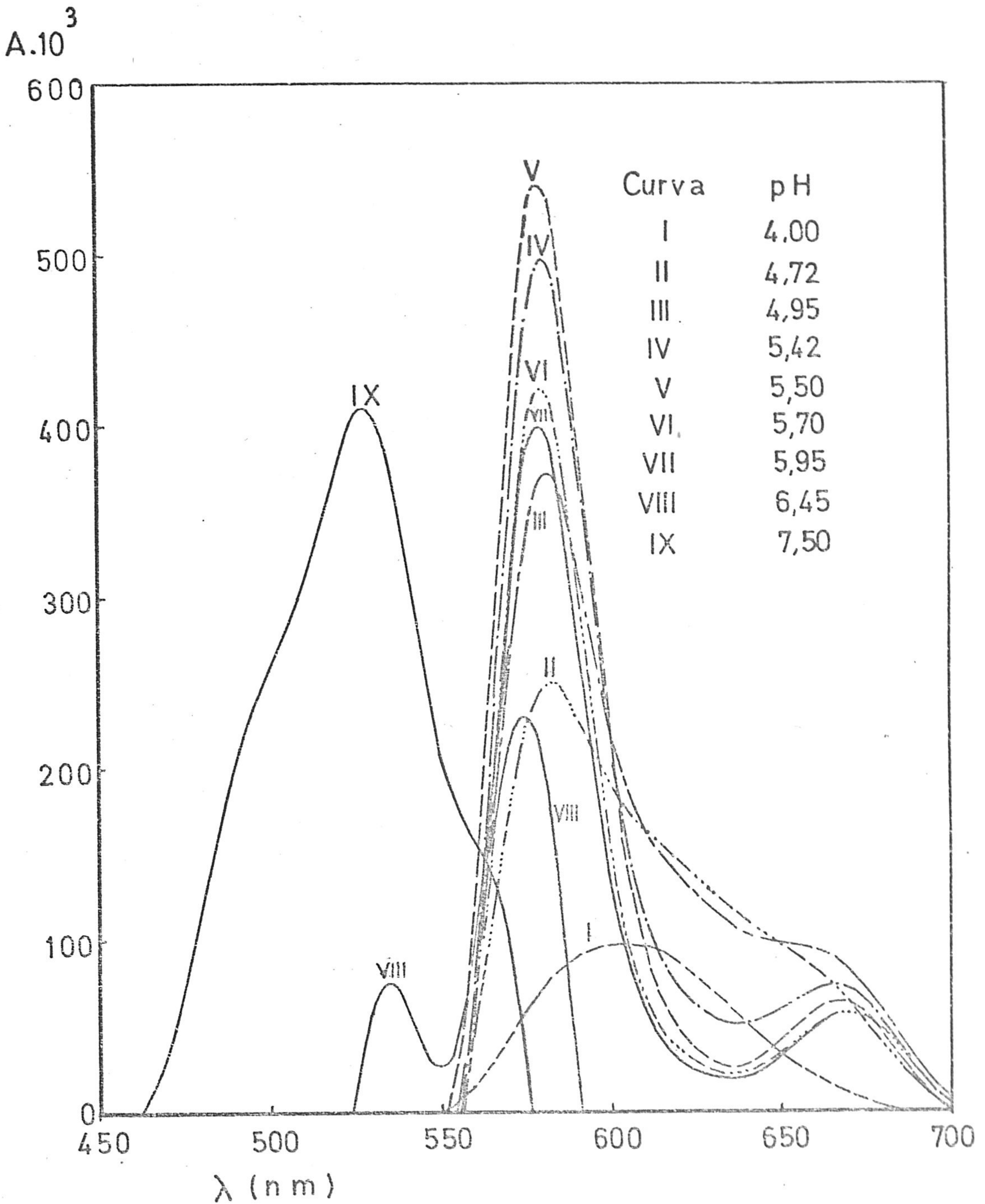
Al mismo tiempo se midió la diferencia de absor-

bancia entre la disolución de complejo y otra de reactivo que contenía 10 c.c. de disolución de reactivo $10^{-3}M.$, -- 25 c.c. de tampón y agua desionizada hasta un volumen de 50 c.c.

Los resultados obtenidos se representan en las siguientes Gráficas No. 28 y No. 29 .



GRAFICA Nº 28



GRAFICA Nº 29. Influencia del pH sobre la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

En las anteriores Gráficas N^o. 28 y N^o. 29 puede observarse:

1^o.) Que a pH 4,00 el espectro de absorción — del complejo presenta un máximo a una longitud de onda de 525 nm, que coincide con el máximo de absorción que presenta el reactivo a ese mismo pH.

2^o.) Que al disminuir la acidez desde pH 4,00 a pH 5,42, el anterior máximo se desplaza batocromicamente hasta una longitud de onda de 535 nm.

3^o.) Que entre pH 5,42 y pH 7,50, el espectro del complejo no varía, presentando un máximo a 535 nm y un mínimo y otro nuevo máximo, estos menos marcados, a unas longitudes de onda de 550-555 nm y 560 nm, respectivamente.

4^o.) Que la longitud de onda a la que se da — una diferencia máxima de absorbancia entre complejo y reactivo es de 605 nm para un pH de 4,00, de 580 nm para el intervalo de pH comprendido entre 4,72 y 5,95; para valores menos ácidos se desplaza dicha longitud de onda hacia zonas de longitudes de onda menores.

5^o.) Que la máxima diferencia de absorbancia — entre complejo y reactivo se da a una longitud de onda de 580 nm y a un pH de 5,50, por lo que se rán utilizadas estas condiciones para posteriores experiencias.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO PORFIRIN SULFONATO-AL(III) EN
FUNCION DEL TIEMPO.- CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE
LAMBERT-BEER.-

Con tal fin realizamos la siguiente experien-
cia:

Preparamos una serie de matraces conteniendo -
0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 p.p.m. de Al(III), 15 c.c.
de la disolución de reactivo $10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón de
pH 5,5, y agua desionizada hasta un volumen final de - -
50 c.c.

Se midió a continuación la absorbancia de las
disoluciones a una longitud de onda de 580 nm frente a -
una disolución que contenía en un volumen total de 50 -
c.c. la misma cantidad de reactivo y tampón que las diso-
luciones de complejo y agua desionizada hasta el enrase,
a intervalos regulares de tiempo.

Los datos obtenidos se reúnen en la siguiente-
Tabla N°. 53 .

| Tiempo | P.P.M. Al(III) | | | | | |
|--------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| 0' | 145 | 300 | 435 | 510 | 585 | 680 |
| 15' | 135 | 280 | 425 | 510 | 615 | 730 |
| 30' | 135 | 280 | 425 | 540 | 640 | 750 |
| 45' | 133 | 285 | 420 | 540 | 640 | 750 |
| 60' | 133 | 275 | 425 | 540 | 640 | 750 |
| 75' | 130 | 275 | 420 | 540 | 640 | 750 |
| 105' | 133 | 277 | 425 | 540 | 640 | 750 |
| 135' | 130 | 275 | 425 | 537 | 640 | 750 |
| 3h. | 127 | 277 | 420 | 537 | 640 | 747 |
| 20h. | 140 | 285 | 445 | 560 | 675 | 780 |

x 10³

De los datos que figuran en la anterior Tabla-
 No. 53 puede deducirse:

12.) Que el complejo se estabiliza a los 30 mi-
 nutos de preparado, permaneciendo estable
 dos horas y media, mas, por lo que creemos conveniente es
 parar 45 minutos antes de efectuar las medidas espectro-
 fotométricas. Es de observar que al operar ahora con un
 exceso de reactivo, el tiempo requerido para la estabili-
 zación del complejo se acorta considerablemente. (vease
 pág. 189 de esta Memoria).

2ª.) Que sólo se observa cumplimiento de la ley de Lambert-Beer hasta dos p.p.m. de Al(III), tal vez debido a defecto de reactivo.

Para aclarar tal extremo se planeó la siguiente experiencia.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.-

Se prepararon 6 series de 6 matraces cada una, - conteniendo de 0,5 a 3 p.p.m. de Al(III), Reactivo de concentración $10^{-3}M$ en cantidades crecientes para cada serie, según se muestra en la siguiente Tabla, 10 c.c. de tampón de pH 5,5, y agua desionizada hasta un volumen final de - 50 c.c.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 580 nm, una vez transcurridos - 45 minutos de preparadas las disoluciones, frente a una - disolución que contenía, en un volumen total de 50 c.c. - la misma cantidad de reactivo que su correspondiente se- - rie, mas tampón y agua desionizada.

En la siguiente Tabla No. 54 se reúnen los resul- - tados obtenidos.

| Reactivo $10^{-3}M.$ c.c. | P.P.M. Al(III) | | | | | |
|---------------------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| 10 | 140 | 280 | 418 | 500 | 530 | 540 |
| 15 | 135 | 285 | 425 | 540 | 645 | 755 |
| 20 | 142 | 305 | 460 | 595 | 705 | 825 |
| 25 | 140 | 275 | 415 | 550 | 680 | 790 |
| 30 | 125 | 265 | 405 | 540 | 670 | 780 |
| 35 | 118 | 247 | 390 | 510 | 630 | 745 |

A. 10^3

En la anterior Tabla N.º. 54 puede observarse que al ir aumentando la concentración de reactivo aumentan -- las absorbancias, que toman un valor máximo para una cantidad de reactivo de 20 c.c. de disolución $10^{-3}M.$ disminuyendo de nuevo al seguir aumentando la concentración del mismo.

No obstante al ser representados gráficamente -- los valores que figuran en la anterior tabla, se observa que el mejor cumplimiento de la ley de Lambert-Beer se da cuando la concentración de reactivo es en el matraz -- --

$5 \cdot 10^{-4}$ M. por lo que fue elegida esta concentración para las experiencias posteriores. (25 c.c. de React. 10^{-3} M.)

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

El orden que normalmente hemos seguido para la formación del complejo ha sido: ión metálico, reactivo y tampón.

Para ver si es afectada dicha formación por el orden de adición de los reactivos, preparamos 6 matraces conteniendo y por este orden, 25 c.c. de disolución de reactivo 10^{-3} M, de 0,5 a 3,0 p.p.m. de Al(III) y 10 c.c. de tampón de pH 5,5, enrasando con agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

A continuación se dejaron en reposo las disoluciones durante 45 minutos y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 580 nm, frente a una disolución que contenía en volumen total 50 c.c., 25 c.c. de disolución de reactivo 10^{-3} M, 10 c.c. de tampón y agua desionizada.

En la siguiente Tabla No. 55 se comparan los resultados obtenidos cuando se siguen distintos órdenes de adición para la formación del complejo.

| Orden seguido | p.p.m. Al(III) | | | | | |
|-----------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| Al(III), Reso. Tampón | 137 | 280 | 420 | 550 | 680 | 785 |
| Reso. Al(III), Tampón | 140 | 277 | 423 | 547 | 678 | 790 |

Observando la anterior Tabla N^o. 55 se deduce que el orden de adición de los reactivos es indiferente para la formación del complejo.

M E T O D O . -

Tras el estudio efectuado, creemos poder afirmar que es aconsejable seguir el siguiente método operativo:

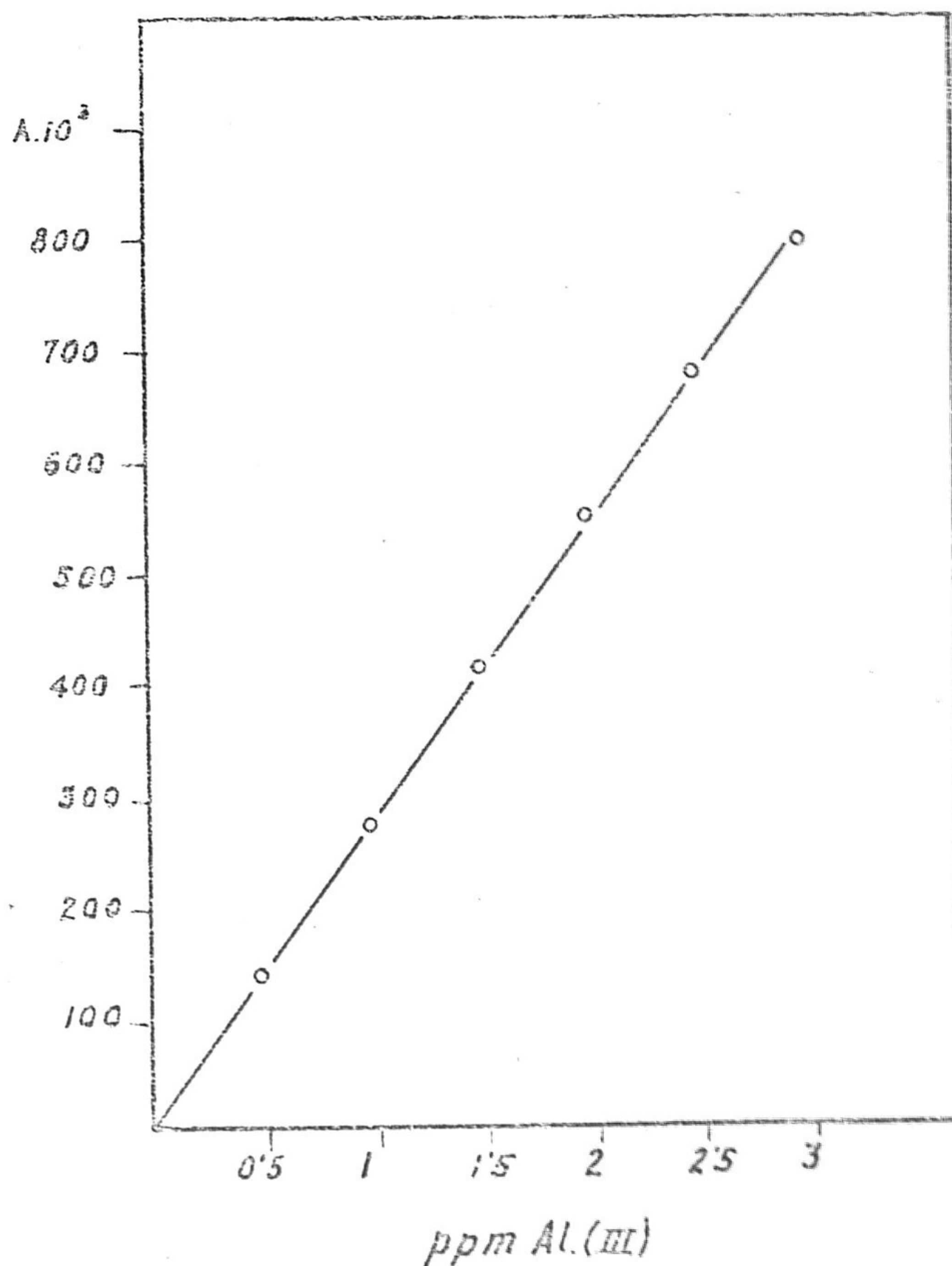
Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c. el volumen de la disolución de Al(III) necesario para que su concentración en Al(III) esté comprendida entre 0 y 3 p.p.m.

Se le agregan 25 c.c. de la disolución de reactivo $10^{-3}M$. y 10 c.c. de tampón de pH 5,5, enrasando con agua desionizada.

Una vez transcurridos 45 minutos desde que se preparó la disolución, se mide su absorbancia a una longitud de onda de 580 nm, frente a una disolución que contendrá, en un volumen total de 50 c.c., 25 c.c. de la disolución acuosa de reactivo $10^{-3}M$, 10 c.c. de tampón y agua desionizada.

La recta patrón se establece con disoluciones de Al(III) de concentración comprendida entre 0 y 3 p.p.m. de Al(III), tratadas en forma análoga a la muestra problema.

En la Gráfica Nº. 30 se representan los valores de la absorbancia correspondientes a 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 p.p.m. de Al(III) cuando se opera en las condiciones descritas anteriormente.



GRAFICA Nº 30 . Recta patrón para la determinación espectrofotométrica de Al(III)

ERRORES Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.-

Se operó para establecerlo en la forma que se indica al describir el Método operatorio.

Para trazar la recta patrón se utilizaron disoluciones que contenían 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0 p.p.m. de Al(III), para las que se observaron absorbanCIAS de ($A \cdot 10^3$) 140, 275, 415, 550, 680 y 790 respectivamente.

Al realizar otras experiencias, en las mismas condiciones, se obtuvieron los resultados que se reúnen en la siguiente Tabla No. 56 .

T A B L A N o. 56

~~SECRET~~

| Al(III) puesto p.p.m. | Absorbancias observadas A. 10 ³ | Al(III) hallado p.p.m. | Diferencia Al(III) p.p.m. | Error % |
|-----------------------------|--|------------------------------|---------------------------------|------------|
| 0,2 | 50 | 0,18 | 0,02 | 10,00 |
| 0,4 | 100 | 0,37 | 0,03 | 7,50 |
| 0,6 | 163 | 0,59 | 0,01 | 1,66 |
| 0,8 | 240 | 0,77 | 0,03 | 3,75 |
| 1,0 | 277 | 1,01 | 0,01 | 1,00 |
| 1,2 | 345 | 1,22 | 0,02 | 1,66 |
| 1,4 | 400 | 1,45 | 0,05 | 3,57 |
| 1,6 | 450 | 1,62 | 0,02 | 1,25 |
| 1,8 | 505 | 1,82 | 0,02 | 1,11 |
| 2,0 | 555 | 2,02 | 0,02 | 1,00 |
| 2,2 | 610 | 2,22 | 0,02 | 0,90 |
| 2,4 | 655 | 2,38 | 0,02 | 0,83 |

Para determinar la reproducibilidad, se prepararon 10 disoluciones que contenían 1 p.p.m. de Al(III), otras 10 con 1,5 p.p.m. y otras 10 con 2 p.p.m. de Al(III). Operando en las mismas condiciones que las descritas se obtuvieron los resultados que figuran en las Tablas No. 57, No. 58 y No. 59


T A B L A No. 57

| Al(III) puesto P.p.m. | $A \cdot 10^3$ observ. | Al(III) hallado P.p.m. | $10^2 x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|----------|---------------|-------------------|
| 1 | 267 | 0,98 | 98 | | 3,61 |
| 1 | 277 | 1,01 | 101 | 1,1 | 1,21 |
| 1 | 280 | 1,02 | 102 | 2,1 | 4,41 |
| 1 | 270 | 0,98 | 98 | | 3,61 |
| 1 | 273 | 0,99 | 99 | | 0,81 |
| 1 | 283 | 1,03 | 103 | 3,1 | 9,61 |
| 1 | 275 | 1,00 | 100 | 0,1 | 0,01 |
| 1 | 270 | 0,98 | 98 | | 3,61 |
| 1 | 270 | 0,98 | 98 | | 3,61 |
| 1 | 280 | 1,02 | 102 | 2,1 | 4,41 |
| Σ | | 9,99 | 999 | 8,5 | 34,90 |
| \bar{x} media | | 0,999 | 99,9 | | |

TABLA No. 58

| Al(III) puesto p.p.m. | A. 10 ³ observ. | Al(III) hallado p.p.m. | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 1,5 | 405 | 1,47 | 147 | | 2,2 | 4,84 |
| 1,5 | 420 | 1,52 | 152 | 2,8 | | 7,84 |
| 1,5 | 410 | 1,49 | 149 | | 0,2 | 0,04 |
| 1,5 | 412 | 1,50 | 150 | 0,8 | | 0,64 |
| 1,5 | 405 | 1,47 | 147 | | 2,2 | 4,84 |
| 1,5 | 405 | 1,47 | 147 | | 2,2 | 4,84 |
| 1,5 | 410 | 1,49 | 149 | | 0,2 | 0,04 |
| 1,5 | 420 | 1,52 | 152 | 2,8 | | 7,84 |
| 1,5 | 410 | 1,49 | 149 | | 0,2 | 0,04 |
| 1,5 | 415 | 1,50 | 150 | 0,8 | | 0,64 |
| Σ | | 14,92 | 1492 | 7,2 | 7,2 | 31,60 |
| \bar{x} media | | 1,492 | 149,2 | | | |

T A B L A N.º 59

| Al(III) punto p.p.n. | A.10 ³ obsen. | Al(III) hallado p.p.m.x | 10 ² x | x - \bar{x} | | (x - \bar{x}) ² |
|---|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------|
| | | | | + | - | |
| 2 | 560 | 2,03 | 203 | 2,8 | | 7,84 |
| 2 | 540 | 1,98 | 198 | | 2,2 | 4,84 |
| 2 | 535 | 1,97 | 197 | | 3,2 | 10,24 |
| 2 | 550 | 2,00 | 200 | | 0,2 | 0,04 |
| 2 | 555 | 2,02 | 202 | 1,8 | | 3,24 |
| 2 | 550 | 2,00 | 200 | | 0,2 | 0,04 |
| 2 | 555 | 2,02 | 202 | 1,8 | | 3,24 |
| 2 | 540 | 1,98 | 198 | | 2,2 | 4,84 |
| 2 | 550 | 2,00 | 200 | | 0,2 | 0,04 |
| 2 | 555 | 2,02 | 202 | 1,8 | | 3,24 |
|  | | 20,02 | 2002 | 8,2 | 8,2 | 37,60 |
| \bar{x} media | | 2,002 | 200,2 | | | |

Tras aplicar el cálculo de errores a los datos que se muestran en las tres anteriores tablas, se obtienen, en cada caso, los valores de la Varianza, desviación, desviación media y error relativo sobre el valor medio, que a continuación reunimos en la siguiente tabla Nº. 60.

T A B L A N º. 60

| Al(III) D.P.M. | Varianza \bar{y} | Desviación típica σ | Desviación media σ_m | Error relat. % |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 1,0 | 0,00038 | \pm 0,0197 | \pm 0,0062 | 1,41 |
| 1,5 | 0,00035 | \pm 0,0188 | \pm 0,0059 | 0,90 |
| 2,0 | 0,00042 | \pm 0,0065 | \pm 0,0065 | 0,73 |

ESTIMACIONETRIA DEL COMPLEJO Al(III)-PURPURIN SULFONATO.-

Espectros de absorción y diferencias en los valores de -
las absorbancias, de mezclas de Reactivo y Al(III), en -
diferentes proporciones molares.

Para conocer los espectros se realizó la experiencia siguiente:

Preparamos seis matraces que contenían una cantidad constante de Al(III) e igual a 1,5 c.c. de disolución $10^{-3}M$, cantidades crecientes de reactivo: 1,5; 3; 4,5; 6; 7,5 y 9 c.c. de disolución de concentración $10^{-3}M$ y 25 c.c. de tampón de pH 5,5. Estudiamos así el intervalo de relaciones molares comprendido entre 1 de reactivo: 1 de Al(III) y 6 de reactivo: 1 de Al(III).

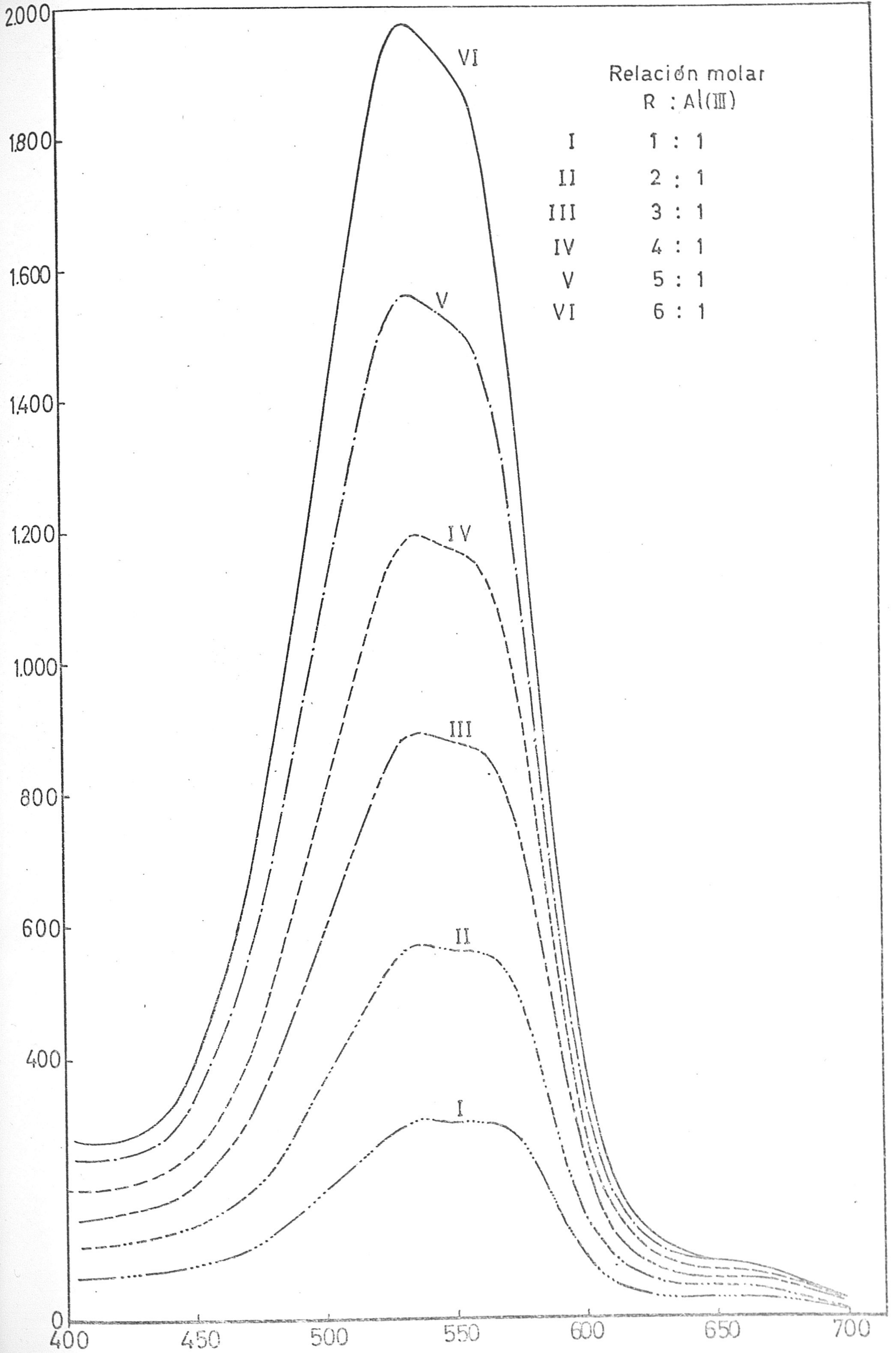
Después de transcurridos 45 minutos de preparadas las disoluciones, se midió su absorbancia, frente a agua desionizada, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm.

Para obtener las diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo se realizó otra experiencia en la cual, si bien se mantuvieron las relaciones molares ya citadas en los espectros, se aumentó al doble la concentración de Al(III) y reactivo, con objeto de hacer estas diferencias mayores.

La zona de longitudes de onda en la cual se mi

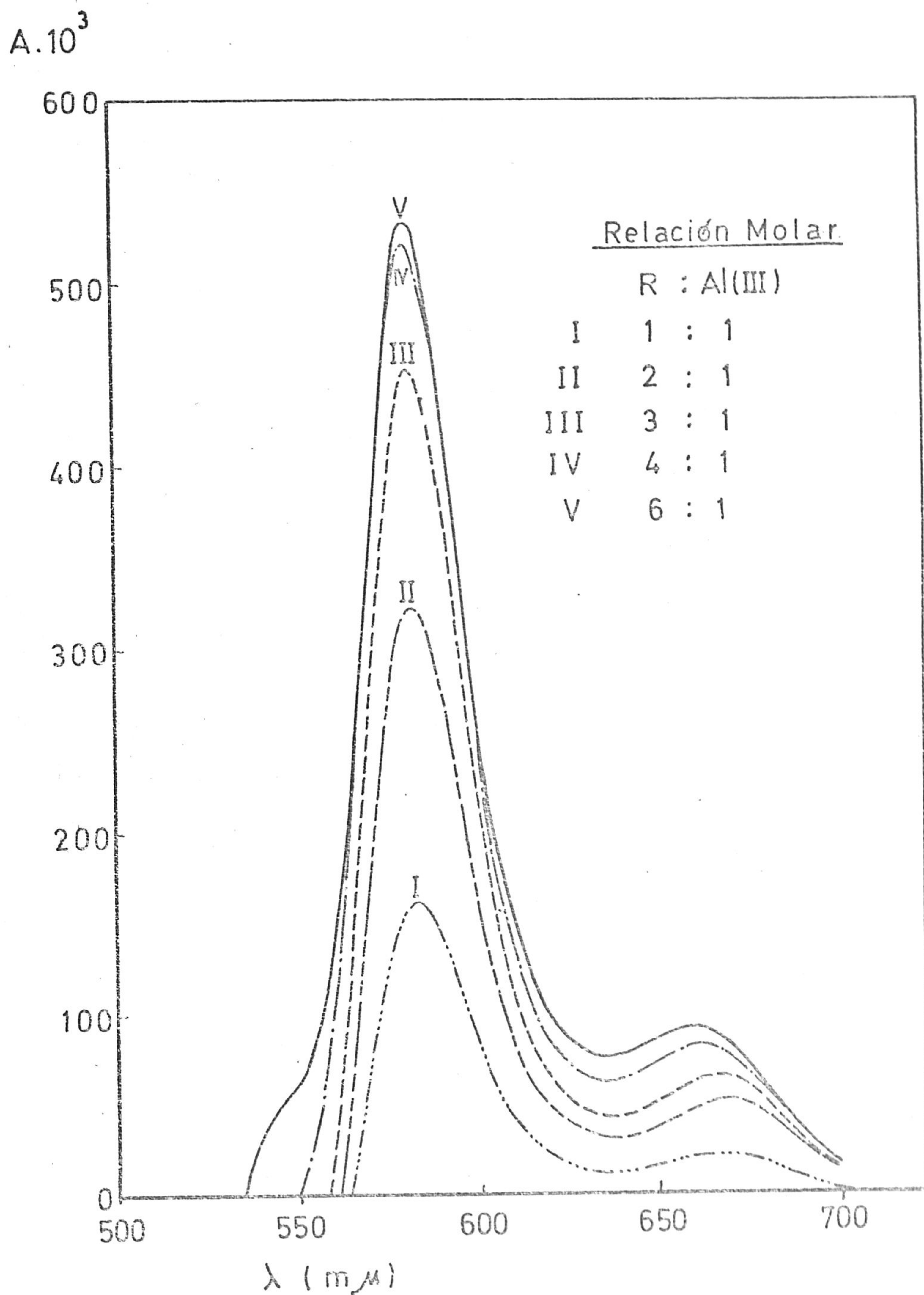
fueron estas diferencias fue la comprendida entre 535 nm y 700 nm, por ser esta la región de longitudes de onda en que el complejo presenta mayor absorbancia que el reactivo.

Los resultados obtenidos se representan en las Gráficas No. 31 y No. 32.



GRAFICA Nº 31

λ (nm)



GRAFICA Nº 32. Diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo a diferentes relaciones molares.

Observando las Gráficas N^o. 31 y N^o. 32, anteriores se deduce:

1^a.) Que los espectros de absorción, correspondientes a las relaciones molares 1:1, 2:1 y en menor grado el correspondiente a la 3:1, muestran dos máximos a longitudes de onda de 535 y 560 nm y un mínimo a 550 nm, a los que corresponden valores de las absorbancias muy parecidos que determinan la "meseta" que se observa en la parte superior del espectro.

2^a.) Al aumentar la relación molar del reactivo con respecto al Al(III), desaparecen el máximo, que antes aparecía a 560 nm, y el mínimo, por apareciendo en cambio el máximo a 535 nm, que coincide con el que presenta el reactivo en estas condiciones de acidez.

3^a.) Que en el intervalo de longitudes de onda en que el complejo absorbe más que el reactivo y más concretamente a 580 nm, a ir aumentando la relación molar, aumenta la absorbancia, de los diferentes espectros, linealmente, hasta la relación 3:1 a partir de la cual se pierde esta linealidad.

Este mismo punto se observa viendo como aumentan las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo.

Las anteriores experiencias, parecen indicar *

que la estequiometría del complejo pudiera ser 3 Reactivo: 1 Al(III). Para confirmar este extremo, realizamos las experiencias que a continuación se resumen:

Estequiometría del complejo Al(III)-Purpurina Sulfonato.-

Se determinó por los métodos de Job (o de las variaciones continuas), (48), Harvey y Manning (o de la razón de pendientes), (49), y Yoe y Jones (o de la razón molar) (50).

Método de Job, Modificación de Voshkurz y Cooper.-

Operamos con disoluciones equimoleculares de reactivo y catión, utilizando las cantidades de los mismos que se muestran en la siguiente Tabla N^o. 61. El orden de adición seguido fue: catión, reactivo, 10 c.c. de tampón de pH 5,5, y agua desionizada hasta 50 c.c.

Cada punto se midió frente a su blanco respectivo, que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón que la disolución de complejo correspondiente.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a longitudes de onda de 520, 580 y 594 nm.

Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente Tabla N^o. 61.

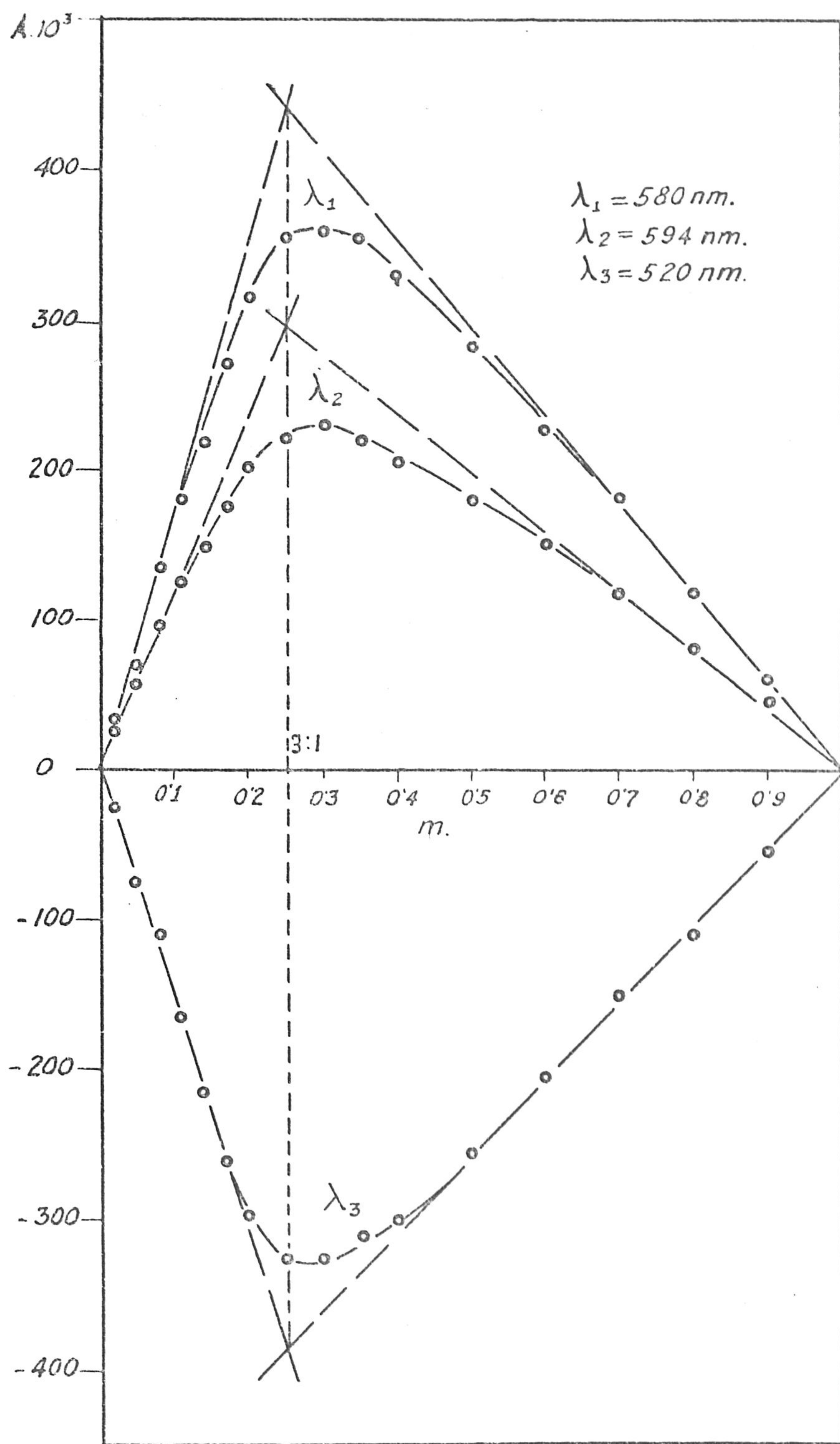
En la Gráfica N^o. 33, se representan los valores de las absorbancias en función del cociente.

$$m = \frac{x}{x+y}, \text{ siendo } x \text{ los c.c. de Al(III) e } y$$

los de Reactivo.

T A B L A No. 61

| Al(III) 10 ⁻³ M. c.c. | Reactive 10 ⁻³ M. c.c. | A. 10 ³ | | |
|--|---|--------------------|--------|--------|
| | | 520 nm | 580 nm | 594 nm |
| 0,2 | 9,8 | - 25 | 35 | 27 |
| 0,5 | 9,5 | - 75 | 70 | 57 |
| 0,8 | 9,2 | -110 | 135 | 95 |
| 1,1 | 8,9 | -162 | 180 | 125 |
| 1,4 | 8,6 | -215 | 218 | 147 |
| 1,7 | 8,3 | -260 | 273 | 175 |
| 2,0 | 8,0 | -295 | 315 | 202 |
| 2,5 | 7,5 | -325 | 355 | 220 |
| 3,0 | 7,0 | -325 | 360 | 225 |
| 3,5 | 6,5 | -310 | 355 | 220 |
| 4,0 | 6,0 | -300 | 330 | 207 |
| 5,0 | 5,0 | -255 | 283 | 182 |
| 6,0 | 4,0 | -205 | 225 | 150 |
| 7,0 | 3,0 | -150 | 180 | 118 |
| 8,0 | 2,0 | -110 | 117 | 82 |
| 9,0 | 1,0 | - 52 | 60 | 45 |



GRAFICA Nº 33

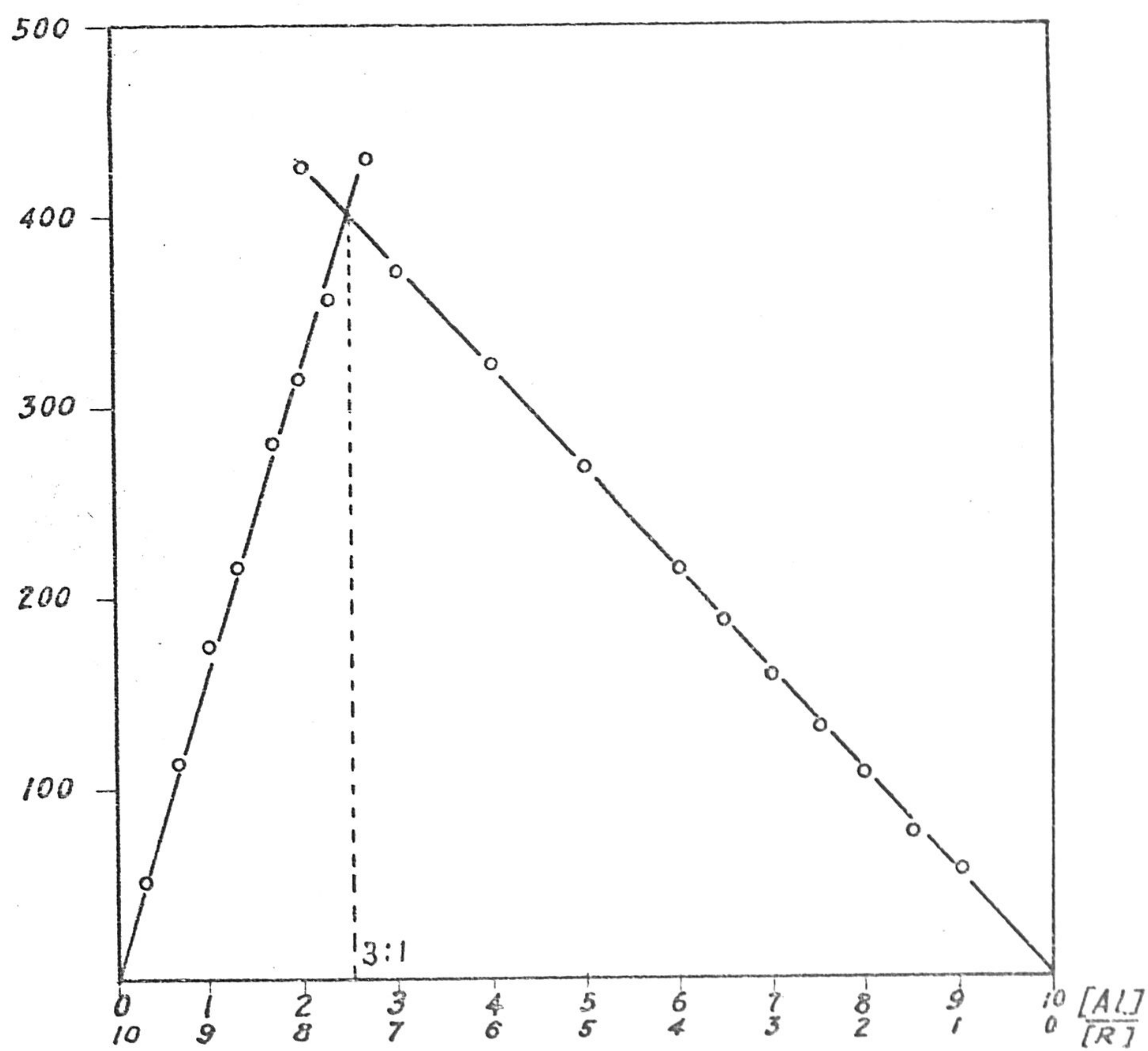
Metodo de Harvey y Manning (Modificación de Ven-
kateswarlu y Rao).

Para realizar esta experiencia, se prepararon dos series de matraces; en la primera de ellas se mantuvo constante la concentración de reactivo ($5 \cdot 10^{-4} M.$) y se fueron agregando cantidades crecientes de Al(III) de 0,3 a 2,7 c.c. de disolución $10^{-3} M.$ mas 10 c.c. de tampón de pH y 5,5 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

En la segunda serie se mantuvo constante en todos los matraces la concentración de Al(III) ($5 \cdot 10^{-4} M.$) y se añadieron cantidades crecientes de la disolución $10^{-3} M.$ de reactivo, de 1 a 8 c.c., 10 c.c. de la disolución de tampón de pH 5,5 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

En la primera serie se tomó como blanco una disolución que contenía 10 c.c. de reactivo $10^{-3} M.$ tampón y agua desionizada hasta un volumen total de 50 c.c. En la segunda se preparó un blanco para cada disolución, conteniendo la misma cantidad de reactivo y tampón que ésta.

Los resultados obtenidos se reúnen y representan en las siguientes Tabla No. 62 y Gráfica No. 34.

$A \cdot 10^3$ 

GRAFICA Nº 34

T A B L A N O . 6 2

| Al(III) 10 ⁻³ M. c.c. | A. 10 ³ 580 nm. | Reactivo 10 ⁻³ M. c.c. | A. 10 ³ 580 nm. |
|---|-------------------------------|--|-------------------------------|
| 0,3 | 48 | 1,0 | 57 |
| 0,7 | 113 | 2,0 | 107 |
| 1,0 | 175 | 3,0 | 158 |
| 1,3 | 215 | 4,0 | 215 |
| 1,7 | 260 | 5,0 | 270 |
| 2,0 | 315 | 6,0 | 322 |
| 2,3 | 355 | 7,0 | 370 |
| 2,7 | 430 | 8,0 | 425 |
| Reactivo cte. 10 c.c. 10 ⁻³ M. | | Al(III) cte. 10 c.c. 10 ⁻³ M. | |

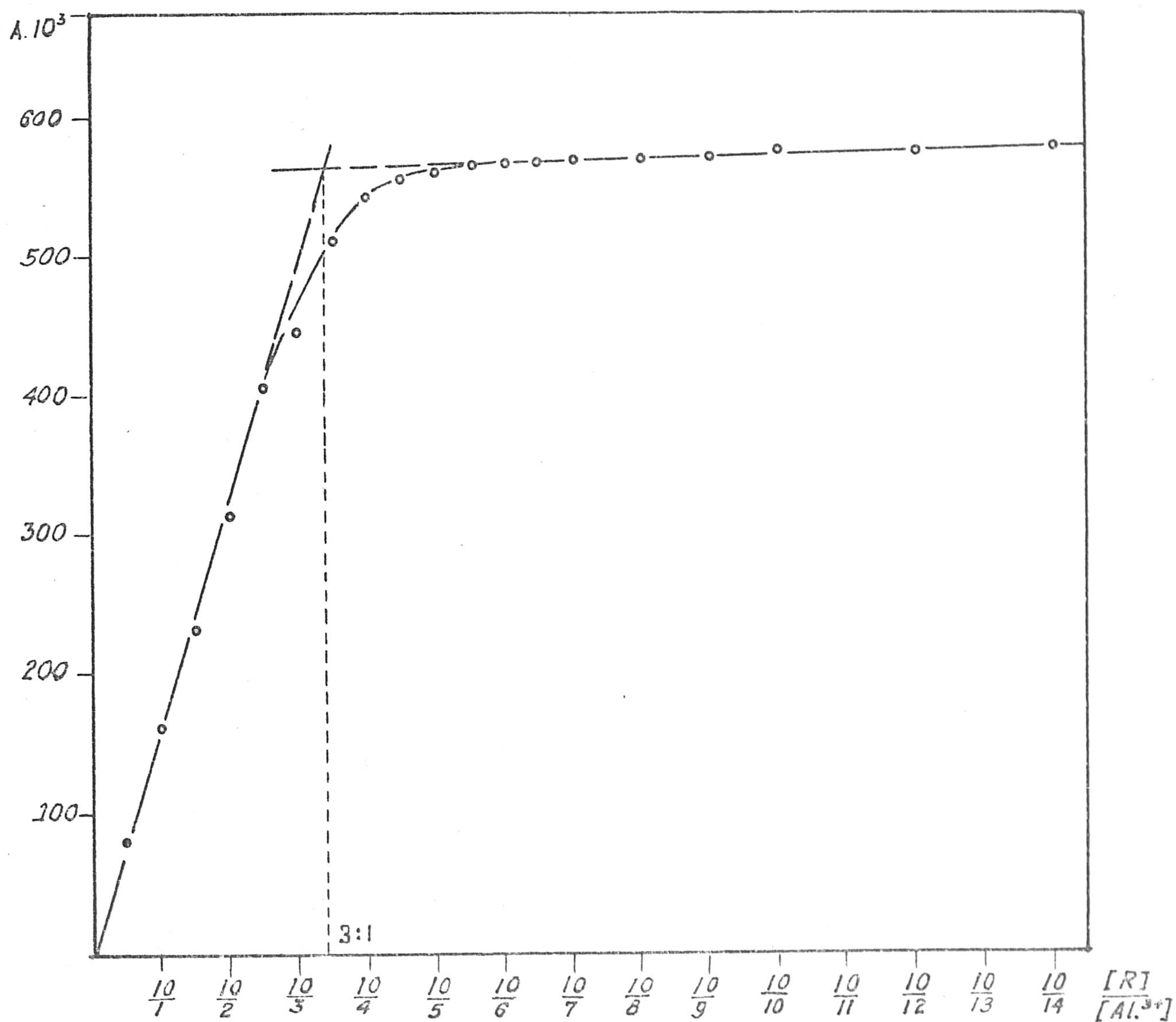
Método de Yoo y Jones (o de la razón molar).-

Realizamos la experiencia con una concentración constante, en todos los matraces, de reactivo e igual a $5 \cdot 10^{-4}$ M, y concentraciones de Al(III) variables, mas 10 c.c. de tampón de pH 5,5 y agua. Se efectuaron las medidas a una longitud de onda de 580 nm.

Los datos que obtuvimos en la experiencia los reunimos en la siguiente Tabla No. 63, estando representados en la Gráfica No. 35.

T A B L A N^o. 63

| Reactivo 10^{-3} M. c.c. | Al(III) 10^{-3} M. c.c. | Relación Molar | A. 10^3 580 nm. |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| 10 | 0,5 | - | 87 |
| 110 | 1,0 | 10:1 | 162 |
| 10 | 1,5 | - | 232 |
| 10 | 2,0 | 5:1 | 312 |
| 10 | 2,5 | 4:1 | 405 |
| 10 | 3,0 | - | 442 |
| 10 | 3,5 | 3:1 | 510 |
| 10 | 4,0 | - | 542 |
| 10 | 4,5 | - | 555 |
| 10 | 5,0 | 2:1 | 560 |
| 10 | 5,5 | - | 560 |
| 10 | 5,5 | - | 567 |
| 10 | 6,0 | - | 567 |
| 10 | 6,5 | - | 567 |
| 10 | 7,0 | - | 570 |
| 10 | 8,0 | - | 570 |
| 10 | 9,0 | - | 570 |
| 10 | 10,0 | 1:1 | 580 |
| 10 | 12,0 | - | 575 |
| 10 | 14,0 | - | 580 |



GRAFICA Nº 35

Observando los anteriores datos obtenidos por los tres métodos que anteceden, puede concluirse que solo se pone de manifiesto la existencia de un complejo de estequiometría 3 Reactivo: 1 Al(III).

Calculado el índice de absorción molar del complejo a una longitud de onda de 580 nm, resulta ser de 7.000.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Al(III)

MEDIANTE FURFURAL SULFOHAFATO SODICO.-

El estudio de la reaccionabilidad cualitativa - fluorimétrica que figura en la primera parte de esta Memoria, nos dió a conocer que el complejo Purpurín Sulfonato -Al(III) presenta fluorescencia de color rojo-naranja al ser sometido a la acción de la energía radiante ultravioleta y que la reacción correspondiente muestra una sensibilidad elevada (concentración límite $1:2,5 \cdot 10^7$) en medio neutro. Esta fue la razón por la que elegimos esta reacción para su posterior estudio y para intentar establecer un nuevo método espectrofluorimétrico de determinación de Al(III) mediante Purpurín Sulfonato Sódico.

A continuación se exponen los datos obtenidos - en algunas de las numerosas experiencias que con tal fin realizamos.

PORTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-DISOLUCIONES EMPLEADAS.-Disolución de Al(III).

La disolución madre fue la misma que se empleó en el estudio espectrofotométrico sin ulterior purificación, obteniendo todas las demás disoluciones por una adecuada dilución de aquella.

Disolución de Reactivo.-

Todas las disoluciones empleadas se obtuvieron por diluciones sucesivas de la disolución madre de reactivo 10^{-3} M. en agua desionizada.

Disoluciones tampón.-

Acido acético-Acetato sódico Merck R.A.

Contraste del aparato.-

Pijados en el espectrofluorometro los parámetros:

Fotomultiplicador (F.M.) en posición 0,03.

Sensibilidad en 0

Rendijas (en mm) A=4, B=, C=4, D=4, E=, F=4

Temperatura = 297°K

Cubetas de cuarzo fundido de 10 mm.

El fotómetro dió una lectura de 45 unidades, -

en la escala de transmitancia, para una disolución conteniendo 5 p.p.m. de sulfato de quinina, en $\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$, 1 N.

ESPECTROS DE EXCITACION Y EMISION DEL COMPLEJO PURPURIN
SULFONATO-AL(III).

Los espectros se establecieron tomando 3 c.c. de disolución de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4}$ M., 3 c.c. de disolución de reactivo de igual molaridad y se diluyó con agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Se operó, de esta forma, con 0,3 p.p.m. de Al(III) y la cantidad de reactivo necesaria para que la relación molar fuera 1:1. Tomado el pH de la mezcla resultó ser de 5,18.

La técnica seguida para la realización de los espectros fue la siguiente:

Efectuamos barridos de emisión, variando la longitud de onda de excitación para cada barrido de 20 en 20 mμ, hasta que el fotómetro acusó emisión máxima. Una vez localizada la longitud de onda aproximada de excitación, colocamos el dial de emisión a la λ de emisión máxima y fuimos moviendo muy lentamente el dial de excitación hasta obtener un nuevo máximo de emisión. Esta longitud de onda de excitación -540 mμ- a la que corresponde máxima emisión fue la utilizada para realizar el espectro de emisión.

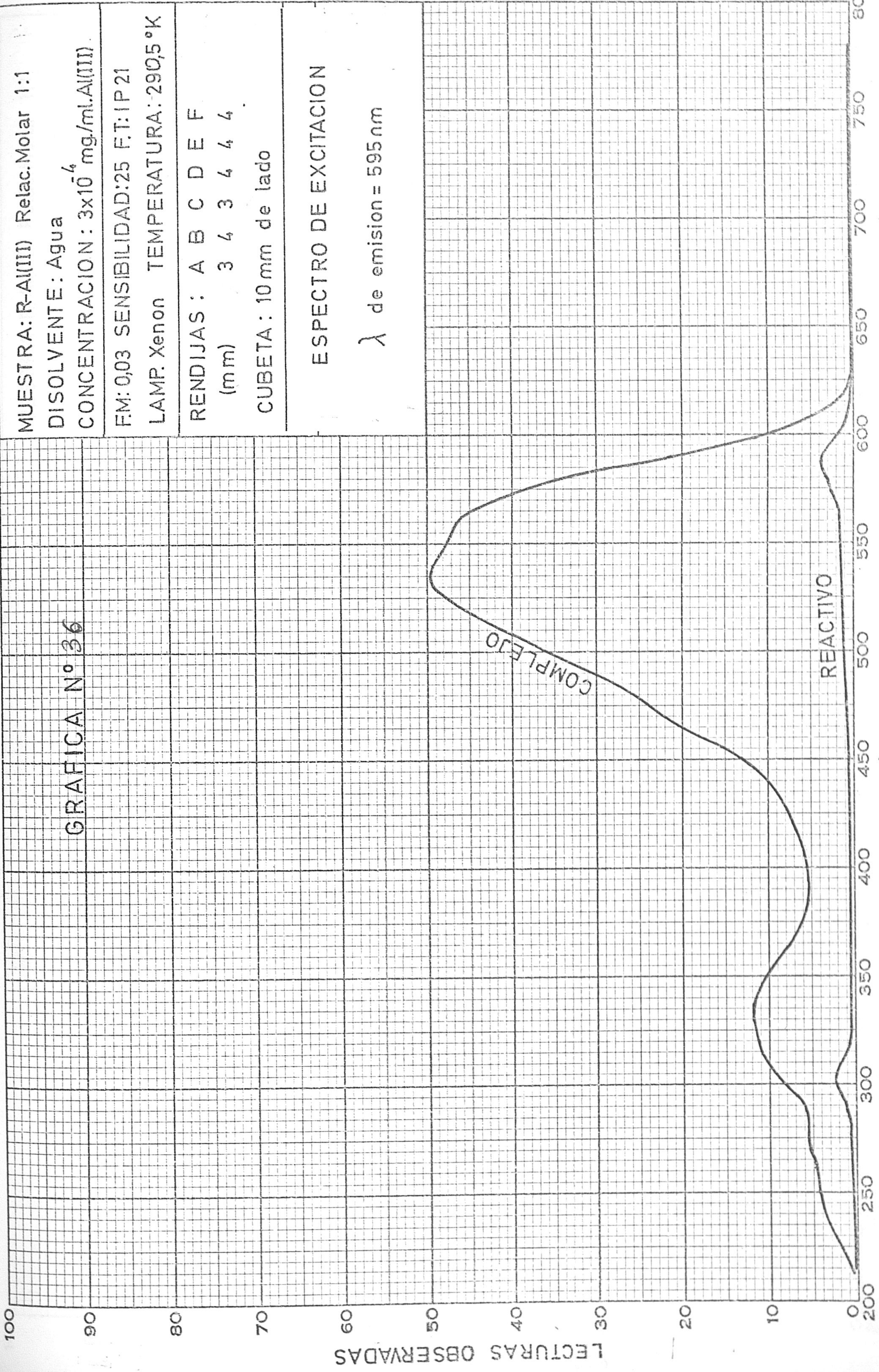
El espectro de excitación se estableció a la λ de máxima emisión, es decir a 595 mμ.

Los resultados obtenidos se representan en las siguientes Gráficas No. 36 y No. 37, en las cuales se ha representado, junto a los espectros del complejo, el correspondiente espectro del reactivo en idénticas condiciones de concentración y acidez que el complejo.

MUESTRA: R-Al(III) Relac. Molar 1:1
 DISOLVENTE: Agua
 CONCENTRACION: 3×10^{-4} mg./ml. Al(III)
 FM: 0,03 SENSIBILIDAD: 25 F.T: IP 21
 LAMP. Xenon TEMPERATURA: 290,5 °K
 RENDIJAS: A B C D E F
 (mm) 3 4 3 4 4 4
 CUBETA: 10 mm de lado

ESPECTRO DE EXCITACION
 λ de emision = 595 nm

GRAFICA N° 36



LECTURAS OBSERVADAS

λ (nm)

MUESTRA: R-Al(III) Relac. Molar 1:1
 DISOLVENTE: Agua
 CONCENTRACION: 3×10^{-4} mg/ml. Al(III)

FM: 0,03 SENSIBILIDAD: 25 F.T: IP 21
 LAMP: Xenon TEMPERATURA: 290,5°K

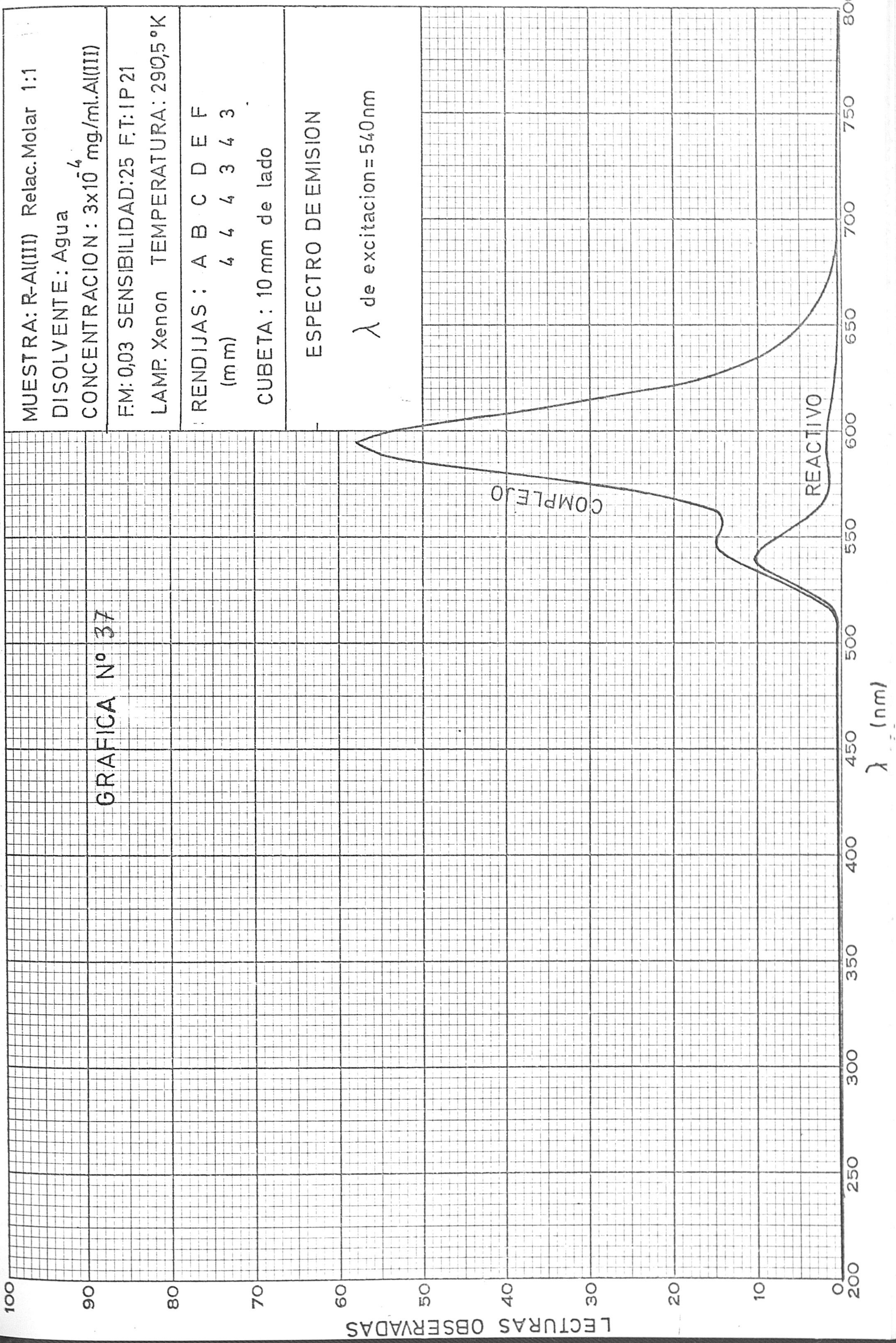
RENDIJAS: A B C D E F
 (mm) 4 4 4 3 4 3

CUBETA: 10 mm de lado

ESPECTRO DE EMISION

λ de excitacion = 540 nm

GRAFICA N° 37



LECTURAS OBSERVADAS

λ (nm)

De la observación de las anteriores gráficas -
 no. 36 y 37. 3 se deduce:

1º.) Que para una longitud de onda de emisión constante de 595 nm, el complejo muestra máxima excitación a 535-540 nm, que como era de esperar coincide prácticamente con el máximo de absorción del complejo (ver pág. nº. 191)

2º.) Que el reactivo, tratado en las condiciones antes citadas para el complejo, no muestra excitación apreciable, apareciendo en el espectro de excitación del mismo dos pequeños máximos a 300- y 590 nm debidos, sin dudas, a la difracción de 2º. orden del monocromador y a la suma de los efectos Rayleigh y Tyndall, respectivamente.

3º.) Que para una longitud de onda de excitación constante e igual a 540 nm, el complejo muestra emisión máxima a una longitud de onda de 595 nm, apareciendo también en el espectro un pequeño pico debido los efectos de Rayleigh y Tyndall a la misma longitud de onda de excitación, es decir, a 540 nm.

4º.) Que el reactivo en idénticas condiciones que el complejo, no muestra emisión cuando es excitado con luz de longitud de onda de 540 nm, mostrando el espectro el pico debido a la luz dispersada únicamente.

De los cuatro apartados anteriores puede concluirse que el complejo muestra un máximo de excitación a 540 nm y un máximo de emisión a 595 nm, por lo que estas serán las longitudes de onda elegidas para posteriores experiencias.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EN FUNCION DEL TIEMPO.-

Habiendo observado experimentalmente que la fluorescencia del complejo se intensifica con el transcurso del tiempo, creímos conveniente estudiar como afecta éste a la formación del complejo, antes de pasar a experiencias posteriores.

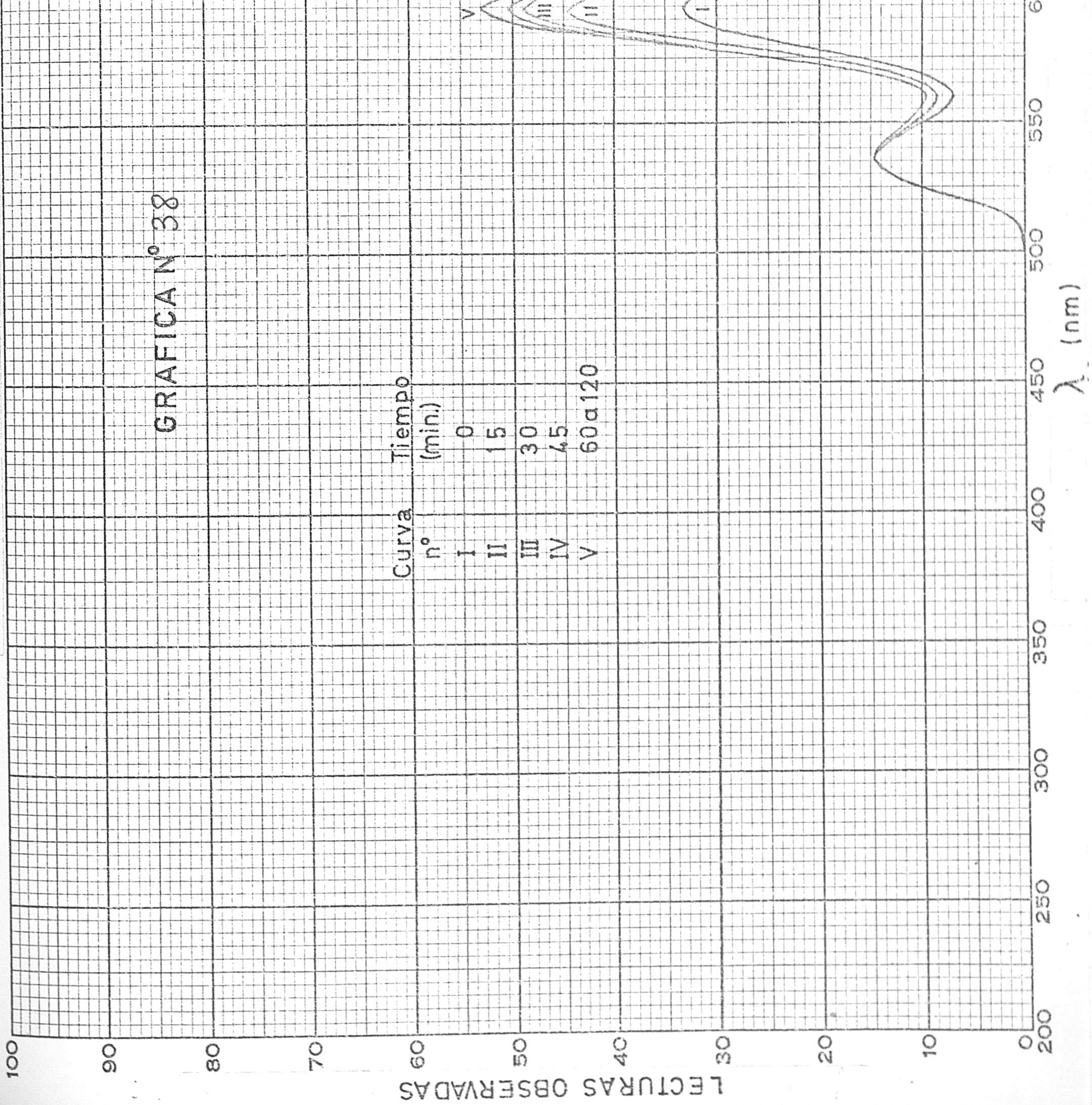
Con tal fin, preparamos una disolución de complejo que contenía, en un volumen total de 50 c.c., 3 c.c. de disolución de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} M$, 3 c.c. de la disolución acuosa del reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} M$, y agua designada hasta el ensayo. Medido el pH de la disolución resultó ser de 5,18. En tales condiciones, se registraron los espectros de emisión del complejo, excitando con luz de una longitud de onda de 540 nm, a intervalos regulares de tiempo.

Los resultados obtenidos, junto con los valores de los parámetros del aparato, se reúnen en la siguiente Gráfica nº. 38.

MUESTRA: R-Al(III) Relac.Molar. 1:1
 DISOLVENTE: Agua
 CONCENTRACION: 3×10^{-4} mg/ml Al(III)
 FM: 0,03 SENSIBILIDAD: 25 F.T.I.P.21
 LAMP Xenon TEMPERATURA: 291,5 °K
 RENDIJAS: A B C D E F
 (mm) 4 4 4 3 4 3
 CUBETA: 10 mm de lado

Influencia del tiempo sobre el espectro de emision
 $\lambda_{exc.} = 540 \text{ nm}$

GRAFICA N° 38



LECTURAS OBSERVADAS

λ (nm)

En la anterior Gráfica puede observarse, que el complejo se forma inmediatamente después de la mezcla de los reactivos, si bien es preciso que transcurra una hora para su total desarrollo, permaneciendo estable al menos durante otra hora.

Es conveniente pues, esperar una hora antes de efectuar las mediciones fluorimétricas.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ SOBRE LA INTENSIDAD DE
FLUORESCENCIA.

Dado que en el previo estudio cualitativo observamos que la fluorescencia solo aparece en una cierta zona de pH, preparamos la siguiente experiencia con el fin de estudiar cual es el pH a que se da máxima emisión.

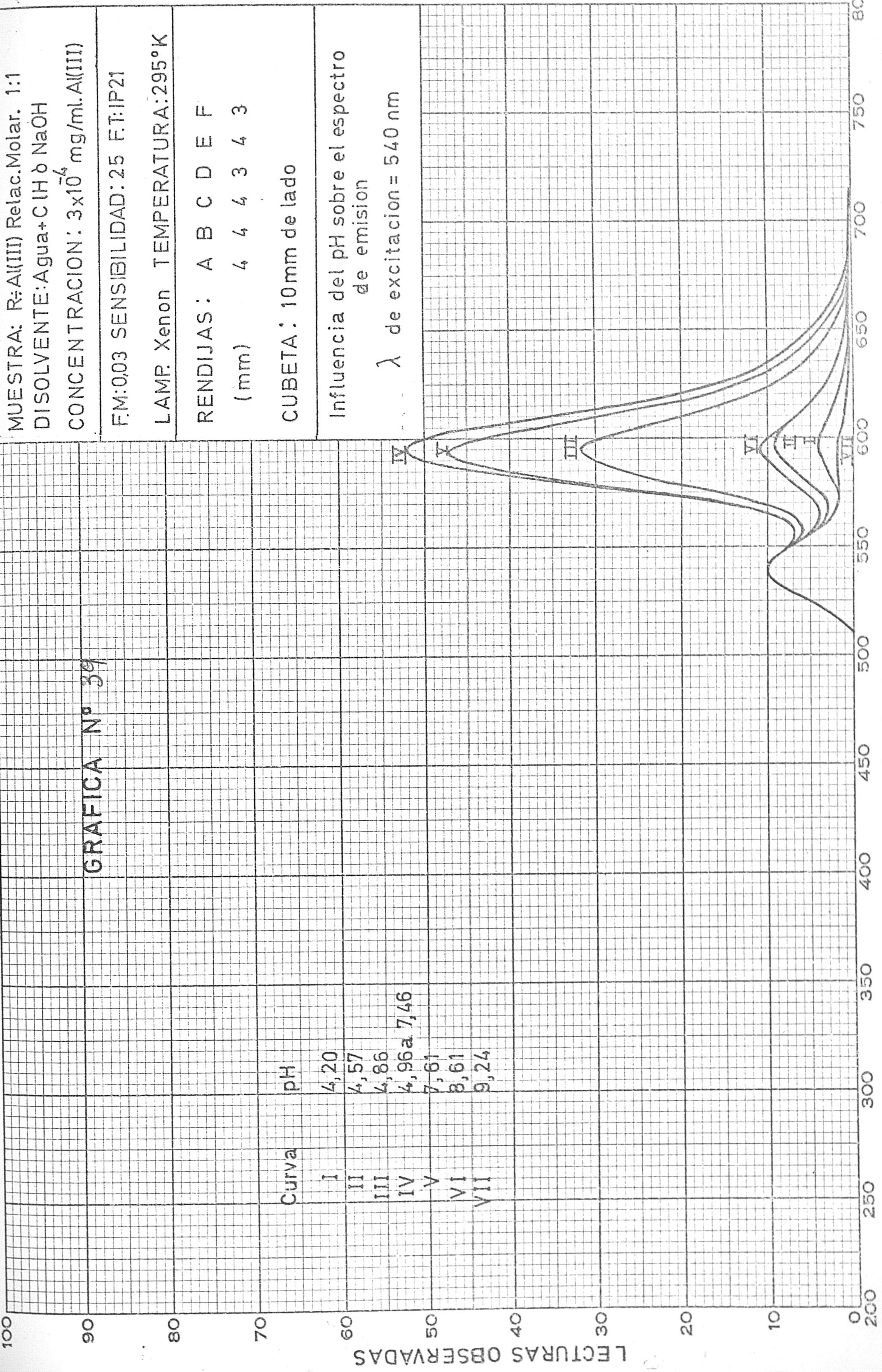
Con tal fin se prepararon una serie de matraces conteniendo todos ellos 3 c.c. de disolución de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M}$., 3 c.c. de disolución de reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M}$., cantidades variables para cada matraz de ClH ó NaOH para ajustar el pH dentro de la zona comprendida entre 4,2 y 9,24 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Se dejaron transcurrir 60 minutos y se registraron los espectros de emisión, excitando a 540 nm, después de haber sido medido en el pHmetro el pH exacto de cada disolución.

Los resultados obtenidos se representan en la siguiente Gráfica N.º. 39 .

En cada caso se comprobó la ausencia de fluorescencia en el blanco, compuesto por reactivo y ClH ó NaOH y agua desionizada, todo en cantidades idénticas a su correspondiente disolución de complejo.

GRAFICA N° 39



MUESTRA: R:Al(III) Relac.Molar. 1:1
 DISOLVENTE: Agua+ClH ò NaOH
 CONCENTRACION: 3×10^{-4} mg/ml.A(III)
 FM:0.03 SENSIBILIDAD: 25 F.T:IP21
 LAMP Xenon TEMPERATURA:295°K
 RENDIJAS: A B C D E F
 (mm) 4 4 4 3 4 3
 CUBETA: 10mm de lado

Influencia del pH sobre el espectro de emision
 λ de excitacion = 540 nm

LECTURAS OBSERVADAS

λ (nm)

Observando la anterior Gráfica No. 39, puede deducirse:

1º.) Que a pH 4,2 es muy poco el complejo que se ha formado, desarrollándose más a medida que disminuye la acidez.

2º.) Que la fluorescencia es máxima y constante en el intervalo de pH comprendido entre 4,96 y 7,46, por encima del cual disminuye de nuevo hasta desaparecer, prácticamente, a pH 9,24.

Es evidente, por tanto, la necesidad de controlar el pH para que se encuentre comprendido en el intervalo ya indicado -4,96 y 7,47-. Nosotro elegimos, por facilidad operatoria, el pH de 5,4, tamponando todas las experiencias siguientes con AcH-AcNa a este pH.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE TAMPON.

Se estudió mediante la siguiente experiencia:

Se prepararon disoluciones conteniendo, en un volumen total de 50 c.c., 3 c.c. de $Al(III)$ $1,85 \cdot 10^{-4}M$, la misma cantidad de reactivo $1,85 \cdot 10^{-4}M$, cantidades crecientes de tampón de 2 c.c. a 26 c.c., según se muestra en la siguiente Tabla No. 64, y agua desionizada hasta el ensayo.

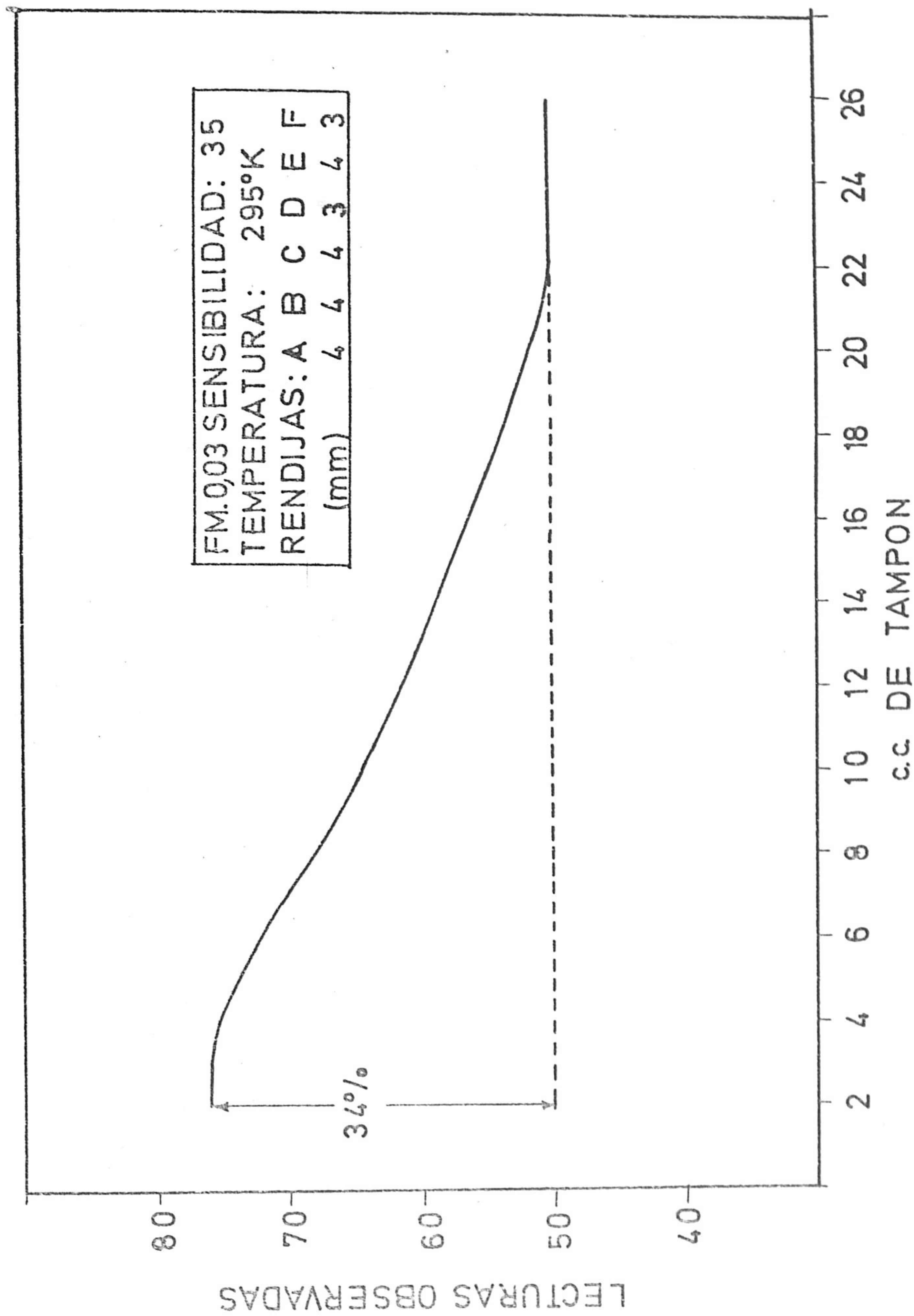
Después de transcurridos 60 minutos, y después de comprobar por medida en el pHmetro que en todos los

cuando la cantidad de tampón era suficiente para fijar el pH a 5,4, se efectuó la medida de la fluorescencia de las disoluciones a una longitud de onda de 595 nm excitando a 540 nm.

Los resultados obtenidos se reúnen y representan en las siguientes Tabla N^o. 64 y Gráfico N^o. 40.

T A B L A N^o. 64

| e.c. tampón | Lecturas observadas | e.c. tampón | Lecturas observadas |
|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| 2 | 76 | 10 | 64,0 |
| 3 | 76 | 12 | 61,5 |
| 4 | 75 | 14 | 59,0 |
| 5 | 74 | 16 | 56,0 |
| 6 | 72 | 18 | 54,0 |
| 7 | 70 | 20 | 52,0 |
| 8 | 68 | 22 | 50,0 |
| 9 | 66 | 24 | 50,0 |
| - | - | 26 | 50,0 |



GRAFICA Nº 40. Influencia de la concentración de disolución reguladora.

De los datos que figuran en las anteriores Tabla No. 64 y Gráfica No. 40 se deduce:

Que un aumento en la concentración del tampón provoca una notable disminución en la fluorescencia del sistema, la cual es del 34% para los matraces conteniendo más de 22 c.c. de tampón.

Nosotros hemos elegido para posteriores experiencias la cantidad de 3 c.c. de tampón, cantidad suficiente para tamponar y que no provoca disminución de fluorescencia.

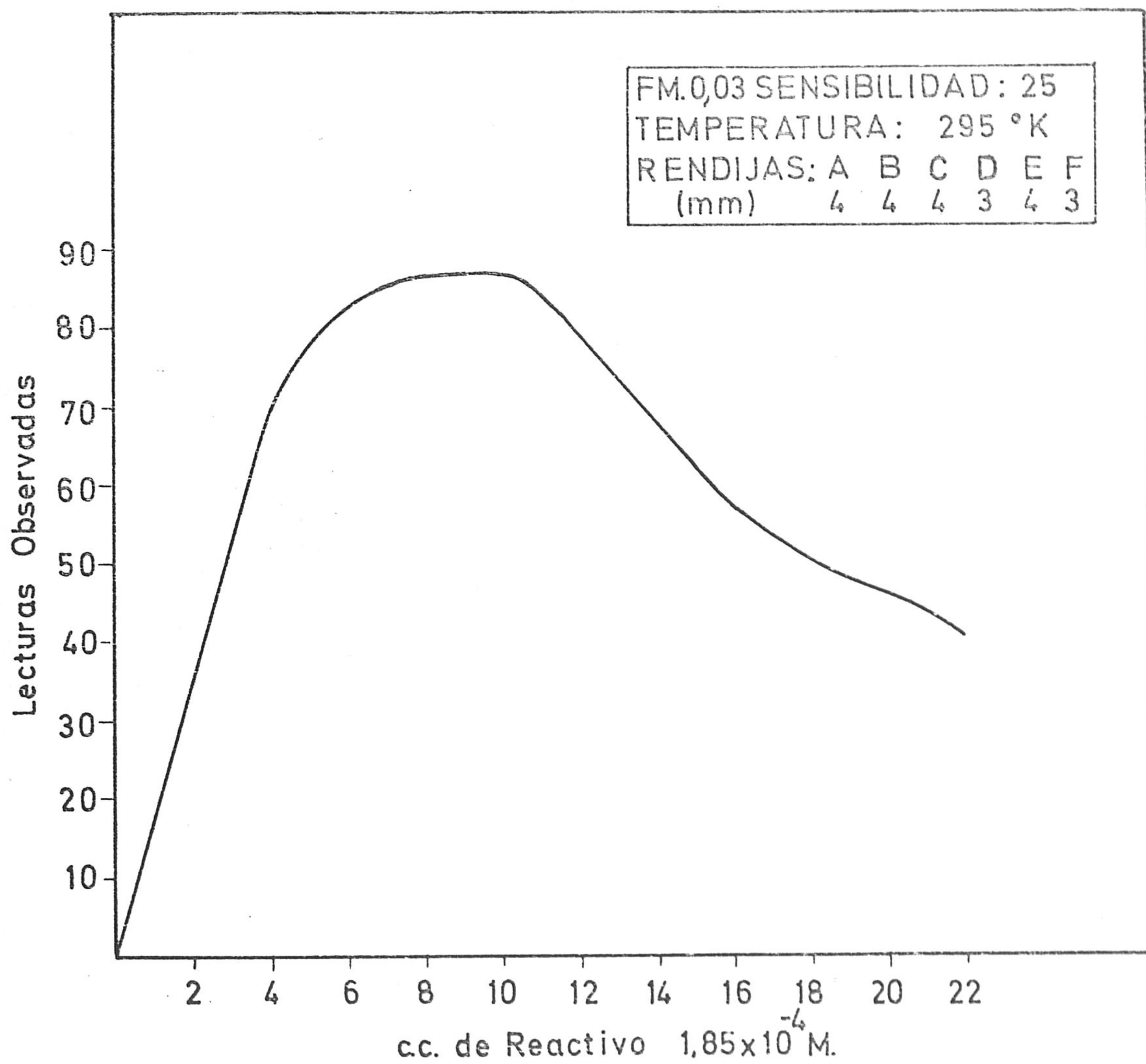
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVO.-

Se preparó una serie de 16 matraces conteniendo una cantidad de Al(III) constante en todos los matraces e igual a la contenida en 2,5 c.c. de disolución $1,85 \cdot 10^{-4} N.$, cantidades crecientes de reactivo, según se muestra en la siguiente Tabla No. 65, 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c.

Las medidas fluorimétricas se realizaron a los 60 minutos de preparadas las disoluciones, frente a un blanco compuesto por reactivo, tampón y agua desionizada en cantidades idénticas a las de su correspondiente disolución de complejo.

Los datos obtenidos, se reúnen y representan en las siguientes Tabla No. 65 y Gráfica No. 41.

| $A_1(III)$ $1,85 \cdot 10^{-4} M.$ c.c. | Reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} M.$ c.c. | Lecturas Observadas |
|---|---|------------------------|
| 2,5 | 0,5 | 10,0 |
| 2,5 | 1,0 | 20,8 |
| 2,5 | 1,5 | 28,7 |
| 2,5 | 2,0 | 37,6 |
| 2,5 | 2,5 | 45,5 |
| 2,5 | 3,0 | 55,4 |
| 2,5 | 3,5 | 62,3 |
| 2,5 | 4,0 | 69,2 |
| 2,5 | 4,5 | 73,1 |
| 2,5 | 5,0 | 78,0 |
| 2,5 | 5,5 | 79,0 |
| 2,5 | 6,0 | 82,8 |
| 2,5 | 7,0 | 85,6 |
| 2,5 | 8,0 | 86,4 |
| 2,5 | 10,0 | 87,0 |
| 2,5 | 12,0 | 77,6 |
| 2,5 | 14,0 | 69,2 |
| 2,5 | 16,0 | 56,8 |
| 2,5 | 18,0 | 50,4 |
| 2,5 | 20,0 | 46,0 |
| 2,5 | 22,0 | 40,6 |



GRAFICA Nº 41. Influencia de la concentración de reactivo.

Observando las anteriores Tabla No. 65 y Gráfica No. 41 se deduce:

1º.) Que para aquellas disoluciones que contienen menos de 4 c.c. de disolución de reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} M$. hay relación lineal entre la fluorescencia emitida y la concentración de reactivo.

2º.) Que a partir de 4 c.c. de reactivo y hasta 10 c.c., sigue aumentando la fluorescencia, al aumentar la concentración de reactivo, pero sin que exista relación lineal entre ambas. Se requiere, por tanto, un notable exceso de reactivo para que la formación de complejos sea máxima.

3º.) Al seguir aumentando la concentración de reactivo, se inicia una disminución de la fluorescencia, debida a la absorción de la energía excitante por la disolución, es decir, se observa el clásico fenómeno de "inversión o reversión por concentración" en fluorescencia.

Como solución de compromiso entre los dos efectos opuestos que aparecen -efecto de inversión por absorción de la luz excitante por el reactivo y aumento de la fluorescencia al aumentar la concentración de reactivo - y formarse mayor cantidad de complejo por la ley de acción de masas- nosotros hemos elegido para posteriores experiencias la cantidad de reactivo de 5 c.c. de disolu-

ción $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M.}$, sin sobrepasar en ningún caso esta cantidad.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE Al(III) .

Para estudiar tal influencia, se prepararon -- 15 matraces de 50 c.c. conteniendo cantidades de Al(III) crecientes de 0,3 a 10 c.c. de disolución $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M.}$, -- según se muestra en la adjunta Tabla N^o. 66, 5 c.c. de disolución de reactivo, $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M.}$, 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua desionizada hasta el enrase.

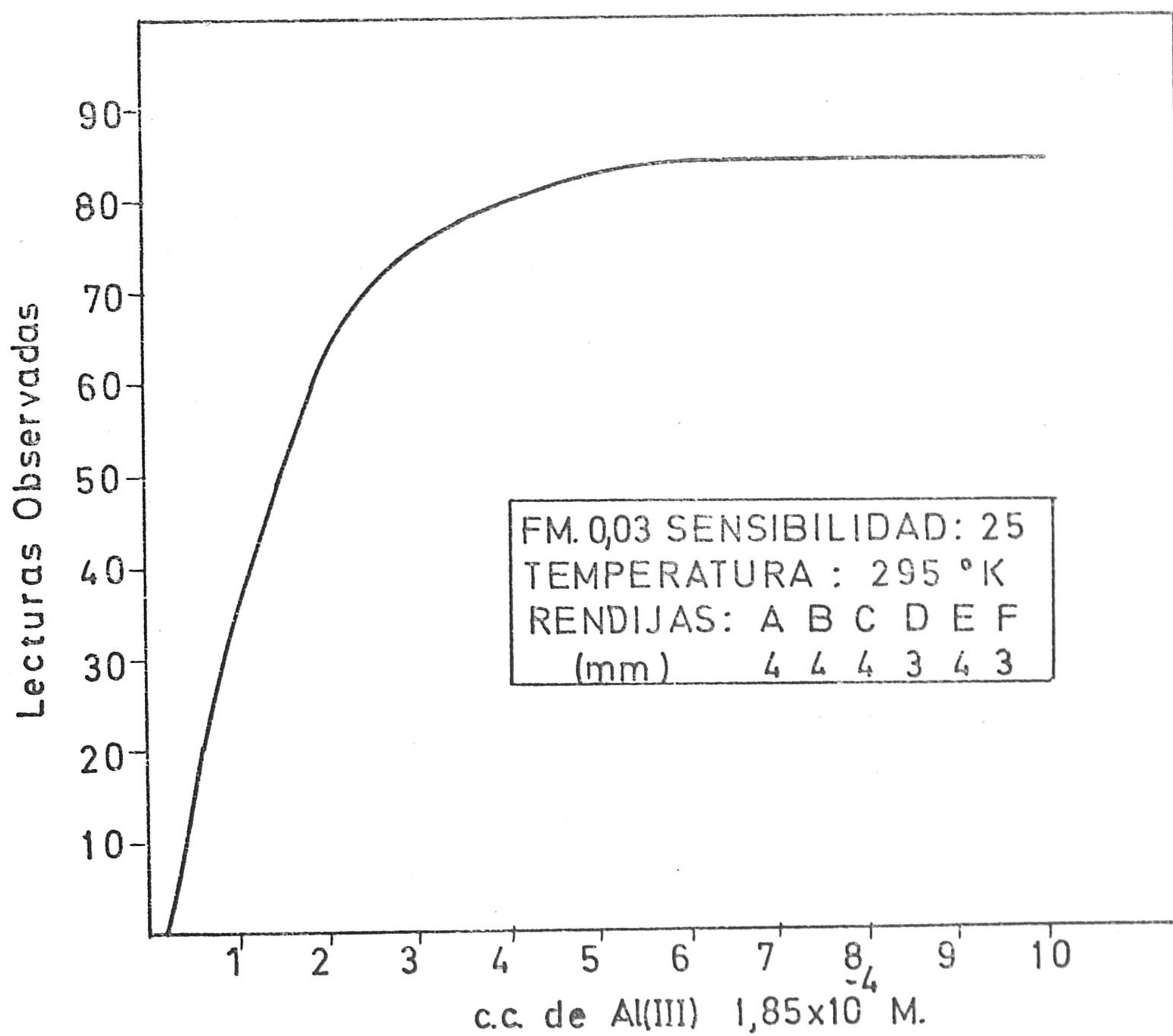
Como blanco se tomó una disolución -- que contenía, en un volumen total de 50 c.c., 5 c.c. de disolución acuosa de reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} \text{M.}$ 3 c.c. de tampón y -- agua desionizada hasta el enrase.

Transcurridos 60 minutos, se midió la fluorescencia de las disoluciones, a una longitud de onda de -- 595 nm, excitando con luz de longitud de onda igual a -- 540 nm.

Los resultados obtenidos se resumen y representan en las siguientes Tabla N^o. 66 y Gráfica N^o. 42 .

TABLA No. 66

| Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} M.$ c.c. | Reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} M.$ c.c. | Lecturas Observadas. |
|--|---|-------------------------|
| 0,3 | 5,0 | 4,5 |
| 0,5 | 5,0 | 15,0 |
| 0,7 | 5,0 | 23,0 |
| 0,9 | 5,0 | 32,0 |
| 1,1 | 5,0 | 37,0 |
| 1,3 | 5,0 | 42,0 |
| 1,5 | 5,0 | 50,0 |
| 1,7 | 5,0 | 56,0 |
| 2,1 | 5,0 | 65,0 |
| 3,0 | 5,0 | 75,0 |
| 4,0 | 5,0 | 79,0 |
| 5,0 | 5,0 | 82,0 |
| 6,0 | 5,0 | 84,0 |
| 8,0 | 5,0 | 84,0 |
| 10,0 | 5,0 | 84,0 |



GRAFICA Nº 42 = Influencia de la concentración de Al(III).

De los datos que figuran en las anteriores Tabla No. 66 y Gráfica No. 42 se deduce que la concentración de complejo aumenta al aumentar la concentración de Al(III) hasta que se hace constante para aquellos matrazos que contienen más de 6 c.c. de disolución de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} M.$, de forma que una vez alcanzada la máxima complejación, la presencia de un exceso de metal no afecta, al menos aparentemente, a la intensidad de fluorescencia emitida por el complejo.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Sabido es que la temperatura afecta, en general, a la intensidad de fluorescencia notablemente, en el sentido de disminuir la fluorescencia con el aumento de temperatura y viceversa.

Para comprobar si en nuestro caso existía tal dependencia entre temperatura e intensidad de fluorescencia y de ser así en qué grado, planeamos experiencias como la siguiente:

Preparamos dos disoluciones de complejo: la primera, que llamaremos "A", contenía, en un volumen total de 50 c.c., 3 c.c. de la disolución de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} M.$, 3 c.c. de reactivo de igual concentración que el Al(III), 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua desionizada hasta el enrase. La segunda disolución, "B", contenía en igual volumen que la anterior, 2 c.c. de disolu-

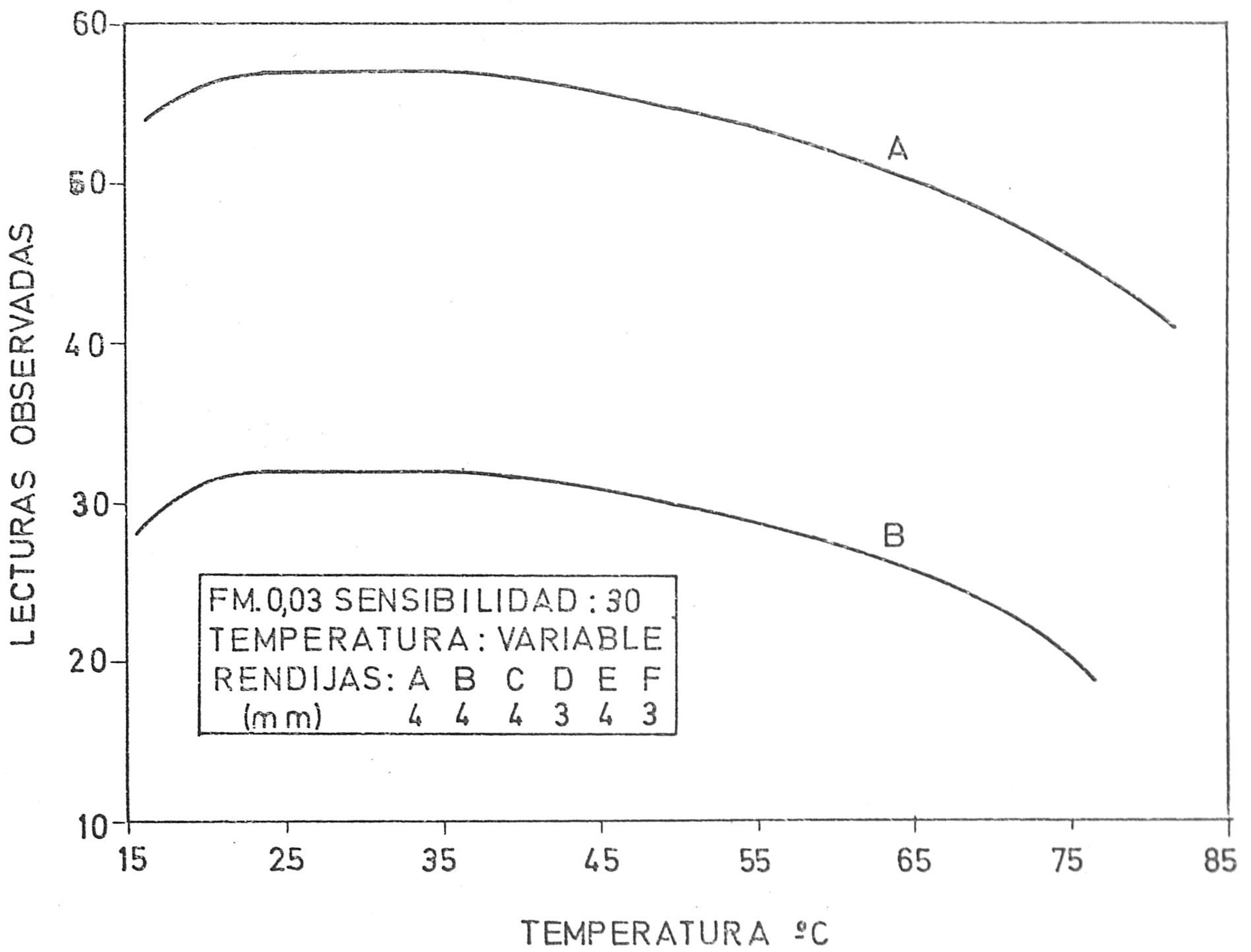
ción de Al(III) $1,85 \cdot 10^{-4} M.$, 2 c.c. de reactivo - - - -
 $1,85 \cdot 10^{-4} M.$, 3 c.c. de tampón y agua desionizada.

Después de transcurrir 60 minutos, se introdujo la cubeta, conteniendo la disolución, en el portacubetas, esperamos unos minutos a que se estableciera el equilibrio térmico con el mismo - que se termostató dentro del intervalo de temperatura comprendido entre 16 y 32°C- y se midió la intensidad de fluorescencia de la muestra.

En la siguiente Tabla No. 67 se reúnen los datos obtenidos, que hemos representado en la Gráfica No.

T A B L A N.º 67

| Disolución "A" | | Disolución "B" | |
|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Lecturas observa. | Temperatura (°C) | Lecturas observa. | Temperatura (°C) |
| 54,0 | 16,5 | 26,5 | 16,0 |
| 55,5 | 18,5 | 30,0 | 18,0 |
| 56,5 | 20,0 | 31,5 | 20,5 |
| 57,0 | 23,5 | 32,0 | 23,5 |
| 57,0 | 25,0 | 32,0 | 27,0 |
| 57,0 | 28,0 | 32,0 | 30,0 |
| 57,0 | 31,0 | 32,0 | 33,5 |
| 57,0 | 35,5 | 32,0 | 36,0 |
| 56,0 | 41,5 | 31,5 | 40,0 |
| 55,5 | 43,5 | 30,5 | 45,0 |
| 55,0 | 46,5 | 30,0 | 49,0 |
| 54,5 | 49,5 | 29,0 | 53,5 |
| 52,5 | 57,5 | 28,0 | 56,0 |
| 49,0 | 67,5 | 27,0 | 61,3 |
| 47,0 | 72,5 | 23,5 | 66,5 |
| 44,0 | 76,5 | 21,0 | 74,0 |
| 41,0 | 82,0 | 19,0 | 76,5 |



GRAFICA No 43. Influencia de la Temperatura.

A la vista de los datos obtenidos en la anterior experiencia puede deducirse:

1º.) Que la intensidad de fluorescencia aumenta, al hacerle la temperatura, entre los límites de 16°C a 22°C, permanecen constante entre 22°C y 36°C y disminuye al seguir aumentando la temperatura.

2º.) Que el efecto causado por la temperatura no parece depender de la concentración de complejo.

3º.) Que a temperatura ambiente, los pequeños cambios de la temperatura no producen variación apreciable en las lecturas, no siendo preciso termostatar si la temperatura se mantiene dentro de los límites ya señalados.

Trazado de la Recta Patrón.-

Se obtuvo operando en la siguiente forma:

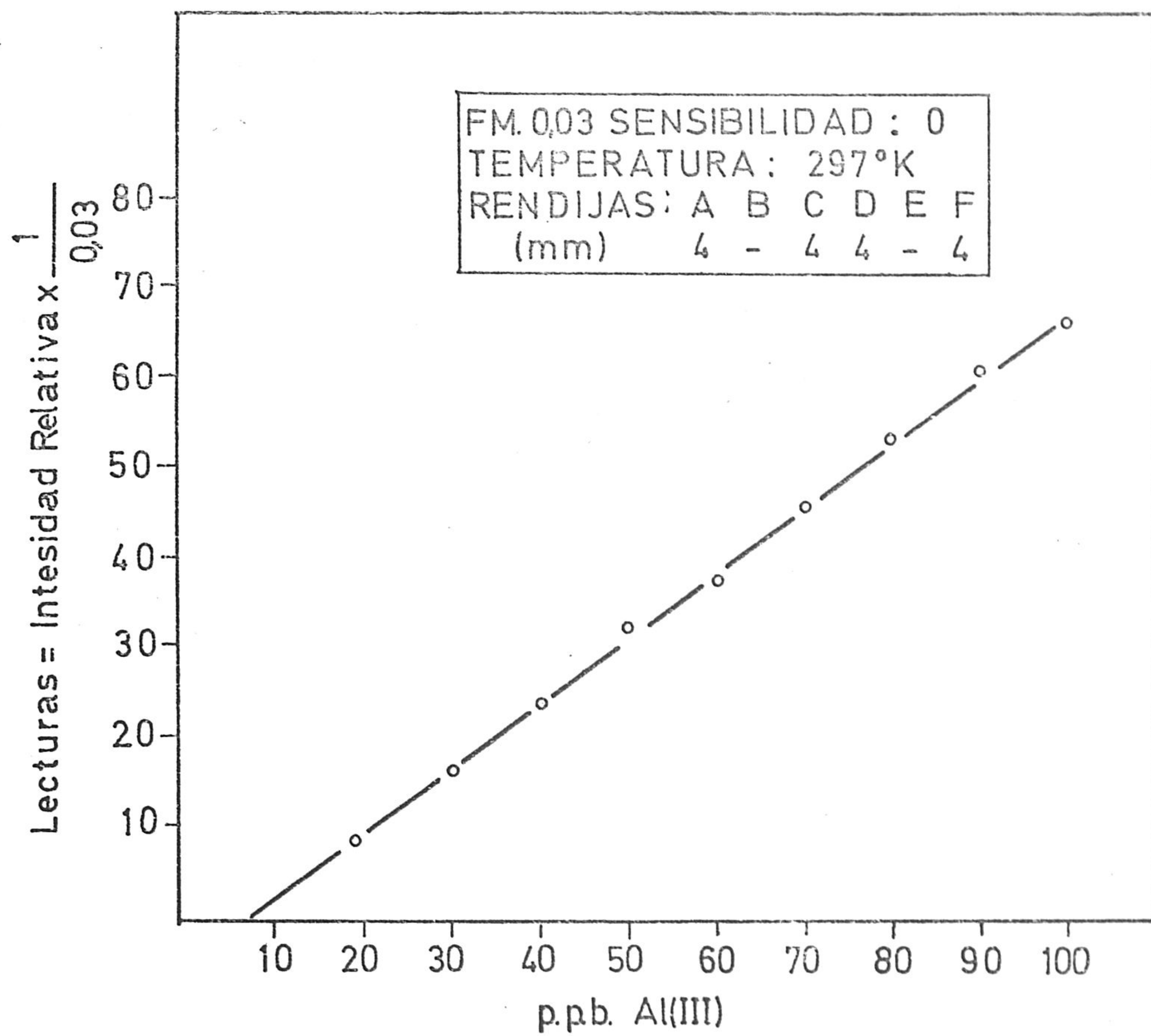
Se prepararon disoluciones conteniendo, en un volumen final de 50 c.c., cantidades variables de Al(III) de 20 a 100 p.p.b. (1 p.p.m. = 1.000 p.p.b.), 5 c.c. de la disolución de reactivo $1,85 \cdot 10^{-4} M.$, 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua hasta el ensase.

Las medidas fluorimétricas se realizaron a los 60 minutos de preparadas las disoluciones, cerciorándonos de que la temperatura está dentro del intervalo señalado.

lado anteriormente, excitando con luz de 540 nm de longitud de onda y midiendo la emisión a 595 nm.

Como blanco se preparó una disolución que contenía la misma cantidad de reactivo y tampón que las correspondientes disoluciones de complejo.

Los datos obtenidos se representan en la siguiente Gráfica N^o. 44, junto a los parámetros experimentales del aparato.



GRAFICA Nº 44 . Recta Patrón para la determinación espectrofluorimétrica de Al(III).

En la anterior Gráfica N^o. 44 puede observarse que existe una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia emitida y la concentración de Al(III), en el intervalo comprendido entre 20 y 100 p.p.b. de Al(III). Se observa igualmente la existencia de una abscisa en el origen, correspondiente a 0 p.p.b.

M E T O D O . -

Después del estudio efectuado, creemos poder recomendar el siguiente Método operatorio:

Se introduce en un matraz aforado de 50 c.c., el volumen de la disolución de Al(III) necesario para que su concentración en Al(III) esté comprendida entre 20 y 100 p.p.b.

Se le agregan 5 c.c. de la disolución acuosa de reactivo $1,05 \cdot 10^{-4}$ M., 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y se enrasa con agua desionizada.

Una vez transcurridos 60 minutos de preparadas las disoluciones se medirá la fluorescencia de las mismas a una longitud de onda de 595 nm, siendo la λ de excitación de 540 nm, frente a un blanco compuesto por reactivo, tampón y agua desionizada en igual cantidad que en las disoluciones de complejo.

Se cuidará que las medidas se efectúen estando las muestras a una temperatura comprendida entre 22°C y-

Es ~~sin~~necesario advertir que los parámetros del-
aparato deben ser los mismos en las medidas conducentes
al trazado de la recta patrón, y en la del problema.

La recta patrón se establecerá según hemos in-
dicado en el epígrafe anterior.

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.

Para determinarla se operó en la forma que se
describe en el método operatorio, preparando tres series
de diez matraces que contenían 40, 60 y 100 p.p.b. de -
Al(III).

Los resultados que se obtuvieron, se resumen-
en las Tablas N.º. 68, N.º. 69 y N.º. 70.

T A B L A N^o. 68

| Al(III) puesto p.p.b. | Intensidad relativa $\times 1/0.03$ | Al(III) hallado p.p.b. | $10x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ | |
|-----------------------------|---|------------------------------|-------|---------------|-------------------|------|
| 40 | 23,5 | 40,0 | 400 | 11 | 121 | |
| 40 | 20,5 | 36,0 | 360 | 29 | 841 | |
| 40 | 24,0 | 41,5 | 416 | 26 | 676 | |
| 40 | 22,5 | 38,0 | 380 | 9 | 81 | |
| 40 | 21,5 | 37,0 | 370 | 19 | 361 | |
| 40 | 23,5 | 40,0 | 400 | 11 | 121 | |
| 40 | 21,5 | 37,0 | 370 | 19 | 361 | |
| 40 | 25,0 | 42,0 | 425 | 36 | 1296 | |
| 40 | 23,5 | 40,0 | 400 | 11 | 121 | |
| 40 | 21,5 | 37,0 | 370 | 19 | 361 | |
| Σ | | 389,0 | 3890 | 95 | 95 | 4340 |
| \bar{x} media | | 38,9 | 389 | | | |

T A B L A N.º 69

| Al(III) puesto p.p.b. | Intensidad relativa $\times 1/0.03$ | Al(III) hallado p.p.b. | $10x$ | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2$ | |
|-----------------------------|---|------------------------------|-------|---------------|-------------------|------|
| 60 | 40,5 | 64,0 | 640 | 49 | 2401 | |
| 60 | 35,5 | 57,0 | 570 | 21 | 441 | |
| 60 | 36,5 | 58,5 | 585 | 6 | 36 | |
| 60 | 39,5 | 62,0 | 620 | 29 | 841 | |
| 60 | 35,5 | 57,0 | 570 | 21 | 441 | |
| 60 | 35,5 | 57,0 | 570 | 21 | 441 | |
| 60 | 36,5 | 58,5 | 585 | 6 | 36 | |
| 60 | 36,0 | 58,0 | 580 | 11 | 121 | |
| 60 | 39,5 | 62,0 | 620 | 29 | 841 | |
| 60 | 35,5 | 57,0 | 570 | 21 | 441 | |
| Σ | | 591,0 | 5910 | 107 | 107 | 6040 |
| \bar{x} media | | 59,1 | 591 | | | |

T A B L A N O. 70

| Al(III) puesto P.P.B. | Intensidad relativa =1/0,03 | Al(III) hallado P.P.B. | 10 x | x - \bar{x} + - | (x - \bar{x}) ² | |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------------------------|-------------------------------|------|
| 100 | 68,5 | 103,0 | 1030 | 27 | 729 | |
| 100 | 64,5 | 98,0 | 980 | 23 | 529 | |
| 100 | 69,5 | 104,5 | 1045 | 42 | 1784 | |
| 100 | 69,5 | 99,0 | 990 | 13 | 169 | |
| 100 | 65,5 | 104,5 | 1045 | 42 | 1784 | |
| 100 | 65,5 | 99,0 | 990 | 13 | 169 | |
| 100 | 67,5 | 102,0 | 1020 | 17 | 289 | |
| 100 | 63,5 | 95,5 | 955 | 48 | 2304 | |
| 100 | 66,5 | 100,0 | 1000 | 3 | 9 | |
| 100 | 64,5 | 97,5 | 975 | 28 | 784 | |
| Σ | | 1003,0 | 10030 | 128 | 128 | 8550 |
| \bar{x} media | | 100,3 | 1003 | | | |

Aplicando el cálculo estadístico de errores a los datos que figuran en las tres anteriores Tablas N^o. 68, N^o. 69 y N^o. 70 se obtienen para la Varianza, desviación media, desviación típica y error relativo sobre el valor medio, los valores que se reúnen en la siguiente Tabla N^o. 71.

T A B L A N^o. 71

| Al(III) p.p.b. | Varianza \bar{v} | Desviación típica σ | Desviación media σ_m | Error relat. sobre el va- lor medio %. |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| 40 ppb | 4,822 | $\pm 2,194$ | $\pm 0,697$ | 4,06 |
| 60 ppb | 6,711 | $\pm 2,588$ | $\pm 0,818$ | 3,12 |
| 100 ppb | 9,900 | $\pm 3,08$ | $\pm 0,973$ | 2,18 |
| Valor me- dio. | 7,011 | $\pm 2,620$ | $\pm 0,829$ | 3,12 |

De los datos que figuran en la anterior Tabla -
No. 71 se deduce que el error relativo sobre el valor me-
dio oscila desde 4,06%, cuando se determinan 40 p.p.b. -
hasta 2,18% cuando se determinan 100 p.p.b.

Asimismo, puede observarse que la media de di-
chos errores para el método es de 3,12%.

ALGUNOS ANTECEDENTES SOBRE LA APLICACION DE METODOS DE
DETERMINACION DE ESTEQUIOMETRIA EN ESPECTROFLUO-
ROMETRIA.

Es muy escasa la aplicabilidad que, hasta la fecha, han encontrado los métodos espectrofluorométricos de determinación de estequiometría. No obstante, se conocen algunos casos de aplicación de la variante espectrofluorimétrica del método de Job, o de las variaciones continuas, al estudio de quelatos fluorescentes.

Pueden servirnos de ejemplos los trabajos de Freeman y White (54), que son los primeros que, en 1956, demuestran la viabilidad del método de Vosburg y Cooper para determinar la estequiometría de quelatos fluorescentes, aplicándolo al estudio de los complejos metálicos que forman una serie de O,O' -dihidroxi-azo-compuestos, o más recientemente, los de Rudzinsky y West (55), que, en 1968, lo aplican cuando determinan la composición de los complejos que forma el ácido 1-(dicarboximetilamino-metil)-2-hidroxil-3-naftoico con los cationes Be(II), La(III) y Lu(III).

Algo más frecuente es la aplicación del método de Yoe y Jones, o de la razón molar, por vía espectrofluorométrica, a la determinación de la estequiometría de quelatos.

A título de ejemplo, citaremos a Carter y Ohng

serge (56), que, en 1.964, lo aplican al estudio del sistema fluorescente 2-metil-8-quinolina-Zn(II) y demuestran la existencia de dos complejos sucesivos, cuya estequiometría es 1R:1Zn(II) y 2R:1Zn(II).

También Saylor y Ledbetter (57) lo aplican al estudio de los quelatos que forma el saliciliden-o-anilinafenol con Al(III), Ga(III) e In(III), encontrando que, en todos los casos, la relación ligando: metal es 2:1. Posteriormente los mismos investigadores demuestran, mediante el método de la razón molar, que el 0,0'-dihidroxiacobenceno forma con Al(III) complejos sucesivos de estequiometría 2R:1Al(III) y 1R:1Al(III). Este mismo método es aplicado en 1.965 al estudio del sistema Morina-Be(II) por Fletcher (58).

Pero si existen antecedentes -aunque escasos- del empleo del método de las variaciones continuas y de la razón molar, para determinar la composición de quelatos fluorescentes, no conocemos ejemplos de la aplicación en espectrofluorimetría de otros métodos de determinación de estequiometría de complejos en solución, hoy clásicos en espectrofotometría, como son los de Harvey y Manning, Holland, Bent y French, Edmonds y Birnbaum, etc..

Nosotros, sin embargo, hemos aplicado el método de la razón de pendientes al estudio de la estequiometría del complejo Púrpura Sulfonato-Al(III), con resultados satisfactorios, sin más que tener la precaución de operar

siempre de modo que la mayor cantidad de reactivo empleada, esté siempre fuera de la región en que se produce → "inversión" o "reversión" de fluorescencia por concentración.

La técnica operatoria seguida y los resultados obtenidos por nosotros, los exponemos a continuación.

ESTIMULOMETRIA DEL COMPLEJO Al(III)-Purpurin Sulfonato.-

Se determinó por el Método de Job, o de las variaciones continuas, por el de Harvey y Manning, o de la razón de pendientes y de Yoe y Jones, o de la razón molar.

Método de Job (ó de las variaciones continuas).-

Se operó con disoluciones de reactivo y metal equimoleculares, agregando las cantidades que se muestran en la siguiente Tabla N^o. 72 .

El orden de adición seguido fue: catión, reactivo, 3 c.c. de tampón de pH 5,4 y agua desionizada hasta un volumen final de 50 c.c. Se trabajó, pues, a una concentración total constante $7,5 \cdot 10^{-6} M$.

Cada disolución de complejo se midió frente al correspondiente blanco que contenía, reactivo, tampón y agua desionizada.

Las medidas fluorimétricas se realizaron, después de transcurridos 60 minutos de preparadas las disoluciones a una temperatura de 25°C, con una longitud de onda de excitación de 540 nm y longitudes de onda de emisión de 585- y 595 nm.

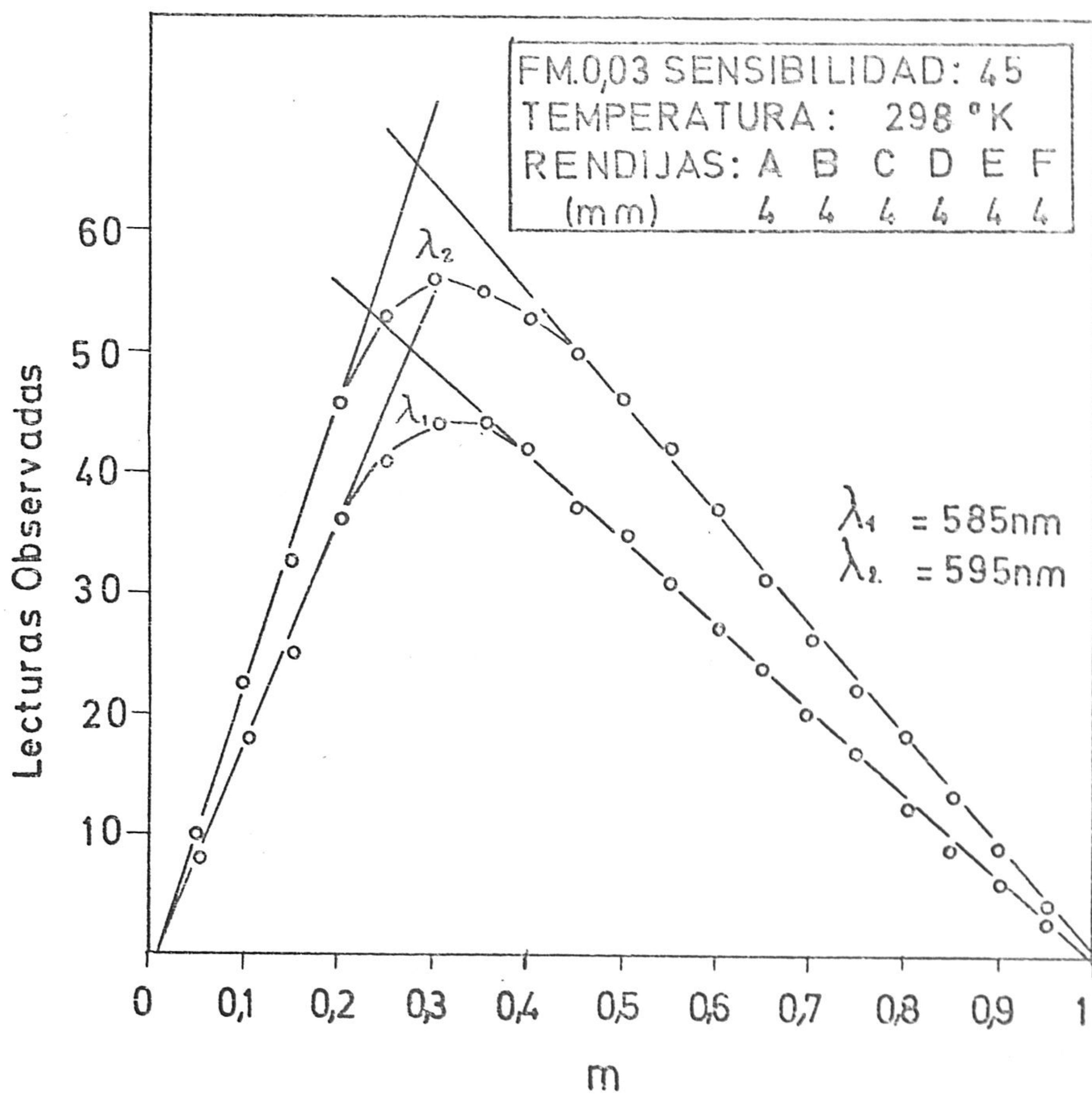
Los resultados obtenidos se reúnen en la siguiente Tabla N^o. 72 . En la Gráfica N^o. 45 , se representan las lecturas obtenidas en función del cociente:

$$m. = \frac{X}{X + Y}$$

En donde X son los c.c. de la disolución de Al(III) $3,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$. e Y los c.c. de reactivo de la misma concentración.

T A B L A N.º 72

| Al(III) $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ o.o. | Reactivo $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ o.o. | lecturas observadas | |
|---|--|------------------------------|------------------------------|
| | | $\lambda_1 = 585 \text{ nm}$ | $\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ |
| 0,5 | 9,5 | 8 | 10 |
| 1,0 | 9,0 | 18 | 23 |
| 1,5 | 8,5 | 25 | 33 |
| 2,0 | 8,0 | 36 | 46 |
| 2,5 | 7,5 | 41 | 53 |
| 3,0 | 7,0 | 44 | 56 |
| 3,5 | 6,5 | 44 | 55 |
| 4,0 | 6,0 | 42 | 53 |
| 4,5 | 5,5 | 37 | 50 |
| 5,0 | 5,0 | 35 | 46 |
| 5,5 | 4,5 | 31 | 42 |
| 6,0 | 4,0 | 27 | 37 |
| 6,5 | 3,5 | 24 | 31 |
| 7,0 | 3,0 | 20 | 26 |
| 7,5 | 2,5 | 17 | 22 |
| 8,0 | 2,0 | 12 | 18 |
| 8,5 | 1,5 | 9 | 13 |
| 9,0 | 1,0 | 6 | 9 |
| 9,5 | 0,5 | 3 | 4 |



GRAFICA Nº 45. Job espectrofluorimétrico.

Método de Harvey y Manning (Modificación de Venkateswarlo y Rao).

Para realizar la experiencia se operó de la siguiente forma:

Se preparó una serie de 7 matraces que contenían, en un volumen total de 50 c.c., una cantidad constante de reactivo (la contenida en 10 c.c. de su disolución $3,7 \cdot 10^{-5} M.$) cantidades variables de Al(III), según se muestra en la siguiente Tabla No. 73, 3 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

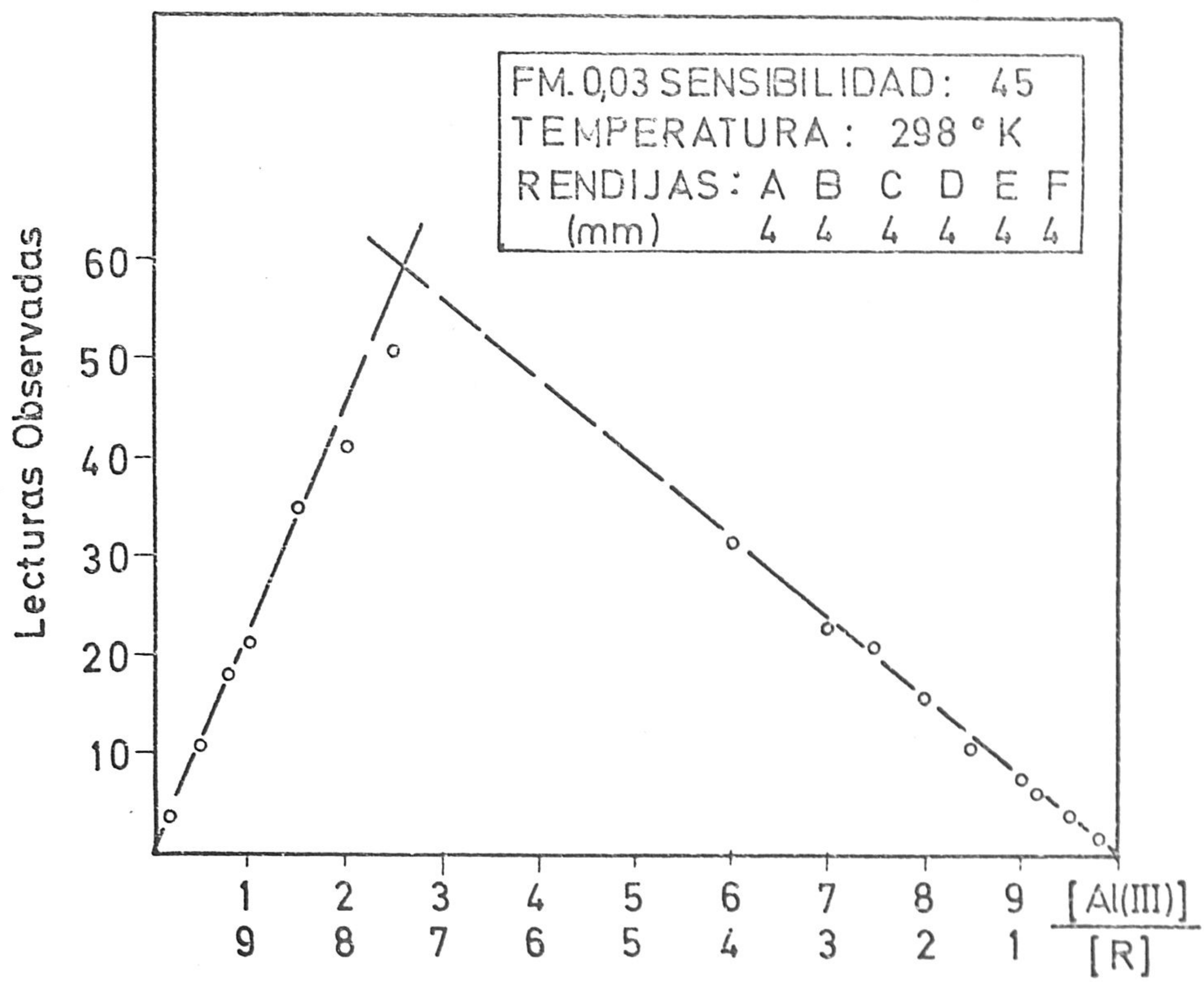
Al mismo tiempo, se preparó otra serie de 9 matraces, de igual capacidad que los de la serie anterior, que contenían una cantidad de Al(III) constante en todos ellos (la contenida en 10 c.c. de su disolución $3,7 \cdot 10^{-5} M.$) cantidades de reactivo variables, según Tabla No. 73, 3 c.c. de tampón y agua desionizada hasta el enrase.

Una vez preparadas las disoluciones, se esperó una hora antes de efectuar las medidas frente a su correspondiente blanco. La longitud de onda de excitación fue 540 nm y la de emisión 595 nm.

Los datos obtenidos se reúnen en la Tabla No. 73 y en la Gráfica No. 46 se representan tales datos.

T A B L A N.º 73

| Al(III) c.c. $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ | Lecturas corregidas | Reactivo c.c. $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ | Lecturas corregidas. |
|---|------------------------|--|-------------------------|
| 0,2 | 4 | 0,2 | 2 |
| 0,5 | 11 | 0,5 | 4 |
| 0,8 | 18 | 0,8 | 6 |
| 1,0 | 21 | 1,0 | 8 |
| 1,5 | 35 | 1,5 | 11 |
| 2,0 | 41 | 2,0 | 16 |
| 2,5 | 51 | 2,5 | 21 |
| - | - | 2,5 | 21 |
| - | - | 3,0 | 23 |
| - | - | 4,0 | 32 |
| Reactivo c.c. 10 c.c. $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ | | Al(III) c.c. 10 c.c. $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ | |



GRAFICA Nº 46. Harvey y Manning espectrofluorimétrico.

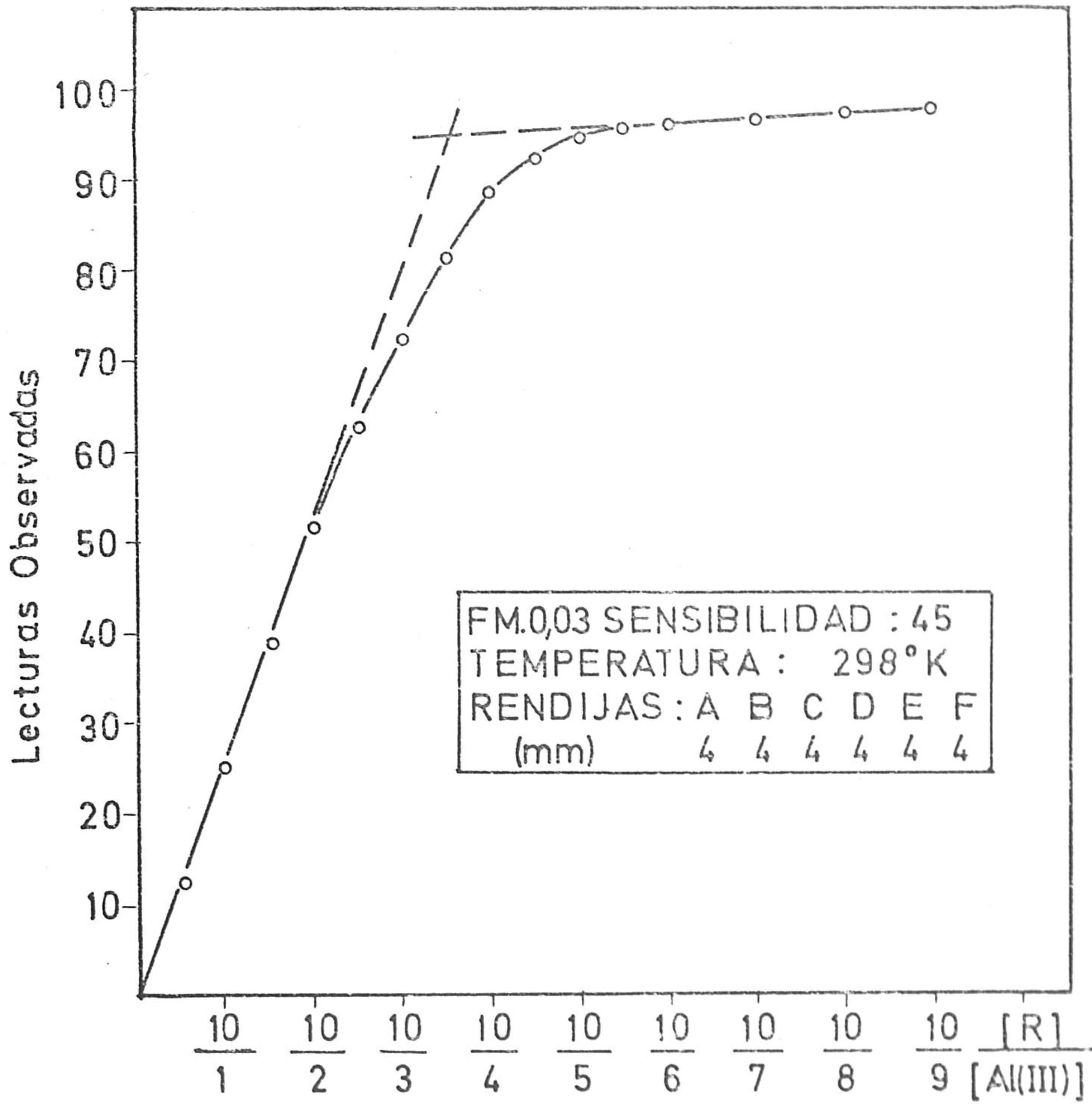
Método de Yee y Janes (ó de la razón molar).-

Se realizó la experiencia con concentración constante de Reactivo en todos los matraces -la contenida en 10 c.c. de su disolución $3,7 \cdot 10^{-5} M$.- cantidades de Al(III) variables, 3 c.c. de tampón y agua desionizada - hasta un volumen final de 50 c.c. Como blanco se empleó una disolución que contenía en un volumen total de 50 c.c., 10 c.c. de disolución de reactivo $3,7 \cdot 10^{-5} M$, 3 c.c. de tampón de $pH=5,4$ y agua desionizada hasta el ensayo.

Las medidas se realizaron a los 60 minutos de preparadas las disoluciones, con una longitud de onda de excitación de 540 nm y a una longitud de onda de emisión de 595 nm, obteniendo los datos que se reúnen y representan en las siguientes Tabla No. 74 y Gráfica No. 47 .

TABLA Nº. 74

| Reactivo $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ c.c. | Al(III) $3,7 \cdot 10^{-5} M.$ c.c. | Lecturas efectuadas corregidas |
|--|---|--------------------------------------|
| 10 | 0,5 | 13,0 |
| 10 | 1,0 | 26,0 |
| 10 | 1,5 | 39,5 |
| 10 | 2,0 | 52,0 |
| 10 | 2,5 | 63,0 |
| 10 | 3,0 | 73,0 |
| 10 | 3,5 | 82,0 |
| 10 | 4,0 | 89,0 |
| 10 | 4,5 | 93,0 |
| 10 | 5,0 | 95,0 |
| 10 | 5,5 | 96,0 |
| 10 | 6,0 | 96,5 |
| 10 | 7,0 | 97,0 |
| 10 | 8,0 | 97,5 |
| 10 | 9,0 | 98,0 |



GRAFICA Nº 47. Yoe y Jones espectrofluorimétrico.

Los tres métodos anteriormente citados, muestran la existencia de un solo complejo cuya estequiometría es $3R:1Al(III)$. Estos datos concuerdan con los obtenidos al estudiar espectrofotométricamente el complejo. Por esta razón creemos poder asegurar que el complejo que estudiamos colorimétricamente y el estudiado fluorimétricamente son el mismo y que su estequiometría como ya hemos indicado es $3Reactivo:1 Al(III)$.

CONCLUSIONES.

- 1^a.- Se ha estudiado la reaccionabilidad cualitativa, en lo que a reacciones coloreadas se refiere, del Purpurinsulfonato sódico, frente a 49 cationes en cinco medios operativos diferentes, estableciéndose la sensibilidad de las correspondientes reacciones.
- 2^a.- En medio clorhídrico, el reactivo es altamente selectivo, dado que sólo producen reacción perceptible 4 de los cationes ensayados. V(V), Al(III), Fe(III) y Zr(IV). La selectividad decrece a medida que se eleva el pH del medio en que se opera, siendo mínima en medio alcalino y amoniacal. En estas condiciones da reacción con 23 y 28 iones, respectivamente.
- 3^a.- La sensibilidad de las reacciones observadas aumenta notablemente con el pH. Como mas elevadas podemos citar: la de Ni(II) ($1:10^7$), Co(II) y Sr(II) — ambas con ($1:8 \cdot 10^6$), en medio amoniacal; las de Co(II), Ca(II) y Sr(II) con una concentración límite de ($1:4 \cdot 10^6$), en medio alcalino fuerte; la de Al(III) en medio neutro con ($1:4 \cdot 10^6$) o la de Zr(IV) en medio acético con una sensibilidad de ($1:2,5 \cdot 10^6$).

- 48.- Se ha estudiado la reaccionabilidad cualitativa del reactivo, en lo que a fluorescencia se refiere, -- frente a 49 iones inorgánicos, en cinco medios diferentes, habiendo establecido la sensibilidad de las reacciones correspondientes.
- 58.- El reactivo es notablemente mas selectivo en sus -- reacciones fluorescentes que en las coloreadas. -- Esta selectividad aumenta al disminuir el valor del pH, llegando a ser específico del Al(III) cuando la reacción se produce en medio clorhídrico.
- 68.- La sensibilidad de las reacciones fluorescentes que origina el reactivo es máxima cuando el medio es -- neutro o acético, excepto para la de Mg(II), que en medio amoniacal es de $(1:2 \cdot 10^7)$. Destacan tambien -- por su elevada sensibilidad las de Al(III) $(1:2,5 \cdot 10^7)$. y Ga(III) $(1:2 \cdot 10^7)$ en medio neutro.
- 78.- Se ha estudiado el efecto del pH sobre el espectro de absorción de Purpurinsulfonato sódico, encontrando que para valores de pH comprendidos entre 2,05 y 6,05, el espectro muestra un máximo a una longitud de onda de 525 nm. Que desde pH 6,05 hacia valores mas altos, dicho máximo sufre un desplazamiento batocrómico, llegando a situarse a una longitud de onda de 580 nm para un valor de pH=8,97. Cuando sigue aumentando el valor del pH, el máximo vuelve a desplazarse --ahora hipocromicamente-- quedando a una --

longitud de onda de 550 nm para el intervalo de pH comprendido entre 10,63 y 12,03. Se observa, finalmente, la existencia de un punto isobéstico a una longitud de onda de 570 nm.

- 8^a.- Por vía espectrofotométrica se han establecido los pK_2 y pK_3 del Purpurinsulfonato sódico. Su valor para una fuerza iónica de 0,1 es de 7,25 y 10,70 respectivamente.
- 9^a.- Se demuestra la utilidad del reactivo como indicador en las valoraciones ácido-base de ftalato ácido de potasio con NaOH, usando para poner de manifiesto el punto final el viraje correspondiente al pK_3 . Los resultados obtenidos son semejantes a aquellos obtenidos con fenolftaleína.
- 10^a.- Se ha estudiado el efecto del pH sobre el espectro de absorción del complejo Purpurinsulfonato-Zr(IV), la estabilidad del mismo, el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, así como diversos factores que pudieran afectarle. Como consecuencia del estudio anterior, se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Zr(IV), válido para el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 7 p.p.m. para el que la desviación típica es de $\pm 0,0541$ y el error relativo sobre el valor medio de 0,93%. Calculado el índice de absorbancia molar del complejo resulta ser de 10.520 a una longitud de onda de 600 nm.

11^o.— Establecida la alta sensibilidad de la reacción con el catión Ni(II) ($1:10^7$) se ha estudiado el espectro de absorción de mezclas de las disoluciones acuosas de Ni(II) y reactivo, en distintas proporciones molares, el efecto que origina el pH sobre el complejo Púrpurinasulfonato-Ni(II), su estabilidad y cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Con los datos aportados por el estudio anterior, se propone un nuevo método de determinación de Ni(II), válido para el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 3 p.p.m. El índice de absorbancia molar del complejo es 17,260 a una longitud de onda de 520 nm. Interfiere muy acusadamente el ión Co(II). La desviación media y desviación típica son, respectivamente, $\pm 0,0082$ y $\pm 0,02623$, siendo el error relativo sobre el valor medio del 0,99%.

12^o.— En un estudio paralelo al anteriormente expuesto, se ha estudiado el complejo que forma el reactivo con Co(II), -su índice de absorbancia molar es de 19.160 a una longitud de onda de 590 nm - estableciéndose un nuevo método de determinación espectrofotométrica de muy pequeñas cantidades de dicho ión, válido para el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 2,5 p.p.m. cuya desviación típica es de $\pm 0,0257$ y su error relativo sobre el valor medio de 1,25%.

- 13^o.— Habiéndose observado la elevada sensibilidad de la reacción entre el ión Al(III) y el reactivo ($1\mu\text{.}10^6$) se ha estudiado la influencia que ejerce el pH sobre el espectro de absorción del complejo Purpurina sulfonato-Al(III), su estabilidad, cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, así como diversos factores que pudieran afectarle, habiendo establecido un nuevo método de determinación de Al(III), válido para el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 3 p.p.m., de muy buena reproducibilidad (la desviación típica es de $\pm 0,015$) y con un error relativo sobre el valor medio de 1,01%. Calculado el índice de absorbancia molar del complejo a una longitud de onda de 580 nm, resulta ser de 7.000.
- 14^o.— Utilizando diversos métodos espectrofotométricos se determinó la estequiometría de los complejos que forma el reactivo con los cationes Ni(II) y Al(III), que resultó ser 4:1 y 3:1 respectivamente.
- 15^o.— Se ha estudiado espectrofluorimétricamente el complejo Purpurina sulfonato-Al(III), estableciéndose los espectros de excitación y de emisión del mismo. Se ha visto, así mismo, qué influencia ejerce sobre la intensidad de fluorescencia del complejo el tiempo, pH, temperatura y la concentración de los diferentes reactivos.
- 16^o.— Se ha demostrado que existe una relación lineal entre la intensidad de emisión y la concentración de Al(III), para el intervalo de concentraciones

comprendido entre 20 y 100 p.p.b. y establecido un nuevo método de determinación espectrofluorimétrica de trazas de Al(III), con una desviación típica igual a $\pm 2,620$ y un error relativo sobre el valor medio de 3,12%.

17^a.- Utilizando los métodos de Job, Harvey y Manning y de Yee y Jones, se ha comprobado por vía espectrofluorimétrica, que la estequiometría del complejo Purpurinsulfonato-Al(III) es 3:1 y coincide, por tanto, con la establecida por vía espectrofotométrica.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) F.W. Attack, J. Soc. Chem. Ind., 34, 936 (1915).
- (2) F. Capitán y M. Román, Inform. Quim. Anal., 21, 208 (1967).
- (3) F. Capitán y M. Román, Rev. U.I.S. Bucaramanga (Colombia) 9, 17 (1967).
- (4) F. Capitán y M. Román, Ars. Pharm., 8, 399 (1967).
- (5) F. Capitán y M. Román, Inform. Quim. Anal., 22, 65 (1968).
- (6) F. Capitán y M. Román, Ars. Pharm., 9, 65 (1968).
- (7) F. Capitán y M. Román, Inform. Quim. Anal., 22, 134, (1968).
- (8) F. Capitán, M. Román y A. Guiraum, Rev. Soc. Quim. Mex., 14 (4), 169 (1970).
- (9) F. Capitán, M. Román y A. Guiraum, Real Soc. Españ. Fis. y Quim., 67, 147 (1971).
- (10) F. Capitán, M. Román y A. Guiraum, Quim. e Ind., 17 (3) 15 (1971).
- (11) F. Capitán, M. Román y A. Guiraum., Ibid., 18(2), 13(1972)
- (12) F. Capitán y A. Guiraum., Rev. U.I.S. Bucaramanga (Colombia) Nº 3, 27 (1970).
- (13) F. Capitán y A. Guiraum., Ibid., Nº 4, 1 (1971).
- (14) F. Capitán y A. Guiraum., Rev. Soc. Quim. Perú, 36, 1, 1 (1970).
- (15) F. Capitán y A. Guiraum., Ibid., 37, 1, 1 (1971).
- (16) F. Capitán y A. Guiraum., Quim. e Ind., 16(10), 9(1970).
- (17) A. Fernandez Gutierrez.—Determinación espectrofotométrica de Ca(II) mediante Alisarin complejona. Facultad de Ciencias. Granada. 1.970.

- (18) J. Cobo del Valle.-Aplicaciones Analíticas del ácido Rufigálico. Facultad de Ciencias. Granada. 1971.
- (19) M. Román Ceba.-Sobre la reaccionabilidad y posibles aplicaciones analíticas de dos trihidroxiantraquinonas: el Antragalol y la Antrapurpurina. Publicaciones de la Facultad de Ciencias. Granada. 1968.
- (20) A. Guirraun Pérez.-Nuevas aplicaciones analíticas del ácido 2-Quinizarinsulfónico. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 1969.
- (21) H.A. Liebhafer y E.H. Winslow., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1776 (1938).
- (22) J.C. Macdonal y J.H. Yee., *Anal. Chim. Acta.*, **28**, 264 (1963).
- (23) I.M. Kerenman y G.F. Starostin., *Izv. Vyschikh -- Uchebn, Zaredemi, Khim. i - Khim. Teknol.*, **4**, 561 (1961).
- (24) V.A. Nazarenko y V.P. Antonovich., *J. Anal. Chem. USSR*. English transl., **24**, 254 (1969).
- (25) D.D. Perrin: *Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior & Application to Inorganic Analysis*. Interscience Publ, N.Y. p. 146 y 314 (1964).
- (26) Pfeiffer, *Ann.*, **398**, 137 (1913).
- (27) Dimroth y Faust, *B.* **54**, 3020 (1921).
- (28) R. Charonnet, *Compt. rend.*, **199**, 162^o (1934).
- (29) F. Feigl, "Chemistry of specific, selective & sensitive reactions". Academic Press, New York, p. 202 (1949).

- (30) J.P. Flagg, H.A. Liebhafsky y H.H. Winslow., J. Am. Chem. Soc., 71, 3630 (1949).
- (31) W.B. More y P. Zaltzman., Bol. Inst. Quim. Agr. (Rio de Janeiro) 34,7 (1954).
- (32) Babko, Univ. etat Kiev., Bull. Sci. Rec. Chim., 2, 59 (1936), citado por Snell "Colorimetric Methods of Analysis" Vol. II, pag. 254.
- (33) C.A. Parker y A.P. Goddard, Anal. Chim. Acta., 4, 57, (1950)
- (34) E.M. Larsen y S.T. Hirozawa, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 128 (1956).
- (35) E. Parissakis y J. Kotoyannakos, Anal. Chim. Acta., 29, 220 (1963).
- (36) H.E. Zittel y T.M. Florence, Anal. Chem., 39, 320 (1967).
- (37) P. Senyal y S.P. Muehran, Anal. Chim. Acta., 35, 400 (1966)
- (38) E. Regrivo, Z. anal. Chem., 76, 438 (1929).
- (39) "Reagents for Qualitative Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Company Inc. Amsterdam, pag. 109-111 (1949).
- (40) G. Charlot, Anal. Chim. Acta., 1, 218 (1947).
- (41) H.H. Willard y G.A. Horton, Anal. Chem., 22, 1190 (1950).
- (42) S. Wakimoto, Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1489 (1956).
- (43) B.F. Fosse y M.B. Williams, Anal. Chem., 32, 1044 (1959).
- (44) W.D. Treadwell, "Tabellen und Vorschriften Quantitativen Analyse", Franz Deuticke, Wien, pag. 45 (1947).
- (45) F. Bermejo Martínez, "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", 2ª Ed., Imp. del Seminario Conciliar, p. 298 (1963)
- (46) V.D. Anand, Deshmukh y Fandey, Anal. Chem., 33, 1933 (1961)

- (47) I.U.P.A.C., "Tables of spectrophotometric absorption data of compounds used for the determination of elements" Butterworths, London, p.386-408 (1963).
- (48) P.Job, Ann.Chim., 9 114 (1927); W.C. Vosburg y G.R. - Cooper, J.Am.Chem.Soc., 63, 437 (1941)
- (49) A.R. Harvey y D.I. Manning, J.Am.Chem.Soc., 72, 4488 (1950)
R.S. Venkateswarlu y Bh.S.V. Raghava-Rao, Anal.Chim.Acta. 13, 79 (1955).
- (50) J.H. Yee y A.L. Jones, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 16, 111, (1944).
- (51) A.I. Vogel, "Química Analítica Cuantitativa", Kapeluss, Buenos Aires, p.737.
- (52) I.U.P.A.C., "tables of spectrophotometric absorption data of compounds used for the determination of elements" Butterworths, London, pag. 98-117 (1963).
- (53) P. Bermejo Martínez, "tratado de Química Analítica Cuantitativa", 2ª Ed., Imp del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, pag. 304, (1963).
- (54) D.C. Freeman y C.E. White, J.Am.Chem.Soc., 78, 2678 (1956).
- (55) B. Rudzinsky y T.S. West, Anal.Chim.Acta., 42, 455 (1968).
- (56) D.A. Carter y W.E. Ohnesorge, Anal.Chem., 36, 327 (1964).
- (57) J.H. Saylor y J.W. Ledbetter, Anal.Chim.Acta., 30, - 427 (1964).
- (58) M.H. Fletcher, Anal.Chem., 37, 550 (1965).

~~DIRECCION DE~~

~~Reunión del Tribunal examinador de la tesis~~
la fecha, con el fin de:

- D. _____
- D. _____
- D. _____
- D. _____
- D. _____

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don

 _____ otorgar la califica-

 _____ se extiende firmada por los
 miembros del Tribunal, la presente diligen-
 cia.

Granada, a _____ de 19__.

El secretario,

El Presidente,

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal

[Handwritten signature]



Biblioteca Universitaria de Granada



01052138

