

Primer

2

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Departamento de Química Analítica

TESIS DOCTORAL

Aplicaciones analíticas de los compuestos:
Acido 1,4-Diaminoantraquinona - 2,3-Disulfónico,
1,4-Diamino - 2,3-Dihidroantraquinona y ácido
1,5-Diaminoantraquinona - 2,6-Disulfónico

AGUSTINA GÓMEZ HENS

R. 24.717

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

Fecha 29 SET. 1976

ENTRADA NUM. 4.276.

APLICACIONES ANALITICAS DE LOS COMPUESTOS: ACIDO 1,4 DIAMINO-
ANTRAQUINONA-2,3 DISULFONICO, 1,4 DIAMINO-2,3 DIHIDROANTRAQUI-
NONA Y ACIDO 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA-2,6 DISULFONICO

| |
|---------------------------------|
| BIBLIOTECA UNIVERSITARIA |
| GRANADA |
| Nº Documento <u>613605744</u> |
| Nº Copia <u>15640413</u> |

AGUSTINA GOMEZ HENS

Publicaciones de la Facultad de Ciencias

GRANADA 1.976

APLICACIONES ANALITICAS DE LOS COMPUESTOS: ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA-2,3 DISULFONICO, 1,4 DIAMINO-2,3 DIHIDROANTRAQUINONA Y 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA-2,6 DISULFONICO.

Resumen de la Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor, Sección de Químicas, por:

AGUSTINA GOMEZ HENS

realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Granada, bajo la dirección del Dr. D. FERMIN CAPITAN GARCIA, Jefe de dicho Departamento y del Dr. D. FRANCISCO GARCIA SANCHEZ, Profesor Adjunto de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Palma de Mallorca.

TRIBUNAL DE TESIS

PRESIDENTE: Dr. D. FERMIN CAPITAN GARCIA

Catedrático de Química Analítica

Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

VOCALES: Dr. D. MANUEL ROMAN CEBA

Catedrático de Química Analítica

Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura

Dr. D. RAFAEL GARCIA VILLANOVA

Catedrático de Química Analítica

Facultad de Farmacia. Universidad de Granada

Dr. D. JUAN PEREDA MARTIN

Catedrático de Química Técnica

Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

SECRETARIO: Dr. D. CRISTOBAL VALENZUELA

Profesor Agregado de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

Esta Memoria fue juzgada el día 7 de abril de 1.976 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, habiendo merecido la calificación de: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE".

OBJETO

En la presente Memoria se resume la Tarea realizada con objeto de llegar a conocer la reaccionabilidad frente a iones inorgánicos y la posible aplicabilidad analítica cualitativa y cuantitativa de los compuestos: 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona, 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato sódico y 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato sódico. Con ello se pretende también aportar nuevos datos al conocimiento de la influencia que, sobre la reaccionabilidad de las diaminoantraquinonas, ejerce la introducción en su molécula de grupos hidrofílicos.

INDICE

| | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Introducción..... | 1 |
| Antecedentes bibliográficos..... | 3 |
| Consideraciones generales y comentarios acerca de los datos conseguidos..... | 3 |
| Parte experimental y conclusiones parciales..... | 7 |
| Obtención, purificación e identificación del ácido 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfónico y de su sal disódica..... | 11 |
| Obtención, purificación e identificación del ácido 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfónico y de su sal disódica..... | 15 |
| Determinación espectrofotométrica del pK de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico. | 19 |
| Reaccionabilidad de los reactivos en estudio frente a los iones inorgánicos..... | 22 |
| Determinación espectrofotométrica de Pd(II) mediante 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico..... | 31 |
| Estequiometría del complejo Pd(II) - 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato..... | 39 |
| Valoraciones fotométricas de Pd(II) mediante 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico..... | 42 |
| Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad del complejo Pd(II) - 1,4-diaminoantraquinona 2,3 disulfonato..... | 46 |
| Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato, mediante técnica conductométrica..... | 48 |
| Determinación espectrofotométrica de Au(III) mediante 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico..... | 50 |
| Determinación espectrofotométrica de Pd(II) mediante 1,5 diaminoantraquinona-2,6 disulfonato disódico..... | 59 |
| Estequiometría del complejo Pd(II) - 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfonato..... | 69 |
| Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad del complejo Pd(II) - 1,5-diaminoantraquinona 2,6 disulfonato..... | 74 |

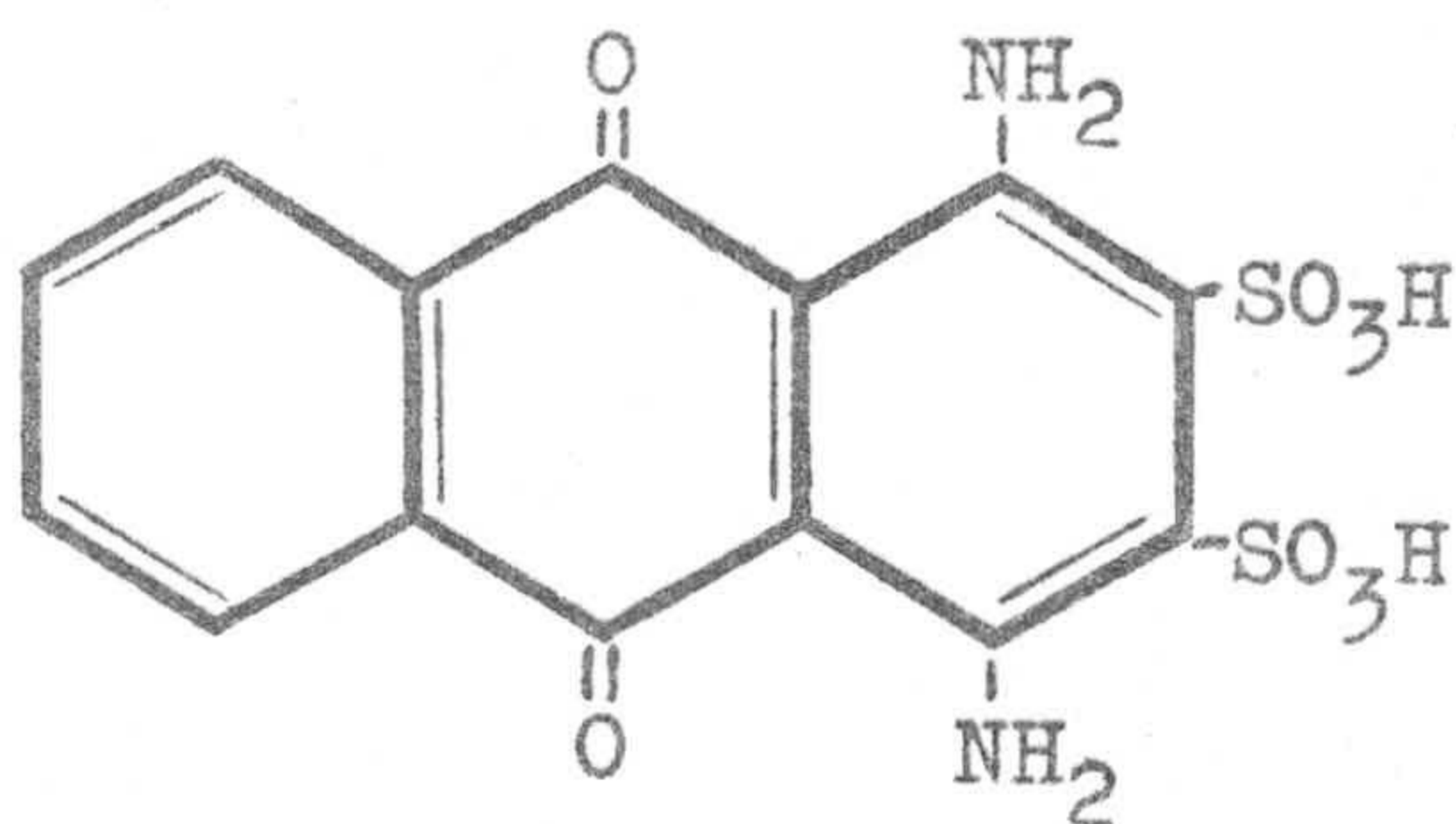
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Valoraciones fotométricas de Pd(II) con la sal disódica del ácido 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfónico..... | 76 |
| Datos relativos a los complejos que forma el Pd(II) con los reactivos 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato.. disódico y 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfonato disódico..... | 80 |
| Utilización de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador del punto final en valoraciones de oxidación-reducción..... | 81 |
| Utilización de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador fluorescente en valoraciones de oxidación-reducción..... | 96 |
| Utilización de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador ácido-base en medio acético..... | 117 |
| Utilización del 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico como indicador ácido-base en medio acético.... | 131 |

INTRODUCCION

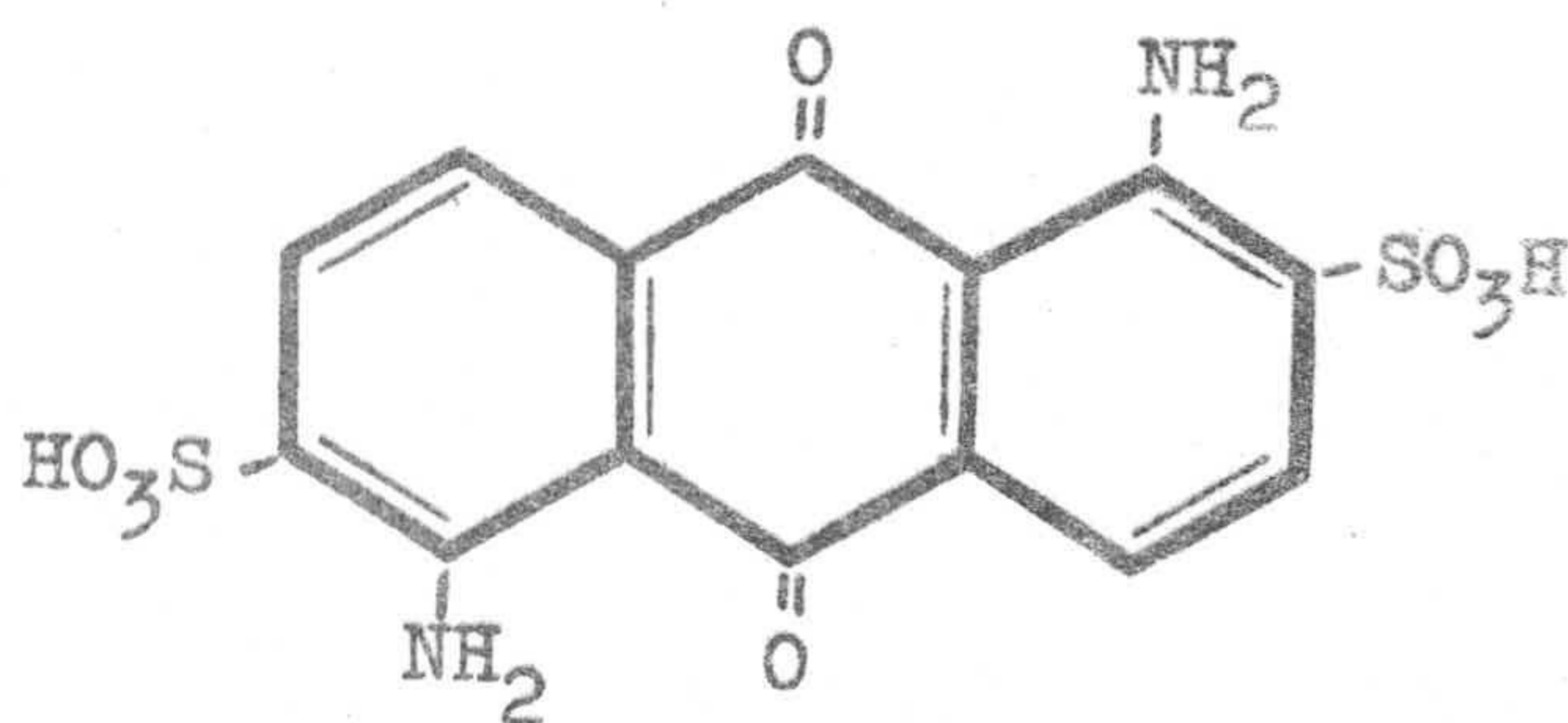
La capacidad que para formar complejos metálicos de interés analítico pueda tener un reactivo orgánico nace de un adecuado equilibrio de las tres características estructurales siguientes:

- Sistema electrónico resonante de la molécula
- Grupos funcionales en ella presentes
- Presencia simultanea de sustituyentes - grupos sulfónicos u otros de caracter hidrofílico por ejemplo - capaces de modificar determinadas propiedades tales como la solubilidad o el caracter ácido-base.

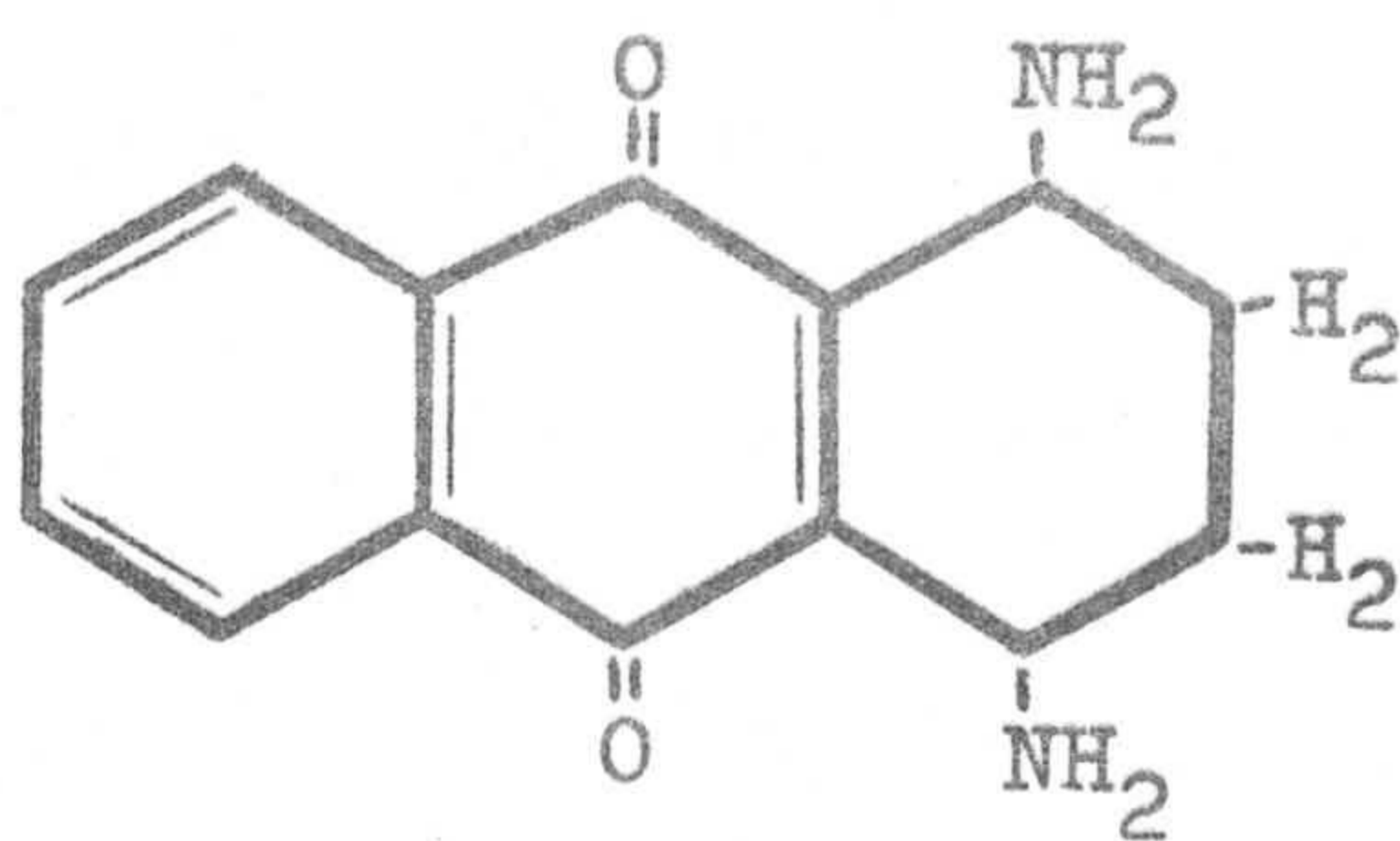
Las sustancias cuya reaccionabilidad se estudia en esta Memoria:



Acido 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfónico (I)



Acido 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfónico (III)



1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona (II)

poseen la característica comun de ser compuestos diaminoantraquinónicos.

La unidad molecular esencial, en ellos presente, puede considerarse que es la p-benzoquinona, la cual es en si un cromóforo en el que los centros de insaturación se hallan unidos mediante un

sistema de dobles enlaces conjugados. A esta presencia de grupos no saturados se debe la aparición de colores concretos en la molécula. La extensión de la resonancia a un mayor número de núcleos bencénicos, como sucede en los reactivos en estudio, aumenta la magnitud del sistema resonante con lo que el poder cromofórico - que aumenta en el orden: p-benzoquinona - naftoquinona - antraquinona - es notable.

Este color se refuerza por la presencia en la molécula de grupos auxocromos, que contribuyen a aumentar las formas en resonancia, y que en el caso concreto de estos reactivos son los grupos $-NH_2$.

Mas la presencia de los grupos quinona y amino en las posiciones que ocupan en los reactivos que aquí estudiamos, no solo le confiere color sino además reaccionabilidad.

En diversos estudios que se han llevado a cabo en este Departamento y publicados posteriormente, se han recogido los datos existentes en la bibliografía en forma muy completa y se han añadido datos acerca de la reaccionabilidad de numerosos compuestos antraquinónicos. En tales estudios se describió el comportamiento de los compuestos antragalol (1)y(2), antrapurpurina (3)a(7), mercaptoantraquinona (8), 2-carboxiantraquinona (9), 1-nitro-2-carboxiantraquinona (10), a. rufigálico (13) y (14), antrapurpurincomplexona (15)a (17), alizarincomplexona (18)a (20), a. 2-quinizarin-sulfónico (21)a (27) y pupurinsulfonato sódico (28)a (31).

Tambien se ha estudiado la reaccionabilidad de algunos compuestos aminoantraquinónicos tales como 1,2-diaminoantraquinona (32) a (35), 2,6-diaminoantraquinona (32), 1,4 diamino-5-nitroantraquinona (36) (37)y(38) y 1,5-diaminoantraquinona (32)y(36).

En ellos y en diversas Tesis Doctorales (39) a (44), se ha recogido en forma si no exhaustiva sí muy completa la bibliografía de interés analítico o estructural relativo a los quelatos metálicos que forman estos compuestos al actuar como reactivos frente a iones inorgánicos. Consideramos por ello innecesario volver a consignar aquí tales datos y remitimos por tanto a las citadas publicaciones.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El único ácido diaminoantraquinonsulfónico que ha recibido atención como reactivo analítico, según demuestra la bibliografía consultada, es el ácido 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico, del que ya en 1910 observó Uhlenhuth (45) y (46) la reacción que produce con el ión Cu(II) en solución alcalina, atribuyéndola a la formación de un complejo de intenso color azul. Esta reacción la emplean Malatesta y Di Nola (47), Gutzeit (48) y Schenk (49) para la identificación del ión Cu(II). Posteriormente Ballaban (50) modifica el método de identificación de Cu(II) para evitar la interferencia de Ni(II) y Co(II). Sebor en 1937 (51) emplea este reactivo para la determinación colorimétrica de Cu(II).

La naturaleza del complejo cúprico fue estudiada por Dubsky y Bencko (52) atribuyéndole la fórmula $[(\text{Cu}(\text{OH})_2)_3 \text{Cu}](\text{OH})_2$. Feigl (53), en cambio, opina que se trata no de un complejo, sino de un producto de adsorción del colorante sobre el hidróxido.

En 1951 Okac y Celechosvky (54) utilizan de nuevo este reactivo para la identificación de Cu(II), asegurando que la reacción se ve interferida por Hg, Mg y NH_4 .

CONSIDERACIONES GENERALES Y COMENTARIOS ACERCA DE LOS DATOS CONSEGUIDOS.

Es bien sabido que la presencia de grupos $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$ en moléculas orgánicas - especialmente en las aromáticas - promueve solubilidad en agua. Esta acción está ligada indudablemente a la capacidad de estos grupos - y el SO_3H en especial - para enlazar moléculas de agua. Es sabido que los derivados sulfonados del benceno de fórmula $\text{C}_6\text{H}_5 \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_6\text{H}_3 (\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y del naftaleno $\text{C}_{10}\text{H}_7 \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ son solubles en agua. Feigl (55) que hace mención de este hecho, indica que "puesto que el número de moléculas de agua (en estos compuestos) es igual al de grupos

$-\text{SO}_3\text{H}$ es muy verosímil que el átomo de H del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ sea el centro de coordinación para la formación de hidratos" pero añade, "aunque esto no significa que todos los ácidos sulfónicos aromáticos en estado sólido posean una molécula de agua por cada grupo sulfónico".

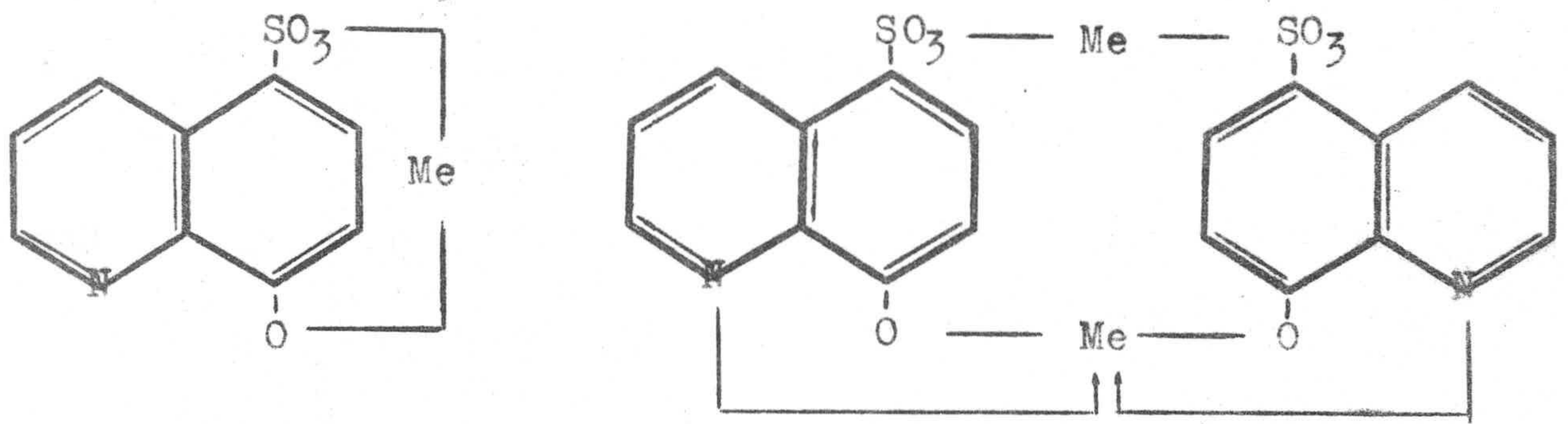
De la introducción de grupos sulfónicos - hidrofílicos por tanto - en la molécula de las diaminoantraquinonas cabría esperar un aumento en la solubilidad no solo de estos compuestos sino también de la de los quelatos que originan.

Pero, acaso, el dato mas digno de consideración se halla en el efecto que la introducción de grupos sulfónicos en las posiciones 2 y 6 de la 1,5 diaminoantraquinona ejerce sobre su reaccionabilidad. En trabajos anteriores (41) quedó demostrada que la 1,5 diaminoantraquinona no reacciona con ninguno de los 50 cationes ensayados cualquiera que sea el pH del medio operatorio. Pues bien, su derivado sulfonado - vease la Tabla N^o 3 de las paginas 26 y 27 - reacciona con los cationes Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , Ru^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Y^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} con los que origina coloraciones o precipitados intensamente coloreados.

Nos parece adecuado explicar este comportamiento - debe tenerse en cuenta que no se trata de un simple aumento en la reaccionabilidad sino la aparición de ésta al sulfonar un compuesto que se mostraba totalmente inactivo frente a los 50 cationes ensayados - atribuyendolo exclusivamente a un aumento de la solubilidad originado por la introducción de los grupos sulfónicos.

Suponemos - y esperamos poder demostrarlo mediante la tarea complementaria que estamos realizando - que los grupos sulfónicos introducidos, no solo promueven un aumento de la solubilidad sino que, además, intervienen directamente en la formación de los correspondientes quelatos metálicos.

Esta posible participación de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en la formación de quelatos metálicos fue sugerida por Feilg (55) al estudiar la reaccionabilidad del compuesto 7-iodo-8-hidroxiquinoleína,5-sulfónico (ferrón) frente a cationes divalentes - especialmente Cu^{2+} y Pb^{2+} - para los que propuso las estructuras



El análisis de la reaccionabilidad fluorimétrica de los reactivos en estudio y su comparación con la de las diaminoantraquinonas de que derivan es también ilustrativo, a nuestro juicio, del comportamiento analítico de los mismos.

| Reactivo | Disolvente | Fluorescencia | Reacción fluorescente | Nº de cationes |
|-------------------------------------------|------------|---------------|-------------------------------------|----------------|
| 1,4-diaminoantraquinona | etanol | rojo-violeta | ---- | ---- |
| 1,5-diaminoantraquinona | etanol | roja intensa | ---- | ---- |
| 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona | etanol | amarilla | Cambia la fluorescencia y quenching | 10 |
| 1,4-diaminoantraquinona-2,3 disulfónico | agua | ---- | ---- | ---- |
| 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfónico | agua | roja debil | quenching | 8 |
| 1,4-diamino-5-nitroantraquinona | etanol | ---- | Aparece fluorescencia | 4 |
| 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-2,7-disulfónico | agua | ---- | Aparece fluorescencia | 4 |

En el cuadro precedente hemos ordenado los datos relativos a la fluorescencia de algunas diaminoantraquinonas y derivados de las mismas recopilados de los estudios acerca del tema efectuados en este Departamento (41)(56)(57).

Es de destacar que tanto la 1,4-diaminoantraquinona y la 1,5-diaminoantraquinona como la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona son fluorescentes, al menos si se excitan con luz de longitud de onda de 330 nm, mientras que no lo son la 1,4-diamino-5-nitroantraquinona y los derivados sulfónicos de aquellos compuestos (excepto el de la 1,5-diaminoantraquinona). Este fenómeno creemos que es fácilmente explicable en función del poder electrón-aceptor (electro-withdrawing) de los grupos NO_2 y $-\text{SO}_3\text{H}$ que cuando están en un sistema aromático producen generalmente un completo "quenching" de fluorescencia salvo en el caso en que el singlete excitado pueda ser "llenado" por absorción de radiación de energía relativamente baja

Otro de los aspectos de la utilidad analítica de los compuestos que en esta Memoria se describen nace de la posibilidad de utilizarlos como indicadores, no solo en volumetrías practicadas en medio acuoso, sino también en medio acético. Hemos podido demostrar que la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona puede utilizarse como indicador redox para la valoración en medio acuoso, por bromatometría, o mediante Cloramina T, de diversos reductores tales como arsenitos o ácido ascorbico. No conocemos los procesos - irreversibles según hemos podido comprobar - que tienen lugar. Posiblemente responden - si se tienen en cuenta las ideas y afirmaciones de Krausz y colaboradores (58) a (62) acerca del mecanismo de actuación como indicador redox de compuestos diaminoantraquinónicos - a la oxidación a monoimino o acaso diiminoquinona de los grupos amina y quinona presentes en aquellos compuestos. Pero creemos que será de utilidad, tras unir todos los datos de Krausz - únicos existentes en la bibliografía - a los que hemos conseguido en esta y otras Tesis Doctorales realizadas en este Departamento (41)y(43), dedicar algun

esfuerzo a tratar de dilucidar el proceso que rige la actuación como indicadores de estos compuestos.

La utilidad de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona y del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3-disulfónico como indicadores ácido-base para la valoración en medio acético de bases débiles - tales como los aniones acetato, benzoato o salicilato - mediante ácido perclórico, que hemos podido demostrar, sigue la línea del comportamiento de los compuestos diaminoantraquinónicos estudiados por Krausz en los antes mencionados trabajos, de acuerdo con las bases teóricas establecidas por Kolthoff y Bruckenstein (63) a (66).

También queremos dejar constancia, en este breve comentario, del interés que para futuras investigaciones atribuimos al hecho de haber podido demostrar la posibilidad de utilizar la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador fluorescente redox en la valoración de diversos reductores mediante Cloramina T.

PARTE EXPERIMENTAL Y CONCLUSIONES PARCIALES.-

SOLUCIONES EMPLEADAS.-

Solución de 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico: Se preparó utilizando el producto obtenido por nosotros (pag. 11) disolviendolo en agua desionizada para que su concentración fuera $2,26 \cdot 10^{-3}$ M. A partir de esta primera disolución se obtuvieron por dilución las disoluciones empleadas.

Solución acética de 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico: A partir del producto obtenido por nosotros se preparó disolución al 0'05% en ácido acético glacial.

Solución de 1,4 diamino-2,3 dihidroantraquinona: Se preparó a partir de la 1,4 diamino-2,3 dihidroantraquinona suministrada por la casa K D K en concentraciones de 0'1 g/l, $4 \cdot 10^{-5}$ M y al 0'035 %, en agua desionizada.

Solución acética de 1,4 diamino-2,3 dihidroantraquinona: A partir del mismo producto se preparó al 0'1 % disolviendolo en ácido acético glacial.

Solución de 1,5 diaminoantraquinona-2,6 disulfonato disódico: Se preparó a partir del producto obtenido por nosotros (pag. 15), para que su concentración fuera de 0'5 g/l en agua desionizada. A partir de ésta, se prepararon por dilución otras disoluciones de concentraciones $0'94 \cdot 10^{-3}$ M y $0'376 \cdot 10^{-3}$ M.

Solución de iones: Los iones ensayados fueron los 50 siguientes: Ag, Pb, Hg(I), Tl(I), Hg(II), Bi, Cu, Cd, Pd, As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Pt(IV), Au(III), Se(IV), Ru(III), Os, W(VI), V(V), Mo(VI), Al, Fe(III), Cr, Ga, Tl(III), Be(II), Ce(IV), In, Fe(II), La, Y, Th(IV), Ti(IV), Zr, UO_2 (II), Mn, Zn, Ni, Co, Ca, Sr, Ba, Mg, K, Li, Rb, Cs, NH_4 (I) y Na.

Las disoluciones de estos iones se prepararon a partir del nitrato del ión correspondiente, de marcas Merck, B.D.H. o Schuchardt, en calidad R.A., a excepción de las de Cu, Cd, Al, Be, Ce, In, Fe(II), Ti, Mn y Zn, para los que se partió del correspondiente sulfato, así como las de Pd, Sb, Sn, Au, Ru, Cr, Zr, Li, Rb y Cs, que lo fueron a partir del cloruro correspondiente.

Las disoluciones de los iones restantes se prepararon con: AsO_2Na , $PtCl_6H_2$, SeO_3Na_2 , OsO_4 , WO_4Na_2 , VO_3NH_4 , $Mo_7O_{24}(NH_4)_6$ y Ga_2O_3 .

Todas estas disoluciones se prepararon con una concentración inicial de 1 g/l en agua desionizada.

Soluciones de ClH, CH_3COOH , NH_4OH y NaOH Merck R.A. en concentraciones 2 N y 0'1 N.

Solución de Pd(II): Se preparó a partir de Cl_2Pd Merck R.A. por disolución en ClH 0'05 N. La concentración exacta de Pd (II), determinada gravimetricamente con dimetilglioxima según la técnica habitual (67), resultó ser 0'011 M (promedio de tres determinaciones). A partir de ésta se prepararon otras soluciones diluyendolas en agua desionizada.

Solución de Au(III): Se preparó a partir de $H(AuCl_4) \cdot 4H_2O$ Merck R.A. en agua desionizada. Mediante reducción con ácido oxálico se determinó gravimetricamente la concentración exacta de Au(III) que resultó ser $2'26 \cdot 10^{-3}$ M (promedio de tres determinaciones)(68).

Disolución de AsO_3Na_3 0'1 N: Se pesan 4'946 g de As_2O_3 Merck R.A., se transfieren cuantitativamente a un vaso que contiene 4 g de NaOH, Merck R.A. exento de Fe, disueltos en 40 ml de agua desionizada; se disuelven, se lleva al volumen de 400 ml, se neutraliza con disolución de ácido clorhídrico 1 M en presencia de una gota de disolución alcohólica de fenolftaleina. Se transvasa, cuantitativamente, esta disolución a un matraz aforado de 1 litro, se añaden 4 g de CO_3HNa y se enrasa con agua desionizada.

Disolución de BrO_3K 0'1 N: Se toman 2'7836 g de bromato potásico Merck R.A., previamente desecado en estufa a 110°C y se disuelven en agua desionizada hasta el volumen de 1 litro.

Disolución de Cloramina T: Se disuelven 14'08 g de la sustancia fabricada por la casa Merck y se diluye hasta el volumen de 1 litro con agua desionizada. Esta disolución se valora con otra de AsO_3Na_3 colocando en un matraz erlenmeyer de 250 ml, 25 ml de disolución 0'1 N de arsenito sódico, se añade un pequeño cristal de IK y 2 ml de disolución de almidón al 0'2 % valorando la disolución de Cloramina T hasta aparición del color azul permanente (69).

Disolución de ácido ascórbico: Debido a que las disoluciones de ácido ascórbico son muy oxidables al aire y solo son estables 24 horas, y previniendo que la disolución habría de ser utilizada más de este plazo, se preparó disolviendo 8'806 g de ácido ascórbico Merck R.A. en agua desionizada, añadiendo 0'1 g de EDTA y 4 g de ácido fórmico, diluyendo a 1 litro. Esta disolución se valora con iodato potásico, en presencia de yoduro potásico en medio clorhídrico. No se utiliza almidón porque disminuye la velocidad de reacción (70).

Disolución de sulfato de hidracina 0'1 N: Se preparó, a partir de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{H}_4$ suministrado por Scharlau, pesando 3'25 g y disolviéndolos cuantitativamente en agua desionizada hasta el volumen de 1 litro (71).

Solución de ClO_4H 0'1 N: Se preparó tomando 10'8 ml de disolución de ácido perclórico Probus R.A. del 60% de riqueza y densidad 1'54. A este volumen se le añadieron 34'8 ml de anhídrido acético -necesario para eliminar el agua que acompaña al ácido empleado- y se enrasó al volumen total de 1 litro con ácido acético glacial Probus R.A. Esta disolución se dejó en reposo durante 24 horas, al cabo de las cuales se valoró con ftalato ácido de potasio en presencia de violeta cristal, siguiendo la técnica habitual (72).

Solución de acetato sódico 0'1 N: Se disolvieron 13'61 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Merck R.A., previamente desecado en estufa a 110 °C, en ácido acético glacial, llevando hasta un volumen final de 1 litro. Esta disolución se contrastó con la solución 0'1 N de ClO_4H anteriormente preparada, utilizando violeta cristal como indicador o potenciometricamente utilizando electrodo de vidrio y electrodo de calomelanos.

Solución de benzoato sódico 0'1 M: El producto Merck R.A. se desecó previamente en estufa a 110 °C y se pesaron 14'4 g del mismo, disolviendolos en ácido acético glacial y llevandolos al volumen de 1 litro. Esta disolución se contrastó con ClO_4H 0'1 N, potenciometricamente, utilizando electrodos de vidrio y calomelanos.

Solución de salicilato sódico 0'1 M: Se preparó disolviendo 16'01 g de salicilato sódico Merck R.A. , desecado previamente en estufa a 110 °C, en ácido acético glacial hasta el volumen total de 1 litro. La disolución se contrastó potenciometricamente con ClO_4H 0'1 N, usando electrodos de vidrio y calomelanos.

Solución de violeta cristal: Se preparó disolviendo 0'5 g de violeta cristal en 100 ml de ácido acético glacial.

Soluciones reguladoras:

Tampón de pH 2'5: Ftalato ácido de potasio - ácido clorhídrico.

Tampón de pH 2'5: Acido monocloraacético - monocloraacetato sódico.

Tampón de pH 3: Ftalato ácido de potasio - ácido clorhídrico.

Tampón de pH 5: Acido acético - acetato sódico.

Tampones de pH 7 y 8: Fosfato ácido de monopotasio - hidróxido sódico.

Tampones de pH 8, 9 y 10: Acido clorhídrico - hidróxido amónico.

APARATOS UTILIZADOS EN LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS.-

- Conductímetro Radiometer provisto de célula de inmersión.
- Equipo Perkin-Elmer 137 "Infracord".
- Equipo Perkin-Elmer R-20.
- Espectrofluorímetro Aminco Bowman equipado con lámpara Xenon.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo B, adaptado para valoraciones fotométricas, siguiendo la técnica de Sweetser y Bricker(73).
- Espectrofotómetro Beckman, modelo DU, provisto de fotomultiplicador.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo DBGT, provisto de registrador.
- Espectrofotómetro Beckman, modelo Acta III, provisto de registrador.
- Lámpara Uvatom-70.
- pH-metro Radiometer pHM-4.
- Termostato Haake.

Obtención, purificación e identificación del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico y su sal disódica.-

La preparación de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico se realizó a partir de la 1,4 diamino - 2,3 dicloroantraquinona, según un proceso que D.B. Pattison (74) ha patentado.

El procedimiento se basa en la formación de un complejo con ácido bórico, del derivado clorado de la antraquinona, reemplazamiento posterior de los cloros por grupos sulfónico y finalmente descomposición del complejo formado con el bórico, para dar el compuesto disulfonado.

El ácido se obtuvo haciendo pasar una disolución de la sal por una resina cambiadora de cationes, en ciclo hidrógeno.

La purificación del producto obtenido, se efectuó disolviéndolo en etanol y dejándolo cristalizar, repitiendo esta operación tres veces. Finalmente, se desecó en vacío sobre pentóxido de fósforo.

Como criterio de pureza, se desarrolló un cromatograma -

en capa fina, sobre sílica gel, utilizando como líquido de desarrollo la mezcla etanol : agua en relación 1 : 1, apareciendo una sola mancha, lo que nos hizo pensar en la presencia de una sola sustancia.

CRITERIOS DE IDENTIFICACION.-

Se siguieron como criterios de identificación y pureza los espectros de I. R. y R.M.N. y el análisis elemental.

1.- Espectros infrarrojo.

Se ha registrado el espectro infrarrojo del ácido 1,4 - diaminoantraquinona - 2,3 - disulfónico en pastilla de BrK, en la región de 4.000 a 600 cm^{-1} en un equipo Perkin Elmer 137 "Infracord". El espectro obtenido se representa en la Gráfica N° 1 . .

2.- Espectro de R.M.N.

Se registró el espectro de R.M.N. del ácido 1,4 diamino-2,3 - disulfónico en un equipo Perkin-Elmer R-20, usando como disolvente dimetilsulfóxido y como referencia interna T.M.S. En la Gráfica N° 2 se representa el espectro obtenido. Se observa en él que todos los hidrógenos unidos a heteroátomos aparecen a $\tau=4'3$. Los aromáticos producen dos multipletes centrados a $\tau=1'85$ y $\tau=2'25$.

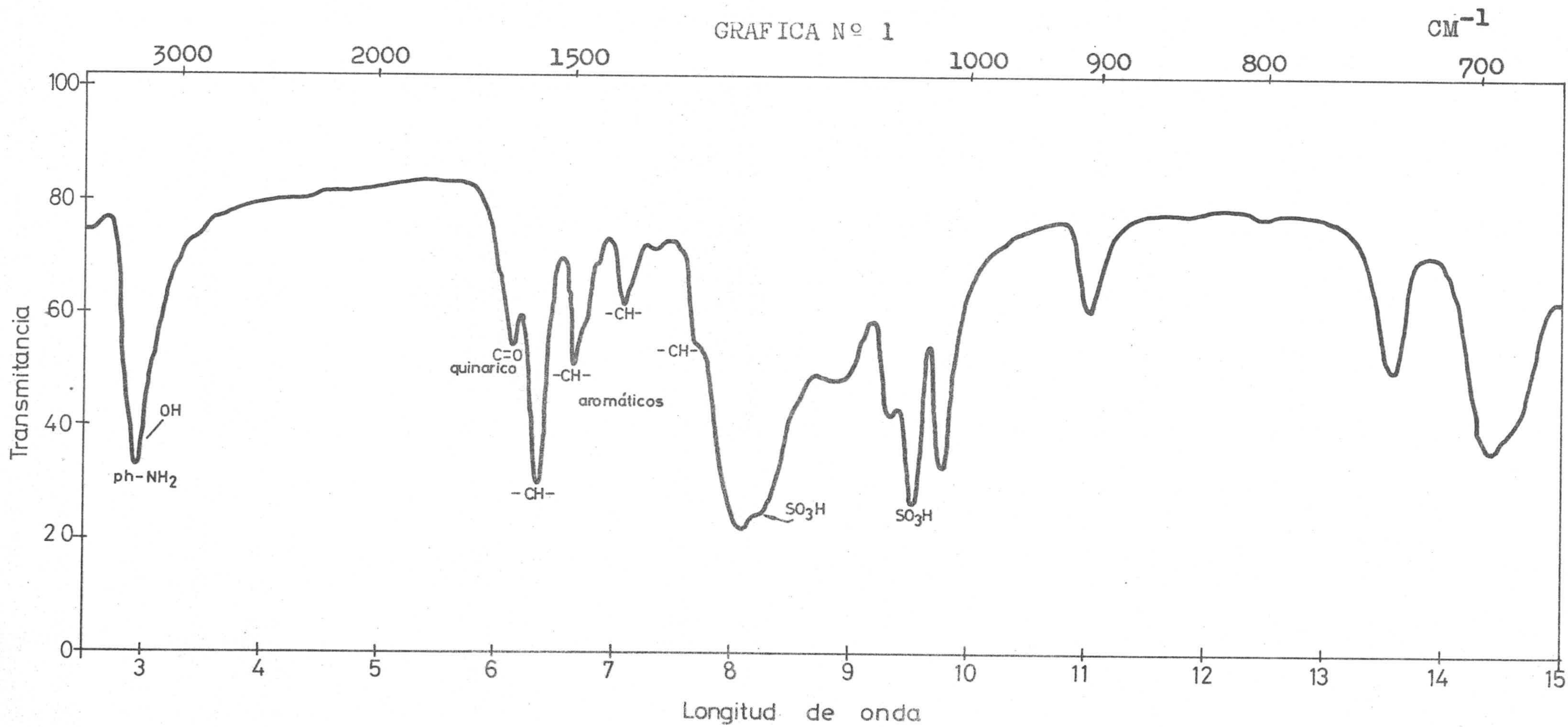
Tal espectro de R.M.N. está de acuerdo con la estructura correspondiente al ácido 1,4 - diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico.

3.- Análisis elemental.

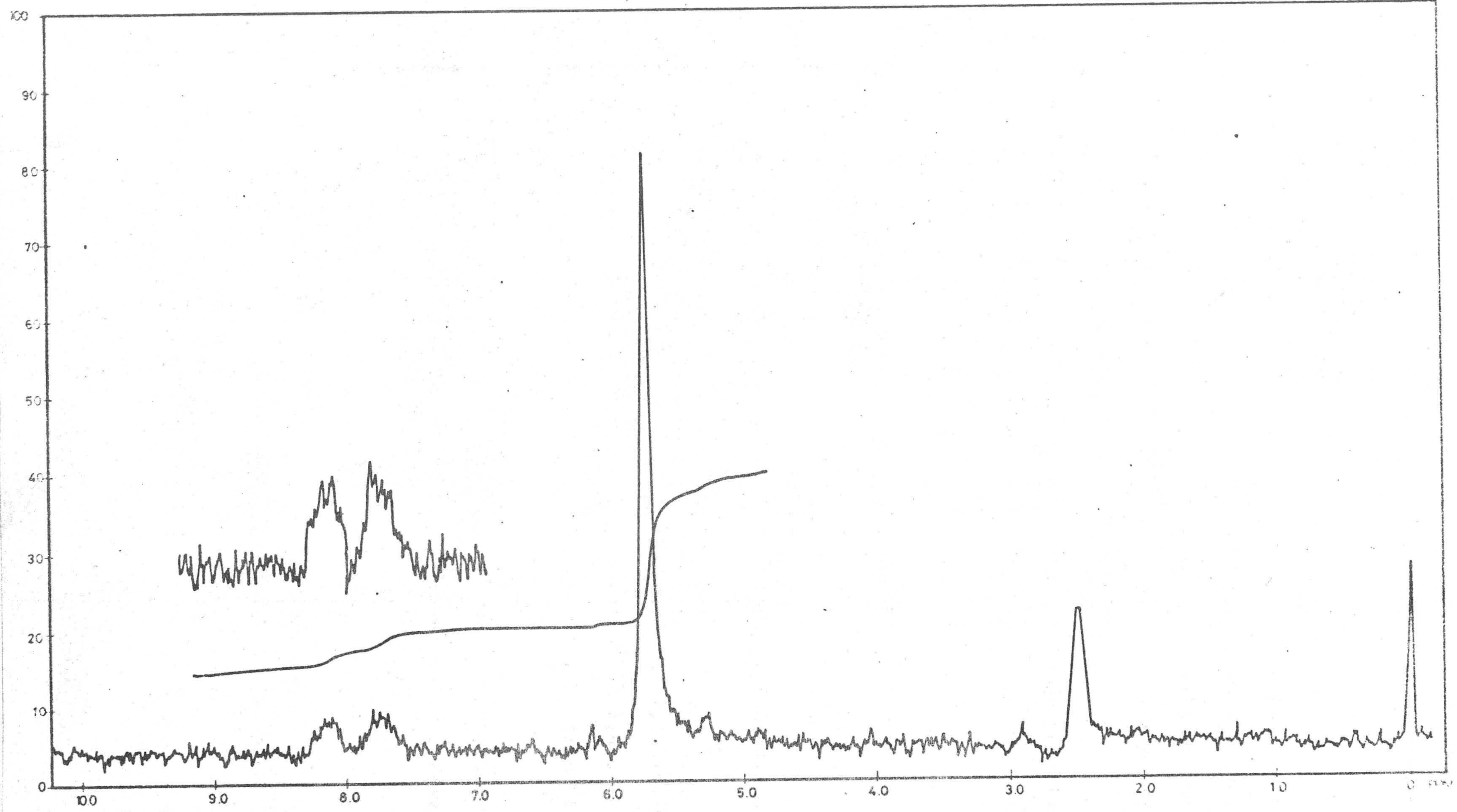
Los resultados obtenidos al efectuar análisis elemental de C,H,N,S del reactivo obtenido, así como el contenido teórico en dichos elementos son los siguientes:

| | <u>Experimental</u> | <u>Teórico</u> |
|---|---------------------|----------------|
| C | 38'43 | 38'70 |
| H | 2'52 | 2'30 |
| N | 6'78 | 6'40 |
| S | 13'02 | 14'70 |

GRAFICA N° 1



GRAFICA N° 2



Obtención, purificación e identificación del ácido 1,5 - diaminoantraquinona - 2,6 - disulfónico y de su sal disódica.-

De entre los varios procedimientos conocidos para la sulfonación directa de la 1,5 - diaminoantraquinona hemos elegido el método publicado bajo patente por CIBA (75), dada la sencillez del mismo.

Mediante el método propuesto, se obtiene el ácido 1,5-diaminoantraquinona - 2 - sulfónico. Nosotros hemos modificado las cantidades de piridina y ácido clorosulfónico, la temperatura de reacción y el tiempo de calefacción, con el fin de obtener el derivado disulfonado, que cabe esperar tenga mayor solubilidad.

Para la obtención de la 1,5 - diaminoantraquinona - 2,6 - disulfonato sódico se procedió de la siguiente manera:

Se introdujeron en un matraz de tres bocas de 250 c.c. de capacidad, 102 g de piridina, añadiéndole lentamente y agitando 112 g de ácido clorosulfónico. La reacción - que transcurre con gran desprendimiento de calor - hace que la mezcla alcance temperaturas elevadas, por lo que antes de proceder a la adición lenta y con agitación de 10 g de 1,5 - diaminoantraquinona Schuchardt de 98 % de pureza mínima, se deja enfriar a temperatura inferior a 100° C.

Se calienta la mezcla, agitando, durante 3 ó 4 horas a 150-160° C y al cabo de dicho tiempo se deja enfriar hasta 80-90°C, evitando que la mezcla llegue a solidificar, añadiendo a continuación CO_3Na_2 hasta reacción alcalina. A continuación se arrastra la piridina con corriente de vapor hasta que no haya indicios de ella en la mezcla obtenida. El exceso de reactivo no sulfonado, insoluble en agua, se separa por filtración.

La sal disódica del ácido 1,5 - diaminoantraquinona - 2,6 - disulfónico se separa por adición de ClNa a la disolución resultante. A continuación, se filtra a través de una placa filtrante de vidrio sinterizado del nº 5 y se lava con agua fría, hasta que las aguas de lavado no den reacción de cloruros. El producto obte-

nido, de color rojo claro, se deseca a 50-60°C sobre pentóxido de fosforo en vacio.

El ácido libre, se obtuvo pasando una disolución de la sal disódica por una columna conteniendo resina Dowex-50 en ciclo hidrógeno, concentrando la disolución y dejando cristalizar el ácido, de color rojo más oscuro.

Criterios de identificación.-

Se adoptaron como criterios de identificación y pureza los espectros de R.M.N. e I. R. y el análisis elemental.

1.- Espectros infrarrojos.

Se ha registrado el espectro infrarrojo del ácido 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfónico en pastilla de BrK, en la región de 4.000 a 600 cm^{-1} . El espectro obtenido se representa en la Gráfica N° 3, donde se hacen las asignaciones correspondientes.

2.- Espectro de R.M.N.-

Se ha efectuado el espectro de R.M.N. del ácido 1,5-diaminoantraquinona-2,6 disulfónico, utilizando como disolvente dimetilsulfóxido deuterado y como referencia interna tetrametilsilano.

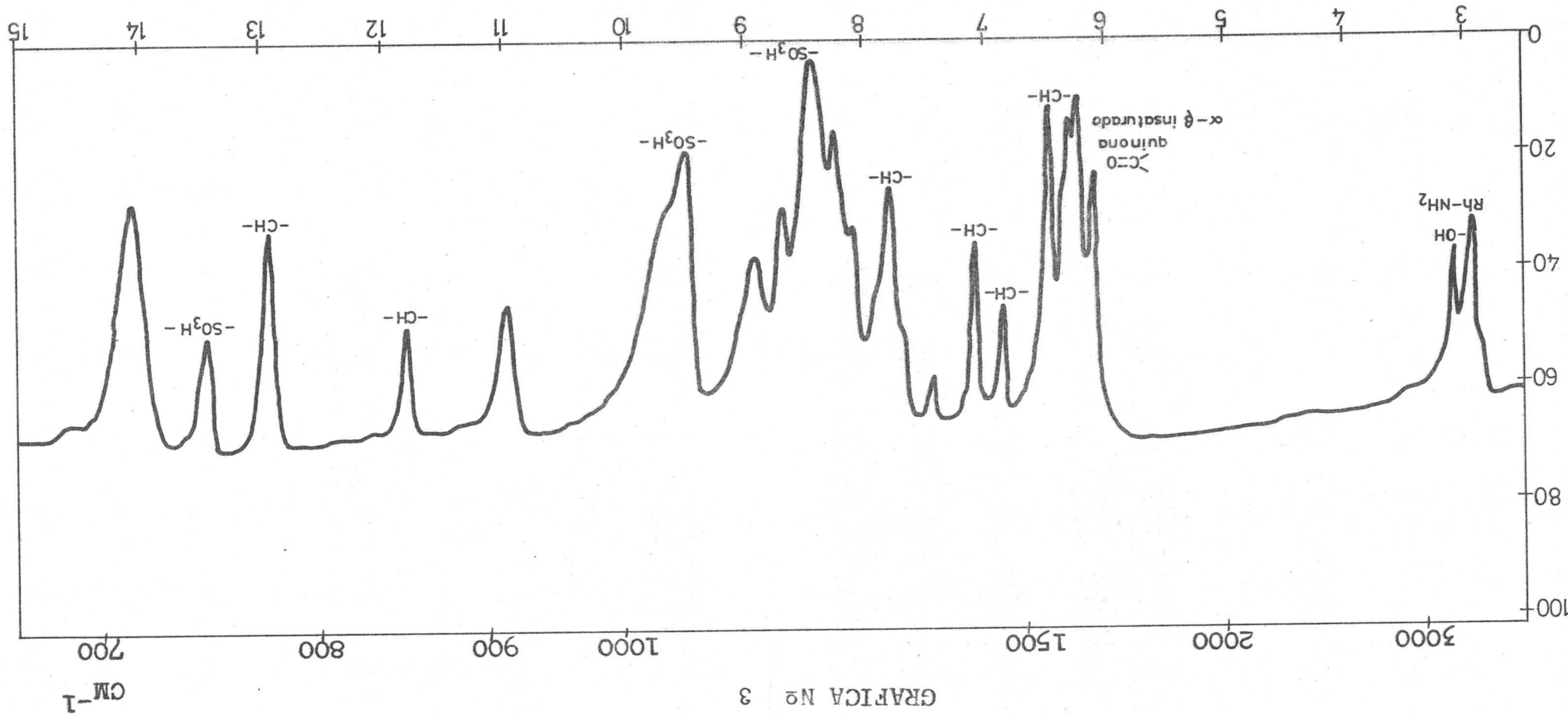
Dicho espectro se representa en la Gráfica N° 4, donde aparece un sistema AB con dos dobletes, uno centrado a $\tau = 2'12$ y otro a $\tau = 2'65$, ambos con $J = 8$ c/s. Los H sulfónicos y amínicos aparecen juntos a $\tau = 3'58$. Un sistema de tal naturaleza tendría existencia unicamente por la presencia de dos grupos sulfónicos sustituidos en posiciones 2 y 6.

3.- Análisis elemental.-

Los resultados obtenidos en el análisis elemental de C,H,N y S efectuado, son los siguientes:

| Experimental | | | | Teórico | | | |
|--------------|------|------|------|---------|-----|-----|------|
| C | H | N | S | C | H | N | S |
| 38'68 | 2'73 | 6'51 | 13'6 | 38'7 | 2'3 | 6'4 | 14'7 |

Aceptando los errores experimentales normales, cabe asignarle al compuesto obtenido la fórmula $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



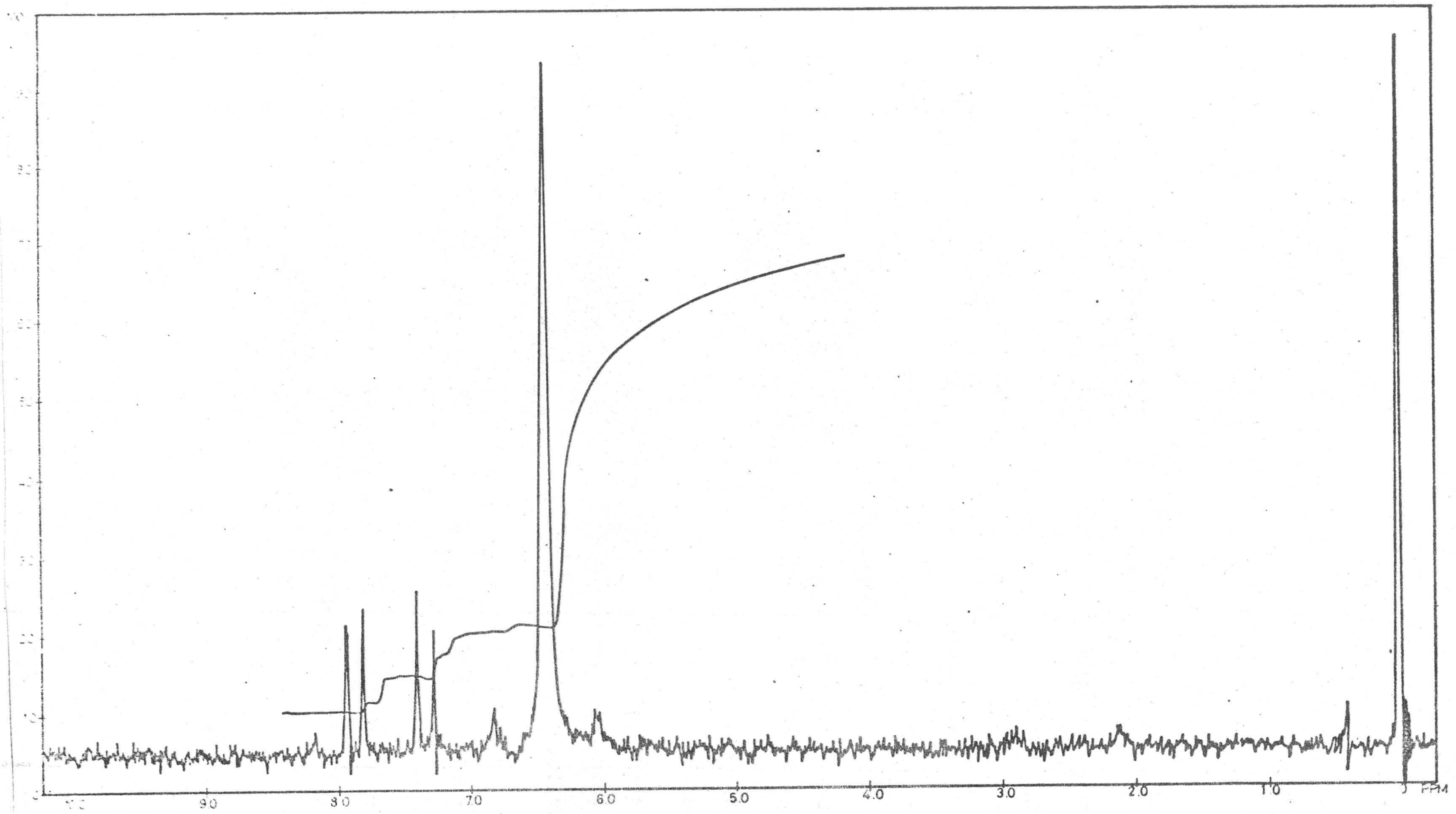
Transmittancia

longitud de onda

CM-1

GRAFICA N° 3

GRAFICA N° 4



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE pK DE LA SAL DISODICA DEL
ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONICO.-

Espectros de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona -
2,3 disulfónico en función del pH.-

Para realizarlos se preparó un matraz aforado de 250 ml conteniendo 7 ml de 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato disódico de concentración $2,26 \cdot 10^{-3}$ M y 25 ml de NO_3K 1 N, enrasando con agua desionizada.

Los espectros se realizaron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 325 nm y 750 nm. A partir de pH 4'8 hasta pH muy básico el espectro no sufre variación con el cambio de pH. Debido a esto, en la Gráfica N° 5, solamente se representan los espectros correspondientes a la forma ácida.

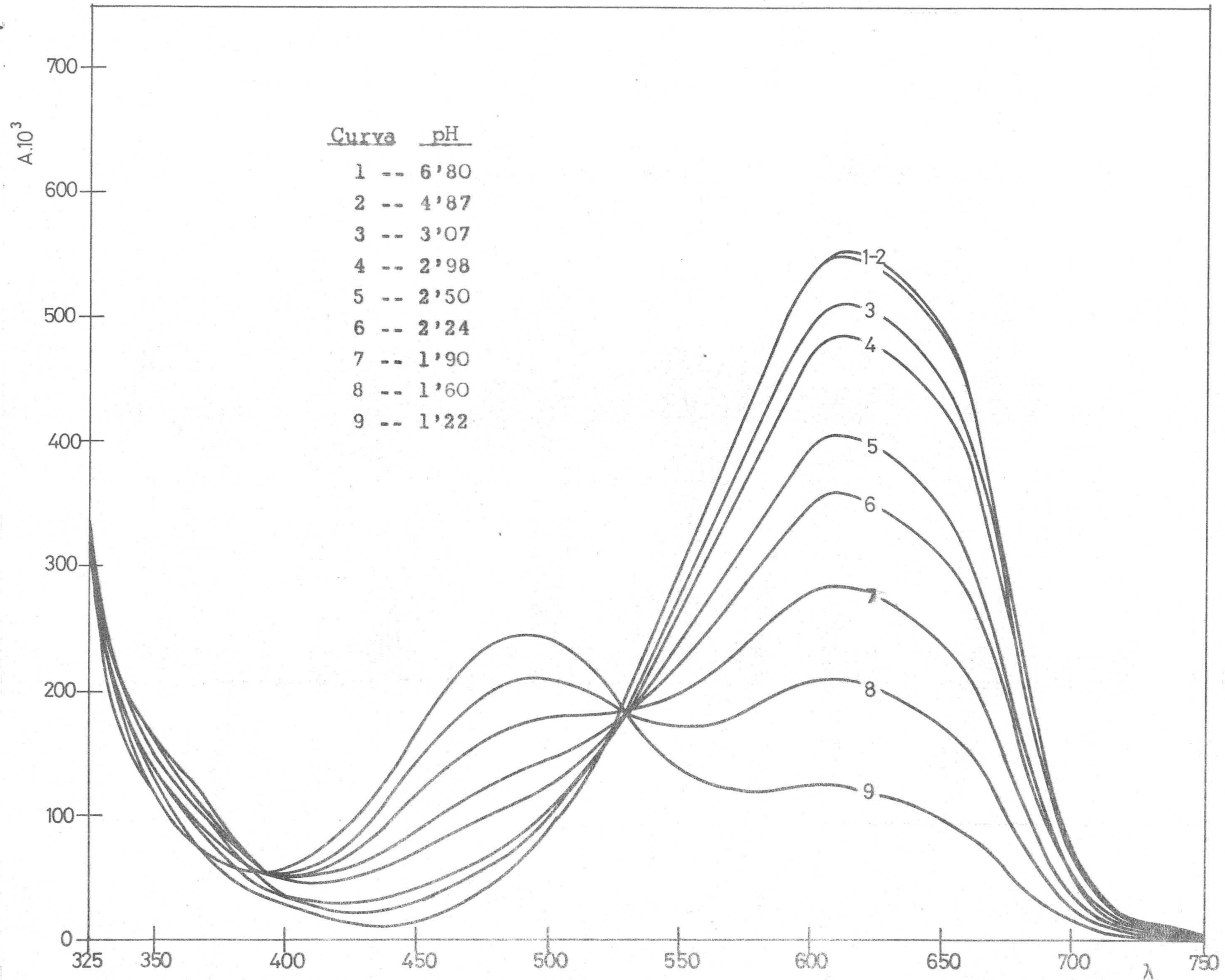
Determinación del pK.-

El pK se determinó por el método de Pease y Williams (76), a las longitudes de onda de 485 y 610 nm.

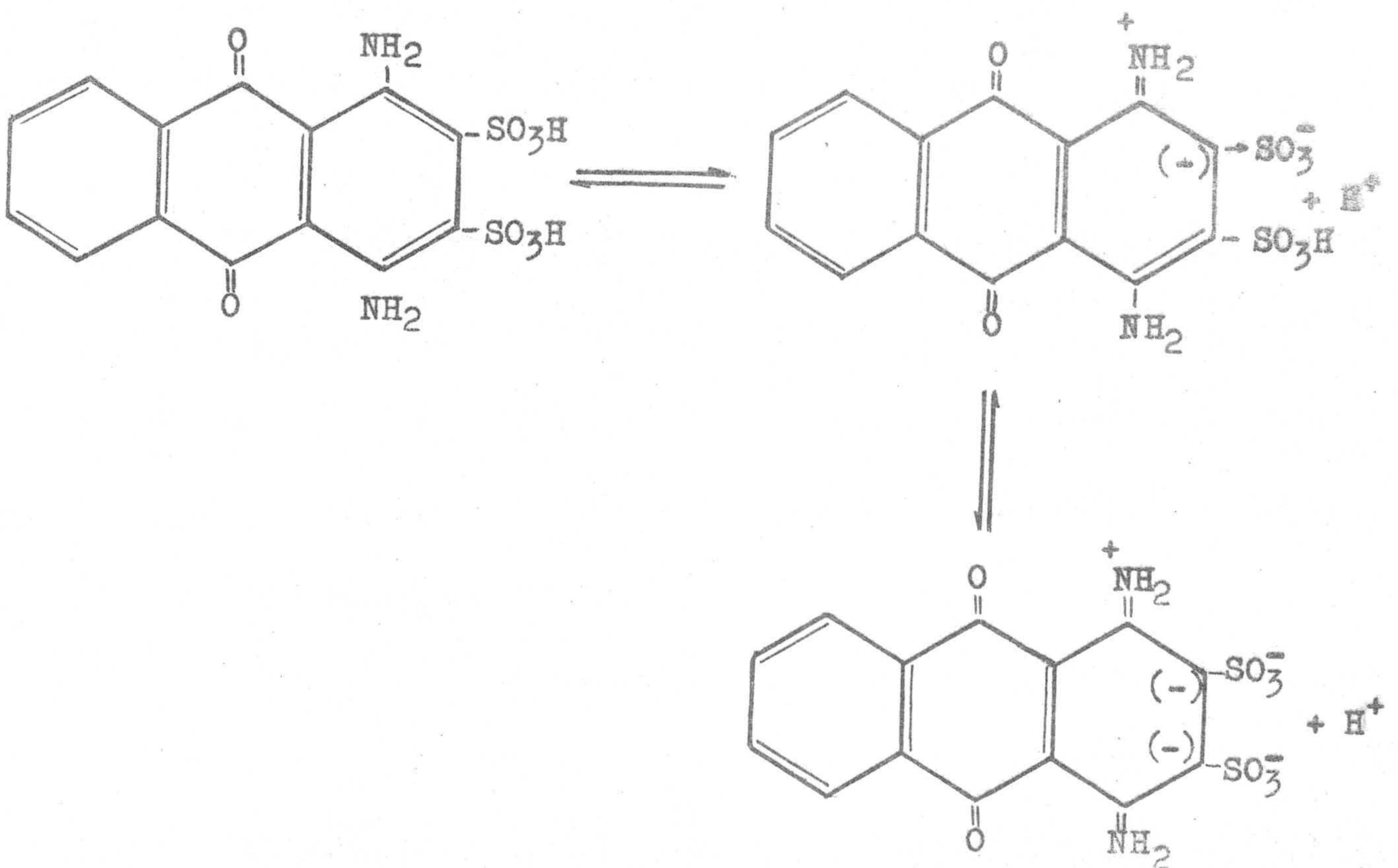
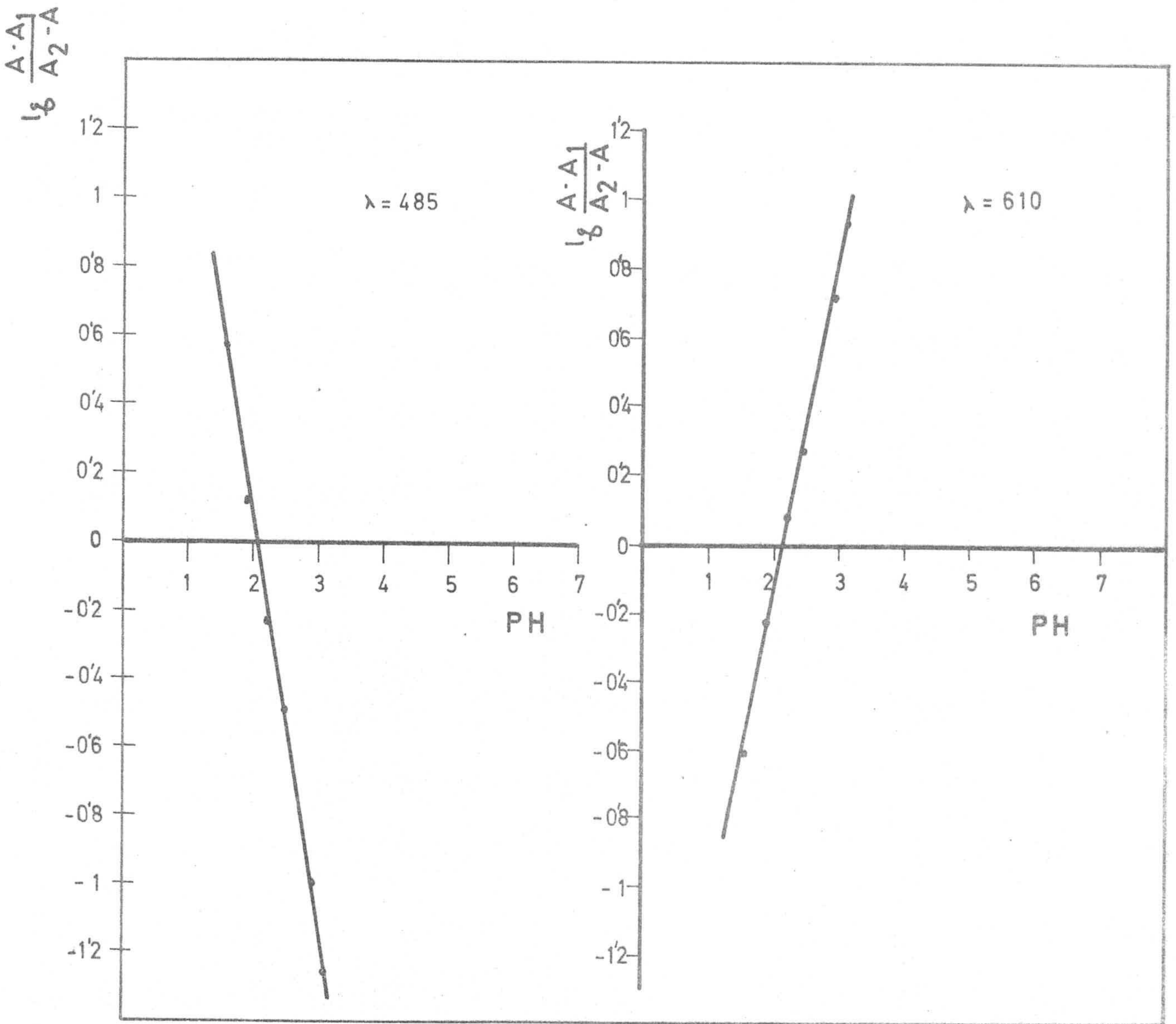
Mediante la Gráfica N° 6 se obtiene un valor del pK de 2'10.

El valor del pK encontrado, indica claramente que se debe a la desprotonización del ácido sulfónico; en nuestro caso, de los dos hidrógenos de los ácidos sulfónicos, que por ser la molécula simétrica (plano de simetría) serían los dos exactamente iguales, y por lo tanto saldrían juntos (77).

El cambio de color, indicado por la variación de los espectros en la zona visible y la aparición de un isobéstico que indica la presencia de dos formas en equilibrio es normal, ya que la desprotonización de los sulfónicos va acompañada de un cambio tautómero inducido por el fuerte efecto -I del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ que estabiliza además a la forma básica o salina. El estar el grupo sulfónico en posición orto con respecto al grupo amino, favorece el mecanismo +T de éste, con lo que los dos efectos -I y +T del grupo sulfónico y amino respectivamente, están en "fase" y no se oponen. Por tanto, es de esperar que la deslocalización de electrones en el sis



GRAFICA Nº 6



tema aromático sea mucho mayor, y los electrones necesiten una mayor energía para ser excitados.

En consecuencia, la desprotonización lleva consigo un aumento en la deslocalización del par electrónico del grupo $-NH_2$ que se traduce en un cambio de color en la zona visible.

REACCIONABILIDAD DE LOS REACTIVOS EN ESTUDIO FRENTE A LOS IONES
INORGANICOS.

Técnica seguida en los ensayos realizados.-

Se utilizaron tubos de 1'5 X 14 cm. Todos los ensayos se realizaron en el siguiente orden: tres gotas de solución acuosa del ión en estudio, la cantidad necesaria del reactivo correspondiente para que hubiera un ligero exceso de éste en el medio, dos gotas - o más si fuera necesario - de ClH , CH_3-COOH , NH_4OH o $NaOH$ 2 N y agua desionizada hasta un volumen final de 2 ml.

Los ensayos denominados en "medio neutro" se realizaron sobre la disolución del ión correspondiente, sin agregar ácido o base alguna. Cuando el ensayo resultó positivo, se realizó, de nuevo, utilizando solución más diluida del ión, pero en idénticas condiciones operatorias. Como límite de dilución se anotó el correspondiente a la disolución más diluida que producía reacción perceptible con el blanco, dándose este dato como definitivo si su valor no se alteraba al repetir el ensayo ocho veces.

En las siguientes tablas N^o 1, 2 y 3, se ordenan las características de las reacciones observadas y la sensibilidad de las mismas expresadas en concentración límite.

REACCIONABILIDAD DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDROANTRAQUINONA

Tabla No 1

| Datos de las reacciones observadas | | | |
|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Medio | Cación | Reacción | Sensibilidad (conc.límite) |
| Neutro | Cu ²⁺ | Decoloración reactivo | 1:2.10 ⁶ |
| | Au ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Color rosa violáceo | 1:2.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Color amarillo oscuro | 1:5.10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Decoloración reactivo | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:1'5.10 ⁶ |
| | Tl ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:10 ⁶ |
| Acético | Pd ²⁺ | Color amarillo oscuro | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:2.10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Color rosa violáceo | 1:2.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Color amarillo oscuro | 1:5.10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Color amarillo verdoso | 1:10 ⁵ |
| | V ⁵⁺ | Color amarillo rojizo | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Decoloración reactivo y pp.blanco | 1:3'3.10 ⁶ |
| Tl ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:10 ⁶ | |
| Clorhídri- co | Pd ²⁺ | Color amarillo oscuro | 1:2.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Decoloración reattivo | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:5.10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Color amarillo verdoso | 1:10 ⁵ |
| | V ⁵⁺ | Decoloración reactivo | 1:1'5.10 ⁶ |
| | Fe ³⁺ | Decoloración reactivo y pp. blanco | 1:2.10 ⁶ |
| Tl ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:2'5.10 ⁵ | |

Tabla N^o 1 (continuación)

| Datos de las reacciones observadas | | | |
|------------------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. Límite) |
| Amoniacal | Cu ²⁺ | Decoloración reactivo | 1:3'3.10 ⁶ |
| | Pd ²⁺ | Color amarillo oscuro | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:3'3.10 ⁵ |
| | Tl ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:10 ⁵ |
| Alcaline | Cu ²⁺ | Decoloración reactivo | 1:3'3.10 ⁶ |
| | Pd ²⁺ | Color amarillo oscuro | 1:5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Decoloración reactivo | 1:5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Color amarillo oscuro | 1:10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Decoloración reactivo | 1:5.10 ⁴ |
| | Tl ³⁺ | Color amarillo oscuro | 1:10 ⁵ |
| | Be ²⁺ | Color amarillo claro | 1:7'5.10 ⁵ |

REACCIONABILIDAD DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA -

- 2,3 DISULFONICO.-

Tabla N^o 2

| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
|--------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Neutro | Pb ²⁺ | Precipitado azul | 1:5.10 ⁴ |
| | Hg ₂ ²⁺ | Precipitado violeta | 1:7'5.10 ⁴ |
| | Cu ²⁺ | Color azul oscuro | 1:10 ⁴ |
| | Hg ²⁺ | Precipitado azul | 1:3.10 ⁵ |
| | Pd ²⁺ | Color verde | 1:2.10 ⁶ |
| | Sn ²⁺ | Precipitado blanco | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Color verde amarillento | 1:10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color azul claro | 1:5.10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Color azul oscuro | 1:3.10 ⁵ |
| | La ³⁺ | Precipitado azul | 1:7'5.10 ⁴ |
| | Th ⁴⁺ | Pp. azul y color violeta | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado azul | 1:10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado azul | 1:10 ⁵ |

Tabla N^o 2

| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Clorhídrico | Pb ²⁺ | Precipitado rosa | 1:3.10 ⁴ |
| | Hg ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2'5.10 ⁴ |
| | Pd ²⁺ | Color rosa oscuro | 1:10 ⁶ |
| | Sn ²⁺ | Precipitado blanco | 1:10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Color rosa claro | 1:7'5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja oscuro | 1:3'3.10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Color rosa oscuro | 1:4.10 ⁵ |
| | La ³⁺ | Precipitado azul | 1:2.10 ⁴ |
| | Th ⁴⁺ | Pp. rosa y col. rosa violáceo | 1:10 ⁵ |
| | Ti ⁴⁺ | Precipitado blanco | 1:4.10 ⁴ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado rosa | 1:10 ⁵ |
| Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:5.10 ⁴ | |
| Amoniacal | Pd ²⁺ | Color verde | 1:2.10 ⁶ |
| | Au ³⁺ | Color azul claro | 1:5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Color azul claro | 1:3'3.10 ⁵ |
| Alcalino | Pd ²⁺ | Color verde | 1:4.10 ⁶ |
| | Au ³⁺ | Color azul verdoso | 1:10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color azul claro | 1:5.10 ⁵ |
| Acético | Pb ²⁺ | Precipitado azul | 1:7'5.10 ⁴ |
| | Hg ₂ ²⁺ | Precipitado violeta | 1:5.10 ⁴ |
| | Cu ²⁺ | Color azul oscuro | 1:10 ⁴ |
| | Hg ²⁺ | Precipitado azul | 1:5.10 ⁴ |
| | Pd ²⁺ | Color verde | 1:2.10 ⁶ |
| | Sn ²⁺ | Precipitado blanco | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Color verde amarillento | 1:10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color azul claro | 1:5.10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Color pardo grisáceo | 1:4.10 ⁵ |
| | La ³⁺ | Precipitado azul | 1:5.10 ⁴ |
| | Th ⁴⁺ | Pp. azul y color violeta | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Ti ⁴⁺ | Precipitado blanco | 1:5.10 ⁴ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado azul | 1:10 ⁵ |
| Ba ²⁺ | Precipitado azul | 1:10 ⁵ | |

REACCIONABILIDAD DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,5 DIAMINOANTRA-
QUINONA - 2,6 DISULFONICO.

Tabla No 3

| Datos de las reacciones observadas | | | |
|------------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
| Neutro | Hg ²⁺ | Precipitado rojizo | 1:5.10 ⁴ |
| | Pd ²⁺ | Color violeta | 1:5.10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja rojizo | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Ce ⁴⁺ | Color rojizo | 1:5.10 ⁵ |
| | Th ⁴⁺ | Precipitado rojo | 1:5.10 ⁴ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado rojo | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2.10 ⁶ |
| Acético | Hg ²⁺ | Precipitado rojizo | 1:5.10 ⁴ |
| | Pd ²⁺ | Color violeta | 1:5.10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja rojizo | 1:10 ⁵ |
| | Ce ⁴⁺ | Color rojizo | 1:5.10 ⁵ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado rojo | 1:10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2.10 ⁶ |
| Clorhídrico | Pd ²⁺ | Color violeta | 1:3.10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja rojizo | 1:10 ⁵ |
| | Ce ⁴⁺ | Color rojizo | 1:5.10 ⁵ |
| | Zr ⁴⁺ | Precipitado rojo | 1:10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2.10 ⁶ |
| Alcalino | Pd ²⁺ | Color violeta | 1:10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja rojizo | 1:10 ⁵ |
| | Ce ⁴⁺ | Color naranja oscuro | 1:7'5.10 ⁵ |
| | La ³⁺ | Laca roja | 1:4.10 ⁴ |
| | Co ²⁺ | Laca roja | 1:4.10 ⁴ |
| | Ni ²⁺ | Laca roja | 1:1'5.10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2.10 ⁶ |
| | Mg ²⁺ | Laca roja | 1:5.10 ⁴ |

Tabla N^o 3 (continuación)

| Datos de las reacciones observadas | | | |
|------------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
| Amoniacal | Pd ²⁺ | Color violeta | 1:5.10 ⁶ |
| | Ru ³⁺ | Color naranja rojizo | 1:10 ⁵ |
| | Ce ⁴⁺ | Color rojo | 1:7,5.10 ⁵ |
| | La ³⁺ | Color rojo intenso | 1:2.10 ⁴ |
| | Y ³⁺ | Laca roja | 1:2.10 ⁴ |
| | Co ²⁺ | Laca roja | 1:3.10 ⁴ |
| | Ni ²⁺ | Laca roja | 1:2.10 ⁴ |
| | Ba ²⁺ | Precipitado rosa | 1:2.10 ⁶ |
| | Mg ²⁺ | Laca roja | 1:2.10 ⁴ |

REACCIONABILIDAD FLUORESCENTE DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDROANTRAQUINONA.

La 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona en solución acuosa, presenta fluorescencia amarilla, al someterla a la luz ultravioleta, en medio neutro y en medio acético; sin embargo, presenta fluorescencia amarillo-verdosa cuando el medio es clorhídrico, amarillo-naranja en medio amoniacal y fluorescencia naranja-rojiza, poco intensa, en medio alcalino. Pasada media hora, cuando el medio es neutro, acético o amoniacal, dicha fluorescencia se mantiene, mientras que si el medio es clorhídrico, la fluorescencia pasa a blanca, ligeramente verdosa, y en medio alcalino desaparece.

Los cationes con los que se ha observado reacción fluorescente, son los mismos que los que dan reacción coloreada.

En la siguiente Tabla N^o 4, se dan las características de las reacciones observadas y la sensibilidad de las mismas expresadas en concentración límite.

Tabla N° 4.

REACCIONES FLUORESCENTES DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDROANTRAQUINONA

Datos de las reacciones observadas

| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc.límite) |
|------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Neutro | Cu ²⁺ | Pérdida de fluorescencia | 1:5.10 ⁶ |
| | Au ³⁺ | Pérdida de fluorescencia | 1:10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Fluorescencia blanca | 1:2.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:7'5.10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Atenuación de fluorescencia | 1:10 ⁵ |
| | Fe ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:2.10 ⁶ |
| | Tl ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:1'5.10 ⁶ |
| Acético | Pd ²⁺ | Pérdida de fluorescencia | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Pérdida de fluorescencia | 1:3'3.10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Fluorescencia blanca | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:10 ⁶ |
| | Os ⁸⁺ | Fluorescencia verde | 1:10 ⁵ |
| | V ⁵⁺ | Fluorescencia verde | 1:2.10 ⁶ |
| | Fe ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:5.10 ⁶ |
| | Tl ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:10 ⁶ |
| Clorhídrico | Pd ²⁺ | Atenuación de fluorescencia | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Au ³⁺ | Pérdida de fluorescencia | 1:1'5.10 ⁶ |
| | Pt ⁴⁺ | Fluorescencia blanca | 1:2'5.10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:7'5.10 ⁵ |
| | Os ⁸⁺ | Fluorescencia verde | 1:2.10 ⁵ |
| | V ⁵⁺ | Fluorescencia verde | 1:3'3.10 ⁶ |
| | Fe ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:3'3.10 ⁶ |
| Tl ³⁺ | Fluorescencia verde | 1:5.10 ⁵ | |

Tabla Nº 4 (continuación)

| Datos de las reacciones observadas | | | |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Medio | Catión | Reacción | Sensibilidad (conc. límite) |
| Amoniacal | Cu^{2+} | Pérdida de fluorescencia | $1:3'3 \cdot 10^6$ |
| | Pd^{2+} | Atenuación de fluorescencia | $1:2'5 \cdot 10^5$ |
| | Au^{3+} | Pérdida de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^5$ |
| | Tl^{3+} | Fluorescencia roja | $1:10^5$ |
| | Ru^{3+} | Atenuación de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^5$ |
| | Os^{8+} | Atenuación de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^4$ |
| Alcalino | Cu^{2+} | Pérdida de fluorescencia | $1:3'3 \cdot 10^6$ |
| | Pd^{2+} | Pérdida de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^5$ |
| | Au^{3+} | Pérdida de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^5$ |
| | Ru^{3+} | Pérdida de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^5$ |
| | Os^{8+} | Atenuación de fluorescencia | $1:5 \cdot 10^4$ |
| | Tl^{3+} | Pérdida de fluorescencia | $1:10^5$ |
| | Be^{2+} | Fluorescencia amarilla intensa | $1:10^6$ |

REACCIONABILIDAD FLUORESCENTE DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONICO.-

La sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico en solución acuosa, no presenta fluorescencia alguna cuando se somete a la luz ultravioleta, en ninguno de los medios estudiados.

Igualmente, al realizar la reaccionabilidad fluorescente de este compuesto con los 50 iones ensayados, no se observa ninguna reacción fluorescente.

REACCIONABILIDAD FLUORESCENTE DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DISULFONICO.-

La sal disódica del ácido 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfónico presenta fluorescencia roja, no muy intensa, en cual-

quiera de los cinco medios ensayados, cuando se somete a la luz ultravioleta.

Realizada la reaccionabilidad fluorescente de la misma frente a los iones en estudio, se ha observado que con alguno de ellos existe una atenuación de la fluorescencia. En ningun caso aparece fluorescencia de otro color.

En la siguiente Tabla N^o 5 se resumen los iones con los que se observa dicha atenuación de fluorescencia, así como su sensibilidad expresada en concentración límite.

Tabla N^o 5

| Medio | Catión | Sensibilidad (conc.limite) | Medio | Catión | Sensibilidad (cónclimite) |
|-------------|------------------|-------------------------------|------------|------------------|------------------------------|
| Neutro | Pd ²⁺ | 1:4·10 ⁵ | Amoniacaal | Pd ²⁺ | 1:4·10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | 1:2·10 ⁴ | | Ru ³⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| | Ce ⁴⁺ | 1:10 ⁴ | | Ce ⁴⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| | Th ⁴⁺ | 1:2·10 ⁴ | | Co ²⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| | Ba ²⁺ | 1:5·10 ⁵ | | Ni ²⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| Acetico | Pd ²⁺ | 1:4·10 ⁵ | Alcalino | Ba ²⁺ | 1:5·10 ⁵ |
| | Ru ³⁺ | 1:2·10 ⁴ | | Mg ²⁺ | 1:10 ⁴ |
| | Ce ⁴⁺ | 1:10 ⁴ | | Pd ²⁺ | 1:2·10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | 1:5·10 ⁵ | | Ru ³⁺ | 1:4·10 ⁴ |
| | | | | Ce ⁴⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| Clorhídrico | Pd ²⁺ | 1:2·10 ⁵ | | Co ²⁺ | 1:2·10 ⁴ |
| | Ru ³⁺ | 1:2·10 ⁴ | | Ni ²⁺ | 1:4·10 ⁴ |
| | Ce ⁴⁺ | 1:10 ⁴ | | Ba ²⁺ | 1:2·10 ⁵ |
| | Ba ²⁺ | 1:5·10 ⁵ | | Mg ²⁺ | 1:10 ⁴ |

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd (II) MEDIANTE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA-2,3 DISULFONICO.

El estudio de la raccionabilidad del compuesto 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico, que se resume en la Tabla N° 2 (pag. 24), nos permitió conocer que el catión Pd (II) reacciona en diversos medios originando un complejo de color verde. Como quiera que la sensibilidad del ensayo es notable - su concentración límite varía con el medio operatorio, pero es de ordinario superior a $1 : 2 \cdot 10^6$ - creimos de utilidad aplicar tal reacción a la determinación cuantitativa espectrofotométrica del catión Pd (II). A continuación se resumen las experiencias realizadas a este fin.

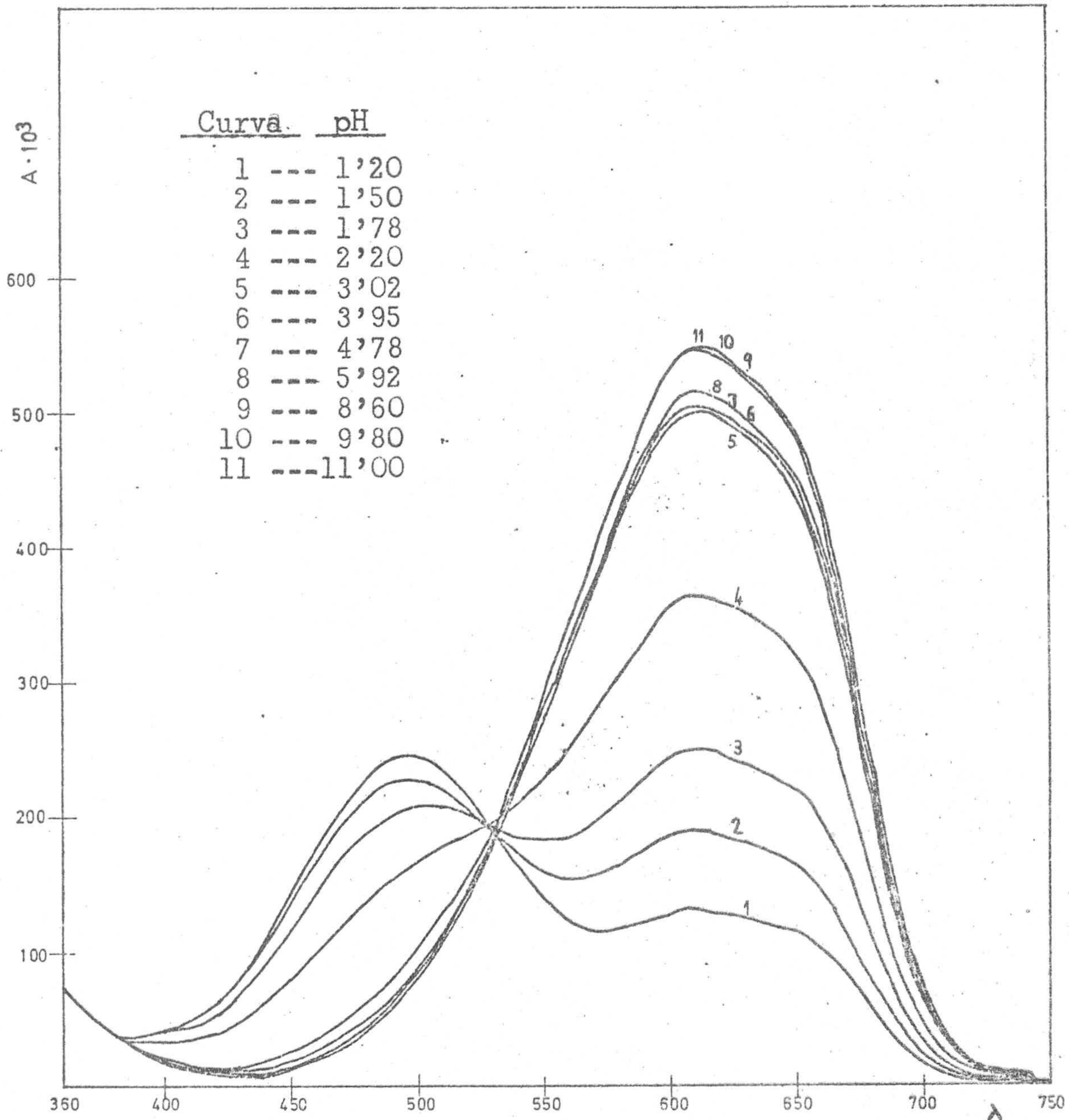
Espectros del reactivo y del complejo en función del pH.-

Puesto que las absorbancias tanto del reactivo como del complejo varían con el pH, hubimos de establecer el efecto de éste sobre los espectros respectivos.

Para conocer la influencia sobre el espectro, del reactivo, se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, 7 ml de disolución acuosa de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, de concentración $2,26 \cdot 10^{-3}$ M, enrasando con agua desionizada. A esta disolución se le fué variando el pH mediante pequeñas adiciones de disoluciones de ClH y NaOH, estableciendo después para cada variación de pH, el espectro correspondiente. En la gráfica N° 7 se representan los espectros obtenidos.

Para establecer el efecto sobre el complejo, se introdujeron, en otro matraz aforado de 250 ml, 7 ml de disolución acuosa de reactivo $2,26 \cdot 10^{-3}$ M y la concentración de Pd (II) necesaria para que la relación molar reactivo - catión fuese 1:1. Se enrasó con agua desionizada y se realizaron los espectros correspondientes variando el pH por pequeñas adiciones de ClH y NaOH. En la Gráfica N° 8 se representan los espectros en función del pH.

GRAFICA N° 7

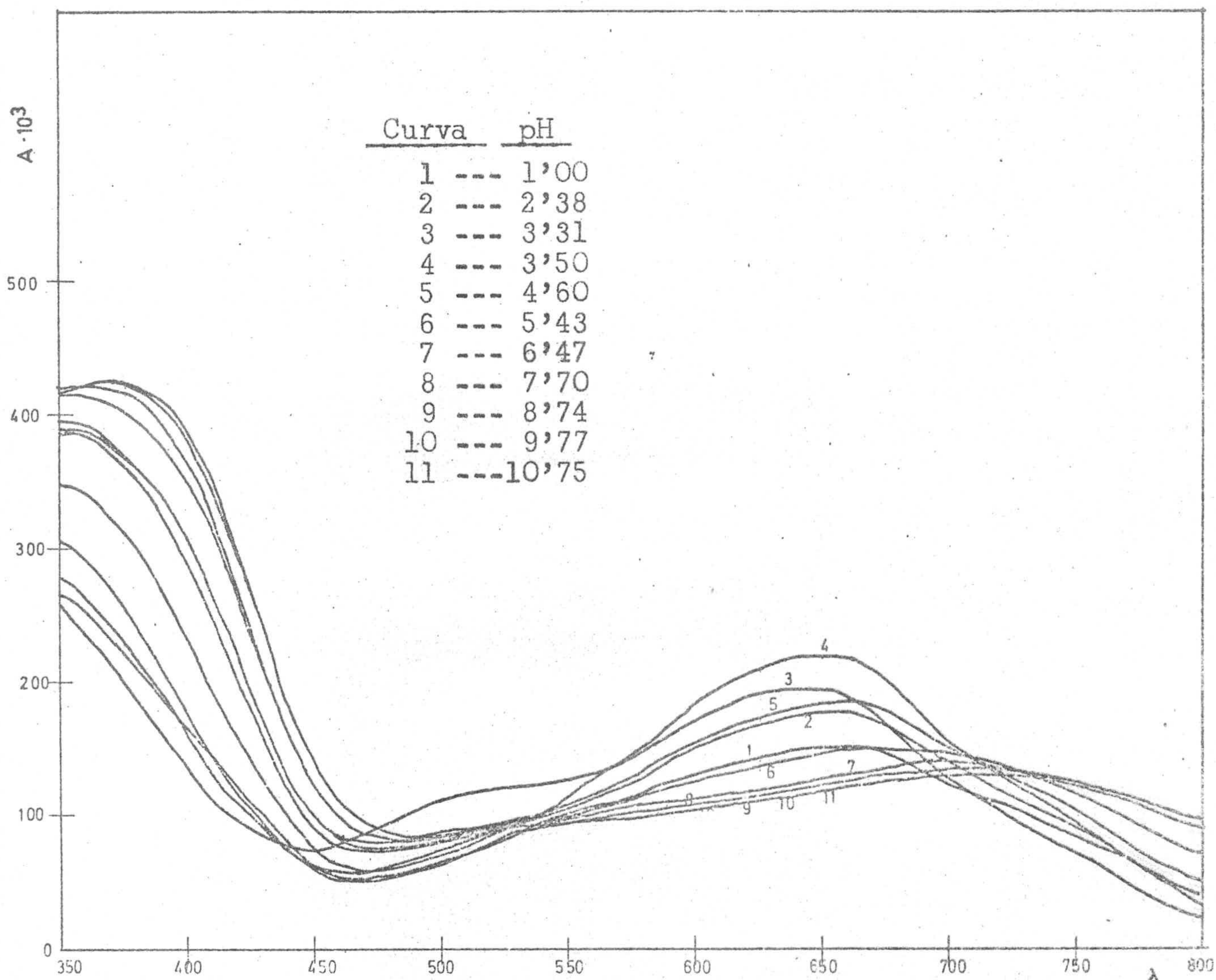


Los espectros se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 350 nm y 750 nm. Comparando las dos Gráficas se observa para todos los valores del pH ensayados que:

1º/ El complejo presenta un máximo de absorción a 375 nm que coincide con la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

2º/ Hay dos zonas de longitudes de onda en las que el complejo absorbe más que el reactivo; la primera para el intervalo de λ comprendida entre 350 nm y 450 nm, y la segunda, para el intervalo entre 700 nm y 750 nm, al menos.

3º/ Se observa que para valores de pH comprendidos entre 6

GRAFICA . N^o 8

y 9, el espectro del complejo es prácticamente independiente del pH, siendo en este intervalo donde la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo es mayor, por lo que convendrá operar en esta zona de pH.

4º/ Aunque la máxima diferencia de absorbancia, entre complejo y reactivo, se da a la longitud de onda de 375 nm, se puede trabajar a 400 nm. La sensibilidad del método es análoga y este puede llevarse a cabo con espectrofotómetro "para la región visible."

5º/ En los espectros del reactivo, aparece un punto isobésico a 530 nm. Este dato se estudia - en forma más completa - al establecer valores de pK (pag. 19).

Influencia de la concentración de reactivo, cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer y estabilidad del complejo.-

Se estudió operando con cinco series de cinco matraces aforados de 25 ml cada uno conteniendo, la primera serie, 2 ml de la solución de reactivo y 2, 4, 6, 8 y 10 ppm de la de Pd (II) sucesivamente y estas mismas cantidades de Pd (II) y 3, 4, 5 y 6 ml de la solución de reactivo en las cuatro series restantes. Se agregaron 15 ml de tampón de pH 8 y se enrasaron con agua desionizada.

Para cada serie se preparó un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón y se midieron a 400 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla N^o 6.

Tabla N^o 6

| ml Reactivo $2,26 \cdot 10^{-3}$ M | Tiempo horas | 2 ppm | 4 ppm | 6 ppm | 8 ppm | 10 ppm |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 2 | 1/4 | 210 | 430 | 650 | 820 | 920 |
| | 1 | 212 | 440 | 660 | 840 | 1030 |
| 3 | 1/4 | 220 | 440 | 675 | 900 | 1120 |
| | 1 | 225 | 445 | 680 | 900 | 1120 |
| 4 | 1/4 | 210 | 445 | 660 | 920 | 1125 |
| | 1 | 210 | 440 | 655 | 910 | 1120 |
| 5 | 1/4 | 210 | 440 | 675 | 910 | 1125 |
| | 1 | 210 | 442 | 675 | 910 | 1125 |
| 6 | 1/4 | 200 | 420 | 670 | 880 | 1120 |
| | 1 | 200 | 425 | 665 | 880 | 1125 |

De esta Tabla se deduce:

1^o/ Hay un buen cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer en el intervalo de concentraciones de Pd (II) considerado.

2^o/ La estabilidad, excepto en el caso en que se utilicen

2 ml de reactivo, es excelente, al menos durante una hora.

3º/ La Ley de Lambert - Beer no se ve afectada apreciablemente por la concentración del reactivo. Al no necesitar un exceso de reactivo, utilizaremos 3 ml de concentración $2,26 \cdot 10^{-3}$ M para las experiencias siguientes.

4º/ El coeficiente de extinción molar hallado fué $\epsilon = 11.900$.

Influencia del orden de adición de los reactivos.-

Para estudiarla, se operó, en matraces de 25 ml, con 6 ppm de Pd (II), agregando 3 ml de reactivo de concentración $2,26 \cdot 10^{-3}$ M y 15 ml de tampón de pH 8, enrasando con agua desionizada hasta 25 ml.

Se midió a la longitud de onda de 400 nm frente a un blanco conteniendo la misma concentración de reactivo en iguales condiciones. Los resultados obtenidos, cambiando el orden de adición de los reactivos, se resumen en la Tabla Nº 7 .

Tabla Nº 7

| Orden de adición | A · 10 ³ |
|-------------------------------|---------------------|
| Reactivo----Pd(II)----tampón | 670 |
| Reactivo----tampón----Pd(II) | 170 |
| Pd(II)-----Reactivo--tampón | 670 |
| Pd(II)-----tampón----Reactivo | 125 |
| tampón-----Pd(II)----Reactivo | 145 |
| tampón-----Reactivo---Pd(II) | 175 |

Según esta Tabla, se observa que el tampón influye de tal forma en la formación del complejo, que si se agrega antes que el reactivo o que el Pd (II) o que los dos, no se logra la formación del complejo.

A la vista de los resultados obtenidos, proponemos el siguiente método operatorio:

Método operatorio.-

En un matraz aforado de 250 ml se introduce: el volumen

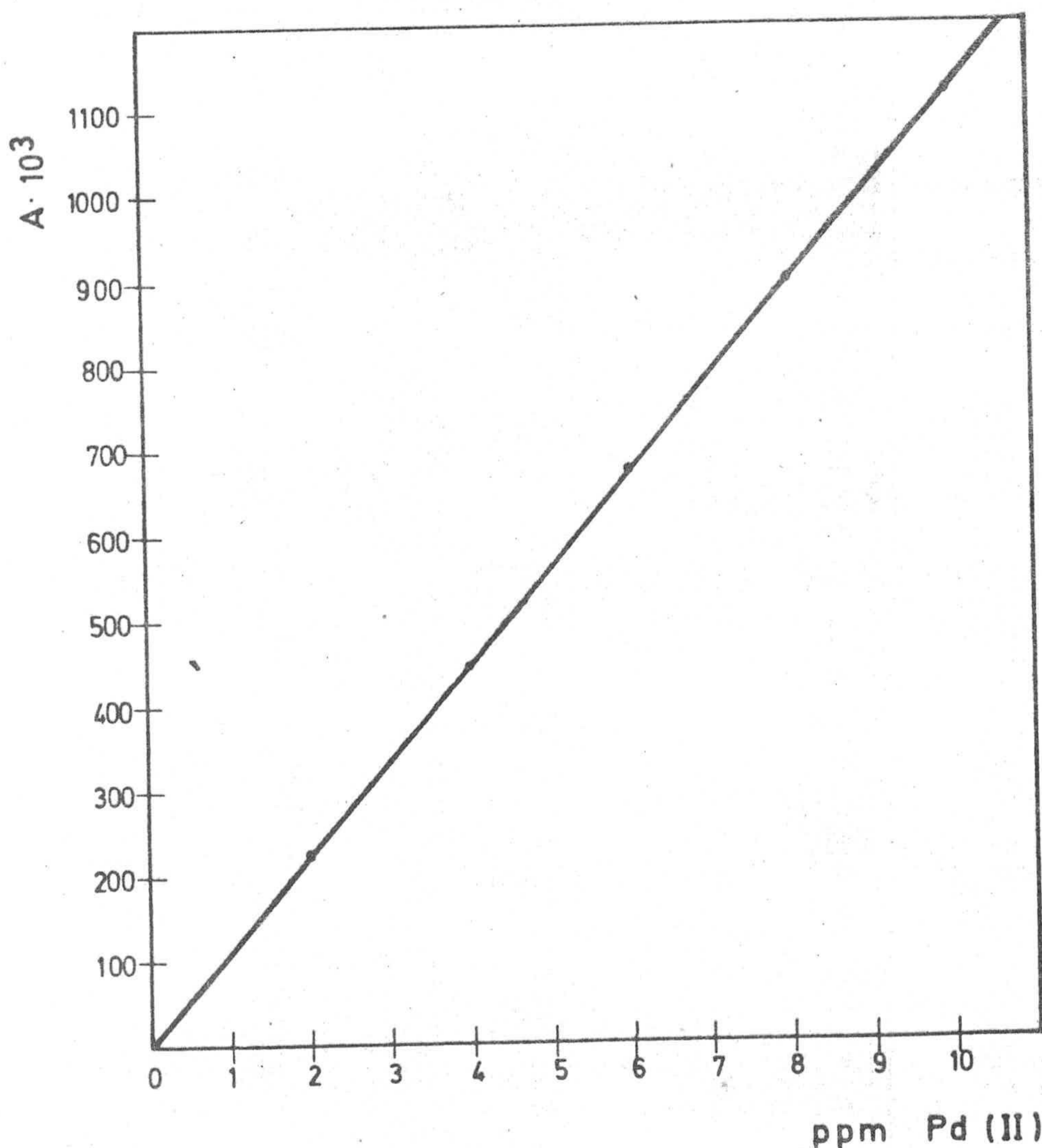
de disolución necesaria de Pd (II) para que su concentración en el volumen final de 25 ml esté comprendida entre 2 y 10 ppm, 3 ml de reactivo de concentración $2,26 \cdot 10^{-3}$ M y 15 ml de tampón de pH 8, enrasando con agua desionizada. Una vez preparada la disolución, se mide su absorbancia a la longitud de onda de 400 nm frente a una disolución de referencia que contiene idénticas concentraciones de reactivo y tampón.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Pd (II) conteniendo 2, 4, 6, 8 y 10 ppm tratadas de igual forma que en la disolución problema.

Las absorbancias ($A \cdot 10^3$) observadas en estas condiciones fueron: 220, 445, 680, 905 y 1120.

En la siguiente Gráfica Nº 9, se representan los valores de absorbancias correspondientes a las concentraciones citadas.

GRAFICA Nº 9



Error del método.-

Se estudió realizando otra experiencia en la que en matraces de 25 ml, se introdujeron concentraciones de Pd (II) comprendidas entre 2 y 11 ppm e idénticas concentraciones de reactivo y tampón que en el método operatorio.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 400 nm.

En la Tabla N^o 8 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla N^o 8

| Pd(II) puesto ppm | A·10 ³ | Pd(II) hallado ppm | Diferencia | % error |
|-------------------|-------------------|--------------------|------------|---------|
| 2 | 218 | 1'98 | 0'02 | 1'00 |
| 3 | 330 | 2'95 | 0'05 | 1'66 |
| 4 | 440 | 3'93 | 0'07 | 1'75 |
| 5 | 558 | 4'98 | 0'02 | 0'40 |
| 6 | 680 | 6'05 | 0'05 | 0'83 |
| 7 | 790 | 7'05 | 0'05 | 0'70 |
| 8 | 905 | 8'05 | 0'05 | 0'62 |
| 9 | 1005 | 8'95 | 0'05 | 0'55 |
| 10 | 1120 | 9'98 | 0'02 | 0'20 |
| 11 | 1195 | 10'60 | 0'40 | 3'60 |

Como puede observarse el error cometido es menor del 1 % para concentraciones de Pd (II) comprendidas entre 5 y 10 ppm.

Reproducibilidad.-

Se determinó operando con 10 disoluciones conteniendo todas ellas 4 ppm de Pd(II). Las condiciones operatorias fueron idénticas a las que se indican para establecer la recta patrón. Las cantidades determinadas con las muestras fueron: 4'00, 3'98, 3'98, 4'01, 3'92, 4'00, 4'00, 4'01, 3'92 y 3'98 ppm respectivamente, con una media de 3'98. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{\quad} =$

= $\pm 0'03$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'01$. Teniendo en cuenta que la Tabla de Fischer dá para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidades de estar comprendida entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{t}$, es decir, entre $3'98 \pm 0'03 \cdot 2'262$, o sea, entre $4'05$ y $3'91$. El valor medio tiene igualmente el 95% de probabilidades de hallarse comprendido entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{m} t$, es decir, entre $3'98 \pm 0'01 \cdot 3'96$.

El error relativo sobre la media es del 0'30%.

Interferencias.-

En matraces aforados de 25 ml se introdujeron 6 ppm de Pd (II), cantidades variables de diferentes cationes - como máximo se utilizaron 100 ppm del posible ión interferente - 3 ml de disolución de 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico de concentración $2'26 \cdot 10^{-3}$ M y 15 ml de tampón de pH 8, enrasando con agua desionizada.

Las absorbancias de cada disolución se midieron a la longitud de onda de 400 nm frente a una disolución de referencia conteniendo idénticas concentraciones de reactivo y tampón.

Se consideró que no existía interferencia cuando la medida realizada no se diferenciaba en más de ± 10 unidades de absorbancia de la medida de absorbancia del complejo sin ión interferente. Dicha absorbancia correspondía a $A \cdot 10^3 = 675$.

De los 40 cationes ensayados, no interfieren:

1º/ 100 ppm de Ga (III), UO_2 (II), Ca(II), Mg(II), Li(I), Na(I), K(I).

2º/ 20 ppm de Cd(II), As(V), Se(IV), Th(IV), Co(II), Ni(II) y Zn(II).

3º/ 2 ppm de Pb(II), Hg(I), Bi(III), Sb(II), Ru(III), V(V), Mo(VI), Be(II), In(II), Y(III), Zr(IV) y Sr(II).

Interfieren 2 ppm de Ag(I), Hg(II), Cu(II), As(III), Sn(II), Au(III), Pt(IV), Al(III), Fe(III), Cr(III), Ce(IV), La(III), Ti(IV), Mn(II) y Ba(II).

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Pd(II)-1,4 DIAMINOANTRAQUINONA-2,3 DISULFONATO.-

Se determinó por los métodos de Job o de las variaciones continuas (modificación de Vosburg y Cooper) (78) y (79) y Yoe y Jones (o de la razón molar) (80). En cada experiencia se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para determinación de Pd(II).

Método de Job (modificación de Vosburg y Cooper).-

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 400 nm y 600 nm, siendo la concentración total y constante de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico y Pd (II) igual a $4 \cdot 10^{-4}$ M.

En la Gráfica N° 10 se representan las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo en función del cociente $m = \frac{x}{x + y}$ donde x representa los ml de reactivo e y los de Pd(II).

Metodo de Yoe y Jones (o de la razón molar).-

Se han realizado dos experiencias, una con exceso de reactivo y otra con exceso de Pd (II).

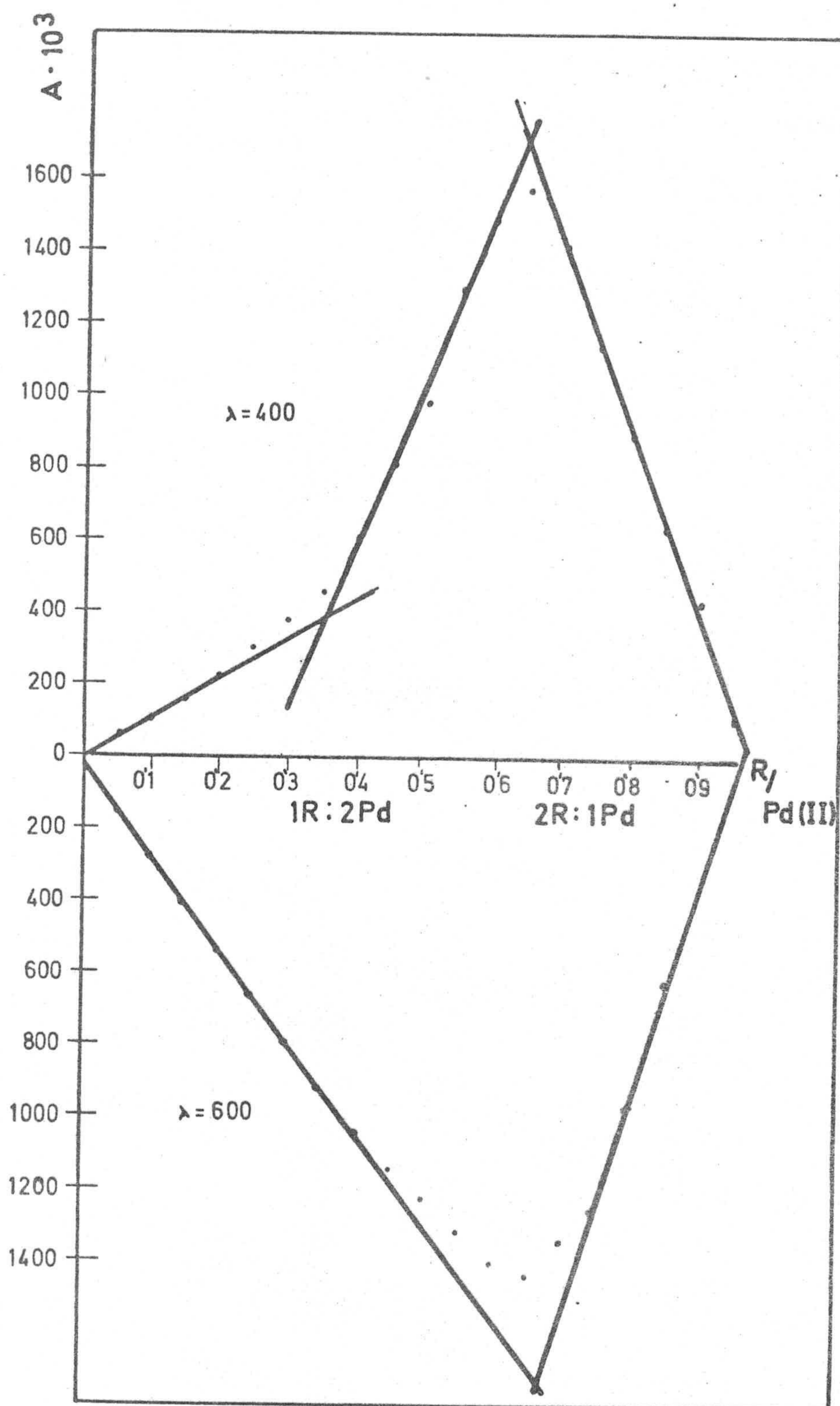
1º/ Concentración de reactivo constante:

Se preparó una serie de matraces aforados de 25 ml conteniendo 3 ml de reactivo 10^{-3} M, cantidades de Pd (II) comprendidas entre 0,3 y 9 ml de concentración 10^{-3} M, y 10 ml de tampón de pH 8, enrasando con agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 400 nm y 600 nm, midiendo frente a un blanco con igual composición, excepto Pd (II).

En la Gráfica N° 11 se representa los datos obtenidos a la longitud de onda de 400 nm.

GRAFICA N° 10

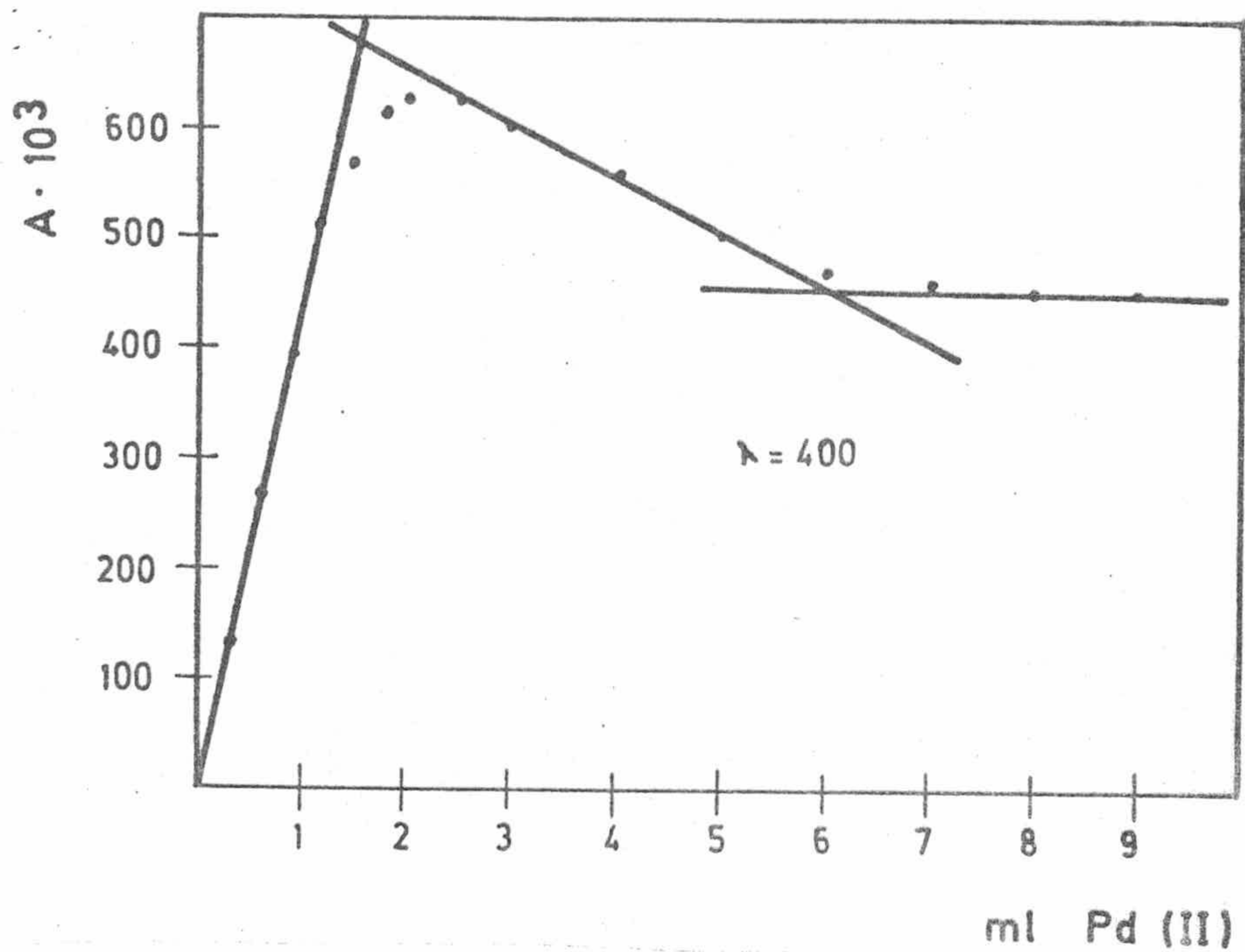
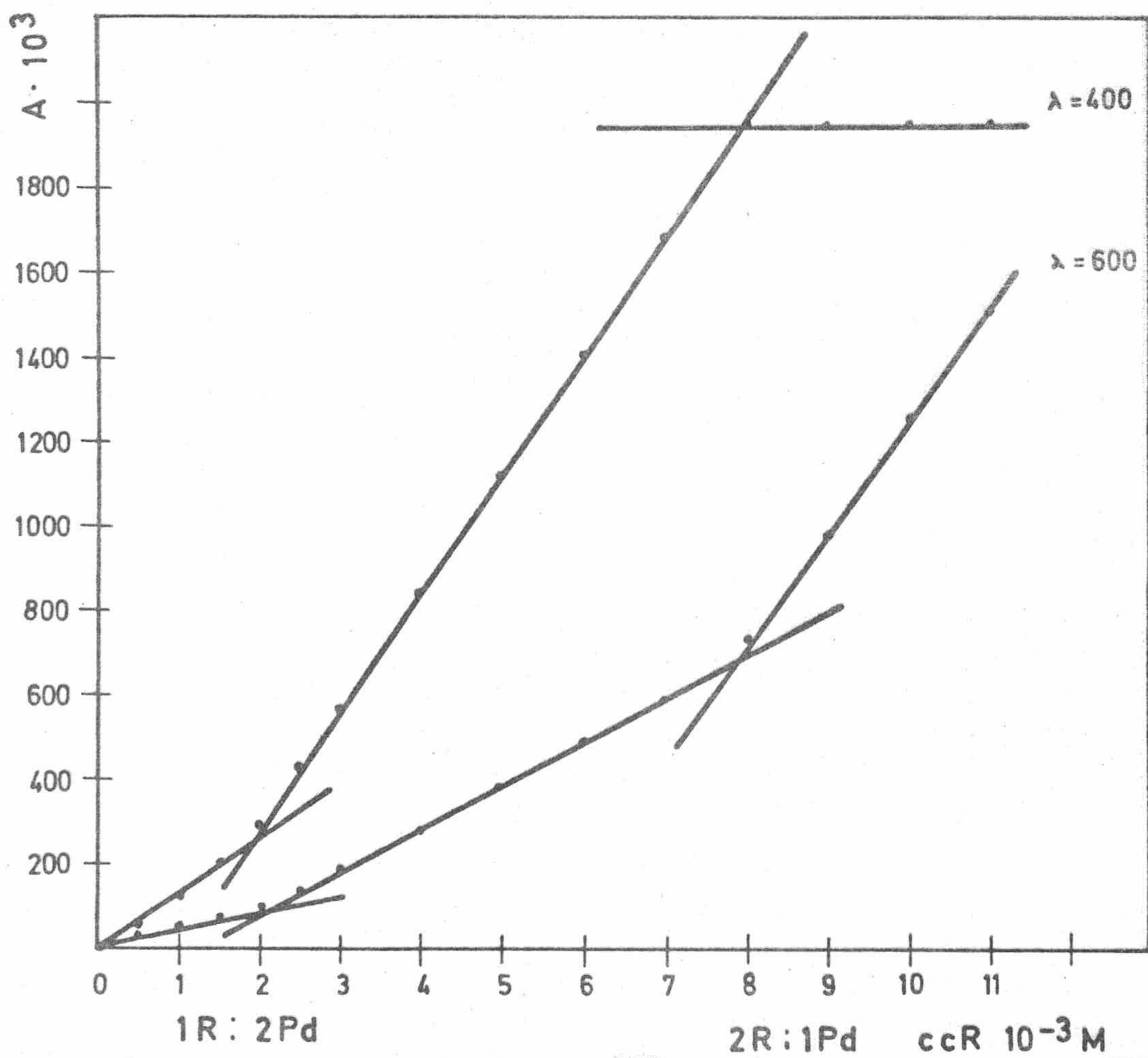


2°/ Concentración de Pd (II) constante:

Se preparó otra serie de matraces aforados de 25 ml conteniendo cantidades de reactivo comprendidas entre 0,5 ml y 1,1 ml de concentración 10^{-3} M, 4 ml de Pd (II) 10^{-3} M y 10 ml de tampón de pH 8, enrasando con agua desionizada.

Para cada disolución se preparó su blanco correspondiente con igual cantidad de reactivo y tampón. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 400 nm y 600 nm.

Los datos obtenidos se representan en la Gráfica N^o 12 .

GRAFICA N^o 11GRAFICA N^o 12

Del estudio de esta estequiometría, parece correcto deducir, la existencia de dos complejos de estequiometría 2:1 y 1:2, no observándose en las condiciones utilizadas, el complejo intermedio de estequiometría 1:1. En posteriores experiencias - que se relatan más adelante - hemos comprobado la existencia de este tercer complejo.

Los datos conseguidos hasta el momento son insuficientes para poder asignar fórmulas concretas a los complejos cuya existencia hemos demostrado. Confiamos que mediante la continuación de estos estudios que estamos llevando a cabo conseguiremos obtener los datos precisos para este fin.

VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Pd(II) CON LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONICO.-

Al realizar el estudio espectrofotométrico de la estequiometría del complejo o complejos formados por el Pd(II) con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico a pH 8, se observó la existencia de dos complejos de estequiometría 2 : 1 y 1 : 2, no apareciendo el complejo intermedio, de estequiometría 1 : 1. Sin embargo, al realizar una valoración conductimétrica (pag. 48) del reactivo con Pd(II) sin utilización de tampón (el pH del complejo es ligeramente ácido), se observó un cambio de pendiente que al prolongar las correspondientes tangentes, se cortan en un punto que corresponde exactamente a la estequiometría 1 : 1, lo que nos hizo pensar que a pH ligeramente ácido aparece el complejo de estequiometría 1 : 1 y a pH básico aparecen los otros dos complejos de estequiometría 2 : 1 y 1 : 2.

Para ratificarnos en esta idea, decidimos realizar valoraciones fotométricas de Pd (II) con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, sin utilizar tampón, es decir a pH ligeramente ácido. Las experiencias realizadas nos han permitido comprobar la existencia del complejo 1 : 1 y establecer un nuevo método de valoración fotométrica del catión Pd (II).

Existe una amplísima bibliografía sobre las valoraciones fotométricas aplicadas a distintos tipos de reacciones (8ly82).

Para determinar exactamente el punto final de las valoraciones fotométricas existen varios métodos, de los cuales nosotros hemos escogido el de la autoindicación, en el que no es necesaria la utilización del indicador, ya que la valoración se puede seguir por el cambio de absorbancia que va experimentando el complejo que se va formando.

Hemos escogido para realizar las valoraciones fotométricas la longitud de onda de 600 nm, para la que la absorbancia del complejo es pequeña y la del reactivo es elevada. De esta forma se obtiene un cambio de pendiente mejor, debido a que al principio la absorbancia es pequeña ya que todo el reactivo va reaccionando con el catión, formando el complejo. En el punto final, al no quedar Pd (II) libre la absorbancia será debida al reactivo y esta será más elevada, obteniéndose un buen cambio de pendiente. Así hemos podido valorar centésimas de mg de Pd (II).

Método operatorio.-

Para realizar las curvas de valoración fotométrica se introduce en la cubeta el volumen adecuado de la disolución de Pd (II) para que su concentración esté comprendida entre 0'03 y 0'3 mg del mismo y se diluye aproximadamente a unos 100 ml con agua desionizada. Seguidamente, y operando con la sensibilidad adecuada, se ajusta el cero teniendo en la cubeta la disolución de catión para eliminar su absorbancia. A continuación se inicia la valoración con el reactivo, midiendo, después de cada adición, la absorbancia a la longitud de onda de 600 nm.

Estudio del error.-

Para establecer el error del método, se valoraron distintas cantidades de Pd (II), comprendidas entre 0'03 y 0'3mg, siguiendo la técnica operatoria descrita anteriormente. A partir

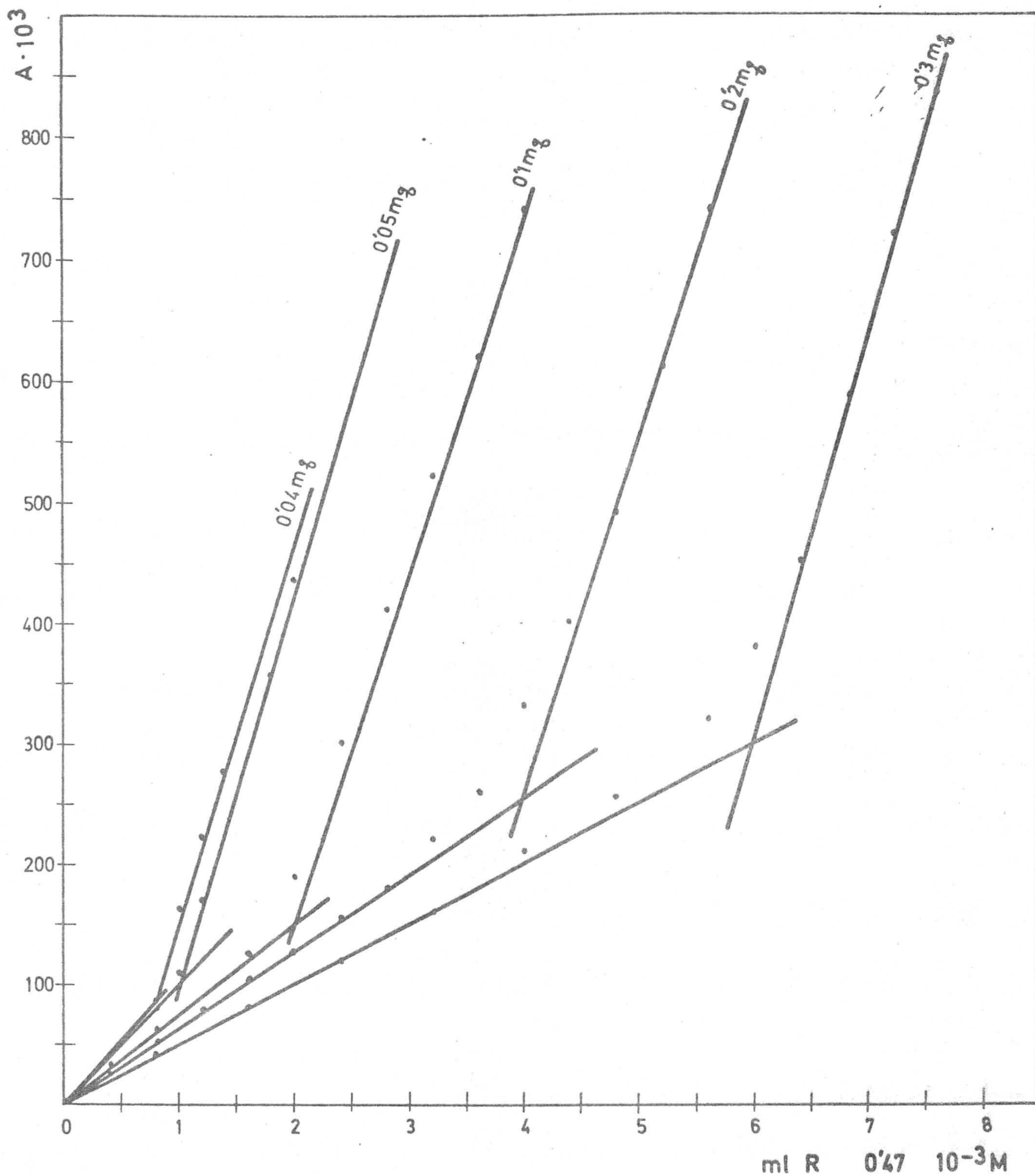
de 0'03 mg no se continuaron las valoraciones debido a que las absorbancias medidas son muy pequeñas. Por encima de 0'3 mg los errores cometidos son mayores del 1 %.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 9 junto con sus respectivos errores. En la Gráfica N^o 13, se representan algunas de estas valoraciones.

Tabla N^o 9

| mg Pd(II) puestos | mg Pd(II) hallados | % Error | % Error medio |
|-------------------|--------------------|---------|---------------|
| 0'03 | 0'0318 | +6'00 | 5'56 |
| | 0'0312 | +4'00 | |
| | 0'0320 | +6'67 | |
| 0'04 | 0'0401 | +0'25 | 0'92 |
| | 0'0406 | +1'50 | |
| | 0'0404 | +1'00 | |
| 0'05 | 0'0506 | +1'20 | 0'73 |
| | 0'0500 | 0'00 | |
| | 0'0505 | +1'00 | |
| 0'10 | 0'1000 | 0'00 | 0'37 |
| | 0'0995 | -0'50 | |
| | 0'1006 | +0'60 | |
| 0'20 | 0'1990 | -0'50 | 0'50 |
| | 0'1980 | -1'00 | |
| | 0'2000 | 0'00 | |
| 0'30 | 0'3010 | +0'33 | 0'67 |
| | 0'3020 | +0'67 | |
| | 0'2970 | -1'00 | |
| 0'40 | 0'3830 | -4'20 | 3'50 |
| | 0'3870 | -3'00 | |
| | 0'3860 | -3'50 | |

De estos resultados se deduce que se puede valorar fotométricamente en las condiciones operatorias ensayadas, cantidades de Pd (II) comprendidas entre 0'04 y 0'3 mg con errores menores del 0'9 %.

GRAFICA N^o 13

Reproducibilidad de los resultados.-

Para establecer la reproducibilidad en el método propuesto de valoración fotométrica, se operó de igual forma a la anteriormente citada, sobre una serie de 10 muestras conteniendo cada una 0.1 mg de Pd (II).

Las cantidades determinadas con las muestras fueron:
0.1006, 0.1000, 0.0995, 0.0997, 0.0995, 0.1000, 0.1000, 0.1006,

0'0995 y 0'0997 mg, respectivamente, con una media de 0'0999. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sigma = \pm 0'417 \cdot 10^{-3}$ y la desviación media (o error típico) $\sigma_m = \pm 0'132 \cdot 10^{-3}$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sigma t$, o sea entre 0'1008 y 0'0990. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de hallarse comprendido entre los límites $x \pm \sigma_m t$, o sea entre 0'1002 y 0'0996.

El error relativo sobre el valor medio cometido es
0'30 %.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD
DEL COMPLEJO Pd (II) - 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONATO.

Como quiera que se va a operar a pH básico y de acuerdo con lo que en la pag.100 se consigna el complejo presente será el de estequiometría 2 : 1 del que determinamos la K mediante el método de Holme y Langmyhr.(83).

Parte experimental.-

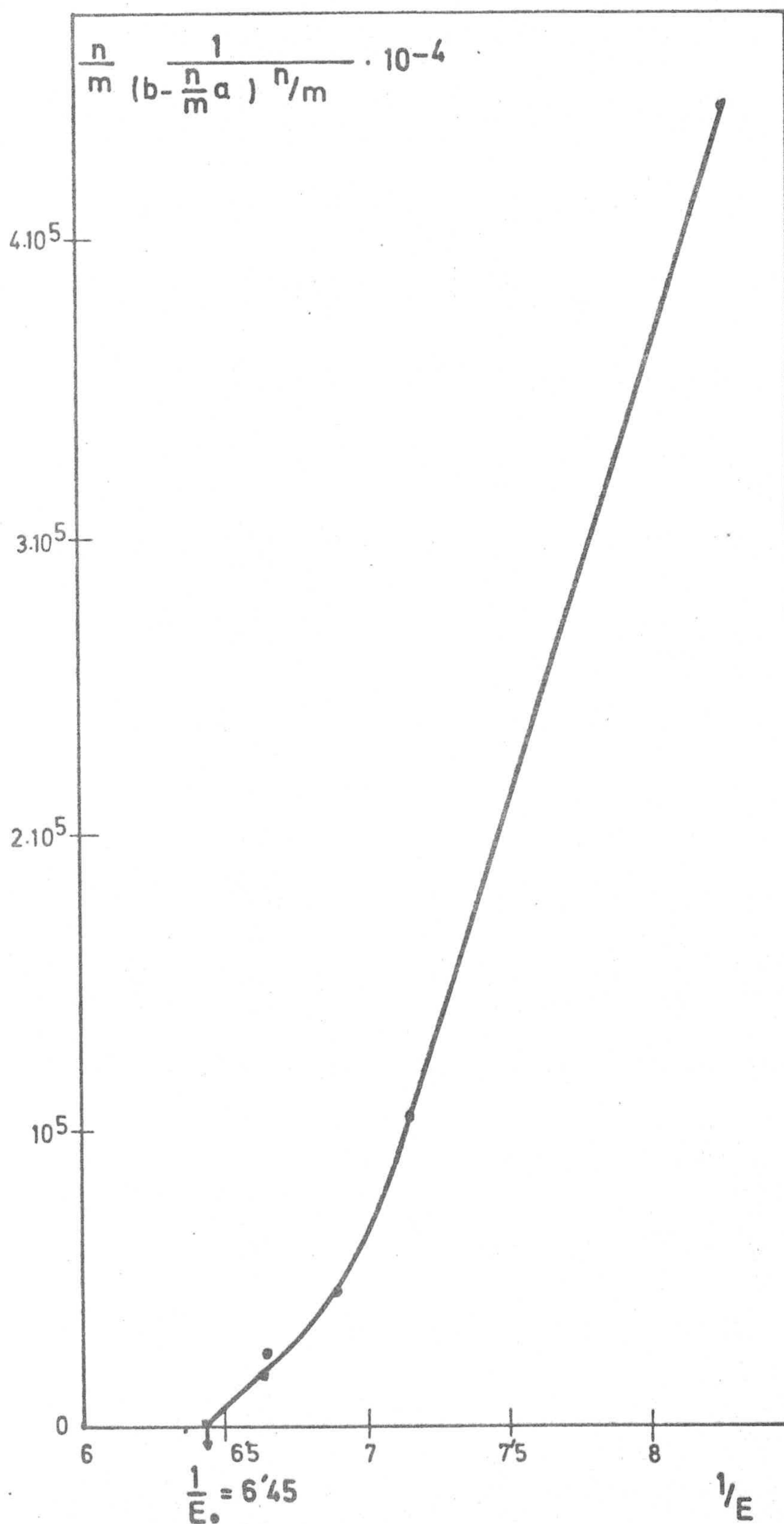
Se prepararon 6 matraces aforados de 25 ml, conteniendo cada uno 3 ml de disolución de Pd(II) 10^{-4} M y 0'25, 0'50, 0'75, 1'00, 1'25 y 1'50 ml respectivamente de disolución de reactivo $2'26 \cdot 10^{-3}$ M. Además se agregaron, a cada matraz, 10 ml de tampón de pH8, enrasando finalmente con agua desionizada. Las absorbancias o extinciones obtenidas, a la longitud de onda de 620 nm fueron: 0'090, 0'125, 0'140, 0'145, 0'150 y 0'150.

Cálculo de E_0 .-

El cálculo de E_0 se realiza gráficamente a partir de los datos suministrados en las experiencias anteriores.

En nuestro caso, $n = 2$ y $m = 1$ ya que para la longitud de onda de 620 nm, la estequiometría del único complejo detectable es $2R : 1 \text{ Pd (II)}$.

En la Gráfica N^o 14, se realiza la correspondiente representación gráfica, en la que se determina por extrapolación el valor de $\frac{1}{E_0}$, y por lo tanto E_0 , que resulta ser 0'155.

GRAFICA N^o 14

Aplicando la ecuación

$$K_{est} = \frac{\frac{E a}{E_0 m}}{(b - \frac{n E}{m E_0} a)^n (a - \frac{E}{E_0} a)^m}$$

se determina la constante la constante de estabilidad para cada pareja de valores de a y b, como se indica en la Tabla N° 10 .

Tabla N° 10

| Solución | a | b | k | pK |
|----------|---------------------|-----------------------|------------------|-------|
| 1 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $2,26 \cdot 10^{-5}$ | ----- | ----- |
| 2 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $4,52 \cdot 10^{-5}$ | $6,2 \cdot 10^9$ | 9,79 |
| 3 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $6,78 \cdot 10^{-5}$ | $4,4 \cdot 10^9$ | 9,64 |
| 4 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $9,04 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^9$ | 9,50 |
| 5 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $11,30 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^9$ | 9,57 |
| 6 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $13,56 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^9$ | 9,38 |

El valor medio de K_{est} es de $4 \cdot 10^9$ al que corresponde un valor medio de $pK = 9,60$.

DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Pd (II) - 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONATO MEDIANTE TECNICA CONDUCTOMETRICA.-

Realizado el estudio espectrofotométrico de la estequiometria del complejo o complejos que forma el Pd (II) con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, nos resultó extraño el hecho de que aparecieran dos complejos de estequiometria 2 : 1 y 1 : 2, no observándose la existencia del complejo intermedio de estequiometria 1 : 1. Esto nos hizo pensar en la posibilidad de que este último complejo se formara a un pH distinto al que se ha realizado el estudio espectrofotométrico.

Para intentar localizar este tercer complejo de estequiometria 1 : 1, realizamos varias experiencias conductométricas.

cas en las que no utilizamos tampón alguno; solamente se agregó directamente la disolución de Pd (II) sobre la de reactivo o a la inversa. El pH que resulta de esta mezcla oscila entre 3 y 4.

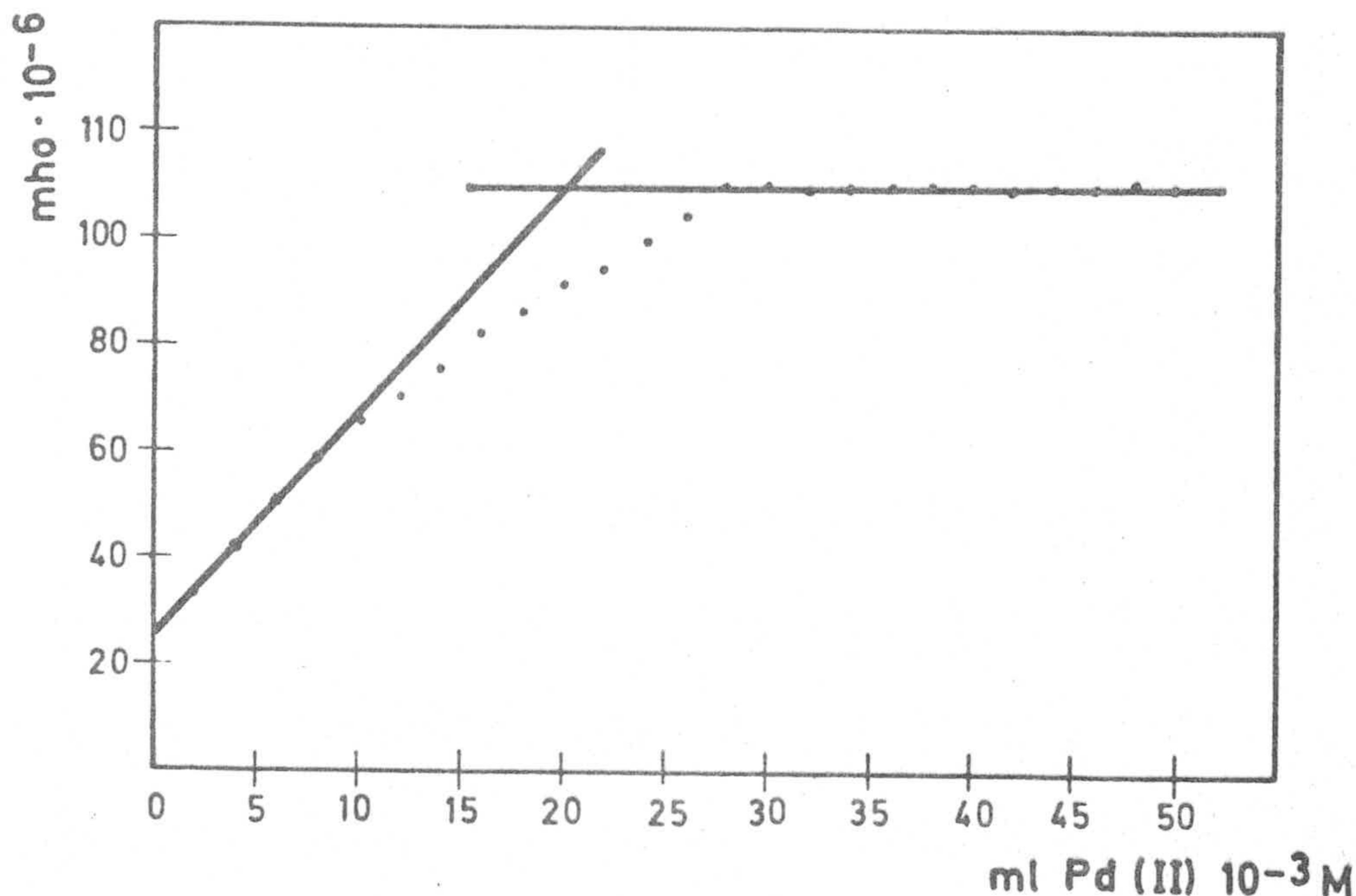
En primer lugar, se intentó valorar la disolución de Pd (II) con la de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, no obteniéndose resultado positivo. Posteriormente se realizó la experiencia al revés, es decir, valorando el reactivo con la disolución de Pd (II), obteniéndose los resultados que seguidamente se resumen.

Método operatorio.-

En un vaso de precipitados de 250 ml, se introdujeron 20 ml de disolución acuosa de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico de concentración 10^{-3} M, diluyendo con agua desionizada hasta que la célula de conductividad estuviese totalmente sumergida. Realizada la medida de la conductividad de esta disolución, se fué agregando desde la bureta la disolución de Pd (II) 10^{-3} M, midiendo a cada adición, la conductividad.

En la siguiente Gráfica N^o 15 se representan los resultados obtenidos.

GRAFICA N^o 15



Como puede observarse en las curvas de valoración conductométrica, hay un cambio en la pendiente que corresponde a la formación de complejo de estequiometría 1 : 1.

Según esto, puede afirmarse que en medio ácido, el Pd(II) forma con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico un solo complejo de estequiometría 1 : 1, y en medio básico dos complejos de estequiometría 2 : 1 y 1 : 2.

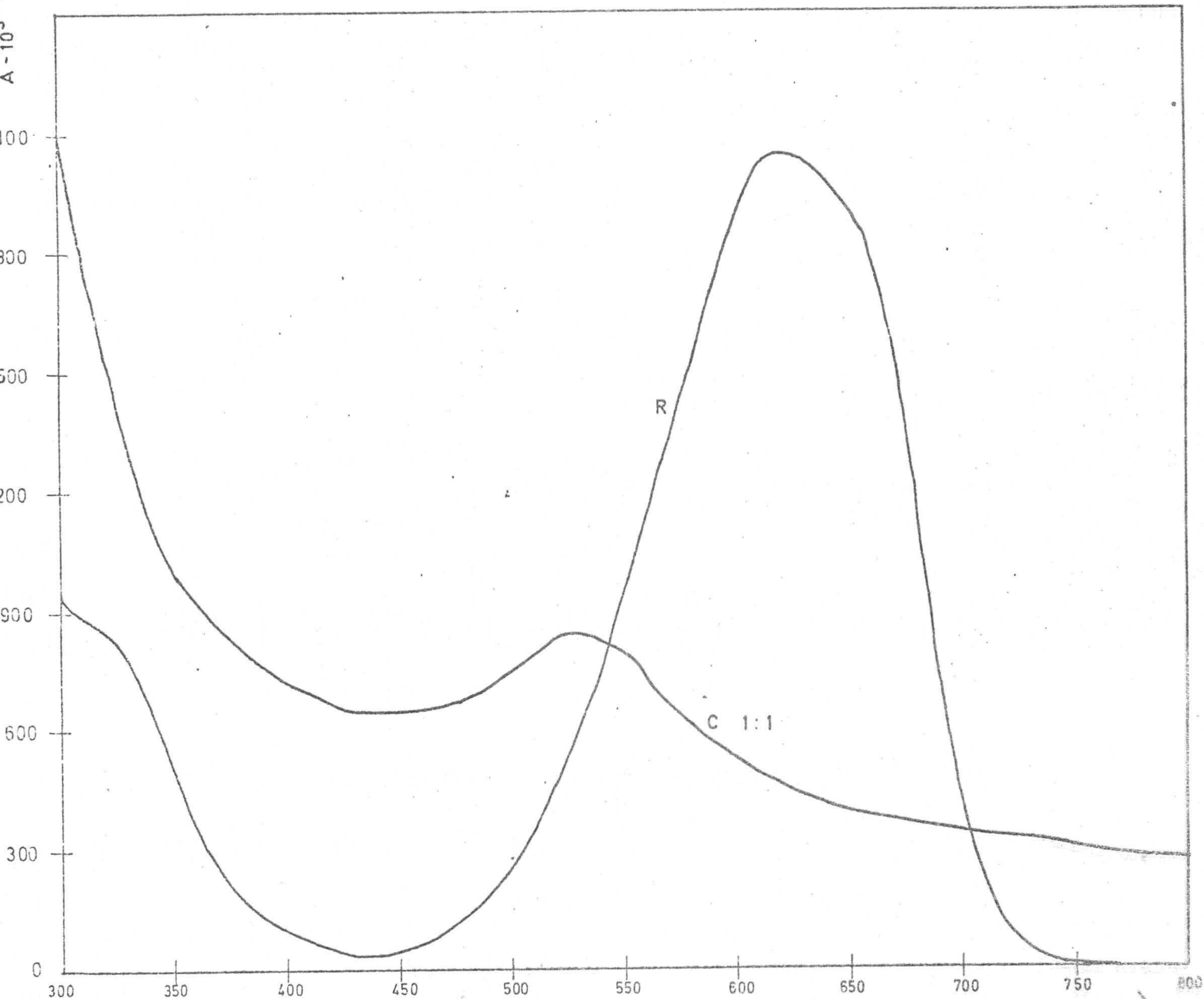
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Au (III) MEDIANTE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONICO.

En el estudio cualitativo que se resume en la Parte Experimental de esta Memoria, quedó establecido que aunque varía el color del compuesto formado y la sensibilidad del proceso con el medio operatorio, el catión Au(III) reacciona con el 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico en todos los medios ensayados. A continuación describimos el estudio que, de esta reacción, hemos realizado, con fines cuantitativos.

Espectro del complejo 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico-Au(III) e influencia del pH sobre el mismo.-

Se realizó a partir de disoluciones en las que la relación reactivo-Au(III) era 1:1. Se estableció simultáneamente el espectro del reactivo, operando con disolución que contenía igual concentración del mismo que el empleado en la formación del complejo. Se operó en la zona de longitudes de onda comprendida entre 300 y 800 nm, utilizando como blanco agua desionizada.

En la Gráfica N^o 16 se representan los espectros obtenidos, en los cuales se puede observar que:



1º/ Hay dos zonas de longitudes de onda en las que el complejo absorbe más que el reactivo. Estas son desde 300 nm hasta 540 nm y desde 705 nm hasta 800 nm al menos.

2º/ Como ya se ha hecho constar anteriormente (pag. 19), el reactivo presenta un máximo de absorbancia a 620 nm. El complejo, en estas condiciones, presenta un máximo a 525 - 530 nm.

3º/ La máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, se observa a la longitud de onda de 425 nm, por lo que esta será la longitud de onda que utilizaremos para posteriores experiencias.

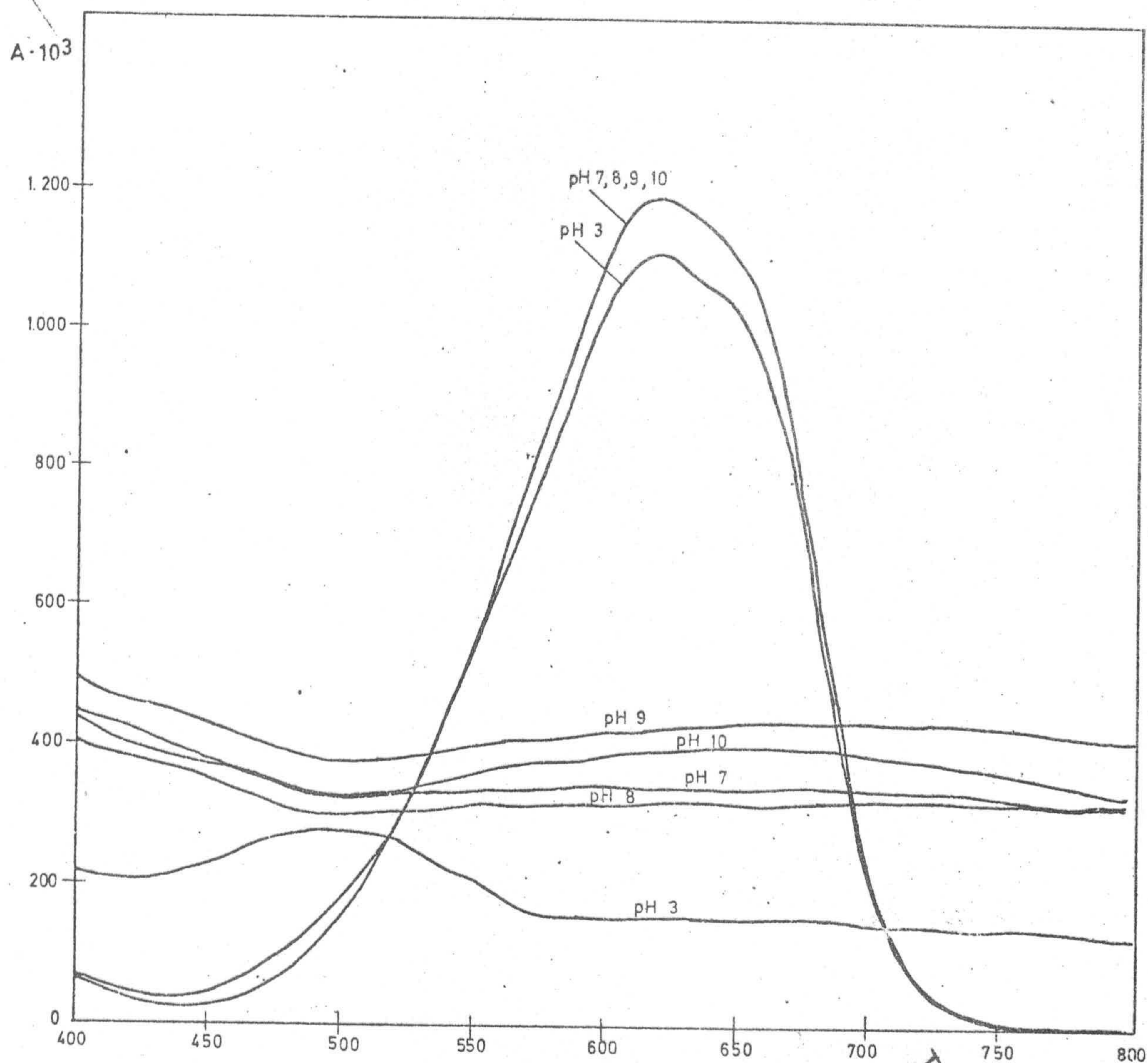
A continuación, se estudió la influencia del pH sobre el espectro del complejo. Para ello, se prepararon series duplicadas de matraces aforados de 25 ml, conteniendo reactivo y complejo a igual pH.

Para realizar los espectros del reactivo, se introdujeron 1,14 ml de disolución acuosa de 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico $3 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 3, 7, 8, 9 y 10, enrasando con agua desionizada.

Para el complejo, se introdujo igual concentración de reactivo que en el caso anterior y 1,5 ml de disolución de Au(III) $2,26 \cdot 10^{-3}$ M, para que estuviesen en relación molar 1:1, agregándole igualmente, 10 ml de tampón del pH correspondiente, enrasando con agua desionizada.

Los espectros se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 400 nm y 800 nm. Los resultados obtenidos se resumen en la Gráfica N° 17 .

GRAFICA N° 17



Del estudio de dicha Gráfica se deduce que:

1º/ El espectro del reactivo, como ya se indicó en la pag. 19 , no sufre variación con el pH en la zona del mismo comprendida entre 7 y 10, presentando su máximo de absorbancia mas bajo a pH 3.

2º/ El espectro del complejo, como puede observarse, varía con el pH, siendo su absorbancia mayor a pH 9.

3º/ Según esto, las siguientes experiencias fueron realizadas a pH 9 y a la longitud de onda de 425 nm.

Influencia de la concentración de reactivo, cumplimiento de la Ley de Lambert - Beer y estabilidad del complejo.-

Conseguimos conocerlas a través del empleo de tres series de matraces aforados de 25 ml, conteniendo cada una, 5, 7 y 9 ml respectivamente de reactivo de concentración $3 \cdot 10^{-3}$ M. Cada serie, con igual concentración de reactivo, contenía por otra parte 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm de Au(III), 10 ml de tampón de pH 9 y se enrasaba con agua desionizada. Para cada serie, se preparó un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón, y se midió frente a éste, a la longitud de onda de 425 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 11 .

De estos datos se deduce:

1º/ La Ley de Lambert-Beer se cumple bien en el intervalo de concentraciones de Au(III) considerado.

2º/ La estabilidad, como puede observarse, es excelente, al menos durante dos horas.

3º/ La Ley de Lambert-Beer no se ve afectada apreciablemente por la concentración de reactivo, pero al ser algo menores las absorbancias para 5 ml de reactivo $3 \cdot 10^{-3}$ M, utilizaremos para posteriores experiencias 7 ml de reactivo de igual concentración.

Tabla N° 11

| ml Reactivo $3 \cdot 10^{-3}$ M | Tiempo horas | A $\cdot 10^3$ | | | | | |
|------------------------------------|-----------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 5 ppm | 10 ppm | 15 ppm | 20 ppm | 25 ppm | 30 ppm |
| 5 | 0 | 130 | 280 | 405 | 525 | 680 | 780 |
| | 1 | 135 | 280 | 400 | 520 | 675 | 780 |
| | 2 | 135 | 275 | 400 | 520 | 680 | 780 |
| 7 | 0 | 135 | 270 | 405 | 540 | 685 | 820 |
| | 1 | 130 | 275 | 400 | 545 | 680 | 815 |
| | 2 | 135 | 270 | 400 | 545 | 680 | 815 |
| 9 | 0 | 130 | 275 | 400 | 550 | 690 | 820 |
| | 1 | 135 | 275 | 405 | 545 | 690 | 820 |
| | 2 | 135 | 280 | 405 | 545 | 690 | 820 |

Influencia del orden de adición de los reactivos.-

Para establecer la influencia del orden de adición de los reactivos en la formación del complejo, se llevaron a cabo experiencias en las que se utilizaron matraces aforados de 25 ml conteniendo 20 ppm de disolución acuosa de Au(III), 7 ml de reactivo $3 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 9, enrasando con agua desionizada. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 425 nm, midiendo frente a un blanco que tenía igual concentración de reactivo en las mismas condiciones. Los resultados obtenidos, cambiando el orden de adición, se resumen en la Tabla N° 12 .

Se observa que si se agrega el tampón antes que uno o que los dos reactivos, no se produce la reacción, por lo que se agregará dicho tampón siempre el final.

Es preciso admitir por tanto, que el complejo no se forma a pH 9, pero una vez formado a pH ligeramente ácido, no solo persiste intransformado, sino que incluso se hace mas estable, pues su diferencia de absorbancia con el reactivo se hace máxima segun vimos (pag. 52).

Tabla N^o 12

| Orden de adición | A · 10 ³ |
|---------------------------------|---------------------|
| Reactivo-----Au(III)-----Tampón | 540 |
| Reactivo-----Tampón-----Au(III) | 0 |
| Au(III)-----Reactivo-----Tampón | 540 |
| Au(III)-----Tampón-----Reactivo | 5 |
| Tampón-----Reactivo-----Au(III) | 5 |
| Tampón-----Au(III)-----Reactivo | 0 |

Trazado de la recta patrón.-

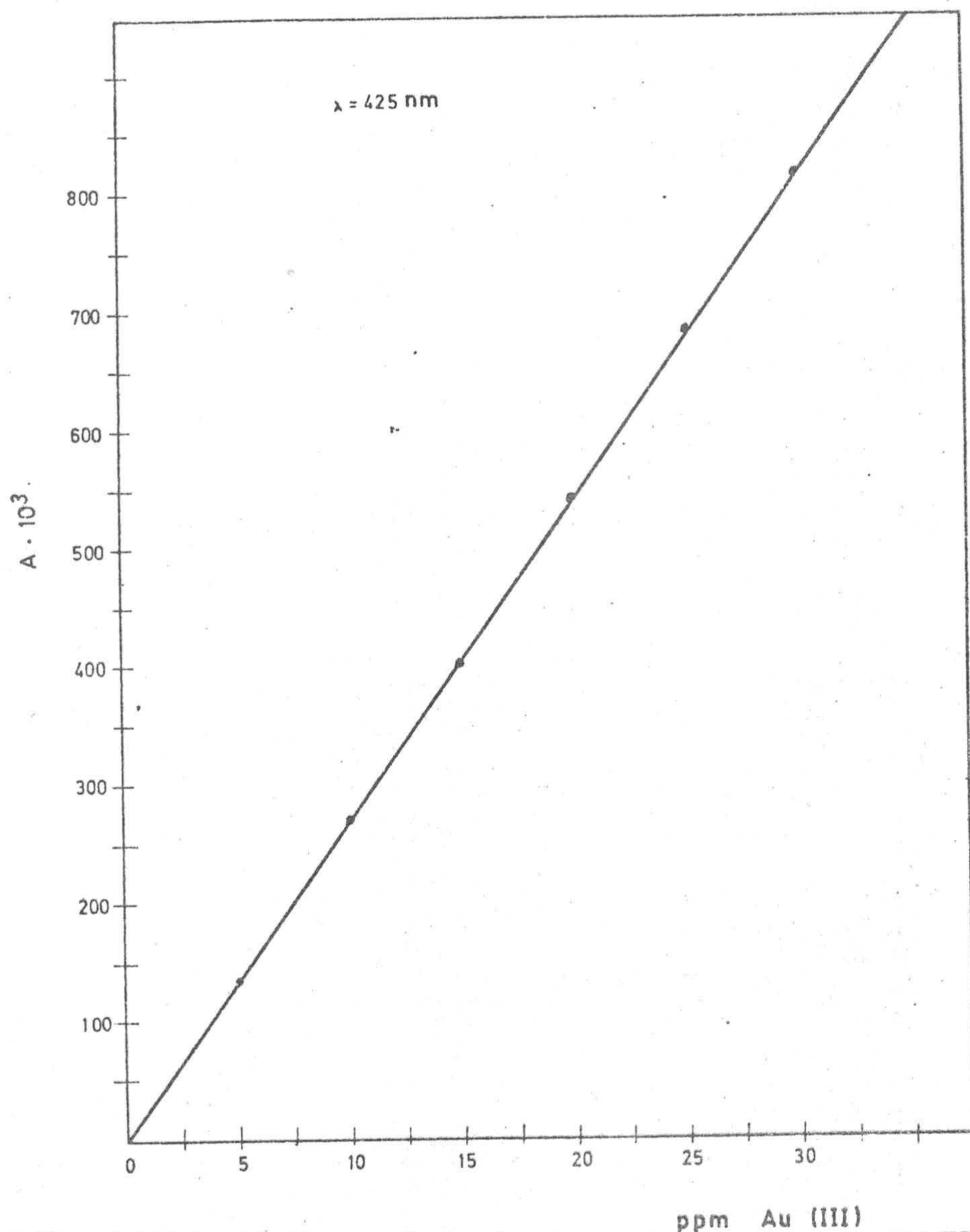
La recta patrón se establece utilizando matraces aforados de 25 ml, conteniendo concentraciones de Au(III) comprendidas entre 5 y 30 ppm, 7 ml de disolución de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico de concentración $3 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 9, envasando con agua desionizada.

A estas disoluciones se les mide sus absorbancias a la longitud de onda de 425 nm, frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Las absorbancias respectivas observadas para las disoluciones conteniendo 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm de Au(III) fueron (A · 10³): 135, 270, 410, 545, 680 y 815.

En la siguiente Gráfica N^o 18 se representan los valores de absorbancias correspondientes a las concentraciones de Au(III) anteriormente citadas.

GRAFICA N° 18



Segun los datos obtenidos, proponemos el siguiente método operatorio:

Método operatorio.-

En un matraz aforado de 25 ml se introduce el volumen de disolución de Au(III) necesario para que su concentración, en el volumen final de 25 ml, esté comprendida entre 5 y 30 ppm, 7 ml de disolución de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico $3 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 9, enrasando con agua desionizada.

La medida espectrofotométrica se realiza a la longitud de onda de 425 nm, frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Error del método.-

Para establecerlo se preparan once matraces de 25 ml conteniendo entre tres y 33 ppm de Au(III) y las cantidades de reactivo y tampón que se indican en el método operatorio.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla N° 13 .

Tabla N° 13

| Au(III) puesto ppm | $A \cdot 10^3$ | Au(III) hallado ppm | Diferencia | % Error |
|--------------------------|----------------|---------------------------|------------|---------|
| 3 | 75 | 2,95 | 0,05 | 1,67 |
| 6 | 160 | 6,05 | 0,05 | 0,83 |
| 9 | 240 | 8,90 | 0,10 | 1,11 |
| 12 | 320 | 11,90 | 0,10 | 0,83 |
| 15 | 405 | 14,95 | 0,05 | 0,33 |
| 18 | 500 | 18,5 | 0,05 | 0,27 |
| 21 | 570 | 21,05 | 0,05 | 0,24 |
| 24 | 650 | 24 | 0 | 0 |
| 27 | 740 | 27,25 | 0,25 | 0,92 |
| 30 | 815 | 30,05 | 0,05 | 0,16 |
| 33 | 890 | 32,85 | 0,15 | 0,45 |

Reproducibilidad del método.-

Se determinó operando con 10 disoluciones conteniendo todas ellas 15 ppm de Au(III). Las condiciones operatorias fueron idénticas a las que se indican para establecer la recta patrón.

Los valores de las absorbancias leídas en cada una de las

disoluciones fueron: 410, 405, 405, 405, 410, 405, 410, 405, 405 y 410 ($A \cdot 10^3$), respectivamente, valores a los que corresponde un contenido en Au(III) de 15'07, 14'95, 14'95, 14'95, 15'07, 14'95, 15'07, 14'95, 14'95 y 15'07 ppm respectivamente, con una media de 14'998. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'06$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'019$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 14'86 y 15'13. Igualmente el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 14'95 y 15'04.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'29 %.

Interferencias.-

Con objeto de estudiar la interferencia que puede ocasionar la presencia de iones extraños en la aplicación del método para la determinación de Au(III) con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, se realizó una experiencia en la que en matraces aforados de 25 ml se introdujeron 25 ppm de Au(III), distintas cantidades de cationes cuya interferencia se desea conocer, introduciendo como máximo 100 ppm del posible ion interferente, 7 ml de 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico de concentración $3 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 9, enrasando con agua desionizada.

La medida espectrofotométrica de las distintas muestras se realizó a la longitud de onda de 425 nm, frente a una disolución formada por igual cantidad de reactivo y tampón.

Se consideró que existía interferencia cuando la medida realizada se diferenciaba en mas de ± 10 unidades de absorbancia de la disolución del complejo sin ion interferente, cuya absorbancia era: $A \cdot 10^3 = 680$.

Para una concentración de ion interferente de 100 ppm, la mayoría de los cationes estudiados producen interferencia, debido fundamentalmente a la formación de hidróxidos insolubles al pH de trabajo.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd (II) MEDIANTE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DISULFONICO.

Espectro del reactivo e influencia del pH sobre el mismo.-

Para realizar el espectro del reactivo, se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, 60 ml de disolución acuosa de 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfonato sódico de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M, enrasando a su volumen con agua desionizada.

El espectro se realizó en la zona de longitudes de onda comprendida entre 300 nm y 700 nm y se representa en la Gráfica Nº 19 .

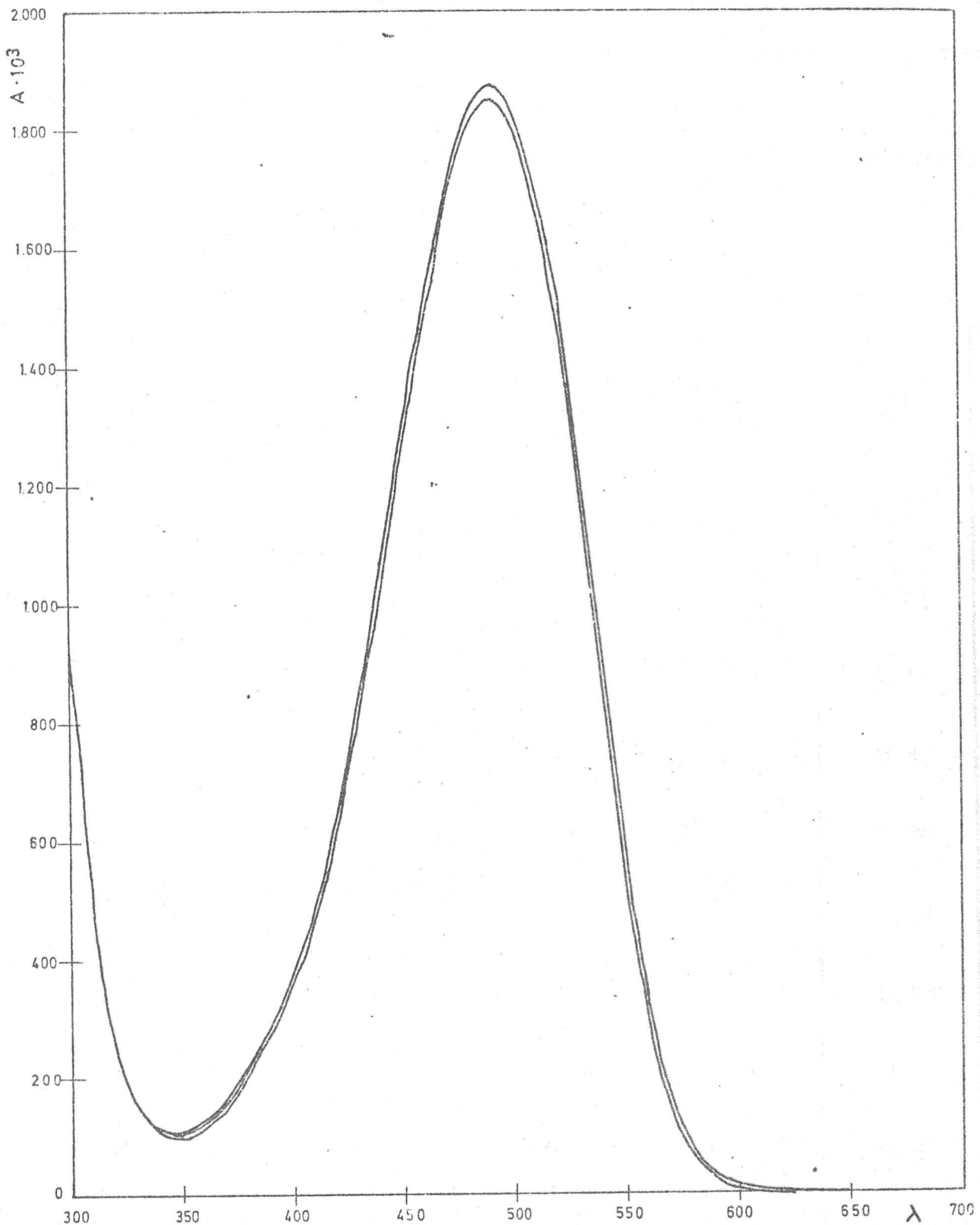
En dicha Gráfica, se observa que el reactivo presenta un máximo de absorción a 490 nm, siendo su absorbancia nula en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 625 nm y 700 nm.

Para estudiar la influencia del pH sobre el espectro del reactivo, a la disolución así preparada, se le fué cambiando el pH, por pequeñas adiciones de disolución de HCl y NaOH, realizando, a cada variación de pH, su espectro correspondiente. Se barrió la zona de pH comprendida entre 2 y 12, observándose que el espectro del reactivo no se ve afectado con la variación del pH.

Espectros de absorción del complejo en distintas relaciones molares respecto al reactivo.-

Para establecer estos espectros, se introdujeron, en matraces aforados de 25 ml, 4 ml de reactivo $0,94 \cdot 10^{-3}$ M y distintas cantidades de Pd (II) para que las relaciones molares Pd (II) - reactivo fueran 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 y 3 : 1,

GRAFICA N° 19

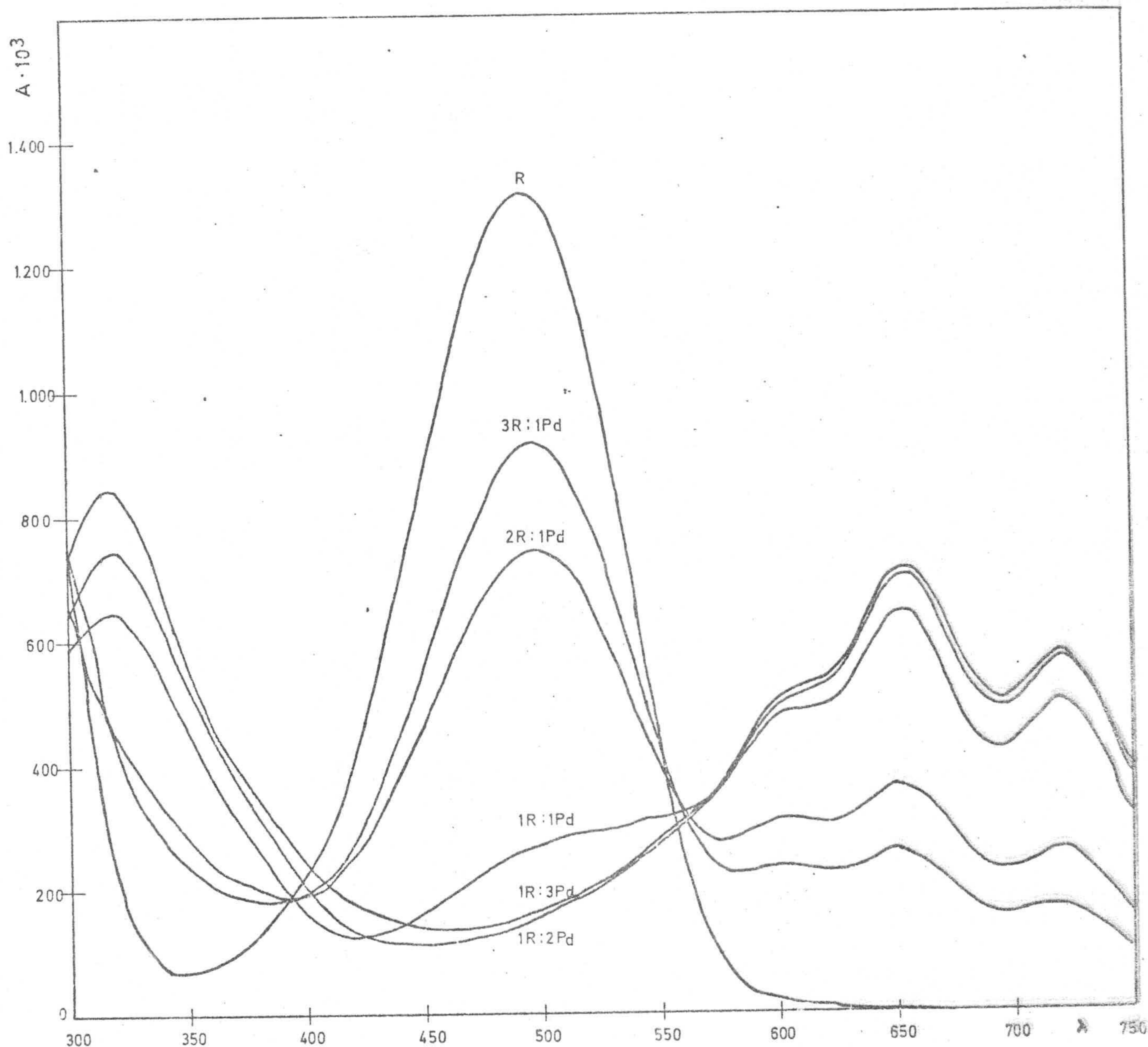


enrasando con agua desionizada.

Los espectros de absorción, se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 300 nm y 750 nm, midiéndose frente a agua desionizada.

El espectro del reactivo se realizó con igual concentración del mismo. En la Gráfica N° 20, se representan estos espectros de los que se deduce:

GRAFICĂ N° 20



1º/ El complejo presenta un máximo de absorbancia a 650 - 655 nm, otro a 720 nm y un tercero en la zona del ultravioleta a 320 nm.

2º/ Hay dos zonas de longitudes de onda en las que el complejo absorbe más que el reactivo. La primera, para el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 400 nm, y la segunda a partir de 560 nm hasta, al menos, 750 nm.

3º/ La máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, se observa a 650 nm, por lo que esta será la longitud de onda que se utilizará para posteriores experiencias.

Influencia del pH sobre el complejo.-

Para el estudio del espectro del complejo, se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, 90 ml de reactivo $0,94 \cdot 10^{-3}$ M y 3 ml de Pd (II) $0,94 \cdot 10^{-2}$ M, enrasando con agua desionizada. Se fué cambiando el pH de esta disolución con pequeñas adiciones de ClH y NaOH, realizando los espectros de absorción correspondientes a la zona de pH comprendida entre 1,95 y 11,83.

Los espectros se realizaron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 550 nm y 700 nm y se representan en la Gráfica N^o 21 .

En dicha Gráfica, se observa que la máxima absorbancia, para la longitud de onda de 650 nm, se da a pH 5,31, pero también se observa que en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 6, la absorbancia es prácticamente la misma.

Aunque en ese intervalo de pH la absorbancia es mayor, para establecer el método, utilizaremos un pH más ácido, ya que la absorbancia solo es algo menor, y así esperamos conseguir que interfiera, en dicho método, el menor número posible de iones. El pH que utilizaremos para sucesivas experiencias será 2,5.

Influencia del tampón utilizado.-

Se prepararon dos series de tres matraces aforados de 25 ml cada uno, conteniendo cada matraz 10 ml de reactivo de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M y 0,4 ml de Pd (II) $0,94 \cdot 10^{-2}$ M. En la primera serie además, se introdujeron distintas cantidades de tampón de pH 2,5, formado por ftalato ácido de potasio y ácido clorhídrico, y en la segunda serie distintas cantidades, 6 ml, 8 ml y 10 ml de tampón de pH 2,5 también, formado por ácido monocloroacético y monocloroacetato sódico. Finalmente se enrasaron con agua desionizada y se midieron sus absorbancias a la longitud de onda de 650 nm, frente a un blanco que contenía igual cantidad de reactivo y su tampón correspondiente.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente

GRAFICA N° 21

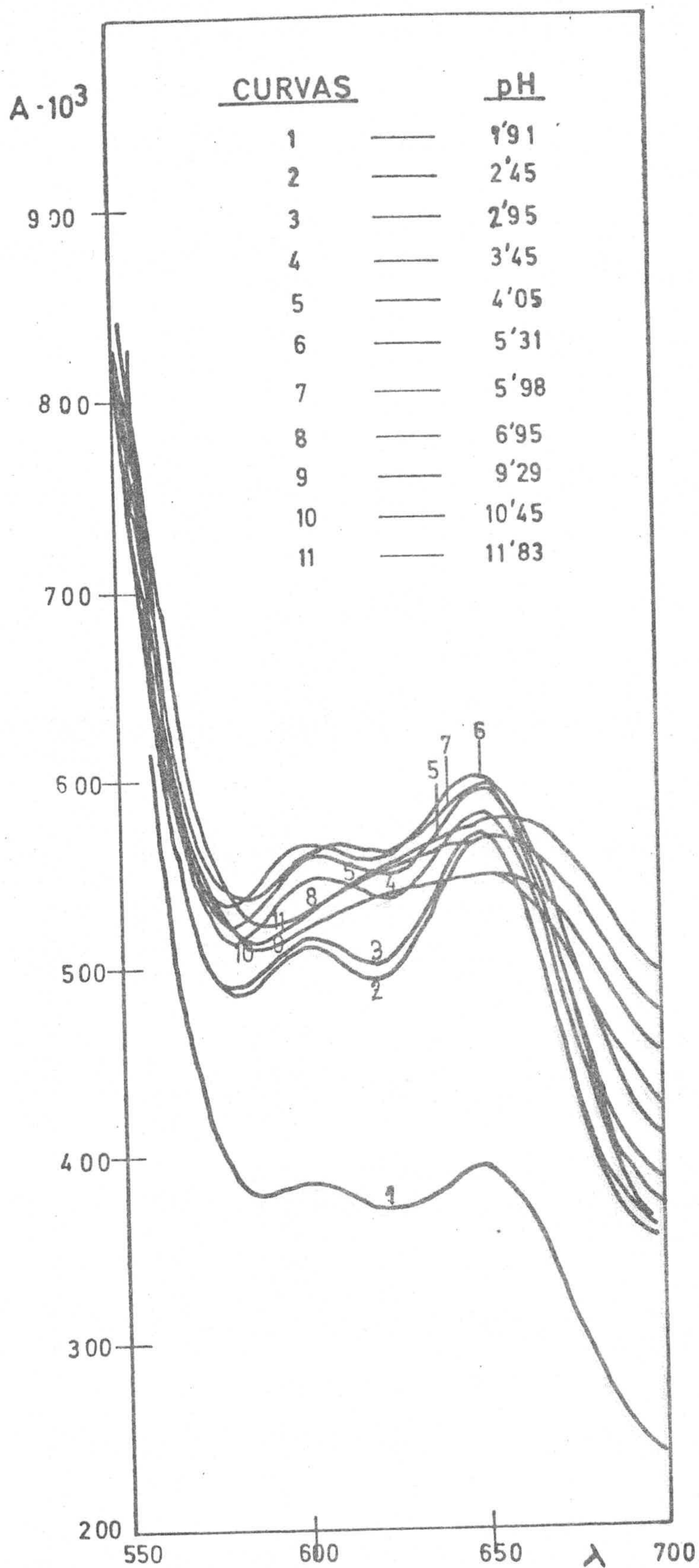


Tabla N° 14

| | ml tampón ftalato -ClH pH 2.5 | | | ml tampón monocloroacético- pH 2.5 -monocloroacetato | | |
|---------------------|----------------------------------|------|-------|---------------------------------------------------------|------|-------|
| | 6 ml | 8 ml | 10 ml | 6 ml | 8 ml | 10 ml |
| A · 10 ³ | 685 | 580 | 480 | 725 | 725 | 725 |
| pH obt. | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.60 | 2.58 | 2.57 |

De esta Tabla se deduce que el tampón formado por ftalato ácido de potasio y ácido clorhídrico, en muy notable forma, influye sobre el complejo, mientras que el formado por ácido monocloroacético y monocloroacetato sódico, no influye en la absorbancia del complejo y además su efecto regulador es mejor, por lo que utilizaremos este tipo de tampón.

Este estudio de la influencia del tampón sobre el complejo también se realizó antes de comenzar las experiencias necesarias para la determinación de la estequiometría del complejo a pH 5. Se utilizaron dos tipos de tampones formados por ftalato ácido de potasio e hidróxido sódico y el otro por ácido acético - acetato sódico, observando que este último no influye sobre el complejo, mientras que el primero sí lo hace, produciendo una disminución de la absorbancia. Debido a esto, cuando se estudie la estequiometría del complejo se realizará a pH 5 conseguido con un tampón formado por ácido acético - acetato sódico.

Influencia de la concentración de reactivo, cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer y estabilidad del complejo.-

Para realizar este estudio, se tomaron cuatro series de cinco matraces de 25 ml cada una, conteniendo cada serie distintas concentraciones de reactivo. En cada serie, se introdujeron de 4 a 20 ppm de Pd(II) y 8 ml de tampón de pH 2'5, enrasándolos con agua desionizada. Para cada serie se preparó su blanco respectivo conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda 650 nm y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 15 .

De dicha Tabla se deduce:

1º/ Para cada concentración de reactivo hay un buen cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones de Pd (II) considerado.

Tabla N° 15

| ml Reactivo $0,94 \cdot 10^{-3}$ | Tiempo horas | $A \cdot 10^3$ | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|----------------|-------|--------|--------|--------|
| | | 4 ppm | 8 ppm | 12 ppm | 16 ppm | 20 ppm |
| 12 ml | 0 | 250 | 405 | 585 | 770 | 945 |
| | 1/2 | 250 | 410 | 585 | 765 | 940 |
| | 1 | 245 | 405 | 570 | 765 | 940 |
| | 2 | 240 | 395 | 575 | 755 | 930 |
| 8 ml tampón | 0 | 225 | 415 | 595 | 780 | 950 |
| | 1/2 | 225 | 410 | 590 | 780 | 950 |
| | 1 | 220 | 410 | 580 | 775 | 950 |
| | 2 | 215 | 400 | 575 | 765 | 940 |
| 16 | 0 | 210 | 410 | 600 | 785 | 960 |
| | 1/2 | 210 | 410 | 600 | 785 | 960 |
| | 1 | 205 | 405 | 590 | 780 | 950 |
| | 2 | 200 | 395 | 585 | 775 | 950 |
| 8 ml tampón | 0 | 225 | 425 | 620 | 790 | 960 |
| | 1/2 | 220 | 415 | 605 | 775 | 950 |
| | 1 | 210 | 405 | 600 | 770 | 940 |
| | 2 | 205 | 395 | 590 | 760 | 930 |
| 18 | 0 | 225 | 425 | 620 | 790 | 960 |
| | 1/2 | 220 | 415 | 605 | 775 | 950 |
| | 1 | 210 | 405 | 600 | 770 | 940 |
| | 2 | 205 | 395 | 590 | 760 | 930 |
| 6 ml tampón | 0 | 225 | 425 | 620 | 790 | 960 |
| | 1/2 | 220 | 415 | 605 | 775 | 950 |
| | 1 | 210 | 405 | 600 | 770 | 940 |
| | 2 | 205 | 395 | 590 | 760 | 930 |

2º/ La Ley de Lambert-Beer no se ve afectada apreciablemente con la concentración de reactivo, pero se observa que para una concentración de reactivo de 16 ml $0,94 \cdot 10^{-3}$ M, el cumplimiento es mejor por lo que se utilizará esta concentración para posteriores experiencias.

3º/ La estabilidad es excelente, al menos durante dos horas.

Influencia del orden de adición de los reactivos.-

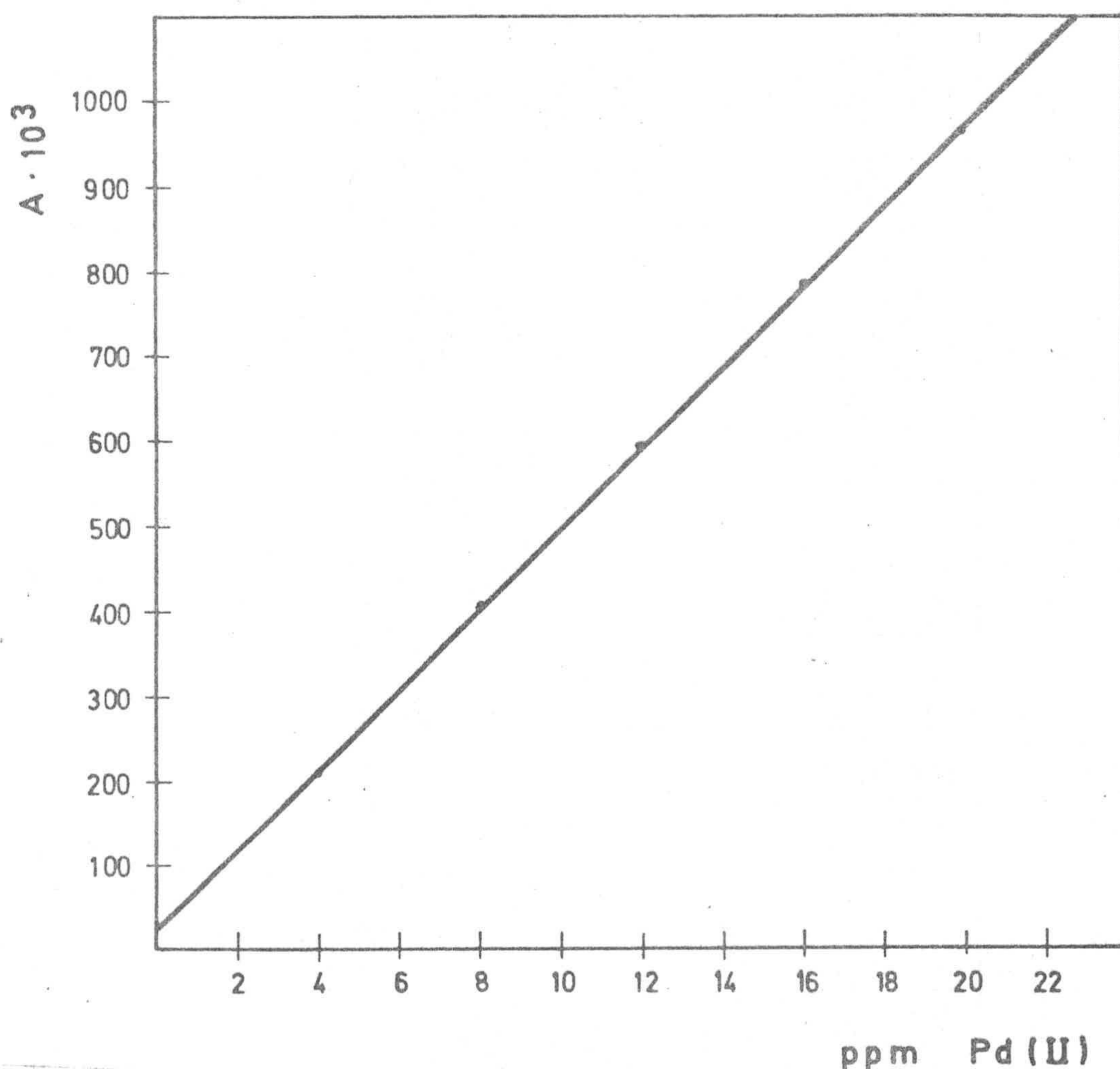
Para estudiarla se utilizaron matraces aforados de 25 ml en los que se introdujeron cantidades constantes de reactivo, Pd(II) y tampón de pH 2'5, alternando el orden de adición. Las absorbancias de estas disoluciones se midieron a la longitud de onda de 650 nm, frente a un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón.

De los resultados obtenidos, hemos podido deducir que el orden de adición no influye en la formación del complejo.

Trazado de la recta patrón.-

La recta patrón se estableció utilizando matraces aforados de 25 ml en los que se introdujeron 16 ml de reactivo de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M, concentraciones de Pd(II) comprendidas entre 4 y 20 ppm en Pd(II) y 8 ml de tampón de pH 2'5, enrasando con agua desionizada. Las disoluciones así preparadas, se miden en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 650 nm, frente a un blanco que contiene igual cantidad de reactivo y tampón.

GRAFICA N° 22



Según los datos obtenidos, proponemos el siguiente método operatorio:

Método operatorio.-

En un matraz aforado de 25 ml, se introducen 16 ml de disolución acuosa de sal disódica del ácido 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfónico de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M, el volumen de disolución de Pd(II) necesario para que su concentración - en el volumen de 25 ml empleado - esté comprendida entre 4 y 20 ppm de Pd(II) y 8 ml de tampón de pH 2,5 formado por ácido monocloroacético y monocloroacetato sódico, enrasando finalmente con agua desionizada.

Preparada la disolución, se mide su absorbancia a la longitud de onda de 650 nm, frente a una disolución de referencia conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Error del método.-

Para establecerlo, se prepararon once matraces aforados de 25 ml, conteniendo iguales concentraciones de reactivo y tampón que las indicadas en el trazado de la recta patrón y concentraciones de Pd(II) comprendidas entre 2 y 22 ppm, como se indica en la Tabla N° 16, en la que se reúnen los resultados obtenidos.

Reproducibilidad del método.-

Para determinarla, se preparó una serie de 10 matraces aforados de 25 ml conteniendo cada uno 16 ppm de Pd(II). Las condiciones operatorias fueron las mismas que las anteriormente citadas.

Los valores de las absorbancias leídas en cada una de las disoluciones fueron: 780, 770, 775, 775, 780, 780, 780, 770, 775 y 775 ($A \cdot 10^3$), respectivamente, valores a los que corresponde un contenido en Pd(II) de 16,05, 15,90, 15,98, 15,98, 16,05, 16,05, 16,05,

Tabla N° 16

| Pd(II) puesto (ppm) | A · 10 ³ | Pd(II) hallado (ppm) | Diferencia | % error |
|------------------------|---------------------|-------------------------|------------|---------|
| 2 | 110 | 1'95 | 0'05 | 2'50 |
| 4 | 210 | 4'03 | 0'03 | 0'75 |
| 6 | 310 | 6'05 | 0'05 | 0'83 |
| 8 | 405 | 8'05 | 0'05 | 0'62 |
| 10 | 500 | 10'07 | 0'07 | 0'70 |
| 12 | 595 | 12'05 | 0'05 | 0'42 |
| 14 | 685 | 14'00 | 0'00 | 0'00 |
| 16 | 785 | 16'10 | 0'10 | 0'63 |
| 18 | 880 | 18'15 | 0'15 | 0'73 |
| 20 | 970 | 20'10 | 0'10 | 0'50 |
| 22 | 1030 | 21'60 | 0'40 | 1'81 |

15'90, 15'98 y 15'98 ppm, respectivamente, con una media de 15'992. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{v} = \pm 0'058$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'018$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{v} t$, es decir entre 15'86 y 16'12. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de hallarse comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, o sea entre 15'95 y 16'03.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'25 %.

Interferencias.-

Para estudiar la interferencia que podría ocasionar la presencia de iones extraños en la aplicación del método para determinar la concentración de Pd (III) con la sal disódica

del ácido 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfónico, se realizaron experiencias en las que en matraces aforados de 25 ml, se introdujeron 14 ppm de Pd (II), cantidades variables de diferentes cationes y aniones cuya interferencia se desea conocer, introduciendo como máximo 100 ppm del posible ión interferente, 16 ml de disolución de sal disódica del ácido 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfónico, de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M y 8 ml de disolución reguladora de pH 2,5.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 650 nm, frente a un blanco conteniendo iguales cantidades de reactivo y tampón.

Se consideró que no existía interferencia cuando las medidas espectrofotométricas realizadas no se diferenciaban en más de ± 10 unidades de absorbancia de la presentada por el complejo sin ión interferente, cuya $A \cdot 10^3 = 685$.

De los cationes ensayados no interfieren:

1º/ 100 ppm de Pb(II), Tl(I), Cu(II), Cd(II), Se(IV), Pt(IV), Os(VIII), W(VI), V(V), Mo(VI), Al(III), Cr(III), Tl(III), Be(II), Fe(II), La(III), Y(III), Th(IV), Ni(II), Zn(II), Sr(II), Mg(II), Li(I), Na(I), K(I), F^- , $CrO_4^{=}$, NO_3^- , $SO_4^{=}$ y Cl^- .

2º/ 20 ppm de Hg(II), Ce(IV), Zr(IV), $UO_2(II)$, Co(II), Ca(II) y $CO_3^{=}$.

3º/ 2 ppm de Ag(I), Bi(III), Fe(III), Ga(III), Ti(IV), Ba(II) y Br^- .

Interfieren 2 ppm de As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Au(III), Ru(III), SCN^- , I^- , NO_2^- y $Fe(CN)_6^{=}$.

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO POR Pd (II) Y LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DISULFONICO.-

Se determinó por los métodos de Job o de las variaciones continuas (modificación de Vosburg y Cooper)(78y 79), Yoe y Jones (o de la razón molar) (80) y Harvey y Manning (modi-

ficación de Venkateswarlu y Rao)(84 y 85). En cada experiencia se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para determinación de Pd (II). Sin embargo, el pH al que se ha trabajado ha sido 5, a diferencia del método, que se realizó a pH 2'5. Esta modificación se debe a que según puede observarse en los espectros del complejo en función del pH, es precisamente en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 6, donde la absorbancia del complejo es mayor.

Método de Job (modificación de Vosburg y Cooper).-

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 450 nm, 600 nm y 650 nm, siendo la concentración total y constante de reactivo y Pd (III) igual a $0,376 \cdot 10^{-3} M$.

Obtenidas las diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo, se representan éstas en función del cociente $m = \frac{x}{x + y}$ donde x son ml de reactivo e y ml de Pd(II), en la Gráfica N° 23 .

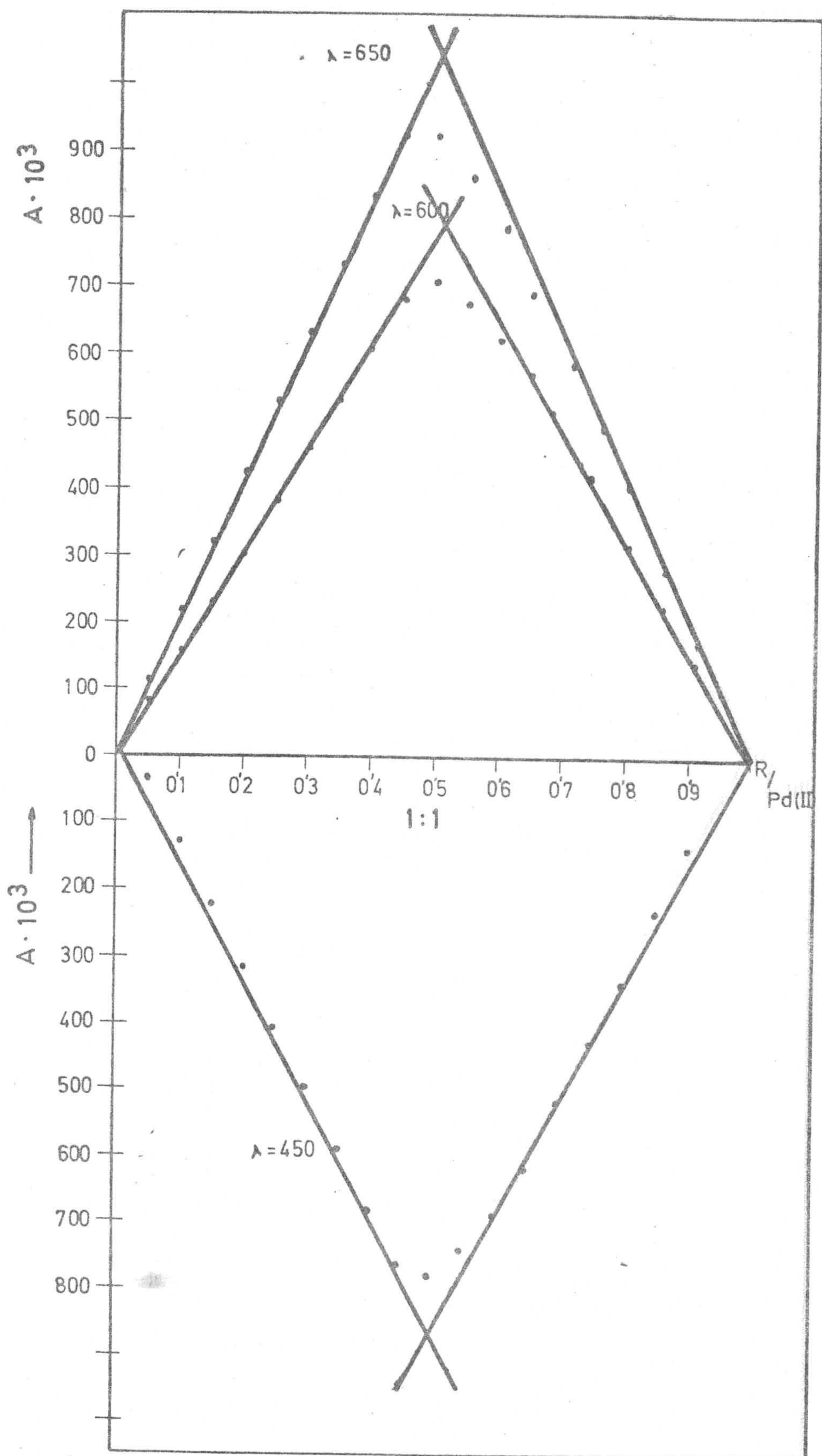
Método de Yoe y Jones (o de la razón molar).-

Las experiencias realizadas han sido las siguientes:

1º/ Concentración de reactivo constante:

Se preparó una serie de matraces aforados de 25 ml, conteniendo cada uno 4 ml de reactivo $0,94 \cdot 10^{-3} M$, cantidades de Pd(II) comprendidas entre 0'5 y 10 ml de concentración $0,94 \cdot 10^{-3} M$, y 10 ml de tampón de pH 5, enrasando con agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 600 y 650 nm, medidas frente a un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón.

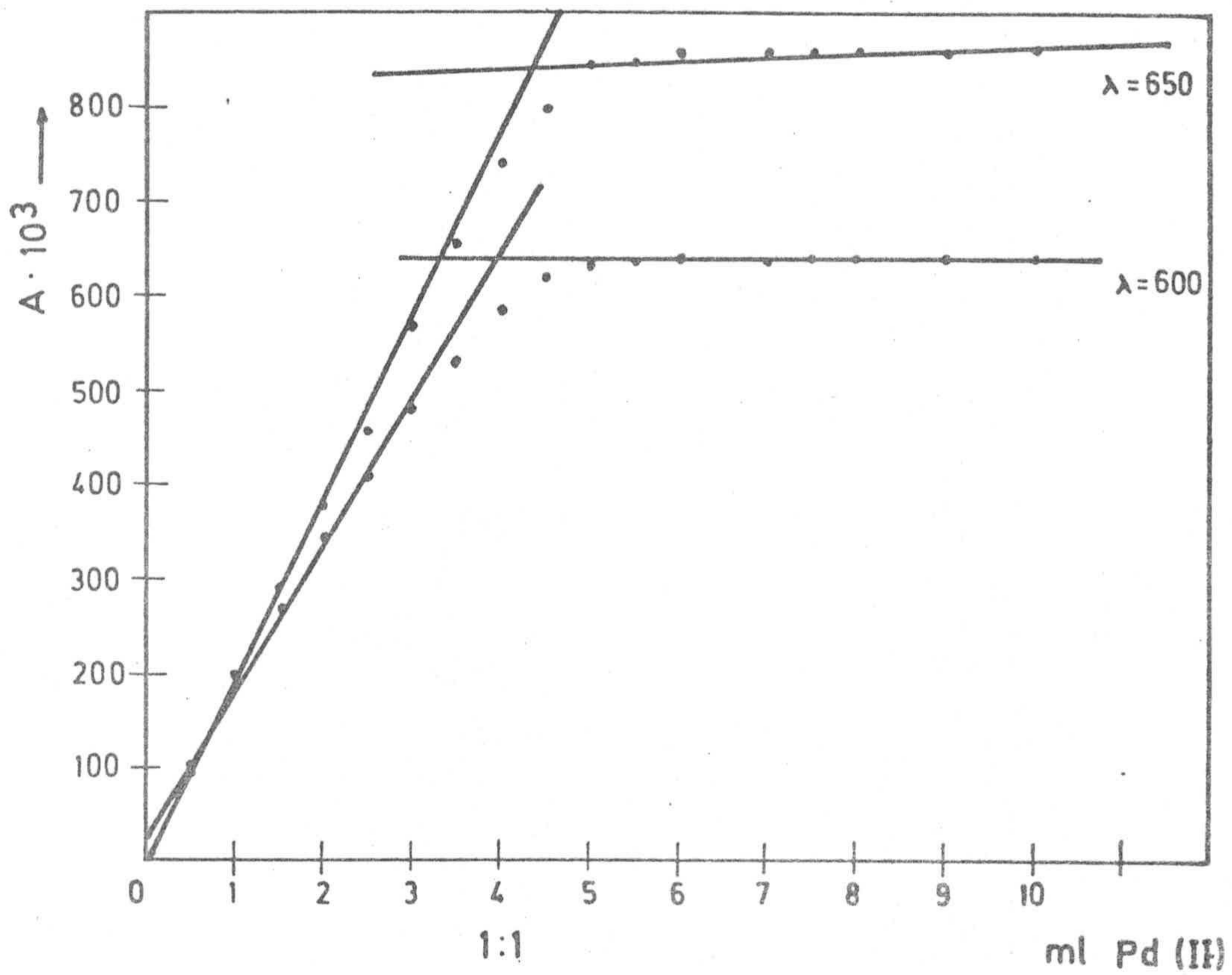
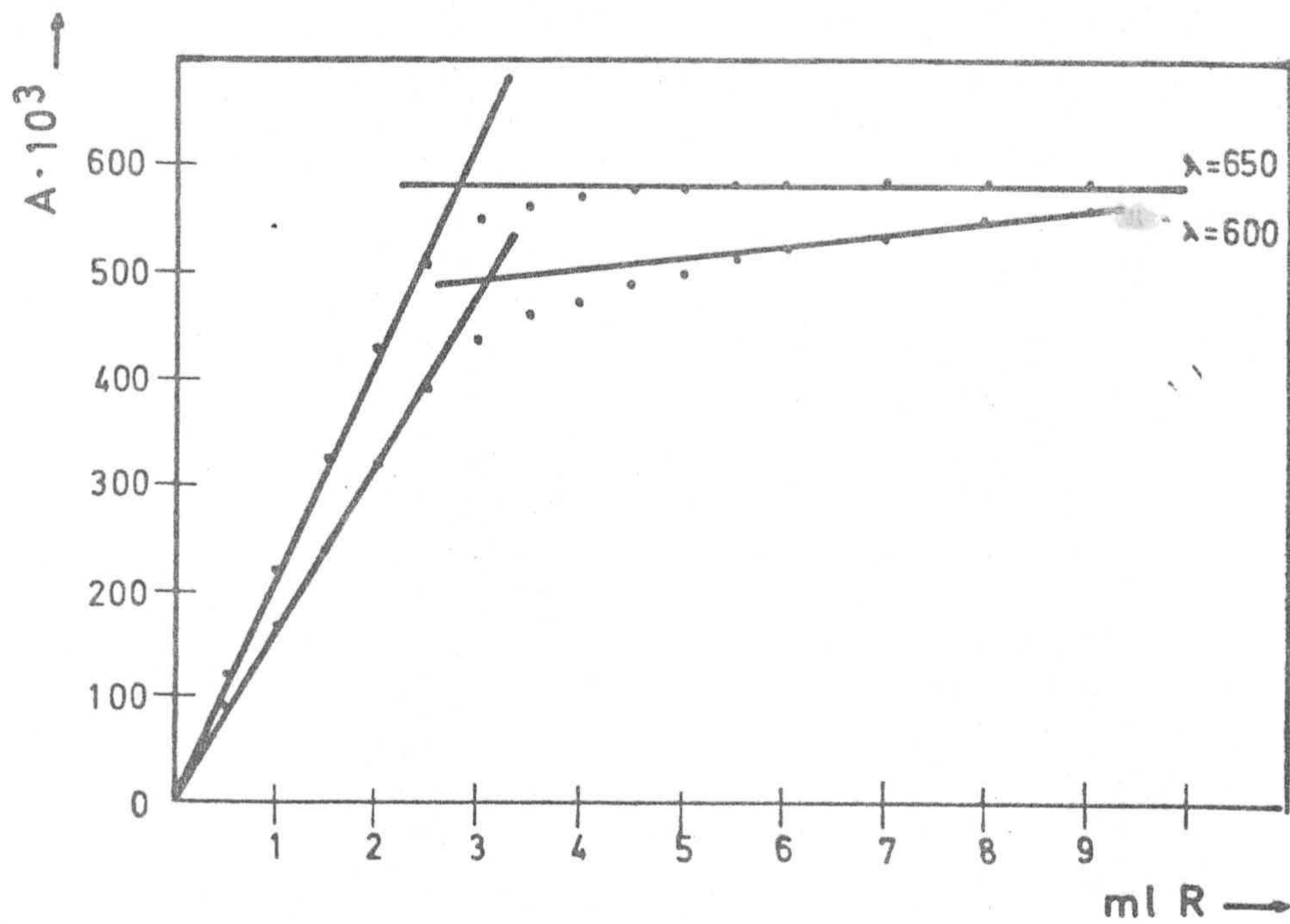


2º/ Concentración de Pd(II) constante:

Se preparó otra serie de matraces conteniendo cantidades variables de reactivo, comprendidas entre 0'5 y 9 ml de concentración $0'94 \cdot 10^{-3}$ M, 3 ml de Pd(II) $0'94 \cdot 10^{-3}$ M y 10 ml de tampón de pH 5, enrasando con agua desionizada.

Las medidas de absorbancia se realizaron a las longitudes de onda anteriormente citadas, y como blanco se utilizó una disolución conteniendo igual cantidad de Pd(II) y tampón.

En las Gráficas N^o 24 y N^o 25 se representan los resultados obtenidos en estas dos experiencias.

GRAFICA N^o 24GRAFICA N^o 25

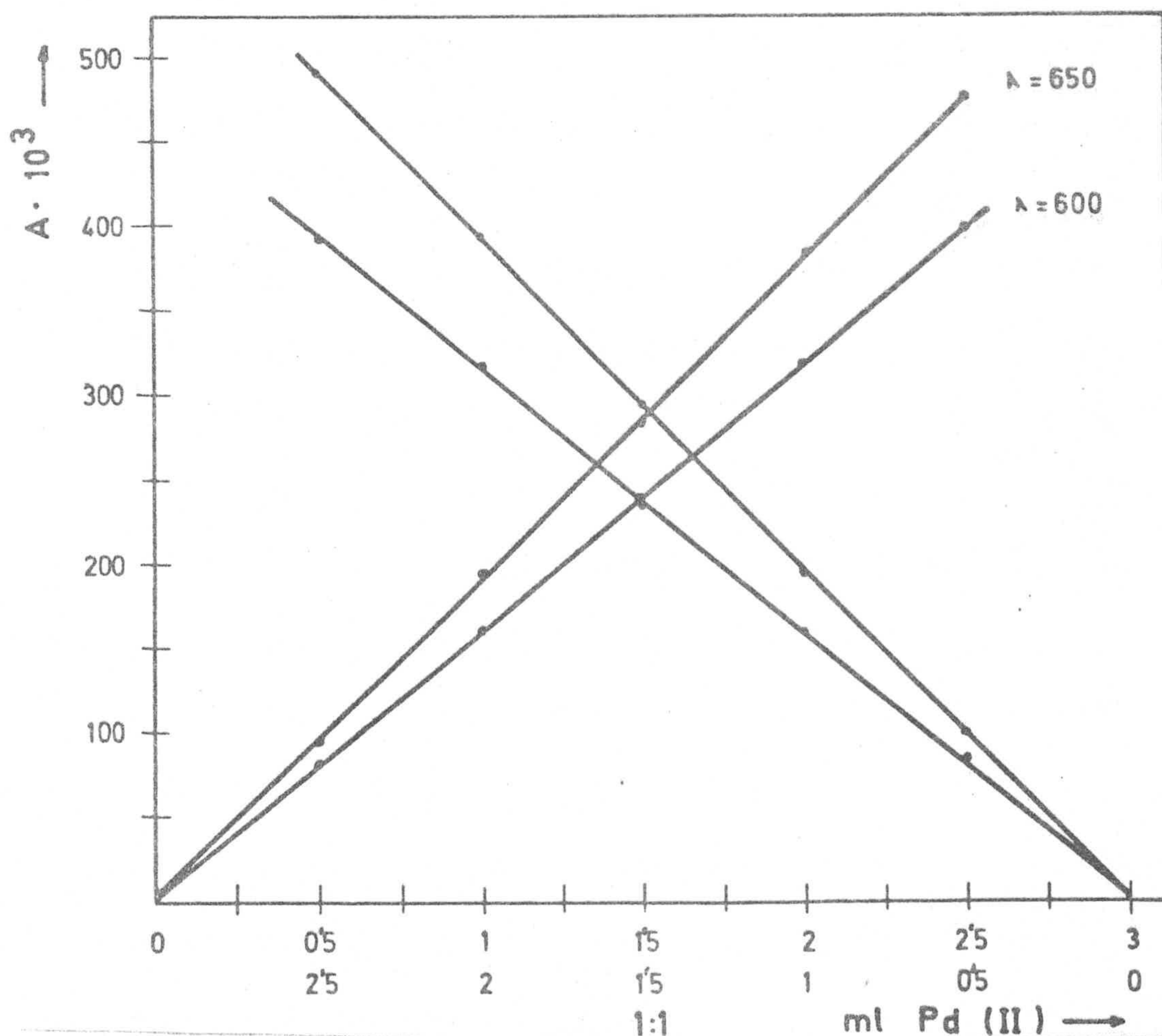
Método de Harvey y Manning (modificación de Venkateswarlu y Rao).

Para obtener datos necesarios para aplicar este método, se prepararon dos series de 5 matraces aforados de 25 ml cada una, manteniendo en la primera un exceso de reactivo y en la segunda un exceso de catión.

En la primera serie, en matraces aforados de 25 ml se introdujeron 4 ml de reactivo $0.94 \cdot 10^{-3}$ M, cantidades de Pd (II) comprendidas entre 0.5 y 2.5 ml de concentración $0.94 \cdot 10^{-3}$ M, y 10 ml de tampón de pH 5, enrasando con agua desionizada. Estos matraces fueron medidos frente a un blanco que contenía igual concentración de reactivo y tampón.

En la segunda serie, igualmente en matraces aforados de 25 ml, se introdujeron cantidades de reactivo comprendidas entre 0.5 y 2.5 ml de concentración $0.94 \cdot 10^{-3}$ M, 4 ml de Pd(II) $0.94 \cdot 10^{-3}$ M, 10 ml de tampón de pH 5 y se enrasaron con agua desionizada. Se preparó un blanco conteniendo igual cantidad de Pd (II) y tampón. En la Gráfica N° 26 se representan los datos.

GRAFICA N° 26



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Pd (II) - 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DI-SULFONATO.-

Método de Holme y Langmyhr.-

La constante se obtiene según la ecuación siguiente:

$$K_{est} = \frac{\frac{E a}{E_o m}}{\left(b - \frac{E n}{E_o m} a\right)^n \left(a - \frac{E}{E_o} a\right)^m}$$

Siendo:

E = Absorbancia experimental

E_o = Absorbancia límite

a = Concentración de reactivo

b = Concentración de Pd (II)

n y m = Coeficientes de la reacción.

En nuestro caso n = m = 1 ya que la estequiometría del complejo es 1 : 1. La expresión de la constante queda:

$$K_{est} = \frac{\frac{E a}{E_o}}{\left(b - \frac{E}{E_o} a\right) \left(a - \frac{E}{E_o} a\right)}$$

Parte experimental.-

En matraces aforados de 25 ml, se introdujeron 3 ml de reactivo $0,94 \cdot 10^{-3}$ M, cantidades de Pd (III) comprendidas entre 3,5 ml y 5,5 ml de concentración $0,94 \cdot 10^{-3}$ M y 8 ml de tampón de pH 2,5, enrasando con agua desionizada. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 650 nm, frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Mediante la representación de la Gráfica N° 27 se obtiene el valor de $1/E_0$ que resulta ser 1'81, correspondiéndole un valor de $E_0 = 0'552$.

GRAFICA N° 27

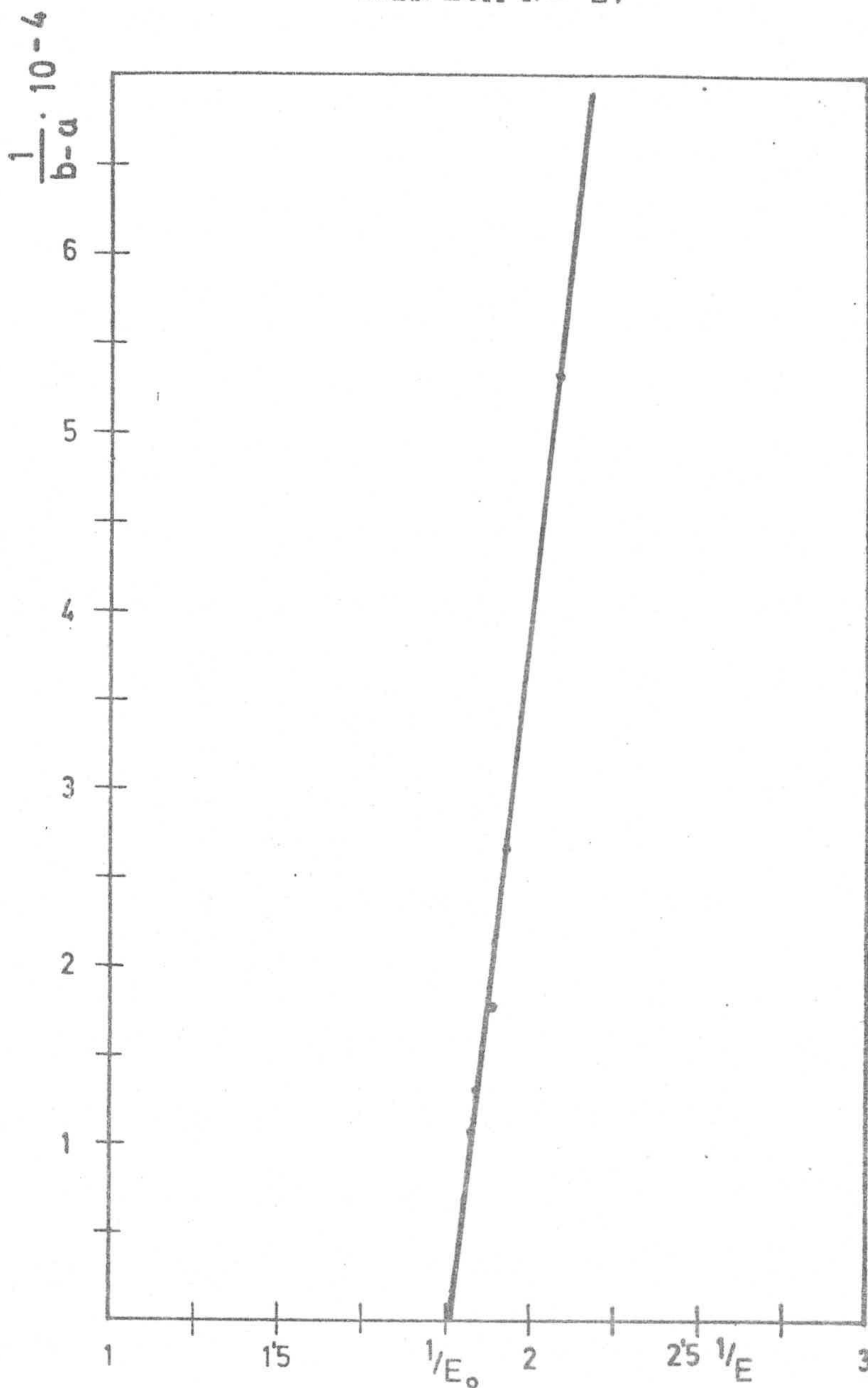


Tabla N° 17

| Solución | a | b | K | pK |
|----------|-----------------------|-----------------------|-------------------|------|
| 1 | $1'128 \cdot 10^{-4}$ | $1'316 \cdot 10^{-4}$ | $2'22 \cdot 10^5$ | 4'66 |
| 2 | $1'128 \cdot 10^{-4}$ | $1'504 \cdot 10^{-4}$ | $3'07 \cdot 10^5$ | 4'52 |
| 3 | $1'128 \cdot 10^{-4}$ | $1'692 \cdot 10^{-4}$ | $3'15 \cdot 10^5$ | 4'52 |
| 4 | $1'128 \cdot 10^{-4}$ | $1'880 \cdot 10^{-4}$ | $3'53 \cdot 10^5$ | 4'46 |
| 5 | $1'128 \cdot 10^{-4}$ | $2'068 \cdot 10^{-4}$ | $3'64 \cdot 10^5$ | 4'44 |

El valor medio de K resulta ser $3'12 \cdot 10^5$, correspondiéndole un valor medio de $pK = 4'52$.

VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Pd (II) CON LA SAL DISODICA DEL
ACIDO 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DISULFONICO.-

El estudiar espectrofotométricamente la estequiometría del complejo formado por Pd (II) con la sal disódica del ácido 1,5 diaminoantraquinona - 2,6 disulfónico, se observó la existencia de un solo complejo de estequiometría 1 : 1. Basándonos en esto, decidimos realizar valoraciones fotométricas de Pd (II) con dicho reactivo.

La longitud de onda que se ha utilizado para realizar las valoraciones ha sido a 650 nm, donde la absorbancia del reactivo es pequeña y la del complejo es elevada. Conforme se va formando complejo, la absorbancia irá aumentando, y después del punto final, al quedar solo reactivo libre, la absorbancia aumentará muy poco.

Método operatorio.-

Las curvas de valoración fotométrica se realizan introduciendo en la cubeta los ml de disolución de Pd (II) necesarios para que su concentración en Pd (II) esté comprendida entre 0'1 y 0'3 mg y 10 ml de tampón de pH 2'5, diluyendo aproximadamente hasta unos 100 ml con agua desionizada.

A la longitud de onda desde 650 nm, se ajusta el cero teniendo en la cubeta la disolución de catión, para restar así la absorbancia debida al Pd (II). Seguidamente se inicia la valoración con el reactivo, teniendo en cuenta que la lectura de absorbancia debe realizarse después de 2 ó 3 minutos de cada adición, para esperar que se estabilice la disolución.

Estudio del error.-

El error del método se establece valorando distintas cantidades de Pd (II), comprendidas entre 0'3 y 0'1 mg, siguiendo la técnica operatoria indicada anteriormente. Por encima de 0'3 mg no se pudo continuar la valoración debido a que las

absorbancias son muy altas y se salen de nuestra escala. Tampoco se pudieron valorar cantidades menores de 0'1 mg porque las absorbancias son muy pequeñas.

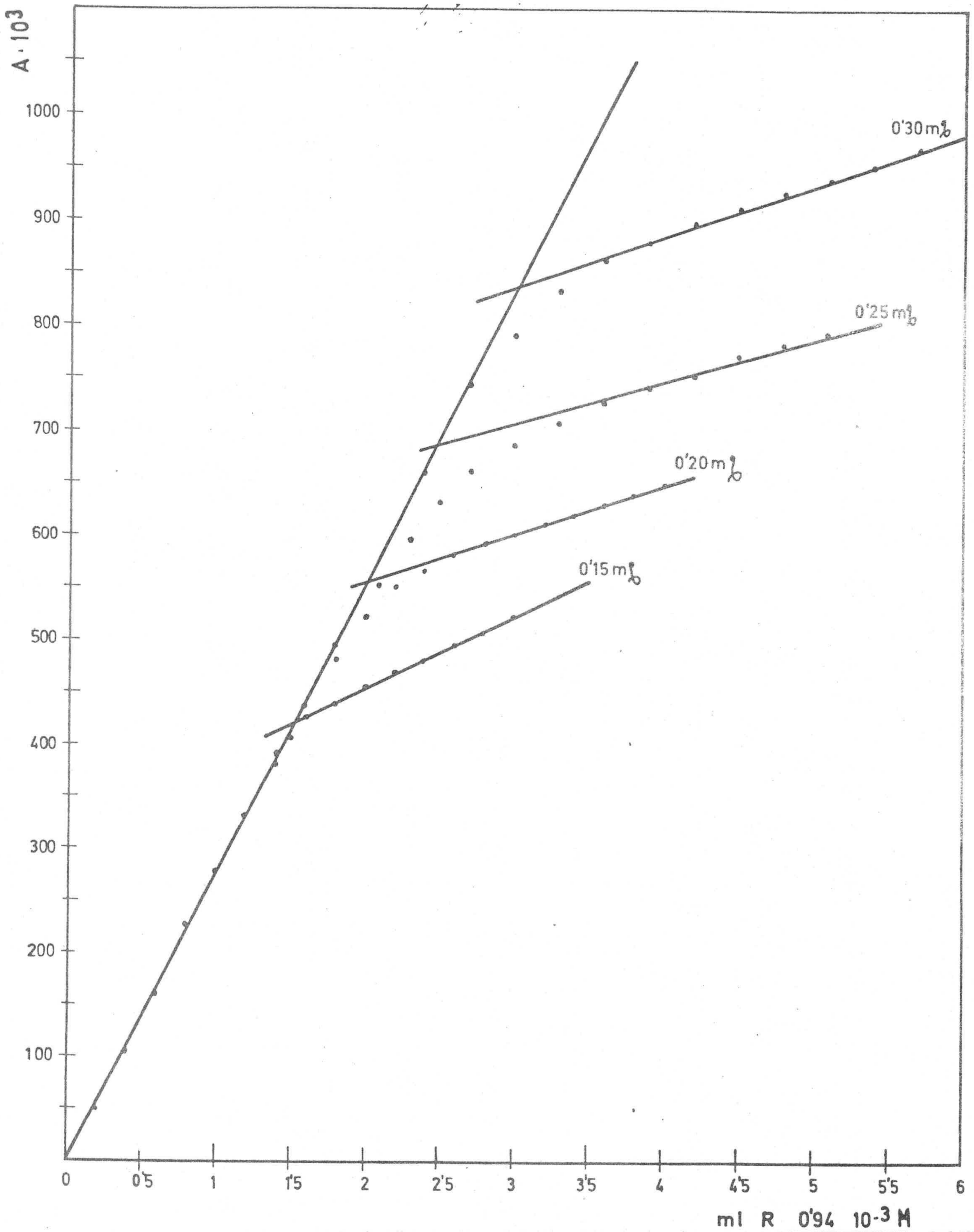
En la Tabla N^o 18 se resumen los resultados obtenidos junto con sus respectivos errores. En la Gráfica N^o 28 se representan algunas de estas valoraciones.

Tabla N^o 18

| mg Pd(II) puestos | mg Pd(II) hallados | Error % | Error medio % |
|----------------------|-----------------------|------------|------------------|
| 0'10 | 0'101 | + 1'20 | 0'56 |
| | 0'1005 | + 0'50 | |
| | 0'100 | 0'00 | |
| 0'15 | 0'149 | - 0'67 | 0'44 |
| | 0'150 | 0'00 | |
| | 0'151 | + 0'67 | |
| 0'20 | 0'1985 | - 0'75 | 0'25 |
| | 0'200 | 0'00 | |
| | 0'200 | 0'00 | |
| 0'25 | 0'2485 | - 0'60 | 0'40 |
| | 0'2515 | + 0'60 | |
| | 0'250 | 0'00 | |
| 0'30 | 0'297 | - 1'00 | 0'67 |
| | 0'300 | 0'00 | |
| | 0'297 | - 1'00 | |

Según estos resultados, se deduce que se puede valorar fotométricamente cantidades de Pd (II) comprendidas entre 0'10 y 0'30 mg con errores menores del 0'70 %, en las condiciones operatorias anteriormente indicadas.

GRAFICA N° 28



Reproducibilidad de los resultados.-

Para determinarla, se operó en idénticas condiciones operatorias que en el estudio del error, sobre una serie de 10 muestras conteniendo cada una 0'20 mg de Pd (II).

Las cantidades de Pd(II) determinadas en las muestras fueron: 0'198, 0'200, 0'200, 0'199, 0'200, 0'201, 0'200, 0'200, 0'199, y 0'200 mg, respectivamente, con una media de 0'1997. De estos datos es fácil deducir que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'95 \cdot 10^{-3}$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'30 \cdot 10^{-3}$. La tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$ un valor de $t = 2'262$, resultando que toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 0'1975 y 0'2018. El valor medio tiene asimismo el 95 % de probabilidades de hallarse comprendido entre los valores $\bar{x} \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 0'1990 y 0'2004.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'34 %.

DATOS RELATIVOS A LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL Pd(II) CON LOS REACTIVOS 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,3 DISULFONATO SODICO Y 1,5 DIAMINOANTRAQUINONA - 2,6 DISULFONATO SODICO Y A LAS DETERMINACIONES ESPECTROFOTOMETRICAS CORRESPONDIENTES.

Tabla N° 19

| Datos | Reactivo | |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| | 1,4 Diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico | 1,5 Diaminoantraquinona - 2,6 disulfonato sódico |
| medida | 400 nm | 650 nm |
| pH empleado | 8 | 2'5 |
| ϵ | 11.900 | 5.400 |
| Intervalo de concentraciones con error < 3 % | 2 - 10 ppm | 2 - 22 ppm |
| σ | 0'030 | 0'042 |
| σ_m | 0'010 | 0'013 |
| e_r | 0'56 % | 0'36 % |
| Influencia del orden de adición | Si influye | No influye |
| Estequiometría | 2R:1Pd y 1R:2Pd | 1R : 1Pd |
| pK | 9'60 | 4'52 |
| N° de cationes que no interfieren en concentración \leq 100 ppm | 7 | 25 |

UTILIZACION DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDROANTRAQUINONA COMO INDICADOR DEL PUNTO FINAL EN VALORACIONES DE OXIDACION - REDUCCION.-

En los ensayos previos realizados con la disolución acuosa de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona - disolución que presenta color amarillo - se observó que al tratarla con ciertos oxidantes perdía su coloración, es decir se hacía incolora. También se observó que la decoloración era súbita cuando el medio era fuertemente ácido; se utilizó disolución de ClH 1:1 para obtener la acidez necesaria.

En ninguno de los casos estudiados el viraje es reversible, por lo que se supone que el proceso oxidativo conduce a la destrucción de la molécula del compuesto indicador.

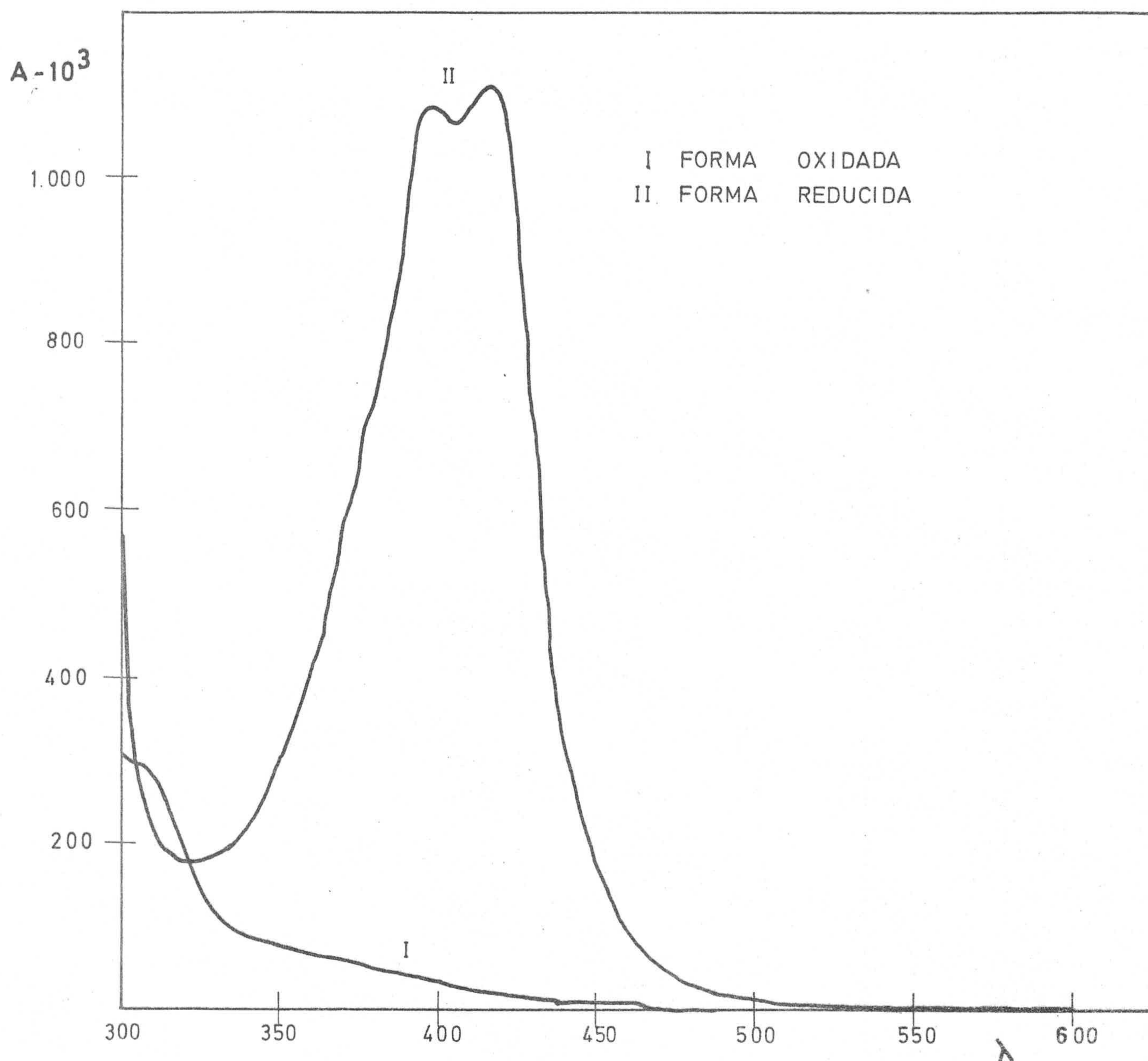
Debido a la poca solubilidad de la 1,4 diamino - 2,3 dihidro-antraquinona, en cada experiencia se han tenido que utilizar unos 10 ml de disolución de indicador, volumen poco usual, pero que no influye en la valoración debido a que esta disolución es muy diluida y equivale su adición a la dilución con agua que precede a la iniciación de la valoración en cualquier volumetría normal.

Determinación del potencial formal del indicador.-

Para determinarlo se utilizaron dos métodos espectrofotométricos. El primero de ellos se describe a continuación (86):

Se establecieron a pH 0 los espectros de absorción de la forma "oxidada" y "reducida" del indicador en una zona de longitudes de onda comprendida entre 300 y 600 nm. En un matraz aforado de 100 ml, se introdujeron 25 ml de disolución acuosa de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona (0'035 %), 8'33 ml de ácido clorhídrico concentrado para que la disolución fuese 1 N en ClH, y se enrasó con agua desionizada. La forma "oxidada" llevaba además unas gotas de bromato potásico 0'1 N. Los datos obtenidos se resumen en la Gráfica N^o 29 .

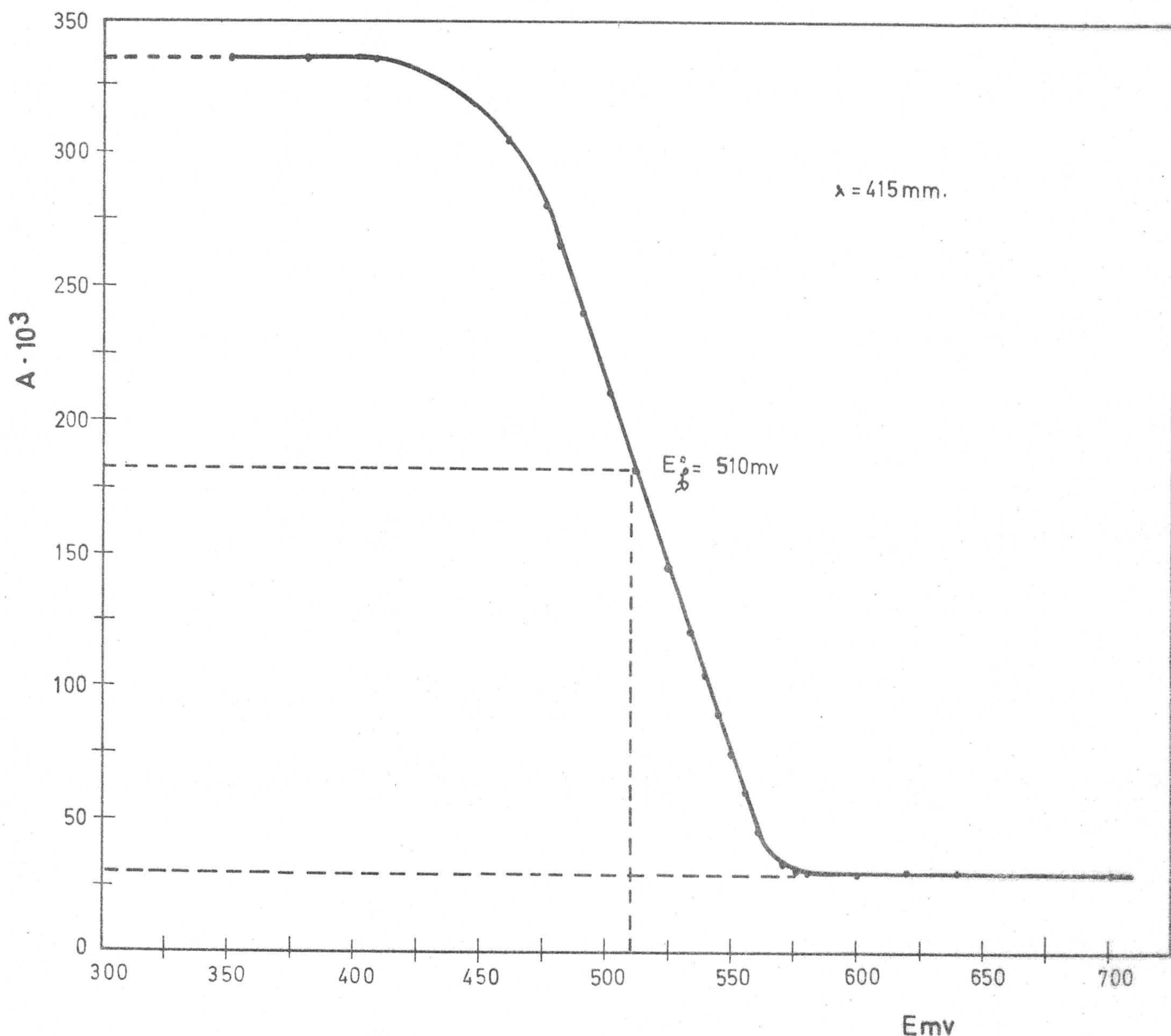
GRAFICA N° 29



Con los datos obtenidos de la anterior Gráfica, se valoró potenciométricamente una disolución conteniendo 0'5 ml de AsO_3Na_3 0'1 N, 25 ml de disolución de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona, 8'33 ml de ácido clorhídrico concentrado y agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml, con disolución 0'01 N de bromato potásico, anotando las absorbancias correspondientes de la disolución, a cada adición de BrO_3K , a la longitud de onda de 415 nm (máximo de absorbancia de la forma reducida).

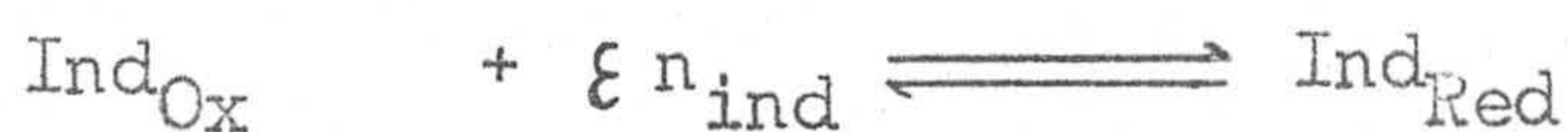
Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica N° 30, en la cual se observa un potencial formal del indicador $E_f^0 = 510$ mV.

GRAFICA N° 30



A continuación se determinó por otro procedimiento basado en los mismos principios (87):

El potencial correspondiente a la reacción:



puede ser formulado en los siguientes términos:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^{\circ} + \frac{R T}{n_{\text{ind}} F} \lg_e \frac{a_{\text{ox ind}}}{a_{\text{red ind}}}$$

donde E° es el potencial normal para concentraciones unitarias de las dos formas "oxidada" y "reducida" del indicador. Operando en condiciones fijas y determinadas, cabría hablar del potencial formal del indicador, de indudable utilidad práctica. Excepto para reacciones que involucren formación de semiquinonas (88) (no es nuestro

caso), las reacciones del indicador pueden incluirse dentro de la clase de coeficientes homogéneos y estequiométricos, para las que a una dada relación de $[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}]$ el potencial es independiente de la concentración absoluta.

El potencial condicional del indicador, referido a bajas concentraciones para poder expresar concentraciones en lugar de actividades, se puede escribir así:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^{\circ} + \frac{R T}{n_{\text{ind}} F} \lg_e \frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{Ind}_{\text{red}}}$$

donde E_{ind}° es el potencial condicional para concentraciones equimoleculares de las dos formas del indicador bajo condiciones específicas, y que es la usada normalmente como constante de indi ---

cador para indicadores de oxidación-reducción.

La experiencia efectuada para determinar la constante del indicador fue la siguiente:

Se introdujeron en tres matraces aforados de 250 ml, 50 ml de disolución acuosa saturada de 1,4 diamino-2,3 dihidroantraquinona, la adecuada cantidad de ClH concentrado para que en el volumen final de 250 ml, su concentración fuese 1 N, y enrase con agua desionizada.

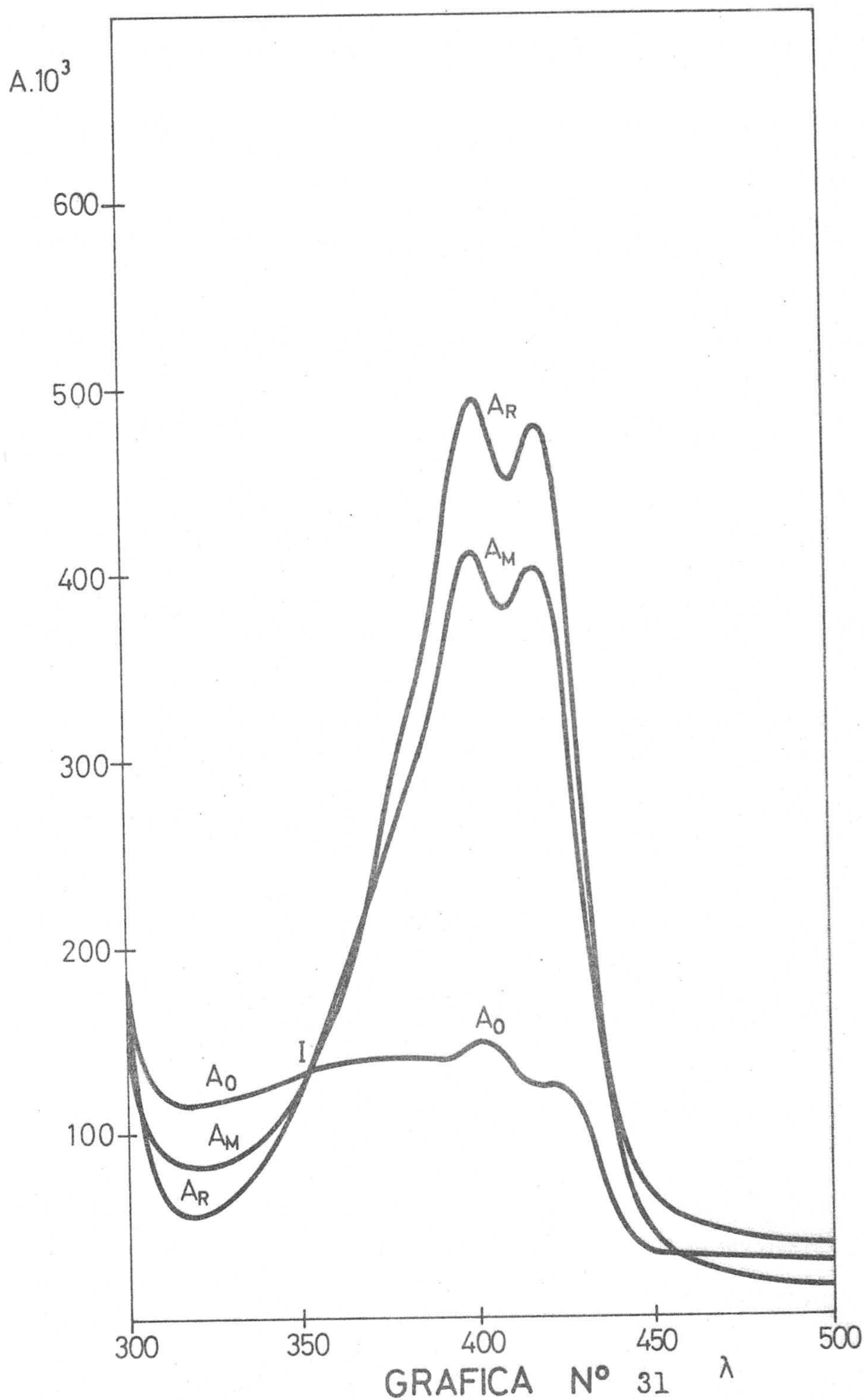
En uno de ellos además, se agregaron unas gotas de bromato potásico 0'01 N hasta desaparición parcial del color de la forma reducida del indicador; en otro, se añadieron unas gotas de BrO_3K 0'01 N hasta que el indicador viró totalmente.

Se registraron los espectros de absorción de las tres disoluciones, Gráfica N^o 31, y se midió el potencial de la disolución correspondiente a la mezcla de las dos formas del indicador, en un pH-metro con electrodos platino-calomelanos, dando un valor de 530 mV.

Escogiendo dos longitudes de onda a ambos lados del punto isobéptico (325 y 400 nm) y por aplicación de las fórmulas:

$$E = E_{\text{ind}}^{\circ} + \frac{2,3 R T}{n_{\text{ind}} F} \lg \frac{A_{\text{o}} - A_{\text{m}}}{A_{\text{m}} - A_{\text{r}}} ; \quad E = E_{\text{ind}}^{\circ} + \frac{2,3 R T}{n_{\text{ind}} F} \lg \frac{A_{\text{m}} - A_{\text{o}}}{A_{\text{r}} - A_{\text{m}}}$$

podemos encontrar E^0 . Estas ecuaciones son independientes de la concentración y pueden ser aplicadas, conociendo o no la concentración del indicador. Si el valor de n_{ind} no es conocido, las soluciones de (1) y (2) se deben hacer para $n = 1, 2, 3$ etc hasta acuerdo en el valor de E^0 alcanzado. Esto definiría el valor de n_{ind} .



De la Gráfica N° 31 se deducen los siguientes valores:

| | | |
|-----------------|-------------|-----------------------------|
| | $A_R = 60$ | $A_R = 495$ |
| $\lambda = 325$ | $A_m = 85$ | $\lambda = 400$ $A_m = 410$ |
| | $A_o = 120$ | $A_o = 150$ |

Para $n_{ind} = 2$, el valor de E^0 es 0,525 y 0,516 V

VALORACION DE ARSENITO SODICO 0'1 N CON BROMATO POTASICO 0'1 N.-Determinación de la acidez necesaria.-

En matraz erlenmeyer de 250 ml, se colocaron muestras que contenían 5 ml de arsenito sódico 0'1 N, las cantidades de disolución de ClH 1 : 1 que se indican en la Tabla N° 20 y 10 ml de disolución acuosa de indicador de concentración 0'035 %, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml. La disolución es de color amarillo y en el punto de equivalencia vira a incolora. En la Tabla N° 20 se recogen los resultados obtenidos en función de la cantidad de ClH 1 : 1 añadido. Cada dato es promedio de tres determinaciones.

Tabla N° 20

| ml ClH 1:1 | mg AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 hallados | Diferencia | % error |
|------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 5 | 47'97 | 56'22 | 8'25 | 17'20 |
| 10 | 47'97 | 49'50 | 1'53 | 3'20 |
| 15 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |
| 20 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 25 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 30 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 35 | 47'97 | 47'30 | 0'67 | 1'40 |
| 40 | 47'97 | 47'01 | 0'96 | 2'00 |

De los resultados anteriores se deduce que el mínimo error corresponde a la adición de 25 á 30 ml de ClH 1:1, por lo cual nosotros utilizaremos 25 ml.

Influencia de la cantidad de indicador empleado.-

Para determinar la cantidad optima de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona, se realizaron valoraciones en las que se mantuvieron constantes todos los factores, variando unicamente la cantidad de indicador. En matraz erlenmeyer de 250 ml, se colocaron 5 ml de AsO_3Na_3 0'1 N, 25 ml de ClH 1:1 y las cantidades que se expresan de indicador, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml, valorando a continuación con bromato potásico 0'1 N.

En la Tabla N° 21, cada uno de los datos se ha obtenido como promedio de tres valoraciones. Se observa que cuando la cantidad de indicador presente en la disolución es de 10 ml, el error es mínimo, por lo que se utilizará esta cantidad para posteriores experiencias.

Tabla N° 21

| ml indicador | mg AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 hallados | Diferencia | % error |
|--------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------|---------|
| 5 | 47'97 | 46'05 | 1'92 | 4'00 |
| 10 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 15 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 20 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |
| 25 | 47'97 | 49'50 | 1'53 | 3'19 |

Error del método.-

Esta experiencia se realizó con muestras conteniendo distintas cantidades de arsenito sódico y teniendo en el punto final de la valoración volúmenes aproximadamente iguales.

En matraces erlenmeyer de 250 ml, se introdujeron cantidades variables de disolución 0'1 N de AsO_3Na_3 , 25 ml de disolución de ClH 1:1 y 10 ml de indicador, diluyendo con cantidades convenientes.

tes de agua desionizada para que el volumen total en el punto de equivalencia fuese de unos 100 ml.

Para volúmenes de arsenito sódico 0'1 N menores de 1 ml, se valoró con disolución de BrO_3K 0'01 N, y para volúmenes mayores la concentración de bromato potásico fué 0'1 N.

Los resultados expresados en la Tabla N^o 22 son promedio de tres determinaciones.

El error es menor del 2 % para cantidades de arsenito sódico comprendidas entre 19'18 y 335'80 mg.

Tabla N^o 22

| ml AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 hallados | Diferencia | % error |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 1'92 | 2'37 | 0'45 | 28'43 |
| 0'4 | 3'84 | 4'16 | 0'32 | 8'33 |
| 0'6 | 5'85 | 6'04 | 0'19 | 3'25 |
| 0'8 | 7'67 | 7'86 | 0'19 | 2'48 |
| 1 | 9'59 | 9'88 | 0'29 | 3'02 |
| 2 | 19'18 | 19'46 | 0'28 | 1'46 |
| 3 | 28'77 | 29'02 | 0'25 | 0'86 |
| 4 | 38'36 | 38'36 | 0'00 | 0'00 |
| 5 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 10 | 95'95 | 94'61 | 1'34 | 1'39 |
| 15 | 143'92 | 142'57 | 1'35 | 0'93 |
| 20 | 191'90 | 188'33 | 3'57 | 1'86 |
| 25 | 239'82 | 237'28 | 2'54 | 1'06 |
| 30 | 287'82 | 283'60 | 4'22 | 1'47 |
| 35 | 335'80 | 331'30 | 4'50 | 1'34 |
| 40 | 383'80 | 375'70 | 8'10 | 2'11 |

Reproducibilidad.-

Para establecerla se operó en iguales condiciones que en el estudio del error del método, preparando 10 muestras conteniendo cada una 10 ml de arsenito sódico 0'1 N.

Los volúmenes de BrO_3K 0'1 N gastados fueron: 9'8, 9'9, 9'9, 9'9, 10'0, 9'8, 9'8, 9'9, 10'0 y 9'8 ml, respectivamente, con una media de 9'88. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'078$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'025$.

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones

efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 9'70 y 10'06. Igualmente el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendido entre los valores $x \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 9'82 y 9'94.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'57%.

VALORACION DE ARSENITO SODICO 0'1 N CON CLORAMINA T.-Determinación de la acidez necesaria.-

Al igual que en el caso anterior y según pudimos observar en los ensayos previos, la valoración tiene que realizarse en medio fuertemente ácido.

Para estudiar la influencia de la cantidad de ácido clorhídrico presente, se colocaron en matraces erlenmeyer de 250 ml cantidades iguales de arsenito sódico, 5 ml de concentración 0'1 N, distintas cantidades de ClH 1:1 como se indica en la Tabla N° 52 , y 10 ml de disolución acuosa de indicador. El volumen total en el punto de equivalencia fué siempre de unos 100 ml. La disolución se valoró con Cloramina T 0'1 N, $f = 1'020$, y los resultados obtenidos, promedio cada uno de tres determinaciones se resumen en la Tabla N° 23 .

Tabla N^o 23

| ml ClH 1:1 | mg AsO ₃ Na ₃ puestos | mg AsO ₃ Na ₃ hallados | Diferencia | % error |
|------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|---------|
| 5 | 47'97 | 54'97 | 7'00 | 14'60 |
| 10 | 47'97 | 50'17 | 2'20 | 4'58 |
| 15 | 47'97 | 48'54 | 0'57 | 1'19 |
| 20 | 47'97 | 48'54 | 0'57 | 1'19 |
| 25 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 30 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 35 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 40 | 47'97 | 47'30 | 0'67 | 1'39 |

Según estos resultados, se observa que utilizando un volumen de ClH 1:1 comprendido entre 25 y 35 ml, el error es mínimo, por lo cual utilizaremos para posteriores experiencias un volumen de ClH 1:1 de 25 ml.

Influencia de la cantidad de indicador.-

En matraz erlenmeyer de 250 ml se colocaron muestras con 5 ml de arsenito sódico 0'1 N, 25 ml de ClH 1:1 y se fué variando la cantidad de indicador. Estas muestras se valoraron con disolución de Cloramina T 0'1 N y el volumen final fué de unos 100 ml. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla N^o 24 y en cada caso son promedio de tres determinaciones.

Como puede apreciarse, los errores cometidos utilizando entre 10 y 20 ml de indicador son mínimos. Para no tener que introducir demasiado volumen de indicador, utilizaremos 10 ml.

Error del método.-

Manteniendo constante la cantidad de ClH 1:1 y de indicador, se fué variando la cantidad de arsenito sódico presente en cada muestra, entre 0'2 y 40 ml, valorando hasta 1 ml con Cloramina T 0'01 N y a partir de esta cantidad con concentración 0'1 N.

Tabla N^o 24

| ml indicador 0'034 % | mg AsO ₃ Na ₃ puestos | mg AsO ₃ Na ₃ hallados | Diferencia | % error |
|-------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|---------|
| 5 | 47'97 | 46'72 | 1'25 | 2'60 |
| 10 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 15 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 20 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 25 | 47'97 | 48'92 | 0'95 | 2'00 |
| 30 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |

Tabla N^o 25

| ml AsO ₃ Na ₃ puestos | mg AsO ₃ Na ₃ puestos | mg AsO ₃ Na ₃ hallados | Diferencia | % error |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 1'92 | 2'37 | 0'45 | 23'43 |
| 0'4 | 3'84 | 4'16 | 0'32 | 8'33 |
| 0'6 | 5'85 | 6'11 | 0'26 | 4'44 |
| 0'8 | 7'67 | 7'86 | 0'19 | 2'48 |
| 1 | 9'59 | 10'55 | 0'96 | 10'01 |
| 2 | 19'18 | 20'13 | 0'95 | 4'95 |
| 3 | 28'77 | 29'44 | 0'67 | 2'32 |
| 4 | 38'36 | 39'03 | 0'67 | 1'75 |
| 5 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 10 | 95'95 | 95'66 | 0'29 | 0'30 |
| 15 | 143'92 | 142'67 | 1'25 | 0'87 |
| 20 | 191'90 | 189'02 | 2'88 | 1'50 |
| 25 | 239'87 | 236'99 | 2'88 | 1'20 |
| 30 | 287'82 | 284'60 | 3'22 | 1'12 |
| 35 | 335'80 | 331'67 | 4'13 | 1'23 |
| 40 | 383'76 | 377'71 | 6'05 | 1'58 |

Como se puede observar en la Tabla N^o 25 para valores menores de 1 ml de AsO_3Na_3 0'1 N, los errores cometidos son bastante grandes, por lo que no es recomendable esta valoración para pequeñas cantidades de arsenito sódico. El error cometido entre 38'36 mg de arsenito sódico y 383'75 mg por lo menos, es inferior al 2 % y menor del 1 % para cantidades de arsenito sódico comprendidas entre 47'97 y 143'92 mg.

Reproducibilidad.-

Se determinó preperando 10 muestras conteniendo cada una 10 ml de arsenito sódico 0'1 N. Las condiciones operatorias fueron idénticas a las anteriormente citadas.

Los volúmenes de Cloramina T 0'1 N gastados fueron: 9'9, 9'9, 10'0, 9'9, 10'0, 9'9, 9'9, 9'9, 10'0 y 9'9 ml respectivamente, a los que corresponde una media de 9'93 ml. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'048$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'015$. La tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$, resultando que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de hallarse comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 9'82 y 10'04. Asimismo el valor medio tiene el 95 de probabilidades de estar comprendido, entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 9'90 y 9'96.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'34%.

VALORACION DE ACIDO ASCORBICO 0'1 N CON CLORAMINA T 0'1 N.-

Al igual que en los casos anteriores, la valoración tiene que realizarse en medio fuertemente ácido, por lo que comenzamos este trabajo estudiando el error que produce en la valoración la cantidad de ácido clorhídrico presente.

Influencia de la acidez presente.-

Se operó en matraces erlenmeyer de 250 ml, colocando en todos los casos 5 ml de ácido ascórbico 0'1 N, distintas cantida-

des de ClH 1:1, como se indica en la Tabla N^o 26, y 10 ml de solución acuosa de indicador, diluyendo con agua desionizada hasta unos 100 ml. El viraje del indicador, como en casos anteriores, es de amarillo a incoloro. Se valoró con Cloramina T 0'1 N $f=1'020$ y los resultados obtenidos, promedio de tres determinaciones, se resumen en la Tabla N^o 26 .

Tabla N^o 26

| ml ClH 1:1 | mg ácido ascórbico puestos | mg ácido ascórbico hallados | Diferencia | % error |
|------------|----------------------------|-----------------------------|------------|---------|
| 5 | 44'03 | 49'05 | 5'02 | 11'40 |
| 10 | 44'03 | 45'58 | 1'55 | 3'50 |
| 15 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'50 |
| 20 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 25 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 30 | 44'03 | 43'76 | 0'27 | 0'60 |
| 35 | 44'03 | 43'76 | 0'27 | 0'60 |
| 40 | 44'03 | 43'76 | 0'27 | 0'60 |

De esta Tabla se puede observar, que a partir de 15 ml de ClH 1:1 el error que se comete es mínimo; como con 20 ml el viraje se ve mejor, utilizaremos esta cantidad para las siguientes experiencias.

Influencia de la cantidad de indicador.-

Al igual que en las valoraciones anteriores, para estudiar la cantidad de indicador que se debe utilizar en la valoración, se prepararon varias muestras con 5 ml de ácido ascórbico 0'1 N, 20 ml de ClH 1:1 y distintas cantidades de indicador. Valoramos con Cloramina T y los resultados obtenidos, promedio de tres determinaciones, se expresan en la Tabla N^o 27 .

Se observa que utilizando entre 10 y 15 ml de disolución de indicador, el error es mínimo, por lo que utilizaremos 10 ml.

Tabla N^o 27

| ml indicador 0'034 % | mg ácido ascórbico puestos | mg ácido ascórbico hallados | Diferencia | % error |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------|---------|
| 5 | 44'03 | 43'15 | 0'88 | 2'00 |
| 10 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 15 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 20 | 44'03 | 44'65 | 0'62 | 1'40 |
| 25 | 44'03 | 44'65 | 0'62 | 1'40 |
| 30 | 44'03 | 44'65 | 0'62 | 1'40 |

Error del método.-

Se realizó preparando muestras en matraces erlenmeyer de 250 ml con distintas cantidades de ácido ascórbico como se indica en la Tabla N^o 28, añadiendo 20 ml de disolución de ácido clorhídrico 1:1 y 10 ml de disolución de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona, valorando con disolución de Cloramina T 0'01 N hasta 0'8 ml y 0'1 N a partir de 1 ml de ácido ascórbico. El volumen final fué de unos 100 ml y los datos experimentales y cálculos del error figuran en la Tabla N^o 28, siendo cada resultado promedio de tres determinaciones.

Como puede observarse los errores cometidos al valorar cantidades menores de 1 ml de ácido ascórbico son elevados, por lo que no es recomendable esta valoración para pequeñas cantidades de ácido ascórbico. Para cantidades comprendidas entre 17'61 y 352'24 mg de ácido ascórbico los errores son menores del 2 %.

Reproducibilidad.-

Se determinó operando en idénticas condiciones operativas que en el estudio del error del método, con diez disoluciones conteniendo todas ellas 10 ml de disolución de ácido ascórbico 0'1 N.

Los volúmenes de Cloramina T gastados fueron: 9'9, 10'0,

Tabla No 28

| ml ácido as- córico puestos | mg ácido as- córico puestos | mg ácido as- córico hallados | Diferencia | % error |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 1'76 | 2'17 | 0'41 | 23'30 |
| 0'4 | 3'52 | 3'84 | 0'32 | 9'10 |
| 0'6 | 5'28 | 5'54 | 0'26 | 4'92 |
| 0'8 | 7'04 | 7'22 | 0'18 | 2'56 |
| 1 | 8'81 | 9'42 | 0'61 | 6'92 |
| 2 | 17'61 | 17'87 | 0'26 | 1'47 |
| 3 | 26'42 | 26'68 | 0'26 | 0'98 |
| 4 | 35'22 | 35'22 | 0'00 | 0'00 |
| 5 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 10 | 88'06 | 86'915 | 1'145 | 1'30 |
| 15 | 132'90 | 131'13 | 1'77 | 1'33 |
| 20 | 176'12 | 172'94 | 3'18 | 1'80 |
| 25 | 220'15 | 219'00 | 1'15 | 0'52 |
| 30 | 264'18 | 259'78 | 4'40 | 1'66 |
| 35 | 308'21 | 302'66 | 5'55 | 1'80 |
| 40 | 352'24 | 346'07 | 6'16 | 1'75 |

9'9, 9'9, 10'0, 10'0, 9'9, 10'0, 9'9 y 9'9 ml, respectivamente, valores a los que corresponde una media de 9'94. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'05$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{s_m} = \pm 0'016$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, es decir entre 9'83 y 10'05. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los valores $x \pm \sqrt{s_m} t$, o sea entre 9'90 y 9'98.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'36%.

UTILIZACION DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDROANTRAQUINONA COMO
INDICADOR FLUORESCENTE DEL PUNTO FINAL EN VALORACIONES DE OXI-
DACION - REDUCCION.-

La 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona disuelta en agua presenta fluorescencia amarilla cuando se somete a la luz ultravioleta.

En los ensayos previos se observó que esta antraquinona, en presencia de ciertos reductores, al ser tratada con oxidantes como la Cloramina T en medio ácido fuerte, tiene un cambio nítido de fluorescencia amarilla a naranja. Si el medio ácido es menos fuerte la fluorescencia desaparece.

El conocimiento de este hecho nos hizo pensar en utilizar la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona como indicador fluorescente en valoraciones de oxidación - reducción, estudiando las condiciones idóneas para determinar exactamente el punto final de la valoración.

Debido a que la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona es poco soluble en agua hubiéramos tenido que operar con soluciones considerables de la disolución acuosa de indicador. Para evitar el inconveniente se disolvió en etanol, en el cual es más soluble, con lo que se puede operar con volúmenes adecuados.

Al igual que en su utilización como indicador visible, en este caso el viraje de la fluorescencia no es reversible, por lo que se supone que el proceso oxidativo conduce a la destrucción de la molécula del compuesto indicador.

Todas las experiencias se realizaron en cuarto oscuro, iluminado únicamente por la luz ultravioleta emitida por una lámpara Uvaton-70, cuya longitud de onda de excitación es de 360 nm.

ESTUDIO ESPECTROFLUORIMETRICO DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDRO-
ANTRAQUINONA.-

La 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona, convenientemente excitada, muestra fluorescencia. A continuación se resumen alguno de los datos que hemos obtenido en el estudio de este tema:

Contraste del aparato.-

Se realizó frente a una disolución conteniendo 5 ppm de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0'1 N, utilizando cubetas de cuarzo de 10 mm, siendo los parámetros del espectrofluorímetro: fotomultiplicador en posición 1, sensibilidad en 0, rendijas (en mm) A=4, B=4, C=4, D=2, E=2 y F=2; temperatura 293° K.

Técnica seguida para la obtención de los espectros de excitación y emisión.-

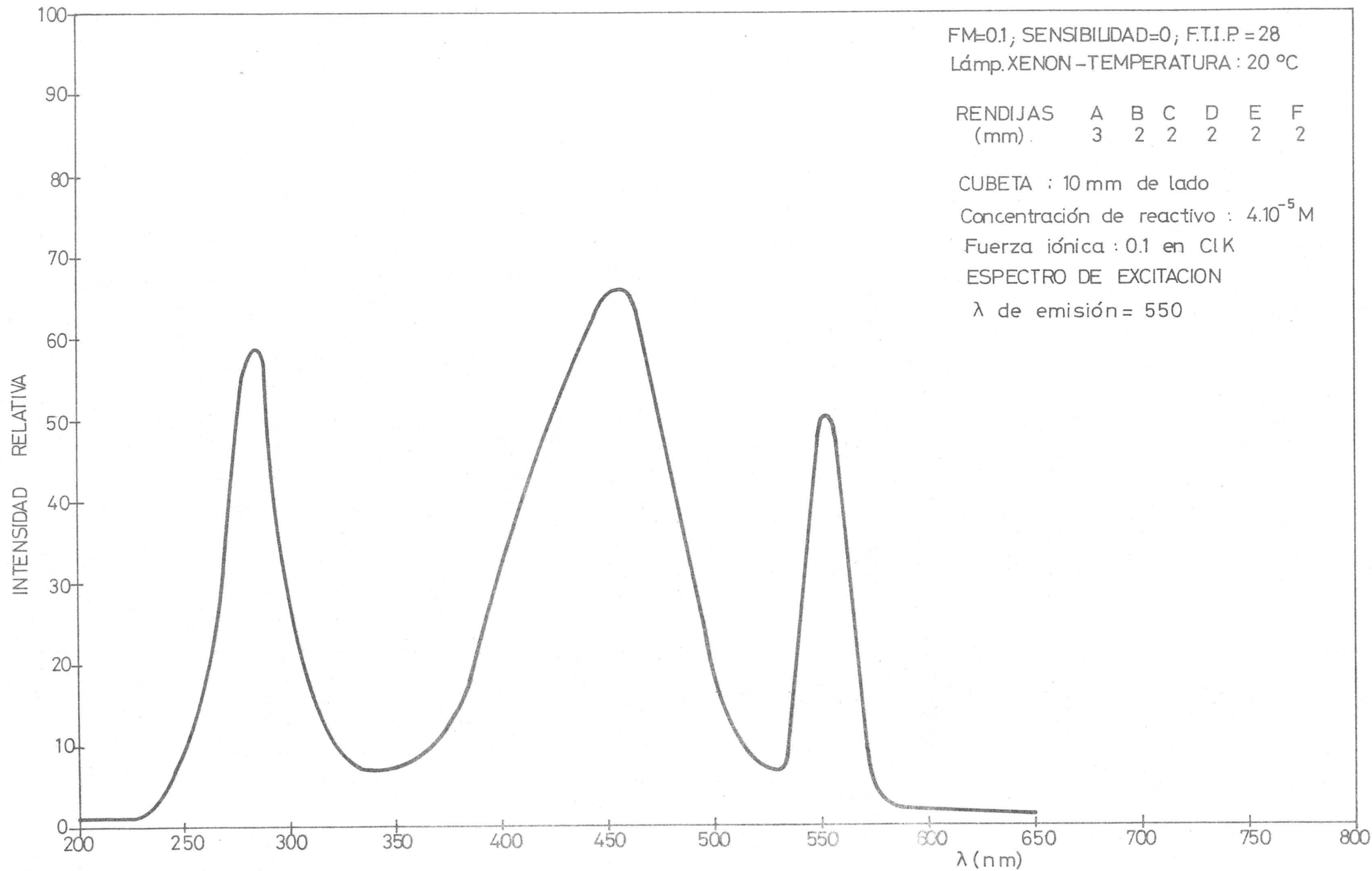
Efectuamos barridos de emisión, variando la longitud de onda de excitación, para cada barrido, de 20 en 20 nm, hasta que el fotómetro acusó emisión máxima. Una vez localizada la longitud de onda aproximada de excitación, colocamos el dial de emisión en la longitud de onda de emisión máxima y fuimos moviendo muy lentamente el dial de excitación hasta obtener un nuevo máximo de emisión.

Esta longitud de onda de excitación, a la que le corresponde máxima emisión, fue la utilizada para establecer el espectro de emisión. El espectro de excitación se determinó operando a la longitud de onda de máxima emisión.

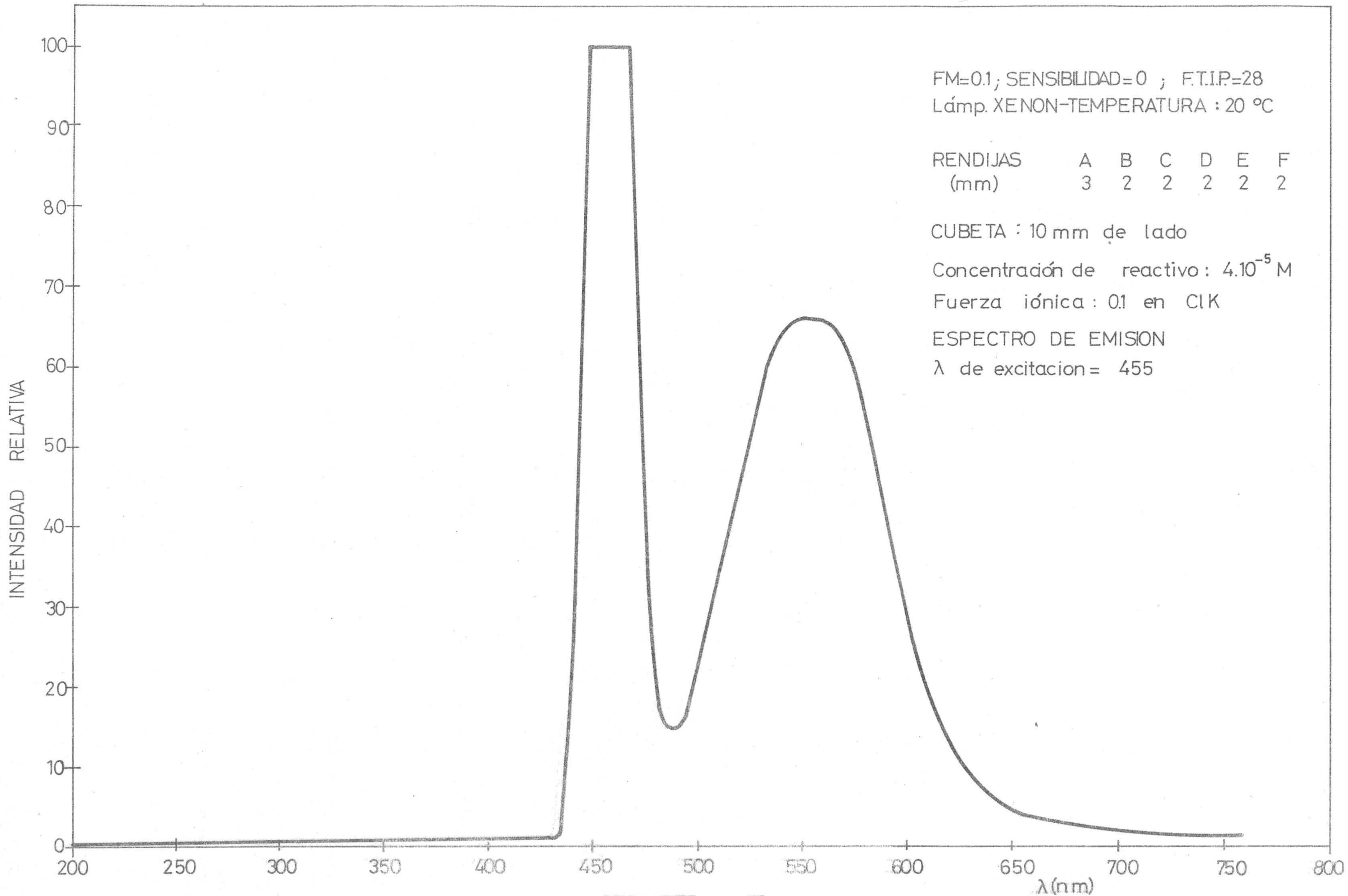
Espectros de excitación y emisión de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona.-

Los espectros se establecieron con disolución acuosa de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M, sin adición de ácido o base por nuestra parte. Los resultados obtenidos, junto con los parámetros del aparato, se representan en las Gráficas N° 32 y N° 33 .

En dichas Gráficas se pone de manifiesto la aparición de dos máximos en el espectro de excitación, uno a 385 nm y otro a 455 nm, para la longitud de onda de emisión de 550 nm. El espectro de emisión, para la longitud de onda de excitación de 455 nm, muestra un máximo de emisión de 550 nm.



GRAFICA N° 32



GRAFICA N° 33

Influencia del pH sobre los espectros de excitación y emisión.-

Se estudió preparando disoluciones acuosas del reactivo de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M, a fuerza iónica 0'1 N en CLK. Los espectros de emisión se realizaron a la longitud de onda de excitación de 455 nm y los espectros de excitación a la longitud de onda de emisión de 550 nm.

Los parámetros del aparato fueron los siguientes:

FM = 0'1, sensibilidad = 0, rendijas (en mm): A = 3, B = 2, C = 2, D = 2, E = 2, F = 2; temperatura 293° K.

Los espectros de emisión obtenidos a los distintos pH se representan en las Gráficas N° 34 a N° 39, y los espectros de excitación, a los mismos pH, en las Gráficas N° 40 a N° 45.

De la observación de dichas Gráficas se deduce:

1°/ Que para una longitud de onda de excitación constante e igual a 455 nm, la longitud de onda de emisión máxima permanece constante e igual a 550 nm.

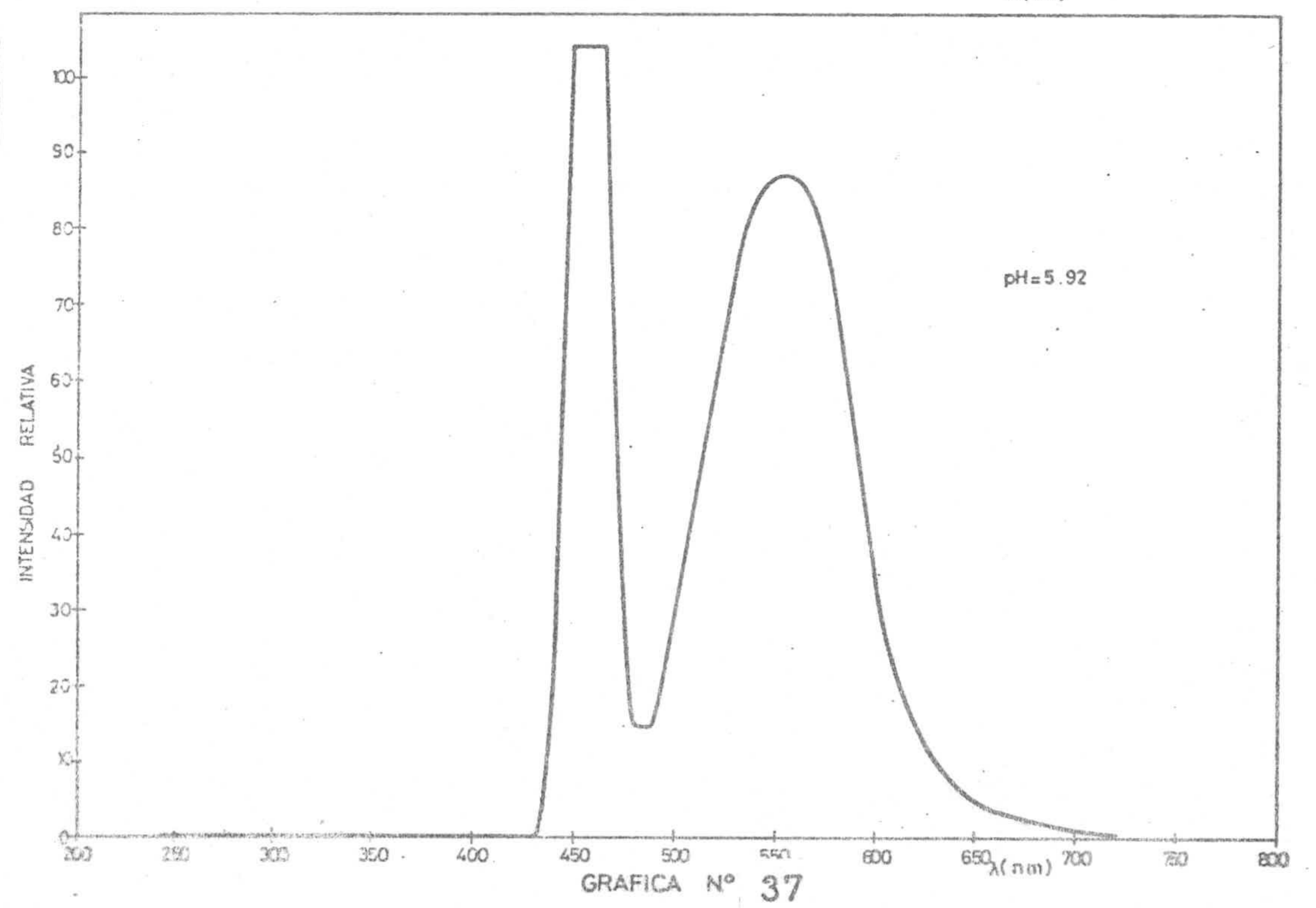
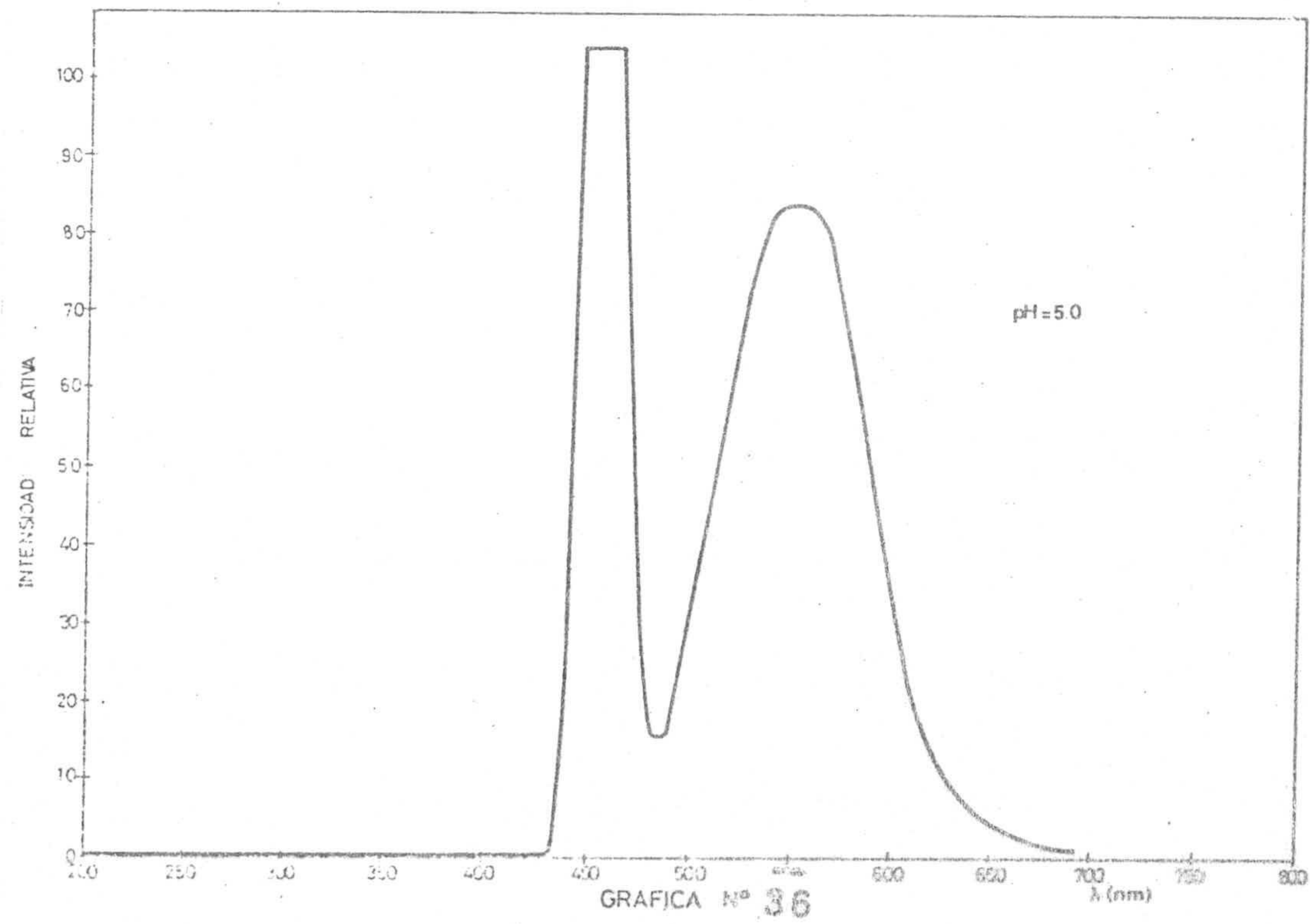
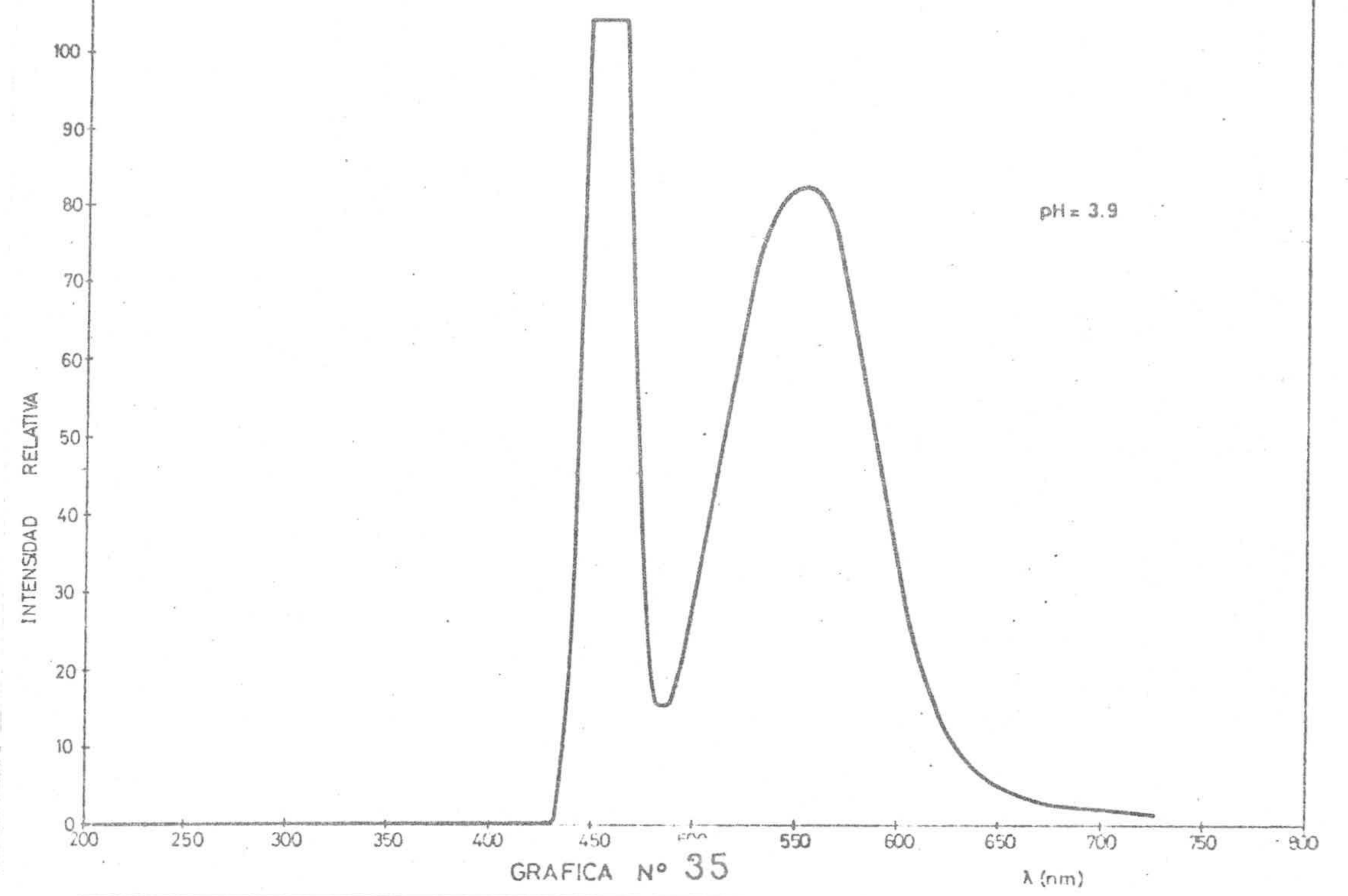
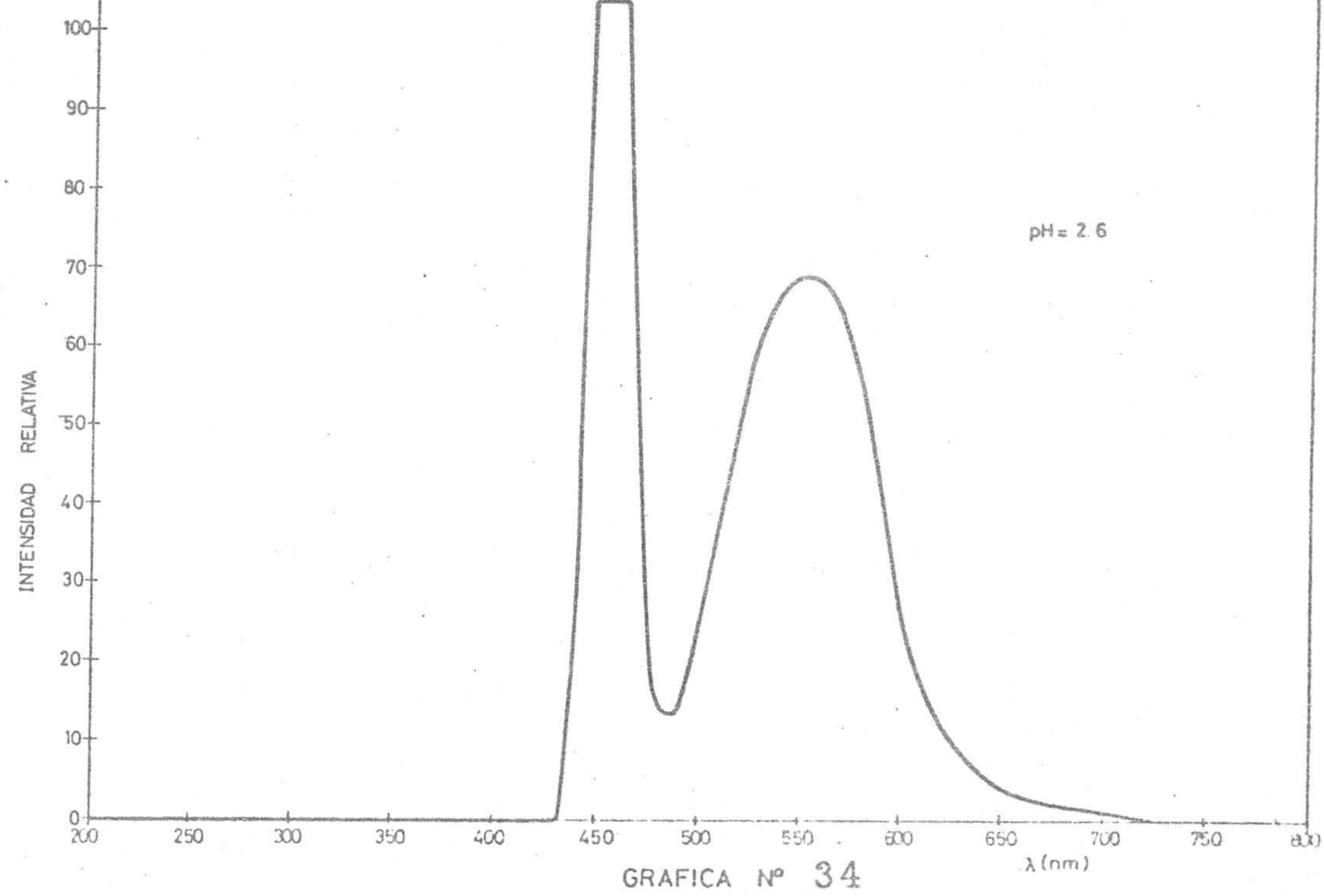
2°/ La intensidad de emisión de fluorescencia crece con el pH hasta el valor de pH = 3'9, estabilizándose aproximadamente a pH 8-9, donde se inicia un decrecimiento.

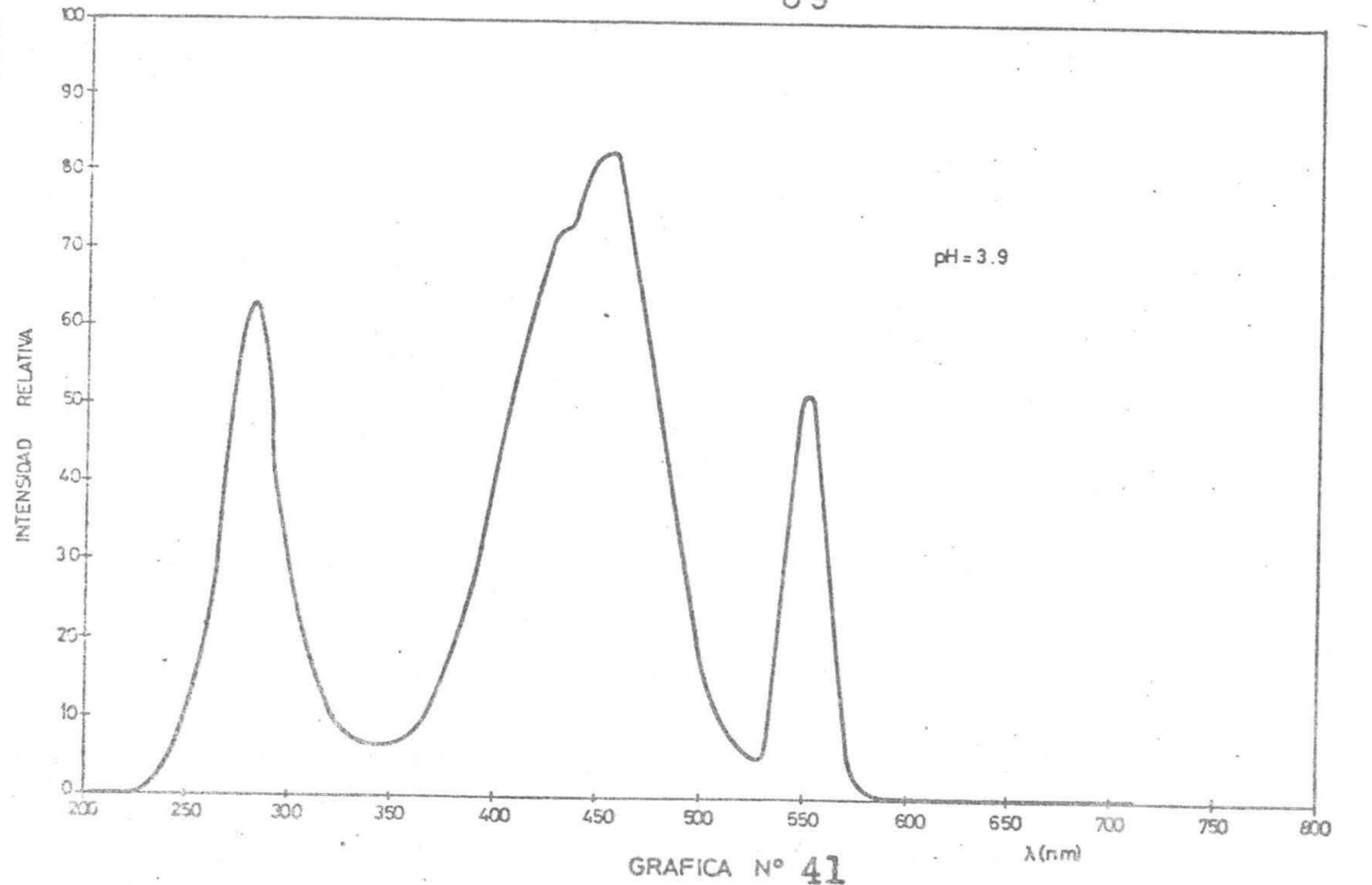
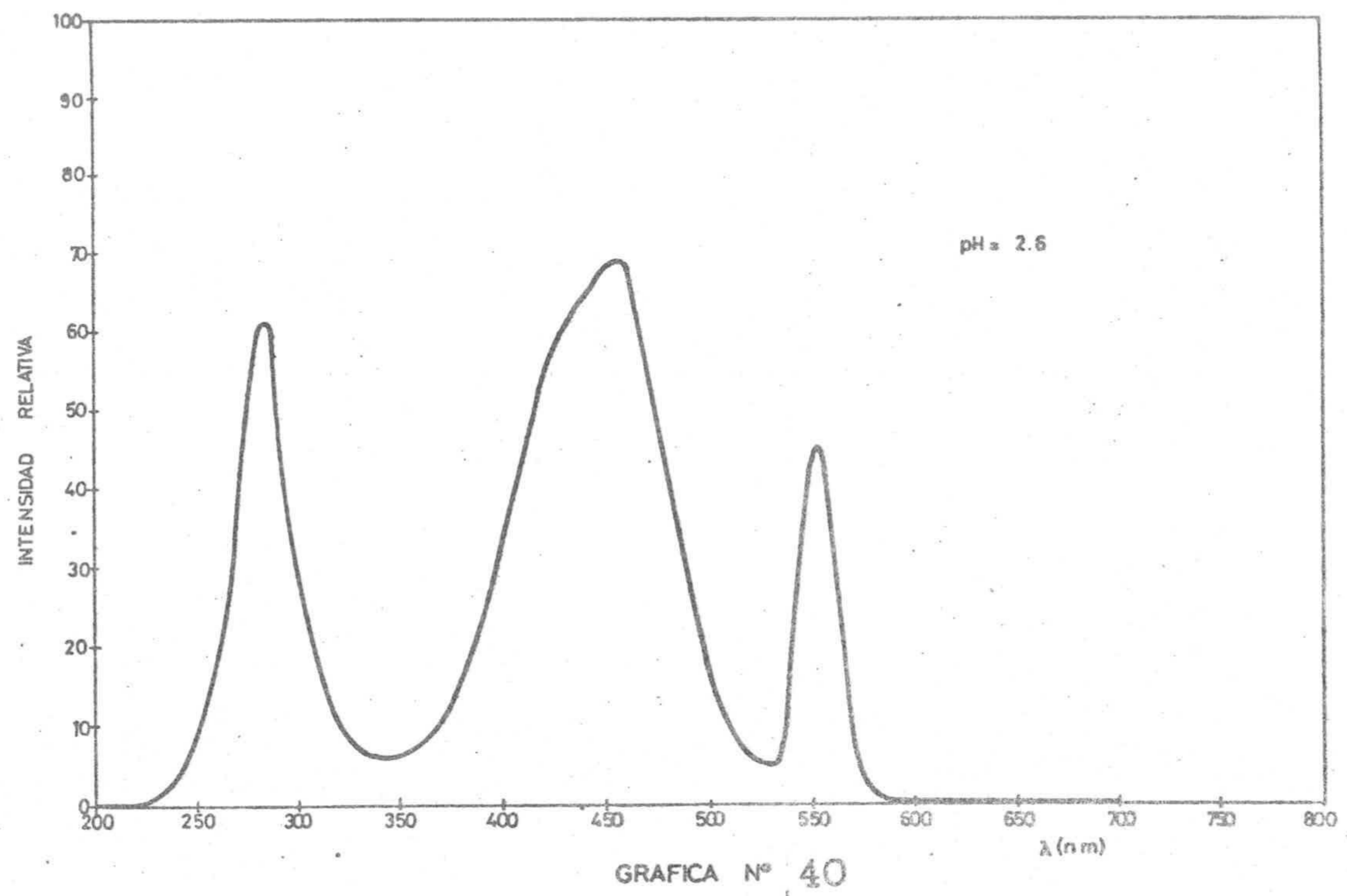
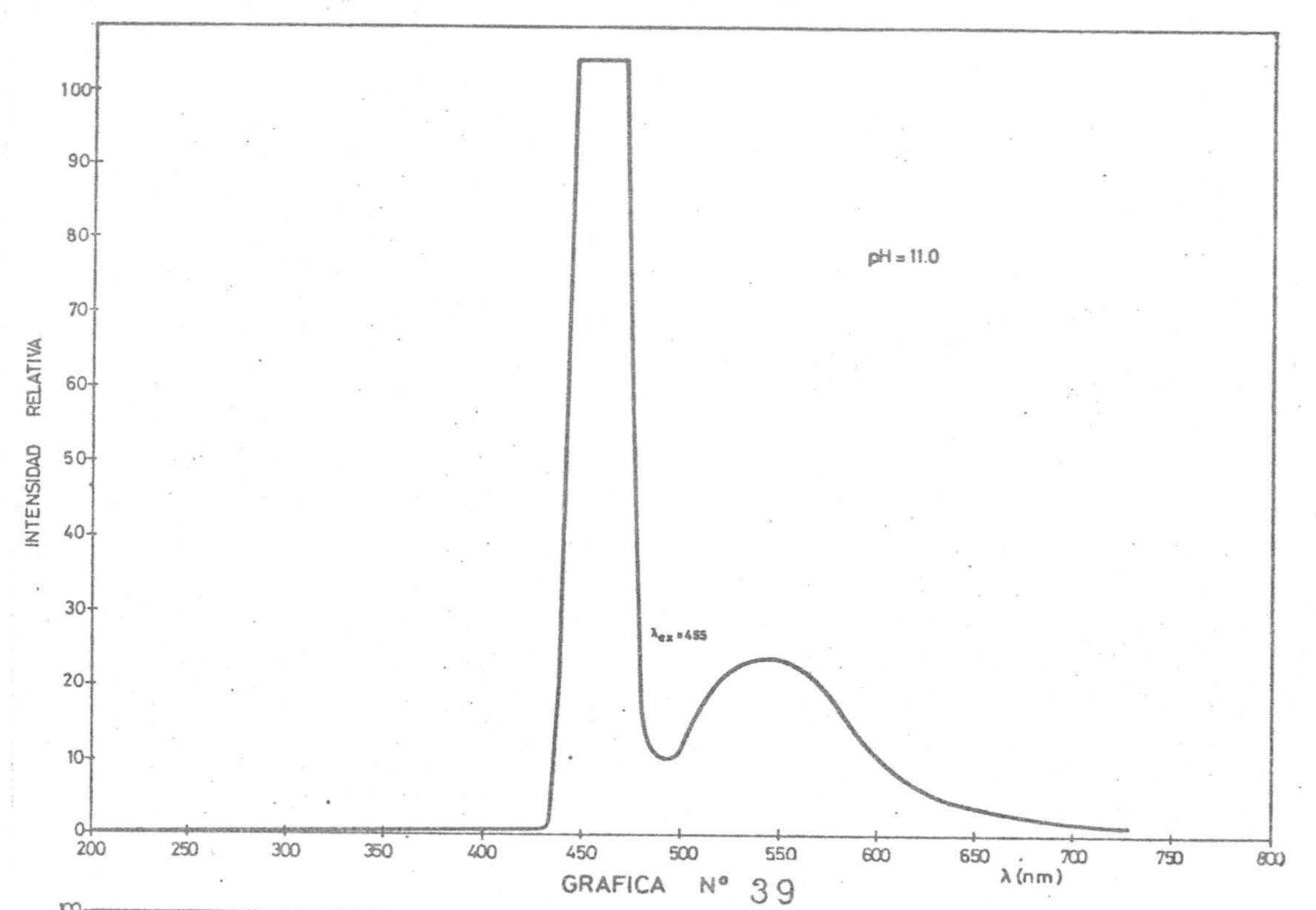
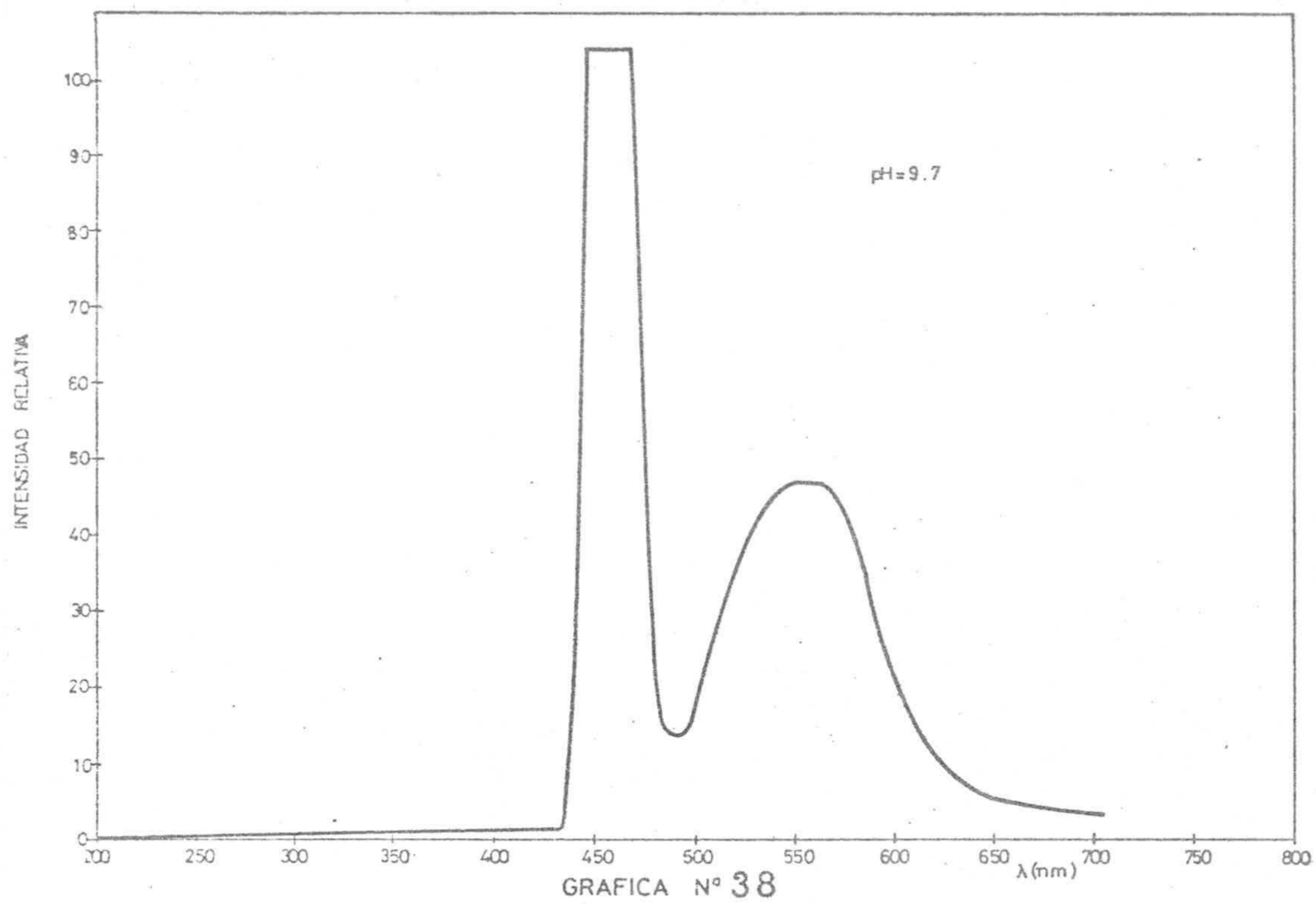
3°/ Desde pH 2'6 hasta aproximadamente pH 9'7, el máximo del espectro de excitación, para la longitud de onda de emisión de 550 nm, aparece a una longitud de onda de 455 nm; a partir de pH 9'7 aproximadamente, tal máximo se desplaza a 385 nm.

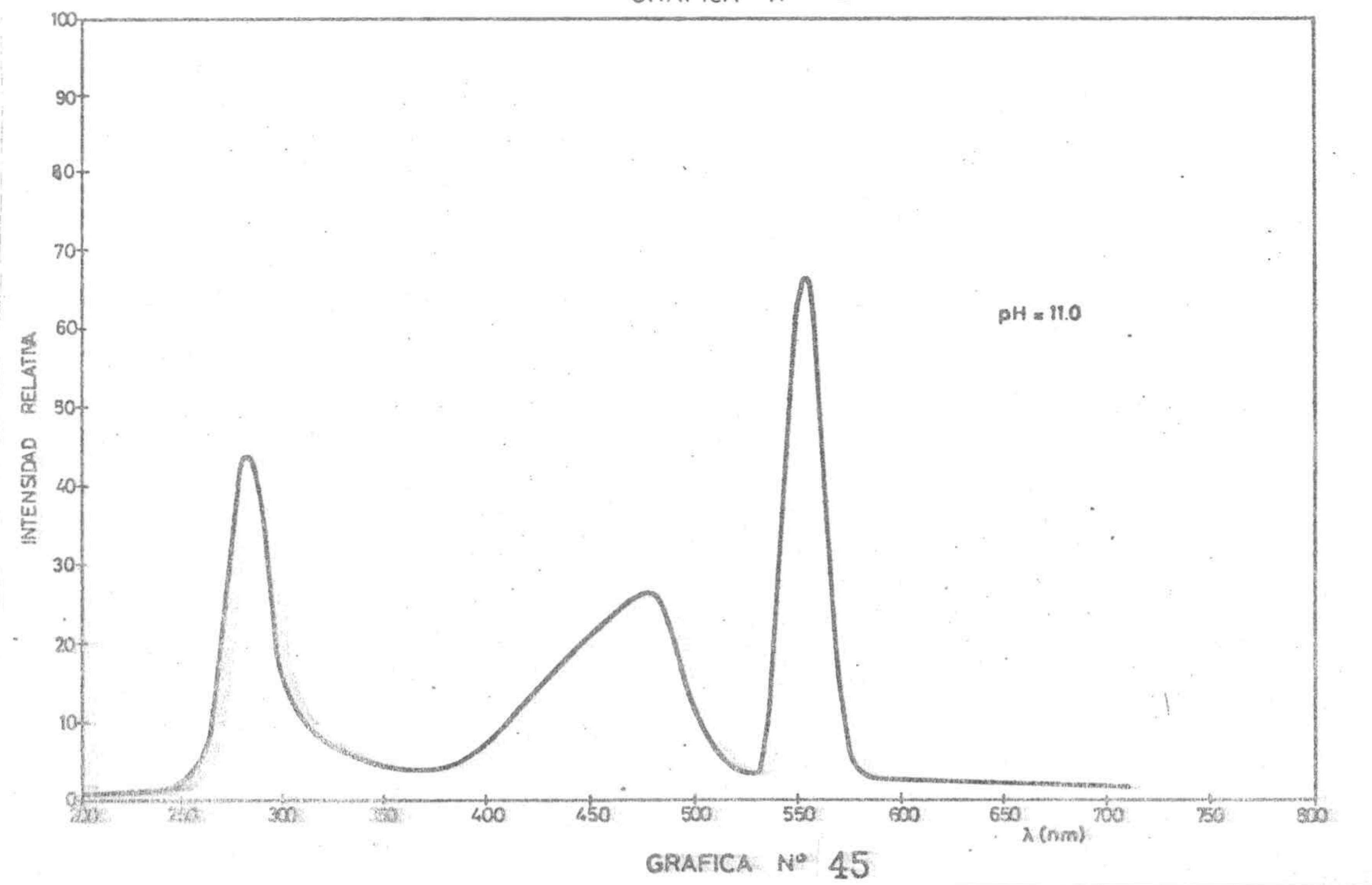
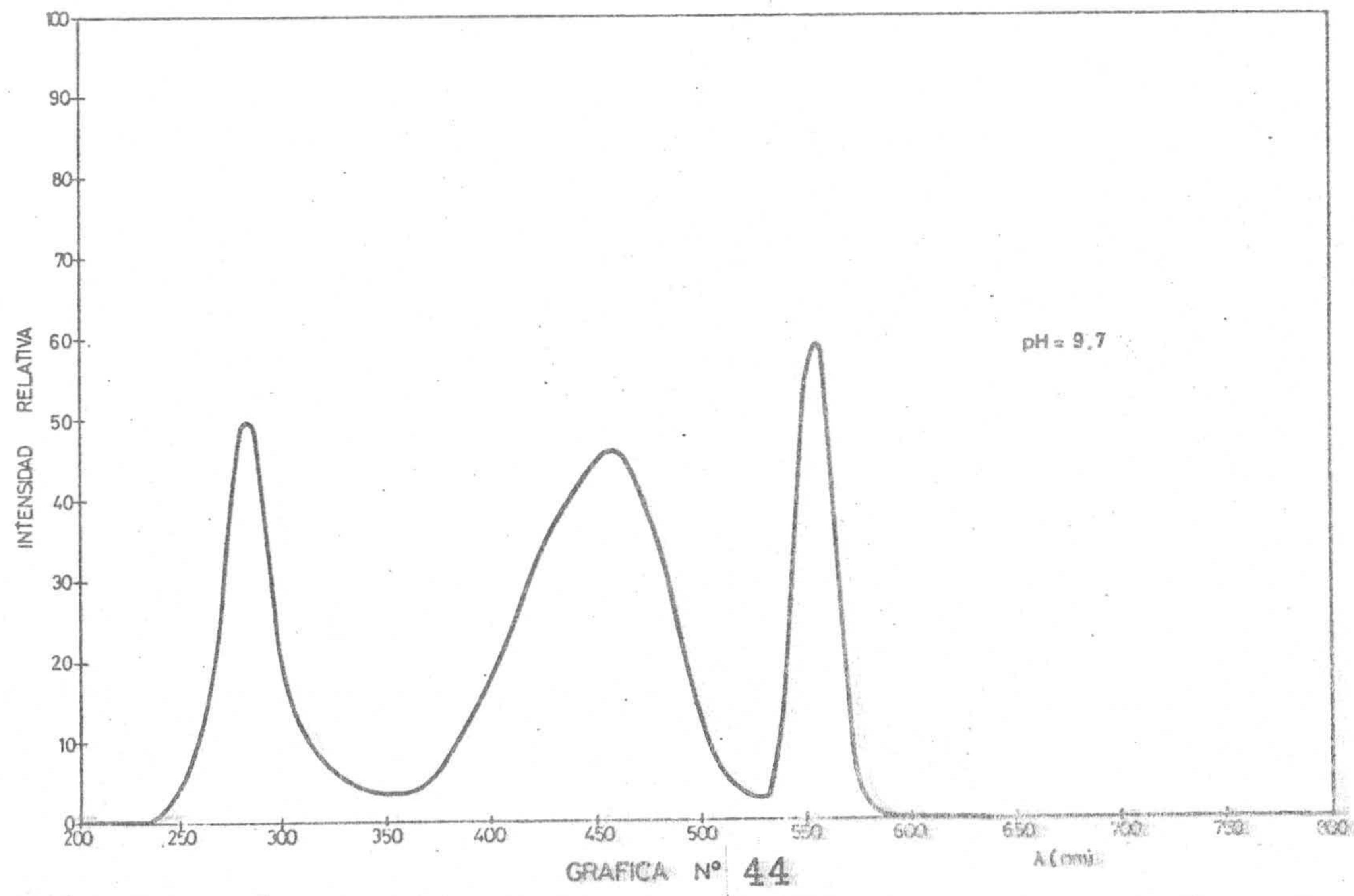
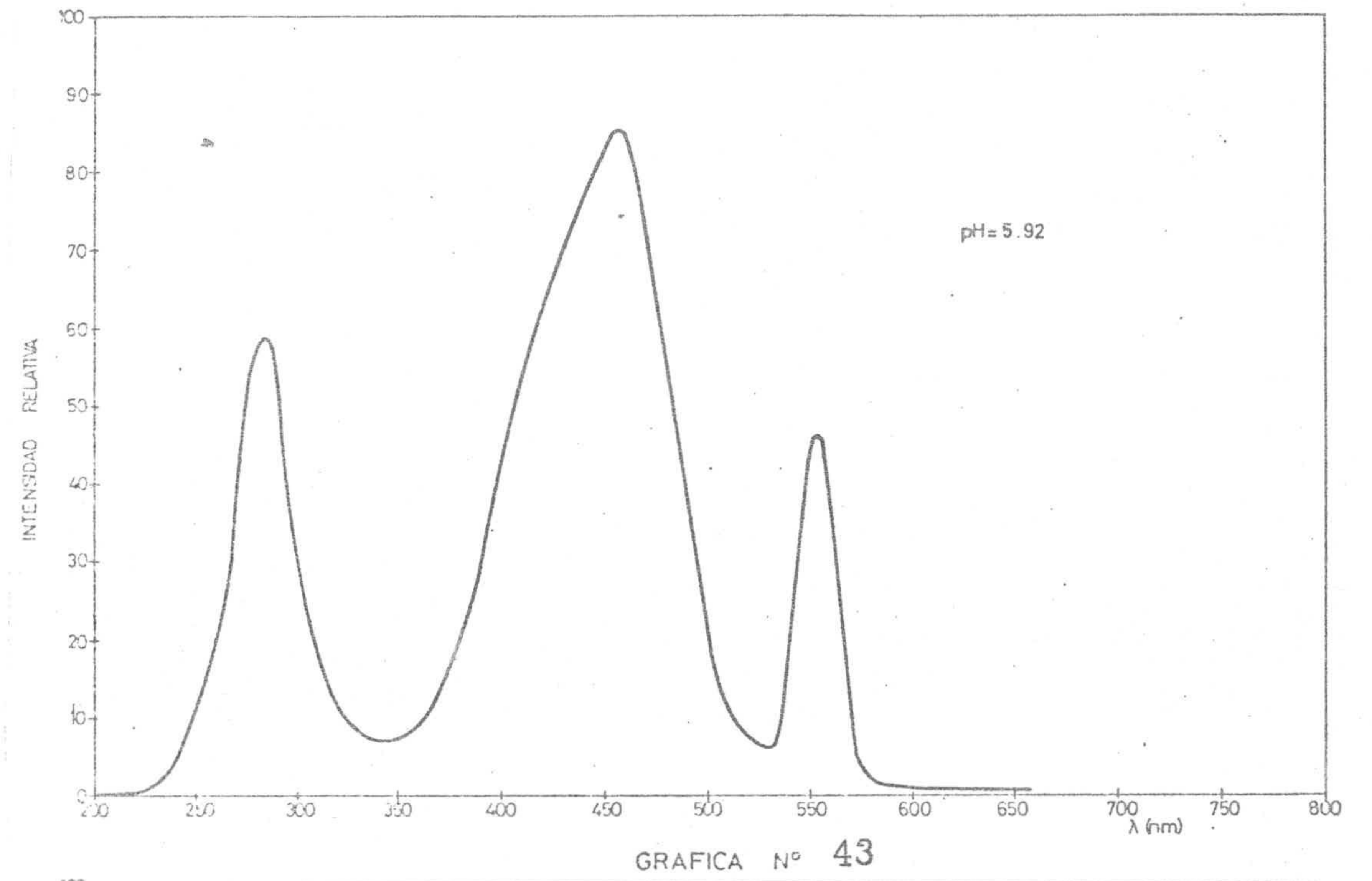
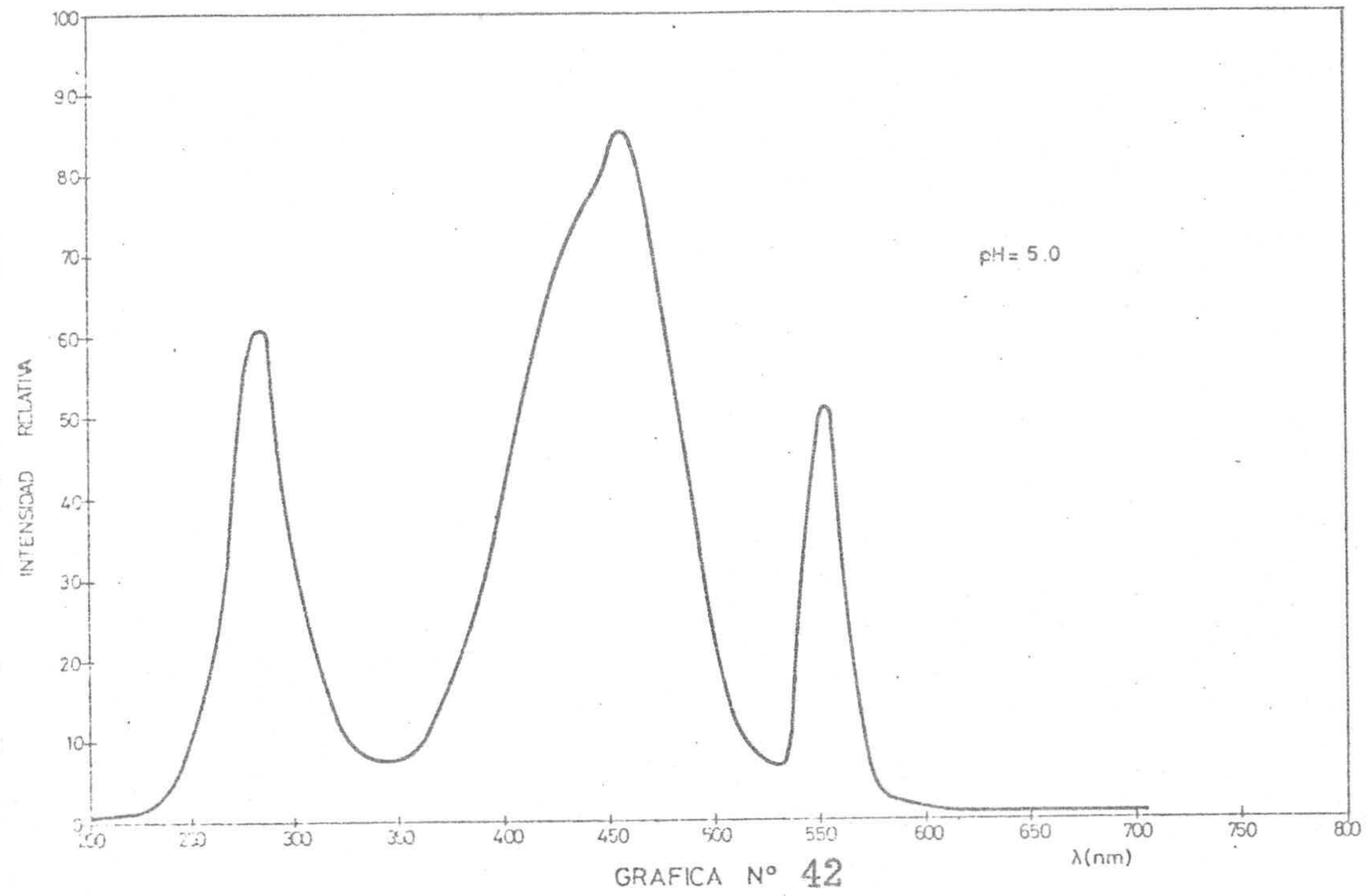
Influencia del pH sobre la intensidad de fluorescencia.-

Para conocerla se prepararon disoluciones acuosas de reactivo de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M, a fuerza iónica 0'1 N en CLK, en la zona de pH comprendida entre 1'30 y 12'35, midiendo la intensidad de fluorescencia a 550 nm y excitando a 455 nm.

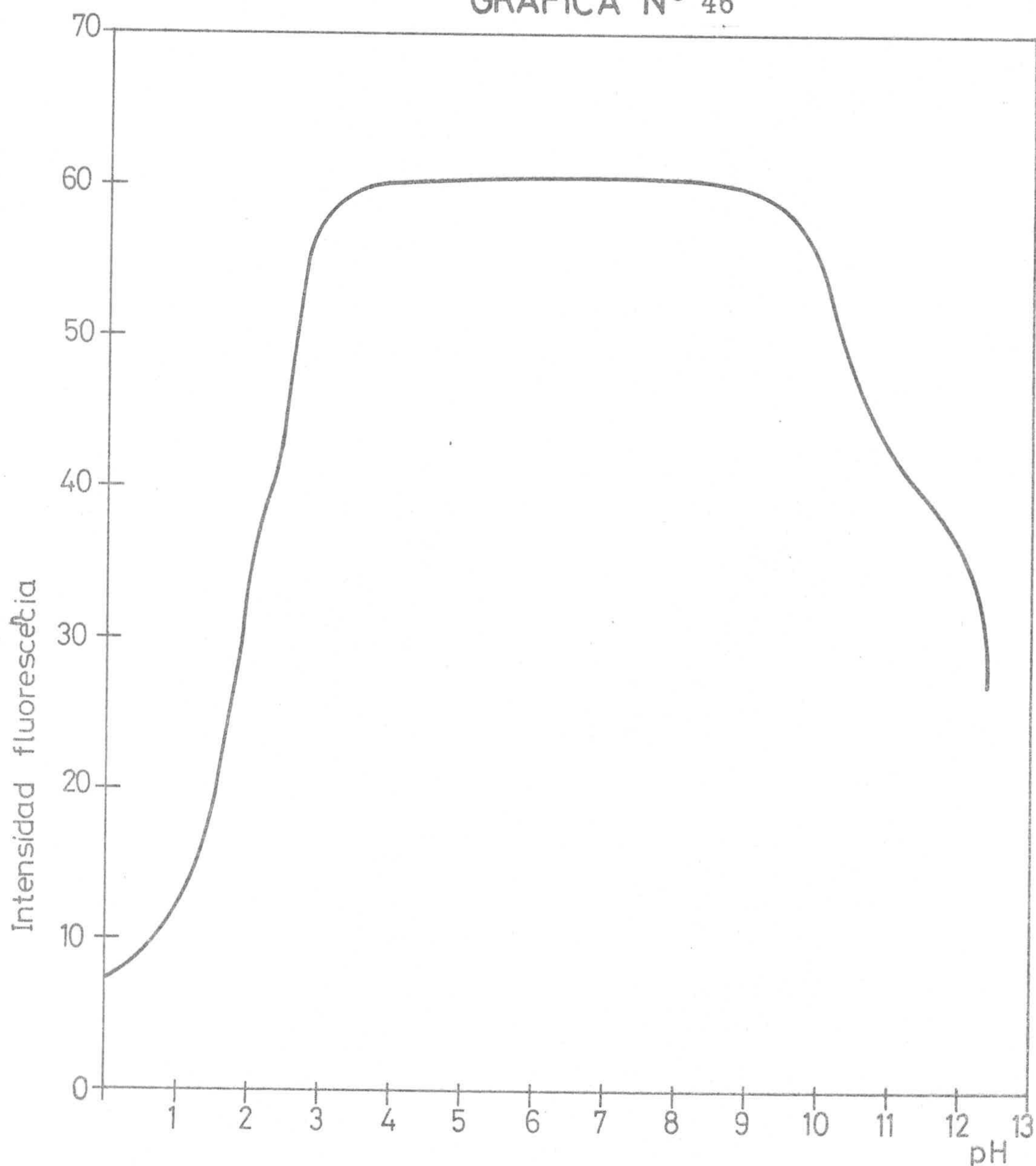
Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica N° 46. Cabe destacar la constancia de la intensidad de fluorescencia en la zona de pH comprendida entre 3'5 y 9.





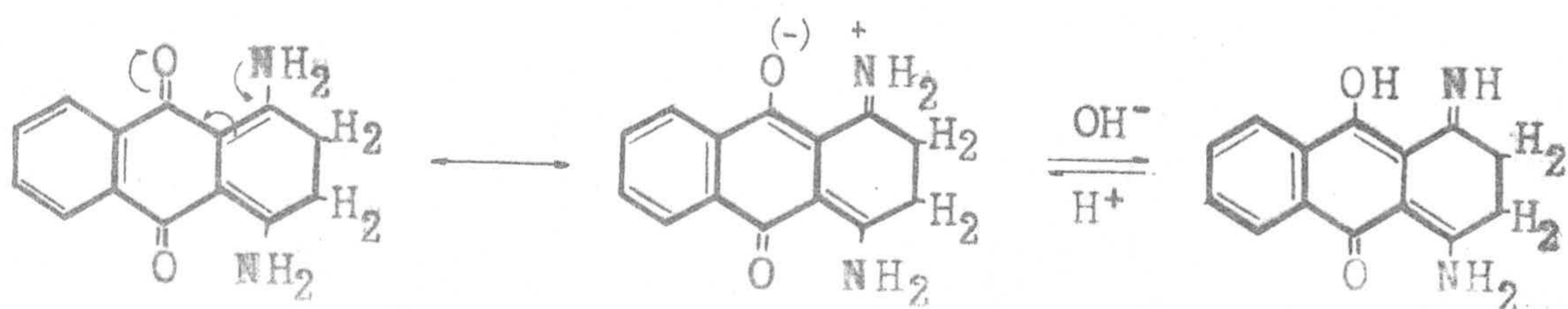


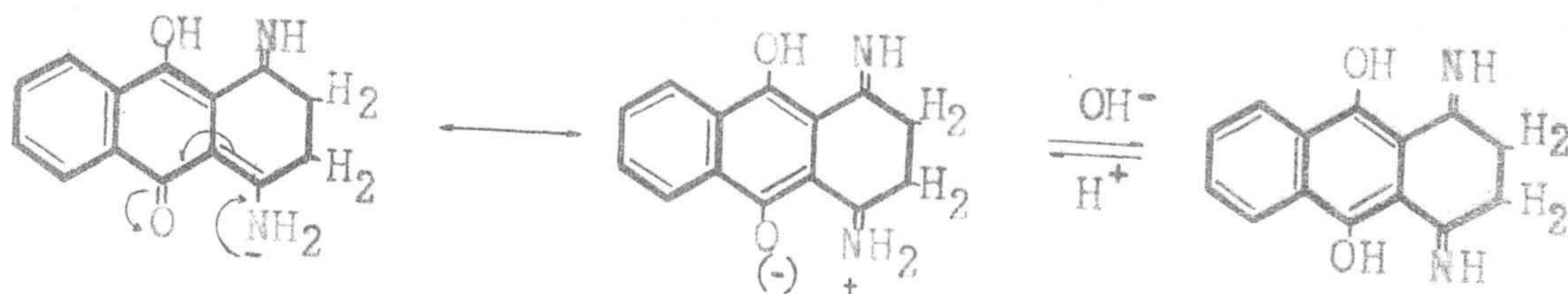
GRAFICA N° 46



El valor de dos de los pK , que llamaremos pK_1 y pK_2 , de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona - de los que no existen datos - se ha calculado, de acuerdo con el método utilizado por Bridges, Davies y Williams (89), determinando el punto de inflexión de las curvas intensidad de fluorescencia - pH (Gráfica N° 55). El pK_1 así obtenido resultó ser igual a 2'2 y el pK_2 igual a 10'5.

El valor de estos dos pK , cabe identificarlos con los equilibrios tautómeros sucesivos:





que sin ser protolíticos, sí vienen afectados por la concentración de hidrogenoiones del medio.

VALORACION DE ARSENITO SODICO 0'1 N CON CLORAMINA T 0'1 N.

Determinación de la acidez necesaria.-

En matraz erlenmeyer de 250 ml, se colocaron muestras que contenían 5 ml de arsenito sódico 0'1 N, cantidades variables de disolución ClH 1:1 y 1 ml de disolución de indicador al 0'1 %, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml. Con pequeñas cantidades de ClH el viraje del indicador es de fluorescencia amarilla a pérdida de fluorescencia. Para cantidades superiores a 15 ml de ClH 1:1, el viraje es a fluorescencia roja.

Tabla N^o 29

| ml ClH 1:1 | mg AsO ₃ Na ₃ puestos | mg AsO ₃ Na ₃ hallados | Diferencia | % error |
|------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|---------|
| 5 | 47'97 | ----- | ----- | ----- |
| 10 | 47'97 | 52'77 | 4'80 | 10'00 |
| 15 | 47'97 | 50'56 | 2'59 | 5'40 |
| 20 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |
| 25 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 30 | 47'97 | 48'78 | 0'81 | 1'69 |
| 35 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |
| 40 | 47'97 | 50'18 | 2'21 | 4'60 |

De estos resultados, se deduce que el mínimo error corresponde a la adición de 25 ml de disolución de ClH 1:1, por lo que utilizaremos esta cantidad para posteriores experiencias.

Influencia de la cantidad de indicador utilizado.-

Para estudiar la cantidad óptima de indicador, se introdujeron en matraz erlenmeyer de 250 ml, 5 ml de AsO_3Na_3 0'1 N, 25 ml de disolución de ClH 1:1 y cantidades variables de indicador como se indica en la Tabla N^o 30, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml, valorando con Cloramina T 0'1 N hasta viraje del indicador.

Tabla N^o 30

| ml indicador | mg AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 hallados | Diferencia | % error |
|--------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 47'97 | 46'34 | 1'63 | 3'40 |
| 0'4 | 47'97 | 47'97 | 0'00 | 0'00 |
| 0'6 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 0'8 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 1 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 1'2 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 1'4 | 47'97 | 49'22 | 1'25 | 2'60 |
| 1'6 | 47'97 | 49'60 | 1'63 | 3'40 |

Cada dato obtenido es promedio de tres determinaciones.

En la anterior Tabla N^o 30, se observa que cuando se utilizan 0'4 ml de indicador el error es mínimo, pero el viraje es menos nítido que para 0'6 ml, por lo que se utilizarán 0'6 ml de indicador al 0'1 %.

Error del método.-

Para estudiarlo, se prepararon muestras conteniendo dis-

tintas cantidades de arsenito sódico. En matraces erlenmeyer de 250 ml, se introdujeron cantidades constantes de ClH 1:1 y de indicador, y cantidades de AsO_3Na_3 comprendidas entre 1'92 y 383'76 mg. Hasta 9'59 mg se valoró con Cloramina T 0'01 N, y a partir de esta cantidad con disolución 0'1 N.

En la Tabla N^o 31, donde cada dato es promedio de tres determinaciones, se recogen los resultados obtenidos. Como puede observarse, para cantidades de arsenito sódico menores de 38'36 mg, los errores cometidos son bastante grandes, por lo que no se re-

Tabla N^o 31

| ml AsO_3Na_3 0'1 N | mg AsO_3Na_3 puestos | mg AsO_3Na_3 hallados | Diferencia | % error |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 1'92 | 2'24 | 0'32 | 16'67 |
| 0'4 | 3'84 | 4'10 | 0'26 | 6'77 |
| 0'6 | 5'85 | 6'10 | 0'25 | 4'27 |
| 0'8 | 7'67 | 7'89 | 0'22 | 2'87 |
| 1 | 9'59 | 10'26 | 0'67 | 6'98 |
| 2 | 19'18 | 19'85 | 0'67 | 3'49 |
| 3 | 28'36 | 29'44 | 1'08 | 3'81 |
| 4 | 38'36 | 38'65 | 0'29 | 0'75 |
| 5 | 47'97 | 48'26 | 0'29 | 0'60 |
| 10 | 95'95 | 95'28 | 0'67 | 0'70 |
| 15 | 143'92 | 143'25 | 0'67 | 0'46 |
| 20 | 191'90 | 189'98 | 1'92 | 1'00 |
| 25 | 239'87 | 236'32 | 3'55 | 1'48 |
| 30 | 287'82 | 283'98 | 3'84 | 1'33 |
| 35 | 335'80 | 331'00 | 4'80 | 1'43 |
| 40 | 383'76 | 377'71 | 6'04 | 1'57 |

comienda este tipo de valoración para pequeñas cantidades de arsenito sódico. Sin embargo, el error cometido para cantidades comprendidas entre 38'36 mg y 383'76 mg por lo menos, es menor del 2 %, y menor del 1 % para cantidades comprendidas entre 38'36 mg y 143'92 mg de arsenito sódico.

Reproducibilidad.-

Se determinó con 10 muestras conteniendo cada una 10 ml de arsenito sódico 0'1 N. Las condiciones operatorias son las mismas que las indicadas en el estudio del error.

Los volúmenes de Cloramina T 0'1 N gastados fueron: 10'0, 9'9, 10'0, 9'9, 9'9, 9'9, 9'9, 9'9, 10'0 y 10'0 ml, respectivamente, con una media de 9'94. De estos valores se deduce la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'052$ y la desviación media (o error típico)

$\sqrt{s}_m = \pm 0'016$. La tabla de Fischer da, para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$. Cualquier determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea 9'82 y 10'06. El valor medio tiene asimismo el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{s}_m t$, es decir entre 9'90 y 9'98.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'36 %.

VALORACION DE ACIDO ASCORBICO 0'1 N CON CLORAMINA T 0'1 N.

Influencia de la cantidad de ClH presente.-

Para determinar la acidez necesaria para la valoración, se operó en matraz erlenmeyer de 250 ml, donde se introdujeron 5 ml de ácido ascórbico 0'1 N, cantidades variables de disolución de ClH 1:1, como se indica en la Tabla N^o 62, y 1 ml de disolución de indicador al 0'1 %, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml. En la Tabla N^o 32, se resumen los resultados obtenidos, siendo cada dato promedio de tres determinaciones.

Tabla N^o 32

| ml ClH 1:1 | mg ácido ascórbico puestos | mg ácido ascórbico hallados | Diferencia | % error |
|------------|----------------------------|-----------------------------|------------|---------|
| 5 | 44'03 | 47'22 | 3'19 | 7'24 |
| 10 | 44'03 | 45'17 | 1'14 | 2'59 |
| 15 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |
| 20 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |
| 25 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'59 |
| 30 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'59 |
| 35 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'59 |
| 40 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'59 |

En la anterior Tabla se observa que para 25 ml de ClH 1:1 y cantidades mayores, el error es el mismo, por lo que se utilizarán 25 ml para las experiencias siguientes.

Influencia de la cantidad de indicador utilizado.-

Para estudiar la influencia del indicador en la valoración, se prepararon muestras conteniendo 5 ml de ácido ascórbico 0'1 N, 25 ml de ClH 1:1 y cantidades variables de indicador, diluyendo con agua desionizada hasta un volumen final de unos 100 ml. Se valoró con Cloramina T hasta viraje del indicador. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 33, siendo cada resultado promedio de tres determinaciones.

En dicha Tabla se observa que el error es mínimo cuando se utilizan 0'8 ml de disolución de indicador al 0'1% por lo que se utilizará esta cantidad para las siguientes experiencias.

Tabla N^o 33

| ml indicador | mg ácido ascórbico puestos | mg ácido ascórbico hallados | Diferencia | % error |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 44'03 | 42'88 | 1'15 | 2'61 |
| 0'4 | 44'03 | 43'41 | 0'62 | 1'41 |
| 0'6 | 44'03 | 43'76 | 0'27 | 0'61 |
| 0'8 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 1 | 44'03 | 44'29 | 0'26 | 0'59 |
| 1'2 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |
| 1'4 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |
| 1'6 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |
| 1'8 | 44'03 | 44'91 | 0'88 | 2'00 |

Error del método.-

Se estudió preparando distintas muestras en matraces erlenmeyer de 250 ml, en los que se introdujeron cantidades de ácido ascórbico comprendidas entre 1'76 y 352'24 mg, 25 ml de ClH 1:1 y 0'8 ml de disolución de indicador al 0'1 %, diluyendo con agua desionizada para que el volumen en el punto de equivalencia fuera de unos 100 ml. Hasta 8'81 mg de ácido ascórbico, se valoró con Cloramina T 0'01 N, y como puede observarse en la Tabla N^o 64 los errores cometidos son bastante grandes, por lo que no se recomienda este tipo de valoración para cantidades pequeñas de ácido ascórbico. A partir de 8'81 mg de ácido ascórbico, se valoró con Cloramina T 0'1 N.

El error cometido es menor del 2 % para cantidades de ácido ascórbico comprendidas entre 35'22 y 132'09 mg.

En la Tabla N^o 34 se resumen los resultados obtenidos, cada uno promedio de tres determinaciones.

Tabla N^o 34

| ml ácido ascórbico | mg ácido ascórbico puestos | mg ácido ascórbico hallados | Diferencia | % error |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 1'76 | 2'08 | 0'32 | 18'18 |
| 0'4 | 3'52 | 3'76 | 0'24 | 6'82 |
| 0'6 | 5'28 | 5'46 | 0'18 | 3'40 |
| 0'8 | 7'04 | 7'15 | 0'11 | 1'56 |
| 1 | 8'81 | 9'43 | 0'62 | 7'03 |
| 2 | 17'61 | 18'23 | 0'62 | 3'52 |
| 3 | 26'42 | 27'00 | 0'58 | 2'19 |
| 4 | 35'22 | 35'48 | 0'26 | 0'74 |
| 5 | 44'03 | 44'03 | 0'00 | 0'00 |
| 10 | 88'06 | 86'91 | 1'14 | 1'30 |
| 15 | 132'09 | 130'06 | 2'03 | 1'54 |
| 20 | 176'12 | 172'33 | 3'79 | 2'15 |
| 25 | 220'15 | 214'87 | 5'28 | 2'40 |
| 30 | 264'12 | 258'57 | 5'55 | 2'10 |
| 35 | 308'21 | 300'28 | 7'93 | 2'57 |
| 40 | 352'24 | 343'43 | 8'81 | 2'50 |

Reproducibilidad.-

Se prepararon, en matraces erlenmeyer de 250 ml, 10 muestras conteniendo cada una 10 ml de ácido ascórbico 0'1 N, 25 ml de disolución de ClH 1:1 y 0'8 ml de disolución de indicador al 0'1 %. Se diluyó cada muestra con agua desionizada para

que el volumen final en el punto de equivalencia fuese de unos 100 ml. Se valoró con Cloramina T 0'1 N hasta viraje del indicador.

Los volúmenes de Cloramina T gastados fueron: 9'9, 9'8, 9'9, 9'9, 9'8, 9'9, 9'9, 9'9, 9'9 y 9'8 ml, respectivamente, a los que corresponde un valor medio de 9'87. De estos datos se obtiene la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'048$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'015$. De la tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, se obtiene un valor de $t = 2'262$. Toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, es decir entre 9'76 y 9'98. El valor medio tiene también el 95 % de probabilidades de hallarse comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, o sea entre 9'84 y 9'90.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'34 %.

VALORACION DE SULFATO DE HIDRACINA 0'1 N CON CLORAMINA T 0'1 N.

Determinación de la acidez necesaria.-

Para determinar la cantidad óptima de ClH 1:1 que debe utilizarse, se prepararon, en matraces erlenmeyer de 250 ml, muestras conteniendo 5 ml de sulfato de hidracina 0'1 N, distintas cantidades de ClH 1:1 como se indica en la Tabla N^o 65 y 1 ml de disolución alcohólica de indicador al 0'1 %. Se diluyó con agua desionizada hasta un volumen de unos 100 ml y se valoraron estas muestras con Cloramina T 0'1 N.

En la Tabla N^o 35 se expresan los resultados obtenidos, siendo cada uno promedio de tres determinaciones.

Para 10 y 15 ml de ClH 1:1, el viraje es de fluorescencia amarillo-verdosa a pérdida de fluorescencia y para 20 y 25 ml de ClH 1:1, el viraje del indicador es de fluorescencia amarilla a fluorescencia naranja.

Tabla N^o 35

| ml ClH 1:1 | mg Sulfato de hidracina puestos | mg Sulfato de hidracina hallados | Diferencia | % error |
|------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|---------|
| 5 | 16'25 | 30'13 | 13'12 | 80'74 |
| 10 | 16'25 | 16'15 | 0'10 | 0'61 |
| 15 | 16'25 | 15'83 | 0'42 | 2'58 |
| 20 | 16'25 | 15'70 | 0'55 | 3'38 |
| 25 | 16'25 | 16'02 | 0'23 | 1'41 |

Como puede observarse en la anterior Tabla, utilizando 10 ml de disolución de ClH 1:1, es cuando se produce menos error y el viraje es muy nítido, por lo que se utilizará esta cantidad para posteriores experiencias.

Influencia de la cantidad de indicador.-

En matraces erlenmeyer de 250 ml, se introdujeron 5 ml de sulfato de hidracina 0'1 N, 10 ml de disolución de ClH 1:1 y cantidades variables de indicador como se expresa en la Tabla n^o 66. Se diluyó cada disolución hasta unos 100 ml con agua desionizada y se valoró con Cloramina T 0'1 N hasta viraje del indicador.

En la Tabla N^o 36 cada resultado es promedio de tres determinaciones. Puede observarse que el error cometido cuando se utilizan 0'4 ml de disolución alcohólica al 0'1 % de indicador es mínimo, por lo que se utilizará esta concentración de indicador para las experiencias siguientes.

Error del método.-

Para realizar este estudio, se prepararon distintas

Tabla N^o 36

| ml indicador | mg sulfato de hidracina puestos | mg sulfato de hidracina hallados | Diferencia | % error |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 16'25 | 15'92 | 0'33 | 2'03 |
| 0'4 | 16'25 | 16'25 | 0'00 | 0'00 |
| 0'6 | 16'25 | 16'02 | 0'23 | 1'41 |
| 0'8 | 16'25 | 16'35 | 0'10 | 0'61 |
| 1 | 16'25 | 16'15 | 0'10 | 0'61 |
| 1'2 | 16'25 | 16'35 | 0'10 | 0'61 |
| 1'4 | 16'25 | 16'02 | 0'23 | 1'41 |
| 1'6 | 16'25 | 16'02 | 0'23 | 1'41 |

muestras conteniendo entre 0'65 y 81'25 mg de sulfato de hidracina, 10 ml de disolución de ClH 1:1 y 0'4 ml de disolución de indicador al 0'1 %, diluyendo cada muestra con agua desionizada para que el volumen final en el punto de equivalencia fuera de unos 100 ml.

Hasta 3'25 mg de sulfato de hidracina se valoró con Cloramina T 0'01 N y como puede observarse en la Tabla N^o 37, los errores cometidos son bastante grandes, por lo que no es recomendable esta valoración para pequeñas cantidades de sulfato de hidracina. A partir de 3'25 mg de sulfato de hidracina se valoró con Cloramina T 0'1 N observándose que para cantidades comprendidas entre 6'50 y 16'25 mg el error es menor del 1 %.

En la Tabla N^o 37 se resumen los resultados obtenidos, cada uno de ellos promedio de tres determinaciones.

Tabla N^o 37

| ml sulfato de hidracina | mg sulfato de hidracina puestos | mg sulfato de hidracina hallados | Diferencia | % error |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|---------|
| 0'2 | 0'65 | 0'715 | 0'065 | 10'00 |
| 0'4 | 1'30 | 1'355 | 0'055 | 4'23 |
| 0'6 | 1'95 | 2'02 | 0'07 | 3'60 |
| 0'8 | 2'60 | 2'665 | 0'065 | 2'50 |
| 1 | 3'25 | 3'35 | 0'10 | 3'07 |
| 2 | 6'50 | 6'50 | 0'00 | 0'00 |
| 3 | 9'75 | 9'75 | 0'00 | 0'00 |
| 4 | 13'00 | 13'10 | 0'10 | 0'77 |
| 5 | 16'25 | 16'25 | 0'00 | 0'00 |
| 10 | 32'50 | 31'43 | 1'07 | 3'29 |
| 15 | 48'75 | 45'73 | 3'02 | 6'19 |
| 20 | 65'00 | 61'39 | 3'61 | 5'55 |
| 25 | 81'25 | 75'82 | 5'43 | 6'68 |

Reproducibilidad.-

Se estableció preparando 10 muestras, conteniendo cada una de ellas 5 ml de sulfato de hidracina 0'1 N, 10 ml de disolución de ClH 1:1 y 0'4 ml de disolución de indicador.

Los volúmenes de Cloramina T 0'1 N gastados en las respectivas valoraciones fueron: 5, 5, 4'9, 5, 5, 5, 4'9, 5, 4'9 y 5 ml, a las que corresponde una media de 4'97. De estos datos

se obtiene la desviación típica $\sigma = + 0'048$ y la desviación media $\sigma_m = + 0'015$. En la tabla de Fischer, para 10 muestras y $P = 0'05$, el valor de t es 2'262. Toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sigma t$, o sea entre 4'86 y 5'08. Asimismo el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sigma_m t$, es decir entre 4'94 y 5'00.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'68 %.

DATOS RELATIVOS A LA ACTUACION DE LA 1,4 DIAMINO - 2,3 DIHIDRO-ANTRAQUINONA COMO INDICADOR - NORMAL Y FLUORESCENTE - EN VOLU-METRIAS REDOX.-

Tabla N^o 38

| Datos | Valoración de AsO_3Na_3 con Cloramina T | | Valoración de ácido ascórbico con Cloramina T | |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
| | Normal | Fluorescente | Normal | Fluorescente |
| ml de ClH 1:1 | 25 | 25 | 20 | 25 |
| Solución de indicador | Acuosa al 0'035 % | Alcoholica al 0'1 % | Acuosa al 0'035 % | Alcoholica al 0'1 % |
| ml de indicador | 10 | 0'6 | 10 | 0'8 |
| mg valorados con error menor del 2% | 38'36- -383'76 | 38'36- -383'76 | 17'61- -352'24 | 35'22- -132'09 |
| σ | 0'048 | 0'052 | 0'050 | 0'048 |
| σ_m | 0'015 | 0'016 | 0'016 | 0'015 |
| ϵ | 0'34 % | 0'36 % | 0'36 % | 0'34% |

Utilización de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona como indicador ácido - base en medio acético.-

La 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona cuando se disuelve en ácido acético glacial tiene color rojo-amarillento, mas con el tiempo pasa a rojo y por último a violeta, estabilizandose en este color. En presencia de alguna substancia de las que en este medio se comportan como bases, como son el salicilato sódico, benzoato sódico y acetato sódico, ocurre lo mismo. Sin embargo su color va pasando de verde oscuro a verde amarillento cuando está en presencia de ácidos fuertes como es el perclórico.

Cuando se mezcla una disolución de una de estas bases con otra de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona, y a la mezcla se le va adicionando un ácido fuerte, llega un momento en que se percibe un cambio nítido en la coloración de la disolución. El conocimiento de este dato nos hizo pensar en la posible utilización de esta diaminoantraquinona como indicador ácido-base en medio acético.

Contrate de una disolución de ClO_4H 0'1 N frente a ftalato ácido de potasio utilizando violeta cristal como indicador.-

El ftalato ácido de potasio Merck R.A. se deseca en estufa a 110°C y se pesa exactamente en balanza eléctrica, alrededor de 0'4 g cada vez que se realiza una valoración. Se transfiere cuantitativamente a un matraz erlenmeyer de 250 ml y se disuelve en 50 ml de ácido acético glacial, añadiendo 3 ó 4 gotas de disolución acética de violeta cristal.

A continuación se comienza la valoración con ácido perclórico, agitando constantemente, hasta viraje del violeta al verde-amarillento.

Se realizaron 10 determinaciones, siendo las cantidades de ftalato ácido de potasio valoradas: 0'4320, 0'4637, 0'3967, 0'3664, 0'4084, 0'3467, 0'4566, 0'4187, 0'4285 y 0'3757 g respec-

tivamente, a las que les corresponden los siguientes valores de normalidad: 0'1017, 0'1011, 0'1017, 0'1014, 0'1018, 0'1016, 0'1016, 0'1015, 0'1016 y 0'1016 respectivamente, con una media de 0'10156. De estos valores se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 1'95 \cdot 10^{-4}$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{s}_m = \pm 0'617 \cdot 10^{-4}$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da, para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 0'1010 y 0'1020. Asimismo el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{s}_m t$, es decir entre 0'1014 y 0'1017.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'14%.

Contraste de una disolución de ClO_4H frente a ftalato ácido de potasio utilizando 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona como indicador.-

Para estudiar la utilización de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona en el contraste de una disolución de ClO_4H frente a ftalato ácido de potasio, se siguió igual método que el descrito anteriormente utilizando violeta cristal como indicador. Se pesaron cantidades próximas a 0'4 g de ftalato ácido de potasio previamente desecado, se disolvieron en 50 ml de ácido acético glacial, se agregaron 0'5 ml de disolución acética de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona y se realizó la valoración con la disolución acética de ácido perclórico hasta viraje del violeta al verde.

Las cantidades de ftalato ácido de potasio fueron: 0'3712, 0'4010, 0'4495, 0'3636, 0'3920, 0'4809, 0'4699, 0'3820, 0'4064 y 0'4659 g, respectivamente, a los que corresponde los siguientes valores de normalidad del ClO_4H : 0'1016, 0'1012, 0'1014, 0'1012, 0'1015, 0'1015, 0'1014, 0'1014, 0'1015 y 0'1016 respectivamente, con una media de 0'10143. De estos datos se obtiene el

valor de la desviación típica $\sqrt{v} = \pm 1,42 \cdot 10^{-4}$ y de la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0,45 \cdot 10^{-4}$.

Al igual que en el caso anterior, la tabla de Fischer da, para $P = 0,05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2,262$, resultando que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{v} t$, o sea entre 0,1011 y 0,1017. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 0,1013 y 0,1015.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0,10%.

Comparación de los resultados obtenidos para los dos métodos anteriores.-

En nuestro caso, para los dos métodos se han realizado el mismo número de determinaciones, por lo que aplicaremos el caso general (influencia de un solo factor variable, con números diferentes de muestras).

El número de medidas efectuadas en cada determinación es $n = n_a = n_b$.

Los valores obtenidos en cada valoración efectuada cuando se utilizan respectivamente violeta cristal y 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona son x_a y x_b .

Los valores medios respectivos son \bar{x}_a y \bar{x}_b .

$$V_t = \frac{\sum [(x_a - \bar{x}_a)^2 + (x_b - \bar{x}_b)^2]}{n_a - 1 + n_b - 1} = \frac{(3.440 + 1810) \cdot 10^{-10}}{18} = 292 \cdot 10^{-10}$$

La diferencia entre los valores medios es:

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b = 0,10156 - 0,10143 = 0,00013 = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

La desviación típica de la diferencia es:

$$\sqrt{d} = \sqrt{\frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 292 \cdot 10^{-10}}{10}} = 7,64 \cdot 10^{-5}$$

El valor experimental de t será:

$$t = \frac{d}{\sqrt{d}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,764 \cdot 10^{-4}} = 1,70$$

Para 20 muestras, $N = 18$ y $P = 0'05$, la tabla de Fischer da un valor para $t = 2'101$. El valor de t hallado experimentalmente es menor que el teórico, lo cual nos dice que ambos métodos son comparables.

Estudio potenciométrico del viraje de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona.-

El viraje de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona se ha estudiado potenciométricamente con las reacciones del acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico con ácido perclórico, en presencia de la 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona.

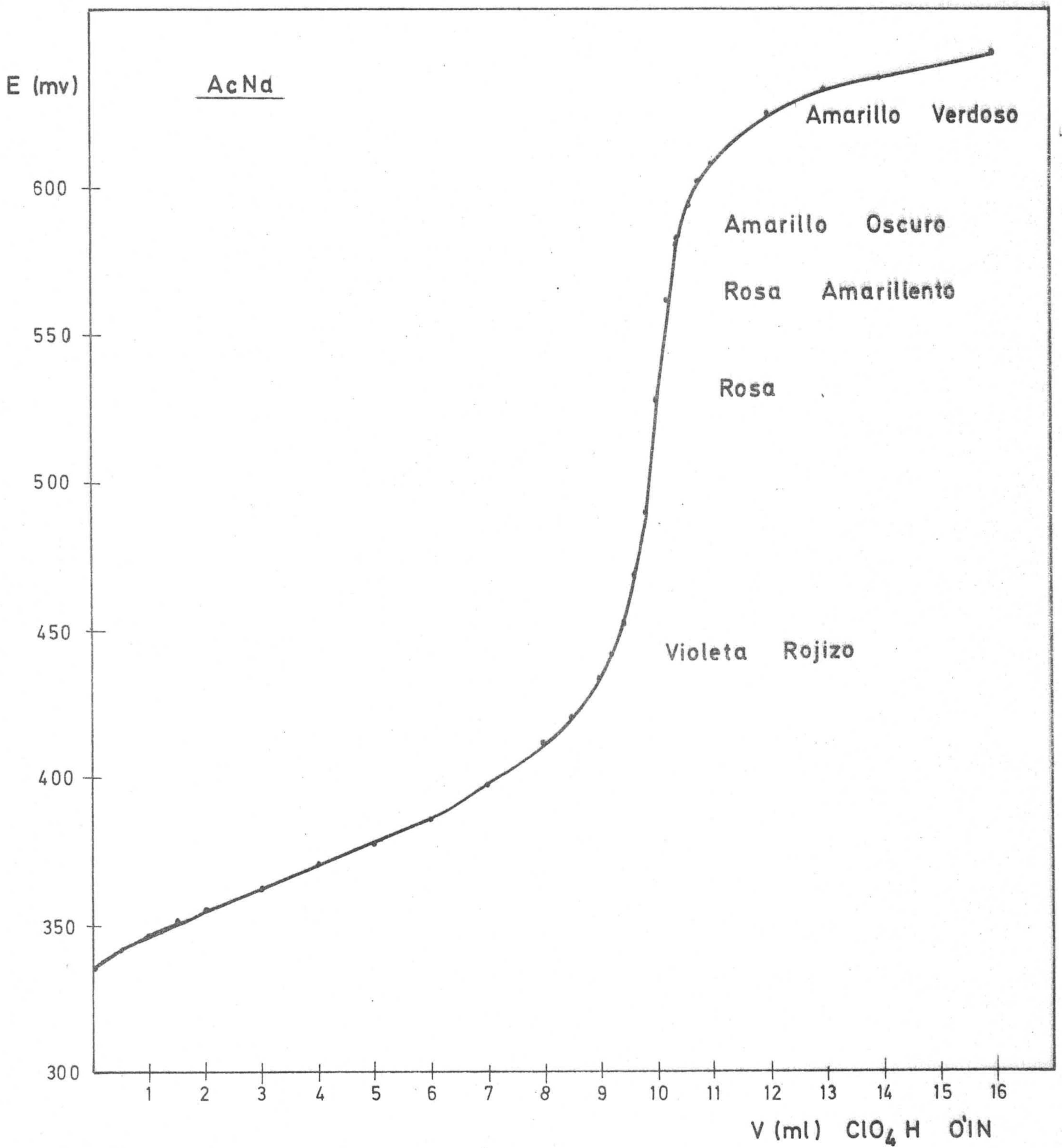
En cada caso se tomaron 10 ml de disolución acética de la base correspondiente, a la que se agregaron 2 ml de la disolución acética al 0'1 % del indicador y diluyendo, a continuación, con unos 200 ml de ácido acético glacial. Esta disolución se valoró con la disolución acética de ClO_4H 0'1 N. A cada adición de ácido, se midió el potencial de la disolución mediante un potenciómetro Radiometer modelo PHM - 4, utilizando un electrodo de vidrio como indicador y otro de calomelanos saturado como electrodo de referencia, anotando el color de la disolución.

Los resultados obtenidos se representan en las Gráficas N^o 47, N^o 48 y N^o 49 .

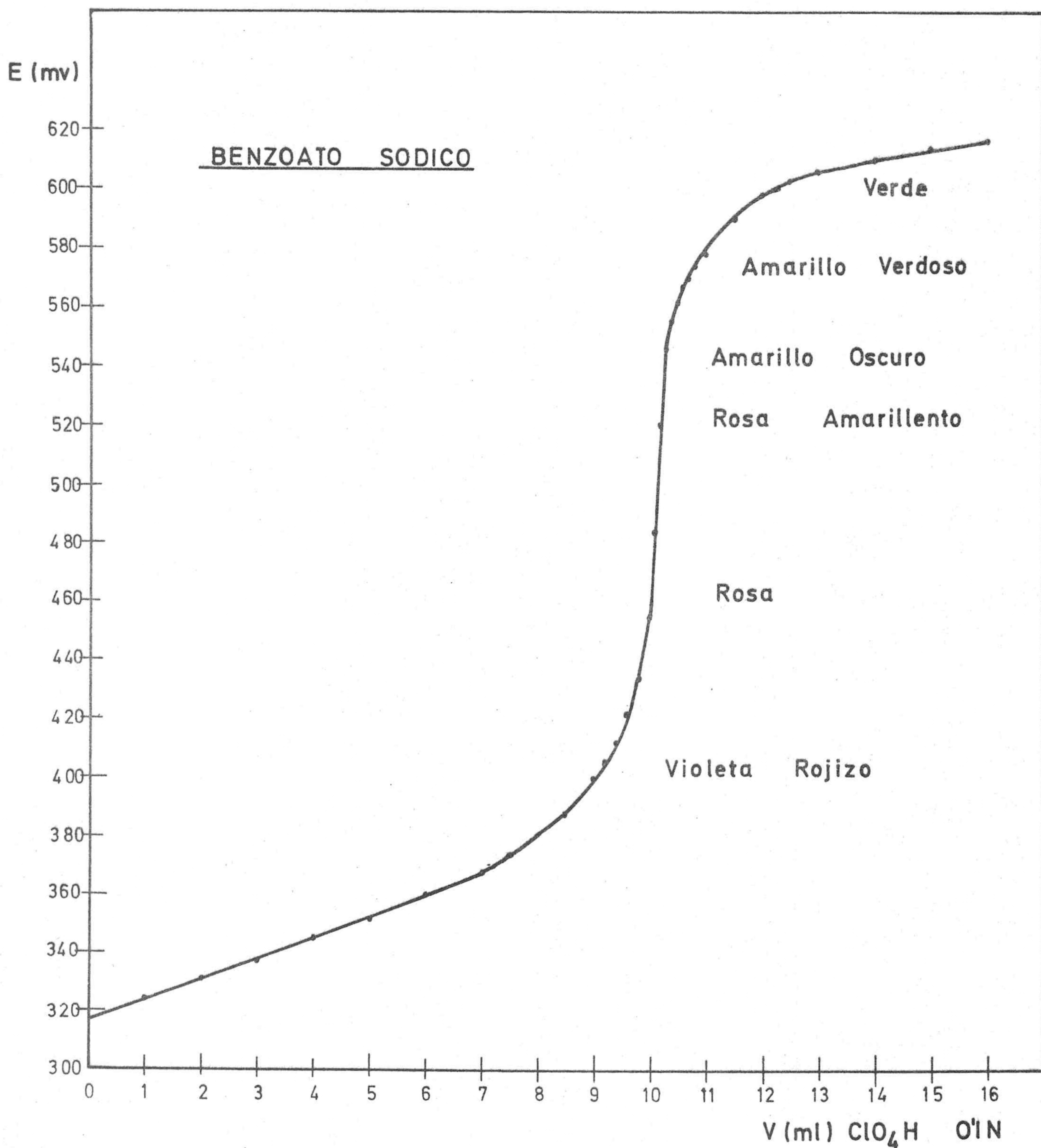
Como puede observarse en ellas, las reacciones del ácido perclórico con acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, muestran un salto brusco de potencial en el punto de equivalencia y el cambio de color del indicador se produce en la zona de máxima pendiente, efectuándose este cambio en un intervalo de volúmenes suficientemente pequeño como para que la sustancia pueda utilizarse con buenos resultados como indicador.

En cada caso, el punto de equivalencia de la reacción, o lo que es igual, el valor máximo de $\Delta E / \Delta V$, queda comprendido dentro de la zona en la que el indicador pasa de violeta rojizo a amarillo oscuro, es decir, cuando tiene color rosa amarillento.

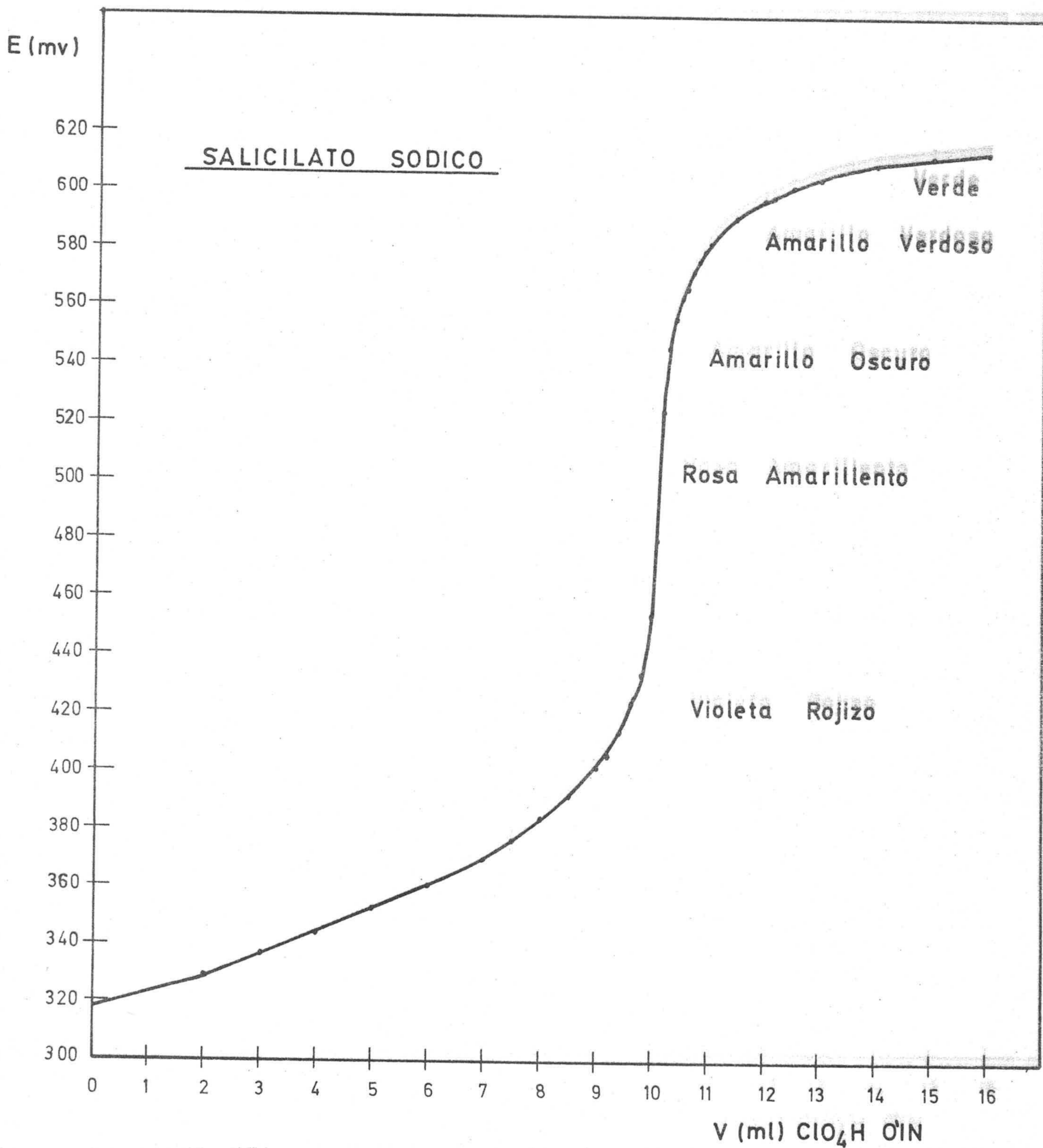
GRAFICA N° 47



GRAFICA N° 48



GRAFICA N° 49



VALORACION DE DISOLUCION DE ACETATO SODICO 0'1 N CON ClO_4H 0'1 N.-Determinación de la cantidad de indicador utilizada.-

Para estudiar la cantidad óptima de disolución acética de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona al 0'1 % que debe utilizarse en la valoración, se introdujeron en matraces erlenmeyer de 250 ml, 10 ml de disolución acética de acetato sódico de concentración 0'1 N $f = 1'0017$ y distintas cantidades de indicador, como se indica en la siguiente Tabla N° 39 y diluyendo con ácido acético glacial hasta unos 100 ml. Se realizó la valoración, con disolución acética de ácido perclórico 0'1 N $f = 0'9942$, hasta viraje del indicador de violeta a verde. Cada dato es promedio de tres determinaciones.

Tabla N° 39

| ml de indicador 0'1 % | mg CH_3COONa puestos | mg CH_3COONa hallados | Diferencia | % Error |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 0'1 | 82'14 | 81'93 | 0'21 | 0'25 |
| 0'2 | 82'14 | 82'34 | 0'20 | 0'24 |
| 0'3 | 82'14 | 82'34 | 0'20 | 0'24 |
| 0'4 | 82'14 | 82'34 | 0'20 | 0'24 |
| 0'5 | 82'14 | 82'75 | 0'61 | 0'74 |

Utilizaremos 0'2 ml de disolución de indicador al 0'1% ya que el viraje se ve bien y el error que se comete es pequeño.

Error del método.-

Se determinó introduciendo en matraces erlenmeyer de 250 ml, cantidades variables de disolución de acetato sódico en ácido acético glacial como se indica en la Tabla N° 40 ; se añadieron 0'2 ml de disolución acética de indicador al 0'1 % y se diluyó con ácido acético glacial para que el volumen en el punto final de la va-

loración fuese de unos 100 ml. Se valoró, con agitación constante, mediante la disolución acética de ácido perclórico 0'1 N hasta viraje del violeta al verde. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 40, cada uno promedio de tres determinaciones.

Tabla N^o 40

| CH ₃ COONa puesto (mg) | CH ₃ COONa hallado (mg) | Diferencia | % Error |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 41'07 | 41'58 | 0'51 | 1'24 |
| 82'14 | 82'34 | 0'20 | 0'24 |
| 123'21 | 123'67 | 0'46 | 0'37 |
| 164'28 | 163'86 | 0'42 | 0'25 |
| 205'35 | 204'87 | 0'48 | 0'23 |
| 246'42 | 246'04 | 0'38 | 0'15 |
| 287'49 | 286'55 | 0'94 | 0'37 |
| 328'46 | 326'75 | 1'71 | 0'52 |

En esta Tabla se observa que para cantidades mayores de 80 ml, el error que se obtiene es menor del 1 %.

Reproducibilidad.-

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, se tomaron diez muestras conteniendo todas 10 ml de disolución acética de acetato sódico.

Los volúmenes de ClO₄H 0'1 N gastados fueron: 10'04, 10'04, 9'99, 10'04, 10'04, 10'04, 10'04, 10'09 y 9'99 ml, respectivamente, con una media de 10'035. De estos datos se deduce la desviación típica $\sigma = \pm 0'028$ y la desviación media (o error típico) $\sigma_m = \pm 0'0088$. Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da, para $P = 0'05$ y $N = 9$, un valor de $t = 2'262$, resulta que toda determinación efectuada, tiene el 95 % de probabilidades de es-

tar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{t}$, es decir entre 9'97 y 10'10. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, o sea entre 10'015 y 10'055.

El error relativo sobre el valor medio cometido es
0'20 %.

VALORACION DE BENZOATO SODICO 0'1 N CON DISOLUCION 0'1 N DE ClO_4H .

Determinación de la cantidad de indicador.-

Para determinar la cantidad de disolución acética de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona al 0'1 % que debe utilizarse en esta valoración, se colocaron en matraces erlenmeyer de 250 ml, 10 ml de disolución acética de benzoato sódico 0'1 N $f = 1'0047$ y distintas cantidades de la disolución de indicador como se resumen en la Tabla N° 41. Se diluyó con ácido acético glacial para que el volumen total en el punto de equivalencia fuera de unos 100 ml. Se valoró con disolución acética de ácido perclórico 0'1 N $f = 0'9942$, hasta viraje del indicador de violeta a verde.

Tabla N° 41

| ml indicador 0'1 % | mg benzoato sódico puestos | mg benzoato sódico hallados | Diferencia | % Error |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|------------|---------|
| 0'1 | 144'68 | 143'88 | 0'80 | 0'55 |
| 0'2 | 144'68 | 144'31 | 0'37 | 0'25 |
| 0'3 | 144'68 | 144'31 | 0'37 | 0'25 |
| 0'4 | 144'68 | 144'31 | 0'37 | 0'25 |
| 0'5 | 144'68 | 144'31 | 0'37 | 0'25 |

Entre 0'2 y 0'5 ml de disolución acética de indicador al 0'1 %, el error que se comete en la valoración es el mismo, por lo que utilizaremos 0'2 ml ya que el viraje se ve bien.

Error del método.-

Para determinarlo, se introdujeron en matraces erlenmeyer de 250 ml, cantidades variables de benzoato sódico en disolución acética, expresándose en la Tabla N° 42, la concentración de benzoato sódico en mg; se agregó 0'2 ml de la disolución acética al 0'1 % de indicador y se diluyó cada matraz con el volumen apropiado de ácido acético glacial para que en el punto final de la valoración el volumen total de la disolución fuera de unos 100 ml. Esta disolución se valoró, agitando constantemente, con la disolución acética de ácido perclórico 0'1 N hasta viraje del indicador. Cada resultado es promedio de tres determinaciones.

Tabla N° 42

| Benzoato sódico puesto (mg) | Benzoato sódico hallado (mg) | Diferencia | % Error |
|-----------------------------|------------------------------|------------|---------|
| 72'34 | 72'01 | 0'33 | 0'46 |
| 144'28 | 144'31 | 0'37 | 0'25 |
| 217'01 | 216'18 | 0'83 | 0'38 |
| 289'35 | 288'48 | 0'87 | 0'30 |
| 361'69 | 360'49 | 1'20 | 0'33 |
| 434'03 | 432'07 | 1'96 | 0'45 |
| 506'37 | 503'94 | 2'43 | 0'48 |
| 578'70 | 576'52 | 2'18 | 0'38 |

Reproducibilidad del método.-

Se realizó en idénticas condiciones operatorias que en el estudio del error, preparando diez muestras conteniendo 10 ml de benzoato sódico 0'1 N cada una.

Los volúmenes de ClO_4H 0'1 N gastados en las distintas valoraciones fueron: 9'99, 10'04, 10'04, 10'04, 9'99, 10'04, 10'04, 10'04, 9'99 y 10'04 ml, respectivamente, con una media de 10'025.

De estos datos se deduce la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'024$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{s}_m = \pm 0'0076$. La tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$. Toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 9'97 y 10'08. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{s}_m t$, es decir entre 10'01 y 10'04.

El error relativo sobre el valor medio cometido es

0'17 %.

VALORACION DE SALICILATO SODICO 0'1 N CON ClO_4H 0'1 N.-

Determinación de la cantidad de indicador.-

Para estudiar la cantidad de indicador que debe utilizarse en la valoración, se colocaron en matraces erlenmeyer de 250 ml, 10 ml de disolución acética de salicilato sódico 0'1 N $f = 0'9972$ y distintas cantidades de disolución acética de 1,4 diamino - 2,3 dihidroantraquinona como se indica en la Tabla N^o 43, donde cada resultado es promedio de tres determinaciones. Se diluyó con ácido acético glacial para que el volumen en el punto final de la valoración fuese de unos 100 ml. Se valoró con disolución acética de ácido perclórico 0'1 N $f = 0'9942$ hasta viraje del indicador de violeta a verde.

Tabla N^o 43

| ml indicador 0'1 % | Salicilato sódico puesto (mg) | Salicilato sódico hallado(mg) | Diferencia | % error |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|---------|
| 0'1 | 159'55 | 159'07 | 0'48 | 0'30 |
| 0'2 | 159'55 | 159'86 | 0'31 | 0'19 |
| 0'3 | 159'55 | 159'86 | 0'31 | 0'19 |
| 0'4 | 159'55 | 160'18 | 0'63 | 0'39 |
| 0'5 | 159'55 | 160'34 | 0'79 | 0'49 |

El mínimo error se produce utilizando 0'2 y 0'3 ml de la disolución de indicador al 0'1 %. Como con 0'2 ml el viraje es bueno, utilizaremos esta cantidad para las determinaciones siguientes.

Error del método.-

Se determinó introduciendo, en matraces erlenmeyer de 250 ml, cantidades variables de la disolución acética de salicilato sódico cuya concentración en mg se expresa en la Tabla N^o 44, se añadió 0'2 ml de la disolución acética de indicador al 0'1 %. Se agregó, a cada matraz, el volumen apropiado de ácido acético glacial para que en el punto final de la valoración el volumen total fuera de unos 100 ml. Se valoró con la disolución acética de ácido perclórico 0'1 N, agitando constantemente, hasta viraje del indicador. Cada resultado es promedio de tres determinaciones.

Tabla N^o 44

| Salicilato sódico puesto (mg) | Salicilato sódico hallado (mg) | Diferencia | % error |
|-------------------------------|--------------------------------|------------|---------|
| 79'77 | 80'33 | 0'56 | 0'70 |
| 159'55 | 159'87 | 0'32 | 0'20 |
| 239'33 | 239'72 | 0'39 | 0'16 |
| 319'10 | 318'94 | 0'16 | 0'05 |
| 398'88 | 398'16 | 0'72 | 0'18 |
| 478'65 | 477'53 | 1'12 | 0'23 |
| 558'43 | 556'43 | 2'00 | 0'36 |
| 638'21 | 635'97 | 2'24 | 0'35 |

Se observa en esta Tabla que en el intervalo de concentraciones de salicilato sódico estudiado, el error es menor del 1 %. El mínimo error se obtiene en la valoración de 319 mg que requirió para su valoración 20 ml de disolución acética 0'1 N de ácido perclórico.

Reproducibilidad.-

Para determinarla se prepararon diez disoluciones conteniendo cada una 10 ml de salicilato sódico 0'1 N. Las condiciones operatorias son análogas a las descritas anteriormente en el estudio del error.

Los volúmenes de ClO_4H gastados fueron: 9'99, 9'94, 10'04, 9'94, 9'94, 10'04, 9'99, 9'94, 9'99 y 9'99 ml, respectivamente, con una media de 9'98.

De estos datos se deduce que la desviación típica $\sigma = \pm 0'039$ y la desviación media (o error típico) $\sigma_m = \pm 0'012$. Según la tabla de Fischer, para diez muestras y $P = 0'05$, $t = 2'262$ y toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sigma t$, es decir entre 9'89 y 10'07. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sigma_m t$, o sea entre 9'95 y 10'00.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'27 %.

UTILIZACION DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 1,4 DIAMINOANTRAQUINONA-2,3 DISULFONICO COMO INDICADOR ACIDO-BASE EN MEDIO ACETICO.

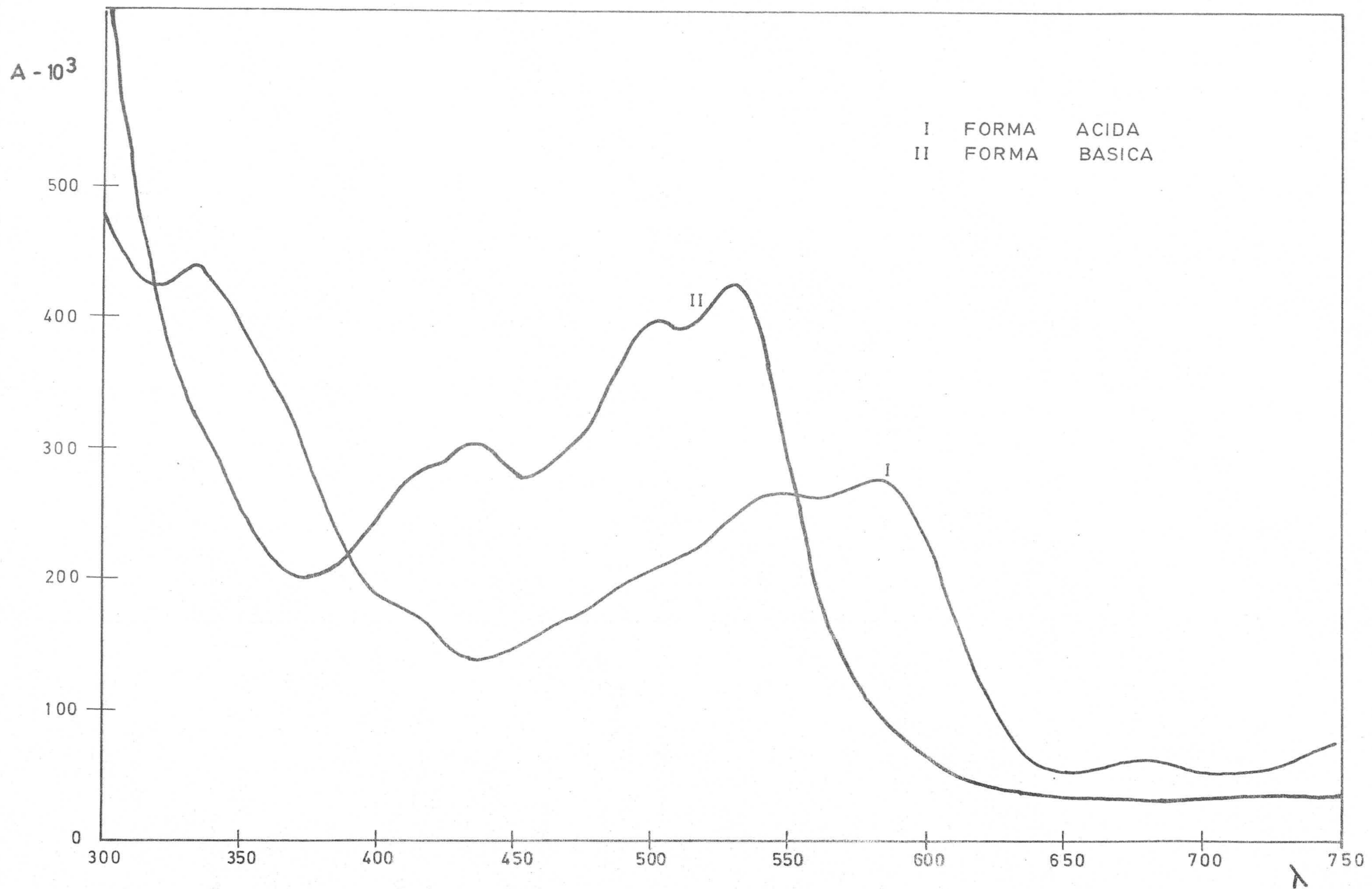
La sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico, disuelta en ácido acético glacial o en presencia de alguna sustancia que en medio acético se comporta como base, como puede ser el acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, presenta coloración roja. Esta coloración se hace violeta en presencia de ácidos fuertes como el perclórico. Cuando a una disolución acética de una de estas bases, en presencia del 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico, se le adiciona poco a poco ácido fuerte, en un momento determinado, se observa un nítido cambio de color de rojo a violeta. Esto nos hizo pensar en la posible utilización de dicha sustancia como indicador ácido-base en medio acético, por lo que se ha realizado el estudio teórico, potenciométrico y espectrofotométrico, del viraje de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico.

Espectros de absorción de las formas ácida y básica de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico.-

Para establecerlos, se prepararon dos matraces aforados de 25 ml en los que se introdujeron 1 ml de disolución al 0'05 % de 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico en ácido acético glacial. En uno de los matraces se colocaron 5 ml de disolución acética 0'1 N de acetato sódico y en el otro otros 5 ml de disolución acética 0'1 N de ácido perclórico, enrasandolos finalmente a su volumen con ácido acético glacial. Los espectros se realizaron en una zona de longitudes de onda comprendida entre 300 nm y 750 nm, representandose en la Gráfica N^o 50 .

La forma básica presenta un máximo a 440 nm y otros dos mas acusados a 505 nm y 535 nm. La forma ácida presenta dos máximos de absorción, uno a 550 nm y otro a 585 nm. Para distinguir entre las dos formas, conviene trabajar a longitudes de onda comprendidas entre 505 nm y 535 nm.

GRAFICA N° 50



Contraste de una disolución de ClO_4H 0'1 N frente a ftalato ácido de potasio utilizando violeta cristal como indicador.-

Para cada valoración, se pesan alrededor de 0'4 g de ftalato ácido de potasio Merck R.A., previamente desecado en estufa a 110°C . Se disuelven en matraz erlenmeyer de 250 ml con unos 50 ml de ácido acético glacial, añadiendo 2 ó 3 gotas de violeta cristal.

Seguidamente se realiza la valoración con la disolución acética de ácido perclórico, agitando constantemente hasta viraje del violeta al verde amarillento.

Las cantidades de ftalato ácido de potasio valoradas fueron: 0'3985, 0'3920, 0'3782, 0'3650, 0'4325, 0'4533, 0'3950, 0'4531, 0'3935 y 0'4333 g respectivamente, obteniéndose las siguientes normalidades de ClO_4H : 0'1078, 0'1072, 0'1077, 0'1077, 0'1075, 0'1077, 0'1074, 0'1072, 0'1073 y 0'1077 respectivamente, con una media de 0'1075. Con estos datos se deduce que la desviación típica $\bar{\sigma} = \pm 2'3 \cdot 10^{-4}$ y la desviación media (o error típico) $\bar{\sigma}_m = \pm 0'73 \cdot 10^{-4}$. La tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$, resultando que cualquier determinación efectuada, tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \bar{\sigma} t$, es decir entre 0'1070 y 0'1080. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \bar{\sigma}_m t$, o sea entre 0'1073 y 0'1077.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'15 %.

Contraste de una disolución de ClO_4H 0'1 N frente a ftalato ácido de potasio, utilizando 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico como indicador.-

Siguiendo el mismo método que el descrito anteriormente, se estudió la utilización de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, como indicador ácido - base en medio acético. El ftalato ácido de potasio, previamente desecado y

pesado alrededor de 0'4 g, se disolvió en unos 50 ml de ácido acético glacial, y se agregaron 2 ml de disolución acética de 1,4-diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico al 0'05 %. Se realizó la valoración con la disolución acética de ácido perclórico hasta viraje del rosa-rojizo a violeta.

Se valoraron las siguientes cantidades de ftalato ácido de potasio: 0'4154, 0'3763, 0'4033, 0'4507, 0'4293, 0'3883, 0'4325, 0'4117, 0'3975 y 0'4225 g, respectivamente, obteniéndose para la disolución de ClO_4H las siguientes normalidades: 0'1078, 0'1074, 0'1076, 0'1074, 0'1078, 0'1074, 0'1075, 0'1078, 0'1075 y 0'1077, respectivamente, con una media de 0'1076. De estos datos se obtiene que la desviación típica $\sigma = \pm 1'73 \cdot 10^{-4}$ y la desviación media (o error típico) $\sigma_m = \pm 0'58 \cdot 10^{-4}$. Teniendo en cuenta que para $P = 0'05$ y $N = 9$ la tabla de Fischer da un valor de $t = 2'262$, resulta que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sigma t$, es decir entre 0'1072 y 0'1080. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sigma_m t$, o sea entre 0'1075 y 0'1077.

El error relativo sobre el valor medio cometido es
0'12 %.

Comparación de los resultados obtenidos por los dos métodos anteriores.-

Para los dos métodos, se han realizado el mismo número de determinaciones, por lo que aplicaremos el caso general (influencia de un solo factor variable, con números de muestras diferentes).

$n = n_a = n_b$ es el número de medidas efectuadas en cada determinación.

Los valores obtenidos en cada valoración efectuada cuando se utilizan respectivamente 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico y violeta cristal, son x_a y x_b .

\bar{x}_a y \bar{x}_b son los valores medios respectivos.

$$V_t = \frac{\sum [(x_a - \bar{x}_a)^2 + (x_b - \bar{x}_b)^2]}{(n_a - 1) + (n_b - 1)} = \frac{(2690 + 4760) \cdot 10^{-10}}{18} =$$

$$= 414 \cdot 10^{-10}$$

La diferencia entre los valores medios es:

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b = 0,10759 - 0,10752 = 7 \cdot 10^{-5}$$

La desviación típica de la diferencia es:

$$\sqrt{d} = \sqrt{\frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 414 \cdot 10^{-10}}{18}} = \pm 9,1 \cdot 10^{-5}$$

El valor experimental de t será:

$$t = \frac{d}{\sqrt{d}} = \frac{7 \cdot 10^{-5}}{9,1 \cdot 10^{-5}} = 0,769$$

Para 20 muestras, $N = 18$ y $P = 0,05$, la tabla de Eischer da un valor para $t = 2,101$. El valor de t hallado experimentalmente es menor que el teórico, lo cual nos dice que ambos métodos son comprobables.

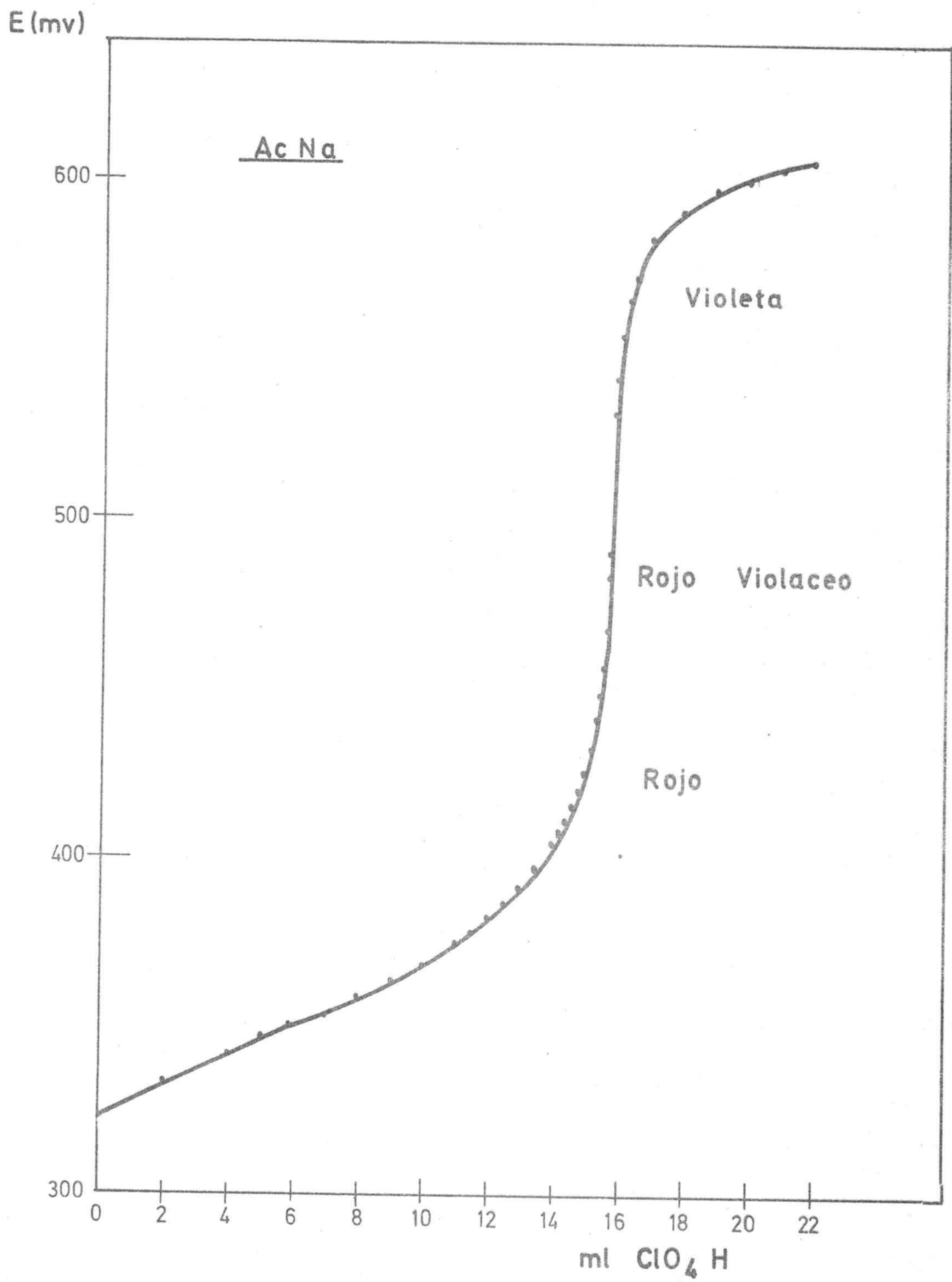
Estudio potenciométrico del viraje de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfónico.-

Se ha realizado el estudio de las reacciones del acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico mediante ácido perclórico, en presencia de la 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato disódico. Para cada caso se han tomado 10 ml de disolución acética de la base respectiva, de una concentración 0'1 N, agregándole 10 ml de disolución acética al 0'05% de reactivo. Esta disolución se diluyó con ácido acético glacial hasta unos 200 ml aproximadamente, valorándola con la disolución acética de ácido perclórico 0'1 N. A cada adición de ácido, se fue midiendo el potencial utilizando un electrodo de vidrio como indicador y otro de calomelanos saturado como electrodo de referencia, anotando, según fue cambiando, el color de la disolución. Los resultados obtenidos se representan en las Gráficas N° 51, N° 52 y N° 53 .

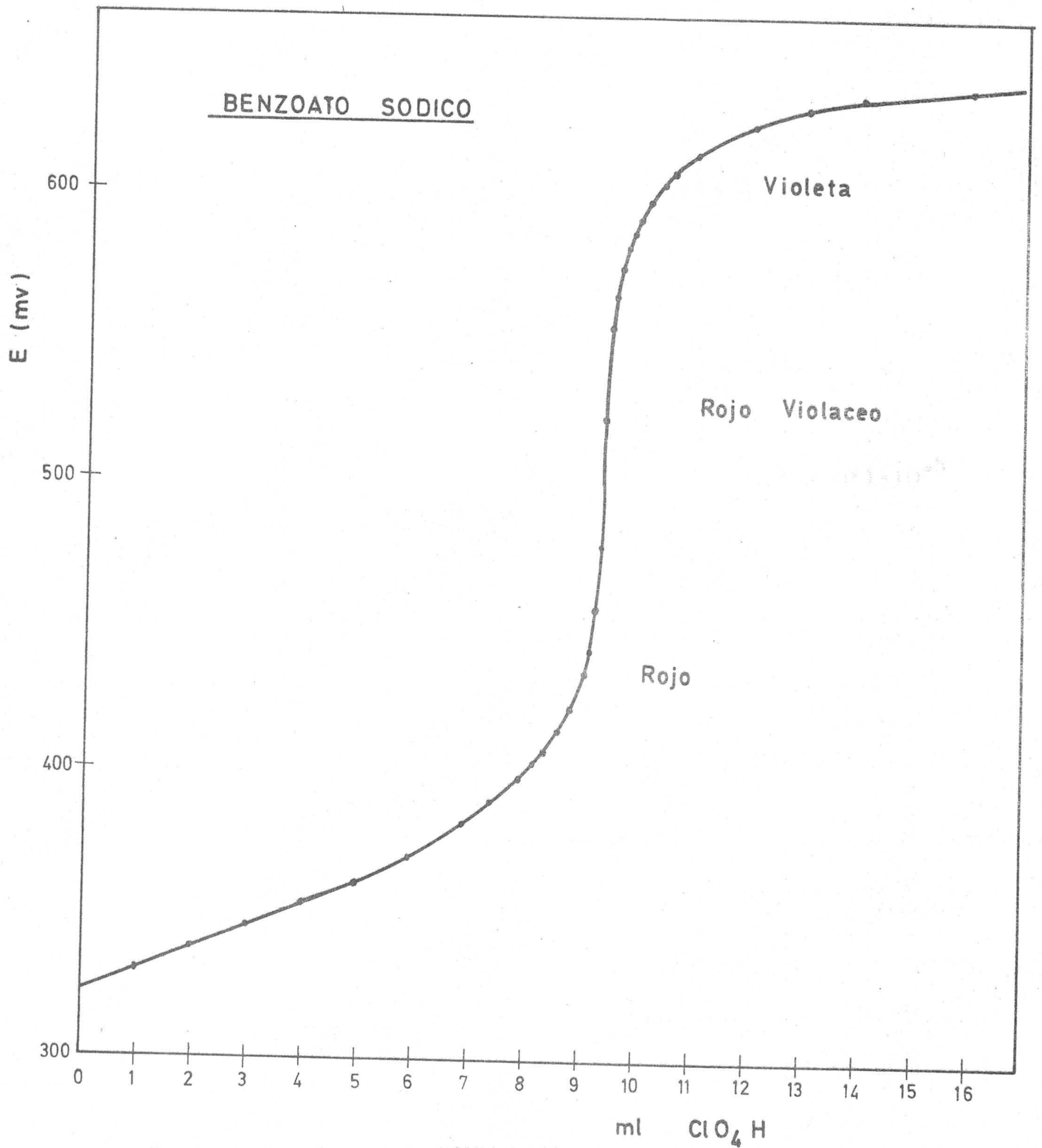
Como puede observarse en dichas Gráficas, las reacciones del ácido perclórico con acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, muestran un salto brusco de potencial en el punto de equivalencia, coincidiendo este salto con el cambio de color del indicador, verificado en un intervalo de volúmenes lo suficientemente pequeño para que la sustancia pueda utilizarse como indicador ácido-base en medio acético con buenos resultados.

En cada caso, el valor máximo de $\Delta E/\Delta V$, o punto de equivalencia de la reacción, determinado potenciométricamente, está comprendido dentro de la zona en la que el indicador pasa de rojo a violeta, es decir, cuando tiene color rojo-violáceo.

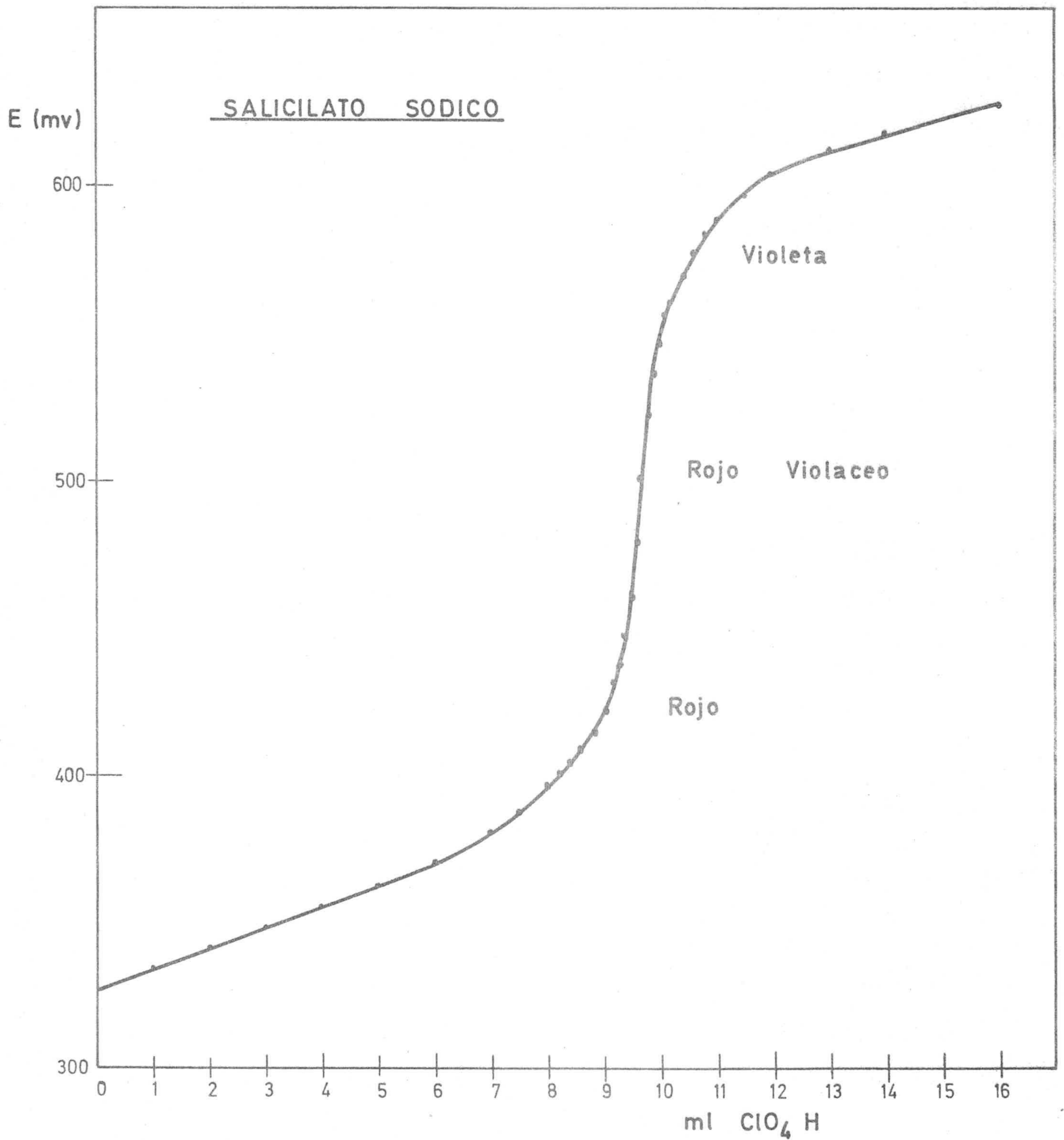
GRAFICA Nº 51



GRAFICA Nº 52



GRAFICA Nº 53



Intervalo de viraje de la sal disódica del ácido 1,4 diamino-antraquinona - 2,3 disulfónico.-

En las valoraciones de las bases estudiadas, acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, con ácido perclórico, en presencia de la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, se observa que hay una relación entre potenciales y volúmenes. Igualmente, si se representan gráficamente las absorbancias que presenta en cada momento una disolución que se está valorando, en función de su potencial respectivo, se observa que existe una relación semejante entre absorbancias y potenciales, a la que existe entre potenciales y volúmenes. Según se ha comprobado en nuestras experiencias, al principio de la valoración la absorbancia varía poco, es decir, la relación $\Delta A / \Delta E$ es pequeña. En las proximidades del punto de equivalencia, esta relación se hace mayor, observándose un salto brusco de pendiente, y una vez pasado el punto de equivalencia, la pendiente vuelve a ser de nuevo pequeña.

Así, hemos comprobado, que el intervalo de viraje, es decir, la máxima pendiente corresponde al comprendido entre 440 nm y 540 nm, existiendo pequeñas variaciones entre los valores encontrados para cada valoración concreta.

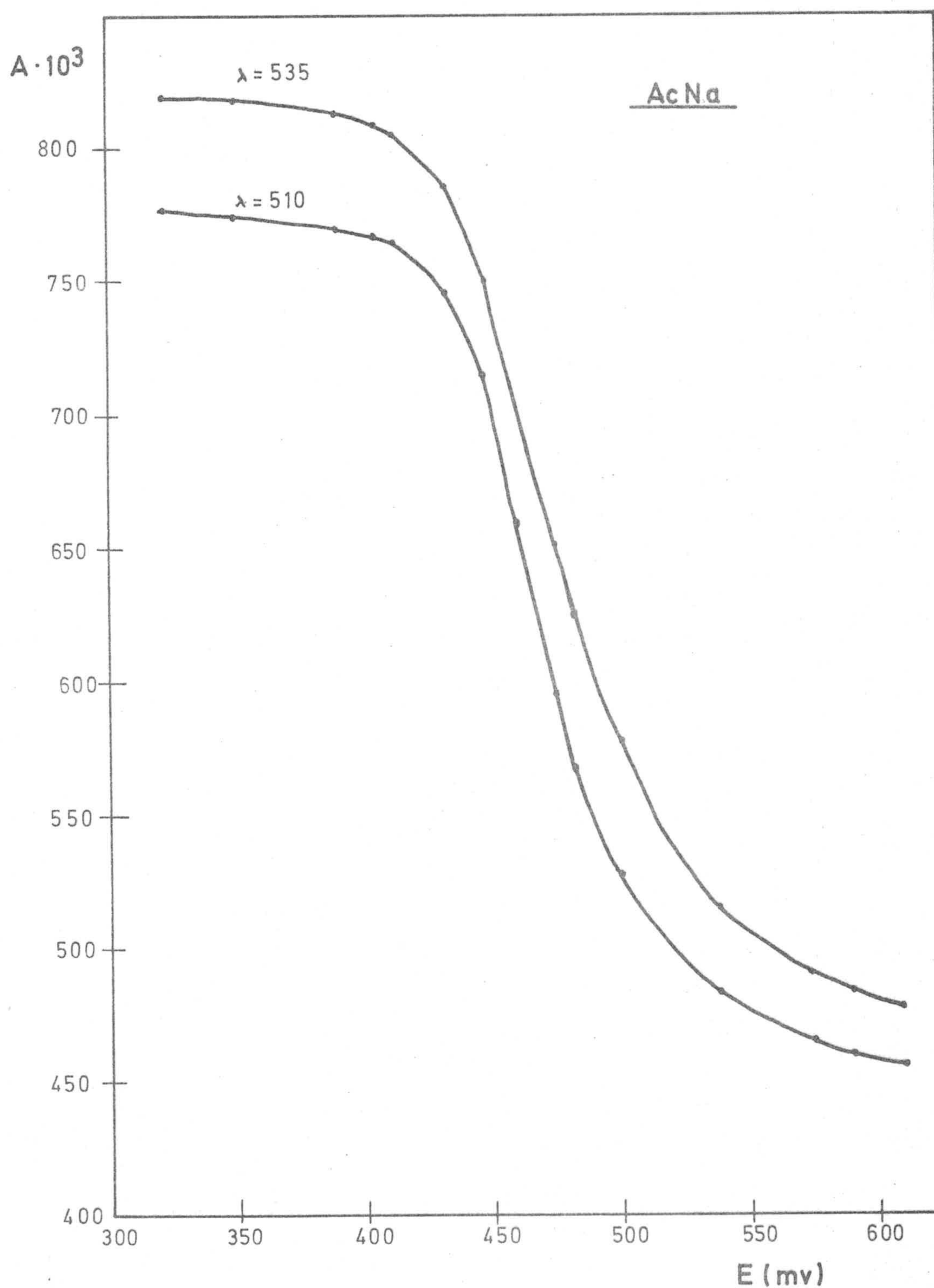
Para determinar estos datos, se operó como se describe a continuación.

Viraje del indicador en la valoración de acetato sódico con ácido perclórico.-

Para estudiarlo, se prepararon 15 matraces aforados de 25 ml en los que se introdujeron 5 ml de disolución 0'166 N de acetato sódico en ácido acético glacial, 2'5 ml de disolución acética de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico al 0'05 %, y cantidades variables de disolución acética de ácido perclórico de concentración 0'105 N, enrasando con ácido acético glacial.

Los resultados obtenidos se representan en la siguiente Gráfica N° 54 donde puede observarse que el valor máximo de $\Delta A/\Delta E$ en esta reacción corresponde a unos 454 mV, pudiendo considerar el intervalo de viraje comprendido entre 440 y 500 mV. Comparando estos datos con los de la Gráfica N° 51, se comprende que el viraje del indicador tenga lugar en una zona en la que éste es utilizable.

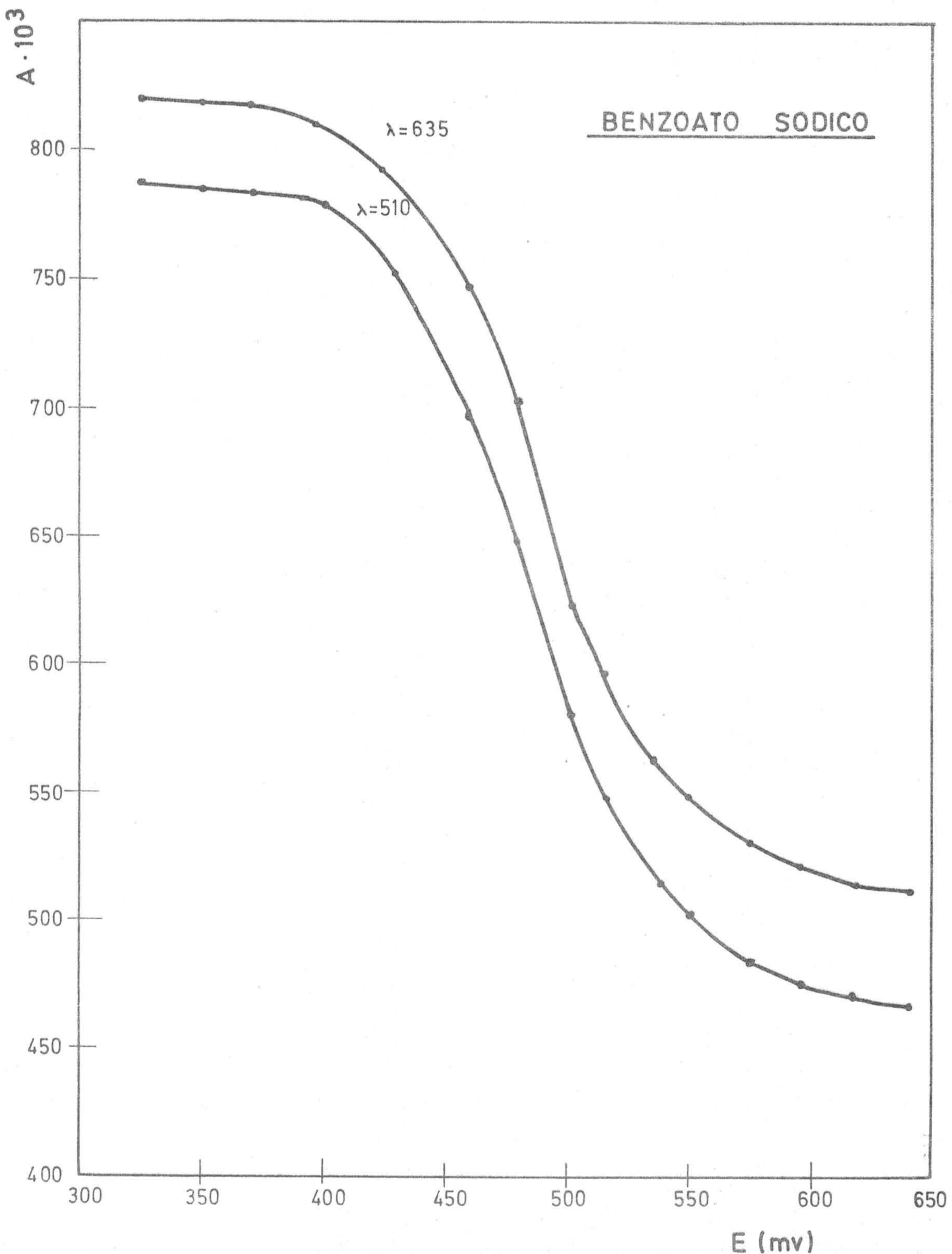
GRAFICA N° 54



Viraje el indicador en la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico.-

Siguiendo un procedimiento análogo al anterior, se preparó una serie de 15 matraces aforados de 25 ml, en los que se introdujeron 5 ml de benzoato sódico 0'1 N en ácido acético glacial, 2'5 ml de disolución acética de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona- 2,3 disulfónico, y cantidades variables de disolución acética de ácido perclórico 0'105 N, enrasando con ácido acético glacial. Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica N° 55 .

GRAFICA N° 55



Como puede observarse, el indicador presenta su máxima variación de absorbancia, con relación al potencial, a 505 mV y el intervalo de viraje se produce a potenciales comprendidos entre 460 mV y 540 mV.

La curva potenciométrica de la Gráfica N^o 52, que representa los potenciales en función del volumen añadido, nos muestra que presenta su máxima pendiente para potenciales comprendidos entre 440 y 560 mV, con lo que puede deducirse que el indicador es utilizable en las valoraciones de benzoato sódico con ácido perclórico.

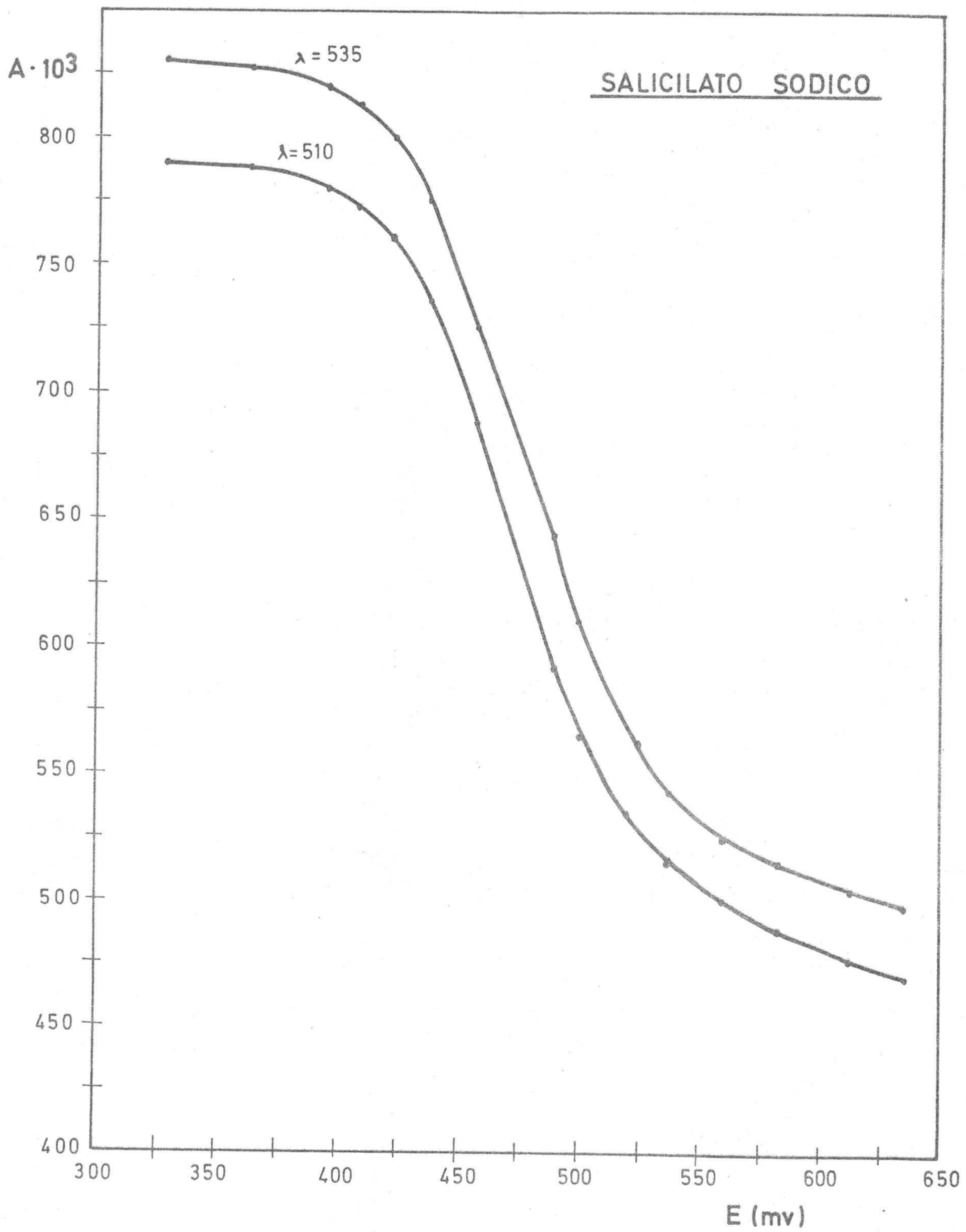
Viraje del indicador en la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico.-

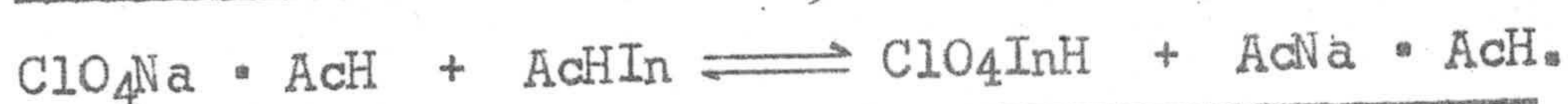
Al igual que en los casos anteriores, se preparó una serie de 15 matraces aforados de 25 ml, en los que se introdujeron 5 ml de disolución acética de salicilato sódico 0'104 N, 2'5 ml de disolución de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico al 0'05 % en ácido acético glacial, y cantidades variables de ácido perclórico de concentración 0'105 N, enrasando con ácido acético glacial.

En la Gráfica N^o 56 se representan los datos obtenidos. Puede deducirse que el valor máximo de la pendiente corresponde a unos 484 mV, y el intervalo de potenciales está comprendido entre 440 y 510 mV.

En la curva potenciométrica correspondiente a la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico, que se representa en la Gráfica N^o 53, se observa que la máxima pendiente está en el intervalo de potenciales comprendido entre 440 mV y 540 mV, por lo que se deduce que el viraje del indicador se produce en una zona en la que se puede utilizar, dentro de los errores habituales.

GRAFICA N° 56



Determinación de la constante de equilibrio de la reacción

Para determinar el valor de la constante de esta reacción, se preparó una serie de 9 matraces aforados de 25 ml, conteniendo cada uno 5 ml de disolución acética de acetato sódico de concentración 0'166 N, igual concentración final de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico (aproximadamente 0'005 %), y cantidades variables de disolución acética de ácido perclórico 0'105 N, que neutralizan parcialmente la base acetato, consiguiendo la relación de concentraciones que se resume en la Tabla N° 45 . Finalmente, se enrasaron con ácido acético glacial.

Preparadas así las disoluciones, se determinaron sus espectros (Gráfica N° 57), en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 nm y 700 nm. El espectro de la forma básica se realizó sin adición alguna de ácido perclórico, y el de la forma ácida con un exceso de unos 4 ml 0'1 N de ClO_4H , sobre el teóricamente necesario para neutralizar el acetato.

De estos espectros se tomaron los valores de las absorbancias, medidas a las longitudes de onda que figuran en las Tablas antes indicadas, donde también se incluyen los valores calculados para la constante.

Según los datos obtenidos, de acuerdo con las consideraciones teóricas, se puede predecir que la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, puede utilizarse como indicador en la valoración de acetato sódico con ácido perclórico en medio acético glacial, con un error menor del 1 %.

Según el método de Higuchi, Feldman y Rehm (90) y (91), los términos que figuran en la Tabla N° 45, tienen los siguientes significados:

A'_0 = absorbancia de la forma básica del indicador.

A''_0 = absorbancia de la forma ácida del indicador.

A_1 = absorbancia total de las formas ácida y básica existentes en el equilibrio.

La expresión de la constante será:

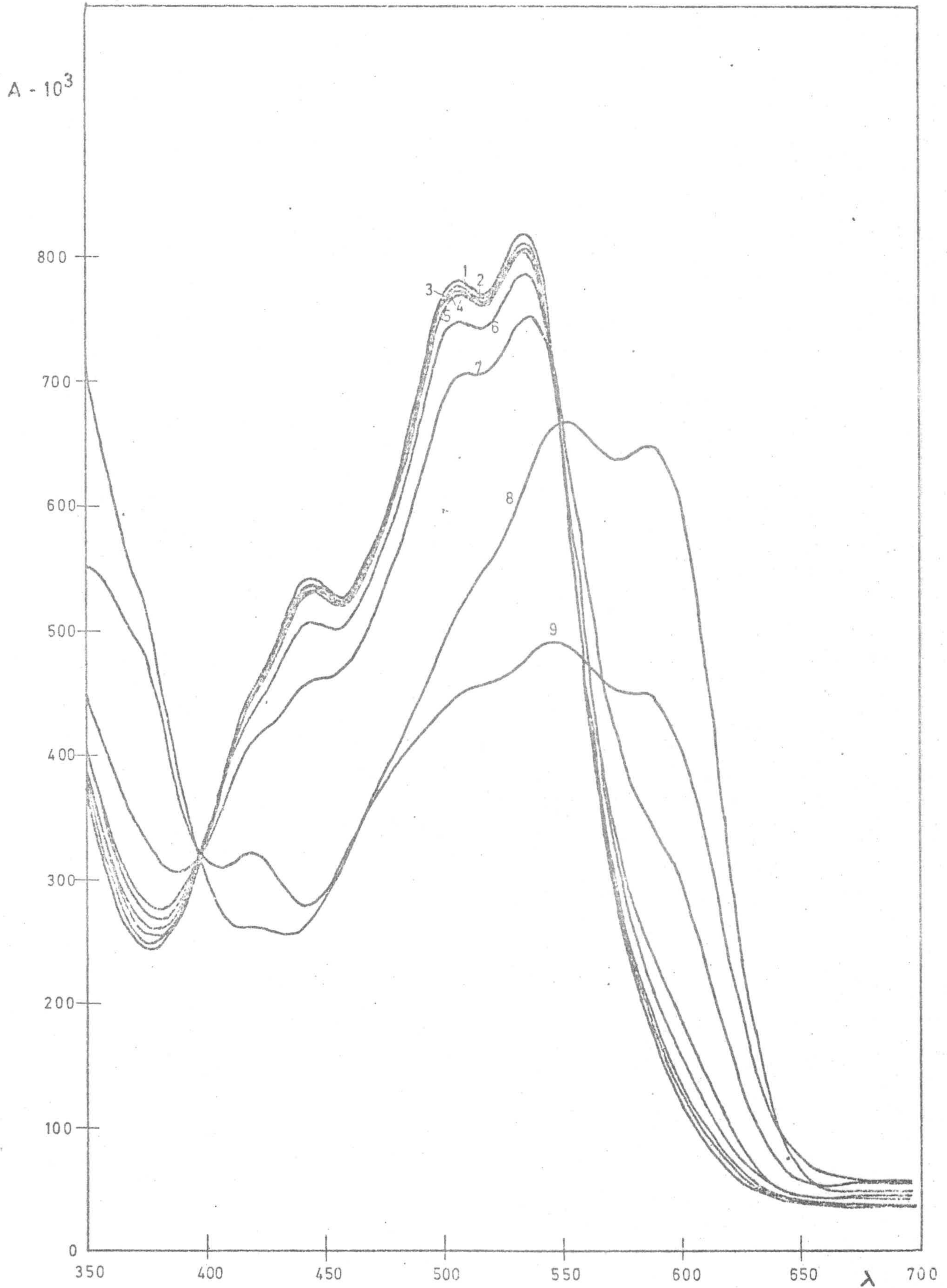
$$K = \frac{[ClO_4HIn] \cdot [AcNa \cdot AcH]}{[AcHIn] \cdot [ClO_4Na \cdot AcH]} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{[AcNa \cdot AcH]}{[ClO_4Na \cdot AcH]}$$

Tabla N^o 45

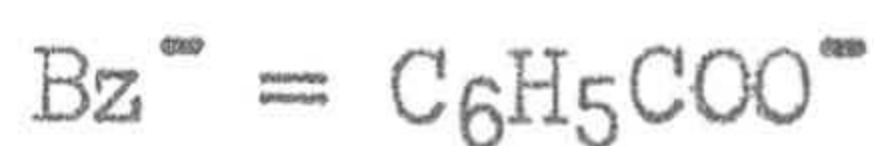
| $\lambda = 510$ | $A'_0 = 777 \cdot 10^{-3}$ | $A''_0 = 454 \cdot 10^{-3}$ | | |
|--------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------|
| Número de la curva | $\frac{AcNa \cdot AcH}{ClO_4Na \cdot AcH}$ | $A_1 \cdot 10^3$ | $\frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0}$ | K |
| 1 | exceso de AcNa | ----- | ----- | ----- |
| 2 | 0'215 | 770 | 0'022 | 0'0047 |
| 3 | 0'129 | 767 | 0'032 | 0'0041 |
| 4 | 0'098 | 764 | 0'042 | 0'0041 |
| 5 | 0'075 | 760 | 0'056 | 0'0042 |
| 6 | 0'040 | 746 | 0'106 | 0'0042 |
| 7 | 0'020 | 715 | 0'237 | 0'0047 |
| 8 | 0'003 | 568 | 1'833 | 0'0055 |
| 9 | exceso de ClO_4H | ----- | ----- | ----- |

Valor medio de $K = 4'5 \cdot 10^{-3}$

GRAFICA N° 57



Determinación de la constante de equilibrio de la reacción



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito anteriormente, se prepararon 5 matraces aforados de 25 ml, en los que se introdujeron 5 ml de disolución acética de benzoato sódico 0'1 N, una concentración final de indicador del 0'004 % y cantidades variables de ácido perclórico, para neutralizar parcialmente al benzoato, enrasando con ácido acético glacial.

Los espectros realizados a cada disolución se resumen en la Gráfica N° 58 y en las Tablas N° 46 y N° 47 se recogen los datos obtenidos, así como el valor hallado para la constante.

La expresión de la constante en este caso será:

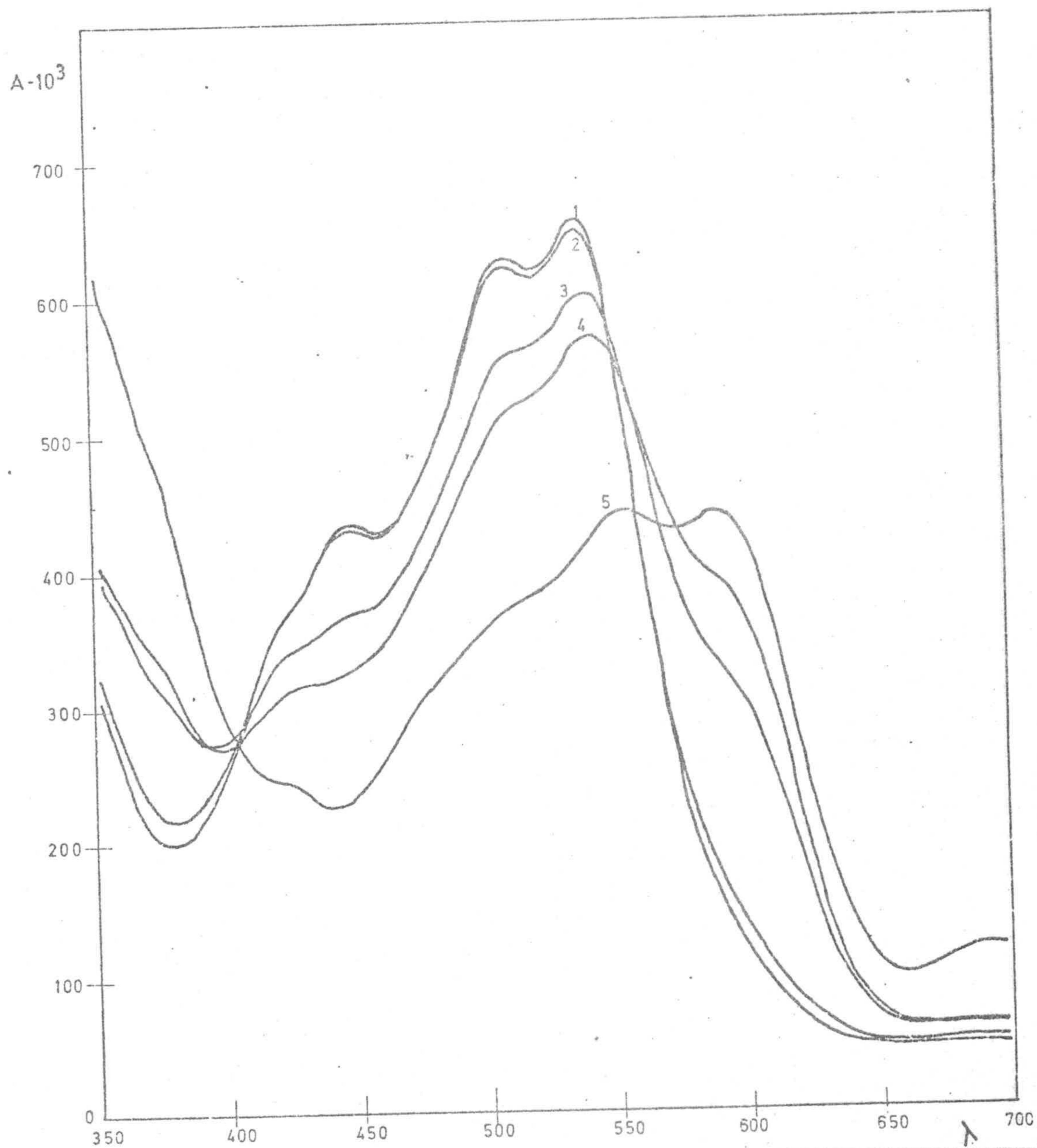
$$K = \frac{[\text{AcBzHNa}] \cdot [\text{ClO}_4\text{InH}]}{[\text{ClO}_4\text{BzHNa}] \cdot [\text{AcHIn}]} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{[\text{AcBzHNa}]}{[\text{ClO}_4\text{BzHNa}]}$$

Tabla N° 46

| $\lambda = 535$ $A'_0 = 654 \cdot 10^{-3}$ $A''_0 = 410 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|----------------------------------|--------|
| Curva N° | $\frac{\text{AcBzHNa}}{\text{ClO}_4\text{BzHNa}}$ | $A_1 \cdot 10^3$ | $\frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0}$ | K |
| 1 | exceso de benzoato | ---- | ---- | ---- |
| 2 | 0'139 | 648 | 0'025 | 0'0035 |
| 3 | 0'014 | 598 | 0'298 | 0'0041 |
| 4 | 0'007 | 562 | 0'605 | 0'0045 |
| 5 | exceso de ClO_4H | ---- | ---- | ---- |

Tabla N^o 47

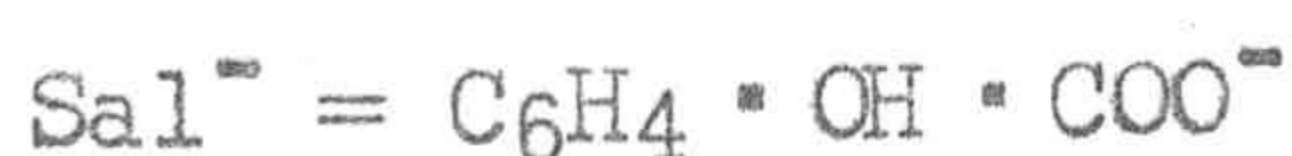
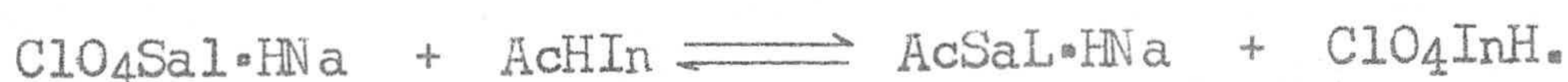
| $\lambda = 520$ $A'_0 = 620 \cdot 10^{-3}$ $A''_0 = 383 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|----------------------------------|--------|
| Curva N ^o | $\frac{\text{AcBzHNa}}{\text{ClO}_4\text{BzHNa}}$ | $A_1 \cdot 10^3$ | $\frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0}$ | K |
| 1 | exceso de benzoato | ---- | ---- | ---- |
| 2 | 0'139 | 614 | 0'026 | 0'0036 |
| 3 | 0'014 | 563 | 0'317 | 0'0044 |
| 4 | 0'007 | 528 | 0'634 | 0'0044 |
| 5 | exceso de ClO_4H | ---- | ---- | ---- |

GRAFICA N^o 58

$K = 4,3 \cdot 10^{-3}$ valor medio.

Como puede observarse, el valor hallado para K es menor de 10^{-2} , de lo que puede deducirse que el error de la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico, utilizando como indicador sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, será menor del 1 %, como se demostrará experimentalmente más adelante.

Determinación de la constante de equilibrio de la reacción



Al igual que en los casos anteriores, la determinación de la constante se realizó preparando una serie de 8 matraces aforados de 25 ml, conteniendo 5 ml de disolución acética de salicilato sódico de concentración 0,104 N, cantidades iguales de indicador para que su concentración final en los 25 ml fuese de 0,005 %, y cantidades variables de acetato sódico, para obtener las distintas relaciones molares entre las concentraciones de salicilato sódico y su perclorato, enrasando finalmente con ácido acético glacial.

De los espectros realizados, representados en la Gráfica N° 59, se obtienen los valores de las absorbancias a la longitud de onda escogida, como se resume en la Tabla N° 48, donde también se recogen los valores hallados para la constante. La expresión de la constante en este caso es:

$$K = \frac{[\text{AcSal} \cdot \text{HNa}] [\text{ClO}_4\text{InH}]}{[\text{ClO}_4\text{Sal} \cdot \text{HNa}] [\text{AcHIn}]} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{[\text{AcSal} \cdot \text{HNa}]}{[\text{ClO}_4\text{Sal} \cdot \text{HNa}]}$$

GRAFICA N° 59

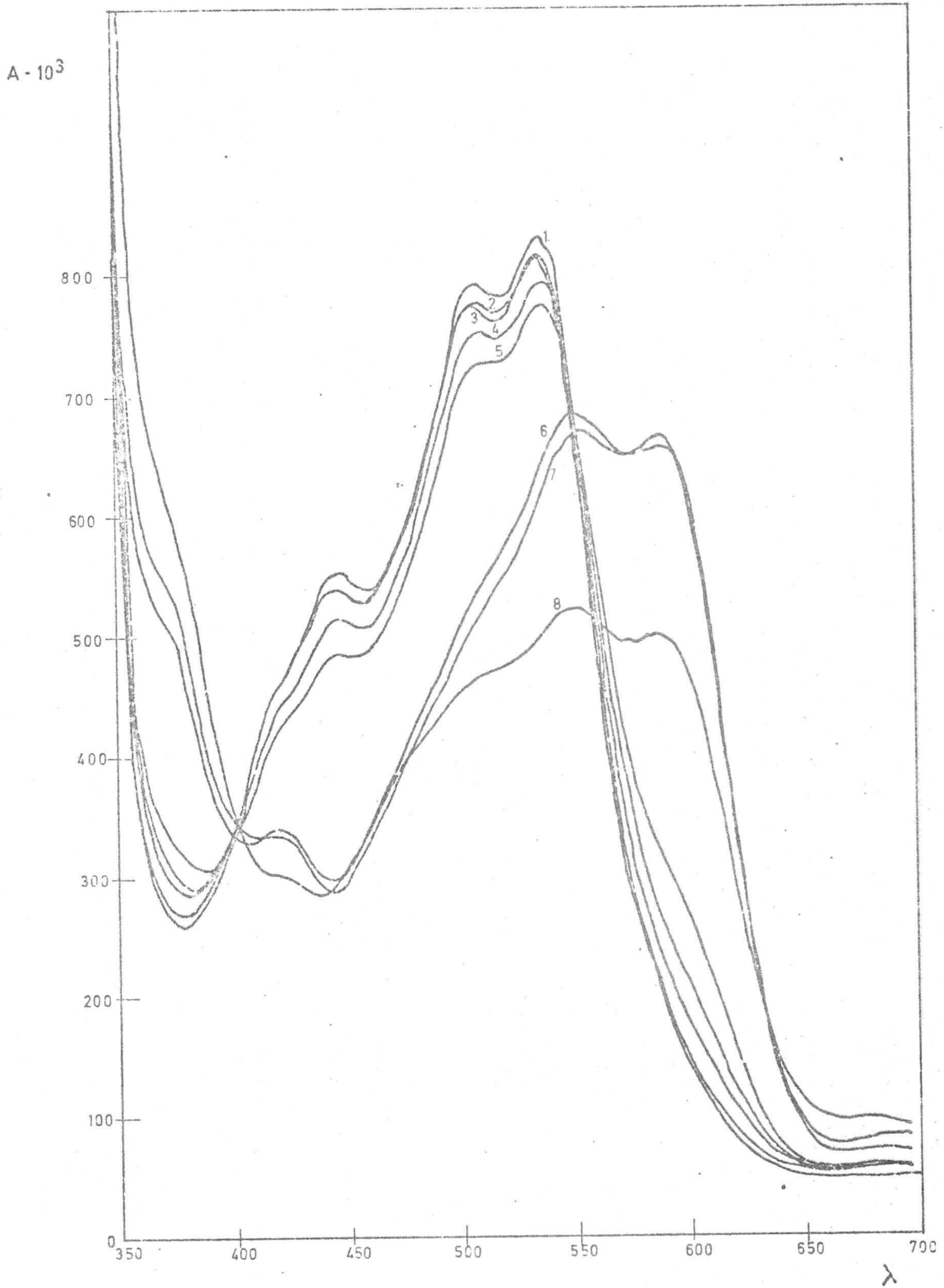


Tabla N^o 48

| $\lambda = 535 \text{ m}\mu$ $A'_0 = 830 \cdot 10^{-3}$ $A''_0 = 497 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------|--------|
| Curva N ^o | $\frac{\text{AcSal} \cdot \text{HNa}}{\text{ClO}_4\text{Sal} \cdot \text{HNa}}$ | $A_1 \cdot 10^3$ | $\frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0}$ | K |
| 1 | exceso de salicilato | ----- | ----- | ----- |
| 2 | 0'238 | 820 | 0'031 | 0'0074 |
| 3 | 0'125 | 813 | 0'054 | 0'0068 |
| 4 | 0'076 | 800 | 0'099 | 0'0075 |
| 5 | 0'042 | 776 | 0'193 | 0'0081 |
| 6 | 0'006 | 645 | 1'250 | 0'0075 |
| 7 | 0'004 | 610 | 1'947 | 0'0078 |
| 8 | exceso de ClO_4H | ----- | ----- | ----- |

Como puede observarse, el valor obtenido para la constante es algo superior que en los casos anteriores, aunque menor de 10^{-2} . Los errores cometidos en la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico, con la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, como se verá posteriormente, serán próximos al 1 %.

VALORACION DE DISOLUCION 0'1 N DE CH₃COONa CON ClO₄H 0'1 N.-

El estudio de la determinación de la constante de equilibrio de la reacción:



nos dió un valor para $K = 4'5 \cdot 10^{-3}$ aproximadamente, lo que nos hizo suponer que el error cometido en la valoración sería menor del 1 %.

Seguidamente se resumen las experiencias realizadas para el estudio de la influencia del indicador, error del método y reproducibilidad del mismo.

Determinación de la cantidad de indicador utilizada.-

Para determinar la cantidad de indicador que produce menos error en la valoración de acetato sódico con ácido perclórico, se prepararon matraces erlenmeyer de 250 ml, con 7 ml de disolución acética de acetato sódico de concentración 0'166 N, y cantidades variables de disolución de 1,4 diaminoantraquinona-2,3 disulfonato sódico al 0'05 % en ácido acético, como se indica en la siguiente Tabla N^o 49, diluyendo con ácido acético para que el volumen total al final de la valoración fuese de unos 100 ml. Seguidamente se realizó la valoración con disolución acética de ácido perclórico 0'105 N, hasta viraje del indicador de rojo a violeta.

Tabla N^o 49

| ml indicador 0'05 % | mg CH ₃ COONa puestos | mg CH ₃ COONa hallados | Diferencia | % error |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------|
| 0'5 | 95'28 | 94'71 | 0'57 | 0'60 |
| 1 | 95'28 | 94'71 | 0'57 | 0'60 |
| 1'5 | 95'28 | 94'88 | 0'40 | 0'42 |
| 2 | 95'28 | 94'88 | 0'40 | 0'42 |

Utilizaremos para las siguientes experiencias 1'5 ml de indicador, ya que el error que se comete es pequeño y el viraje se ve bien.

Error del método.-

El estudio del error del método, se realizó introduciendo en matraces erlenmeyer de 250 ml cantidades variables de disolución acética de acetato sódico, como se indica en la Tabla N^o 92, y 1'5 ml de disolución de indicador al 0'05 %, diluyendo con ácido acético glacial para que el volumen en el punto final de la valoración fuese de unos 100 ml. La valoración se realizó, agitando constantemente, con disolución acética de ácido perclórico, hasta viraje del rojo al violeta.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 50, cada uno promedio de tres determinaciones, incluyendo también el cálculo del error para cada concentración.

Tabla N^o 50

| CH ₃ COONa puesto (mg) | CH ₃ COONa hallado (mg) | Diferencia | % error |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 54'45 | 53'99 | 0'46 | 0'85 |
| 95'28 | 94'88 | 0'57 | 0'42 |
| 136'12 | 135'78 | 0'34 | 0'25 |
| 176'96 | 176'25 | 0'71 | 0'40 |
| 217'79 | 216'37 | 1'42 | 0'65 |
| 258'63 | 257'44 | 1'19 | 0'46 |
| 299'46 | 297'73 | 1'73 | 0'58 |
| 340'30 | 338'20 | 2'10 | 0'62 |

Como puede observarse en esta Tabla, para las cantidades estudiadas, desde 50 mg a 340 mg, el error de la valoración es menor del 1 %.

Reproducibilidad.-

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso ante-

rior, se prepararon diez muestras conteniendo cada una 7 ml de disolución de acetato sódico 0'166 N. Los volúmenes de ClO_4H 0'105 N gastados fueron: 11'05, 11'00, 11'00, 10'95, 11'05, 11'00, 11'05, 10'95, 11'05 y 11'00 ml, respectivamente, con una media de 11'01. De estos datos se deduce que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'04$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'013$. La tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$, resultando que toda determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, es decir entre 10'92 y 11'10. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, o sea entre 10'98 y 11'04.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'27%.

VALORACION DE BENZOATO SODICO 0'1 N CON ACIDO PERCLORICO 0'1 N.-

Para la reacción:



hemos calculado que el valor de su constante es aproximadamente $4'3 \cdot 10^{-3}$, lo que nos indica que el error que se cometerá en la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico, utilizando 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfonato sódico, debe ser inferior al 1 %.

A continuación se resumen las experiencias realizadas que confirman la utilidad del indicador.

Determinación de la cantidad de indicador utilizada.-

Para estudiar la cantidad ^{de} indicador que debe utilizarse, se introdujeron, en matraces erlenmeyer de 250 ml, 10 ml de disolución acética de benzoato sódico 0'1 N y cantidades variables de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, como se indica en la Tabla N^o 51, donde cada resultado es promedio de tres determinaciones. Cada disolución así

preparada se diluyó con ácido acético glacial, para que el volumen total en el punto final de la valoración fuese de unos 100 ml. Se valoró con disolución acética de ácido perclórico 0'1076 N, hasta viraje del rojo al violeta.

Tabla N^o 51

| ml indicador 0'05 % | mg benzoato só- dico puestos | mg benzoato só- dico hallados | Diferencia | % error |
|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|---------|
| 0'5 | 144'86 | 143'79 | 1'07 | 0'74 |
| 1 | 144'86 | 144'10 | 0'76 | 0'52 |
| 1'5 | 144'86 | 144'10 | 0'76 | 0'52 |
| 2 | 144'86 | 144'10 | 0'76 | 0'52 |

Como puede observarse, el error que se comete al utilizar entre 1 ml y 2 ml de indicador es el mismo, por lo que se utilizará 1 ml para las siguientes experiencias.

Error del método.-

Para estudiarlo, se prepararon matraces erlenmeyer de 250 ml con cantidades variables de disolución acética de benzoato sódico, como se indica en la Tabla N^o 52, y 1 ml de disolución de indicador al 0'05 %, diluyendo con ácido acético glacial para que el volumen en el punto de equivalencia fuera de unos 100 ml. La valoración se realizó con la disolución acética de ácido perclórico hasta viraje del rojo al violeta.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N^o 52, siendo cada uno promedio de tres determinaciones.

El estudio de estos datos nos muestra que, en nuestras condiciones operatorias, el error es menor del 1 %, al menos entre 70 mg y 580 mg de benzoato sódico.

Tabla N° 52:

| Benzoato sódico puesto (mg) | Benzoato sódico hallados (mg) | Diferencia | % error |
|--------------------------------|----------------------------------|------------|---------|
| 72'43 | 72'82 | 0'39 | 0'54 |
| 144'86 | 144'10 | 0'76 | 0'52 |
| 217'30 | 215'68 | 1'62 | 0'74 |
| 289'73 | 288'97 | 0'76 | 0'26 |
| 362'16 | 359'00 | 3'15 | 0'87 |
| 434'59 | 431'98 | 2'61 | 0'60 |
| 507'02 | 502'79 | 4'23 | 0'83 |
| 579'46 | 576'39 | 3'07 | 0'53 |

Reproducibilidad.-

Para estudiarla, se siguió el mismo procedimiento que en el caso precedente, preparando 10 muestras conteniendo cada una 10 ml de disolución de benzoato sódico 0'1 N.

Los volúmenes de ClO_4H gastados en las distintas valoraciones fueron: 9'3, 9'3, 9'3, 9'25, 9'3, 9'3, 9'25, 9'25, 9'3 y 9'35 ml, respectivamente, con una media de 9'29. Con estos datos se obtiene que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'316$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{s}_m = \pm 0'01$. Según la tabla de Fischer, para $P=0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$, resultando que cualquiera determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, es decir entre 9'22 y 9'36. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{s}_m t$, o sea entre 9'27 y 9'31.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'24 %.

VALORACION DE SALICILATO SODICO 0'1 N CON ACIDO PERCLORICO 0'1 N.

Al realizar el estudio de la determinación de la constante de la reacción:



se obtuvo un valor para la misma aproximadamente $8 \cdot 10^{-3}$, lo que nos hizo suponer que la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico, utilizando la sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico, nos dará errores algo menores del 1 %, aunque proximos a este, ya que la constante hallada en este caso es algo superior a las anteriores. A continuación se resumen las experiencias realizadas para comprobar esta suposición y los resultados obtenidos.

Determinación de la cantidad de indicador utilizada.-

Para determinar la cantidad de indicador que debe utilizarse en esta valoración, se prepararon matraces erlenmeyer de 250 ml, con 5 ml de disolución acética de salicilato sódico 0'104 N y distintas concentraciones de disolución acética de indicador al 0'05 %, como se resume en la Tabla N° 53, donde cada resultado es promedio de tres determinaciones. Se diluyeron con ácido acético glacial para que el volumen en el punto final de la valoración fuese de unos 100 ml. Cada disolución se valoró con ácido perclórico 0'1076 N en ácido acético, hasta viraje del rojo al violeta.

Tabla N° 53

| ml indicador 0'05 % | mg salicilato sódico puesto | mg salicilato sódico hallado | Diferencia | % error |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------|---------|
| 0'5 | 166'40 | 164'93 | 1'47 | 0'88 |
| 1 | 166'40 | 165'27 | 1'13 | 0'67 |
| 1'5 | 166'40 | 165'27 | 1'13 | 0'67 |
| 2 | 166'40 | 165'27 | 1'13 | 0'67 |

Como puede observarse, la influencia de la concentración de indicador es muy pequeña, ya que cuando se utilizan 0'5 ml el viraje se ve muy mal, por lo que el error que se comete es mayor. Utilizaremos 1 ml de indicador.

Error del método.-

Se determinó, preparando matraces erlenmeyer de 250 ml con distintas concentraciones de salicilato sódico, utilizando volúmenes apropiados de la disolución acética de salicilato sódico 0'104 N, y 1 ml de disolución de sal disódica del ácido 1,4 diaminoantraquinona - 2,3 disulfónico al 0'05 %. Se diluyeron con ácido acético glacial para que el volumen en el punto final de la valoración fuera de unos 100 ml. Estas disoluciones se valoraron con la disolución acética de ácido perclórico 0'105 N.

Los resultados obtenidos, promedio de tres determinaciones, se resumen en la Tabla N^o 54.

Tabla N^o 54

| mg salicilato sódico puestos | mg salicilato sódico hallados | Diferencia | % error |
|------------------------------|-------------------------------|------------|---------|
| 83'20 | 82'12 | 1'08 | 1'30 |
| 166'40 | 165'27 | 1'13 | 0'67 |
| 249'60 | 247'39 | 2'21 | 0'88 |
| 332'80 | 330'20 | 2'60 | 0'78 |
| 416'00 | 412'67 | 3'33 | 0'80 |
| 499'20 | 495'82 | 3'38 | 0'68 |
| 582'40 | 577'08 | 5'31 | 0'91 |
| 665'60 | 658'17 | 7'43 | 1'12 |

Según esta Tabla, puede observarse que para cantidades comprendidas entre 166'40 mg y 582'40 mg, el error que se comete es menor del 1 %.

Reproducibilidad.-

Siguiendo las mismas condiciones operatorias que en los casos anteriores, se prepararon 10 matraces erlenmeyer de 250

ml conteniendo 10 ml de disolución acética de salicilato sódico 0'104 N, y 1 ml de disolución de indicador al 0'05 % diluyendo, con ácido acético glacial para que el volumen final fuese de unos 100 ml.

Los volúmenes de ClO_4H gastados fueron: 9'6, 9'6, 9'65, 9'55, 9'6, 9'65, 9'65, 9'6, 9'6 y 9'65 ml, con una media de 9'615. De estos datos se obtiene que la desviación típica $\sqrt{s} = \pm 0'034$ y la desviación media (o error típico) $\sqrt{m} = \pm 0'011$. La tabla de Fischer, para $P = 0'05$ y $N = 9$, da un valor de $t = 2'262$, resultando que cualquier determinación efectuada tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendida entre los límites $x \pm \sqrt{s} t$, o sea entre 9'54 y 9'69. El valor medio tiene igualmente el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre los límites $x \pm \sqrt{m} t$, es decir entre 9'59 y 9'64.

El error relativo sobre el valor medio cometido es 0'26 %.

CONCLUSIONES

- 1^a- Se han obtenido los ácidos 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfónico y 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfónico así como sus sales disódicas. Los productos, purificados, se identificaron mediante sus espectros infrarrojos y R.M.N. - de los que no existen antecedentes bibliográficos - y por análisis elemental.
- 2^a- Tras estudiar la influencia del pH sobre el espectro del 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico, se determinó por vía espectrofotométrica su pK que resultó ser 2'10.
- 3^a- Se establece la reaccionabilidad normal de los tres compuestos en estudio frente a 50 cationes inorgánicas resultando:
- 3-a/ La 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona reacciona, si se consideran los cuatro medios ensayados, solo con 10 cationes, y en medio amoniacal con 4 de ellos (Cu^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} y Tl^{3+}). Es por tanto, éste, un reactivo notablemente selectivo aunque ofrece el inconveniente de que la mayoría de sus reacciones solo provocan una decoloración del mismo. Es de señalar, así mismo, la notable sensibilidad del ensayo con Pd - con el que forma un complejo de color amarillo oscuro - que llega a ser de pD = 5'7 en medios básicos.
- 3-b/ El 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico reacciona con 14 de aquellos cationes si se consideran todos los medios ensayados. En medio básico solo reacciona con Pd^{2+} , Au^{3+} y Ru^{3+} . La reacción con Pd^{2+} - que origina un complejo soluble de color verde - es muy sensible (pD = 6'6).
- 3-c/ El 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato disódico reacciona con 12 de los cationes ensayados. La reacción más sensible (pD = 6'7) la origina también con el catión Pd^{2+} con el que forma un complejo de color violeta. Esta

reaccionabilidad es uno de los datos mas interesantes, aca so, de los que figuran en esta Memoria pues la 1,5 diaminoantraquinona no sulfonada, de la que se origina el compuesto sulfonado en estudio, no reacciona con ninguno de los 50 cationes ensayados.

4^a- Los productos ensayados originan reacciones fluorescentes. A este respecto podemos señalar:

4-a/ Que el 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico no origina ninguna reacción fluorescente.

4-b/ Que la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona - que en sí muestra fluorescencia - origina reacciones fluorescentes solo con 7 cationes (Pt^{4+} , Ru^{3+} , Os^{8+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Tl^{3+} y Be^{2+}). Otros tres (Cu^{2+} , Au^{3+} y Pd^{2+}) producen pérdida o atenuación de la fluorescencia del reactivo. El medio operativo ejerce una gran influencia, pues un mismo catión - el Os^{8+} por ejemplo - que en medio neutro o básico solo produce una atenuación de fluorescencia, en medio acético o clorhídrico origina fluorescencia verde. Las reacciones con Cu^{2+} (pD = 6,7), Fe^{3+} (pD = 6,7) y Au^{3+} (pD = 6,5) poseen una acentuada sensibilidad.

4-c/ Que la 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato disódico que presenta ella misma fluorescencia roja no origina ninguna reacción fluorescente de color diferente. Y que solo algunos cationes (Pd^{2+} , Ru^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} y Be^{2+}) dan lugar a una atenuación de aquella fluorescencia.

5^a- Tras conocer el efecto de distintas variables tales como pH, concentración de reactivo, estabilidad, orden de adición de los reactivo, etc, se proponen dos nuevos métodos para la determinación espectrofotométrica del catión Pd^{2+} basados en el empleo de los compuestos 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico y 1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato disódico, métodos de los que se establece, así mismo, la desviación típica (0,030 y 0,042) y el error relativo sobre el va-

lor medio (0'56 y 0'36%) respectivamente, así como la acción interferente de cationes extraños.

- 6^a- Se proponen, asimismo, sendos métodos de valoración espectrofotométrica de Pd^{2+} por uso de estos mismos reactivos. La reproducibilidad y el error son muy aceptables ($\sqrt{v} = 0'417 \cdot 10^{-3}$ y $E_r = 0'30\%$; $\sqrt{v} = 0'95 \cdot 10^{-3}$ y $E_r = 0'34\%$ respectivamente).
- 7^a- Utilizando diversas técnicas espectrofotométricas se establece la existencia de dos complejos Pd(II) -1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato de estequiometrías 2:1 y 1:2. Y mediante técnica conductométrica se demuestra que en medio ácido (pH comprendido entre 3 y 4) existe otro complejo de estequiometría 1:1.
- 8^a- Se determina por vía espectrofotométrica la constante de estabilidad del complejo 2:1 de Pd antes mencionado, constante cuyo valor resulta ser $4 \cdot 10^9$.
- 9^a- Se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Au^{3+} utilizando como reactivo 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico, después de conocer la acción de las principales variables influyentes. La desviación típica del método es 0'06 y el error relativo sobre la media 0'29%. Se da a conocer, además, la magnitud del efecto de los cationes interferentes.
-
- 10^a- Se establece por uso de métodos espectrofotométricos que la estequiometría del complejo Pd(II) -1,5-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato es 1:1 y que su constante de estabilidad es $3'12 \cdot 10^{-5}$.
- 11^a- Se propone el uso del compuesto 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador redox para valoraciones en medio acuoso. Por técnica espectrofotométrica se mide su potencial formal que resulta ser 510 mv. Se demuestra la aplicabilidad de este nuevo indicador para la valoración de arsenitos con bromato potásico, o con Cloramina T así como la del ácido ascórbico con Cloramina T.

- 12^a- Tras establecer los espectros de excitación y emisión del compuesto 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona, así como la influencia del pH sobre los mismos, se demuestra que este compuesto puede utilizarse, con buenos resultados, como indicador fluorescente en la valoración de arsenitos, ácido ascórbico y sulfato de hidracina con Cloramina T.
- 13^a- Por medidas espectrofotométricas se determinan los pK del compuesto 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona, que resultan ser $pK_1 = 2'2$ y $pK_2 = 10'5$.
- 14^a- Tras el estudio potenciométrico adecuado se propone el uso de la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona como indicador ácido-base en medio acético. Se estudia la variación del potencial del sistema y su relación con el viraje del indicador en las valoraciones de acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, mediante ácido perclórico.
- 15^a- Se propone el uso de este compuesto como indicador en las valoraciones con ácido perclórico de acetato, benzoato y salicilato sódicos, en medio acético, determinandose en cada caso la reproducibilidad y el error del método.
- 16^a- Se realiza un estudio paralelo al resumido en las anteriores conclusiones 14 y 15 utilizando como indicador 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfonato disódico.
- 17^a- Por uso de métodos espectrofotométricos se determinan las constantes de equilibrio de las reacciones



cuando tienen lugar en medio acético. Los valores hallados para estas constantes son respectivamente $4'5 \cdot 10^{-3}$, $4'3 \cdot 10^{-3}$ y $8 \cdot 10^{-3}$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CAPITAN, F. y ROMAN, M.; Inf. Quim. Anal., 21, 208 (1967).
- (2) ROMAN, M. y FERNANDEZ-GUTIERREZ, A.; Bol. Soc. Quim. Peru XLI (1) 1 (1975).
- (3) CAPITAN, F. y ROMAN, M.; Rev. Univ. Ind., Santander (Bucaramanga) Colombia 9, 17 (1967).
- (4) CAPITAN, F. y ROMAN, M.; Arm. Pharm. (VIII) 399 (1967).
- (5) Ibid. (IX) 65 (1968).
- (6) CAPITAN, F. y ROMAN, M.; Inf. Quim. Anal. 22, 65 (1968)
- (7) Ibid. 22, 134 (1968).
- (8) Ibid. 23, 156 (1969).
- (9) CAPITAN, F., ROMAN, M. y MARTINEZ-ESPIGARES, M.; Química e Industria 16, 4, 7 (1970).
- (10) FRANQUELO VILLALONGA, L.M.; Tesis Doctoral, Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1974).
- (11) CAPITAN, F., SALINAS, F. y FRANQUELO, L.M.; Quim. Anal. 29, (5), 319 (1975).
- (12) CAPITAN, F., SALINAS, F. y FRANQUELO, L.M. ; Anal. Letters. 8, 10, 753-761 (1975).
- (13) CAPITAN, F., SALINAS, F. y COBO, J.; Rev. Soc. Quim. Venezuela 8, nº 1, 33 (1971).
- (14) Ibid. 8, 163 (1972).
- (15) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GUIRAUM, A.; Anales Soc. Esp. Fis. Quim. 67, 147 (1971).
- (16) Ibid. 68, 989 (1972).
- (17) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GUIRAUM, A.; Rev. Soc. Quim. Mexico 14, (4) 169 (1970).
- (18) CAPITAN, F., GUIRAUM, A. y BULLEJOS, J.; Afinidad 32 (327) 461 (1975).
- (19) CAPITAN, F., ROMAN, M. y FERNANDEZ-GUTIERREZ, A.; Bol. Soc. Chilena Quim. 17, 29 (1971).
- (20) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GUIRAUM, A.; Química e Industria 17, nº 3 15 (1971).
- (21) CAPITAN, F. y GUIRAUM, A.; Rev. Univ. Ind. Santander (Bucaramanga) Colombia 3, 27 (1970).
- (22) Ibid. 4, 13 (1971).
- (23) CAPITAN, F. y GUIRAUM, A.; Bol. Soc. Quim. Peru 36, 1 (1970).

- (24) CAPITAN, F. y GUIRAUM, A.; *Ars Pharm.* 2, 7, 397 (1971).
- (25) *Ibid.* 37, 1 (1971).
- (26) CAPITAN, F. y GUIRAUM, A.; *Quim. e Ind.* 16, nº 10, 9 (1970).
- (27) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GUIRAUM, A.; *Anal. de Quim.* 70 (6) 508 (1974).
- (28) CAPITAN, F., ROMAN, M. y ALVAREZ-MANZANEDA, E.; *Afinidad* 30 nº 308 (1973).
- (29) CAPITAN, F., ROMAN, M. y ALVAREZ-MANZANEDA, E.; *Bol. Soc. Quim. Peru* 39 (3) 125 (1973).
- (30) CAPITAN, F., ROMAN, M. y ALVAREZ-MANZANEDA, E.; *Inf. Quim. Anal.* 27, 291 (1973).
- (31) ROMAN, M. y ALVAREZ-MANZANEDA, E.; *Quim. Anal.* 29 (5) 253 (1975).
- (32) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GARCIA-SANCHEZ, F.; *Inf. Quim. Anal.* 27, 7, (1973).
- (33) *Ibid.* 27 (1) (1973).
- (34) *Ibid.* 27, 179 (1973).
- (35) CAPITAN, F., ROMAN, M. y GARCIA-SANCHEZ, F.; *Rev. Univ. Ind. Santander (Bucaramanga) Colombia* (Pend. de publicación).
- (36) CAPITAN, F., SALINAS, F. y de MANUEL, E.; *Inf. Quim. Anal.* 28, 153 (1974).
- (37) CAPITAN, F., de MANUEL, E. y JIMENEZ-RUEDAS, M.; *Inf. Quim. Anal.* 29, (1) 27 (1975).
- (38) ROMAN, M., GARCIA-SANCHEZ, F. y GOMEZ-HENS, A.; *Inf. Quim. Anal.* 28 (4-5) 191 (1974).
- (39) ROMAN CEBA, M.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1966).
- (40) GUIRAUM PEREZ, A.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1969).
- (41) GARCIA SANCHEZ, F.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1971).
- (42) ALVAREZ-MANZANEDA ROLDAN, E.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1972).
- (43) de MANUEL, TORRES, E.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1972).
- (44) FERNANDEZ GUTIERREZ, A.; Tesis Doctoral. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada (1973).
- (45) UHLENHUTH, R.; *Chem. Ztg.* 34, 887 (1910).
- (46) UHLENHUTH, R.; *Analyst* 35, 453 (1910).

- (47) MALATESTA, G. y DI NOLA, E.; *Boll. Chim. Farm* 52, 819 (1913).
- (48) GUTZEIT, G.; *Helv. Chim. Acta.*; 12, 713, 829 (1929).
- (49) SCHENK, D.; *Apoth. Ztg.* 28, 137 (1913).
- (50) BALLABAN, H.E.; *Mikrochemie* 27, 57 (1939).
- (51) SEBOR, J.; *Chem. Listy* 31, 419 (1937).
- (52) DUBSKY, J.V. y BENCKO, V.; *Z. Anal. Chem.* 94, 19 (1933).
- (53) FEIGL, F.; "Specific, Selective and Sensitive Reactions" Acad. Press Inc. New York, pag. 542 (1949).
- (54) OKAC, A. y CELECHOVSKY, J.; *Chem. Listy* 45, 52-4 (1951).
- (55) FEILG, F.; "Specific, Selective and Sensitive Reactions", Acad. Press Inc. New York, pag. 394 (1949).
-
- (56) GOMEZ HENS, A.; *Tesina Licenciatura. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada* (1973).
- (57) NAVAS DIAZ, A.; *Tesina Licenciatura. Publicaciones de la Facultad de Ciencias de la Univ. de Granada* (1974).
- (58) KRAUSZ, I., ENDRÖINE HAVAS, A., KALDY, M. y FODOR, E.; *Ann. Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim.* 69, 519 (1963).
- (59) *Ibid.*; 70, 104 (1964).
- (60) *Ibid.*; 73, 133 (1967).
- (61) *Ibid.*; 73, 135 (1967).
- (62) *Ibid.*; 10, 77 (1968).
- (63) KOLTHOFF y BRUCKENSTEIN; *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1 (1956).
- (64) *Ibid.*; 78, 10 (1956).
- (65) *Ibid.*; 78, 2.974 (1956)
-
- (66) *Ibid.*; 79, 1 (1957).
-
- (67) BERMEJO, F.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa" 2ª ed. pag. 268. Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela.
-
- (68) TREADWEL, F.P. y WILLIAM, T. HALL.; *Análisis Cuantitativo, tomo II*, pag. 148, Ed. Uteha, Mexico (1949).
-
- (69) BERMEJO, F.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", pag. 751. Santiago de Compostela (1963).
-
- (70) BERKA, A., VULTERIN, J. y ZYKA, J.; *Newer Redox Titrants*. Pergamon Press, pag. 162 (1965).
-
- (71) *Ibid.*; pag. 181.

- (72) KUCHARSKY, J. y SAFARIK, L.; Titrations in Non-aqueous Solvent. Elsevier Pub. Co. N. York pag. 94 (1965).
- (73) SWEETSER, P.B. y BRICCKER, C.E.; Anal. Chem. 25, 253 (1953).
- (74) PATTISON, D.B.; du Pont de Nemours and Company U. S. Patent Office nº 2, 795, 593 Junio (1957).
- (75) Experiencia de producción de un ácido aminoantraquinonsulfónico; CIBA S. A. Basilea, Suiza. Patente Nº 272153, 16 Febrero (1951).
- (76) PEASE, B.F. y WILLIAMS, M.B.; Anal. Chem. 22, 1190 (1950).
- (77) SMITH, L.O. y CRISTOL, S.J.; Organic Chemistry, pag. 214-230, Reinhold Publishing. Reverte (1970).
- (78) JOB, P.; Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (79) VOSBURGH, W.C. y COOPER, G.R.; J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (80) YOE, J.H. y JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- (81) HEADRIDGE, J.B.; Talanta 1, 293 (1958).
- (82) FLASCHK, H. y SAWYER, P.; Talanta 9, 249 (1962).
- (83) HOLME, A. y LANGMYHR, F.J.; Anal. Chim. Acta 36, pag. 383-391 (1966).
- (84) HARVEY, A.E. y MANNING, D.J.; J. Am. Chem. Soc. 72, 4.488 (1950).
- (85) VENKATESWARLU, R.S. y RAGHAVA-RAO, V.; Anal. Chim. Acta 13, 79 (1955).
- (86) BECHER, R. y WILSON, C.L.; Reinhold Publishing Corporation 2ª ed. pag. 28 (1964).
- (87) BISHOP, E.; Indicators, pag. 551, Pergamon Press (1973).
- (88) Ibid.; pag. 547.
- (89) BRIDGES, J.W., DAVIES, D.S. y WILLIAMS, R.T.; Biochem. J., 98, 451, (1966).
- (90) HIGUCHI, FELDMAN y REHM; Anal. Chem. 28, 1120 (1956).
- (91) HIGUCHI, REHM y BARNSTEIN; Anal. Chem. 28, 1506 (1956).



Biblioteca Universitaria de Granada



01080063