

Aurora Navas Díaz

APLICACIONES CUALITATIVAS DEL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIDROXIASTRAQUINONA-  
2,6-DISULFONICO Y DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIDROXIASTRAQUINONA



Biblioteca Universitaria de Granada



01533564

TESIS DOCTORALES DE LA  
UNIVERSIDAD DE GRANADA **193**



FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

T  
11  
|  
26

R. 20657

BIBLIOTECA	
FACULTAD DE CIENCIAS	
GRANADA	
Estante	22
Tabla	1
Núm.	17

**APLICACIONES CUALITATIVAS DEL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIDROXIAS-  
TRAQUINONA-2,6-DISULFONICO Y DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIDROXIAS-  
TRAQUINONA**

AURORA NAVAS DIAZ  
Resumen de tesis doctoral

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	619597125
Nº Copia	12117815X

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1978

1978.09.19



*Resumen de tesis doctoral dirigida por los Dres. D. Fermín Capitán García, catedrático de Química Analítica y D. Francisco García Sánchez, de la Universidad de Granada. Fue leída el día 6 de julio de 1978 ante el tribunal formado por los Profesores: Capitán García; Boch Reig; Valcárcel Casas; Rodríguez Reinoso; Guiraum Pérez. Obtuvo la calificación de sobresaliente "cum laude".*



El presente trabajo ha sido realizado en los Laboratorios del Departamento de Química Analítica del Colegio Universitario de Almería y en los de la Facultad de Ciencias de Baleares.

Deseo expresar mi agradecimiento al Doctor Fermin Capitán García, Director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Granada, por las facilidades de todo tipo que ha prestado para el desarrollo de la presente Memoria.

Agradezco a la firma Bayer la amable cesión del reactivo 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico que ha servido para la realización de la presente Memoria.



INDICE



## INDICE

	<u>Página</u>
OBJETO DE LA TESIS .....	1
INTRODUCCION .....	2
CAPITULO 1º	
IDENTIFICACION DE LA 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6 DISULFONATO SODICO Y OBTENCION DEL ACIDO DERIVADO DE LA MISMA...	17
Análisis Elemental .....	19
Espectro infrarrojo .....	19
Obtención del ácido .....	23
CAPITULO 2º	
REACCIONABILIDAD Y CONSTANTES DE DISOCIACION .....	24
Reaccionabilidad cualitativa .....	28
Influencia del pH sobre los espectros de absorción del reactivo.	33
Determinación espectrofotométrica de la constante de disociación	33
Determinación potenciométrica de la constante de disociación ...	36
CAPITULO 3º	
ESTUDIO CONDUCTOMETRICO Y POTENCIOMETRICO DE LOS COMPLEJOS CON Ba(II) y Sr(II) .....	46
Valoración conductométricas de Ba(II) .....	48
Determinación conductométrica de Ba(II) .....	57
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD.....	64
Método de Schwarzenbach-Ackermann .....	64
Método algebraico directo .....	69



Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo que forma el reactivo con el ión Ba(II)..	72
Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo que forma el reactivo con el ión Sr(II)..	77
CAPITULO 4º	
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Th(IV).....	85
Espectros de absorción del complejo en función del ph.....	
Influencia de la concentración del reactivo, cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y estabilidad del complejo.....	90
Influencia del orden de adición .....	92
Método .....	94
Error del método .....	94
Reproducibilidad .....	97
Interferencias .....	97
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO .....	101
Método de Job .....	102
Método de Yoe y Jones .....	105
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO .....	110
Método de Holme y Langmyr .....	110
Método de Rose y Drago .....	116
CAPITULO 5º	
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cu(II) .....	119



Influencia del pH sobre los espectros de absorción del complejo .....	121
Influencia de la concentración del reactivo, cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y estabilidad del complejo.....	126
Influencia del orden de adición .....	129
Método operatorio .....	131
Error y reproducibilidad .....	132
Interferencias.....	134
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO .....	140
Espectros de absorción del complejo a distintas concentraciones molares .....	140
Método de Job .....	142
Método de Yoe y Jones .....	144
Método de Harvey y Manning .....	147
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO .....	149
Método de Holme y Longmhyr .....	149
CAPITULO 6º	
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Be(II)	
Espectros de absorción del complejo en función del pH.....	154
Influencia de la concentración de NaOH sobre los espectros de absorción del complejo y del reactivo .....	156



Influencia de la concentración de reactivo, cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y estabilidad del complejo.	
Influencia del orden de adición de los reactivos.....	161
Trazado de la recta patrón .....	164
Representación de Ringbom .....	164
Método operatorio .....	166
Reproducibilidad .....	168
Interferencias .....	168
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO .....	170
Espectros de absorción del complejo y del reactivo en distintas relaciones molares .....	171
Método de Job .....	171
Método de Yoe y Jones .....	175
Método de Harvey y Manning .....	177
CAPITULO 7º	
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) .....	181
Espectros de absorción del complejo e influencia del pH.	
Influencia de la concentración de reactivo, cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y estabilidad del complejo ...	187
Influencia del orden de adición de los reactivos.....	188
Método operatorio .....	190
Representación de Ringbom .....	193
Reproducibilidad del método .....	193



Interferencias .....	194
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO .....	198
Espectros de absorción del complejo en distintas re- laciones molares .....	199
Método de Job .....	199
Método de Yoe y Jones .....	203
Método de Harvey y Manning .....	205
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO .....	208
Método de Holme y Langmhyr .....	208
CAPITULO 8º	
UTILIZACION DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIDROXIANTRAQUI- NONA COMO INDICADOR ACIDO-BASE, EN MEDIO ACETICO	213
Espectros de absorción de las formas ácido y básica del reactivo .....	216
Contraste de una disolución de $\text{ClO}_4\text{H}$ 0,1 N frente a ftalato ácido de potasio, con violeta cristal como in- dicador.....	218
Contraste de una disolución de $\text{ClO}_4\text{H}$ 0,1N frente a - ftalato ácido de potasio, con 1,8-diamino-4,5-dihi - droxiantraquinona como indicador .....	219
Estudio potenciométrico del viraje de lo 1,8-diamino- 4,5-dihidroxiantraquinona .....	221
Viraje del indicador en la valoración de acetato só- dico con ácido perclórico.....	231



Viraje del indicador en la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico .....	234
Viraje del indicador en la valoración del salicilato sódico con ácido perclórico .....	237
Determinación de la constante de equilibrio de la reacción $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{AcH} + \text{AcIn} \rightleftharpoons \text{ClO}_4\text{InH} + \text{AcNa} \cdot \text{AcH} \dots$	240
Determinación de la constante de equilibrio de la reac <u>o</u> ción $\text{ClO}_4\text{BzNa} + \text{AcHIn} \rightleftharpoons \text{AcBzHNa} + \text{ClO}_4\text{InH} \dots$	244
Determinación de la constante de equilibrio de la - reacción $\text{ClO}_4\text{Sal} \cdot \text{HNa} + \text{AcHIn} \rightleftharpoons \text{AcSal} \cdot \text{HNa} + \text{ClO}_4\text{InH}$	247
Valoración de acetato sódico con ácido perclórico...	250
Determinación de la cantidad de indicador.....	250
Error del método .....	251
Reproducibilidad .....	252
Valoración de benzoato sódico con ácido perclórico..	253
Determinación de la cantidad de indicador .....	253
Error del método .....	254
Reproducibilidad .....	255
Valoración de salicilato sódico con ácido perclórico	
Determinación de la cantidad de indicador.....	256
Error del método .....	257
Reproducibilidad .....	258
CONCLUSIONES .....	260
BIBLIOGRAFIA .....	265



OBJETO DE LA TESIS

Aportar nuevos datos al conocimiento de la capacidad complejante y aplicaciones analíticas cualitativas y cuantitativas del compuesto 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, cuyo estudio preliminar constituyó mi Memoria de Licenciatura, y estudiar el comportamiento del compuesto 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico como reactivo al Análisis Inorgánico.



INTRODUCCION



## INTRODUCCION

El empleo de derivados de antraquinonas como reactivos en Análisis Inorgánico se inició en 1913, cuando Schenk (1) emplea el ácido 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico para la identificación de Cu(II), mediante la coloración azul que origina en medio alcalino. Por otra parte, en 1915 Atack (2) propone la Alizarina (1,2-dihidroxi-antraquinona) y la Alizarina S (1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato sódico) como reactivos para la identificación de Al(III). Desde entonces han sido numerosos los investigadores que han dedicado su atención a amino o hidroxiantraquinonas como reactivos analíticos y múltiples los trabajos aparecidos en la bibliografía universal reseñando nuevas aplicaciones de estos compuestos, principalmente como reactivos para determinaciones fotométricas y fluorimétricas de iones inorgánicos.

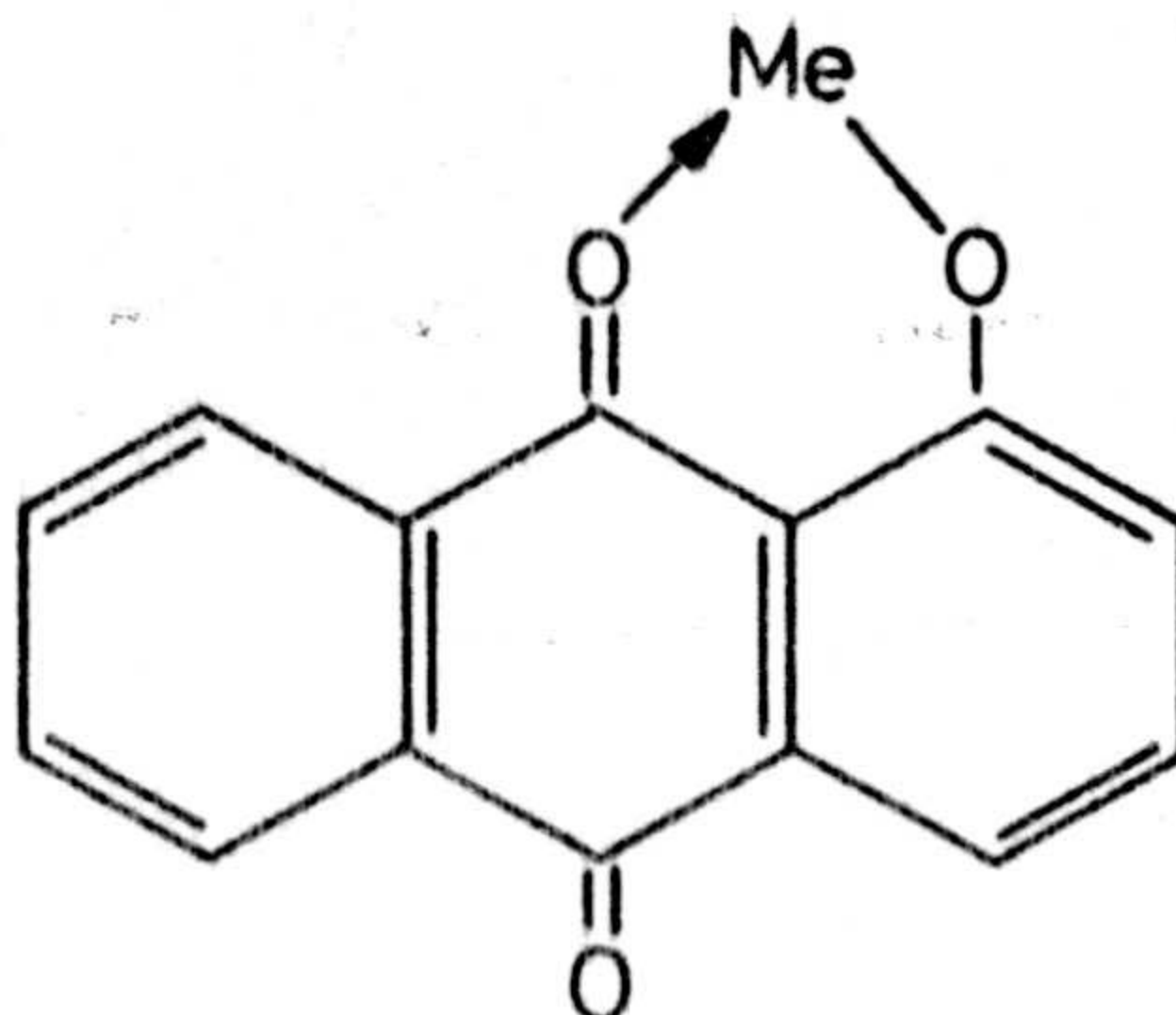
La posibilidad e incluso facilidad que tienen las hidroxiantraquinonas para formar quelatos con cationes metálicos es bien conocida. La contribución al estudio del comportamiento analítico de las hidroxiantraquinonas por el Departamento de Química Analítica de esta Facultad se inició con la Tesis Doctoral de M. Roman (3) en 1966, con dos trihidroxiantraquinonas: el antragalol y la antrapurpurina y posteriormente en sucesivos trabajos de investigación y Tesis Doctorales se han estudiado hidroxiantraquinonas y derivados sulfónicos de ellas (4) a (23). En las citadas tesis Doctorales se hallan reunidos cuantos datos bibliográficos conciernen al tema en estudio. Por ello, para evitar innecesarias repeticiones y en pro de una conveniente brevedad omitimos su descripción aquí.



En 1958 Belcher, Leonard y West (24), inician la obtención de una serie de reactivos por condensación con formaldehído y ácido iminodiacético (síntesis de Mannich) aplicada a varias dihidroxiantraquinonas. En trabajos posteriores (25) a (27) estudian las aplicaciones analíticas del ácido 1,2-dihidroxiantraquinona-3-metilimino-NN'-diacético (Alizarincomplexan). En nuestro Departamento también se han sintetizado y aplicado al Análisis varias de estas complexonas con buenos resultados (28) a (30).

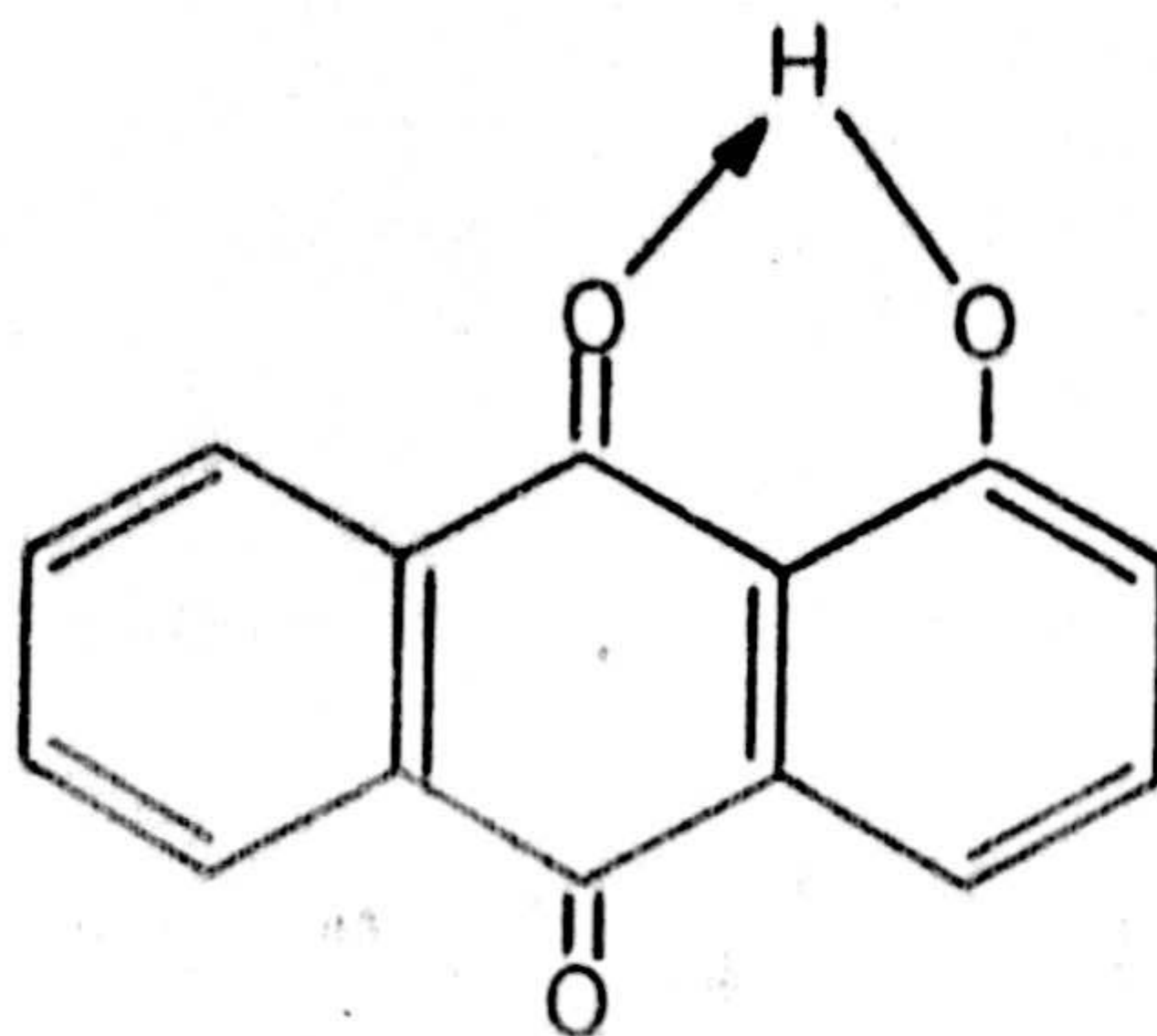
La estructura de los compuestos resultantes de la acción de los derivados hidroxiantraquinónicos sobre cationes inorgánicos es poco conocida y las estructuras propuestas son hipotéticas y sin suficiente apoyo experimental para aceptarlas como definitivas.

Cabe considerar como ya propuso Charonnat (31) en 1934 que las hidroxiantraquinonas que poseen el grupo OH en posición 1, se unen a los iones metálicos formando complejos de tipo interno. Esta hipótesis parece absolutamente verosímil, (que el H del mencionado grupo OH sería sustituido con facilidad, dado el carácter ácido del mismo), lo que unido a la capacidad de coordinación del O quinónico permitiría para tales complejos estructuras del tipo:





Esta teoría sería la confirmación de la afirmación de Sidgwick (32) según la cual las hidroxiantraquinonas con grupos OH en posición 1, son en sí, complejos de H del tipo:

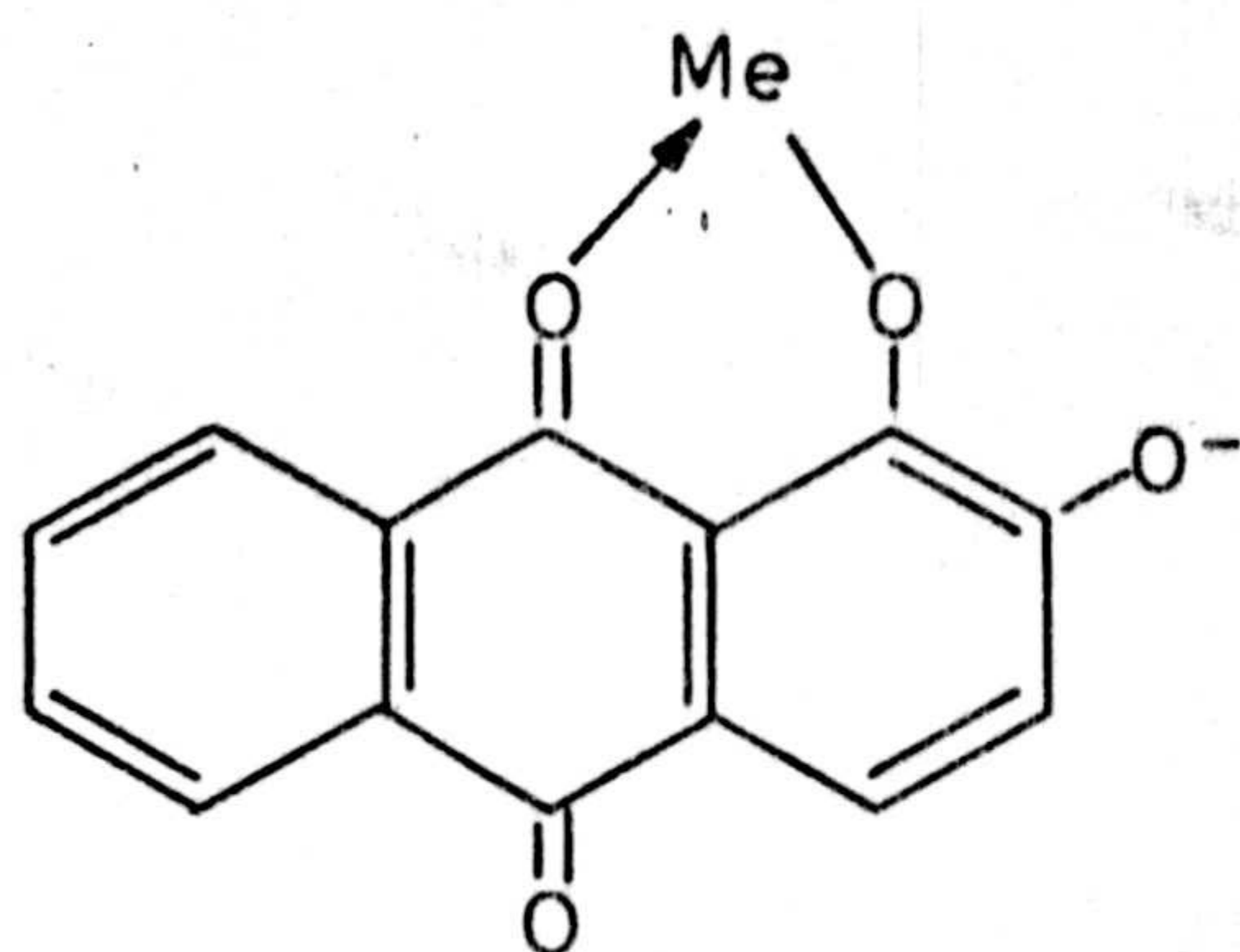


Sin embargo cuando se opera en medio amoniacal o neutro, si las sales empleadas fueran hidrolizables, parece más aceptable la tesis de Feigl (33) de que los compuestos que se forman son lacas, es decir, productos resultantes de la absorción de los complejos internos antes mencionados, sobre la superficie del hidróxido metálico.

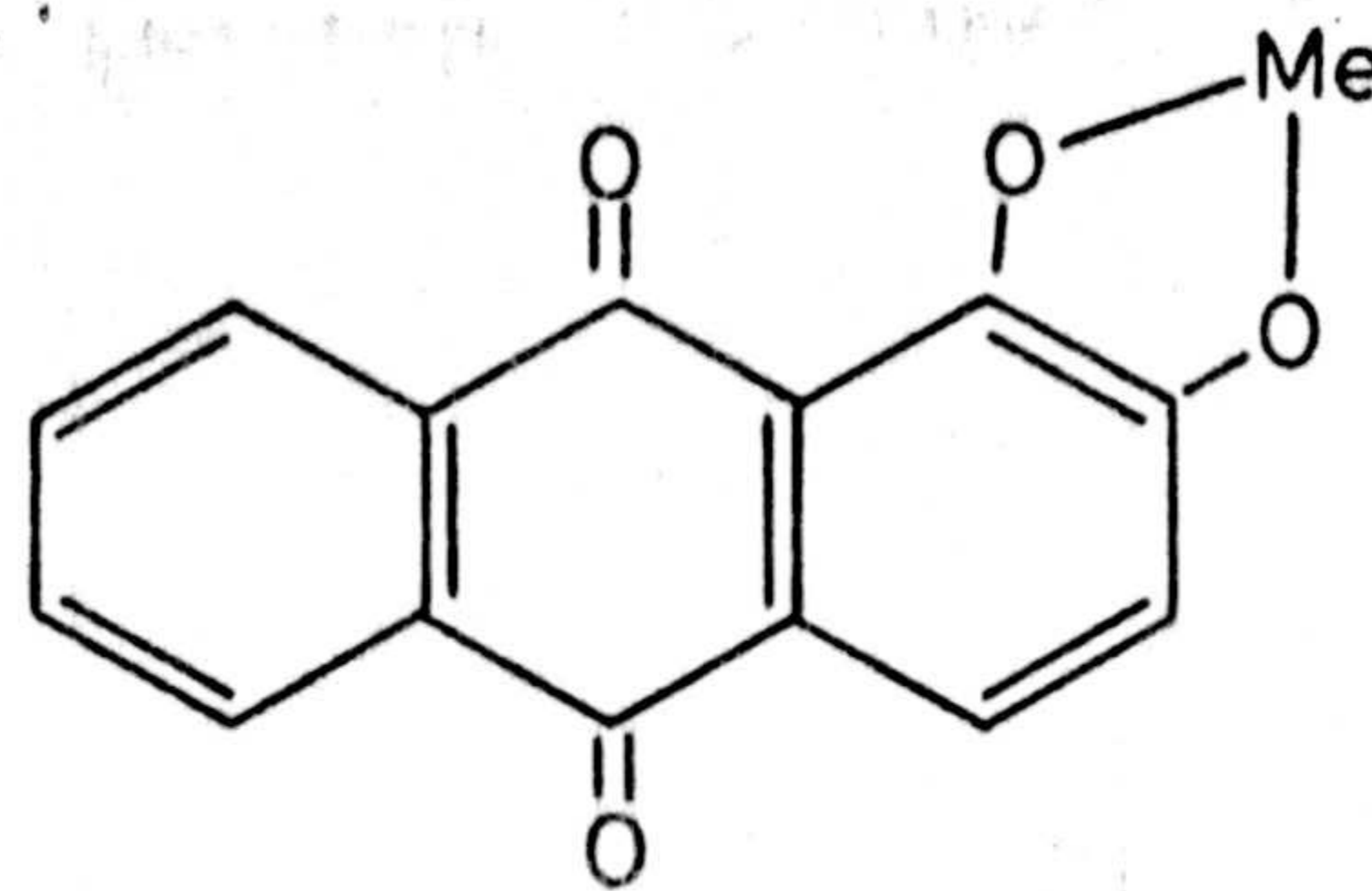
El caso es menos claro y el tema ha suscitado controversias que aún no están aclaradas, cuando además del grupo OH en posición 1 existe otro grupo OH en posición 2.

Las dos interpretaciones que se han dado para este caso se iniciaron con Lieberman (35) y Werner (35). El primero sostenía la teoría de que el anillo que se forma por intervención exclusiva de "valencias principales"; Werner afirmaba que el complejo es de "tipo complejo interno", es decir que intervienen una valencia principal y otra secundaria o de coordinación. Tales estructuras serían para los complejos Alizarina-Metal las siguientes:





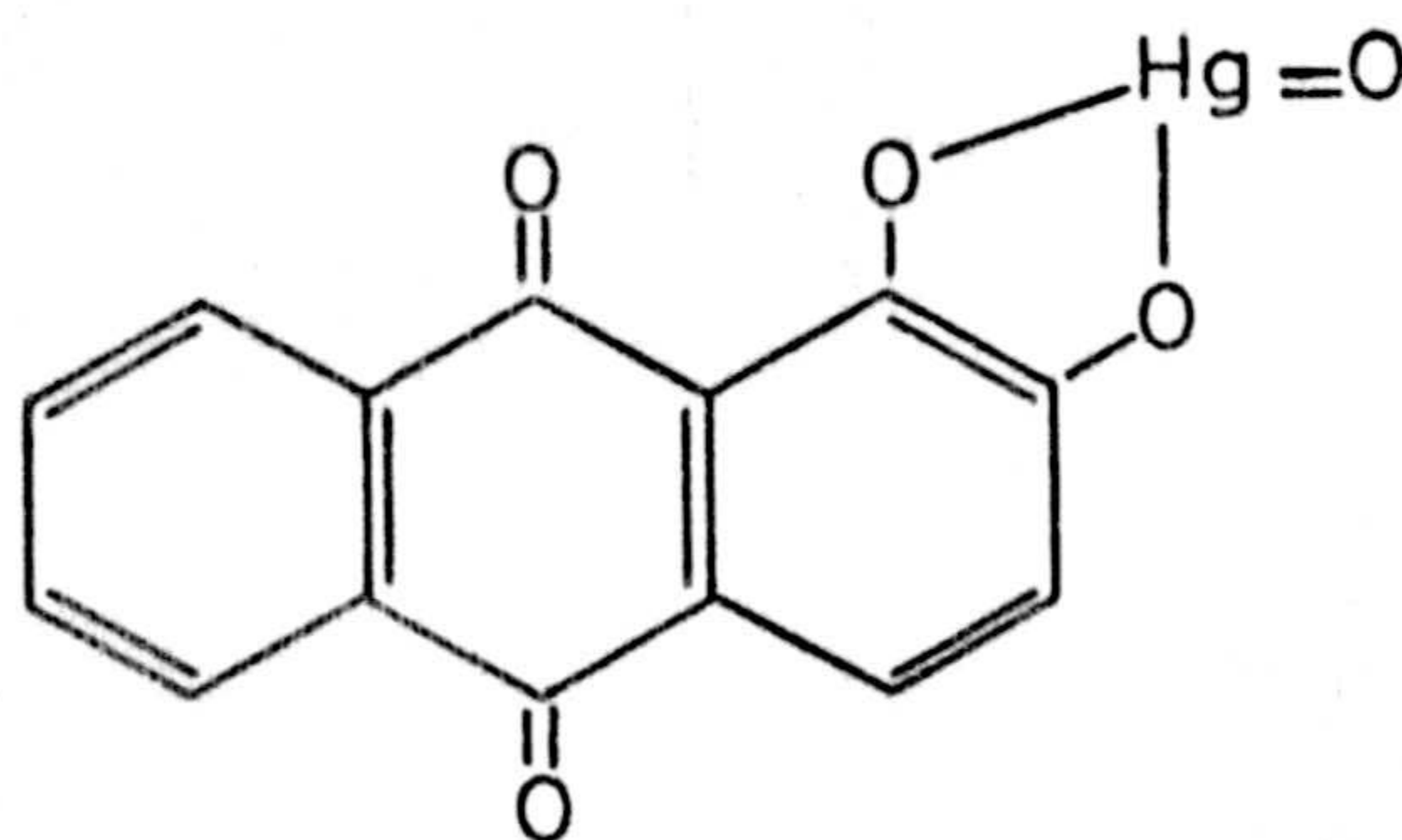
Tipo Werner



Tipo Liebermann

La tesis de Werner, (obligatoria participación del O quinónico en la formación del complejo ha sido apoyada por numerosos autores como Pfeiffer (36), Dimroth y Faust (37), Feigl (33), etc.

En contra de esta teoría: Flagg, Liebhafsk y Winslow (38) proponen para el complejo Hf-1,2-dihidroxiantraquinona la estructura:

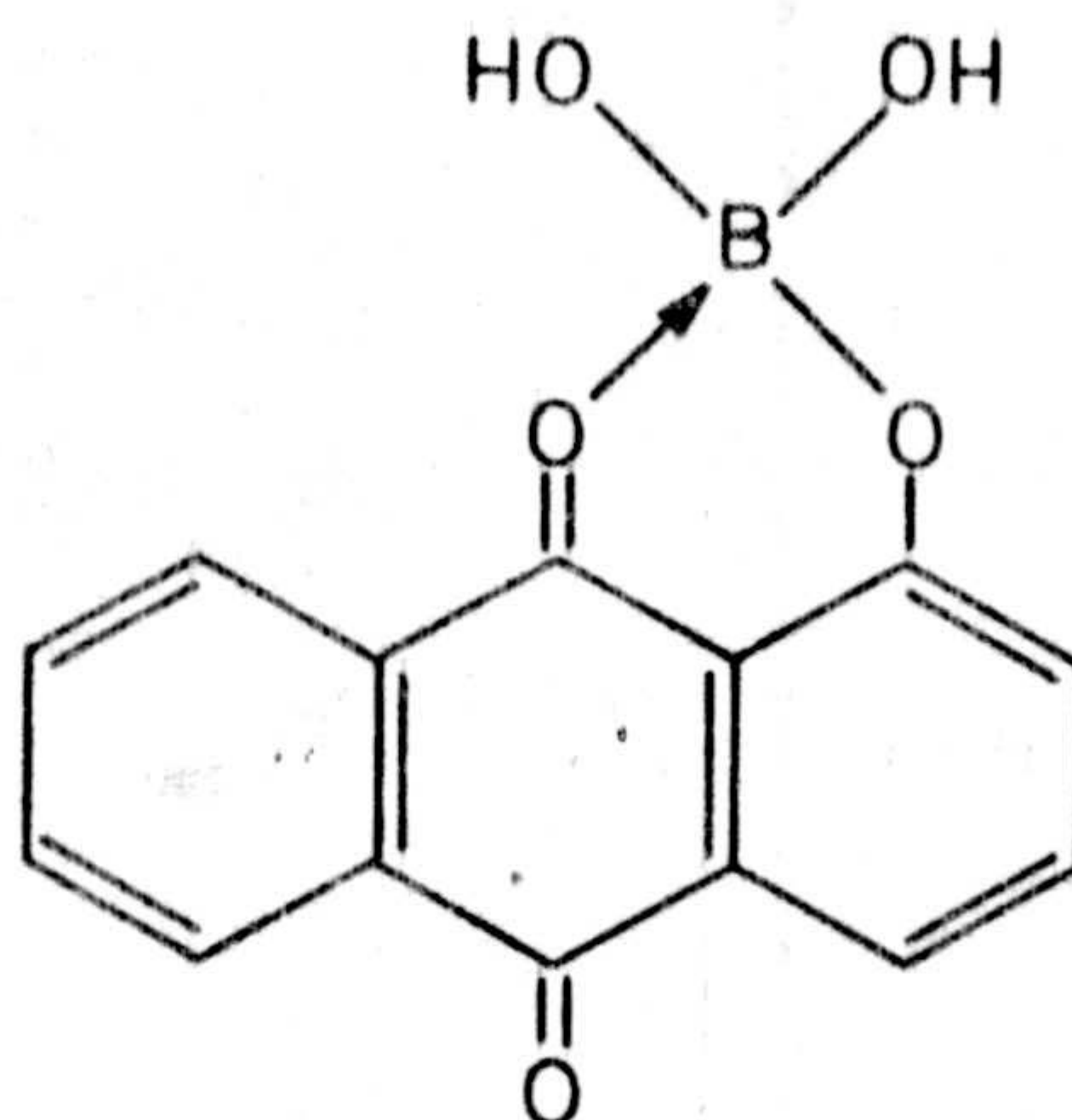


Sin embargo no aportan estos autores argumentos definitivos que apoyen la estructura que proponen.

Más recientemente, en 1961, Ruggieri (39) al estudiar la crisacina (1,8-dihidroxiantraquinona) como reactivo del ácido bórico propone la si-



guiente estructura para el compuesto de color rojo púrpura que se origina:



El conocimiento de la capacidad complejante y aplicaciones analíticas de las aminoantraquinonas es más escaso que el de las hidroxiantraquinonas, Dubsky y Okac (40) y (41) emplearon en 1927 y 1928 la 1-aminoantraquinona y la 2-aminoantraquinona como reactivos de identificación de  $\text{NO}_2^-$  copulando los productos de diazotación con fenol,  $\alpha$ -naftol ó  $\alpha$ -naftilamina.

Hay que destacar que, según estos autores, en el caso de la 1-aminoantraquinona el ensayo cualitativo de identificación de  $\text{NO}_2^-$  no se mejora con la copulación sino que basta la simple diazotación para identificar  $\text{NO}_2^-$  con una sensibilidad notable pues la concentración límite de la reacción es de  $1:10^5$ .

El único compuesto aminoantraquinónico que ha recibido una atención relativamente notable como reactivo en Análisis es el ácido 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico. Uhlenhuth (42), (43) en 1910, observa que este compuesto reacciona con el ión  $\text{Cu(II)}$ , en solución alcalina, con producción de una intensa coloración azul que atribuye a la formación de un complejo.



Esta misma reacción la emplearon con el mismo fin Malatesta y Di Nola (44), Gutzeit (45) y Schenk (1). Dubsky y Bencko (46), por su parte, estudian el compuesto formado y afirman, en contra de la opinión de Uhlenhuth, que no es un complejo sino "un compuesto de adsorción de 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico y un hexahidroxido de Cu" al que asignan la fórmula  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)_3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Feigl (33) opina, así mismo, que el compuesto formado no es un complejo en sí, sino una laca formada como resultado de la adsorción química de moléculas del reactivo, con intervención de la acción quelatante de los grupos quinona y amina del mismo, sobre partículas de gel de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Ballaban (47) introduce una modificación al método, la adición previa de  $\text{SCN}^-$  y  $\text{SO}_2$  en esencia; que le permite identificar  $\text{Cu}(\text{II})$  sin interferencia de  $\text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Co}(\text{II})$ . Sebor (48) por último, emplea este reactivo en 1937 para la determinación colorimétrica de  $\text{Cu}(\text{II})$  por comparación con patrones adecuados.

En 1951 Okac y Celechsvky (49) lo utilizan para la identificación de  $\text{Cu}(\text{II})$ , asegurando que la reacción no se ve interferida por  $\text{Hg}$ ,  $\text{Mg}$  y  $\text{NH}_4^+$ .

Emi, Toei Harada (50), en 1957 estudian la reaccionabilidad de 57 compuestos antraquinónicos (entre ellos la 1,4-diaminoantraquinona y la 1,5-diaminoantraquinona) frente a  $\text{BO}_3\text{H}_3$  en sulfurico concentrado y diluido, observando los cambios de color y límite de identificación. Con 1,4-diaminoantraquinona se produce coloración violeta oscuro y con 1,5-diaminoantraquinona color pardo.



Rab (51), estudia la reaccionabilidad con  $\text{BO}_3\text{H}_3$  de 64 compuestos antraquinonicos, entre ellos un grupo de diaminoantraquinonas, encontrando relaciones entre posición del grupo  $\text{NH}_2$  ó  $\text{OH}$  en la molecula y los espectros del compuesto originado en medio ácido sulfurico fuerte.

Como consecuencia de estos estudios, más adelante (52) emplea correctamente la 1,4-diaminoantraquinona entre otros compuestos antraquinonicos para la determinación cuantitativa de trazas de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  en medio ácido sulfurico. Interfieren oxidantes y  $\text{F}^-$ .

La 1,4-diaminoantraquinona y ciertos derivados de la misma han sido propuestos por Krausz y col. (53) a (59) como indicadores ácido base en medios no acuosos y como indicadores redox.

El uso de los mismos permite valorar sales alcalinas de ácidos débiles (acetato, citrato, benzoato, etc. de sodio) mediante  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 N en medio acetico glacial, con errores no superiores al 0,5%. En medio acuoso dan excelentes resultados al emplearlos en la valoración bromatométrica de ciertos reductores tales como ácido ascorbico, arsenitos y antipirina, con resultados superiores a los que se obtienen utilizando como indicador p-etoxicrisoidina. La acción de estos indicadores se debe, en opinión de los citados autores, a su oxidación a diiminas o monociminas quinonas.

En el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada se viene haciendo un estudio de las posibilidades analíticas de las diaminoantraquinonas y de algunos de sus derivados, desde el año 1968 (60) habiendose establecido la reaccionabilidad de la 1,2; 1,4; 1,5 y 2,6-diaminoantraquinona frente a iones inorgánicos (61), empleando

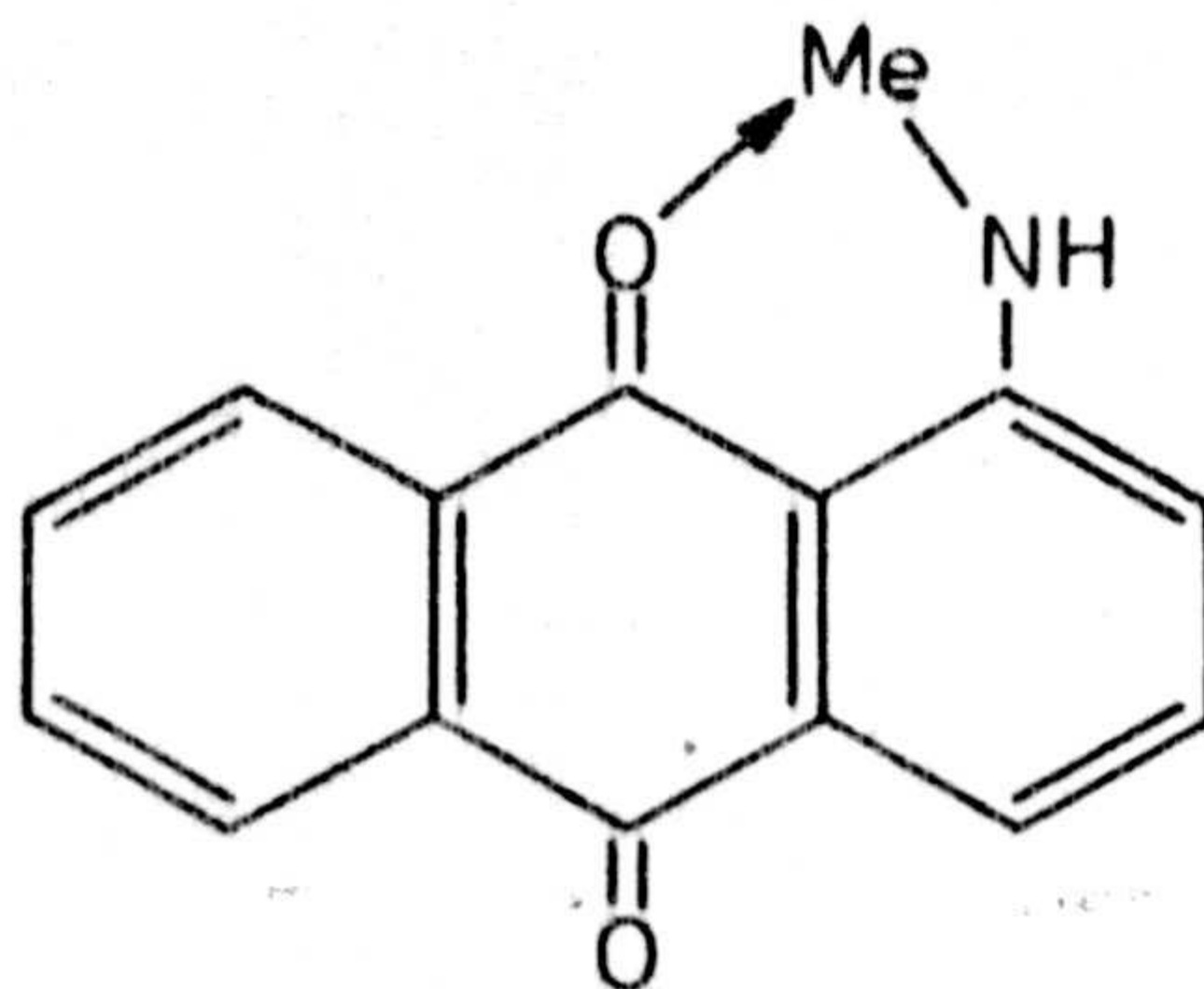


la 1,2-diaminoantraquinona en las determinaciones espectrofotométricas de Cu(II) (62), Co(II) (63) y Pd(II) (64), como indicador redox en medio acuoso en la valoración de As(III) y ácido ascórbico con bromato potásico (65) y como indicador metalocromico en valoraciones complexométricas de Ca(II) y Sr(II) (66). La 1,4-diaminoantraquinona se ha empleado en la determinación espectrofotométrica de Pd(II) (61) y la 1,5-diaminoantraquinona como indicador redox, (67). También se han estudiado las aplicaciones analíticas de los derivados de la 1,4-diaminoantraquinona; la 1,4-diamino-5-nitroantraquinona que se ha usado en la determinación espectrofotométrica de Pd(II) (68) y espectrofluorimétrica de V(V) (69) y como indicador ácido-base en medio acético (70) y (71) redox en medio acuoso (67). El otro derivado, la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona, ha encontrado aplicación como indicador redox fluorescente (72) y ácido-base en medio acético glacial (73).

Todas las diaminoantraquinonas estudiadas presentan una notable insolubilidad en H<sub>2</sub>O excepto la 1,4-diamino-2,3-dihidroantraquinona que es ligeramente soluble, lo que obliga a operar en medios hidroalcohólicos. Para eliminar este inconveniente se han obtenido los derivados sulfónicos de la 1,4; 1,5 y 1,2-diaminoantraquinona que han sido empleadas en la determinación espectrofotométrica de Au(III) (74) y Pd(II) (75) y como indicador ácido-base en medio acético (76) el ácido 1,4-diaminoantraquinona-2,3-disulfónico; en la determinación espectrofotométrica de Pd(II), (77) el ácido-diaminoantraquinona-2,6-disulfónico y en la determinación espectrofotométrica de Co(II) (78) el ácido 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico.



Sobre la posible estructura de los compuestos originados por las aminoantraquinonas con cationes inorgánicos, cabe aceptar la estructura:



para los quelatos originados por las aminoantraquinonas con un grupo  $\text{NH}_2$  en orto con el grupo carbonilo por analogía con la aceptada para las antraquinonas con un grupo  $-\text{OH}$  en orto con el grupo carbonilo.

Dahl y Myhrstad (79), han demostrado la necesidad de que esté el grupo  $-\text{NH}_2$  en la antraquinona para que se forme el quelato con  $\text{Se (IV)}$  en  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  concentrado, y que no se produce reacción si el grupo  $-\text{NH}_2$  está en posición 2 (2-aminoantraquinona).

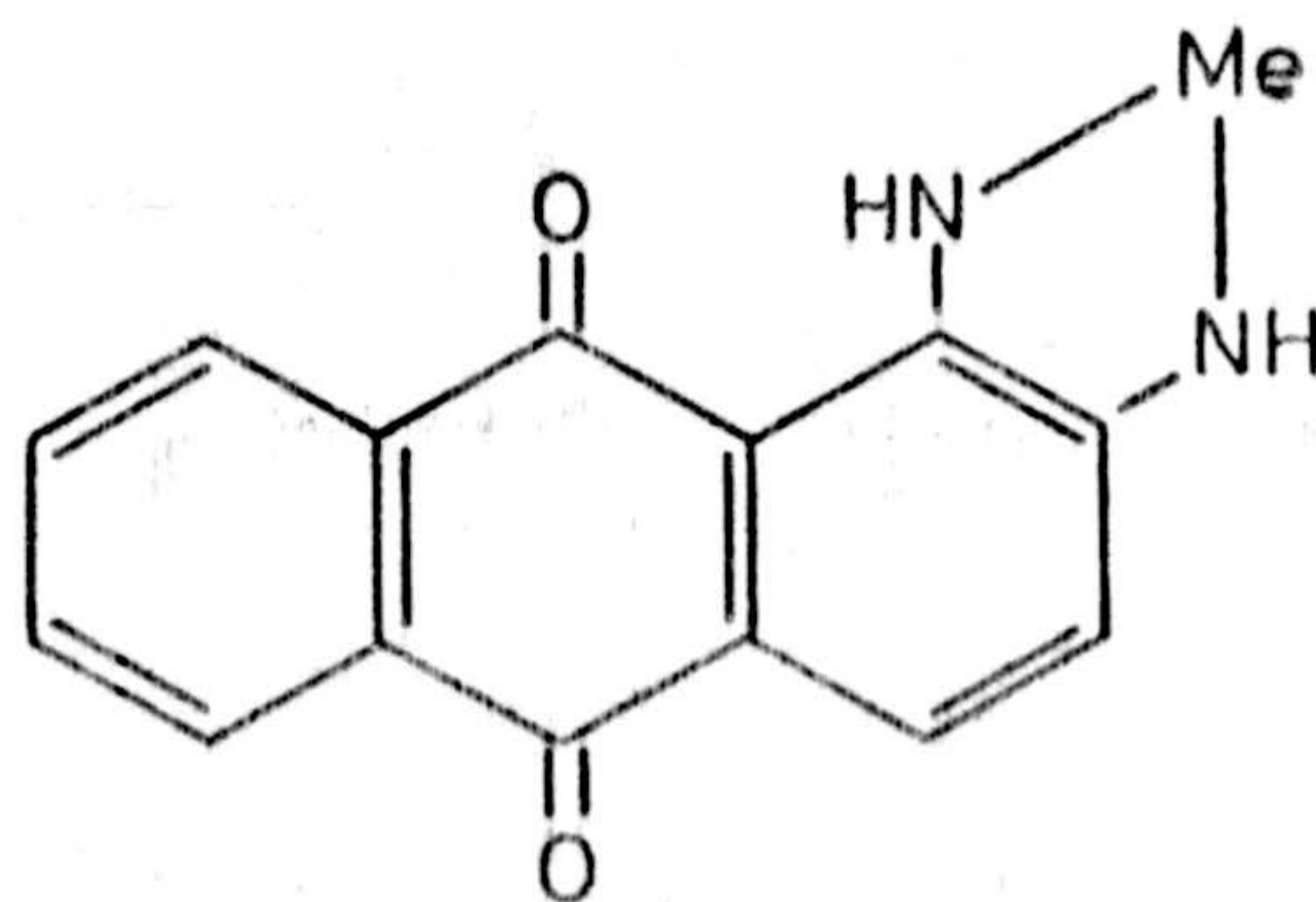
Sin embargo la 2,6-diaminoantraquinona origina reacción en distintos medios con  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Tl(III)}$ ,  $\text{Os(VIII)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Mo(VI)}$  y no tiene el grupo  $-\text{NH}_2$  en posición orto con el grupo  $\text{C=O}$  quinónico (80).

Es difícil asignarle una estructura a estos compuestos, basada en la intervención simultánea de los grupos  $-\text{NH}_2$  y  $\text{C=O}$  para formar quelatos: - aunque cabe admitir que la reaccionabilidad observada puede provenir además de una sustitución de hidrógeno en el grupo  $-\text{NH}_2$  en la capacidad donora del N o deberse a procesos de oxidación-reducción (61)

Cuando hay otro grupo amino en posición 2 el caso es menos claro, ya

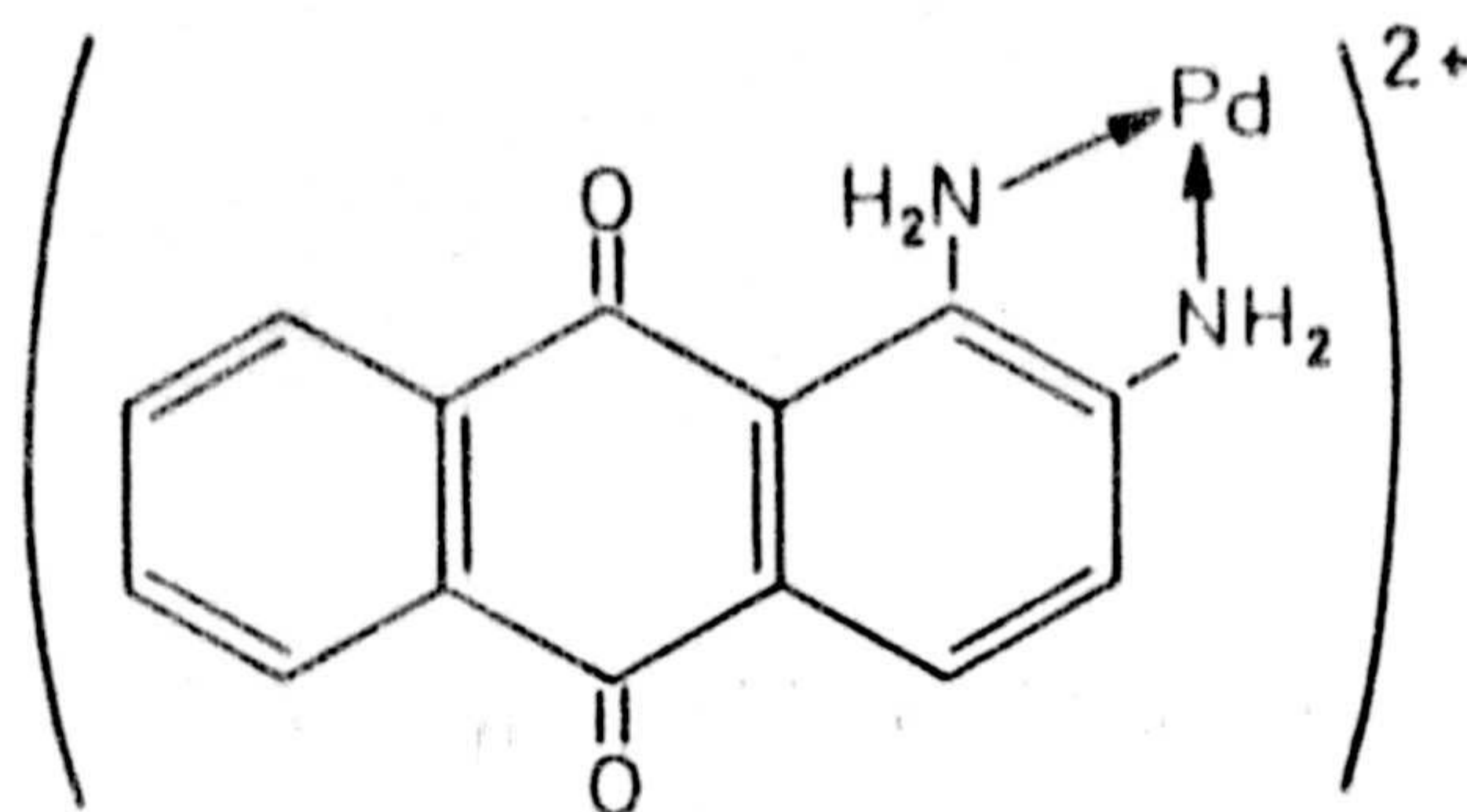


que además de la anterior posibilidad es admisible la siguiente



como para el caso de las hidroxiantraquinonas sugiere Liebermann (34).

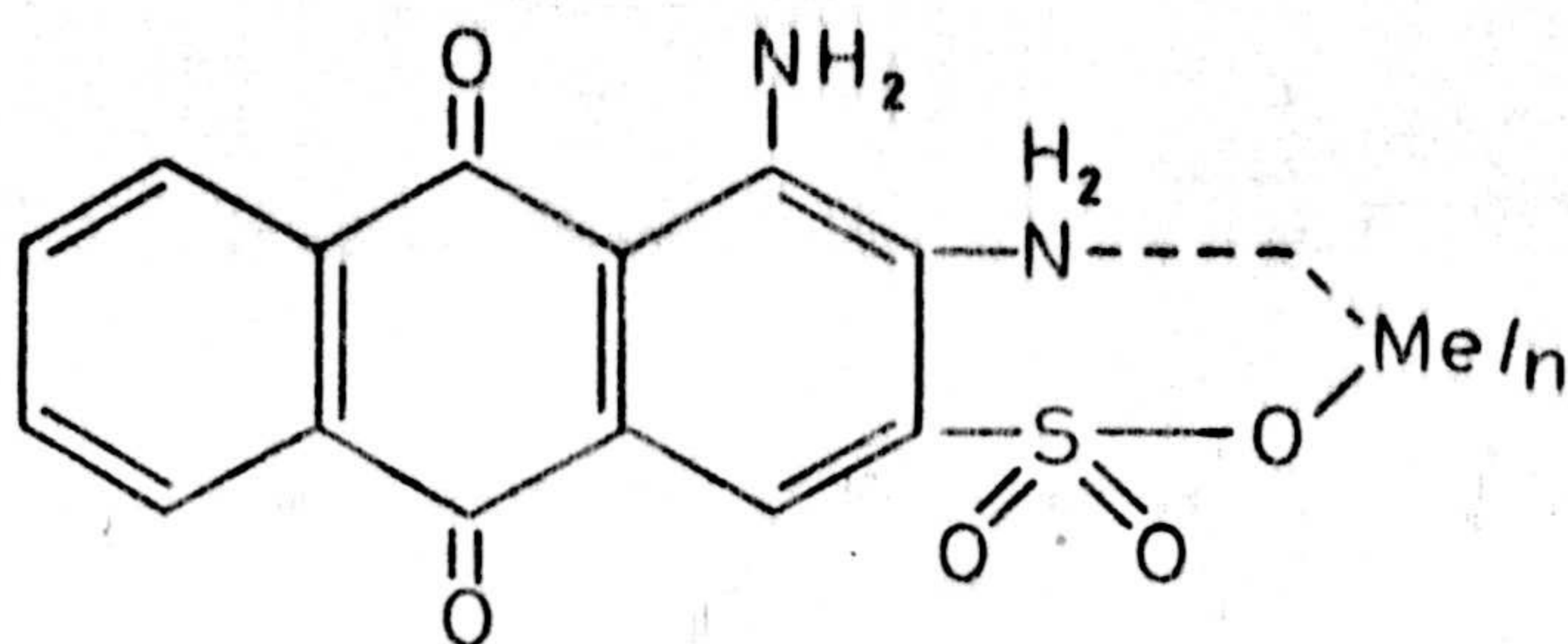
Además, no puede olvidarse que los metales de transición Pd, Cu, Co y Ni, por su particular estructura electrónica pueden formar complejos cargados del tipo



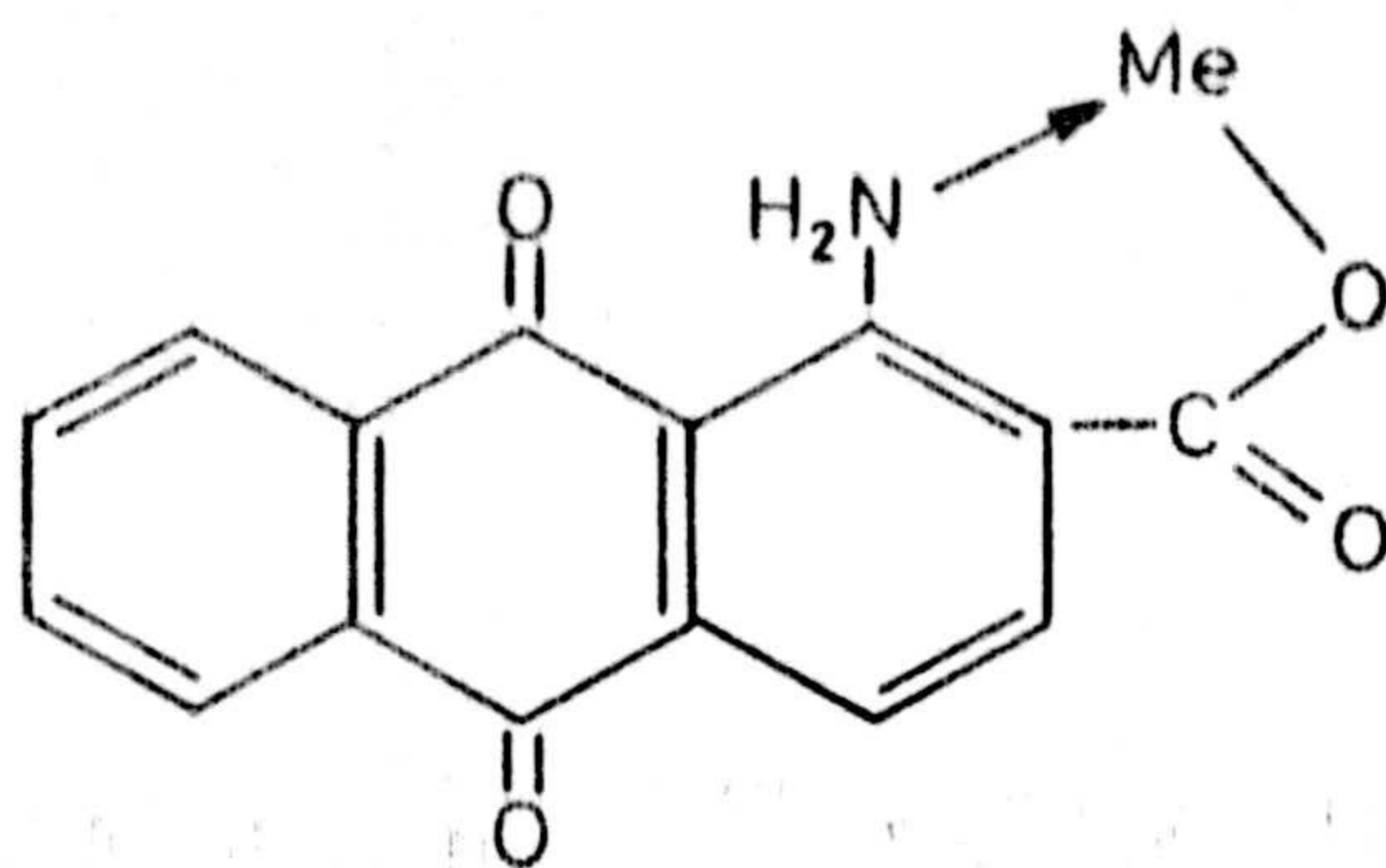
debido a la capacidad que para actuar como donador muestra el nitrógeno en los compuestos aminados.

Es probable también, que cuando estos compuestos se utilizan en medio básico, y dado que son colorantes, se originen lacas, es decir, productos de adsorción del colorante o del quelato sobre hidróxido metálico o sal básica. Feigl (33) sugiere que la reacción del Cu(II) con la 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico en medio alcalino, es de esta naturaleza. Sin embargo, I.M. Korenman (81) asigna la estructura:





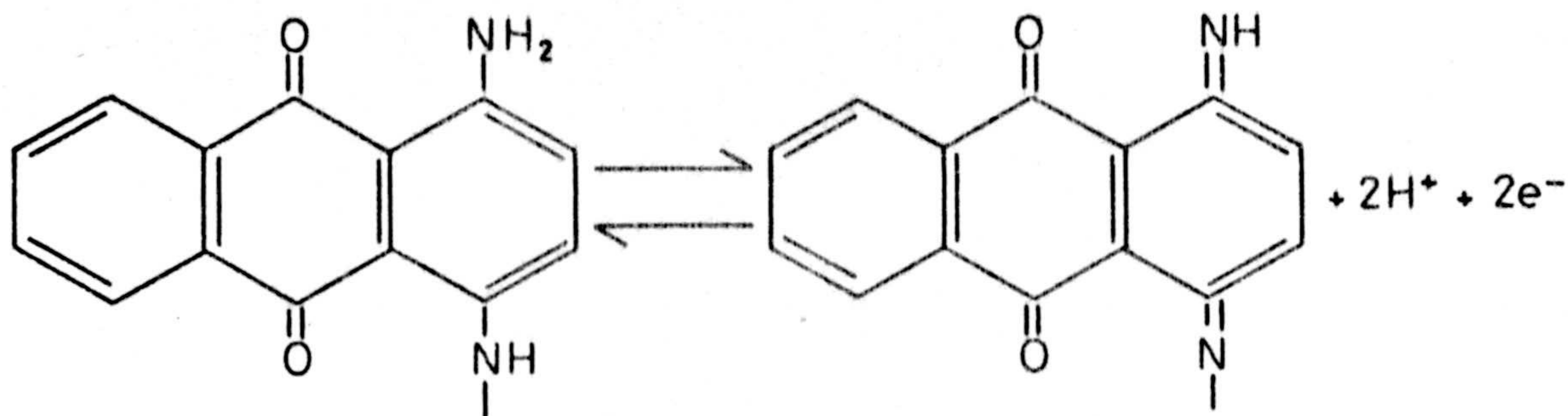
a los componentes originados por el ácido 1,2-diaminoantraquinona-3-sulfónico con Ni, Cu y Co, estimando que debe de comportarse de forma similar a un ácido ortoaminocarbónico, que son reactivos que forman con los cationes complejos internos, como Dubsky y Hrdlicka (82) han comprobado para los compuestos insolubles que origina el ácido 1-amino-2-carboxiantraquinona con la mayoría de los cationes, a los que asigna esta estructura:



Otros aspectos que tienen importancia, en la utilidad de las aminoantraquinonas como reactivos analíticos, es su comportamiento como indicadores redox, que los autores Krausz y col. (53) a (59), atribuyen a la oxidación de las diaminas a monoimina o diimino-quinona, mediante procesos de



tipo:



En nuestro Departamento se han empleado algunas diaminoantraquinona con esta finalidad. La 1,2-diaminoantraquinona (65), y la 1,5-diaminoantraquinona y 1,4-diamino-5-nitroantraquinona (67), como indicadores redox en medio acuoso.

La presencia de los dos grupos funcionales, amino e hidroxilo, en una misma molécula antraquinónica, hacen prever que el compuesto sea de utilidad en Análisis Inorgánicos. Los grupos  $-NH_2$ , auxocromos, incrementan el color, modifican la reaccionabilidad y los hace útiles como indicadores redox. Los grupos  $-OH$  en posición contigua al grupo carbonilo hacen posible, por otra parte, la formación de quelatos con iones metálicos.

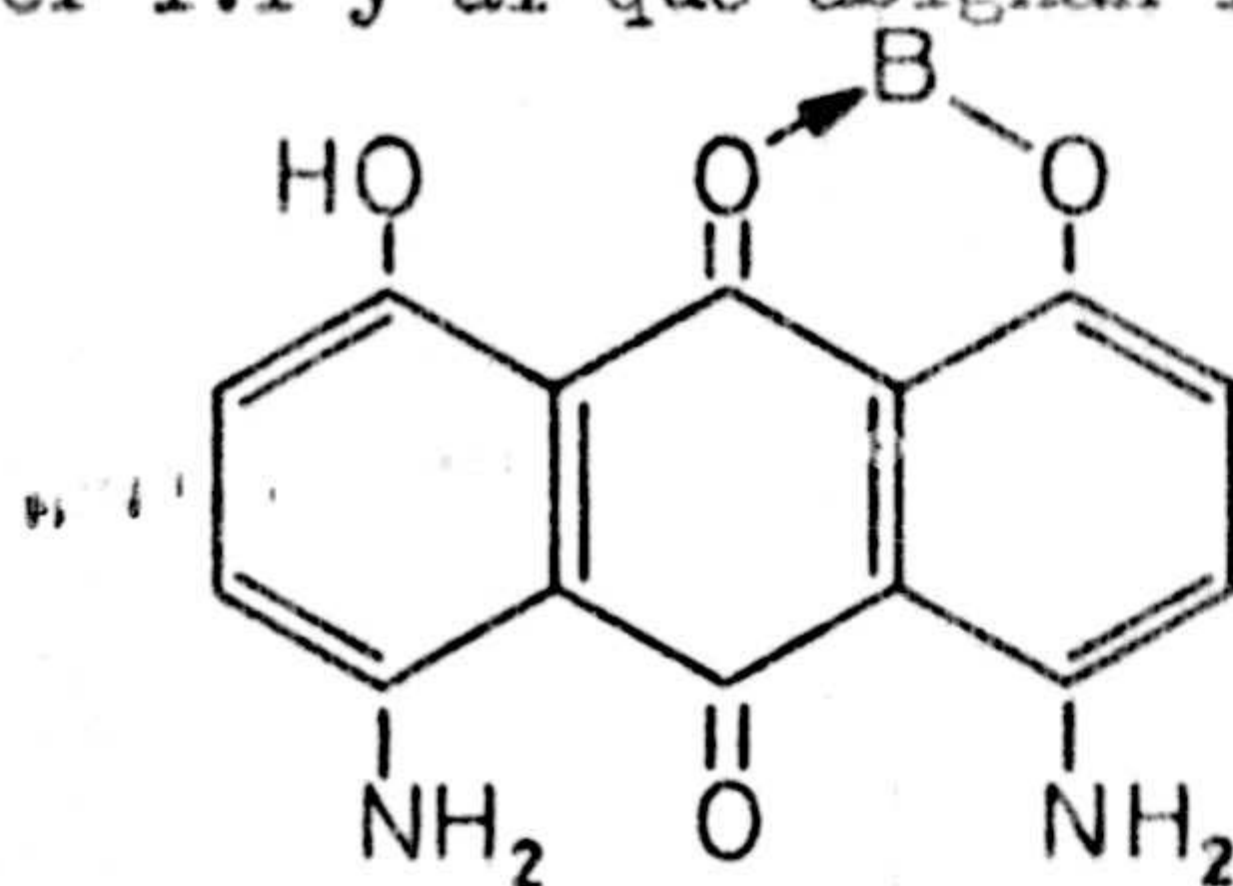
Son pocos los antecedentes bibliográficos existentes de las amino-hidroxi-antraquinona. Se ha empleado la 1-amino-4-hidroxi-antraquinona para la detección fluorimétrica de Be y Li en medio alcalino y Th en medio ácido (83) y (84), y para la detección de B en medio sulfúrico (85), mientras la 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona no produce fluorescencia con ninguno de ellos (83)



El colorante Alizarín Saphirol B, color index N° 1054, formulado como 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinona-2,6-disulfonato sódico, se emplea en la detección de  $\text{NO}_2$  en medio ClH (86); y Bishop (87) lo describe como un excelente indicador redox en valoraciones cerimétricas, en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2M.

Más recientemente se ha determinado la dependencia del potencial redox del sistema 1,5-diamino-4,8-dehidroxiantraquinona-2-sulfónico, forma oxidada del mismo, con el pH a 25°C y en medio hidroalcohólico del 30%; así como el carácter de su disociación en este medio (88)

Los antecedentes bibliográficos de los reactivos en estudio se reduce a la utilización de la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, para la determinación espectrofotométrica de B en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por Cogbill y Yoe (89) y (90), Eberle y Lerner (91) y Goward y Wiederkehr (92). Complejo para el que Cogbill determina la estequiometría por aplicación de métodos espectrofotométricos, que resulta ser 1:1 y al que asignan la estructura:



Posteriormente, en 1964, R.S. Brown (93), calcula la constante de estabilidad del complejo citado por aplicación de varios métodos espectrofotométricos.

Por otra parte nosotros hemos determinado (94) las constantes de disociación de lo 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona así como del ácido 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona-2,7-disulfónico; utilizándose el pri



mero de ellos para la determinación espectrofotométrica de Ca(II) y el segundo como indicador en valoraciones de oxidación-reducción de As(III) con  $\text{BrO}_3\text{K}$ .



**CAPITULO 1º**

**IDENTIFICACION DE LA 4,8-DIAMINO-  
-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFO-  
NATO SODICO**



**APARATOS UTILIZADOS**

- Espectrofotómetro Beckman Acta CIII, de registro automático, con cubeta de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona UV y visible.
- Espectrofotómetro de I.R., Perkin-Elmer 577.
- Medidor de pH Corning digital 112.
- Medidor de pH Crison digital.
- Termostato Braun-Melsungen
- Conductímetro Radiometer CDM-2D
- Analizador Perkin-Elmer modelo 240



PURIFICACION E IDENTIFICACION DEL REACTIVO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-DROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFANATO SODICO

Este reactivo fue suministrado por la casa BAYER, el cual se purificó por sucesivas recristalizaciones en una mezcla de etanol-agua (1:1). El compuesto resultó ser soluble en agua fría y en etanol en caliente e insoluble en otros disolventes orgánicos tales como acetona, cloroformo etc. Se intentó determinar el punto de fusión, pero no se consiguió, ya que el compuesto se descompone antes de fundir.

Análisis elemental.-

Permite obtener los siguientes resultados:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Calculado %	30,70	3,30	5,10
Encontrado %	29,60	3,40	5,30

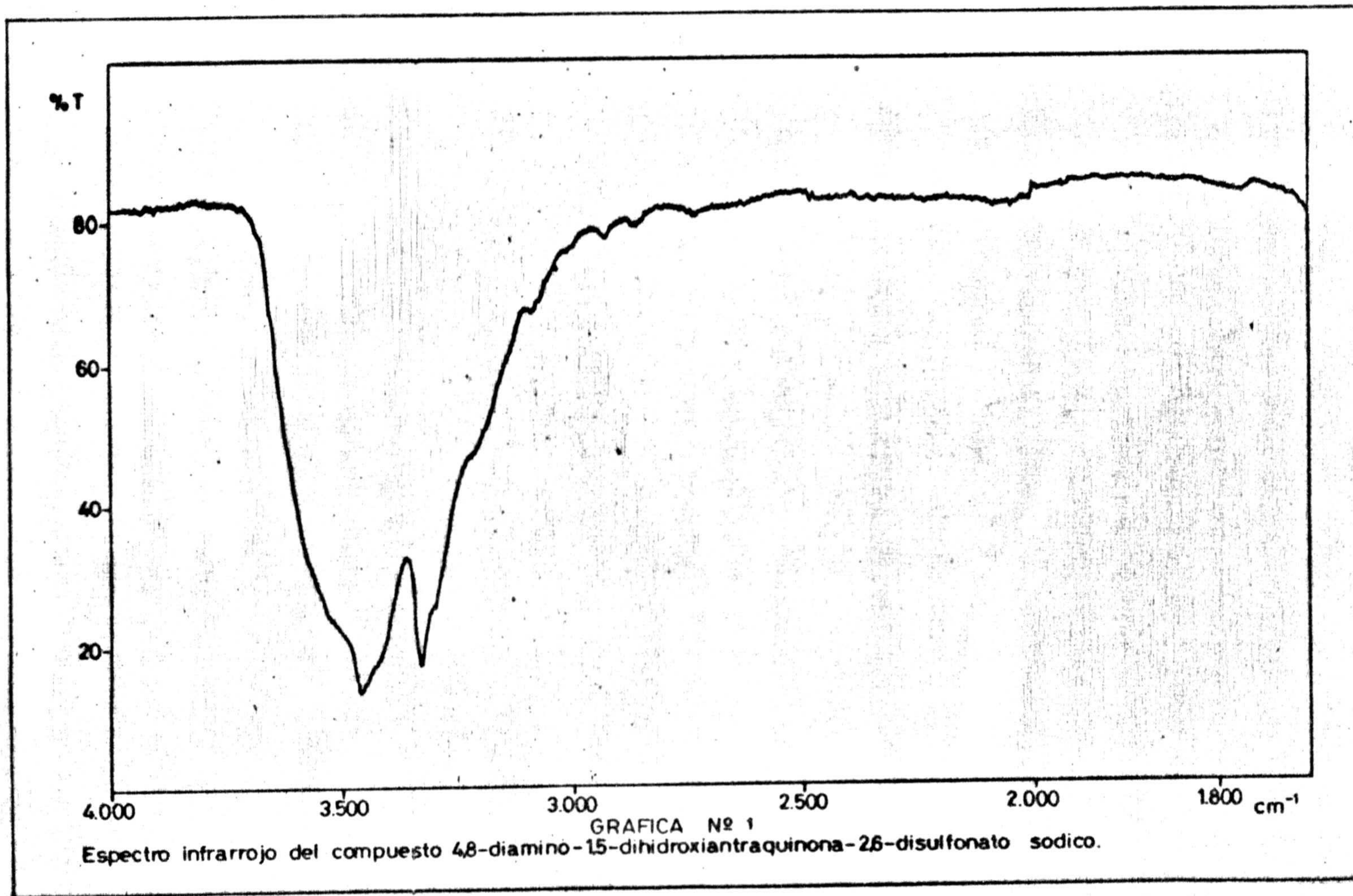
El contenido en C e H calculado se ha determinado para el compuesto de fórmula empírica  $C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2 \cdot 4H_2O$ .

Espectro infrarrojo.-

Se ha registrado el espectro infrarrojo del compuesto sólido en pastilla de BrK, en la región de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .

El espectro obtenido se representa en la Gráfica nº 1 y en la siguiente Tabla nº 1 se resumen las frecuencias de las bandas observadas así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.







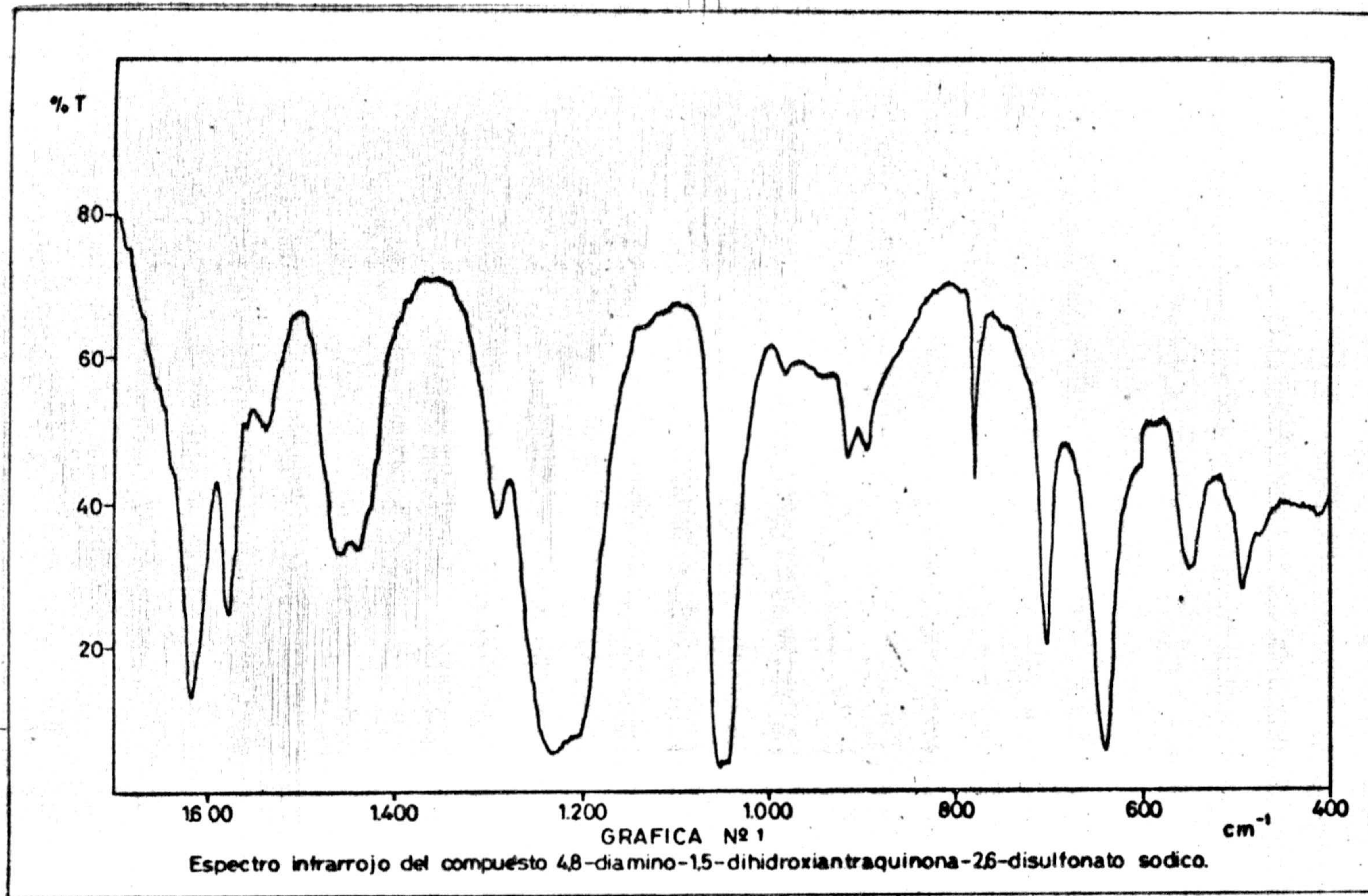




TABLA N° 1

<u>Intensidad</u>	<u>Frecuencia en cm<sup>-1</sup></u>	<u>Asignación</u>
v	3460	tensión (-NH <sub>2</sub> ) aromático
v	3330	tensión (-OH) aromático
f	1620	tensión (C=O)
m	1580	tensión (C=C) aromático, en el plano
f	1450	bending(C-H)
d-v	1290	tensión (C-N)
f	1225	-SO <sub>3</sub> H
f	1050	(C-H) fuera del plano
m	900	
m	780	
m	700	
f	640	-SO <sub>3</sub> H
m	550	
m	495	



Conclusiones.-

Los criterios aplicados, análisis elemental y espectro de infrarrojo, nos permiten afirmar que dicho compuesto es la especie química 4,8-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico.

OBTENCION DEL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO

Se obtuvo este, por cromatografía de cambio iónico, haciendo posar una disolución saturada de 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico a través de una resina Dowex-50-x8, en ciclo hidrogeno, y dejando cristalizar la disolución resultante.



## CAPITULO 2º

REACCIONABILIDAD Y CONSTANTES DE  
DISOCIACION.



REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO FRENTE A LOS IONES INORGANICOS

En el presente capítulo se han recogido los datos obtenidos a través del estudio sistemático llevado a cabo para conocer la reaccionabilidad cualitativa frente a iones inorgánicos de la 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, en distintos medios, así como la sensibilidad de las reacciones originadas.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

DISOLUCION DE 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

Se preparó una disolución al 0,1 %, para lo cual se disolvió 1 gr. de reactivo en un litro de agua desionizada.

DISOLUCIONES DE ACIDO Y BASE

Se utilizaron disoluciones de  $\text{ClH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,02, 0,2 y 2 M recientemente preparadas.

DISOLUCIONES DE CATIONES

Los iones ensayados fueron 51, utilizándose disoluciones de 1 gr/1 de cada uno de ellos, en agua desionizada. Los iones ensayados fueron los siguientes:

$\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Pt(IV)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{Ru(III)}$ ,  $\text{Os(VIII)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{UO}_2\text{(II)}$ ,



La(III), Zr(IV), Be(II), Co(II), Th(IV), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Li(I), Rb(I), K(I), Y(III), Ce(IV), Rh(III), Ge(IV), Fe(II), Ga(III),  $\text{NH}_4$ (I), Na(I), Cs(I), Tl(III).

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 que se prepararon a partir del correspondiente sulfato, así como las de Pd, Sb, Sn, Au, Ru, Cr, Zr, Li, Rb y Cs que lo fueron a partir de cloruro correspondiente. Las disoluciones de los iones restantes se prepararon con:  $\text{AsO}_2\text{Na}$ ,  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{WO}_4\text{Na}_2$ ,  $\text{VO}_3\text{NH}_4$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$ ,  $\text{GeO}_2$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

#### TECNICA EMPLEADA EN LOS ENSAYOS REALIZADOS

Se utilizaron tubos de ensayo de 1x10 cm. Todos los ensayos se realizaron siguiendo un orden y según el esquema siguiente: tres gotas de disolución acuosa del ión en estudio, la cantidad de disolución de reactivo necesaria para que exista un ligero exceso de éste en el medio, la cantidad de  $\text{ClH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o  $\text{NaOH}$  hasta conseguir el pH deseado y agua desionizada hasta un volumen final de 2 ml.

Para determinar la sensibilidad de las reacciones originadas se procedió de idéntica forma, sustituyéndose las disoluciones de cationes de 1 gr/l, por otras más diluidas, hasta alcanzar el límite a partir del cual deja de observarse reacción positiva.

En la siguiente Tabla Nº 2, se ordenan los iones ensayados, clasificados en cinco grupos, anotándose los que originan reacción positiva en alguno de los cinco medios utilizados. En la Tabla Nº 3 se dan las caracte-



terísticas de las reacciones observadas y la sensibilidad de las mismas, expresada en concentración límite.



T A B L A N° 2

Cationes	Medio Neutro	Medio Clorhidrico	Medio Acético	Medio Amoniacal	Medio Alcalino
<p>Grupo 1°  <math>Ag^+</math>, <math>Pb^{2+}</math>, <math>Hg_2^{2+}</math>, <math>Tl^+</math></p> <p>Grupo 2°  <math>Hg^{2+}</math>, <math>Bi^{3+}</math>, <math>Cu^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math>,  <math>As^{3+}</math>, <math>As^{5+}</math>, <math>Sb^{3+}</math>, <math>Sn^{2+}</math>, <math>Au^{3+}</math>,  <math>Se^{4+}</math>, <math>Pt^{4+}</math>, <math>Ru^{3+}</math>, <math>Os^{8+}</math>, <math>W^{6+}</math>,  <math>V^{5+}</math>, <math>Mo^{6+}</math>, <math>Ge^{4+}</math></p> <p>Grupo 3°  <math>Al^{3+}</math>, <math>Fe^{3+}</math>, <math>Cr^{3+}</math>, <math>Tl^{3+}</math>, <math>Be^{2+}</math>,  <math>Ce^{4+}</math>, <math>Ga^{4+}</math>, <math>Fe^{2+}</math>, <math>La^{3+}</math>, <math>Y^{3+}</math>,  <math>Th^{4+}</math>, <math>Ti^{4+}</math>, <math>Zr^{4+}</math>, <math>UO^{2+}</math>, <math>Zn^{2+}</math>,  <math>Mn^{2+}</math>, <math>Co^{2+}</math>, <math>Ni^{2+}</math></p> <p>Grupo 4°  <math>Ca^{2+}</math>, <math>Sr^{2+}</math>, <math>Ba^{2+}</math></p> <p>Grupo 5°  <math>Mg^{2+}</math>, <math>Rb^+</math>, <math>Li^+</math>, <math>K^+</math>, <math>Cs^+</math>,  <math>Na^+</math>, <math>NH_4^+</math></p>	<p><math>Cu^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math>  <math>Au^{3+}</math></p> <p><math>Ce^{4+}</math>  <math>Zr^{4+}</math></p> <p><math>Sr^{2+}</math>, <math>Ba^{2+}</math></p>	<p><math>Au^{3+}</math>  <math>V^{5+}</math></p> <p><math>Ce^{4+}</math>  <math>Zr^{4+}</math></p> <p><math>Sr^{2+}</math>, <math>Ba^{2+}</math></p>	<p><math>Cu^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math>  <math>Au^{3+}</math>  <math>Ru^{3+}</math></p> <p><math>Ce^{4+}</math>  <math>Th^{4+}</math>, <math>Zr^{4+}</math></p> <p><math>Sr^{2+}</math>, <math>Ba^{2+}</math></p>	<p><math>Cu^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math>  <math>Ru^{3+}</math>  <math>Mo^{6+}</math></p> <p><math>Be^{2+}</math>  <math>Ce^{4+}</math>, <math>La^{3+}</math>, <math>Y^{3+}</math>  <math>Th^{4+}</math>, <math>Zr^{4+}</math></p> <p><math>Ca^{2+}</math>, <math>Ba^{2+}</math>  <math>Mg^{2+}</math></p>	<p><math>Pd^{2+}</math>  <math>Au^{3+}</math>  <math>Ru^{3+}</math></p> <p><math>Be^{2+}</math>  <math>Ce^{4+}</math>, <math>La^{3+}</math>, <math>Y^{3+}</math></p> <p><math>Ba^{2+}</math>  <math>Mg^{2+}</math></p>

28



TABLA Nº 3

Datos de las reacciones observadas				
Medio	Catión	Reacción	Sensibilidad (conc. lim.)	pD
Neutro	$\text{Cu}^{2+}$	col. azul	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Pd}^{2+}$	col. azul	1: $10^5$	5
	$\text{Au}^{3+}$	col. gris	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{V}^{5+}$	col. rosa	1: $5 \cdot 10^4$	4,7
	$\text{Ce}^{4+}$	col. azul	1: $10^4$	4
	$\text{Zr}^{4+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $10^5$ col.	4 5
	$\text{Sr}^{2+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $10^5$ col.	4 5
	$\text{Ba}^{2+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $5 \cdot 10^4$ col.	4 4,7
Acético	$\text{Cu}^{2+}$	col. azul	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Pd}^{2+}$	col. azul	1: $10^5$	5
	$\text{Au}^{3+}$	col. gris	1: $10^5$	5
	$\text{Ru}^{3+}$	col. azul	1: $10^4$	4
	$\text{Ce}^{4+}$	col. violeta	1: $5 \cdot 10^4$	4,7
	$\text{Th}^{4+}$	col. azul	1: $10^5$	5
	$\text{Zr}^{4+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $10^5$ col.	4 5
	$\text{Sr}^{2+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $5 \cdot 10^4$ col.	4 4,7
$\text{Ba}^{2+}$	p.p. azul	1: $10^4$ p.p. 1: $5 \cdot 10^4$ col.	4 4,7	



T A B L A N º 3 (Cont.)

Datos de las reacciones observadas				
Medio	Cación	Reacción	Sensibilidad (conc. lim.)	pD
Clorhidri- co	Au <sup>3+</sup>	col. rosa	1: 2.10 <sup>5</sup>	5,3
	V <sup>5+</sup>	col. rosa	1: 10 <sup>5</sup>	5
	Ce <sup>4+</sup>	col. rosa	1: 2.10 <sup>5</sup>	5,3
	Zr <sup>4+</sup>	col. azul	1: 10 <sup>4</sup>	4
	Sr <sup>2+</sup>	p.p. azul	1: 10 <sup>4</sup> p.p. 1: 5.10 <sup>4</sup> col.	4 4,7
	Ba <sup>2+</sup>	p.p. azul	1: 10 <sup>4</sup> p.p. 1: 5.10 <sup>4</sup> col.	4 4,7
Alcalino (Na OH)	Pd <sup>2+</sup>	col. verde	1: 2.10 <sup>5</sup>	5,3
	Au <sup>3+</sup>	col. gris	1: 10 <sup>5</sup>	5
	Ru <sup>3+</sup>	col. azul	1: 10 <sup>4</sup>	4
	Be <sup>2+</sup>	col. azul	1: 10 <sup>6</sup>	6
	Ce <sup>4+</sup>	p.p. verde	1: 10 <sup>4</sup> p.p. 1: 5.10 <sup>4</sup> col.	4 4,7
	La <sup>3+</sup>	col. azul	1: 5.10 <sup>4</sup>	4,7
	Y <sup>3+</sup>	col. azul	1: 5.10 <sup>4</sup>	4,7
	Ba <sup>2+</sup>	p.p. azul	1: 10 <sup>4</sup> p.p. 1: 2.10 <sup>5</sup> col.	4 5,3
Mg <sup>2+</sup>	p.p. azul	1: 10 <sup>4</sup> p.p. 1: 10 <sup>4</sup> col.	4 4	



T A B L A N º 3 (cont.)

Datos de las reacciones observadas				
Medio	Cación	Reacción	Sensibilidad (conc. lim)	pD
Amoniacal	$\text{Cu}^{2+}$	col. azul	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Cd}^{2+}$	col. azul	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Pd}^{2+}$	col. verde	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Ru}^{3+}$	col. verde	1: $2 \cdot 10^5$	5,3
	$\text{Mo}^{6+}$	col. azul	1: $10^4$	4
	$\text{Be}^{2+}$	col. azul	1: $10^5$	5
	$\text{Ce}^{4+}$	p.p. verde	1: $10^4$ p.p.	4
			1: $5 \cdot 10^4$ col.	4,7
	$\text{La}^{3+}$	laca azul	1: $5 \cdot 10^4$ p.p.	4,7
			1: $2 \cdot 10^5$ col.	5,3
	$\text{Y}^{3+}$	col. azul	1: $5 \cdot 10^4$	4,7
	$\text{Th}^{4+}$	col. azul	1: $5 \cdot 10^4$	4,7
			1: $10^4$ p.p.	4
	$\text{Zr}^{4+}$	p.p. azul	1: $10^5$ col.	5
	$\text{Ca}^{2+}$	cpl. azul	1: $10^4$	4
			1: $10^4$ p.p.	4
$\text{Ba}^{2+}$	p.p. azul	1: $5 \cdot 10^4$ col.	4,7	
		1: $10^4$ p.p.	4	
$\text{Mg}^{2+}$	laca zul	1: $10^4$ col.	4	



De los resultados obtenidos al estudiar la reaccionabilidad cualitativa de la sal 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico, podemos deducir:

- 1º.- Que de los iones estudiados, en medio neutro dan reacción 8 de ellos:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .
- 2º.- Que en medio acético dan reacción los siguientes 9 iones:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .
- 3º.- Que en medio clorhídrico solo dan reacción 6 de los iones estudiados:  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , y  $\text{Ba}^{2+}$ .
- 4º.- Que en medio amoniacal es mayor el número de iones que dan reacciones coloreadas y son los 14 siguientes:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , y  $\text{Mg}^{2+}$ .
- 5º.- Que en medio alcalino son 9 los cationes que dan reacciones coloreadas con el reactivo:  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , siendo destacable la reacción originada con  $\text{Be}^{2+}$  por su sensibilidad ( $1:10^6$ ).



ESPECTROS DE ABSORCION DEL REACTIVO E INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL MISMO.

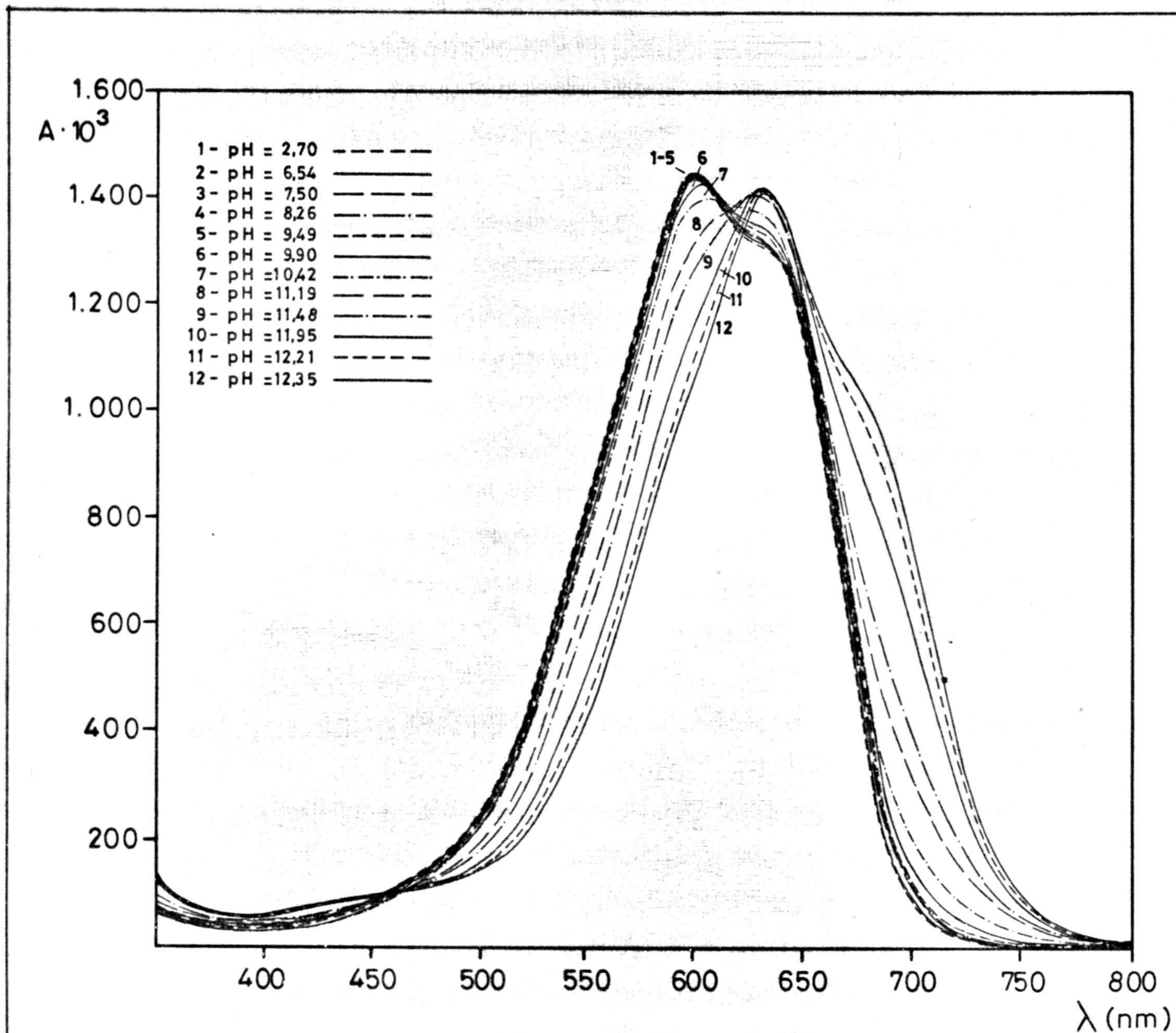
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION

Con objeto de determinar la influencia del pH sobre el espectro de absorción del reactivo, se realizó una experiencia para lo cual se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, 5 ml de reactivo 4,3-diamino 1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M y el volumen necesario de agua desionizada hasta enrasar el matraz.

La disolución resultante se introdujo en un vaso de 500 ml, midiendo los distintos valores de pH, obtenidos por sucesivas adiciones de pequeñas cantidades de ClH y NaOH. Para cada pH se realizó el espectro correspondiente en la zona de longitudes de onda entre 300 nm y 800 nm. En la Gráfica Nº 2 se representan las curvas obtenidas. De la observación de dicha gráfica podemos deducir que:

- 1.- El espectro de absorción del reactivo presenta un máximo a 600 nm y una inflexión a 630 nm, que permanecen prácticamente constantes entre los valores de pH de 2 a 10.
- 2.- A partir de pH 10 y al aumentar éste, el máximo de absorción sufre un desplazamiento batocrómico hacia los 630 nm.
- 3.- Aparece, en la zona de longitudes de onda de 675 a 680 nm, una inflexión a partir de pH 10 y al aumentar este haciéndose más patente cuando el valor del pH es próximo a 12 ó superior.
- 4.- Los espectros de absorción del reactivo presentan un punto isobéptico a la longitud de onda de 615 nm, válido para la familia de curvas correspondientes a los pH comprendidos entre 2 y 10.

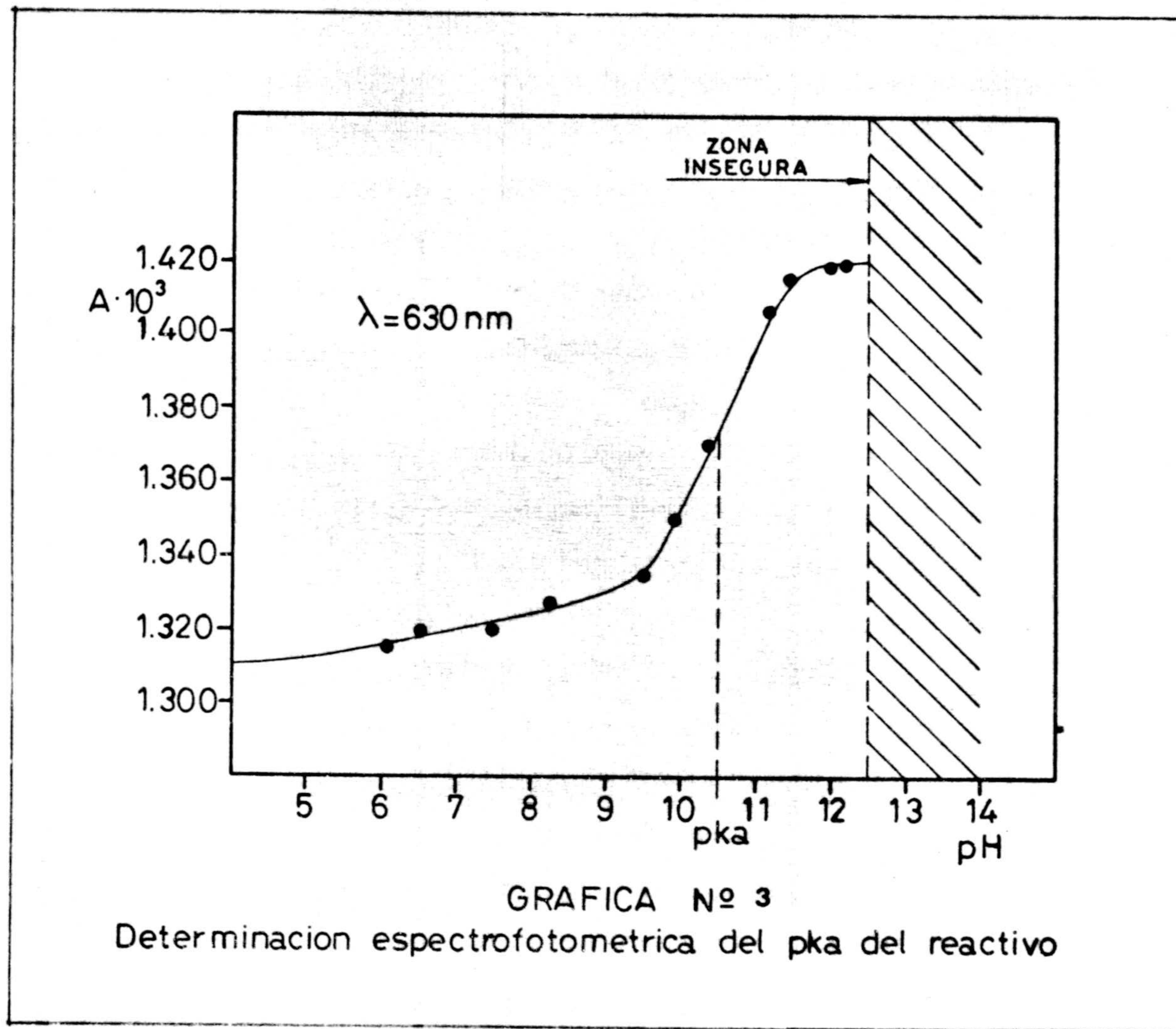




GRAFICA N°2

Espectros de absorcion de la 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sodico en funcion del pH.







A partir de los datos suministrados por la anterior gráfica se ha calculado el valor del  $pK_a$  del reactivo; para ello se ha representado la absorbancia frente al pH a la longitud de onda de 630 nm (Gráfica N° 3) en la que se observa que el  $pK_a$  tiene un valor de aproximadamente 10,50.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO

Se ha procedido a la determinación experimental de las constantes de disociación del reactivo ácido, en las condiciones operatorias descritas más adelante.

Las constantes de disociación corresponden a los equilibrios:



donde  $H_2A$  representa el ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico, y los paréntesis indican concentraciones molares.

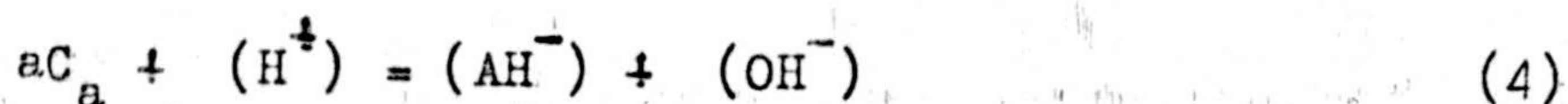
El método es aplicable siempre que  $K_1 \gg K_2$ , con lo que cada etapa de disociación puede ser considerada independientemente.

Si llamamos  $C_a$  a la concentración total de especies ácidas y por "a" el número de moles de base agregada por mol de ácido presente, en la región de bajo pH, en la cual la concentración de la forma  $A^{2-}$  es despreciable, se cumplirá que:

$$C_a = (H_2A) + (HA^-) \quad (3)$$

y según la regla de electroneutralidad:





donde la concentración de iones oxhidrilo será evidentemente despreciable.

Despejando en la ecuación (3) la  $(AH_2)$  y sustituyendola en la expresión de  $K_1$  resulta:

$$K_1 = \frac{(AH^-) (H^+)}{C_a - (AH^-)} \quad (5)$$

a partir de la cual, y teniendo en cuenta la ecuación (4), se puede obtener el valor de la primera constante de disociación, que viene dada por la fórmula:

$$K_1 = \frac{(H^+) (aC_a + (H^+))}{C_a - (aC_a + (H^+))} \quad (6)$$

En la región de altos valores de pH, en la cual la concentración de la forma  $AH_2$  es despreciable, se cumplirá que:

$$C_a = (AH^-) + (A^{2-}) \quad (7)$$

se seguirá cumpliendo la regla de electroneutralidad:

$$aC_a + (H^+) = (OH^-) + (AH^-) + 2(A^{2-}) \quad (8)$$

donde la concentración de hidrogeniones será ahora despreciable, con lo cual:

$$(AH^-) = C_a - (A^{2-}) = C_a - (a-1)C_a + (OH^-)$$

valor que sustituido en  $K_2$  nos da la siguiente expresión para la segunda



constante de disociación:

$$K_2 = \frac{(H^+)((a-1)C_a - (OH^-))}{C_a - ((a-1)C_a - (OH^-))} \quad (3)$$

### PARTE EXPERIMENTAL

#### DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

Fue preparado por disolución de 0,8600 gr de reactivo previamente purificado, en un volumen de un litro de agua desionizada.

#### Disolución de hidróxido potásico.-

Se preparó una disolución 0,1 M aproximadamente, disolviendo en agua desionizada la cantidad necesaria de KOH Merck R.A. Una vez preparada esta disolución, se añadió la cantidad de  $Cl_2Ba$  necesaria para precipitar como carbonato bórico todo el ion carbonato presente. Esta disolución de hidróxido potásico se contrastó potenciométricamente frente a una disolución de ftalato ácido de potasio de concentración 0,01 M, resultando ser su concentración 0,1 M  $f = 0,861$ , como promedio de tres determinaciones.

#### Otras disoluciones empleadas.-

Ftalato ácido de potasio	0,01 M
Cloruro bórico	0,25 M
Hidróxido potásico	sol. sat.
Nitrato potásico	0,21 M



## METODO OPERATORIO

La valoración se realizó en una vasija de vidrio de capacidad 150 ml aproximadamente, y provista de una camisa para termostatación. Para efectuar la valoración se cerraba la vasija con un tapón de corcho con seis orificios en los cuales se introducían el electrodo de vidrio y ca lomelanos combinado, el termómetro, la microbureta, y en los restantes la entrada de nitrógeno y su salida.

### Curva de valoración.-

Para establecer la curva de valoración potenciométrica, se introdujeron en la vasija, 50 ml de disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfónico  $2 \cdot 10^{-3}$  M; 50 ml de  $\text{NO}_3\text{K}$  0,21 M para que la di solución obtenida tuviera fuerza iónica igual a 0,1, además se añadieron 5 ml de agua desionizada con lo cual el volumen final antes de empezar la valoración era de 105 ml.

Una vez preparada la disolución se termostataba ésta a la temperatura de  $20,0 \pm 0,2$  °C, y se procedía a la valoración con una disolución de KOH 0,0861 M; exenta de carbonatos; adicionando volúmenes de 0,05 ó de 0,10 ml y anotando los correspondientes valores de pH.

Para deducir la concentración de iones oxhidrilo, se tomó el valor de  $1,14 \cdot 10^{-14}$  para la constante de autoprotolisis del agua en las condi ciones operatorias, 20°C y fuerza iónica 0,1 (96).

Los resultados de las experiencias se encuentran unidos en la Tabla N° 4, y se han representado en la Gráfica N° 4.



CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO

Han sido determinadas a partir de la curva de valoración potenciométrica (Gráfica Nº 4) la cual se ha representado utilizando los datos de la Tabla Nº 4 y por aplicación del método algebraico directo obteniéndose el valor de dos constantes de disociación. En la Tabla Nº 5 se han resumido los datos necesarios para el cálculo de estas constantes.

Los valores medios obtenidos como promedio de varias determinaciones han sido  $K_1 = 4,73 \cdot 10^{-4}$  y  $K_4 = 2,19 \cdot 10^{-11}$  cuyos pK correspondientes son  $pK_1 = 3,33$  y  $pK_4 = 10,65$ .

T A B L A Nº 4

Valoración potenciométrica del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquina-2,6-disulfónico.

$C_a = 2 \cdot 10^{-3}$  M,  $C_b = 0,0361$  M,  $T = 20$  °C,  $\mu = 0,1$  M en  $NO_3K$

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0,00	3,09	0,45	3,29	0,90	3,66	1,35	8,95	1,80	10,15
0,05	3,12	0,50	3,32	0,95	3,74	1,40	9,09	1,85	10,17
0,10	3,13	0,55	3,35	1,00	3,90	1,45	9,11	1,90	10,34
0,15	3,15	0,60	3,39	1,05	3,95	1,50	9,42	1,95	10,35
0,20	3,17	0,65	3,42	1,10	4,23	1,55	9,65	2,00	10,37
0,25	3,20	0,70	3,48	1,15	4,50	1,60	9,73	2,10	10,51
0,30	3,23	0,75	3,55	1,20	5,41	1,65	9,92	2,20	10,59
0,35	3,24	0,80	3,59	1,25	7,72	1,70	9,99	2,30	10,62
0,40	3,26	0,85	3,62	1,30	8,51	1,75	10,12	2,40	10,73
								2,50	10,79







T A B L A N° 5

Cálculo de las constantes de disociación del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico. Método Algebraico.

a) Cálculo de  $K_1$

V	pH	$H^+ \cdot 10^4$	a	$C_a \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$	$pK_1$
0,00	3,09	8,128	0,00	9,523	4,73	3,33
0,05	3,12	7,586	0,04	9,519	3,98	3,41
0,10	3,13	7,413	0,08	9,514	4,75	3,33
0,15	3,15	7,079	0,12	9,510	4,88	3,32
0,20	3,17	6,761	0,17	9,505	5,11	3,30
0,25	3,20	6,310	0,21	9,501	4,58	3,34
0,30	3,23	5,891	0,25	9,496	4,25	3,38
0,35	3,24	5,754	0,30	9,492	5,62	3,26



b) Cálculo de  $K_4$ 

V	pH	$H^+ \cdot 10^{11}$	a	$C_a \cdot 10^4$	$K_4 \cdot 10^{11}$	$pK_4$
1,90	10,34	4,57	1,63	9,354	2,68	10,58
1,95	10,35	4,47	1,67	9,350	3,05	10,52
2,00	10,37	4,27	1,72	9,354	3,31	10,49
2,10	10,51	3,09	1,80	9,337	2,18	10,67
2,20	10,59	2,57	1,89	9,323	1,85	10,74
2,30	10,62	2,40	1,98	9,319	2,13	10,68
2,40	10,73	1,86	2,06	9,310	1,29	10,89
2,50	10,79	1,62	2,15	9,302	1,06	10,98

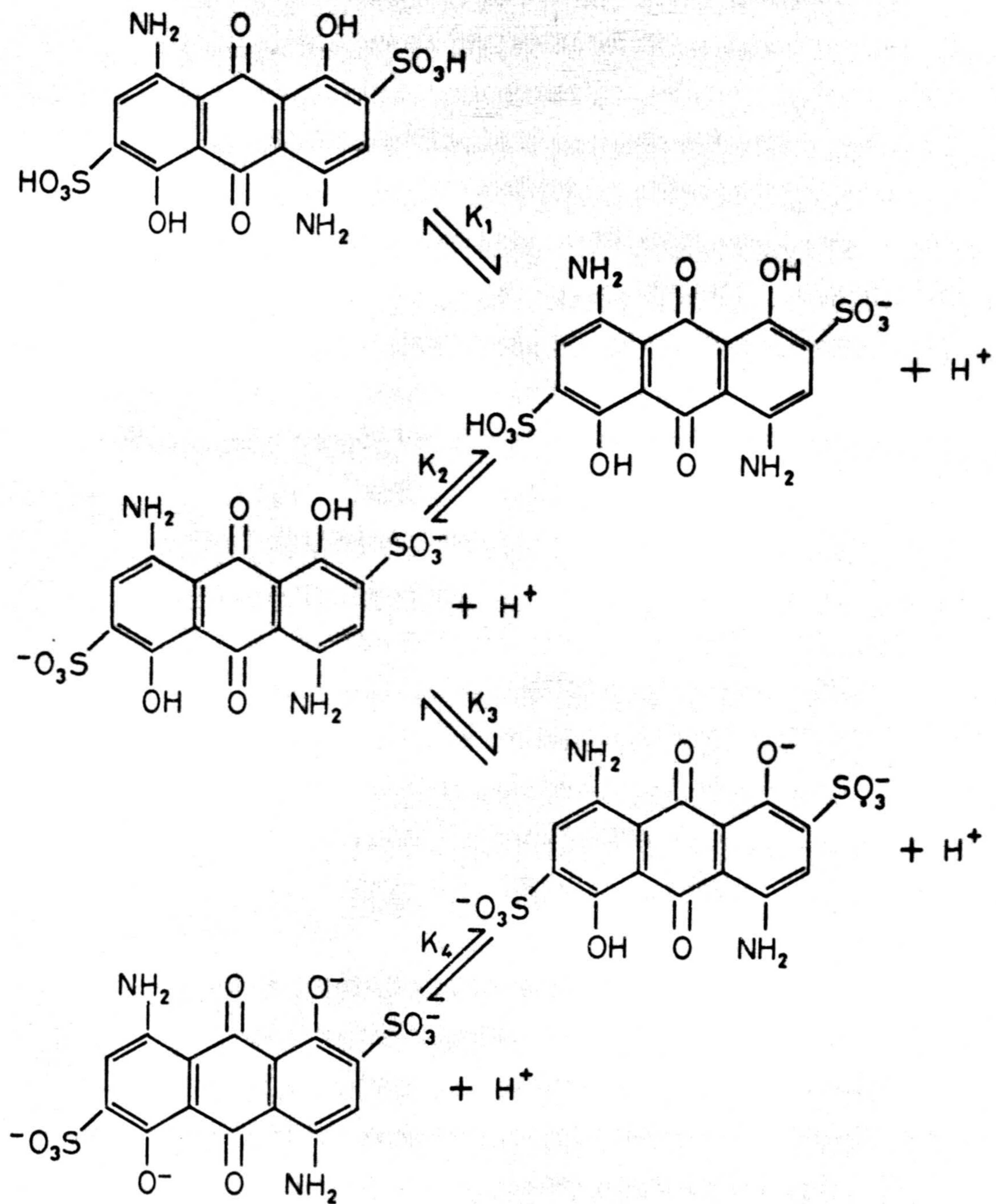
DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se han obtenido los valores de las constantes de disociación del reactivo ácido por métodos potenciométricos y espectrofotométricos, encontrándose en el primer caso los valores de  $pK_1 = 3,33$  y  $pK_4 = 10,65$  y en el segundo sólo se ha determinado el valor de  $pK_4 = 10,50$ .

Respecto a la determinación potenciométrica de las constantes cabe destacar, después de observar la Gráfica N° 4 la aparición de un brusco salto en la curva de valoración cuando el grado de neutralización ha alcanzado el valor 1; correspondiente quizá a la sal monopotásica.

Creemos posible que la disociación del reactivo se de en las siguientes cuatro etapas:







cada una de estas etapas de disociación del reactivo viene regida por el valor de su constante. Se ha asignado el valor  $pK_1 = 3,33$  como el correspondiente a un grupo sulfónico y muy posible al primero de ellos, el valor  $pK_2$  lo hemos asignado al segundo grupo sulfónico, el cual debido quizá a la proximidad con el valor de  $pK_1$  no aparece. El otro valor obtenido  $pK_4 = 10,65$  los hemos asignado a la desprotonización del segundo hidrógeno fenólico ya que debido al efecto inductivo y conjugativo que ejerce el grupo  $-SO_3H$  en posición orto, aumentaría el carácter ácido de este H; y un primer hidrógeno fenólico tendría un  $pK$  menor que el calculado, aunque sería un valor próximo al  $pK_4$  y por ello no aparece.



**CAPITULO 3º**

**ESTUDIO CONDUCTOMETRICO Y POTENCIOMETRICO  
DE LOS COMPLEJOS CON Ba(II) Y Sr(II).**



ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DEL COMPLEJO QUE FORMA LA SAL, 4,8-DIAMINO-1,5-DI-HIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO CON EL ION Ba(II)

Al estudiar la reaccionabilidad del reactivo con los distintos iones inorgánicos, se observa la aparición de un precipitado de color azul al añadir sobre Ba(II) disolución de reactivo, dándose ésta reacción en medio neutro, con un pD = 4,7.

Aplicando la técnica conductométrica al estudio de esta reacción hemos obtenido los resultados que a continuación se resumen.

PARTE EXPERIMENTAL

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Ba(II).-

Se preparó a partir de  $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Merck R.A. y se contrastó gravimétricamente, según la técnica habitual (97), resultando ser  $10^{-2}$  M,  $f = 0,9874$ .

Disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico.-

Se preparó a partir de 0,8600 gr de reactivo sólido, disolviéndolo en agua y enrasando a un litro. La concentración resultante en moles/litro resultó ser  $2 \cdot 10^{-3}$  M.



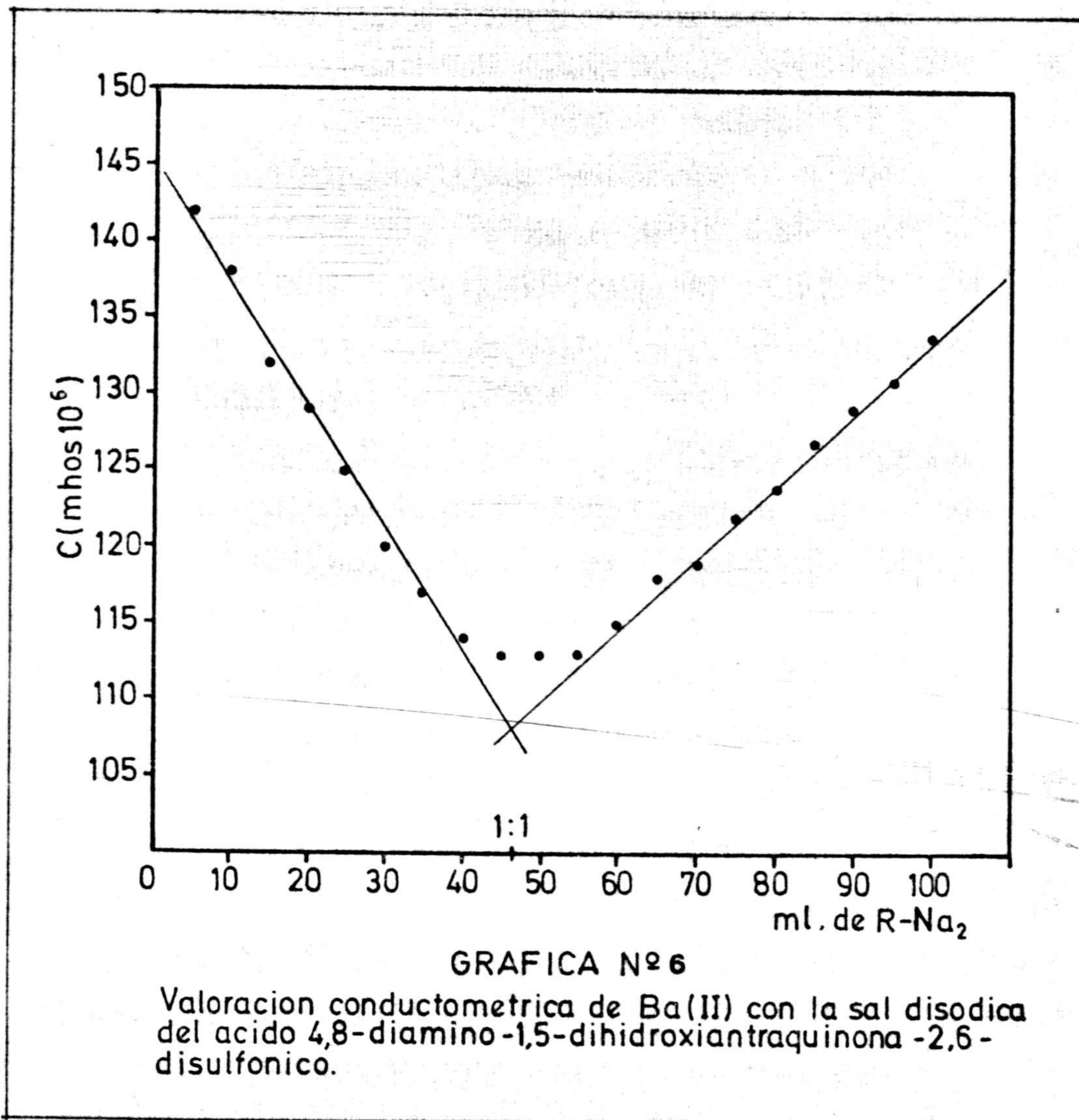
Disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico

Fue preparada por disolución en 500 ml de agua desionizada, de 2,473 gr reactivo. La concentración resultante fue  $1,043 \cdot 10^{-2}$  M; a partir de es ta disolución se preparó otra de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M.

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE Ba(II)

Se realizaron varias experiencias. En la primera de ellas se pusieron, en un vaso de 250 ml, 10 ml de disolución de Ba(II) de concentración  $0,9874 \cdot 10^{-2}$  M, añadiéndose agua desionizada hasta un volumen aproximado de 90 ml. Se valoraron con disoluciones de reactivo R-Na<sub>2</sub> de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 7 y se han representado en la Gráfica N° 6.





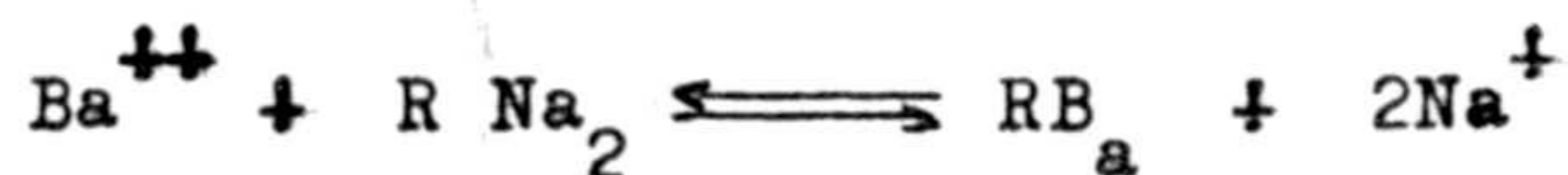


T A B L A N° 7

Valoración conductométrica de ion Ba(II) con la sal 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico. V en ml y C en mhos.

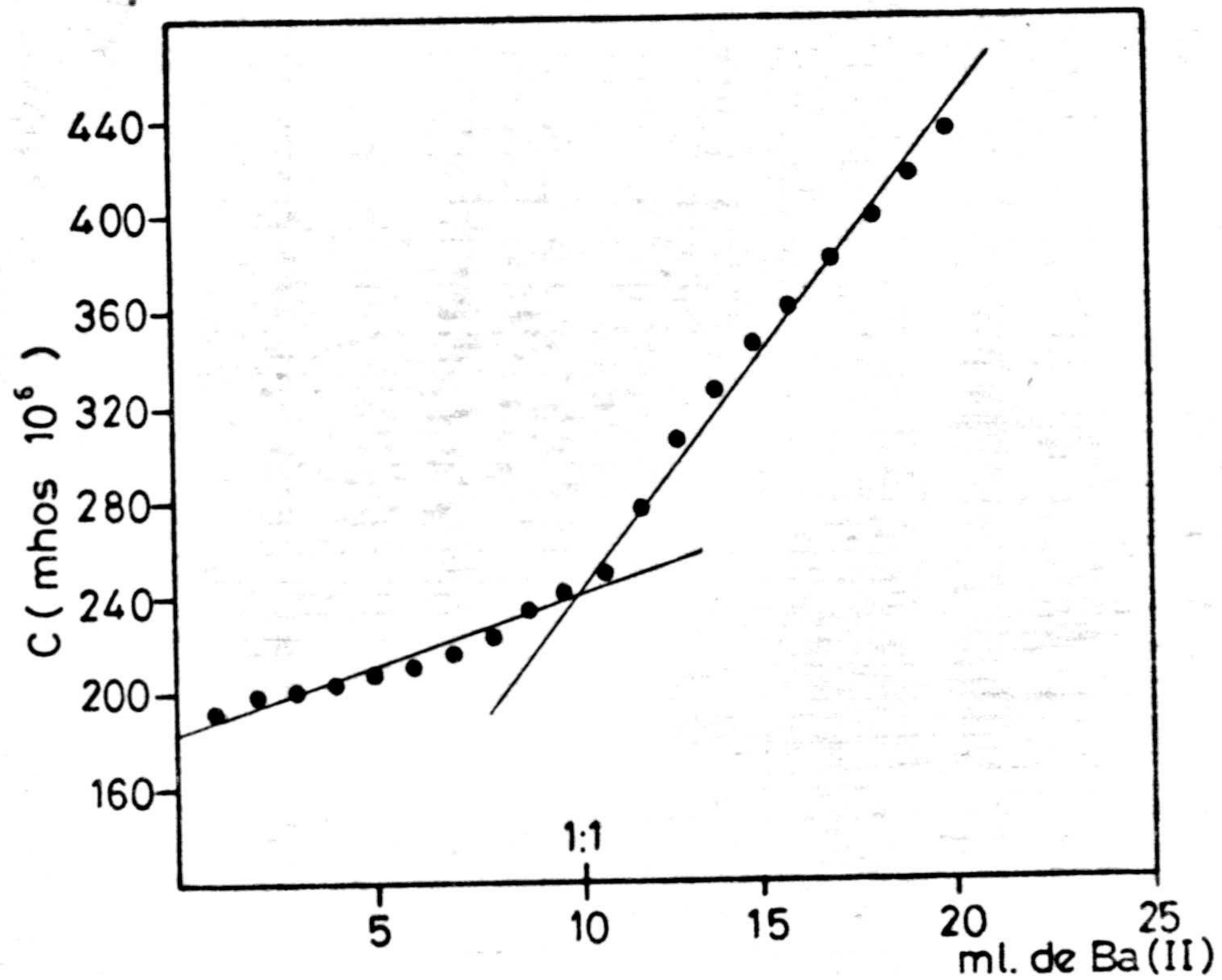
<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>
0,0	145	25,0	125	50,0	113	75,0	122
5,0	142	30,0	120	55,0	113	80,0	124
10,0	138	35,0	117	60,0	115	85,0	127
15,0	132	40,0	114	65,0	118	90,0	129
20,0	129	45,0	113	70,0	119	95,0	131
						100,0	134

Observando esta Gráfica N° 6 se pone de manifiesto la existencia de un complejo de estequiometría 1:1 (reactivo:cación). Cabe señalar que en la primera rama de la curva la conductividad decrece muy rápidamente debido a la menor conductividad de los iones  $\text{Na}^+$  que van desplazando en la disolución a los iones  $\text{Ba}^{++}$  inicialmente presentes, al ser precipitados estos por el reactivo, según la reacción:



En la segunda rama de la curva, cuando se ha rebasado el punto de equivalencia, la conductividad crece de nuevo debido a la adición, con el exceso de reactivo, de iones  $\text{Na}^+$ . Estos fenómenos se comprenden fácilmente si tenemos en cuenta que los valores de las conductividades equivalentes de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  son 350, 63,6 y 50 respectivamente.





GRAFICA Nº

Valoración conductométrica de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico con ion Ba (II)



Como consecuencia de todo lo anteriormente dicho el punto final se aprecia de manera nítida.

La segunda experiencia consistió en la valoración conductométrica de 50 ml de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico, de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M con disolución de Ba(II)  $0,9874 \cdot 10^{-2}$  M. En la Tabla N° 8 se han tabulado los datos obtenidos, los cuales se representan en la Gráfica N° 7.

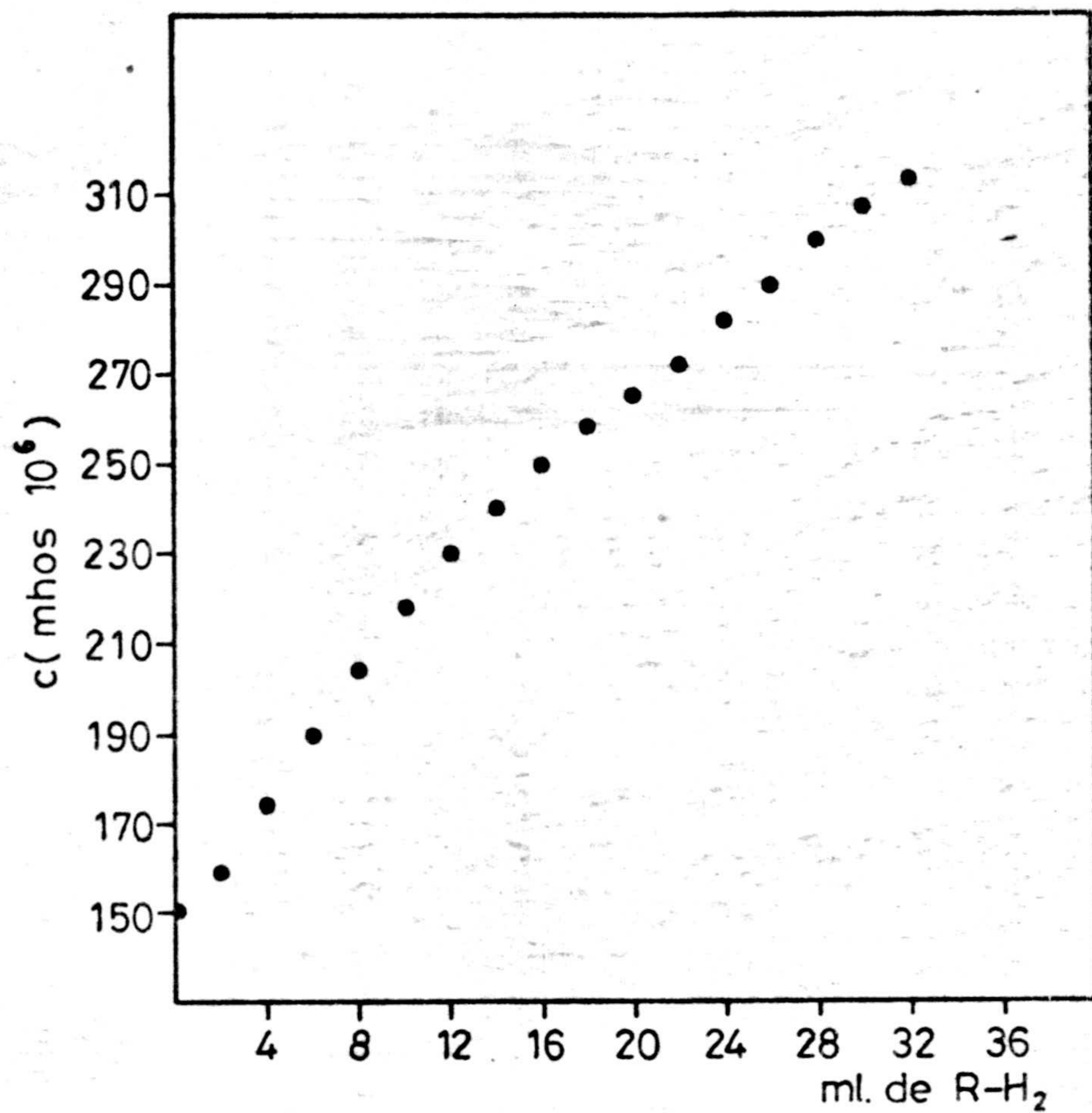
T A B L A N° 8

Valoración conductométrica de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico con ion Ba(II). V en ml y C en mhos.

<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>
0,0	187	5,0	209	10,0	240	15,0	343
1,0	191	6,0	211	11,0	250	16,0	361
2,0	199	7,0	218	12,0	277	17,0	381
3,0	202	8,0	225	13,0	305	18,0	399
4,0	204	9,0	235	14,0	325	19,0	417
						20,0	435

En las valoraciones inversas, es decir, del reactivo ácido v de la sal sódica con ion  $Ba^{++}$  la forma de las curvas es diferente. En la primera de ellas, Gráfica N° 7 correspondiente a la valoración de la sal sódica aparece un primer tramo casi paralelo al eje de abscisas, hasta el punto de equivalencia, correspondiente a una estequiometría 1:1, a partir del cual comienza a crecer la conductividad.



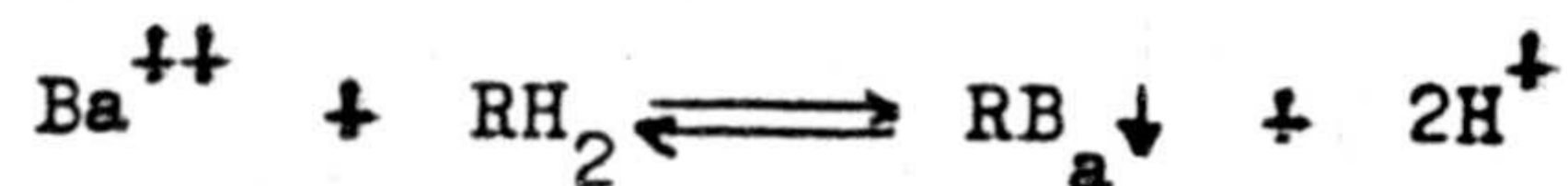


GRAFICA N<sup>o</sup>  
Valoración conductométrica de Ba(II) con el ácido  
4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico.



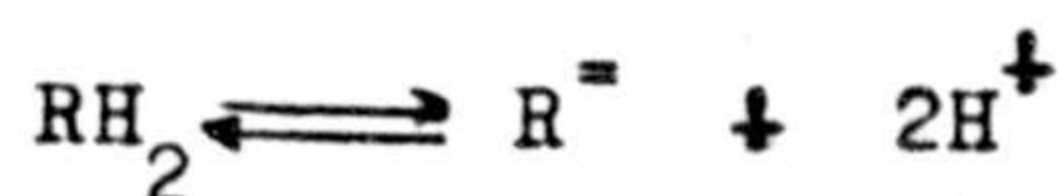
Cuando la valoración se lleva a cabo con el reactivo ácido, Gráfica Nº 8 no se aprecia con claridad ningún cambio de pendiente en la curva de valoración.

Este hecho podría ser debido a la reacción



que tendría lugar antes de llegar al punto de equivalencia.

Pasado este punto, la conductividad seguiría aumentando debido a la disociación del reactivo y liberación de  $\text{H}^+$ , según la reacción:

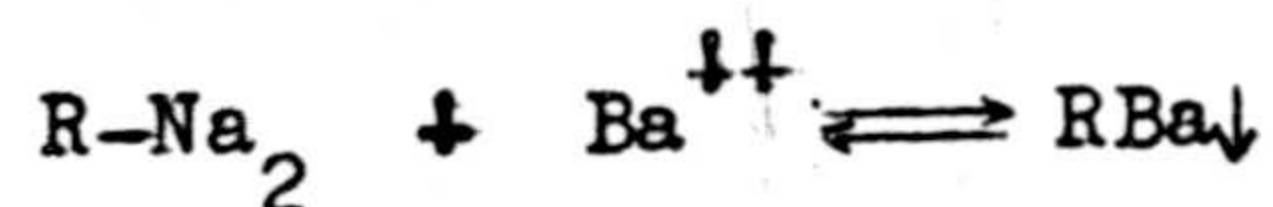


con lo cual el cambio en la pendiente sería inapreciable.

Posteriormente, y en otro vaso de 250 ml, se colocaron 50 ml de reactivo ácido de concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  M, añadiéndose un volumen de agua desionizada hasta completar 90 ml, aproximadamente, valorándose esta disolución con otra de ion Ba(II)  $0,9874 \cdot 10^{-2}$  M. Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla Nº 10 y se representan en la Gráfica Nº 9.



La reacción que tendría lugar sería:



y por lo tanto prácticamente no variará la conductividad, puesto que el ion  $\text{Ba}^{++}$  que se añade se retira por precipitación con el reactivo. Sobre pasado el punto de equivalencia la adición de  $\text{Ba}^{++}$  coincidirá con un crecimiento en la conductividad del medio al no ser retirados los iones  $\text{Ba}^{++}$ .

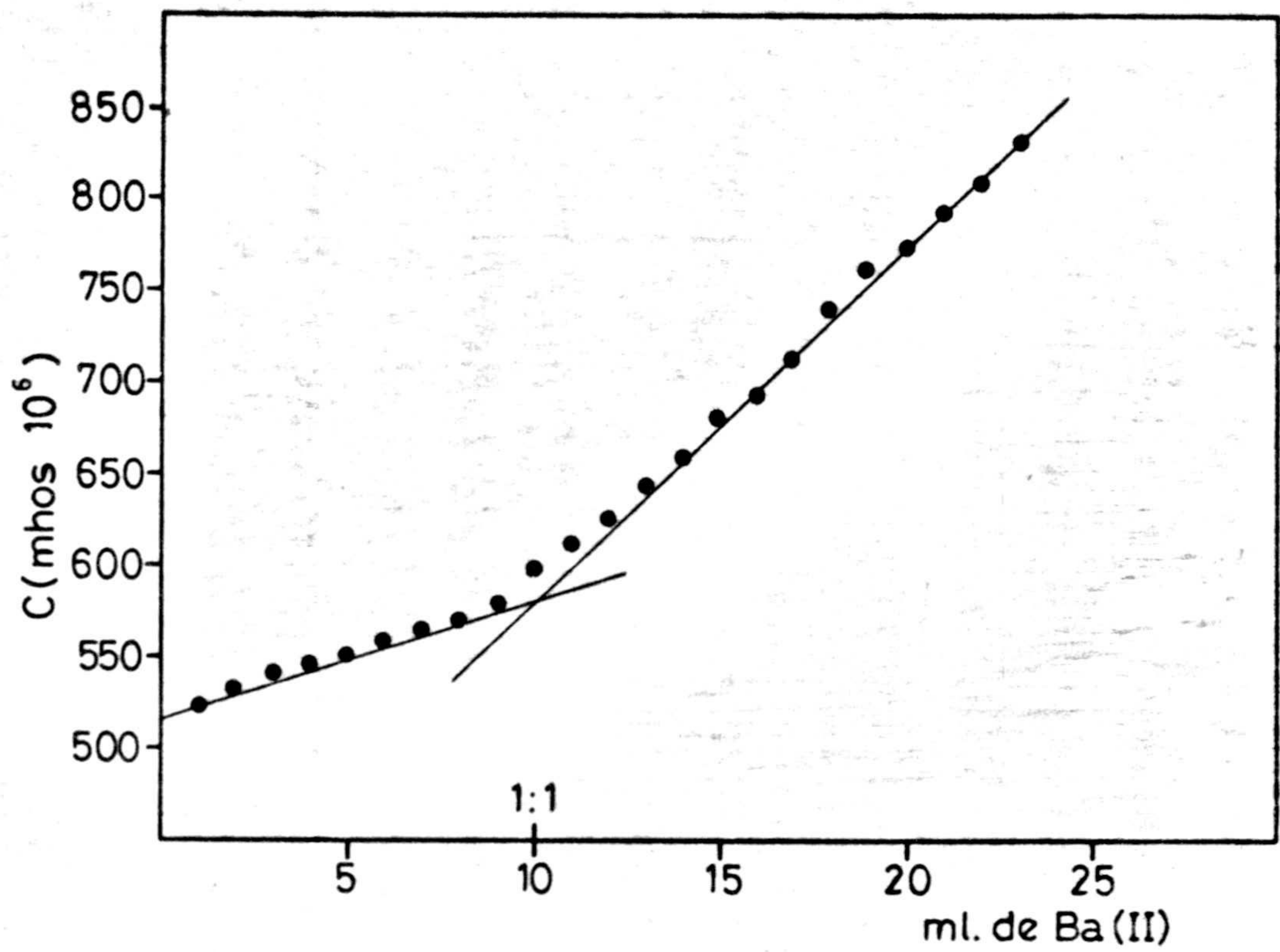
Estas dos mismas experiencias se realizaron, utilizando el ácido sulfónico derivado de la sal. Así en un vaso de 250 ml, se colocaron 5 ml de disolución de  $\text{Ba(II)}$   $0,9874 \cdot 10^{-2}$  M, añadiéndose a continuación agua desionizada hasta un volumen de 90 ml aproximadamente. Se valoró con disolución de reactivo ácido, de concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  M. En la Tabla Nº 9 y en la Gráfica Nº 8 se representan los datos obtenidos

T A B L A Nº 9

Valoración conductométrica de ion  $\text{Ba(II)}$  con el ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico. V en ml y C en mhos.

<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>
0,0	140	5,0	180	10,0	218	15,0	245	20,0	265
1,0	152	6,0	187	11,0	226	16,0	250	21,0	270
2,0	158	7,0	195	12,0	232	17,0	254	22,0	272
3,0	167	8,0	204	13,0	240	18,0	256	23,0	276
4,0	172	9,0	213	14,0	243	19,0	262	24,0	280
								25,0	285





GRAFICA N<sup>o</sup>

Valoración conductométrica de ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico con disolución de ion Ba(II)

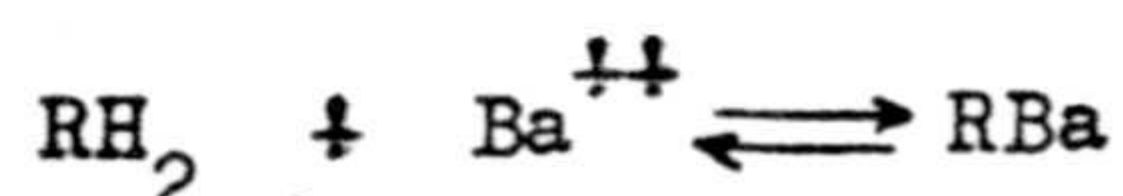


T A B L A N° 10

Valoración conductométrica de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico con ion Ba(II). V en ml y C en mhos.

<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>C</u>
0,0	512	6,0	559	12,0	626	18,0	740
1,0	525	7,0	565	13,0	645	19,0	760
2,0	532	8,0	570	14,0	660	20,0	773
3,0	540	9,0	580	15,0	680	21,0	793
4,0	547	10,0	600	16,0	695	22,0	810
5,0	551	11,0	612	17,0	713	23,0	830

En este caso, la reacción correspondiente al proceso sería:



ya que el reactivo estaría en su mayor parte disociado antes de añadir el  $\text{Ba}^{++}$ , y el ligero crecimiento de esta primera parte de la curva de valoración sería debido a la parte de reactivo no disociado que liberaría  $\text{H}^+$  al ser desplazados por el  $\text{Ba}^{++}$ . El crecimiento en la segunda rama correspondería al aumento de conductividad de la disolución por la presencia del exceso de iones  $\text{Ba}^{++}$ .

DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Ba(II) CON LA SAL 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-  
DROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

En el estudio conductométrico de la reacción que tiene lugar entre este compuesto y el ion Ba(II) se obtenía un punto final de gran nitidez, por lo que procedimos a utilizarlo como reactivo para determinar Ba(II)



conductométricamente.

## PARTE EXPERIMENTAL

### DISOLUCION EMPLEADA

Disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico  $1,04 \cdot 10^{-2}$  M.

Se preparó tal como se indicó en la página 48

Disolución de Ba(II)  $0,987 \cdot 10^{-2}$  M.

Se preparó como se indica en la página 47

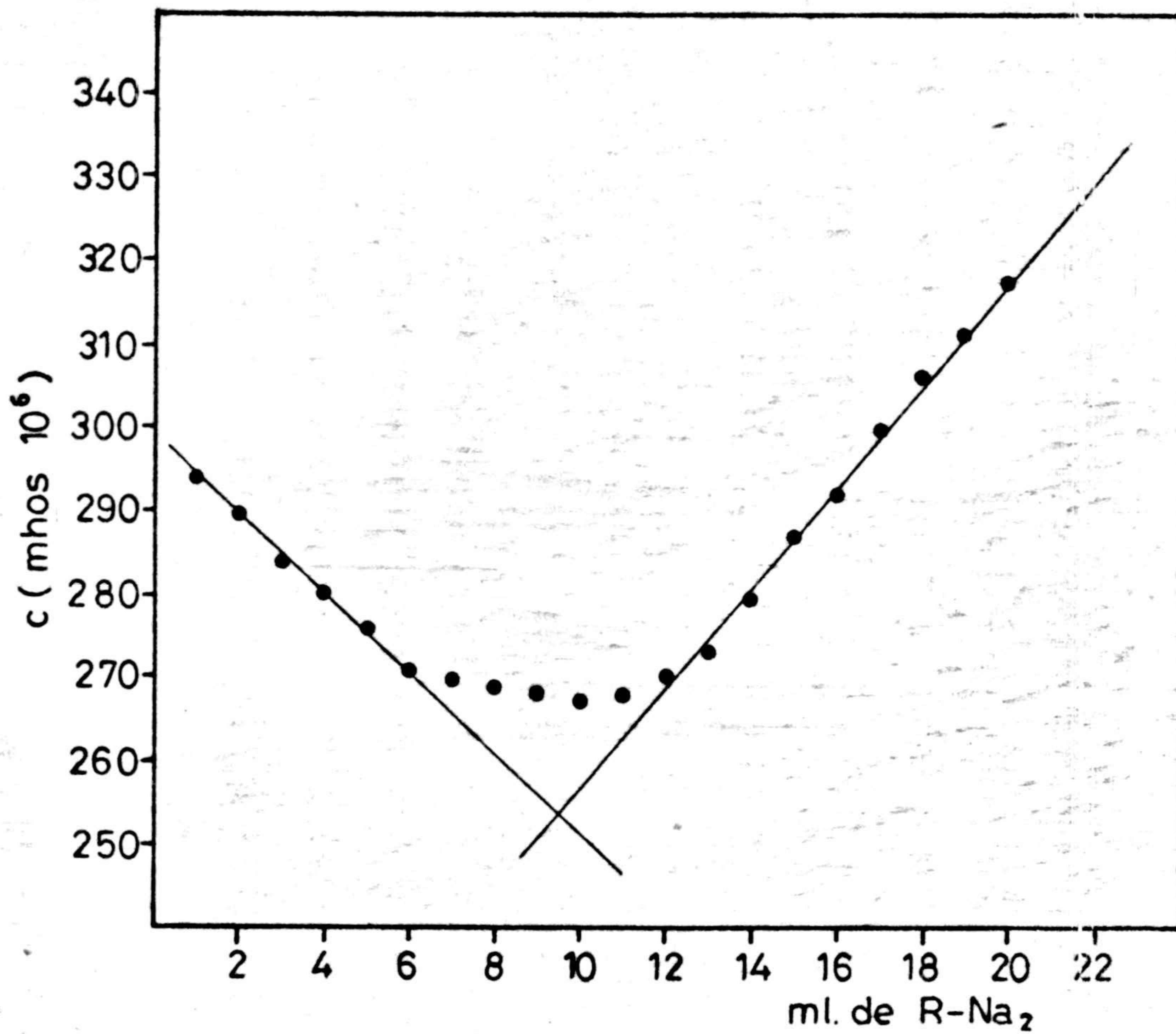
### Método operatorio.-

Para la determinación de las curvas de valoración conductométricas se introduce en un vaso de 250 ml la cantidad de ión Ba(II) a valorar diluyéndose hasta un volumen aproximado de 90 ml con agua desionizada y a continuación se valora con disolución de reactivo de concentración  $1,04 \cdot 10^{-2}$  M.

### Error del método.-

Para establecerlo se valoraron disoluciones con un contenido en ión Ba(II) comprendido entre 2,7 y 20,3 mg, con disolución de reactivo de concentración  $1,04 \cdot 10^{-2}$  M.

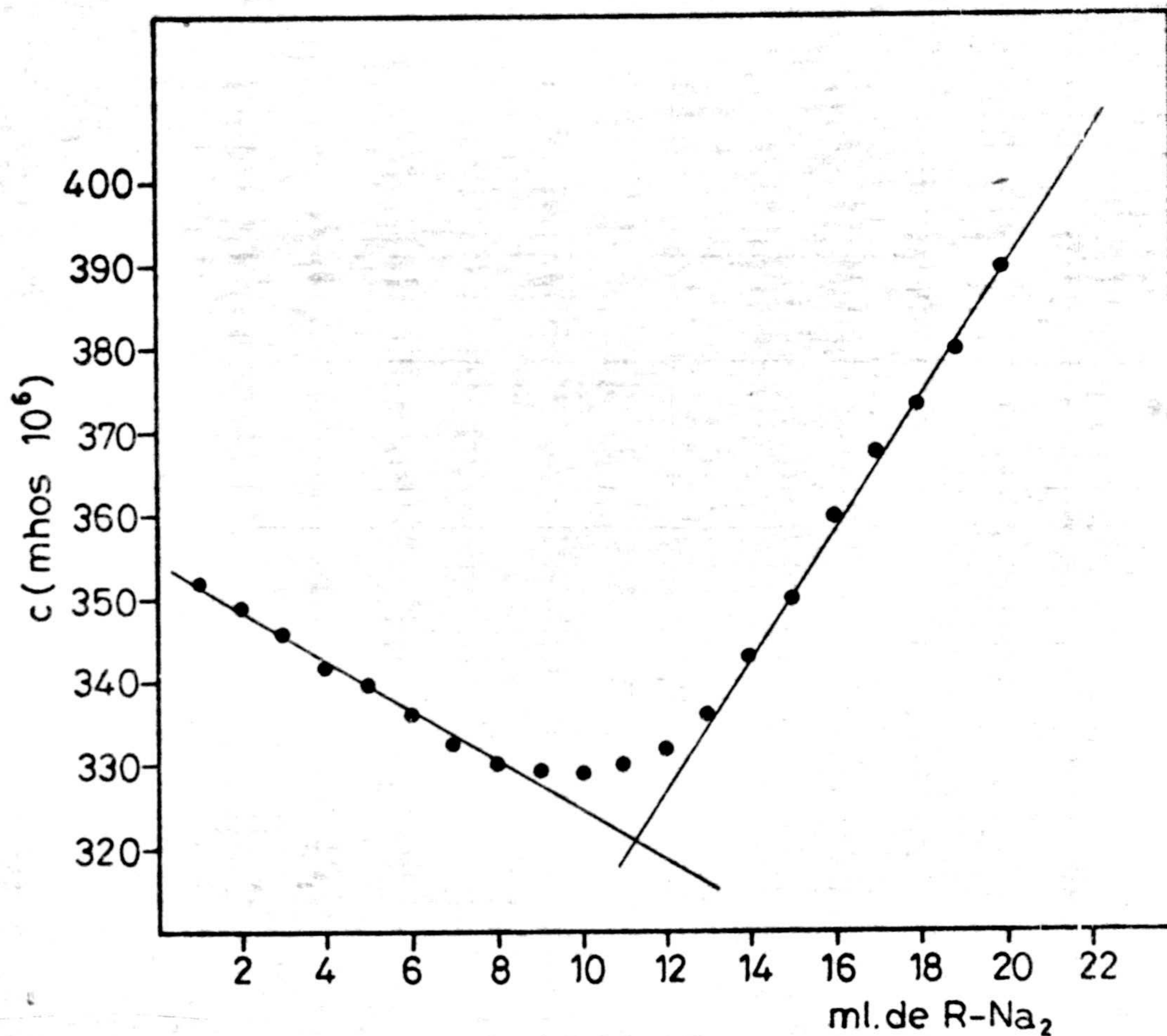




GRAFICA N<sup>o</sup>

Error del metodo. Valoracion conductometrica de 13,5 mg de ion Ba(II)

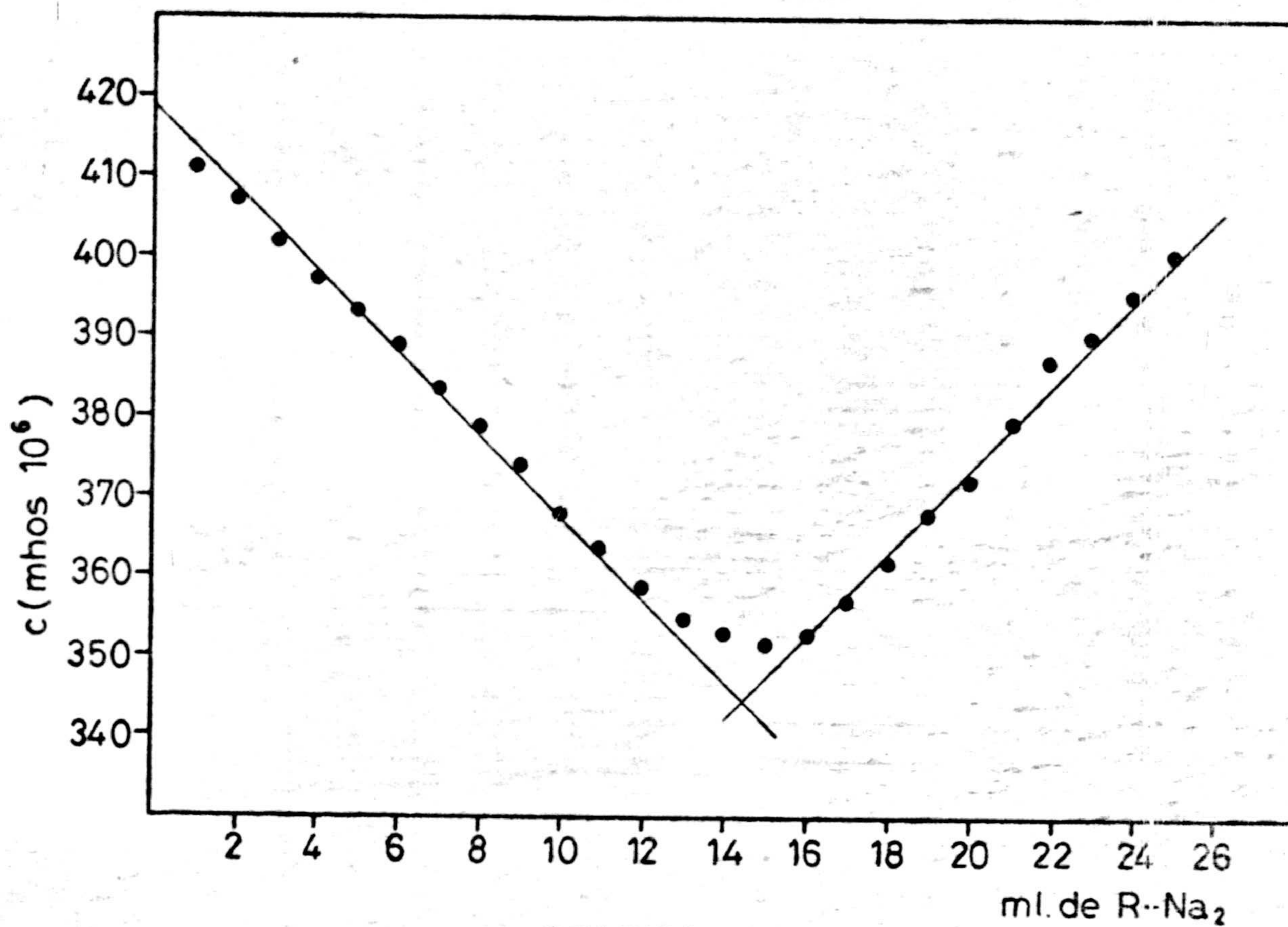




GRAFICA Nº

Error del metodo. Valoracion conducto-  
metrica de 16,2mg de ion Ba(II)





GRAFICA Nº

Error del metodo. Valoracion conduc-  
tometrica de 20,3 mg de ion Ba(II)



En las Gráficas N° 10, 11 y 12, se representan las curvas de valoración conductométrica correspondientes a 13,5; 16,2 y 20,3 mg de ion Ba(II), respectivamente.

En la Tabla N° 11 se han representado los resultados obtenidos así como los errores calculados. De ellos puede deducirse que es posible determinar Ba(II) conductométricamente mediante este reactivo y con un error menor o igual a 0,4% siempre que la concentración de Ba(II) esté comprendida entre 13,5 y 20,3 mg.

#### Reproducibilidad de los resultados.-

Para establecerla se operó con dos series de seis muestras conteniendo cada una respectivamente 13,5 mg y 16,2 mg de Ba(II), estas disoluciones se valoraron conductométricamente con disolución de reactivo de concentración  $1,04 \cdot 10^{-2}$  M.

Las cantidades de Ba(II) encontradas para las muestras con un contenido de 13,5 mg fueron: 13,4; 13,5; 13,4; 13,4; 13,6; y 13,6 mg. Aplicando el cálculo estadístico a estos valores se obtiene un valor medio de 13,4 con una desviación típica  $\sigma = \pm 1,3 \cdot 10^{-2}$  y una desviación media de  $\sigma_m = \pm 5,5 \cdot 10^{-3}$ ; así mismo se dedujo para el 95% de probabilidades un error relativo sobre el valor medio de 1,05% no existiendo ningún resultado rechazable.

Para las muestras que contenían 16,2 mg de Ba(II) se encontraron los siguientes valores: 16,2; 16,1; 16,1; 16,3; 16,2; y 16,1 mg de ion Ba(II) con una media de 16,1.



De estos datos se deduce que la desviación típica es  $\sigma = \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$  y la desviación media (o error típico)  $\sigma_m = 4,5 \cdot 10^{-3}$ , para el 95% de probabilidades se obtiene un error relativo sobre el valor medio de 0,71% no existiendo ningún resultado rechazable.

T A B L A N° 11

mg. de Ba(II) puestos	mg. de Ba(II) hallados	Error %	Error me- dio(%)
	2,9	7,4	
2,7	2,8	4,0	6,2
	2,9	7,4	
	5,4	1,8	
5,3	5,5	2,5	3,3
	5,6	5,6	
	8,2	1,2	
8,1	8,3	2,4	2,0
	8,3	2,4	
	11,0	1,8	
10,8	10,9	0,9	1,5
	11,0	1,8	
	13,4	0,7	
13,5	13,5	0,0	0,4
	13,6	0,7	
	16,2	0,0	
16,2	16,1	0,6	0,2
	16,2	0,0	
	20,4	0,4	
20,3	20,3	0,0	0,2
	20,4	0,4	



ESTUDIOS POTENCIOMETRICOSDETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO CON LOS IONES Ba(II) Y Sr(II)

La determinación de dichas constantes se realizó a partir de los datos de las curvas de valoración potenciométricas, por aplicación del método algebraico directo descrito por Chabereck y Martell (95) y el método de Schwarzenbach y Ackermann (98) cuyos fundamentos resumimos a continuación.

Método de Schwarzenbach-Ackermann.-

Se puede aplicar este método cuando la presencia de un ión metálico en una disolución de otro ión (orgánico), exalta la acidez de este al formar complejos estables con el ligando, apreciándose un punto final en la neutralización con una base. Mediante la curva de las valoraciones obtenidas así, se pueden deducir ecuaciones que permiten calcular las constantes de los complejos que forma el ácido, 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico con los iones Ba(II) y Sr(II).

Si se representan las especies presentes como  $AH_2, M^{2+}$  y  $AM$ , la formación del complejo vendrá dada por la ecuación general:

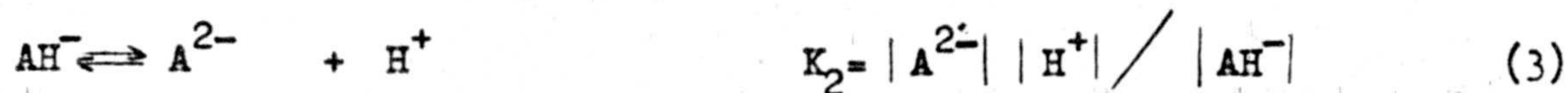
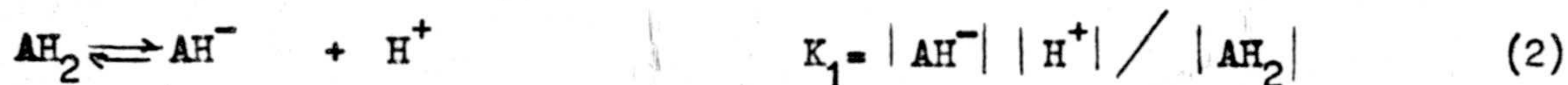


Si  $C_a$  es la concentración total de todas las especies que contienen al ligando se debe cumplir en cualquier punto de la curva de valoración que:

$$C_a = (AH_2) + (AH^-) + (A^-) + (MA) \quad (1)$$



Las constantes de disociación del ácido serán:



De acuerdo con estas dos últimas ecuaciones, la (1) se podrá poner:

$$C_a = |\text{AH}_2| + \frac{K_1 |\text{AH}_2|}{|\text{H}^+|} + \frac{K_1 K_2 |\text{AH}_2|}{|\text{H}^+|^2} + |\text{AM}|$$

$$C_a = |\text{AH}_2| \left[ 1 + \frac{K_1}{|\text{H}^+|} + \frac{K_1 K_2}{|\text{H}^+|^2} \right] + |\text{AM}|$$

y si hacemos

$$\alpha = 1 + \frac{K_1}{|\text{H}^+|} + \frac{K_1 K_2}{|\text{H}^+|^2}$$

resultará:

$$C_a = \alpha |\text{AH}_2| + |\text{AM}| \quad (4)$$

Por otra parte para que se cumpla la regla de la electroneutralidad:

$$a C_a + |\text{H}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{AH}^-| + 2 |\text{A}^{2-}| + 2 |\text{AM}| \quad (5)$$

siendo "a" los moles de base adicionados por mol de ácido presente:

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2) y (3), se puede poner la (5):

$$a C_a + |\text{H}^+| - |\text{OH}^-| = g C_a = \frac{K_1}{|\text{H}^+|} |\text{AH}_2| + \frac{2 K_1 K_2}{|\text{H}^+|^2} |\text{AH}_2| + 2 |\text{AM}|$$



$$a C_a + |H^+| - |OH^-| = g C_a = |AH_2| \frac{K_1}{|H^+|} + 2 \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} + 2 |AM|$$

y si se hace

$$\beta = \frac{K_1}{|H^+|} + 2 \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2}$$

resultará que

$$a C_a + |H^+| - |OH^-| = g C_a = \beta |AH_2| + 2 |AM| \quad (6)$$

donde evidentemente

$$g = a + \frac{|H^+| - |OH^-|}{C_a}$$

además si la curva de valoración potenciométrica se hace en la proporción 1:1, y representamos por  $C_m$  la concentración de todas las especies que contienen el ión metálico, se debe cumplir que:

$$C_m = C_a = |M^{2+}| + |MA| \quad (7)$$

La constante de estabilidad del complejo MA será:

$$K_{MA} = \frac{|MA|}{|A^{2-}| |M^{2+}|} \quad (8)$$

de donde

$$|MA| = K_{MA} |A^{2-}| |M^{2+}|$$

de (7) obtenemos que  $|M^{2+}| = C_a - |MA|$  y combinándola con la (4):



$$|M^{2+}| = C_a - C_a + \alpha |AH_2| = \alpha |AH_2|$$

Por otra parte de (2) y (3) se obtiene:

$$|A^{-2}| = \frac{K_1 K_2 |AH_2|}{|H^+|^2}$$

entonces sustituyendo estos valores de  $|A^{2-}|$  y  $|M^{2+}|$  en la ecuación (8) se tendrá:

$$|MA| = K_{MA} \cdot \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \cdot \alpha \cdot |AH_2|^2 \quad (9)$$

De acuerdo con esta ecuación, las expresiones (4) y (6) queda de la forma:

$$C_a = |AH_2| + K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2|^2 \quad (10)$$

$$g C_a = |AH_2| + 2 K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2|^2 \quad (11)$$

dividiendo estas dos ultimas miembro a miembro:

$$\frac{1}{g} = \frac{\alpha + K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2|}{\beta + 2 K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2|}$$



y operando

$$2 K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2| - K_{MA} \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} \alpha |AH_2| = g \alpha - \beta$$

$$K_{MA} \alpha \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} |AH_2| (2-g) = g \alpha - \beta$$

de donde

$$K_{MA} = \frac{(g \alpha - \beta) |H^+|^2}{K_1 K_2 \alpha |AH_2| (2-g)} \quad (12)$$

Combinando (4) y (6):

$$|AH_2| = \frac{c_a - |AM|}{\alpha} = \frac{c_a - \frac{g c_a - |AH_2|}{2}}{\alpha}$$

y operando

$$2 \alpha |AH_2| = 2 c_a - g c_a - \beta |AH_2|$$

$$(2 \alpha - \beta) |AH_2| = (2 - g) c_a$$

$$|AH_2| = \frac{(2 - g) c_a}{2 \alpha - \beta}$$

y finalmente sustituyendose este valor en la ecuación (12) tendremos que:

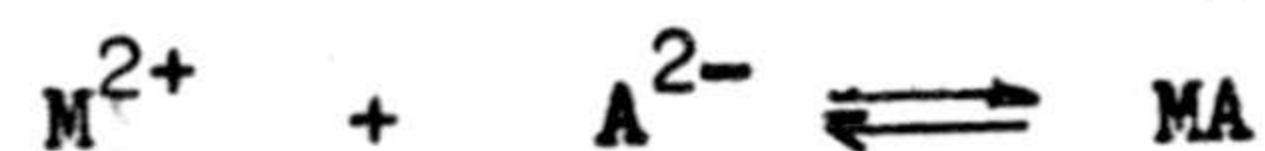
$$K_{MA} = \frac{|H^+|^2 (g \alpha - \beta) (2 \alpha - \beta)}{K_1 K_2 \alpha c_a (2 - g)^2}$$



ecuación con la que puede calcularse las constantes de estabilidad de los complejos.

Método algebraico directo.-

Para la aplicación de este método hemos de suponer que si los complejos son de la forma MA, su formación tendrá lugar según la reacción:



la cual vendrá regida por su constante de estabilidad:

$$K_{MA} = \frac{|MA|}{|M^{2+}| |A^{2-}|} \quad (13)$$

Si la valoración potenciométrica se ha realizado en la proporción 1:1 de catión a ligando, puede suponerse que aún cuando se puedan formar dos complejos, 1:1 y 1:2 (catión: ligando), alrededor del valor de  $a=1,5$ , la cantidad de  $MA_2^{2-}$  en el equilibrio es despreciable. Los cálculos indican que puede hacerse esta suposición ya que, en estas condiciones, la cantidad de  $MA_2^{2-}$  en el equilibrio, resulta ser menor del 1% de la de MA.

De esta forma si  $C_a$  y  $C_m$  son las concentraciones totales de especies que contienen al ligando y al ión metálico, resultan ser:

$$C_a = |AH_2| + |AH^-| + |A^{2-}| + |AM| \quad (14)$$

$$C_m = |M^{2+}| + |MA| \quad (15)$$



por otra parte según la ecuación de la electroneutralidad podremos poner:

$$a C_a + |H^+| = |OH^-| + |AH^-| + a |A^{2-}| + 2 |MA| \quad (16)$$

Si multiplicamos la (14) por dos y restamos de ella la (16) resulta:

$$2 C_a - a C_a - |H^+| = 2 |AH_2| + |AH^-| - |OH^-|$$

y si sustituimos las concentraciones de las especies  $AH_2$  y  $AH^-$  por los valores deducidos de las constantes de disociación del ligando, ecuaciones (2) y (3):

$$(2 - a) C_a - |H^+| + |OH^-| = |A^{2-}| \left[ 2 \frac{|H^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|H^+|}{K_2} \right]$$

de donde

$$|A^{2-}| = \frac{(2 - a) C_a - |H^+| + |OH^-|}{\frac{2 |H^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|H^+|}{K_2}} \quad (17)$$



Por otra parte de la ecuación (2) se obtiene:

$$|MA| = C_a - |AH_2| - |AH^-| - |A^{2-}|$$

$$|MA| = C_a - |A^{2-}| \left[ \frac{|H^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|H^+|}{K_2} + 1 \right] \quad (18)$$

De la ecuación (15):

$$|M^{2+}| = C_m - |MA| \quad (19)$$

$$|M^{2+}| = C_m - C_a + |A^{2-}| \cdot x$$

siendo

$$x = 1 + \frac{|H^+|}{K_2} + \frac{|H^+|^2}{K_1 K_2}$$

Finalmente sustituyendo (18) y (19) en la (13):

$$K_1 = \frac{C_a - x |A^{2-}|}{|A^{2-}| \left[ C_m + x |A^{2-}| + C_a \right]}$$



La combinación de esta ecuación con la (17) hace que se pueda calcular  $K_1$  directamente.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO CON EL ION Ba(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas

Disolución de ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico  
 $2 \cdot 10^{-3}$  M.-

Se preparó como se indica en la página 47

Disolución de Ba(II)  $0,9874 \cdot 10^{-2}$  M.-

Se preparó como se indica en la página 47

Disolución de hidróxido potásico 0,0861 M.-

Se preparó como se indica en la página 38

Otras disoluciones empleadas.-

Ftalato ácido de potasio	0,01 M
Coruro bórico	0,25 M
Hidróxido potásico	sol. sat.
Nitrato potásico	0,21 M

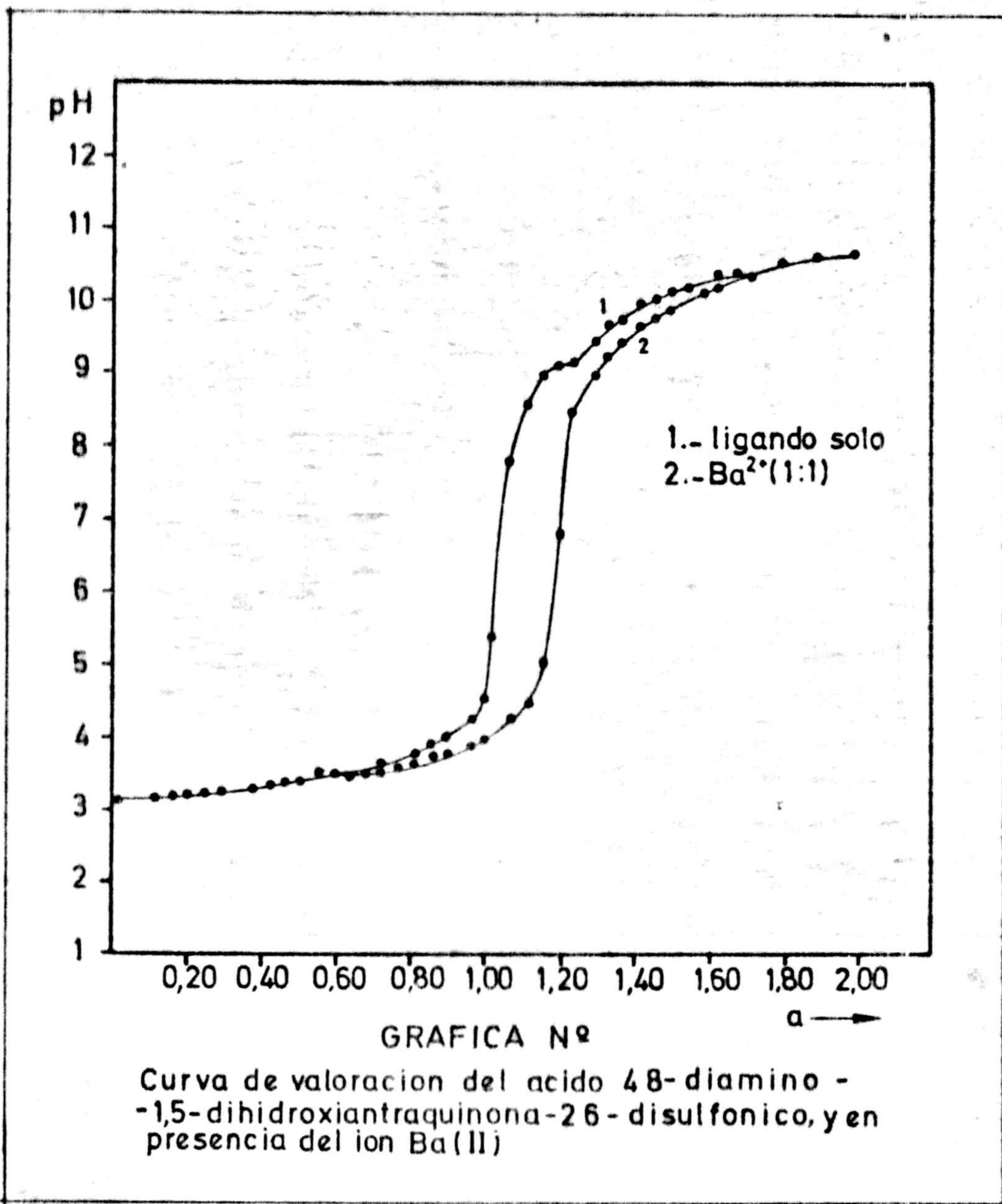


### Método operatorio.-

El método operatorio seguido para la determinación de las curvas de valoración del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico en presencia de ión Ba(II) se realizó de la siguiente forma: en la vasija de valoración se introdujeron 50 ml de disolución del ácido de concentración  $2,10^{-3}$  M, 50 ml de  $\text{NO}_3\text{K}$  0,21 M, la cantidad necesaria del catión a ensayar y 5 ml de agua desionizada. Las disoluciones así preparadas contenían reactivo y catión en proporción 1:1 y fuerza iónica 0,1. Se termóstataba a  $20 \pm 0,2$  °C. A continuación se iniciaba la valoración con disolución de KOH 0,0861 M. Para la deducción de la concentración de iones oxhidrilo se tomó como valor de la constante de autoprotólisis del agua  $1,14 \cdot 10^{-14}$ , dado por las condiciones operatorias.

En la Tabla N° 12 se ha resumido los valores obtenidos en la valoración y en la Gráfica N° 13 se han representado los valores de pH frente al grado de neutralización a, también se ha representado en dicha gráfica la curva de valoración del ácido libre.







T A B L A N° 12

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0,00	3,14	0,40	3,29	0,80	3,50	1,20	4,07	1,60	9,43
0,05	3,15	0,45	3,31	0,85	3,55	1,25	4,23	1,65	9,62
0,10	3,16	0,50	3,36	0,90	3,58	1,30	4,49	1,70	9,75
0,15	3,18	0,55	3,39	0,95	3,64	1,35	5,04	1,75	9,87
0,20	3,20	0,60	3,39	1,00	3,73	1,40	6,79	1,85	10,10
0,25	3,22	0,65	3,40	1,05	3,76	1,45	8,46	1,90	10,18
0,30	3,24	0,70	3,43	1,10	3,87	1,50	8,96	2,00	10,31
0,35	3,27	0,75	3,47	1,15	3,94	1,55	9,22		

Cálculo de la constante.-

Por aplicación de los métodos de Schwarzenbach-Ackermann y algebraico directo y como promedio de varias determinaciones, tal como se indica en la Tabla N° 13 y 14 se ha obtenido respectivamente por cada método un valor de la constante de estabilidad del complejo en estudio, de:

$K_1 = 5,28 \cdot 10^3$  cuyo  $\log K_1 = 3,72$  y el valor de  $K_1 = 5,10 \cdot 10^3$  al que corresponde un valor de  $\log K_1 = 3,70$



T A B L A N° 13

## 1.- Método de Schwarzenbach-Ackermann

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u><math>(H^+).10^{10}</math></u>	<u>a</u>	<u><math>(C_a = C).10^4</math></u>	<u><math>\epsilon</math></u>	<u><math>K.10^{-3}</math></u>	<u>logK</u>
1,70	9,75	1,77	1,464	8,560	1,389	6,86	3,83
1,75	9,87	1,34	1,507	8,556	1,408	5,24	3,72
1,80	9,98	1,05	1,550	8,552	1,430	4,75	3,67
1,85	10,10	0,79	1,593	8,549	1,485	4,29	3,63

T A B L A N° 14

## 2.- Método algebraico

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u><math>(H^+).10^{10}</math></u>	<u>a</u>	<u><math>(C_a = C_m).10^4</math></u>	<u><math>(A^{=}).10^4</math></u>	<u><math>K.10^{-3}</math></u>	<u>logK</u>
1,70	9,75	1,77	1,464	8,560	0,644	7,13	3,85
1,75	9,87	1,34	1,507	8,556	0,823	5,51	3,74
1,80	9,98	1,05	1,550	8,552	1,027	4,26	3,62
1,85	10,10	0,79	1,593	8,549	1,276	3,52	3,54



DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO  
4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO-Sr(II)

La determinación de esta constante se realizó a partir de los datos obtenidos de las curvas de valoración potenciométrica en proporción 1:1, determinándose el valor de  $K_1$  por aplicación de los métodos de Schwarzenbach-Ackermann y algebraico directo, descritos en las páginas 64 y 69, respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas

Disolución de ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico  
 $2.10^{-3}$  M.-

Se preparó como se indica en la página 47

Disolución de Sr(II).-

A partir de  $(NO_3)_2$  Sr Merck R.A. se preparó esta disolución, contrastándola gravimétricamente siguiendo la técnica habitual (99) y resultó ser de concentración  $10^{-2}$  M,  $f = 0,9830$ .

Disolución de hidróxido potásico 0,0861 M.-

Se preparó como se indica en la página 38



Otras disoluciones empleadas.-

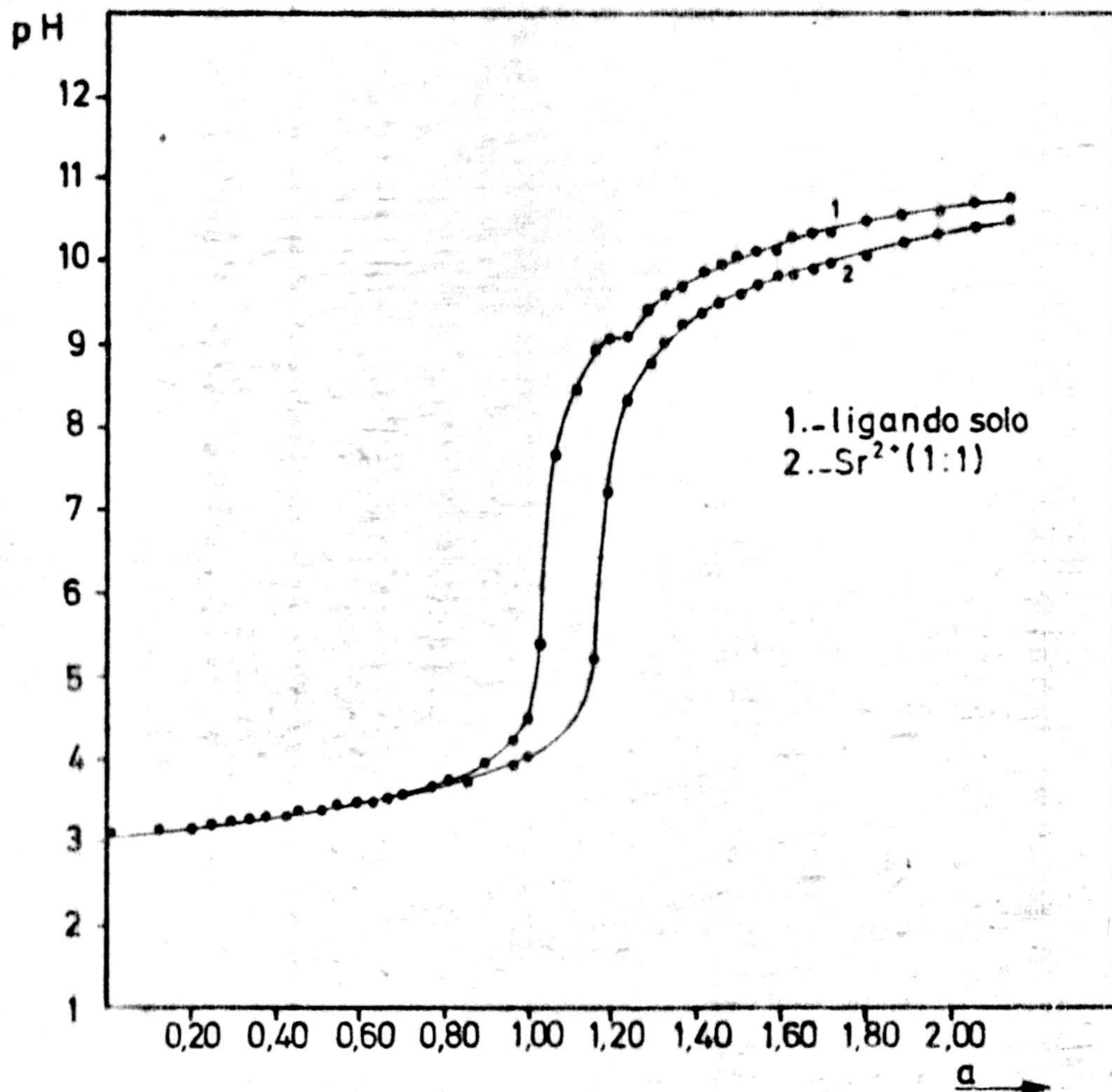
Ftalato ácido de potasio	0,01 M
Cloruro bórico	0,25 M
Hidróxido potásico	sol. sat.
Nitrato potásico	0,21 M

Determinación de las curvas de valoración.-

En método operatorio seguido fué el siguiente: en la vasija de valoración se introdujeron 50 ml de ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico de concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  M, la cantidad necesaria de Sr(II) para que la relación reactivo: catión fuese 1:1, 50 ml de  $\text{NO}_3\text{K}$  0,21 M y 5 ml de agua desionizada, por tanto el volumen final antes de empezar la valoración era de 115,12 ml. Una vez preparada la disolución, se termostató a 20 °C, y se valoró esta con disolución de KOH 0,0861 M, potenciométricamente. Para la deducción de la concentración de iones oxhidrilo se tomó como valor de la constante de autoprotolisis del agua  $1,14 \cdot 10^{-14}$ , dado por las condiciones operatorias.

En la Tabla N° 15 se han representado los valores obtenidos en la valoración y en la Gráfica N° 14 se representan los valores de pH frente al grado de neutralización a, también se encuentra en dicha gráfica la curva de valoración del ácido libre.





GRAFICA N<sup>o</sup>

Curva de valoración del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfónico, y en presencia del ion Sr(II).



T A B L A N° 15

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0,00	3,09	0,45	3,33	0,90	3,63	1,35	5,25	1,80	9,75
0,05	3,12	0,50	3,34	0,95	3,69	1,40	7,27	1,85	9,85
0,10	3,16	0,55	3,39	1,00	3,76	1,45	8,38	1,90	9,82
0,15	3,16	0,60	3,42	1,05	3,83	1,50	8,79	1,95	9,93
0,20	3,20	0,65	3,45	1,10	3,92	1,55	9,05	2,00	9,98
0,25	3,19	0,70	3,45	1,15	4,06	1,60	9,25	2,10	10,19
0,30	3,24	0,75	3,49	1,20	4,22	1,65	9,40	2,20	10,27
0,35	3,27	0,80	3,52	1,25	4,50	1,70	9,51	2,30	10,36
0,40	3,30	0,85	3,57	1,30	4,50	1,75	9,64	2,40	10,43
								2,50	10,51

Cálculo de la constante.-

Se ha calculado el valor de  $K_1$ , por aplicación de los métodos de Schwarzenbach-Ackermann y algebraico directo. En la Tabla N° 16 y 17 se resumen los datos necesarios para el cálculo de la constante, obteniéndose por cada método y como promedio de varias determinaciones, el valor de  $K_1 = 14,37 \cdot 10^3$  cuyo  $\log K_1 = 4,15$  y el valor de  $K_1 = 14,14 \cdot 10^3$  cuyo  $\log K_1$  es de 4,15, respectivamente.



T A B L A N° 16

## 1.- Método de Schwarzenbach-Ackermann

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u><math>(H^+) \cdot 10^{10}</math></u>	<u>a</u>	<u><math>(C_a = C_m) \cdot 10^4</math></u>	<u>g</u>	<u><math>K \cdot 10^{-3}</math></u>	<u>logK</u>
1,70	9,51	3,09	1,464	8,556	1,420	17,38	4,23
1,75	9,64	2,29	1,507	8,552	1,448	14,47	4,15
1,80	9,75	1,77	1,550	8,549	1,475	12,58	4,09
1,85	9,85	1,41	1,593	8,545	1,498	10,88	4,03
1,90	9,82	1,51	1,636	8,541	1,547	16,54	4,21

T A B L A N° 17

## 2.- Método algebraico directo

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u><math>(H^+) \cdot 10^{10}</math></u>	<u>a</u>	<u><math>(C_a = C_m) \cdot 10^4</math></u>	<u><math>(A^-) \cdot 10^4</math></u>	<u><math>K \cdot 10^{-3}</math></u>	<u>logK</u>
1,70	9,51	3,09	1,464	8,556	0,351	17,23	4,23
1,75	9,64	2,29	1,507	8,552	0,451	14,54	4,16
1,80	9,75	1,77	1,550	8,549	0,556	12,47	4,09
1,85	9,85	1,41	1,593	8,545	0,666	10,88	4,03
1,90	9,82	1,51	1,636	8,541	0,561	16,58	4,21



### Discusión de los resultados.-

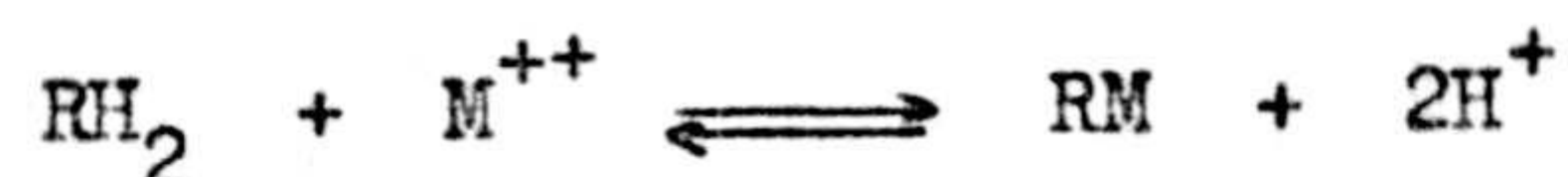
El valor de las constantes de estabilidad de los complejos que forma el ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico con los iones Ba(II) y Sr(II), obtenidas potenciométricamente a fuerza iónica 0,1 de  $\text{NO}_3\text{K}$  y a  $20^\circ\text{C}$ , son respectivamente, 3,71 y 4,15 (en valores logarítmicos); este orden  $\text{Sr(II)} > \text{Ba(II)}$  es lógico y está de acuerdo con el valor de sus respectivos potenciales de ionización.

En las Gráficas N° 13 y 14, en las que se representan las curvas de valoración potenciométrica del ácido libre y en presencia de los dos iones citados se puede observar la forma de estas y ello nos dará una idea de las estabilidades relativas de los quelatos metálicos. Mientras que la curva correspondiente a la valoración del ácido libre presenta una gran inflexión cuando el grado de neutralización alcanza el valor uno, no ocurre igual en el caso de las valoraciones en presencia de Ba(II) y Sr(II) en las cuales la inflexión se presenta para un valor de a de aproximadamente 1,20, siendo ligeramente mayor en el caso de Sr(II) tanto el desplazamiento de la inflexión como el descenso de la segunda región tampón, teniendo en cuenta este dato cabe esperar un valor para la constante de estabilidad del complejo con Sr(II) algo mayor a la del complejo con Ba(II), pero con valores muy próximos entre sí; así ocurre realmente tal como se ha expuesto ya con anterioridad.

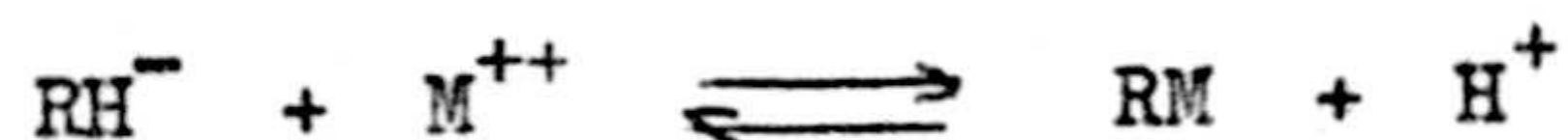
Por otro lado, en la primera región tampón, la curva de valoración potenciométrica en el caso de los complejos metálicos se repite igual a la



del ácido libre; por tanto, es probable que los iones metálicos no reaccionen con el reactivo sin disociar pues sería una reacción del tipo:

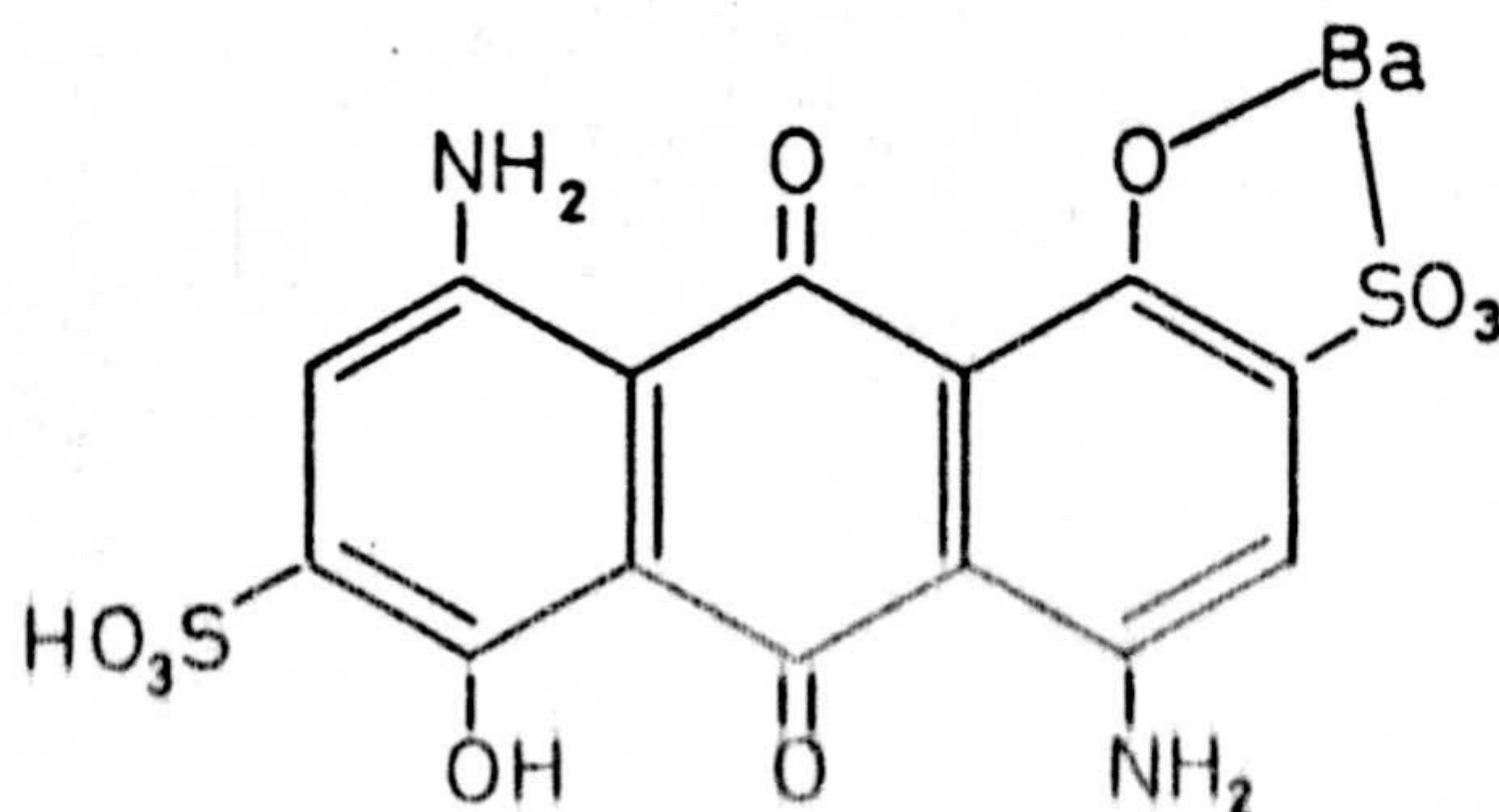


y se liberarían dos protones. Como consecuencia de esto la curva correspondiente al quelato metálico estaría situado por debajo de la del ácido libre. Es probable por tanto, que la reacción fundamental de complejación sea la que tiene lugar entre el ion monovalente del reactivo y el ion metálico, ya que es a partir de  $\alpha=1$ , o sea cuando se neutraliza el primer protón del ácido al cual corresponde el primer salto brusco cuando desciende el pH en la disolución correspondiente al quelato metálico y merceda la siguiente reacción:



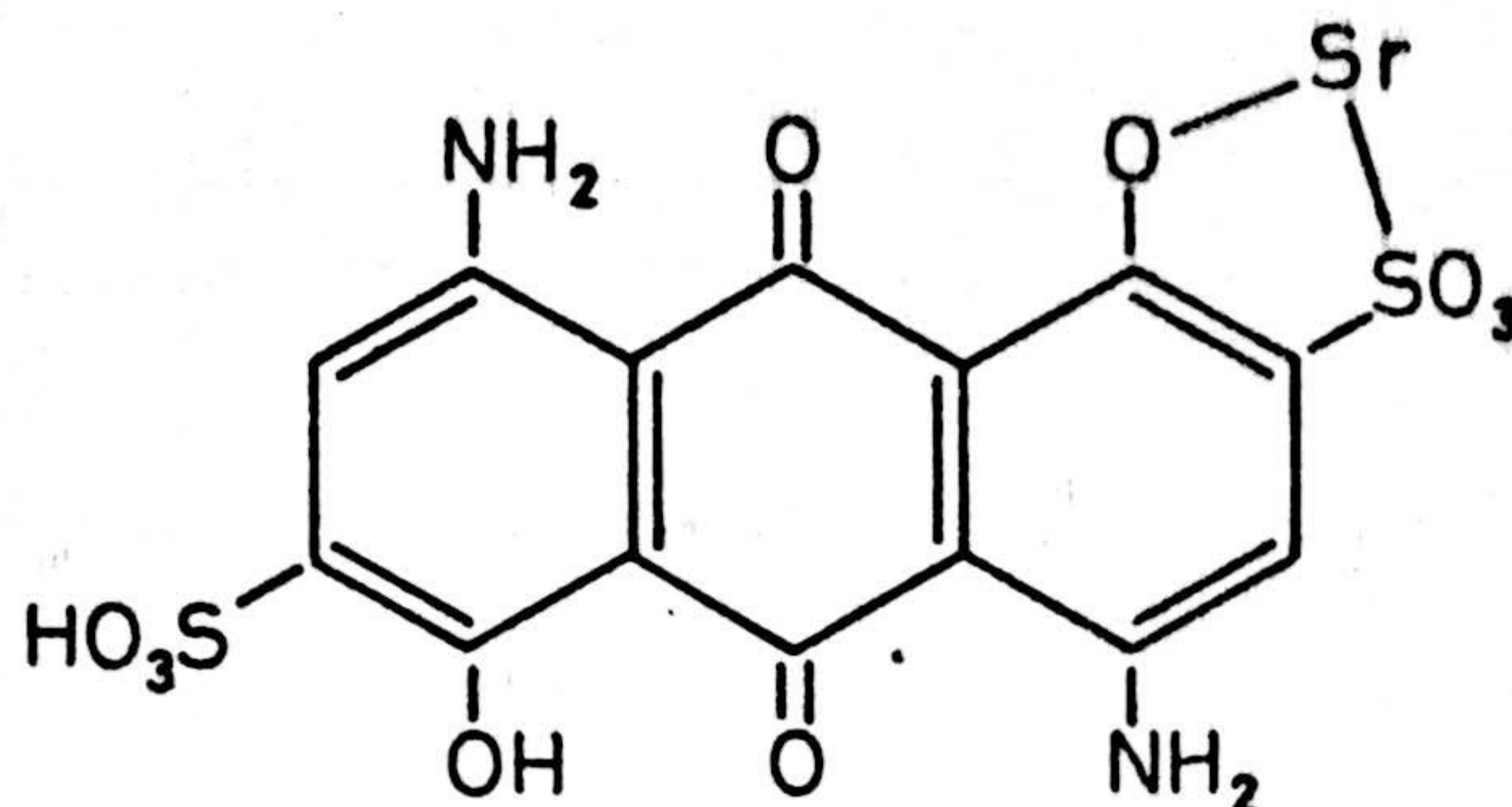
desplazándose un protón el cual haría descender el pH del medio y por tanto las curvas correspondientes a los complejos también lo harían.

Es posible que la estructura de los complejos formados sea la siguiente: en el caso del ion Ba(II)





y en el caso del ion Sr(II):



Suponemos la formación de enlace del ion metálico con el grupo -OH y con el -SO<sub>3</sub>H, ya que los compuestos originados son insolubles y estos iones suelen precipitar con los aniones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ó -SO<sub>3</sub>H.



## CAPITULO 4º

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE

Th(IV)



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Th(IV) MEDIANTE 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-DRO-XIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

El compuesto 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico reacciona con el catión Th(IV) en medio ácido originando un complejo soluble de color azul. Dado que la sensibilidad de la reacción es suficientemente elevada ( $pD = 5$ ) hemos intentado aplicarla a la determinación espectrofotométrica de este catión. A continuación se resumen las experiencias realizadas con tal fin y sus resultados.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Th(IV).-

Se preparó a partir de  $(NO_3)_4Th \cdot 5H_2O$  Merck R.A. en agua desionizada. La concentración exacta de Th(IV) se determinó complexométricamente con EDTA, según la técnica habitual. (100)

La solución tenía una concentración en Th(IV) de 0,995 g/l (promedio de tres determinaciones). Las disoluciones preparadas posteriormente se hicieron a partir de esta.

Disolución de reactivo.-

Se preparó con agua desionizada, utilizando la sal disódica del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfónico. La concentración de la disolución utilizada fue de  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M, a partir de esta y por dilución se preparó otra de concentración  $2,109 \cdot 10^{-4}$  M.



Disolución reguladora.-

Disolución reguladora de pH= 3,5, preparada utilizando glicocola y ácido clorhídrico.

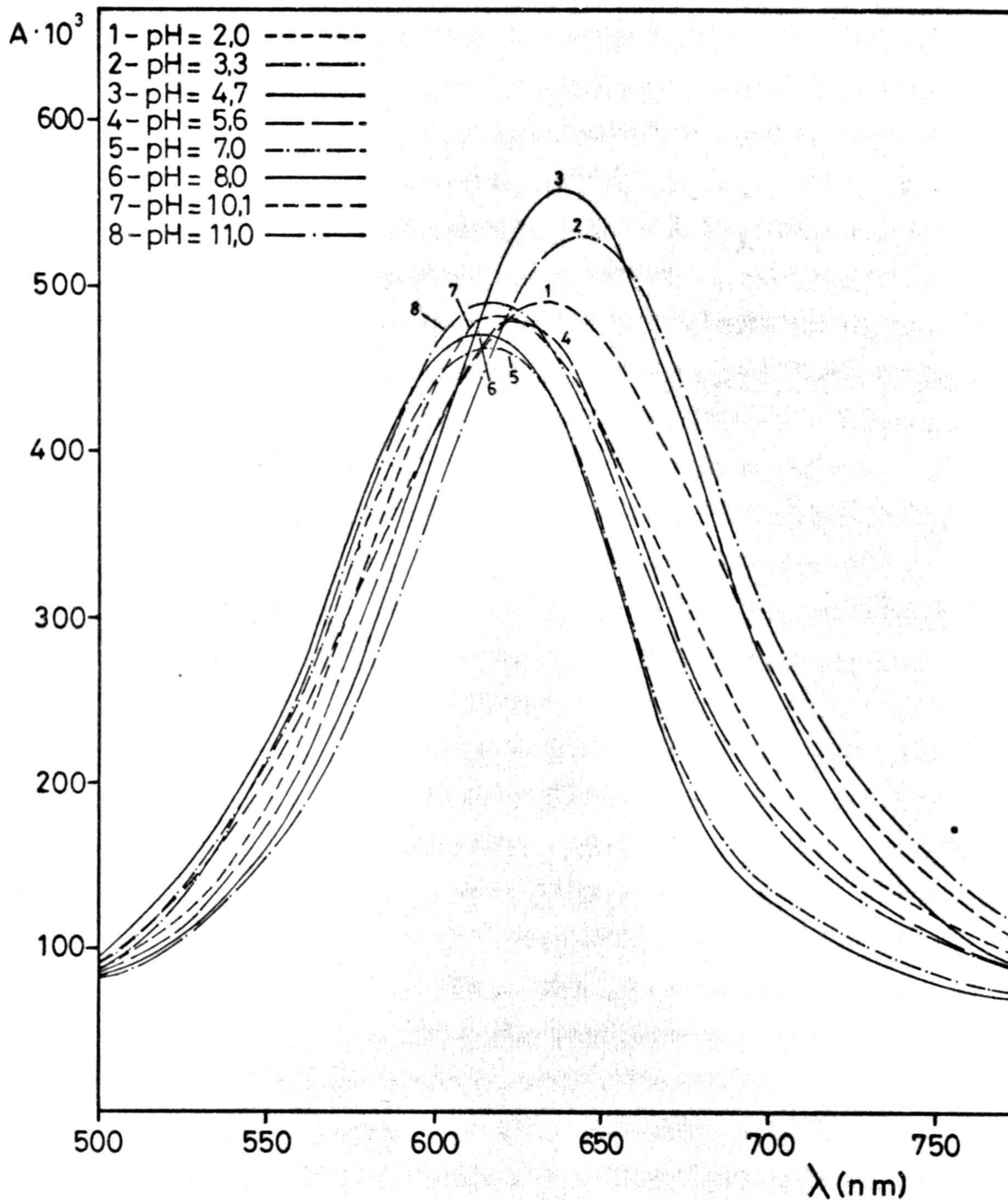
ESPECTRO DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO-Th(IV) E INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL MISMO

Para establecer el efecto del pH sobre el complejo, se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml., 50 ml de disolución de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-4}$  M y la cantidad de Th(IV) necesaria para que la relación molar reactivo-Th(IV) fuese 1:1 se enrasó con agua desionizada y se realizaron los espectros correspondientes, variándose el pH por pequeñas adiciones de HCl y NaOH. En la Gráfica N° 15 se representan los espectros en función del pH, los cuales se realizan en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 450 nm. y 800 nm.

De la observación de dicha gráfica, se puede deducir que:

- 1°.- Existe una zona de pH comprendida entre 5,6 y 11,0 en la cual el máximo de absorción del complejo permanece prácticamente constante a una longitud de onda aproximadamente 630 nm.
- 2°.- Entre pH 2 y 4,7 este máximo de absorción se desplaza hacia los 650 nm.
- 3°.- En la zona de longitudes de onda comprendida entre 650 y 750 nm, las absorbancias del complejo aumentan para los pH comprendidos

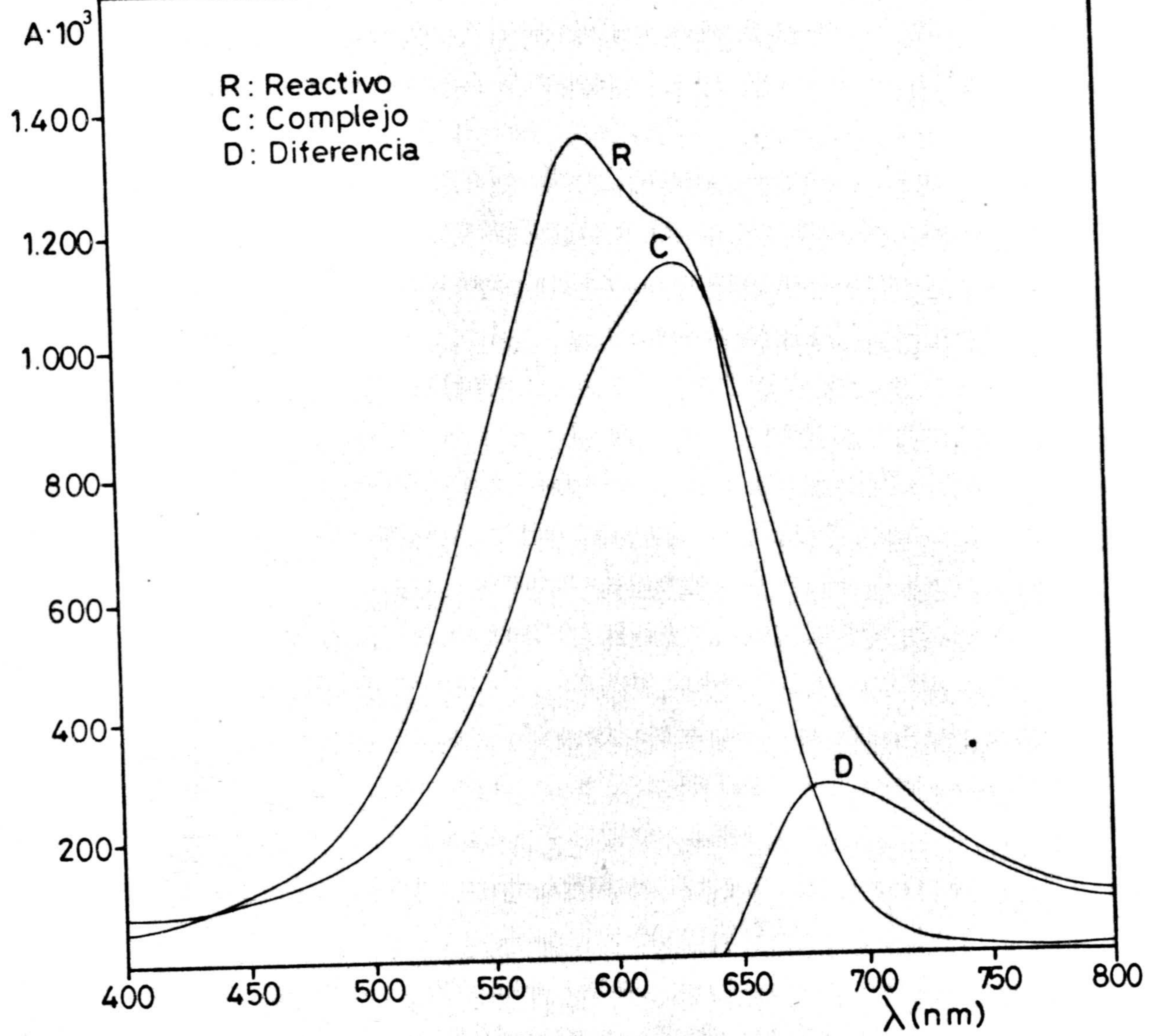




GRAFICA Nº 15

Espectros de absorcion del complejo Reactivo-Th(IV) en funcion del pH





GRAFICA Nº 16

Espectros de absorcion del complejo del reactivo y diferencias a pH 3.50



entre 2 y 4,7, siendo mayor para pH 3,5.

4º.- Dado que el espectro de absorción del reactivo entre pH 2 y 10 no sufre variación apreciable en la zona de longitudes de onda comprendidas entre 650 y 750 nm., las máximas diferencias de absorbancia entre complejo y reactivo, tienen lugar a pH 3,5. Por tanto operemos en sucesivas experiencias a este pH.

Con objeto de determinar concretamente la longitud de onda a la que la diferencia de absorbancia entre reactivo y complejo es máxima al pH de 3,5, se efectuaron los espectros de absorción del reactivo y complejo y las diferencias entre ambos a dicho pH. En la Gráfica Nº 16 se representan los resultados obtenidos operando con concentración de reactivo  $8,43 \cdot 10^{-5}$  M y relación molar R:Th en el complejo de 2:1.

Se deduce de esta gráfica que la longitud de onda a la que tiene lugar la máxima diferencia de absorbancia es la de 685 nm.

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO, CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

Se operó con tres series de seis matraces aforados de 25 ml. cada uno conteniendo, la primera serie 2 ml. de la disolución de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M y 5,10,15,20 y 25 p.p.m. de Th(IV) sucesivamente, y estas mismas cantidades de Th(IV) y 3,5 y 4 ml. de la disolución de reactivo para las otras dos series. Se agregaron 10 ml. de tampón de pH 3,5 y se enrasaron con agua desionizada. Para cada serie se preparó un blanco conteniendo igual cantidad



de reactivo y tampón, y se medieron las absorbancias a 685 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 18.

De estos datos se deduce:

- 1°.- La ley de Lambert-Beer se cumple bien en el intervalo de concentraciones de Th(IV) considerado (de 5 a 25 p.p.m.).
- 2°.- La estabilidad es buena desde un cuarto de hora hasta una hora, al menos.
- 3°.- Al ser algo mayores las absorbancias cuando se utilizan 3,5 ml., de disolución de reactivo  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M, será esta la concentración de reactivo que utilizaremos en experiencias posteriores.



T A B L A N° 18

ml Reactivo $2,109 \cdot 10^{-3} M$	Tiempo horas	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
3	0	146	314	466	601	746
	1/4	149	317	468	605	749
	1/2	150	319	472	607	752
	1	150	320	472	609	755
3,5	0	162	322	476	606	758
	1/4	165	324	478	608	762
	1/2	166	325	479	609	764
	1	166	325	480	610	765
4	0	148	297	457	597	732
	1/4	150	300	460	603	737
	1/2	150	300	460	605	740
	1	150	300	460	605	740

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Para estudiarla, se operó en matraces de 25 ml, introduciendo en cada uno de ellos 20 ppm. de Th(IV); 3,5 ml. de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3} M$ , 10 ml. de tampón de pH 3,5, enrasando con agua desionizada.



Se midió a la longitud de onda de 685 nm., frente a un blanco conteniendo la misma concentración de reactivo en las mismas condiciones.

En la Tabla N° 19 se resumen los resultados obtenidos, cambiando el orden de adición de los reactivos.

T A B L A N° 19

Orden de adición	A.10 <sup>3</sup>
Reactivo . . . . . Th(IV) . . . . . Tampón	610
Reactivo . . . . . Tampón . . . . . Th(IV)	614
Th(IV) . . . . . Reactivo . . . . . Tampón	610
Th(IV) . . . . . Tampón . . . . . Th(IV)	614
Tampón . . . . . Th(IV) . . . . . Reactivo	620
Tampón . . . . . Reactivo . . . . . Th(IV)	614

En esta Tabla se observa que el orden en que se adicionen los reactivos no influye apreciablemente sobre la formación del complejo, por tanto, seguiremos trabajando con el orden de adición ya utilizado: Th(IV), Reactivo, Tampón.



METODO OPERATORIO

En un matraz aforado de 25 ml se introduce el volumen de disolución de Th(IV) necesario para que su concentración, en el volumen final de 25 ml., esté comprendida entre 5 y 25 ppm., 3,5 ml. de disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M y 10 ml de tampón de pH 3,5, enrasando con agua desionizada.

La medida espectrofotométrica debe realizarse a la longitud de onda de 685 nm., y al cuarto de hora de la preparación de la disolución frente a un blanco que contenga igual concentración de reactivo y tampón. La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Th(IV) conteniendo 5,10, 15,20 y 25 ppm., 3,5 ml. de reactivo de concentración 0,999 gr/l y 10 ml de tampón de pH 3,5, enrasando con agua desionizada.

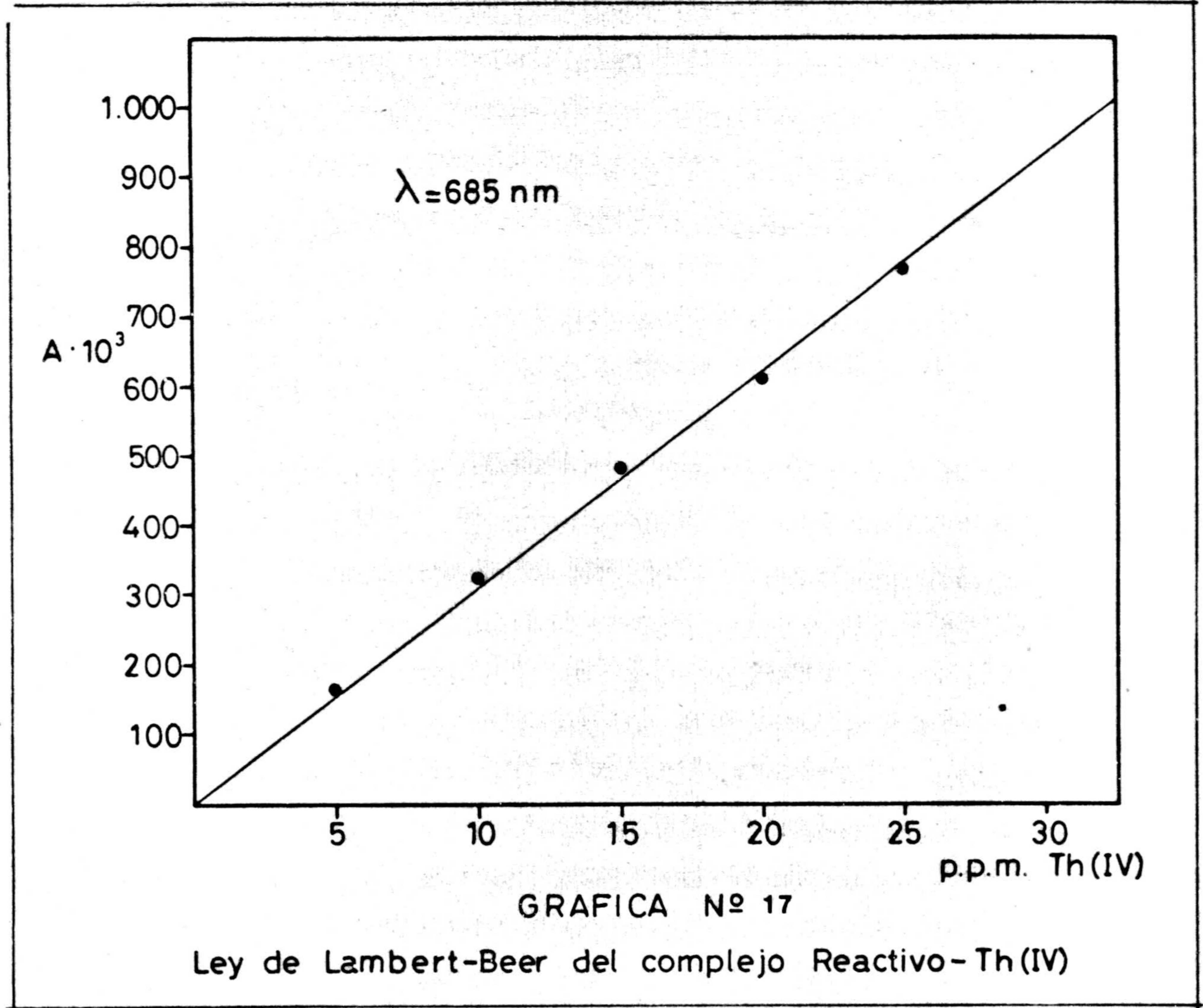
A estas disoluciones se les mide su absorbancia a la longitud de onda de 685 nm., frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón. Las medidas se realizaron al cuarto de hora, una vez preparada la disolución. La absorbancia leída fueron ( $A \cdot 10^{-3}$ ): 165, 325, 480, 610 y 766.

En la siguiente Gráfica N° 17 se representan los valores de absorbancias correspondientes a las concentraciones de Th(IV) anteriormente citadas. El índice de absorbancia molar del complejo formado en estas condiciones, resulta ser de 7362 y 685 nm.

ERROR DEL METODO

Para establecerlo se prepararon diez matraces aforados de 25 ml. conteniendo entre 1 y 32 p.p.m. de Th(IV) y las cantidades de reactivo y tam-







pón indicadas en el método operatorio. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 20 en la que se pone de manifiesto que operando con cantidades de Th(IV) comprendidas entre 7,5 y 22,5 p.p.m., el error es inferior al 0,9%.

T A B L A N° 20

Th(IV) puestos	$A \cdot 10^3$	Th(IV) hallados p.p.m.	Diferencia	% Error
1	25	0,90	0,10	10,00
2,5	83	2,55	0,05	2,00
7,5	235	7,55	0,05	0,66
12,5	384	12,50	0,00	0,00
14	430	13,95	0,05	0,35
17,5	542	17,55	0,05	0,28
19	585	18,90	0,10	0,52
22,5	688	22,30	0,20	0,88
27,5	836	27,00	0,5	1,81
32	955	31,30	0,7	2,18



REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

Se determinó operando con 10 disoluciones, preparadas en matraces aforados de 25 ml. conteniendo todos ellos 20 p.p.m. de Th(IV). Las condiciones operatorias fueron idénticas a las indicadas en el método.

Los valores de las absorbancias leídas para cada disolución fueron  $(A \cdot 10^3)$ : 605, 608, 610, 605, 605, 610, 608, 612, 610 y 605, valores a los que corresponde un contenido en Th(IV) de 19,50; 19,70; 19,75; 19,50; 19,50; 19,75; 19,70, 19,80; 19,75; y 19,50 p.p.m. respectivamente con una media de 19,645.

De estos datos se deduce que la desviación típica  $\sqrt{s} = \pm 1,28 \cdot 10^{-1}$  y la desviación media (o error típico)  $\sqrt{m} = \pm 0,040$ . Teniendo en cuenta que la Tabla de Fisher 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  $\bar{x} \pm \sqrt{s} t$  o sea entre 19,92 y 19,36. Igualmente el valor medio tiene el 95 % de probabilidades de estar comprendido entre  $\bar{x} \pm \sqrt{m} t$  o sea entre 19,72 y 19,54.

El error relativo sobre el valor medio es 0,45 %.

INTERFERENCIAS

Con objeto de determinar la interferencia que pueda ocasionar la presencia de iones extraños en la aplicación del método para la determinación de Th(IV) con la sal disódica del ácido 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfónico, se realizaron experiencias en las que, en matraces, aforados de 25 ml. se introdujeron 20 p.p.m. de Th(IV); distintas cantida-



des de los cationes cuya interferencia se desea conocer, introduciendo como máximo 100 p.p.m. del posible ión interferente, 3,5 ml. de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M y 10 ml de tampón de pH 3,5 enrasando con agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se efectuaron a 685 nm y frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y tampón.

Se consideró que existía interferencia cuando la medida realizada se diferenciaba en más de  $\pm 10$  unidades de absorbancia respecto a la presentada por el complejo con ión interferente, la cual era  $A \cdot 10^3 = 610$ , en la Tabla N° 21 se resumen los resultados obtenidos.



T A B L A N º 21

Ión Extraño	Cantidad p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	% Error
Bi(III)	100	600	1,25
Bi(III)	20	610	0,00
Cu(II)	100	638	5,00
Cu(II)	20	618	1,00
Cd(II)	100	627	2,00
Cd(II)	20	612	0,15
Hg(II)	100	635	4,00
Hg(II)	20	615	0,50
As(V)	100	234	60,00
As(V)	2	560	7,50
Pd(II)	100	630	3,75
Pd(II)	20	612	0,15
Au(III)	2	740	20,00
Al(III)	2	680	11,25
Fe(III)	100	1090	75,00
Fe(III)	2	730	17,50
Cr(III)	2	595	1,75
Zr(IV)	2	625	1,75
UO <sub>2</sub> (II)	2	650	6,00
Co(II)	100	618	1,00
Ni(II)	100	601	1,10



T A B L A N° 21 (cont.)

Ión Extraño	Cantidad p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	Error %
Mn(II)	100	610	0,00
Zn(II)	100	615	0,50
Ca(II)	100	620	1,25
Sr(II)	100	635	4,00
Sr(II)	20	611	0,10
Ba(II)	20	665	7,00
Ba(II)	2	630	3,75
Mg(II)	100	580	5,00
Mg(II)	20	606	0,50
Li(I)	100	610	0,00
Na(I)	100	610	0,00
K(I)	100	610	0,00
F <sup>-</sup>	2	689	11,50
SCN <sup>-</sup>	100	610	0,00
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100	615	0,50



De la observación de la Tabla N° 21 se puede deducir que no interfieren:

- 1°.- 100 p.p.m. de Bi(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Li(I), Na(I), K(I),  $\text{SCN}^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
- 2°.- 20 p.p.m. de Bi(III), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Sr(II) y Mg(II).
- 3°.- Interfieren 2 ppm. de As(V), Au(III), Al(III), Fe(III), Cr(III), Zr(IV)  $\text{UO}_2(\text{II})$ , Ba(II) y  $\text{F}^-$ .

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Th(IV) -4,8DIAMINO-1,5-DIHIDROKIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

Se determinó por los métodos de Job o de las variaciones continuas (modificación de Vosburg y Cooper) (101) (102) y Yoe y Jones (o de la razón molar) (103).

REACTIVOS EMPLEADOS

REACTIVO

Se preparó disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico en agua desionizada de concentración  $10^{-3}$  M; las restantes disoluciones de reactivo se prepararon a partir de esta, por dilución.

Solución de Th(IV)

Se preparó por dilución de la disolución inicial. Utilizandose disolu-



ciones de concentración  $10^{-3}$  M,  $2,10 \cdot 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M.

Solución reguladora de pH 3,5

Acido clorhidrico-glicocola.

METODO DE JOB

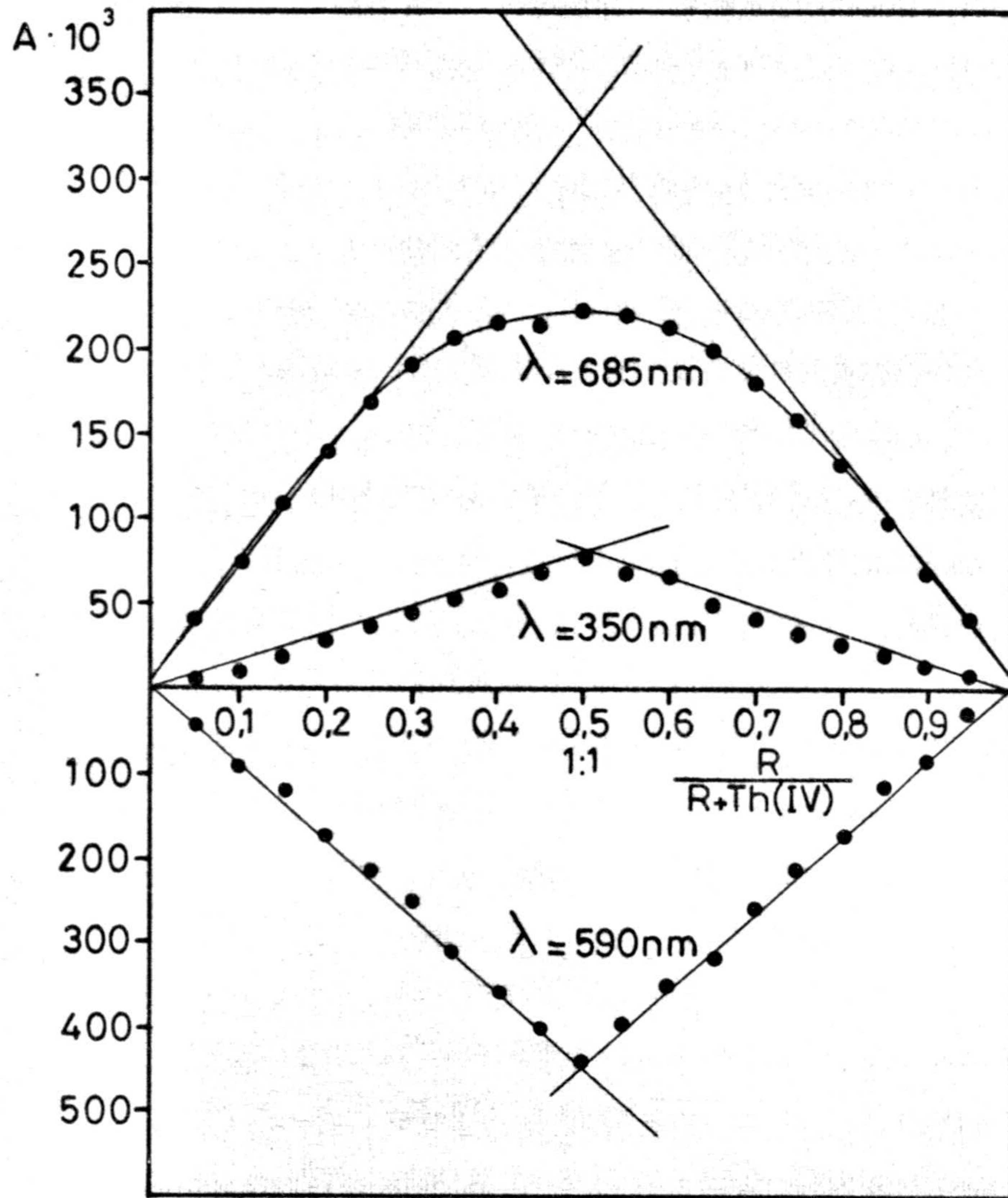
Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 685 nm. y 395 nm., siendo la concentración total y constante de reactivo y Th(IV) igual a  $8,4 \cdot 10^{-6}$  M.



T A B L A N° 22

ml Reactivo puestos $2,1 \cdot 10^{-4}$	ml Th(IV) puestos $2,1 \cdot 10^{-4} M$	$A \cdot 10^3$		
		= 685	= 590	= 350
0,5	9,5	42	- 45	5
1	9	75	- 91	12
1,5	8,5	108	-126	20
2	8	135	-174	29
2,5	7,5	165	-215	38
3	7	190	-255	45
3,5	6,5	204	-316	54
4	6	215	-360	61
4,5	5,5	216	-402	70
5	5	223	-445	79
5,5	4,5	217	-400	70
6	4	211	-354	60
6,5	3,5	197	-320	50
7	3	175	-265	43
7,5	2,5	158	-219	34
8	2	133	-178	27
8,5	1,5	97	-119	20
9	1	67	- 85	15
9,5	0,5	39	- 32	8





GRAFICA Nº 18  
Metodo de Job para el complejo Reactivo-Th(IV)



La experiencia se realizó utilizando matraces aforados de 25 ml. en los cuales se introdujeron los ml. de reactivo Th(IV) necesarios para que su concentración total fuese  $8,4 \cdot 10^{-6}$  M y 10 ml. de tampón de pH 3,5 midiéndose después las absorbancias de estas disoluciones a las longitudes de onda anteriormente citadas.

Las diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo se resumen en la Tabla N° 22 y en la Gráfica N° 18 se han representado en función del cociente  $m = \frac{x}{x+y}$ ; siendo  $x$  los ml. de reactivo e  $y$  los ml. de Th(IV).

Los datos obtenidos permiten afirmar que se forma un único complejo y que su estequiometría es 1:1.

#### METODO DE YOE Y JONES (O DE LA RAZON MOLAR)

Se han realizado dos experiencias, una con exceso de reactivo y otra con exceso de Th(IV):

##### 1°.- Concentración de reactivo constante:

Se preparó una serie de matraces aforados de 25 ml. conteniendo cantidades de Th(IV) de concentración  $10^{-3}$  M. comprendidas entre 0,2 y 1,8 ml; 1 ml de reactivo de concentración  $10^{-3}$  M y 10 ml de tampón de pH 3,5, enrasando con agua desionizada. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 685 nm y frente a un blanco de igual composición, excepto Th(IV).

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 23 y se representan en la Gráfica N° 19.

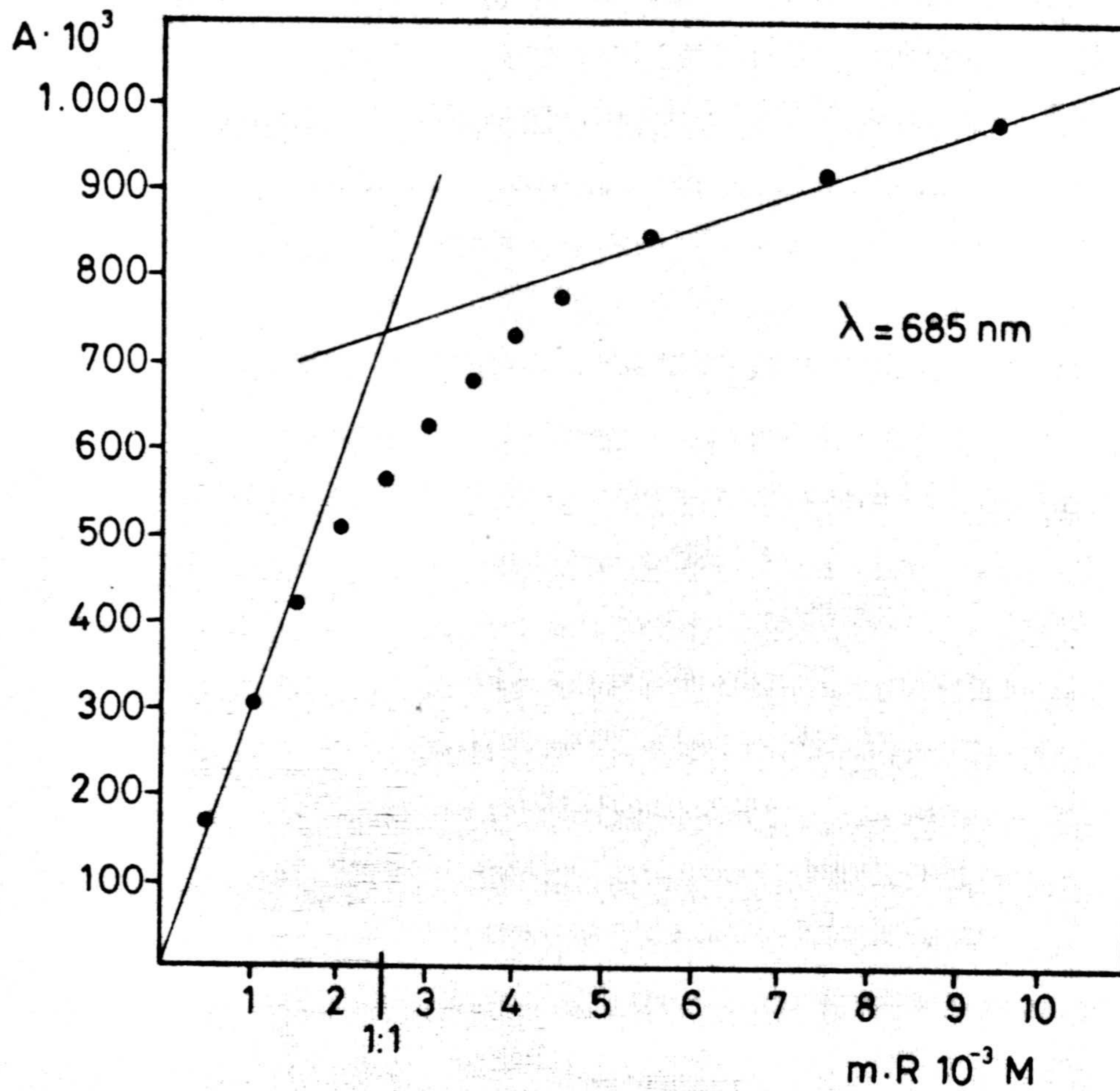


2º.- Esta segunda experiencia se realizó: introduciendo en matraces de 25 ml una cantidad de Th(IV), de concentración  $10^{-3}$  M; de 2,5 ml; y cantidades de reactivo comprendidos entre 0,5 y 11,5 ml de concentración  $10^{-3}$  M; 10 ml de tampón de pH 3,5 y enrasando con agua desionizada; y midiendo la absorbancia de las disoluciones a una longitud de onda de 685 nm; frente a un blanco con igual concentración de reactivo y tampón. Los datos obtenidos están resumidos en la Tabla Nº 24 y se representan en la Gráfica Nº 20

T A B L A Nº 23

ml. Reactivo $10^{-3}$ M	ml. Th(IV) $10^{-3}$ M	= 685 nm
1	0,2	31
1	0,4	64
1	0,6	98
1	0,8	130
11	1	156
1	1,2	182
1	1,4	196
1	1,6	213
1	1,8	227





GRAFICA Nº 19

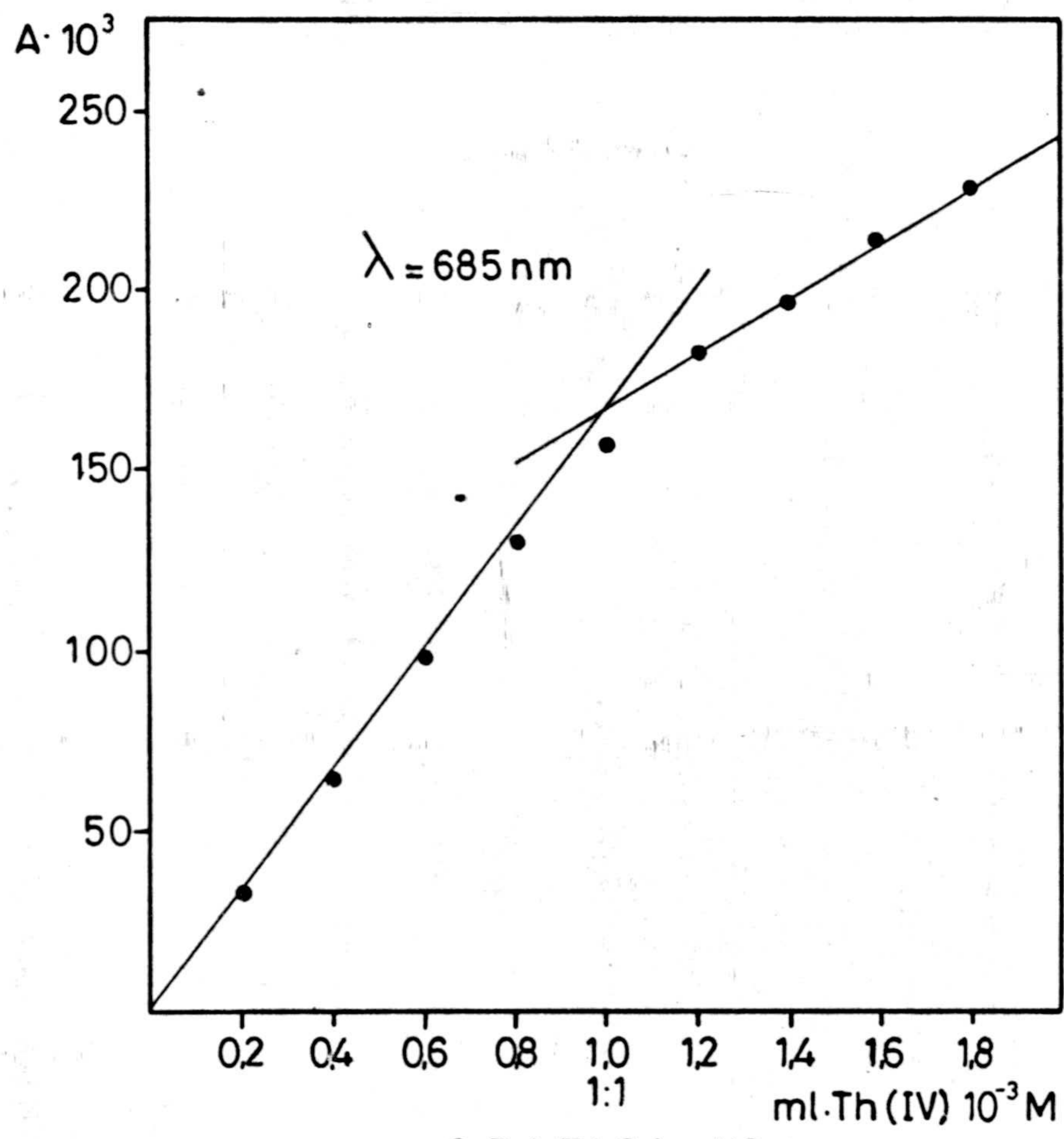
Metodo de Yoe y Jones. Concentracion de Th(IV) constante.



T A B L A    N<sup>o</sup> 24

ml Th(IV) $10^{-3}$ M	ml Reactivo $10^{-3}$ M	= 685 nm
2,5	0,5	165
2,5	1	300
2,5	1,5	418
2,5	2,	510
2,5	2,5	570
2,5	3	626
2,5	3,5	680
2,5	4	730
2,5	4,5	780
2,5	5,5	840
2,5	7,5	910
2,5	9,5	980





GRAFICA Nº 20  
 Metodo de Yoe y Jones. Concentracion de reactivo constante.



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLE-  
JO Th(IV)-4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

Se han utilizado los métodos de Holme y Langmyhr (104) y de Rose y Drago (105).

a) Método de Holme y Langmyhr.— cuyo fundamento es el siguiente:

Dado el equilibrio:



Aplicando la ley de acción de masas:

$$K_{inst} = \frac{(A)^m (B)^n}{(AmBn)} \quad (1)$$

En el equilibrio las concentraciones de los reactivos son:

$$(A) = a - m (AmBn) \quad (2)$$

$$(B) = b - n (AmBn) \quad (3)$$

siendo a y b las concentraciones iniciales de A y B

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$(Am Bn) = \frac{E}{d} \quad (4)$$

donde E es la extinción, el coeficiente de extinción molar y d el espesor de la cubeta (1 cm).

Combinando (1), (2) y (4), resulta:

$$\left(a - m \frac{E}{d}\right)^m (B)^n = \frac{E}{d} \quad (5)$$



Si se mantiene constante la concentración de A y se aumenta la de B, la concentración del complejo se aproxima a un límite superior:

$$\lim_b (Am Bn) = \frac{a}{m} \quad (6)$$

que correspondería a un límite superior de extinción igual a  $E_0$ .

La combinación de (4) y (6) da:

$$d = \frac{m E_0}{A} \quad (7)$$

que con la ecuación (3) da:

$$(Am Bn) = \frac{aE}{m E_0} \quad (8)$$

Combinando las expresiones (1), (2), (3) y (8) resulta:

$$\text{Kinest} = \frac{a - \frac{E}{E_0} a \quad a - \frac{n}{m} \frac{E}{E_0} a}{\frac{a E}{m E_0}} \quad (9)$$

Comparando (9) con (1), se deduce:

$$(B)^n = b - \frac{a}{m E_0} \quad (10)$$



Sustituyendo (10) en (9), despejando y escribiendo su inversa queda:

$$\frac{1}{(B)^n} = \frac{1}{b - \frac{n}{m} \frac{E}{E_0} a} = \frac{1}{\text{Kinest}} m a^{m-1} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) \frac{E_0}{E} \quad (11)$$

Elevando a  $\frac{1}{m}$  :

$$\frac{1}{(B)^{n/m}} = \frac{1}{b - \frac{n}{mE_0} E a} = \frac{1}{\text{Kinest}} m a^{m-1} \frac{1}{m} \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) \frac{E_0}{E} \frac{1}{m} \quad (12)$$

A partir de esta ecuación, los autores deducen una expresión que representada gráficamente permite el cálculo de  $E_0$ . En ordenadas representan  $\frac{1}{E}$  y en abcisas el cociente:

$$\frac{n}{m} \cdot \frac{1}{b - \frac{n}{m} a} \cdot 10^{-4}$$

La expresión (9) nos da la constante de inestabilidad. La constante de estabilidad, que es lo que interesa calcular, será pues:



$$K_{est} = \frac{E \cdot a}{E_o \cdot m} \cdot \frac{b \cdot n \cdot E}{m \cdot E_o} \cdot \frac{n}{a - \frac{E}{a} \cdot m} \cdot \frac{a}{E_o} \quad (13)$$

### PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon 5 matraces aforados de 25 ml. conteniendo cada uno 2 ml. de reactivo de concentración  $10^{-3}$  M y cantidades de Th(IV), comprendidas entre 5 y 9 ml, de concentración  $10^{-3}$  M; 10 ml. de tampón de pH 3,5 y se enrasaron con agua desionizada. Las absorbancias de estas disoluciones se midieron a la longitud de onda de 685 nm frente a un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón. Las lecturas fueron ( $A \cdot 10^3$ ); 510, 545, 558, 580 y 585.

### CALCULO DE $E_o$

El cálculo de  $E_o$  se realiza gráficamente a partir de los datos obtenidos en la anterior experiencia.

En la Tabla N° 25 se expresan los datos para dicha representación la cual se realiza en la Gráfica N° 21



T A B L A N° 25

Solución	Concentrac. de reactivo a	Concentrac. de Th(IV) b	E	1/E	$\frac{n}{m} \frac{1}{b - \frac{n}{m} a} \cdot 10^{-4}$
1	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,510	1,960	0,833
2	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	0,545	1,834	0,625
3	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,558	1,792	0,500
4	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	0,573	1,745	0,416
5	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	0,585	1,709	0,357

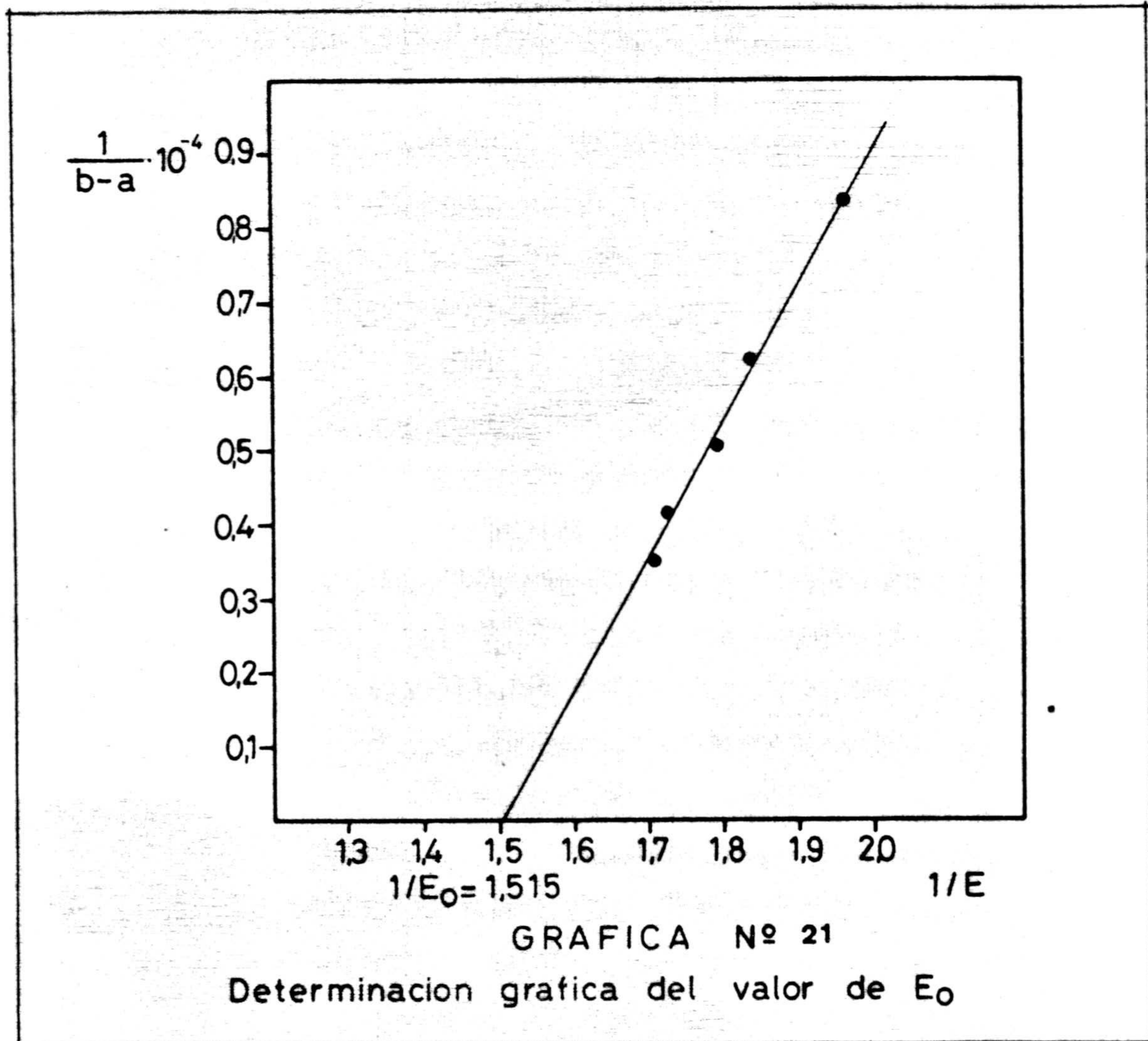
El valor de  $1/E_0$  obtenido por extrapolación es de 1,515 al que corresponde un valor de  $E_0 = 0,652$ .

Con estos datos y aplicando la ecuación (13) se determina la constante de estabilidad para cada pareja de valores a y b; como se indica en la Tabla N° 26

T A B L A N° 26

Solución	a	b	k	log.K
1	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^4$	4,41
2	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^4$	4,43
3	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^4$	4,44
4	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^4$	4,49
5	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^4$	4,48







El valor medio de  $K_{est}$  es de  $2,84 \cdot 10^4$  al que corresponde un valor medio de  $\log k = 4,45$

b) Método de Rose y Drago.-

La constante de estabilidad del complejo se puede calcular mediante la expresión:

$$K^{-1} = \frac{A}{c - \text{cat.}} - a - b + \frac{ab (c - \text{cat.})}{A}$$

en la que:

K: constante de estabilidad

A: absorbancia de la disolución del complejo, medida frente a una disolución con igual concentración de catión.

c: coeficiente de extinción molar del complejo

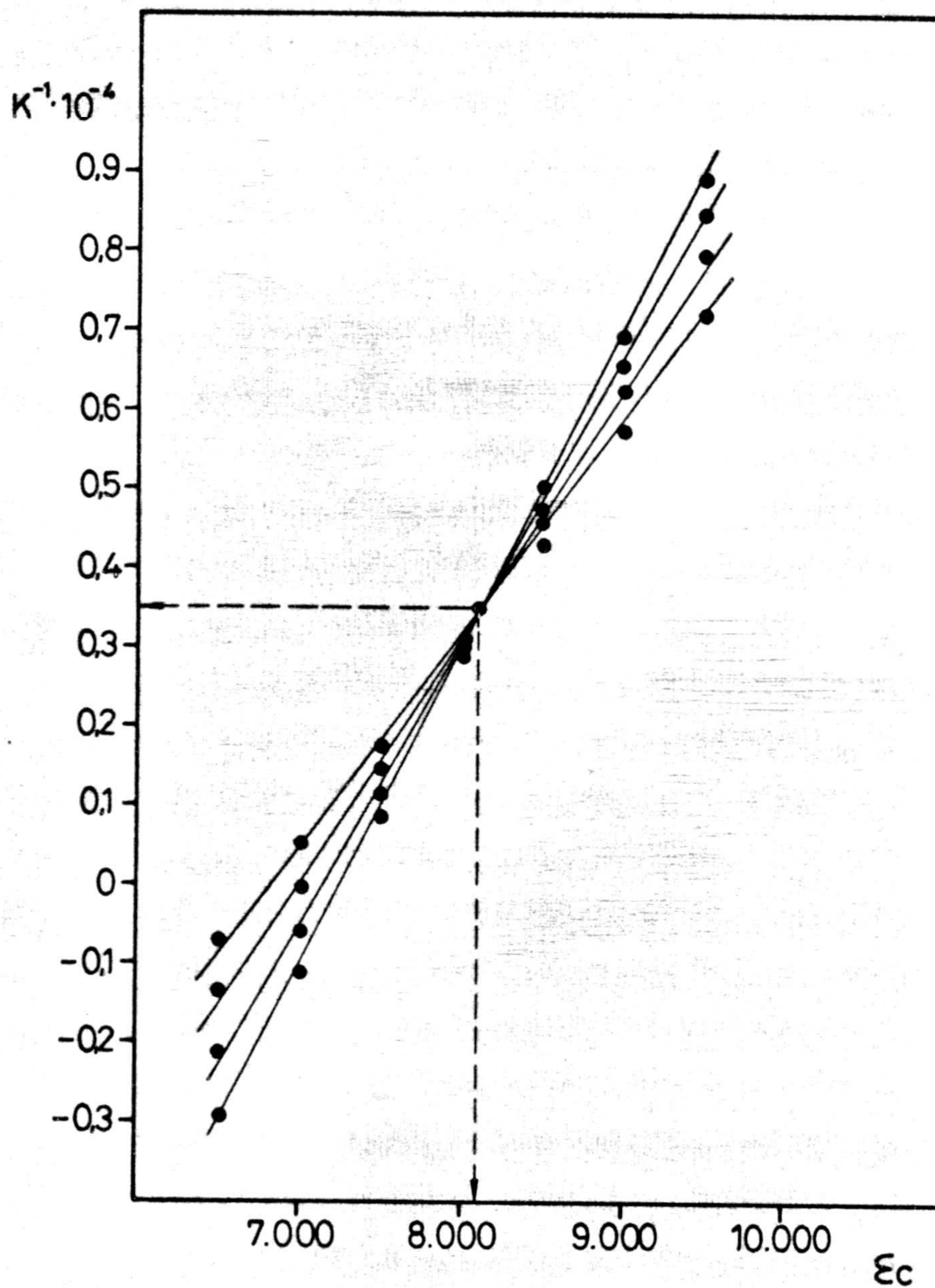
cat.: coeficiente de extinción molar del catión.

a: concentración de ión metálico

b: concentración de reactivo.

A partir de la anterior expresión, conocidos A, cat., a y b para una longitud de onda determinada, se asignan valores a c y se obtienen los correspondientes de  $K^{-1}$ . Representado estos datos gráficamente se obtiene una recta para cada relación catión-reactivo y para cada grupo de valores de c. El punto de corte de estas rectas determina el valor real de c, a partir del cual se obtiene el de K.





GRAFICA Nº 22

Determinación grafica de la constante de estabilidad del complejo reactivo -Th



Aplicando este método con los experimentales de las soluciones número 2, 3, 4 y 5 de la Tabla N° 27 y siendo  $\text{cat} = 0$  a la longitud de onda de trabajo, se obtienen los siguientes valores de  $K^{-1}$ , para distintos valores de  $c$ .

T A B L A N° 27

$A \cdot 10^3$	545	558	573	585
$c$	$K^{-1} \cdot 10^{-4}$	$K^{-1} \cdot 10^{-4}$	$K^{-1} \cdot 10^{-4}$	$K^{-1} \cdot 10^{-4}$
6500	-0,073	-0,133	-0,215	-0,300
7000	0,044	0,007	-0,055	-0,119
7500	0,168	0,154	0,114	0,072
8000	0,299	0,308	0,290	0,269
8500	0,435	0,468	0,471	0,472
9000	0,575	0,633	0,656	0,680
9500	0,719	0,800	0,847	0,891

Representando  $K^{-1}$  frente a  $c$  (Gráfica N° 22) se obtiene un punto de corte para las cuatro rectas a un valor de  $c = 8,200$  al que corresponde  $K^{-1} = 0,35 \cdot 10^{-4}$ . Por tanto utilizando este método gráfico la constante de estabilidad resulta ser  $2,85 \cdot 10^4$ , cuyo  $\log k$  correspondiente es 4,45.



CAPITULO 5º

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cu(II)



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cu(II) MEDIANTE EL REACTIVO 4,8-DIAMINO-1,5DIHIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

El reactivo 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, da origen a una reacción coloreada cuando se añade sobre Cu(II), en medio neutro, el pD de la reacción 5,3. Con objeto de estudiar el complejo formado, establecer su estequiometria, constante de estabilidad y determinar Cu(II) espectrofotométricamente, se ha realizado el estudio cuantitativo que a continuación se expone.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Cu(II).-

Se preparó a partir de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Merck R.A. y se contrastó iodométricamente (106), resultando una disolución cuya concentración en Cu(II) fue de 3,3532 gr/l. A partir de esta se preparó otra de concentración  $10^{-3}$  M.

Disolución de reactivo.-

Por pesada de 0,9686 gr. de 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, y disolución en un litro de agua desionizada, se preparó una disolución de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M.



Disolución reguladora.-

Borax-ClH de pH 7,13.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO  
-1,5-DIHIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO-Cu(II)

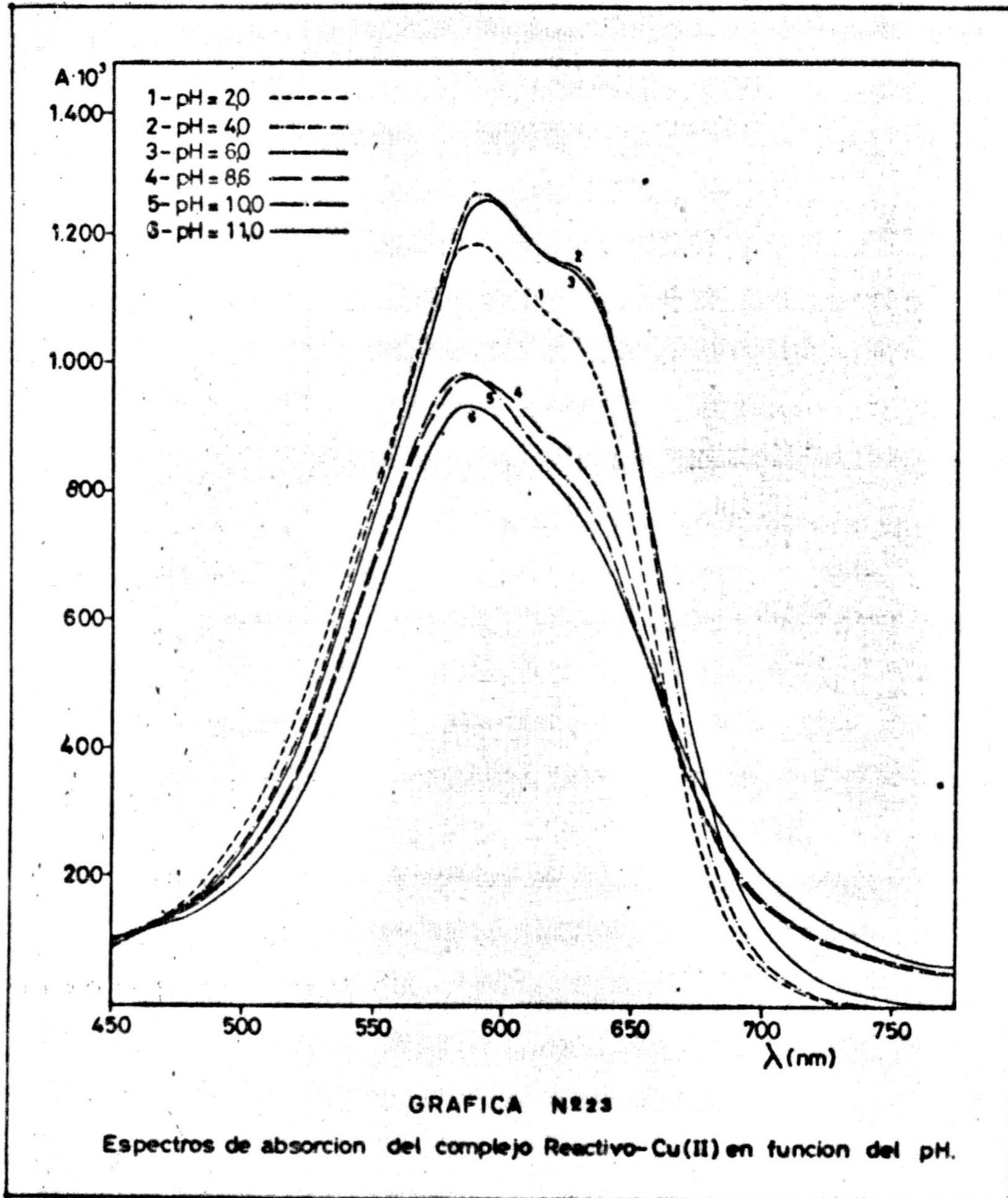
Se establecieron los espectros del complejo operando sobre disoluciones en las que la relación reactivo: Cu(II) era 2:1, siendo las concentraciones de cada uno las siguientes: 1 ml de disolución de Cu(II)  $10^{-3}$  M, 1 ml. de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M, 10 ml de tampón del correspondiente pH y agua desionizada hasta un volumen de 25 ml.

Los espectros de estas disoluciones se realizaron en el intervalo de longitudes de onda de 800 nm a 400 nm.

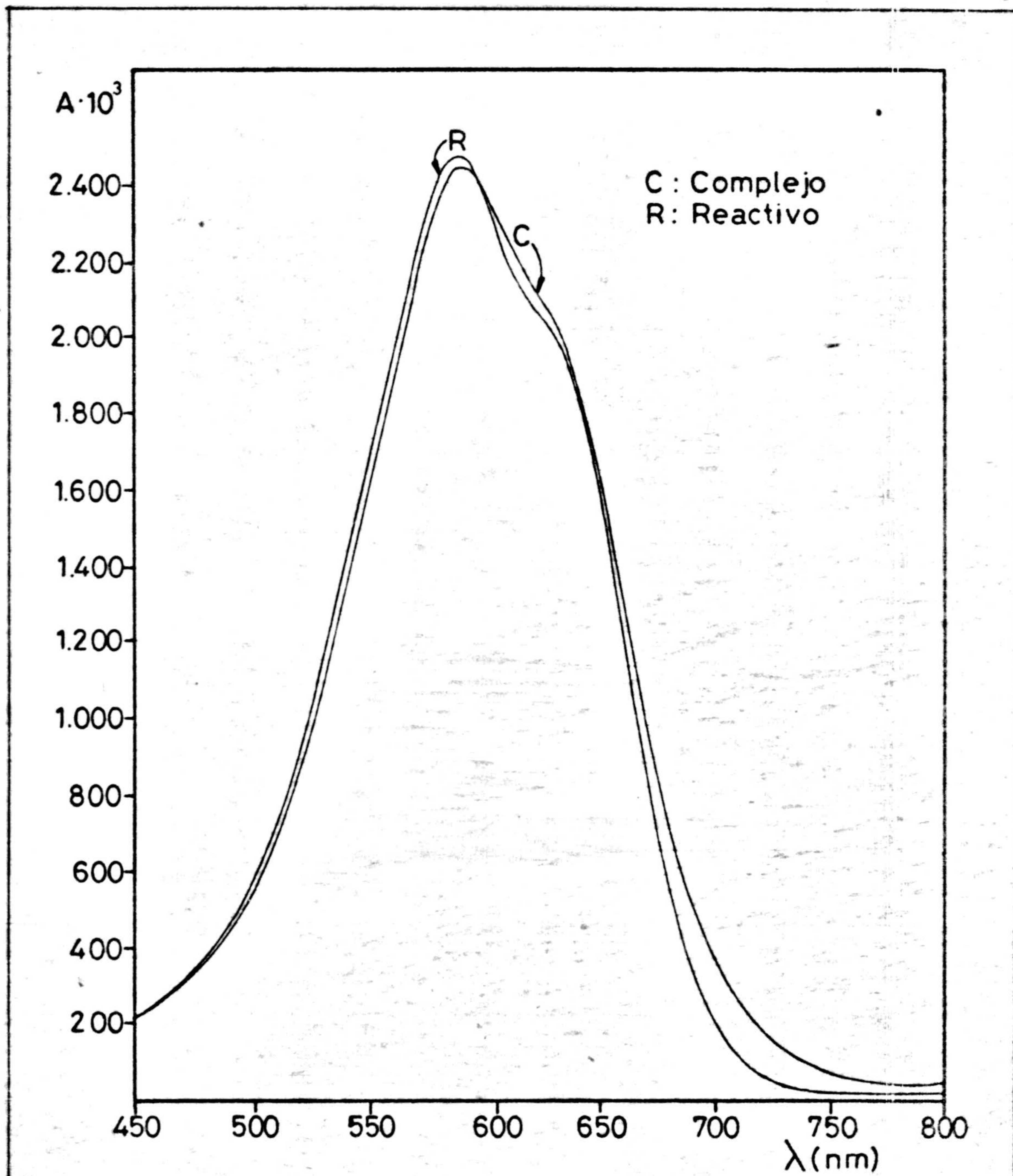
En la Gráfica N° 23 se han representado las curvas obtenidas a los distintos pH. De ella se deduce, al compararla con la correspondiente a los espectros de absorción del reactivo en función del pH (Gráfica N° 22) que, en la zona de longitudes de onda comprendida entre 675 nm y 750 nm, la absorbancia del reactivo es menor que la del complejo, para pH inferiores a 11.

Para determinar el pH y la longitud de onda a los que las diferencias de absorbancia son máximas, se efectuaron espectros de absorción del reactivo y complejo de idéntica concentración y a los pH de 5,77; 7,13; y 8,22 (Gráfica N° 24, 25 y 26).



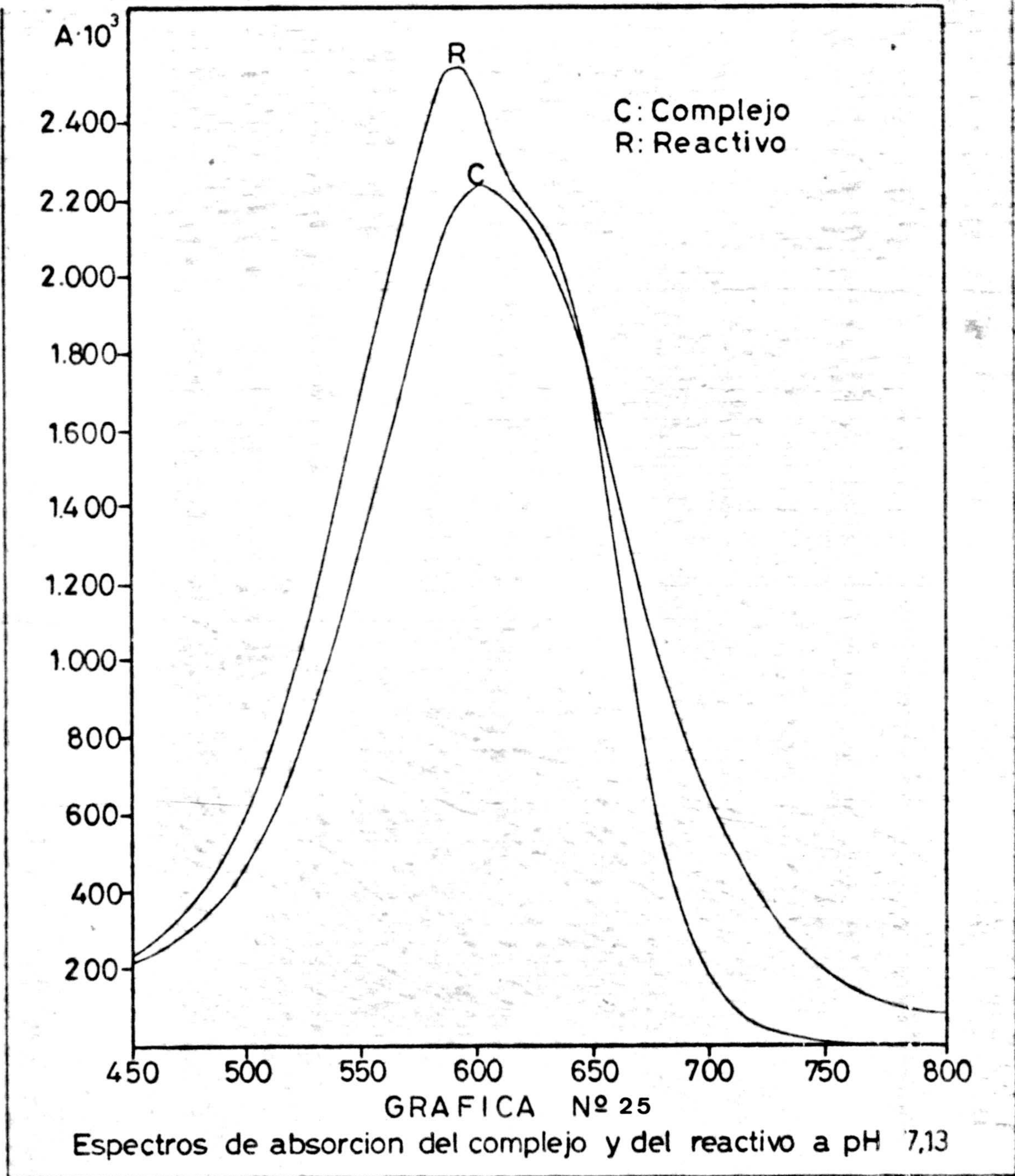




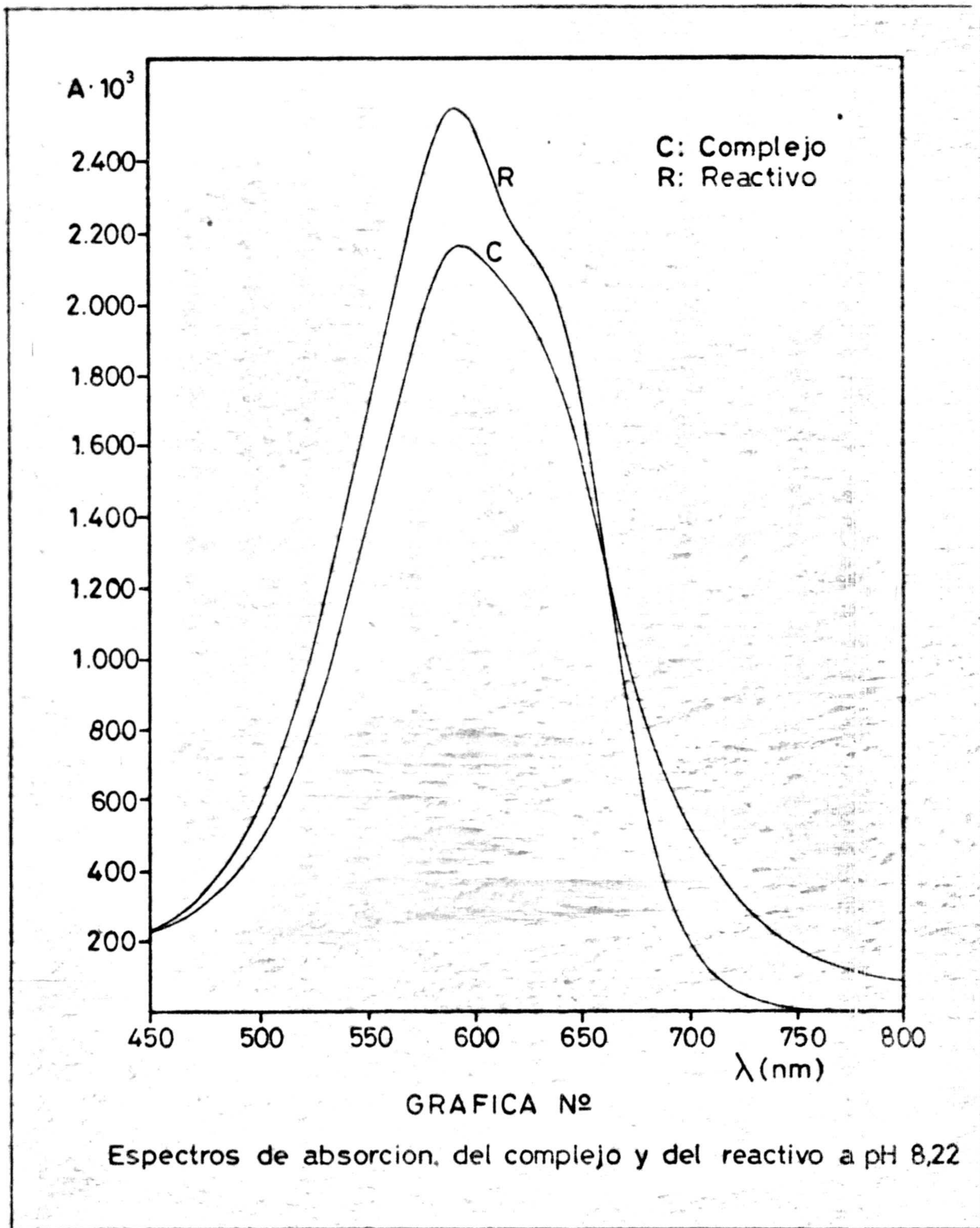


GRAFICA Nº 24  
Espectros de absorcion del complejo y del reactivo a pH 5,77











Para obtener estos espectros, se prepararon seis matraces aforados de 25 ml conteniendo tres de ellos 2 ml de disolución de Cu(II)  $10^{-3}$  M, los ml necesarios de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M para que la relación molar reactivo: Cu(II) fuese 2:1, y 10 ml de pH 5,77; 7,13 y 8,22 respectivamente, enrasándose finalmente con agua desionizada. El contenido de los restantes matraces fué idéntico al de los primeros exepтуando el Cu(II) que no se adicionó.

De la observación de estas gráficas se puede deducir que la máxima diferencia de absorción del complejo con respecto al reactivo se produce a pH 7,13 y a una longitud de onda de 690 nm, siendo estos los datos que utilizaremos en posteriores experiencias.

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO, CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

La experiencia se realizó operando con 15 matraces aforados de 25 ml, conteniendo de 2 a 10 p.p.m. de Cu(II) y 3ml de reactivo  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M la primera serie, e iguales concentraciones en Cu(II) y 4 y 5 ml de reactivo para las otras dos restantes series.

En cada matraz se adicionaron además 5 ml de tampón de pH 7,13 y agua desionizada hasta el volumen final de 25 ml.

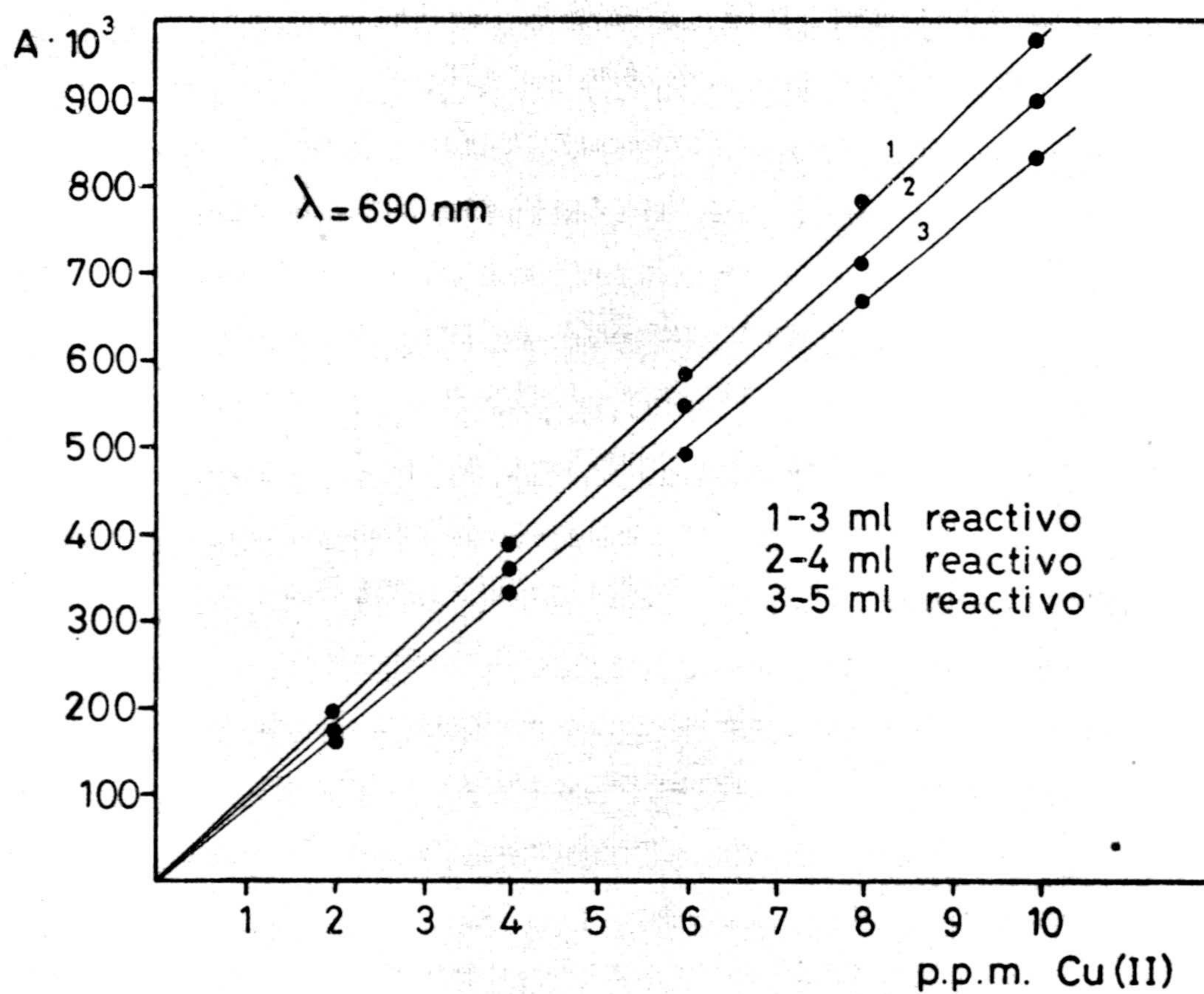
Como blanco se tomaron tres disoluciones, que en un volumen total de 25 ml contenían 3; 4 y 5 ml respectivamente, de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M, 5 ml de tampón de pH 7,13 y agua desionizada hasta el enrase.



T A B L A N º 28

ml. Reactivo $2,04 \cdot 10^{-3}$ M	Tiempo horas	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 690$ nm.				
		2 p.p.m.	4 p.p.m.	6 p.p.m.	8 p.p.m.	10 p.p.m.
3	0	194	292	592	793	972
	1/4	190	387	586	785	965
	1/2	188	383	583	781	961
	1	188	383	582	782	962
	2 1/2	189	382	583	782	961
4	0	170	367	550	738	916
	1/4	167	360	554	710	893
	1/2	162	354	539	705	887
	1	162	353	539	705	884
	2 1/2	163	354	539	706	886
5	0	162	336	500	670	840
	1/4	159	329	495	664	833
	1/2	157	327	490	660	824
	1	158	327	490	661	825
	2 1/2	158	327	490	661	826





GRAFICA Nº 27

Ley de Lambert-Beer del complejo a distintas concentraciones de reactivo.



Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 690 nm y a distintos intervalos de tiempo.

En la Tabla Nº 28 se resumen los resultados obtenidos, y en la Gráfica Nº 27 se ha representado la ley de Lambert-Beer para distintas concentraciones de reactivo.

Observando dicha Tabla y Gráfica se puede deducir:

- 1º.- Que el complejo se estabiliza una vez transcurridos 15 minutos de su preparación permaneciendo estable durante dos horas al menos.
- 2º.- Representados gráficamente los valores que se exponen en la tabla se observa un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer desde 2 hasta 10 p.p.m. de Cu(II).
- 3º.- Que un aumento de la concentración de reactivo lleva consigo una disminución de la absorbancia en cada uno de los puntos.

Para posteriores experiencias, las medidas se realizaron una vez transcurridos 15 minutos de preparadas las disoluciones, las cuales se prepararán utilizando 3 ml. de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M.

#### INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Para estudiar tal influencia se procedió de la forma siguiente:



En seis matraces aforados de 25 ml. se introdujeron 6 p.p.m. de Cu(II) 3 ml. de reactivo de concentración  $2,04 \cdot 10^{-3}$  M y 5 ml. de tampón de pH 7,13 en cada matraz se fue alterando el orden de adición de estos reactivos, tal como se expresa en la Tabla N° 29 en la cual se indican los valores de las absorbancias medidas a la longitud de onda de 690 nm. y frente a un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón.

T A B L A N° 29

Orden de adición	A. $10^3$
Cu(II) . . . . . Reactivo . . . . . Tampón	583
Cu(II) . . . . . Tampón . . . . . Reactivo	582
Reactivo . . . . . Cu(II) . . . . . Tampón	580
Reactivo . . . . . Tampón . . . . . Cu(II)	583
Tampón . . . . . Cu(II) . . . . . Reactivo	582
Tampón . . . . . Reactivo . . . . . Cu(II)	579

De esta tabla se puede deducir que el orden en que se adicionen los reactivos no influye sobre la formación del complejo. El orden que utilizaremos será Cu(II), reactivo, tampón.



### METODO OPERATORIO

En un matraz de 25 ml. se introducen el volumen de disolución de Cu(II) necesario para que su concentración este comprendida entre 0 y 10 p.p.m., se añaden 3 ml. de disolución del reactivo 0,967 gr/l y 5 ml. de tampón de pH 7,13, enrasandose con agua desionizada. La absorbancia de esta disolución se mide a la longitud de onda de 690 nm. y una vez transcurridos 15 minutos de su preparación, frente a una disolución de referencia que contenga idénticas concentraciones en reactivo y tampón que las empleadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de Cu(II) de concentración conocida y comprendida entre 0 y 10 p.p.m. tratados de formar idéntica a la muestra problema.

En la Gráfica Nº 28 se ha representado los valores de la absorbancia correspondiente a 2, 4, 6, 8 y 10 p.p.m. de Cu(II) que son ( $A \cdot 10^3$ ); 188; 383; 582; 791 y 962. El índice de absorbancia molar del complejo formado en estas condiciones resulta ser: 6.156 a 690 nm.



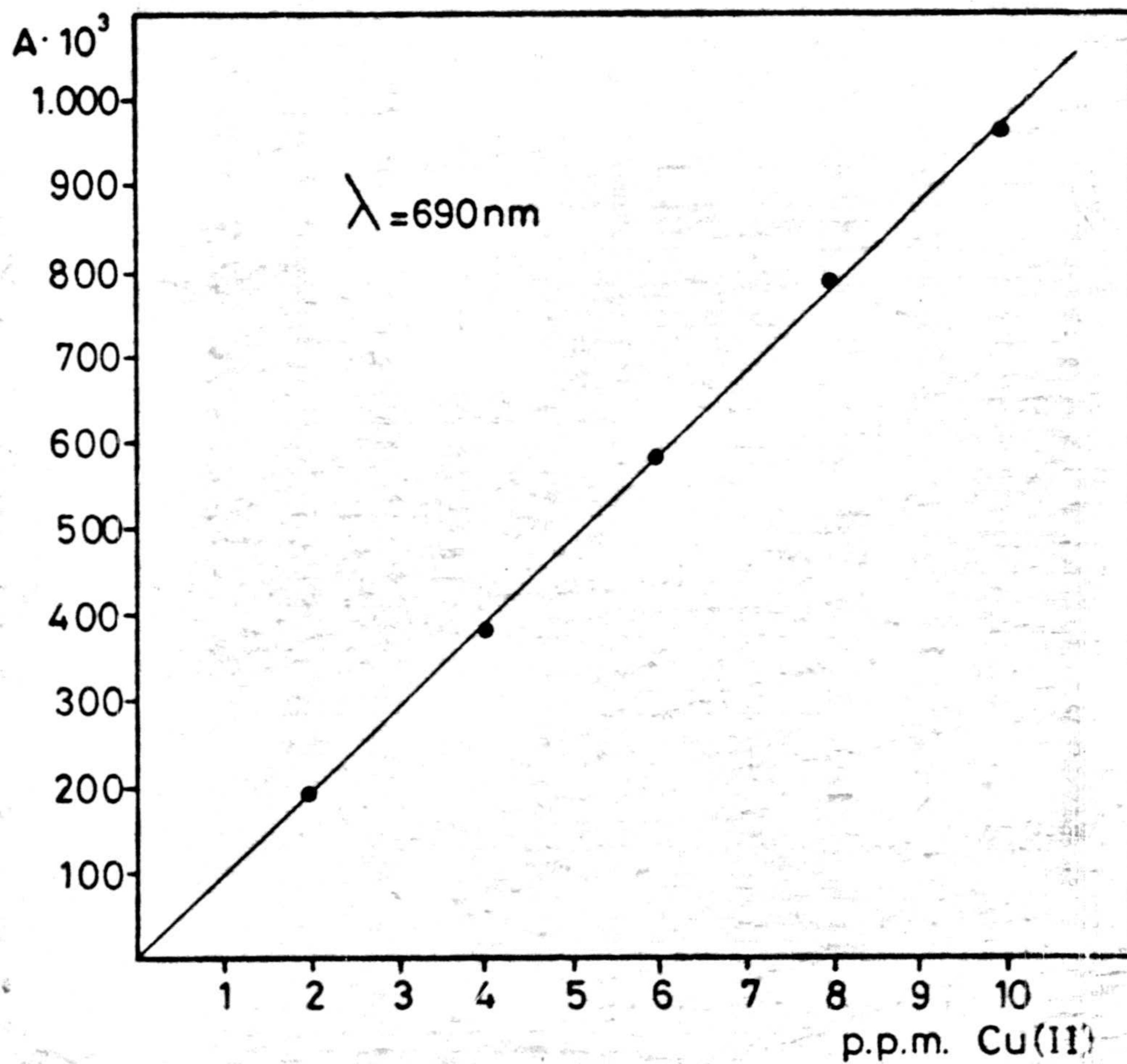
### ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

Para determinar el error del método, se operó sobre 10 matraces aforados de 25 ml. de forma idéntica a la anteriormente descrita, los resultados que se obtuvieron son los que se resumen en la Tabla N° 30.

Para determinar la reproducibilidad del método se prepararon 10 matraces aforados conteniendo todos 6 p.p.m. de Cu(II), operándose en idénticas condiciones a las anteriormente indicadas. Los valores de absorbancia leídos fueron ( $A \cdot 10^{-3}$ ): 583, 584, 583, 582, 580, 581, 582, 584, 580 y 582 a los cuales corresponden un contenido en Cu(II) de: 6,00; 6,02; 6,00; 5,98; 5,94; 5,96; 5,98; 6,02; 5,94; y 5,98 p.p.m. de Cu(II) con un valor medio de 5,98.

Aplicando el cálculo obtenido estadístico de errores, a estos valores se deduce un valor para la desviación típica de  $\sqrt{s} = \pm 2,94 \cdot 10^{-2}$  y para la desviación media  $\sqrt{s_m} = 0,42 \cdot 10^{-2}$  no existiendo ningún dato rechazable. El error relativo sobre el valor medio deducido resulta ser del 0,35%.





GRAFICA Nº  
Ley de Lambert-Beer del complejo Reactivo - Cu(II)



T A B L A N° 30

p.p.m. Cu(II) puestos	A.10 <sup>3</sup>	p.p.m. Cu(II) hallado	Diferencia	% Error
1,5	142	1,45	0,05	3,33
2,5	240	2,45	0,05	2,00
3	288	2,97	0,03	1,00
4,5	434	4,47	0,03	0,66
5	486	4,97	0,03	0,60
6,5	628	6,47	0,03	0,46
7	675	6,95	0,05	0,71
8,5	825	8,44	0,06	0,70
9	869	8,90	0,10	1,11
10,5	974	10,1	0,40	3,81

INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cu(II) CON 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIDROXIANTRAQUIMONA-2,6-DISULFONATO SODICO

Con el fin de establecer la influencia que ejerce la presencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de Cu(II) mediante el citado reactivo, se prepararon una serie de matraces aforados de 25 ml. en los cuales se introdujeron junto con Cu (II), (6 p.p.m.) el ión cuyo efecto se pretende estudiar, procediendo a la determinación de Cu (II) según el método propuesto por nosotros. Una disolución de complejo con concentración



6 p.p.m. de  $\text{Cu}^{2+}$ , en ausencia de otro catión presenta una absorbancia de 583 ( $\text{A} \cdot 10^3$ ) en las mismas condiciones operatorias.

Los resultados obtenidos al estudiar la interferencia de 32 iones se ordenan en la Tabla N° 31.

Para deducir la cantidad permisible o tolerable de un ión extraño se ha seguido el criterio que considera la tolerancia como la máxima cantidad presente que produce una diferencia de absorbancia no mayor de  $10(\text{A} \cdot 10^3)$ .

En la Tabla N° 32 se indican los resultados obtenidos, se deduce que deben estar ausentes  $\text{Bi(III)}$ ;  $\text{Pt(IV)}$ ;  $\text{Sb(III)}$ ;  $\text{Cr(III)}$ ;  $\text{Al(III)}$ ; y  $\text{Be(II)}$  y que constituyen fuerte interferencia  $\text{Fe(III)}$ ;  $\text{Pd(II)}$ ;  $\text{Th(IV)}$   $\text{Au(III)}$  -  $\text{UO}_2(\text{II})$ ;  $\text{EDTA}$ ;  $\text{Ga(III)}$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^=$ .

T A B L A N° 31

Ión extraño	p.p.m.	$\text{A} \cdot 10^3$	% Error
$\text{Tl(I)}$	100	593	0,83
$\text{Ag(I)}$	20	605	3,50
$\text{Ag(I)}$	2	585	0,33
$\text{Pb(II)}$	20	565	3,50
$\text{Pb(II)}$	2	583	0,00
$\text{Hg(I)}$	20	595	1,16



T A B L A N° 31 (Cont.)

Ión extraño	p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	% Error
Hg(II)	20	540	7,66
Hg(II)	2	583	0,00
Cd(II)	100	540	7,66
Cd(II)	20	583	0,00
Bi(III)	2	20	96,66
Au(III)	20	190	67,50
Au(III)	2	610	4,16
Pt(IV)	2	0	100,00
Pd(II)	20	350	40,33
Pd(II)	2	540	7,66
A <sub>s</sub> (V)	20	596	1,16
Sb(III)	2	3	99,97
Fe(III)	2	706	21,66
Cr(III)	2	286	50,83
UO <sub>2</sub> (II)	20	804	37,50
UO <sub>2</sub> (II)	2	600	2,50
Zr(IV)	100	891	52,50
Zr(IV)	2	584	0,16
Th(IV)	20	901	54,33
Th(IV)	2	615	5,00



T A B L A N° 31

(Continuación)

Ión extraño	p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	% Error
Ga(III)	20	455	22,50
Ga(III)	2	577	0,66
Al(III)	2	986	69,16
Be(II)	2	1019	75,00
Co(II)	20	615	5,00
Co(II)	2	585	0,33
Ni(II)	20	653	11,83
Ni(II)	2	587	0,50
Zn(II)	20	553	5,33
Zn(II)	2	583	0,00
Mn(II)	100	568	3,16
Mn(II)	20	583	0,00
Ca(II)	20	557	4,66
Ca(II)	2	583	0,00
Sr(II)	20	542	7,66
Sr(II)	2	583	0,00
Ba(II)	20	563	3,55
Ba(II)	2	583	0,00
Mg(II)	100	573	0,83
SCN <sup>-</sup>	20	550	5,86
SCN <sup>-</sup>	2	586	0,48



T A B L A N<sup>o</sup> 31 (Continuación)

Ión extraño	P.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	% Error
F <sup>-</sup>	100	583	0,00
F <sup>-</sup>	20	583	0,00
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	20	468	20,50
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	2	576	0,66
EDTA	2	570	1,16



T A B L A N° 32

Catión	Tolerancia p.p.m.	Catión	Tolerancia p.p.m.	Catión	Tolerancia p.p.m.
Bi(III)	0,0	EDTA	1,5	Ag(I)	9
Pt(IV)	0,0	Ga(III)	1,7	Ba(II)	10
Sb(III)	0,0	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>m</sup>	1,8	Pb(II)	11
Cr(III)	0,0	Ni(II)	3	Ag(V)	15
Be(II)	0,0	Hg(II)	4,5	Cd(II)	20
Fe(III)	0,1	Sr(II)	5	Mn(II)	67
Pd(II)	0,5	SCN <sup>-</sup>	6	Tl(I)	100
Th(IV)	0,6	Co(II)	6,5	Mg(II)	100
Au(III)	0,7	Zn(II)	6,5	F <sup>-</sup>	100
UO <sub>2</sub> (II)	1,0	Ca(II)	8		



ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-DROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO-Cu(II)

Con objeto de determinar la estequiometria del complejo se aplicaron los métodos de Job (101 y 102), Yoe y Jones (103) y Harvey-Manning (107), describiéndose a continuación las experiencias realizadas. En todas ellas la conclusión final es la de una estequiometria 1:1 para el complejo en estudio.

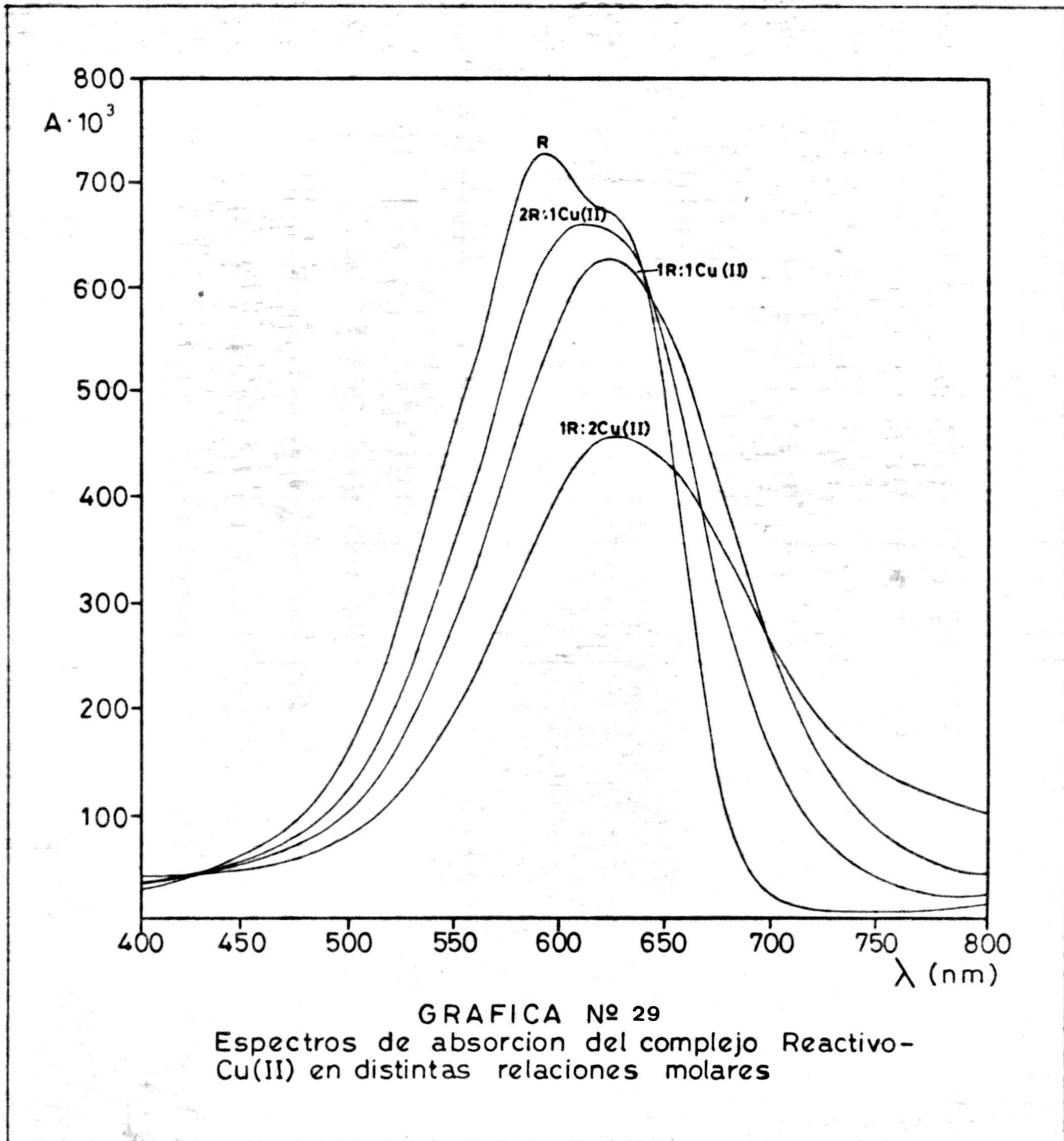
ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO EN DISTINTAS RELACIONES MOLARES, RESPECTO AL REACTIVO

Para establecer los mismos, se introdujeron en matraces aforados de 25 ml, 5 ml de reactivo de concentración  $2,154 \cdot 10^{-4}$  M, cantidades variables de Cu(II) para que las relaciones molares reactivo: Cu(II) fueran 1:2, 1:1 y 2:1, y 5 ml de tampón de pH 7,13, enrasándose con agua desionizada.

Los espectros de absorción se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 400 nm y 800 nm, midiéndose frente a agua desionizada.

El espectro de absorción del reactivo se realizó con idéntica concentración a la anteriormente citada. En la Gráfica Nº 29 se representan estos espectros, de los cuales se deduce como más probable la estequiometria, 1R: 1Cu(II), ya que en la banda de 650-700 nm es esta relación la que mantiene mayor diferencia de absorbancia respecto al reactivo.





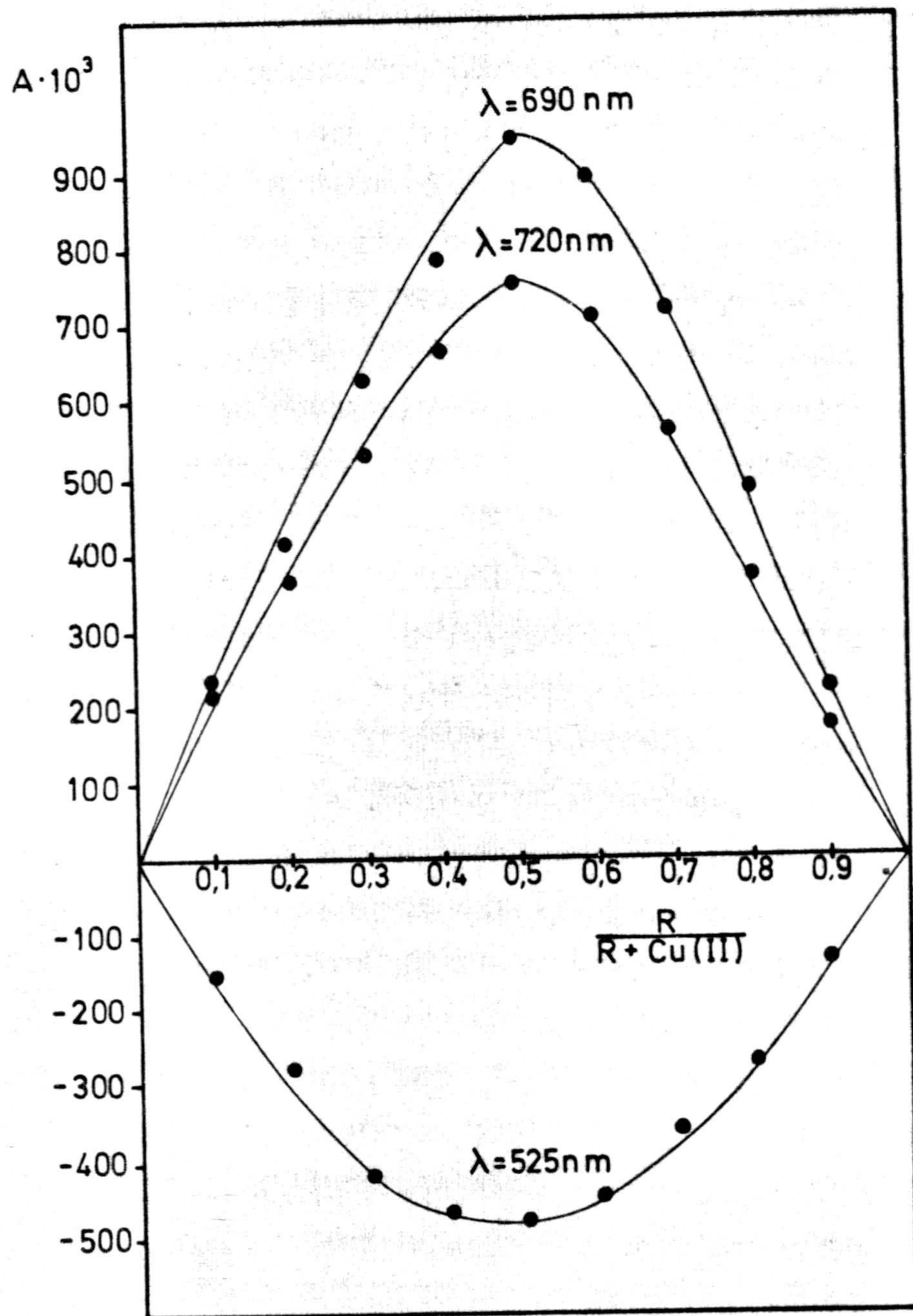


METODO DE JOB

Se utilizaron disoluciones cuya concentración total, suma de la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico y de Cu(II), era constante e igual  $4 \cdot 10^{-4}$  M. Las condiciones operatorias fueron idénticas a las descritas en el método operatorio, realizándose las medidas espectrofotométricas a las longitudes de onda de 525 nm; 690 nm. y 720 nm, frente a una disolución de referencia conteniendo idénticas concentraciones en reactivo y tampón.

Los resultados obtenidos se ordenaron en la Tabla N° 33 y en la Gráfica N° 30 se representan las absorbancias en función del cociente  $m = x/x + y$  siendo  $x =$  ml de reactivo e  $y =$  ml. de Cu(II) de igual concentración; en ella puede apreciarse que la estequiometría del complejo que estudiamos es 1:1





GRAFICA Nº 30  
Metodo de Job para el complejo Reactivo-Cu(II)



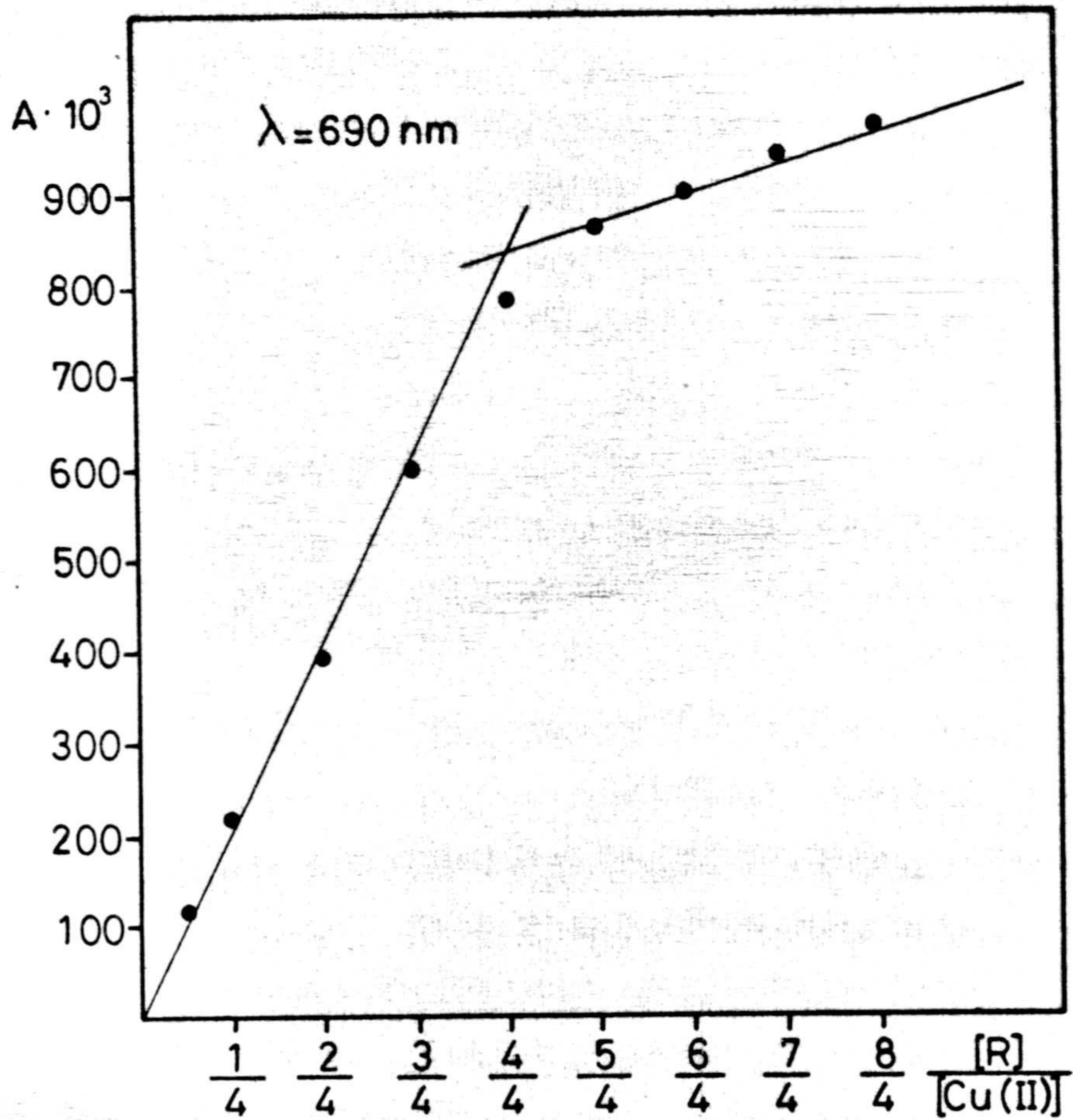
T A B L A N° 33

ml. reactivo $10^{-3}$ M	ml. Cu(II) $10^{-3}$ M.	A. $10^3$		
		$\lambda = 720$ nm.	$\lambda = 525$ nm.	$\lambda = 690$ nm
1	9	216	-152	228
2	8	366	-272	412
3	7	525	-420	625
4	6	665	-470	784
5	5	757	-476	946
6	4	710	-448	894
7	3	563	-358	720
8	2	375	-270	485
9	1	176	-136	226

METODO DE JOE Y JONES

Se realizó una experiencia manteniendo constante la concentración de Cu(II) y haciendo variar la de reactivo. Para este fin se introdujeron en matraces de 25 ml. una cantidad constante (4c.c.) de disolución de Cu(II)  $10^{-3}$  M; volúmenes variables (de 0,5 c.c. a 10 c.c.) de disolución de reactivo  $10^{-3}$  M y 5 ml. de tampón de pH 7,13 enrasándose con agua desionizada.





GRAFICA Nº 31

Metodo de Yoe y Jones para el complejo  
Reactivo-Cu(II). Constante el Cu(II)



Las medidas espectrofotometricas se realizaron a la longitud de onda de 690 nm., empleando como blanco la misma concentración de reactivo y tampón que se indica antes.

Los resultados obtenidos se ordenaron en la Tabla N° 34 y en la Gráfica N° 31 se han representado.

T A B L A N° 34

T A B L A N° 34

ml. reactivo $10^{-3}$ M	ml. Cu(II) $10^{-3}$ M	A. $10^3$
0,5	4	112
1	4	217
2	4	391
3	4	600
4	4	786
5	4	867
6	4	908
7	4	942
8	4	976



METODO DE HARVEY Y MANNING

Se realizó una primera experiencia, manteniendo constante la concentración de reactivo y variando la de Cu(II). Para ello se introdujeron en matraces de 25 ml., cantidades variables (de 0,5 c.c. a 2,5 c.c.) de disolución de Cu(II)  $10^{-3}$  M, 4 c.c. de reactivo de concentración  $10^{-3}$  M y 5 c.c. de tampón de pH 7,13, enrasándose finalmente con agua desionizada.

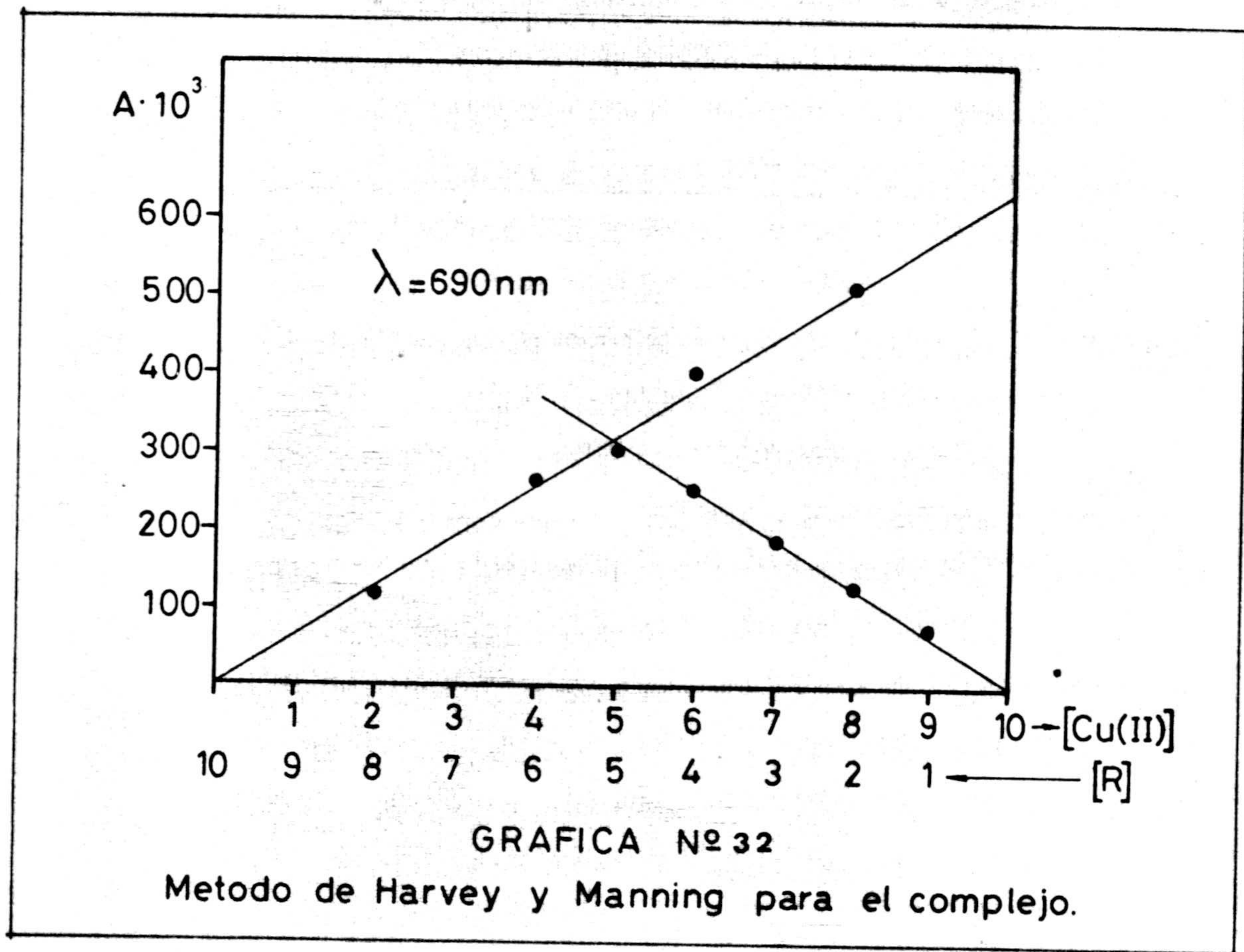
Las absorbancias de estas disoluciones se midieron a la longitud de onda de 690 nm. empleando como blanco una disolución conteniendo igual concentración de reactivo y tampón. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla N° 35 y se ha representado en la Gráfica N° 32.

La segunda experiencia se realizó manteniendo constante la concentración de Cu(II) y variando la de reactivo. Así, en matraces de 25 ml. se introdujeron 2 c.c. de Cu(II)  $10^{-3}$  M, cantidades comprendidas entre 0,5 c.c. y 2,5 c.c. de reactivo de concentración  $5,10^{-4}$  M, y 5 ml. de tampón diluyendo posteriormente con agua desionizada hasta el volumen final de 25 ml.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 690 nm y frente a un blanco con iguales concentraciones de reactivo y tampón que las indicadas antes.

Los resultados que se han obtenido se ordenan en la Tabla N° 35 y se representan en la Gráfica N° 32.







T A B L A N° 35

ml reactivo $10^{-3}$ M	ml Cu(II) $10^{-3}$ M	A. $10^3$	ml reactivo $5 \cdot 10^{-4}$ M	ml Cu(II) $10^{-3}$ M	A. $10^3$
4	0,5	118	0,5	2	73
4	1	260	1	2	128
4	1,5	404	1,5	2	181
4	2	516	2	2	250
4	2,5	632	2,5	2	304

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COM-  
PLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISÚLFONATO SODICO-Cu(II)

Método de Holme y Lahgmyr.-

El valor de la constante de estabilidad se deduce a partir de la ex-  
presión:

$$K_{est.} = \frac{\frac{E}{E_0} a}{\left[ b - \frac{E \cdot n}{E_0 \cdot m} a \right]^n \left[ a - \frac{E}{E_0} a \right]^m}$$

Como la estequiometria del complejo es 1:1; los valores de n y m seran n=  
=m=1.



Parte experimental.-

En matraces aforados de 25 ml. se introdujeron 4 ml. de disolución de Cu(II) de concentración  $10^{-3}$  M. y cantidades variables (entre 6 ml. y 10 ml.) de reactivo  $10^{-3}$  M, adicionándose seguidamente 5 ml. de disolución reguladora de pH 7,13 y agua desionizada.

A estas disoluciones se les midió su absorbancia frente a un blanco conteniendo idénticas concentraciones de reactivo y tampón a la longitud de onda de 690 nm.

En la Tabla N° 36 se han representado los valores leídos.

T A B L A N° 36

Solución	Concentración de Cu(II), <u>a</u>	Concentración de reactivo, <u>b</u>	A.10 <sup>3</sup>
1	0,16.10 <sup>-3</sup>	0,24.10 <sup>-3</sup>	907
2	0,16.10 <sup>-3</sup>	0,28.10 <sup>-3</sup>	942
3	0,16.10 <sup>-3</sup>	0,32.10 <sup>-3</sup>	960
4	0,16.10 <sup>-3</sup>	0,40.10 <sup>-3</sup>	978



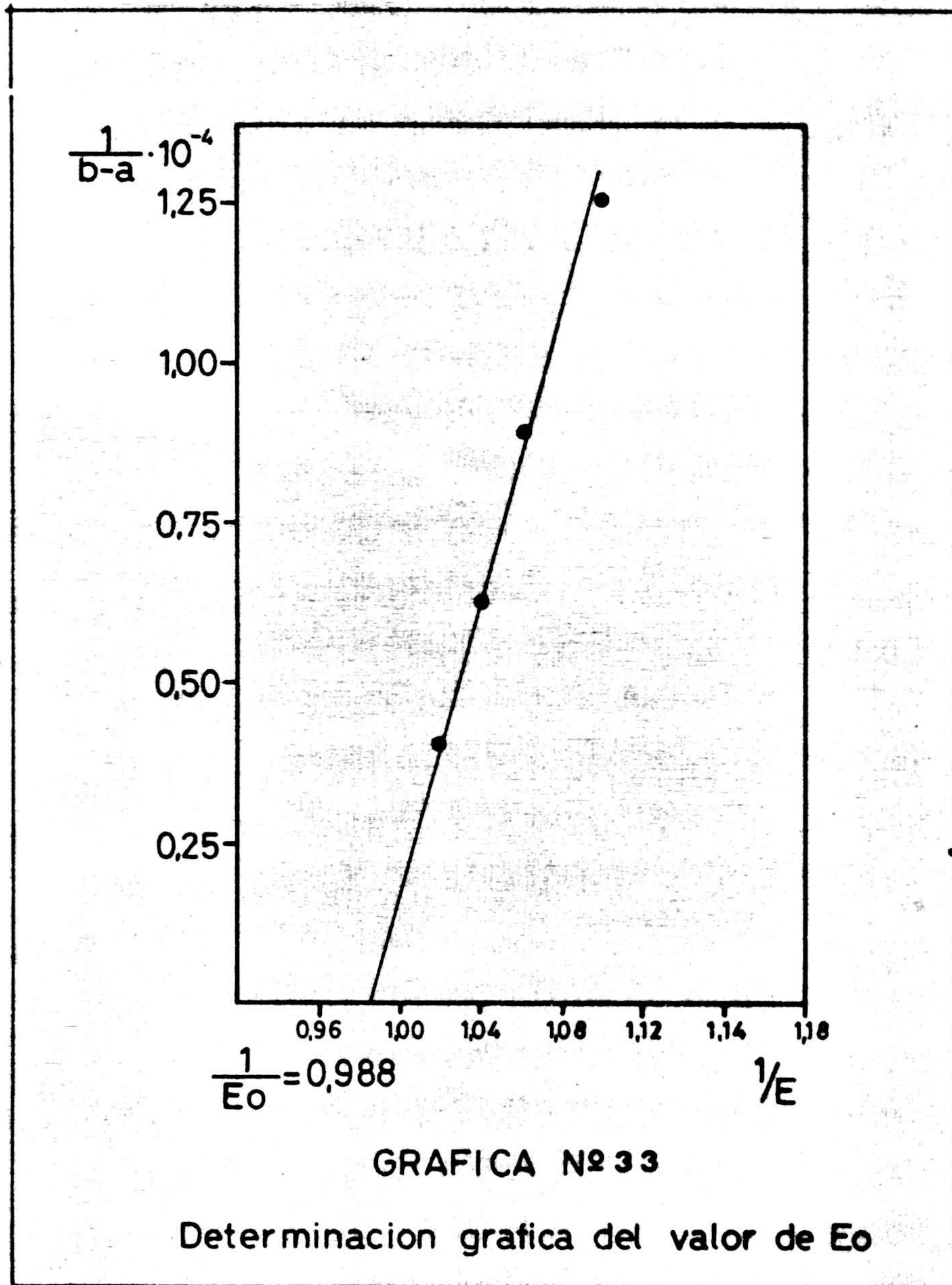
A partir de estos datos, y gráficamente, se realizó por extrapolación el cálculo de  $E_0$ , obteniendo el valor de  $E_0 = 1.011$ , tal como se aprecia en la Gráfica N° 33 la cual se ha realizado utilizando los datos que se reúnen en la siguiente Tabla N° 37.

T A B L A N° 37

Solución	E	1/E	$\frac{n}{n} \cdot \frac{1}{(b - \frac{n}{n} a)^{n/m}} \cdot 10^{-4}$
1	0,907	1,101	1,250
2	0,942	1,061	0,833
3	0,960	1,040	0,625
4	0,978	1,022	0,416

Aplicando los datos necesarios en la expresión del cálculo de la constante se ha deducido el valor de ésta para cada pareja de valores a y b tal como se indica en la Tabla N° 38







T A B L A N° 38

Solución	a	b	K	log K
1				
2	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^4$	4,93
3	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$9,34 \cdot 10^4$	4,97
4	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^4$	4,99
5	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$	$10,43 \cdot 10^4$	5,01

Resultando un valor medio de  $K = 9,59 \cdot 10^4$  cuyo valor correspondiente de log K es 4,98.



## CAPITULO 6º

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Be(II)



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Be(II) MEDIANTE 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-  
DROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

En el estudio cuantitativo que forma la parte primera de esta Memoria hicimos constar que el 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, reacciona con catión  $Be^{+2}$ , si el medio es alcalino, originando un complejo de color azul. Si la reacción tiene lugar en un medio fuertemente básico la sensibilidad es elevada (pD=6).

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Be(II).-

A partir de  $Cl_2Be$  Merck R.A., se preparó una disolución de Be(II) que contrastada gravimétricamente por pesada como BeO (108), resultó ser una concentración de 0,7965 gr/1 en Be(II). A partir de esta se prepararon otras por dilución con agua desionizada.

Disolución de reactivo.-

Se preparó a partir de 0,9055 gr de 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico que se disolvieron en un litro de agua desionizada. A partir de esta se preparó otra disolución más diluida de concentración  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M.



Otras disoluciones empleadas.-

Disolución de NaOH 2 N

ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-DROXIANTRAQUINONA  
2,6-DISULFONATO SODICO-Be(II), EN FUNCIÓN DEL pH

Se realizaron estos, en una disolución conteniendo en este orden, 34,2 ml. de disolución de Be(II) de concentración  $5,50 \cdot 10^{-4}$  M, 10 ml. de reactivo  $1,909 \cdot 10^{-3}$  M, y agua desionizada hasta un volumen final de 250 ml, con lo cual la relación R:Be era 1:1.

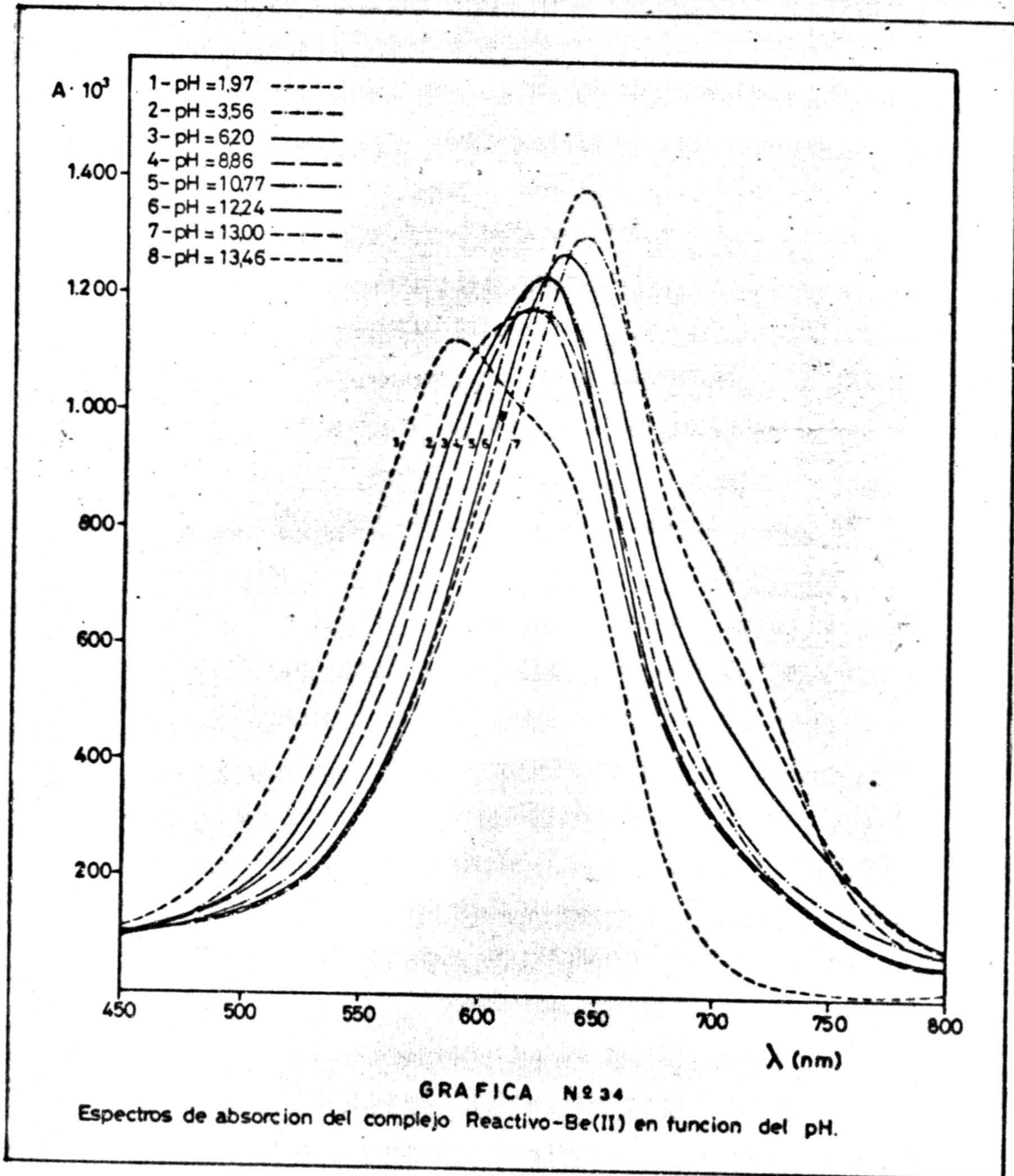
A esta disolución se le midió el pH, obtenido por pequeñas adiciones de ClH y NaOH, y realizándose para cada uno su espectro correspondiente en una zona de longitudes de onda comprendida entre 450 nm. y 800 nm.

En la Gráfica N° 34 se han representado las curvas obtenidas, a distintos pH. De ella se puede deducir, por comparación con la Gráfica N° 2 ( en donde se representan los espectros de absorción del reactivo en función del pH), que el complejo parece formarse a pH básicos solamente.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH SOBRE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN  
DEL COMPLEJO Y DEL REACTIVO

a) En los espectros de absorción del complejo en función del pH, se observa que es a pH muy básicos cuando ocurre la formación de este, por esto procedimos a ampliarlos restringiéndolos a una zona de pH más pequeña.







Las experiencias realizada fue la siguiente: en cinco matraces aforados de 25 ml, se introdujeron 0,5 p.p.m. de Be(II), 2 ml. de reactivo de concentración  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M, y cantidades de NaOH 2 N comprendidas entre 0,25 ml. y 5 ml. de modo que su concentración en el matraz se encuentre en el intervalo 0,02 N-0,4 N, y enrasándose los matraces con agua desionizada.

Se realizaron los espectros de estas cinco disoluciones entre 500 nm. y 800 nm., las curvas obtenidas se han representado en la Gráfica N° 35 en la cual se representan también los valores de las absorbancias medidas frente a reactivo como blanco.

b) También se han realizado los espectros de absorción del reactivo en función de la concentración de NaOH. La experiencia realizada fue idéntica a la expuesta anteriormente, exceptuando el catión Be(II) que no se adicionó a la disolución, tanto en el orden de adición como en las concentraciones de reactivo y NaOH.

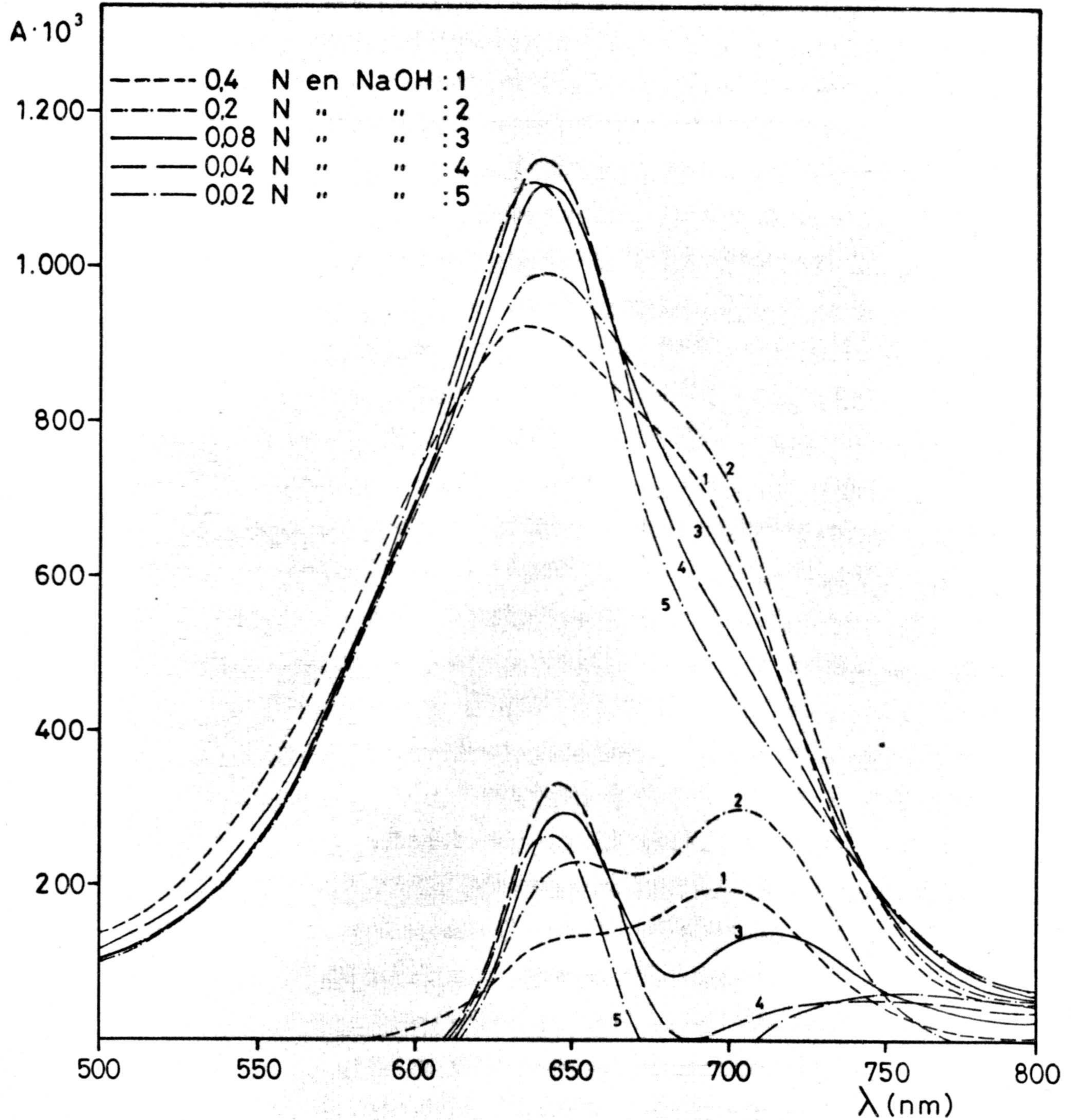
En la Gráfica N° 36 se representan los espectros obtenidos.

Observando estas Gráficas se puede deducir que la concentración óptima de NaOH es la de 0,04 N, dándose las máximas diferencias de absorción a las longitudes de onda de 645 nm. y 700 nm., siendo mejor esta última.

#### ESTABILIDAD DEL REACTIVO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE NaOH

Debido a que el reactivo no es totalmente estable a las concentraciones de NaOH en que se forma el complejo, se realizó otra experiencia con objeto de conjugar pH y estabilidad del reactivo.

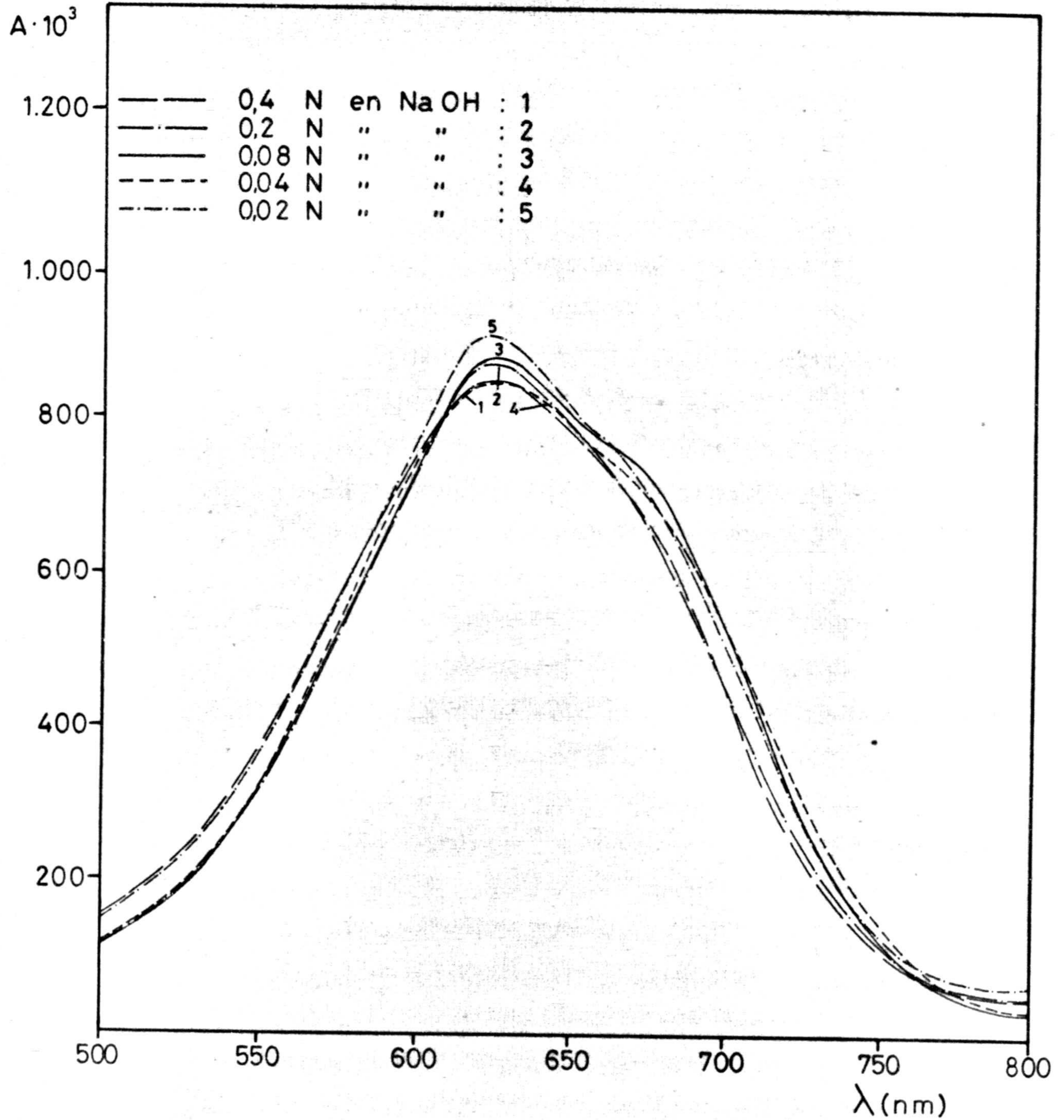




GRAFICA Nº 35

Espectros de absorcion del complejo Reactivo-Be(II) en funcion de la concentracion de NaOH. Espectros diferencia.





GRAFICA Nº 36

Espectros de absorcion del reactivo en funcion de la concen-  
tracion de Na OH



Se prepararon cinco matraces aforados de 25 ml. conteniendo cada uno 2 ml. de reactivo de concentración  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M y cantidades variables de NaOH 2 M de modo que su concentración final estuviese comprendida entre 0,02 N y 0,4 N. Las absorbancias de estas disoluciones se midieron frente a agua y a la longitud de onda de 645 nm.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes: para todas las disoluciones cuya concentración en NaOH está comprendida entre 0,4 N y 0,04 N el valor de la absorbancia desciende considerablemente ya al cabo de una hora, mientras que, para la disolución cuya concentración en NaOH es 0,2 N el valor de la absorbancia es constante al menos durante una hora y media, por tanto, será esta última la utilizada para posteriores experiencias.

#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO, CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

Se operó con dos series de 6 matraces aforados de 25 ml. cada una. En la primera serie se introdujeron en cada matraz cantidades variables de Be (II), 4 ml. de reactivo  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M; 0,25 ml. de NaOH y se enrasó con agua desionizada. El contenido de la segunda serie fué idéntico al de la primera, exceptuando la cantidad de reactivo que en este caso fué de 6 ml.

Las medidas de la absorbancia de estas disoluciones se realizaron frente a un blanco conteniendo iguales concentraciones de reactivo, 4 y 6 ml. respectivamente para cada serie, y de NaOH.



En la Tabla N° 39 se han resumido los resultados obtenidos para una longitud onda de 645 nm.

T A B L A N° 39

ml Reactivo	tiempo	0,4 ppm	0,6 ppm	0,8 ppm	1,0 ppm	1,2 ppm	1,4 ppm
7,125.10 <sup>-4</sup> M Horas							
4	0	119	244	375	512	666	802
	1/4	120	244	376	515	669	806
	1/2	121	246	378	518	672	809
	1	120	247	380	519	675	812
	1½	120	247	380	521	677	815
6	0	119	243	373	508	663	796
	1/4	120	245	375	510	665	798
	1/2	120	246	376	512	667	801
	1	120	246	377	513	669	803
	1½	120	246	378	515	671	806

Observando esta Tabla se puede deducir que la concentración de reactivo no influye apreciablemente sobre la ley de Lambert-Beer, aunque sí sobre la estabilidad del complejo; por ello la concentración de reactivo que utilizaremos en experiencias posteriores será la de 6 ml. ya que la estabili-



dad es aceptable al menos durante una hora y media.

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Para establecerla, en seis matraces aforados de 25 ml., se prepararon disoluciones conteniendo todas ellas 0,8 p.p.m. de Be(II), 6 ml. de reactivo  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M, 0,25 ml. de NaOH 2 N y agua desionizada hasta un volumen de 25 ml. El orden de adición de los reactivos se fué alterando tal como se indica en la Tabla Nº 40 en la cual se han representado además las absorbancias leídas para cada disolución a la longitud de onda de 645 nm.

T A B L A Nº 40

Orden de adición	A.10 <sup>3</sup>
Be(II) . . . . . Reactivo . . . . . NaOH	380
Be(II) . . . . . NaOH . . . . . Reactivo	378
Reactivo . . . . . Be(II) . . . . . NaOH	370
Reactivo . . . . . NaOH . . . . . Be(II)	320
NaOH . . . . . Be(II) . . . . . Reactivo	378
NaOH . . . . . Reactivo . . . . . Be(II)	330

Esta Tabla muestra que el orden de adición de los reactivos influye sobre los valores de las absorbancias leídas. Cuando se adiciona el Be(II) después que el reactivo y el NaOH se produce una disminución en los valores



de las absorbancias, mientras que esto no ocurre para cualquier otro orden de adición, siempre que el Be(II) se adicione antes que el reactivo o el NaOH, o que los dos.

El orden de adición elegido por nosotros ha sido Be(II), reactivo, - NaOH.

#### TRAZADO DE LA RECTA PATRON

La recta patrón se estableció utilizando matraces aforados de 25 ml. en los que se introdujeron concentraciones de Be(II) comprendidas entre 0,4 y 1,4 p.p.m. en Be(II); 6 ml. de reactivo  $7,125 \cdot 10^{-4}$  M. y 0,25 ml. de NaOH 2 N enrasándose con agua desionizada. Las disoluciones así preparadas se midieron en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 645 nm. y frente a un blanco con igual concentración de reactivo y NaOH.

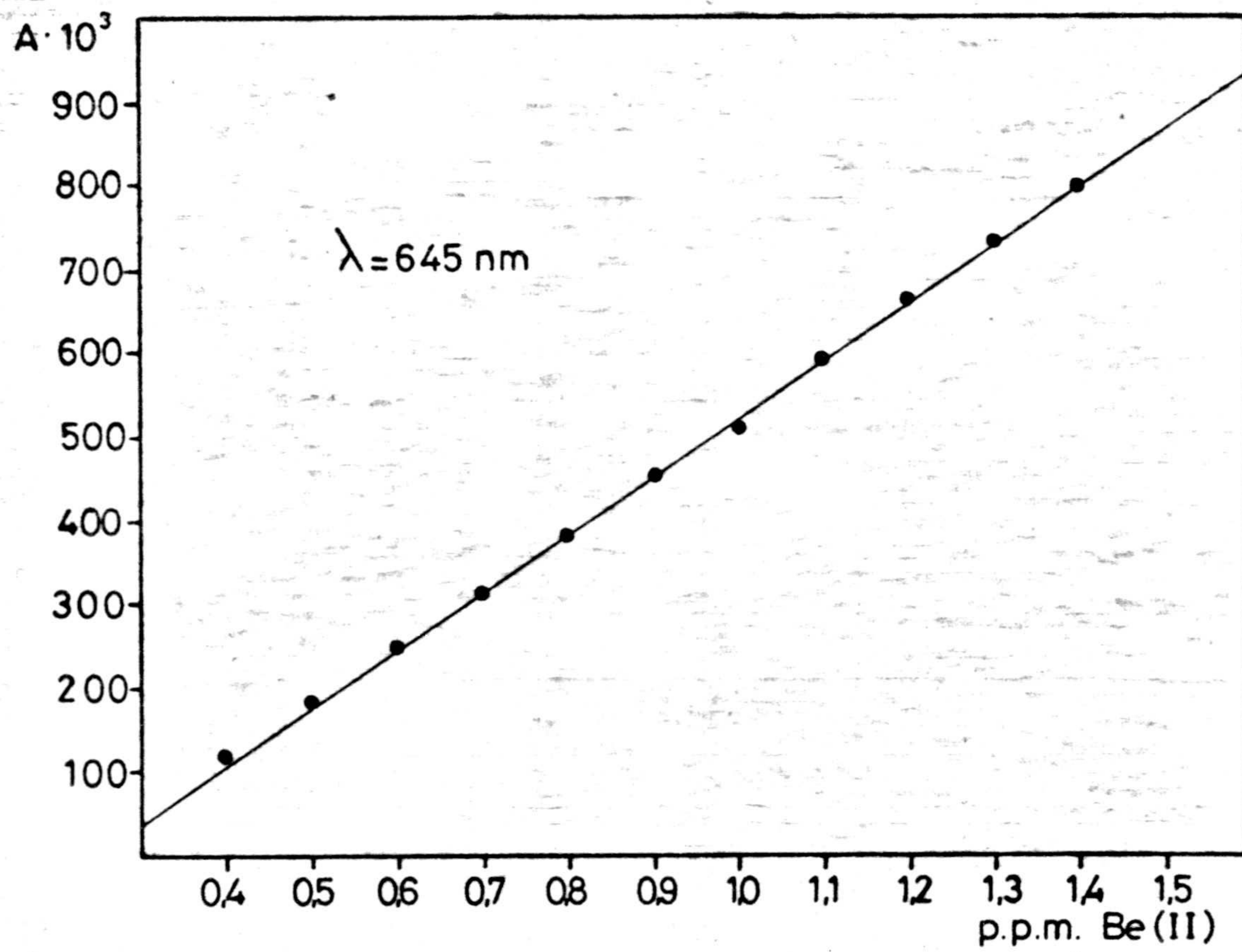
Las absorbancias leídas para disoluciones con 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; y 1,4 p.p.m. en Be(II) fueron, respectivamente: ( $A \cdot 10^3$ ) 120; 181; 246; 310; 375; 450; 511; 593; 665; 731 y 800.

En la Gráfica N° 37 se han representado estos valores de absorbancia frente a la concentración de Be(II). ( $\lambda = 4278 \text{ \AA}$  a  $\lambda = 645 \text{ nm}$ )

#### REPRESENTACION DE RINGBOM

Para realizar la representación de Ringbom, se operó de forma idéntica que en el trazado de la recta patrón. En la Tabla N° 41 se resumen los datos necesarios para esta representación que se ha realizado en la Gráfica





GRAFICA Nº

Ley de Lambert-Beer para el complejo Reactivo Be (II)



Nº 38

De ella se puede deducir que la zona de menor error espectrofotométrico es la comprendida entre 0,45 y 1,13 p.p.m. de Be(II).

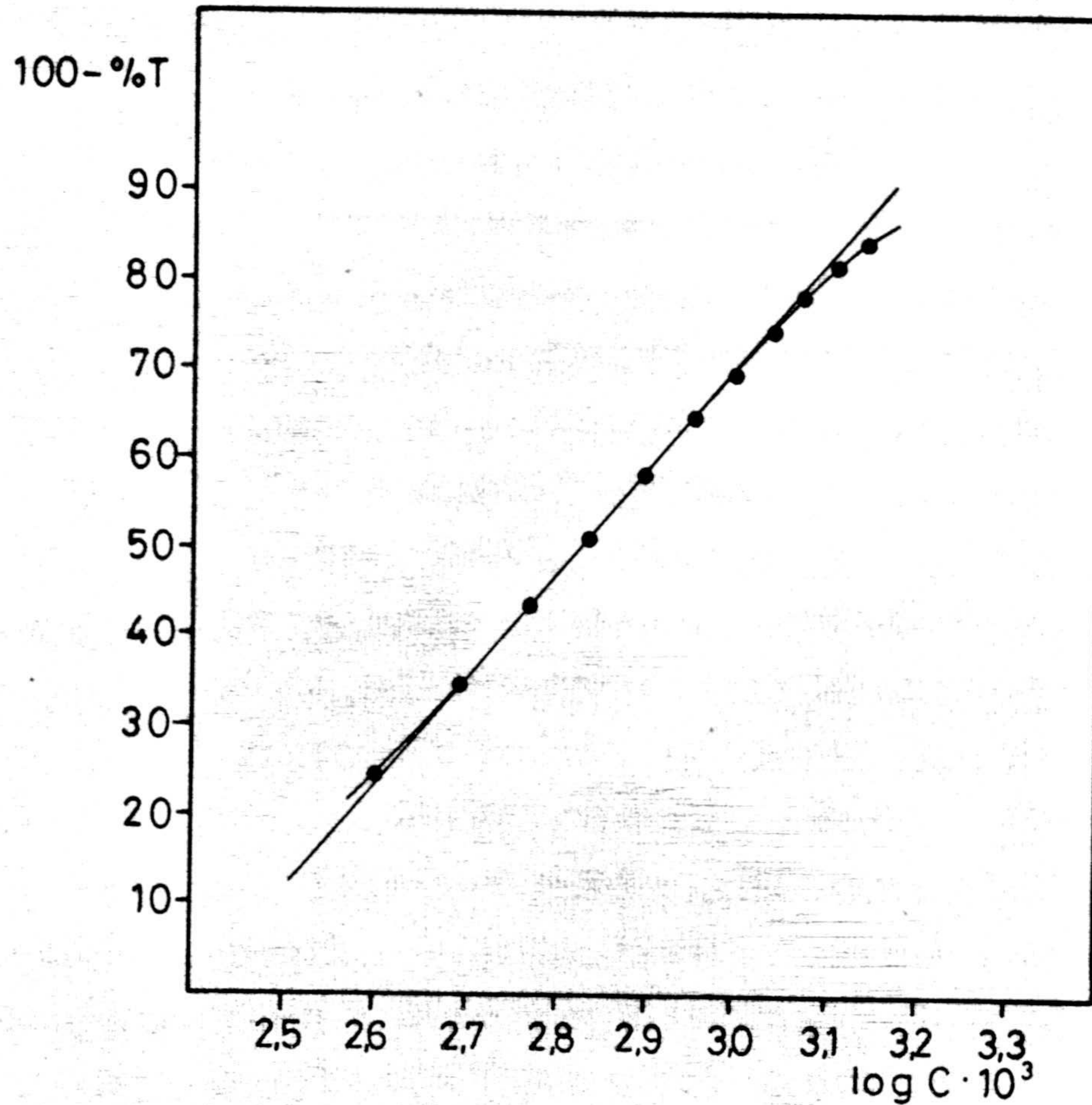
T A B L A Nº 41

C	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
A.10 <sup>3</sup>	120	181	246	310	375	450	511	593	665	731	800
logC.10 <sup>3</sup>	2,60	2,69	2,77	2,84	2,90	2,95	3,00	3,04	3,07	3,11	3,14
100-%T	24,0	34,1	43,3	51,1	57,9	64,5	69,2	74,5	78,4	81,4	84,1

METODO OPERATORIO

A la vista de los resultados obtenidos, el método operatorio propuesto es el siguiente: en matraces aforados de 25 ml. se introducen cantidades de Be(II) comprendidas entre 0,4 y 1,4 p.p.m., 6 ml. de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico de concentración 0,337 gr/l y la cantidad de hidróxido sódico para que su concentración final sea 0,02 N en NaOH, enrasándose seguidamente a su volumen con agua desionizada.





GRAFICA Nº 38  
Representacion de Ringbom para  
el complejo Reactivo-Be(II)



La absorbancia de las disoluciones mide a la longitud de onda de 645 nm y frente a un blanco con igual concentración en reactivo y NaOH.

#### REPRODUCIBILIDAD DE LOS RESULTADOS

Se ha operado de forma idéntica a la anteriormente indicada y trabajado con una serie de 10 muestras conteniendo todas ellas igual cantidad de Be(II), 0,8 ppm.

Los datos obtenidos son los siguientes: ( $A \cdot 10^3$ ) 388; 370; 390; 388; 375; 380; 369; 377; 380 y 372, valores a los que corresponde un contenido en Be(II) de 0,813; 0,794; 0,815; 0,813; 0,800; 0,805; 0,793; 0,802; 0,805 y 0,797 p.p.m. de Be(II), con un valor medio de 0,803.

De estos datos se deduce que la desviación típica  $\sigma = \pm 8,02 \cdot 10^{-3}$  y la desviación media  $\sigma_m = \pm 2,53 \cdot 10^{-3}$ . 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 un 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma t$  o sea entre 0,785 y 0,821; igualmente el valor medio tiene un 95% de probabilidades de estar entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma_m t$  es decir entre 0,798 y 0,808, no resultando ningún valor rechazable.

El error relativo sobre el valor medio deducido es del 0,71%.

#### INTERFERENCIAS

Con objeto de establecer la influencia que sobre la determinación de Be(II) ejerce la presencia de iones extraños, se prepararon una serie de matrices según la forma indicada en el método operatorio, pero introduciendo



junto con 1,0 p.p.m. de Be(II) el ión cuyo efecto se va a estudiar. Se consideró que no existía interferencia cuando la absorbancia de la disolución con el ión extraño no excedía en  $\pm 10$  unidades sobre la del complejo con Be(II) solamente y que era de  $(A \cdot 10^3) = 511$ .

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 42, de la cual se deduce que el número de interferencias es elevado, debido fundamentalmente al pH de trabajo.

T A B L A N° 42

Ión extraño	p.p.m.	$A \cdot 10^3$	% Error
Ag(I)	2	588	6,00
Pb(II)	2	528	3,00
Hg(I)	2	522	2,00
Cu(II)	2	426	12,00
Pt(IV)	2	530	3,12
Ge(IV)	2	560	7,00
Fe(III)	2	530	3,12
Cr(III)	2	430	11,85
Al(III)	2	475	5,00
Co(II)	2	360	22,00
Ni(II)	2	577	8,00
V(V)	2	589	15,00
UO <sub>2</sub> (II)	2	500	1,00
SCN <sup>-</sup>	2	500	1,00



T A B L A N° 42 (continuación)

Ión Extraño	p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	% Error
F <sup>-</sup>	2	505	0,50
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	2	519	0,98
EDTA	2	496	1,20

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-  
DISULFONATO SODICO-Be(II)

Con objeto de establecer la estequiometria de este complejo, se realizaron una serie de experiencias para deducir esta por aplicación de los métodos de Job o de las variaciones continuas (modificación de Vosburg y Cooper) (101) (102) y Yoe y Jones o de la razón molar (103) y Harvey y Manning (modificación de Wenkateswarlu y Rao) (107) y (109).

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de reactivo.-

A partir de una disolución de reactivo de 0,9055 g/l se prepararon otras de concentración  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M y  $2,75 \cdot 10^{-4}$  M, por dilución de la anterior.

Disolución de Be(II).-



Por dilución de una disolución de Be(II) de 0,7965 g/l, se preparó otra de concentración  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M.

Disolución de NaOH 2 N.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO Y REACTIVO EN DISTINTAS RELACIONES

MOLARES

Se realizaron estos con objeto de obtener alguna información sobre la estequiometría del complejo en estudio.

Para ello se realizaron los espectros correspondientes a las relaciones molares R: Be; 1:2; 1:1 y 2:1 así como la correspondiente al reactivo, y en las mismas condiciones expuestas anteriormente en el método operatorio.

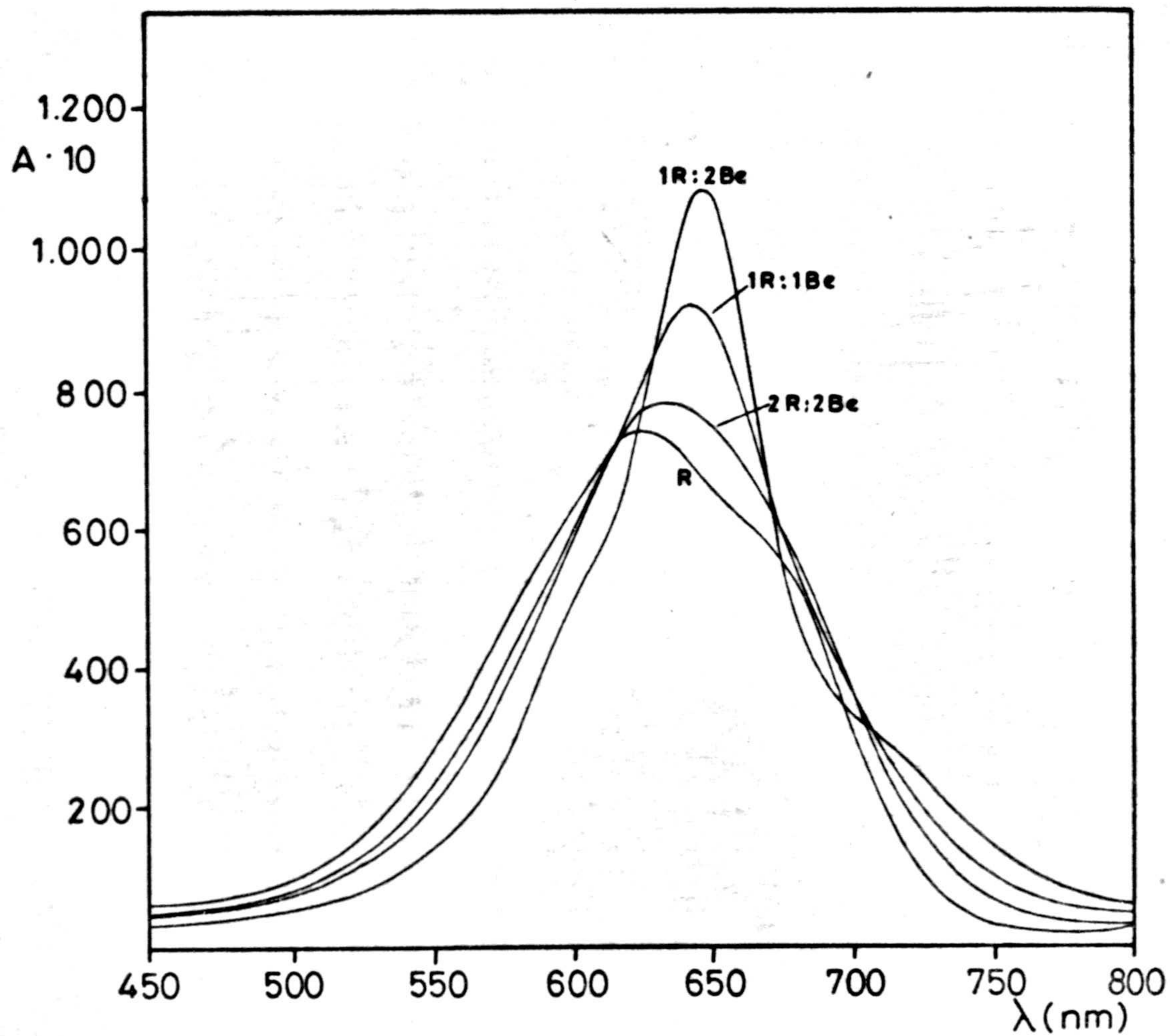
Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Gráfica Nº39

Parece deducirse de la observación de dicha gráfica la existencia de un complejo de estequiometría  $\text{R: } 2\text{Be}$ ; como más adelante comprobaremos.

METODO DE JOB O DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

Se realizó la experiencia utilizando matraces aforados de 25 ml., en los que se introdujeron los ml. necesarios de Be(II)  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M y reactivo de igual concentración de forma que su concentración total y constante en el matraz fuese  $2,2 \cdot 10^{-4}$  M, y la cantidad de NaOH para que su concentración final fuese 0,02 M, enrasándose con agua desionizada.





GRAFICA Nº 39  
Espectros de absorcion del complejo reactivo-Be(II)  
en distintas relaciones molares



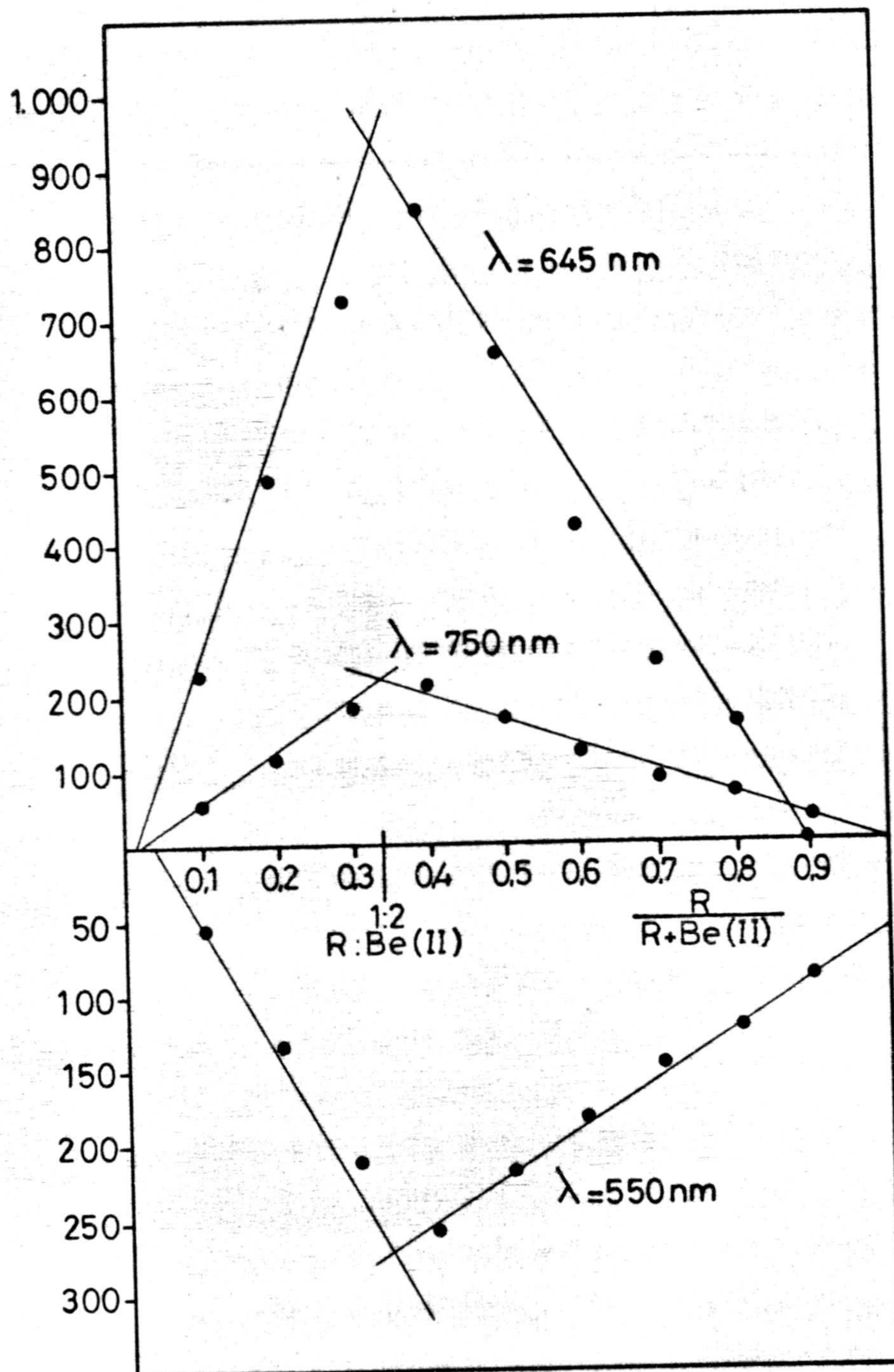
Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 550 nm, 645 nm, y 750 nm, y frente a un blanco con igual concentración en reactivo y NaOH, dándose en la Tabla N° 43 los valores obtenidos; así mismo, en la Gráfica N° 40 se encuentran representados los valores de absorbancias frente al cociente  $m = \frac{x}{x+y}$ , siendo x= ml. de reactivo e y= ml de Be(II).

La estequiometria encontrada resulta ser 1:2 (reactivo: Be(II)).

T A B L A N° 43

ml. Reactivo $5,5 \cdot 10^{-4}$ M	ml. Be(II) $5,5 \cdot 10^{-4}$ M	$A \cdot 10^3$		
		$\lambda = 645$ nm	$\lambda = 550$ nm	$\lambda = 750$ nm
9	1	0	-90	30
8	2	160	-122	70
7	3	242	-148	90
6	4	425	-185	125
5	5	656	-219	169
4	6	849	-255	208
3	7	723	-210	182
2	8	488	-131	116
1	9	223	-56	56





GRAFICA Nº40

Metodo de Job para el complejo Reactivo-Be(II)

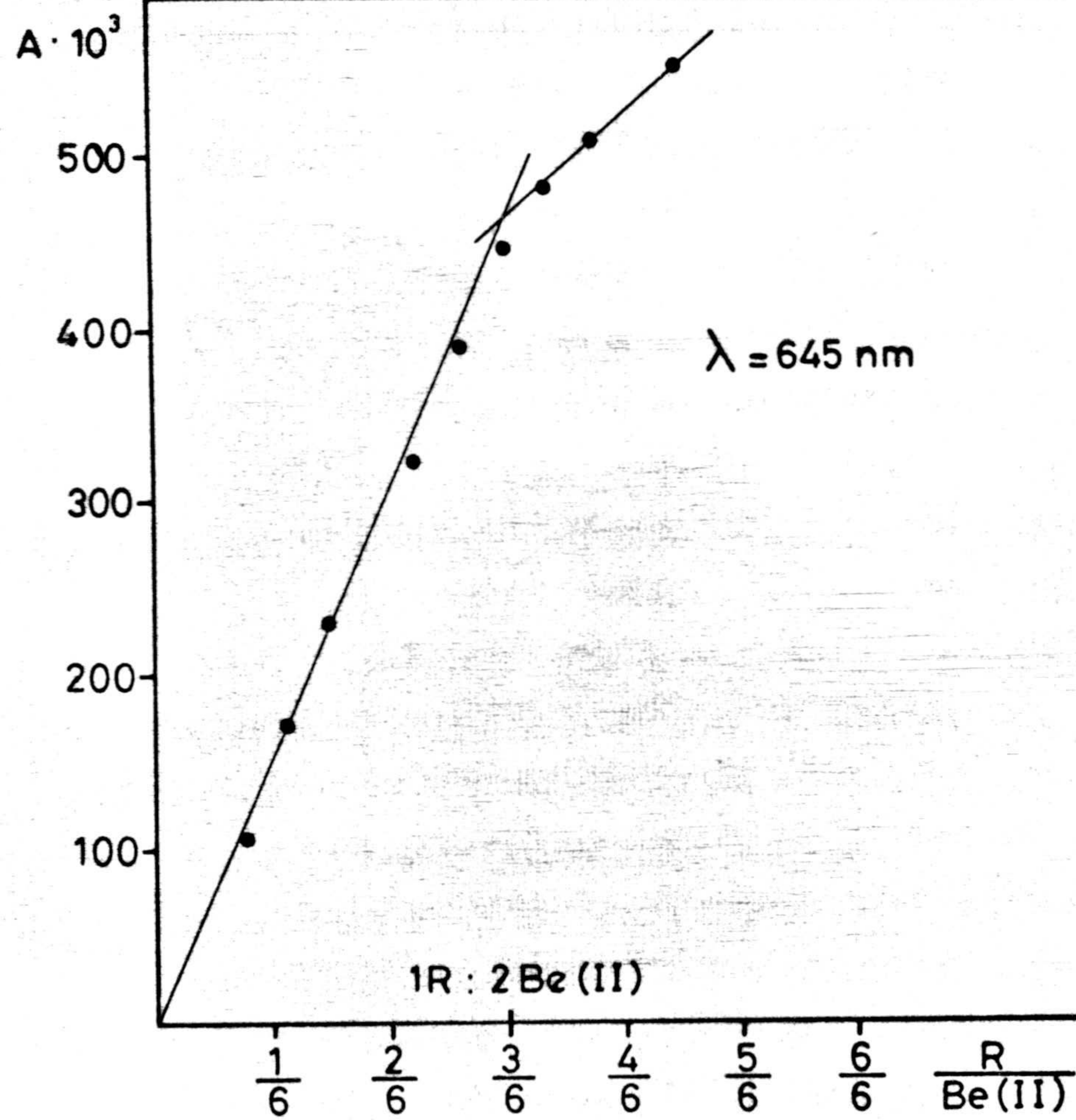


METODO DE YOE Y JONES O DE LA RAZON MOLAR

Se realizó esta experiencia introduciendo en 10 matraces aforados de 25 ml., 4 ml. de Be(II)  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M, cantidades de reactivo de concentración  $2,75 \cdot 10^{-4}$  M, comprendidas entre 1 y 6 ml., a continuación se adicionaron los ml. de NaOH necesarios para que su concentración en el matraz 0,02 N y se enrasó con agua desionizada.

Las absorbancias de las disoluciones así preparadas, se midieron frente a un blanco conteniendo cantidades análogas a las de las respectivas muestras, en reactivo y NaOH. Los resultados que se han obtenido se encuentran en la Tabla N° 44 y se representan en la Gráfica N° 41. La observación de ésta confirma el valor para la estequiometria del complejo obtenido por el método de Job, y que resultó ser 1R: 2 Be(II).





GRAFICA Nº 41

Metodo de Yoe y Jones. Concentracion de Be(II) constante.



T A B L A N° 44

ml. Reactivo $2,75 \cdot 10^{-4}$ M	ml. Be(II) $5,5 \cdot 10^{-4}$ M	$\lambda = 645$
1	4	106
1,5	4	173
2	4	230
3	4	324
3,5	4	390
4	4	444
4,5	4	484
5	4	508
6	4	550

METODO DE HARVEY Y MANNING

Se realizaron dos tipos de experiencias; en la primera de ellas se mantuvo la concentración de reactivo constante e igual a 4 ml. de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico  $2,75 \cdot 10^{-4}$  M y cantidades variables (de 0,5 ml. a 2,5 ml.) de disolución de Be(II)  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M, 0,25 ml. de NaOH 2 N y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 645 nm, empleando como blanco una disolución conteniendo las mismas can



tidades de reactivo y NaOH que las anteriormente citadas. Los valores obtenidos se han tabulado en la Tabla N° 45.

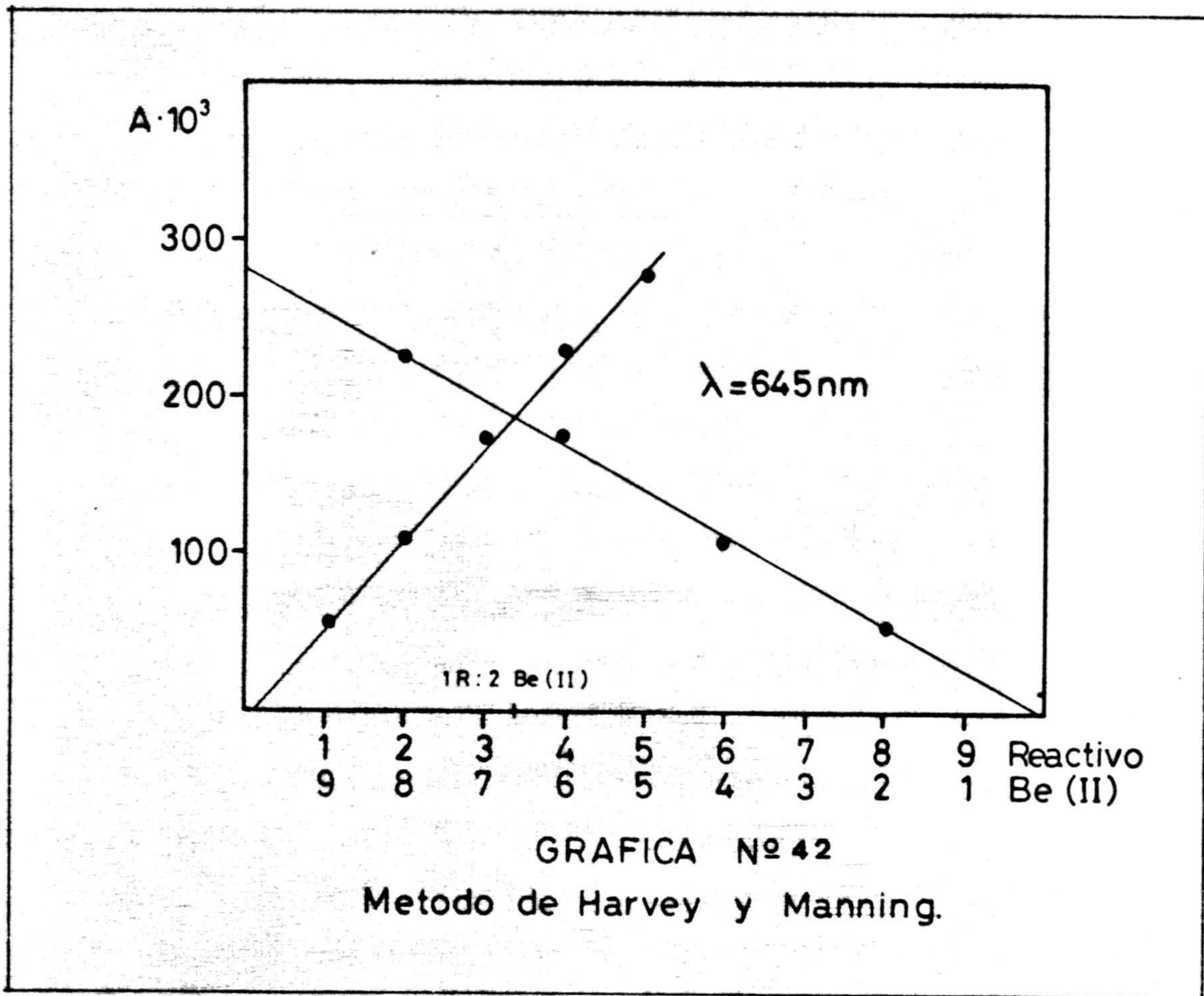
La segunda experiencia se realizó manteniendo constante la concentración de Be(II) e igual a 4 ml. de Be(II)  $5,5 \cdot 10^{-4}$  M, cantidades de reactivo  $2,75 \cdot 10^{-4}$  M, comprendidas entre 0,5 ml. y 2,5 ml. de NaOH 2 N y se enrasó finalmente a 25 ml. con agua desionizada.

Las absorbancias de las disoluciones se midieron a la longitud de onda de 645 nm, frente a un blanco con concentraciones idénticas, en reactivo y NaOH, a las indicadas antes. Los valores obtenidos se expresan en la Tabla N° 45 y en la Gráfica N° 42 se representan los datos obtenidos en las dos experiencias.

T A B L A N° 45

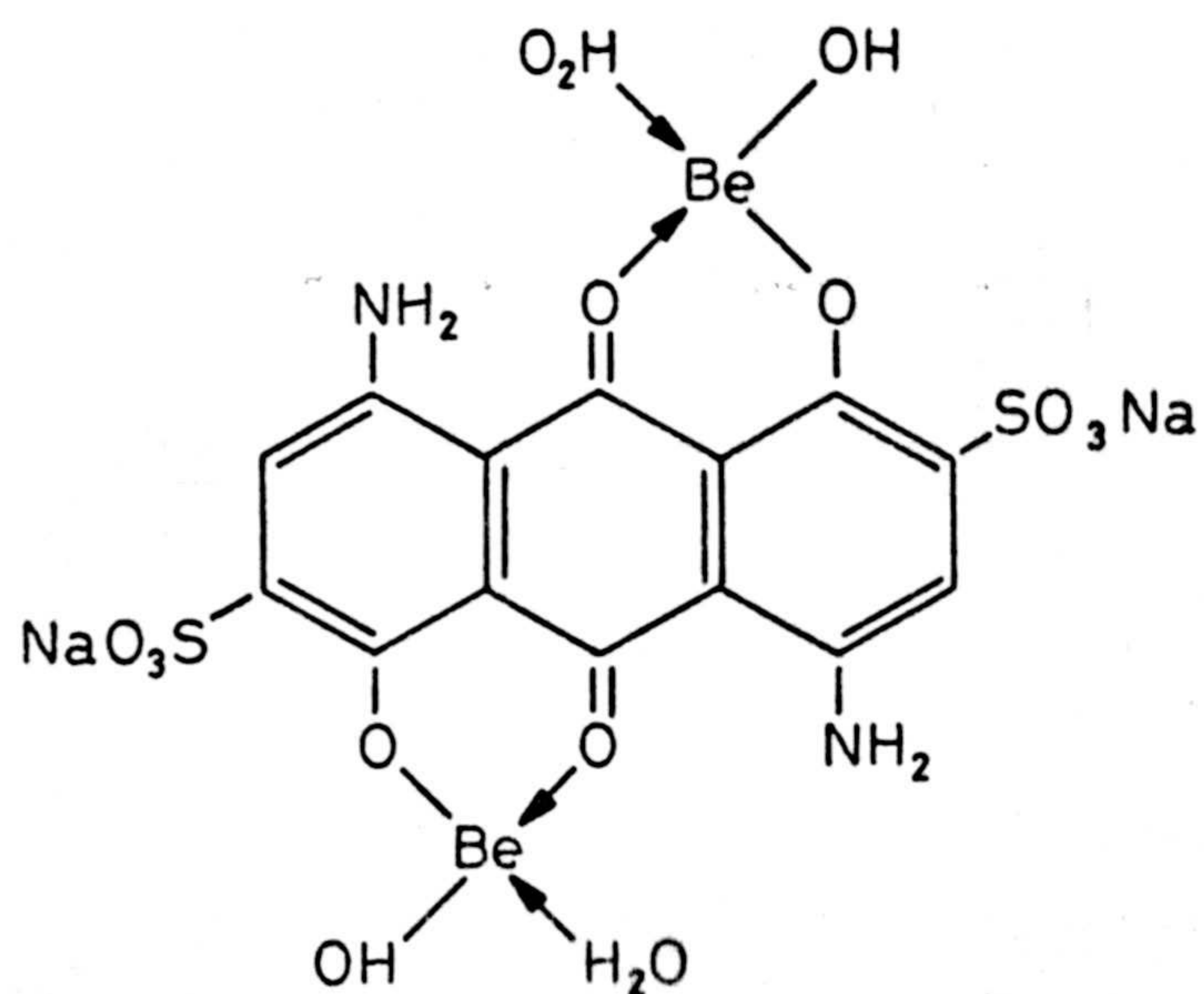
ml. Reactivo $2,75 \cdot 10^{-4}$ M	ml. Be(II) $5,5 \cdot 10^{-4}$ M	$\lambda = 645\text{nm}$	mlBe(II) $5,5 \cdot 10^{-4}$ M	mlreactivo $2,75 \cdot 10^{-4}$ M	$\lambda = 645\text{nm}$
0,5	4	55	0,5	4	52
1	4	106	1	4	107
1,5	4	173	1,5	4	175
2	4	230	2	4	225
2,5	4	276	2,5	4	280







Al igual que en los métodos anteriores, en la aplicación de este último, la estequiometría del complejo resulta ser 1 reactivo: 2 Be(II); siendo concordante este resultado con las referencias bibliográficas (110) y (111), encontradas para el complejo que forma la quinalizarina con  $\text{Be}^{2+}$ , de estequiometría 1 quinalizarina: 2 Be(II). Hemos considerado lógico asignarle a este complejo la siguiente estructura:





CAPITULO 7º

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II)



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) MEDIANTE 4,8-DIAMINO-1,5-DIHI-  
DROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO

Al estudiar la reaccionabilidad cualitativa del reactivo se observó una reacción de este con Pd(II) en distintos medios, dando una coloración azul-turquesa, que presentaba una sensibilidad, expresada en  $\mu\text{D}$ , de 5,3 en medio básico.

Se procedió al estudio de dicha reacción, estableciéndose un método de determinación espectrofotométrica de Pd(II), así como la estequiometría del complejo cuantitativo realizado.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de Pd(II).-

Se preparó a partir de  $\text{Cl}_2\text{Pd}$  Merck R.A., por disolución de 1,000 gr en  $\text{ClH}$  0,05 N. La concentración exacta de Pd(II) se determinó gravimétricamente, por precipitación con dimetilglioxima, según la técnica habitual (112). Resultó ser de una concentración en Pd(II) de 0,583 g/l, promedio de tres determinaciones.

Todas las disoluciones de Pd(II) utilizadas posteriormente, se obtuvieron a partir de esta, por dilución con agua desionizada.



Disolución de reactivo.-

Se preparó una disolución de 1 g/l de 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico, por pesada de 1,000 gr del reactivo ya purificado y se enrasó a 1 l. con agua desionizada. La concentración molar fué  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M.

Otras disoluciones empleadas.

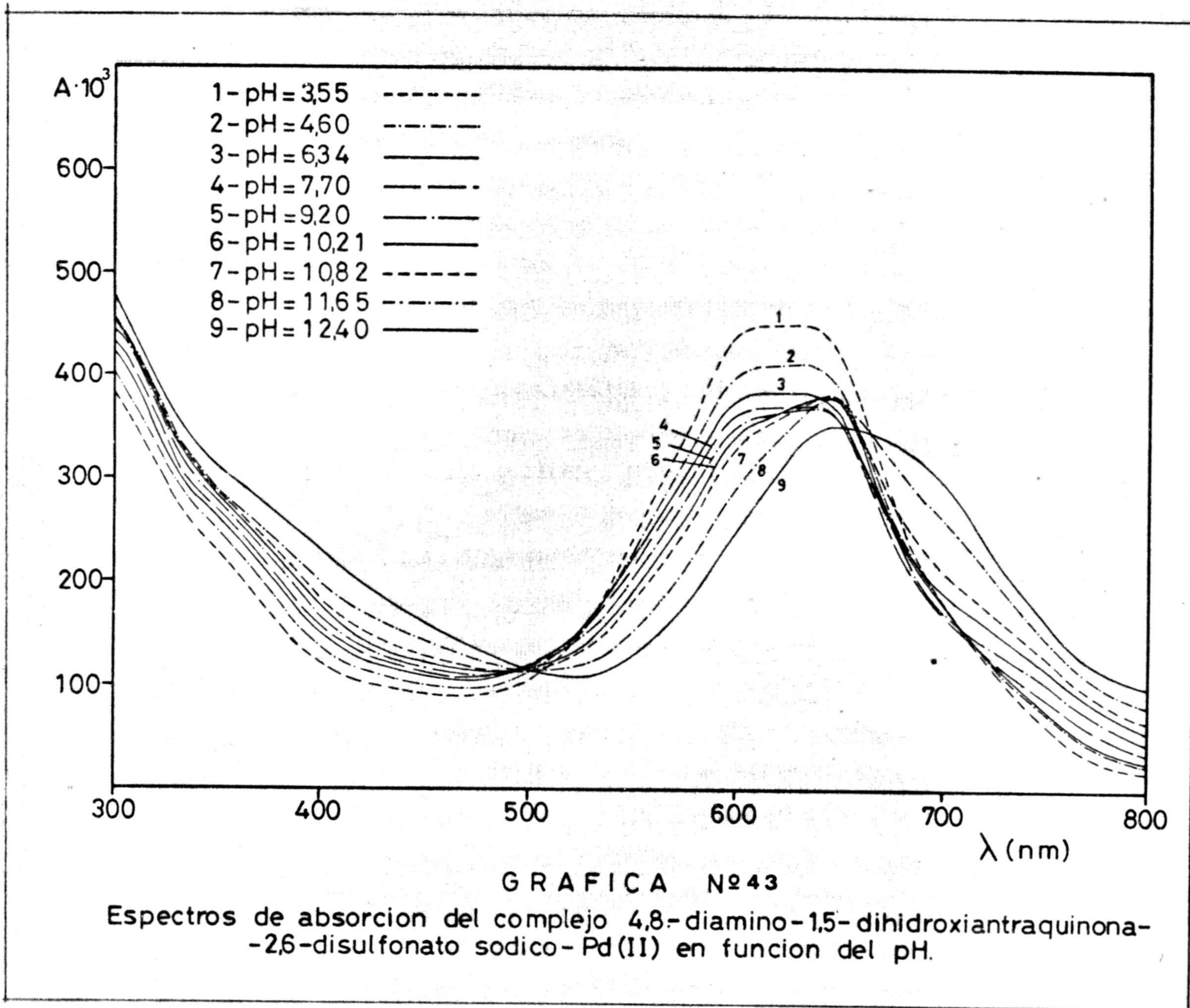
Disolución reguladora  $\text{pH} = 10,5$ , formada por bicarbonato sódico e hidróxido sódico.

ESPECTRO DEL COMPLEJO 4,8-DIAMINO-1,5-DIHIROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONATO SODICO-Pd(II) E INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL MISMO

Se realizó a partir de disoluciones en las que la relación Reactivo: Pd(II) era 1:1, siendo las concentraciones de cada uno las siguientes: 5 ml de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  y 1,92 ml. de disolución de Pd(II) de concentración  $5,47 \cdot 10^{-3}$  M, enrasando con agua desionizada hasta un volumen final de 250 ml. A esta disolución se le fué variando el pH mediante pequeñas adiciones de disoluciones de HCl y NaOH, estableciéndose después para cada pH el espectro correspondiente. Los espectros se realizaron en la zona de longitudes de onda comprendida entre 300 nm y 800 nm.

En la Gráfica Nº 43 se representan los espectros obtenidos. De la observación de esta gráfica podemos deducir:







- 1.- El complejo presenta un máximo de absorción a 600 nm, para pH ácido, el cual sufre un desplazamiento batocrómico al ir aumentando el pH.
- 2.- Se observa la aparición de un punto isobéptico a la longitud de onda de 500 nm.

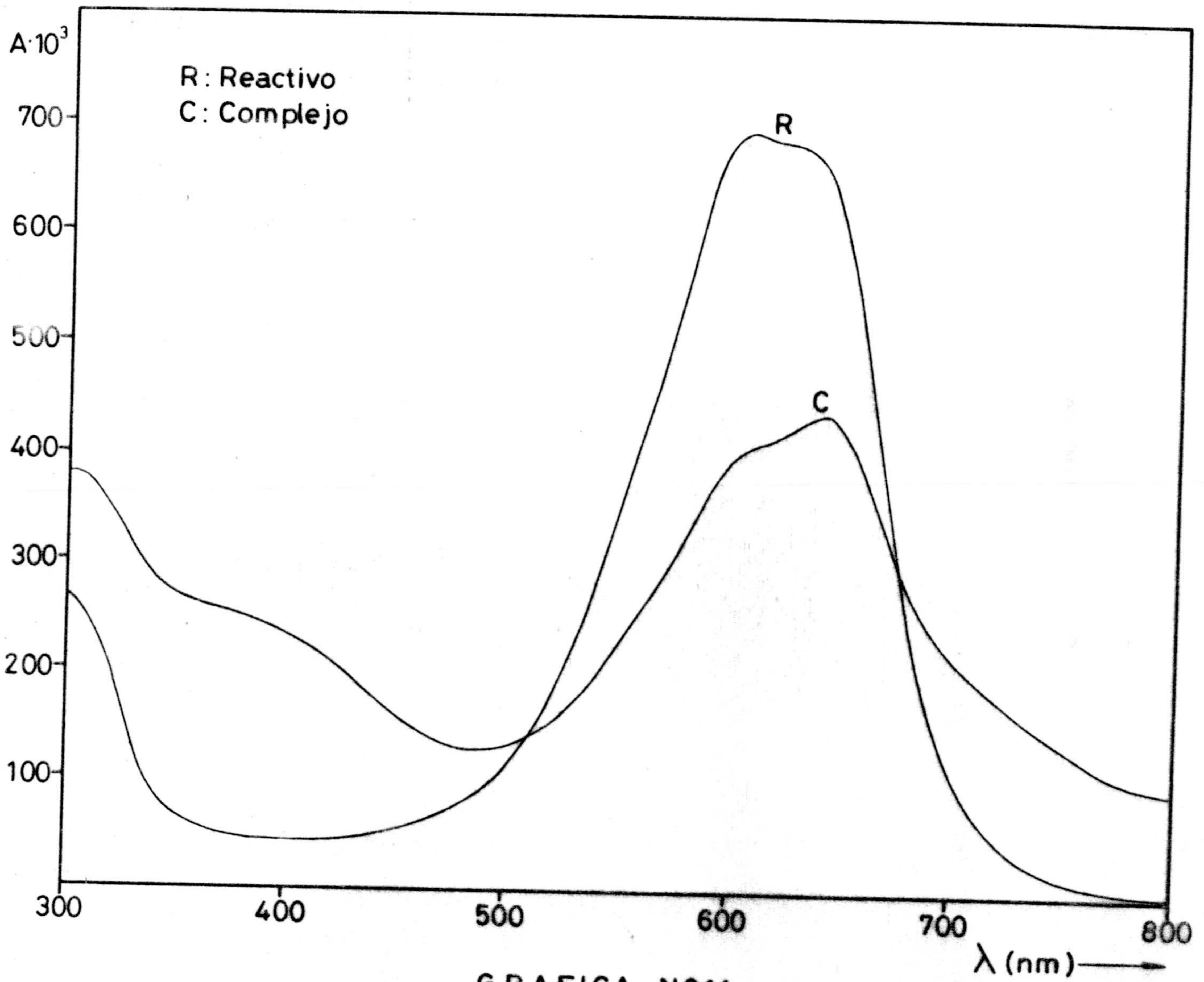
#### ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL REACTIVO Y DEL COMPLEJO

De la observación de las Gráficas N° 43 y 2 se deduce que a un pH de 10,50 se produce la máxima absorción del complejo con respecto al reactivo. Con esta condición y con objeto de determinar la zona de longitudes de onda a la cual el complejo absorbe más que el reactivo, se realizó la siguiente experiencia:

En dos matraces aforados de 50 ml. se introdujeron los ml. de Pd(II) de concentración  $10^{-4}$  M, y de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M, para que estuviesen en relación molar 1:1, y 20 c.c. de tampón de pH 10,50 y en rasando con agua desionizada; en el otro matraz se introdujeron idénticas cantidades de reactivo y tampón, exceptuando la disolución de Pd(II) que se suprimió; e igualmente se enrasó a 50 ml. con agua desionizada.

A continuación se realizaron los espectros de estas dos disoluciones en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm. y 800 nm. Los espectros obtenidos se encuentran representados en la Gráfica N° 44. Al observar dicha gráfica podemos deducir que hay dos zonas de longitudes de onda, en las cuales el complejo absorbe más que el reactivo la máxima diferencia de absorción, en la región visible, se produce a las longitudes





GRAFICA N°44

Espectros de absorcion del reactivo y complejo a pH 10.5



de onda de 400 nm. y 720 nm.; por lo que serán las que utilizaremos para posteriores experiencias.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO, CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

Se estudió operando con dos series de cinco matraces aforados de 50 ml. cada uno conteniendo la primera serie, 10 ml. de disolución de reactivo  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M. y 4, 8, 12, 16 y 20 p.p.m. de Pd(II), para la segunda serie se utilizaron estas mismas cantidades de Pd(II) y 15 ml. de la disolución de reactivo. Se agregaron 20 ml. de disolución tampón de pH 10,5 y se enrasaron con agua desionizada. Para cada serie se preparó un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón y se midieron a la longitud de onda de 720 nm. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla N° 46 y se representan en la Gráfica N° 45. De dichos resultados se deduce que el complejo es muy estable, al menos durante dos horas y si bien aumenta la absorbancia con mayor cantidad de reactivo, no lo hace de una forma tan grande que aconseje el empleo de 15 ml. de reactivo en lugar de 10 ml.



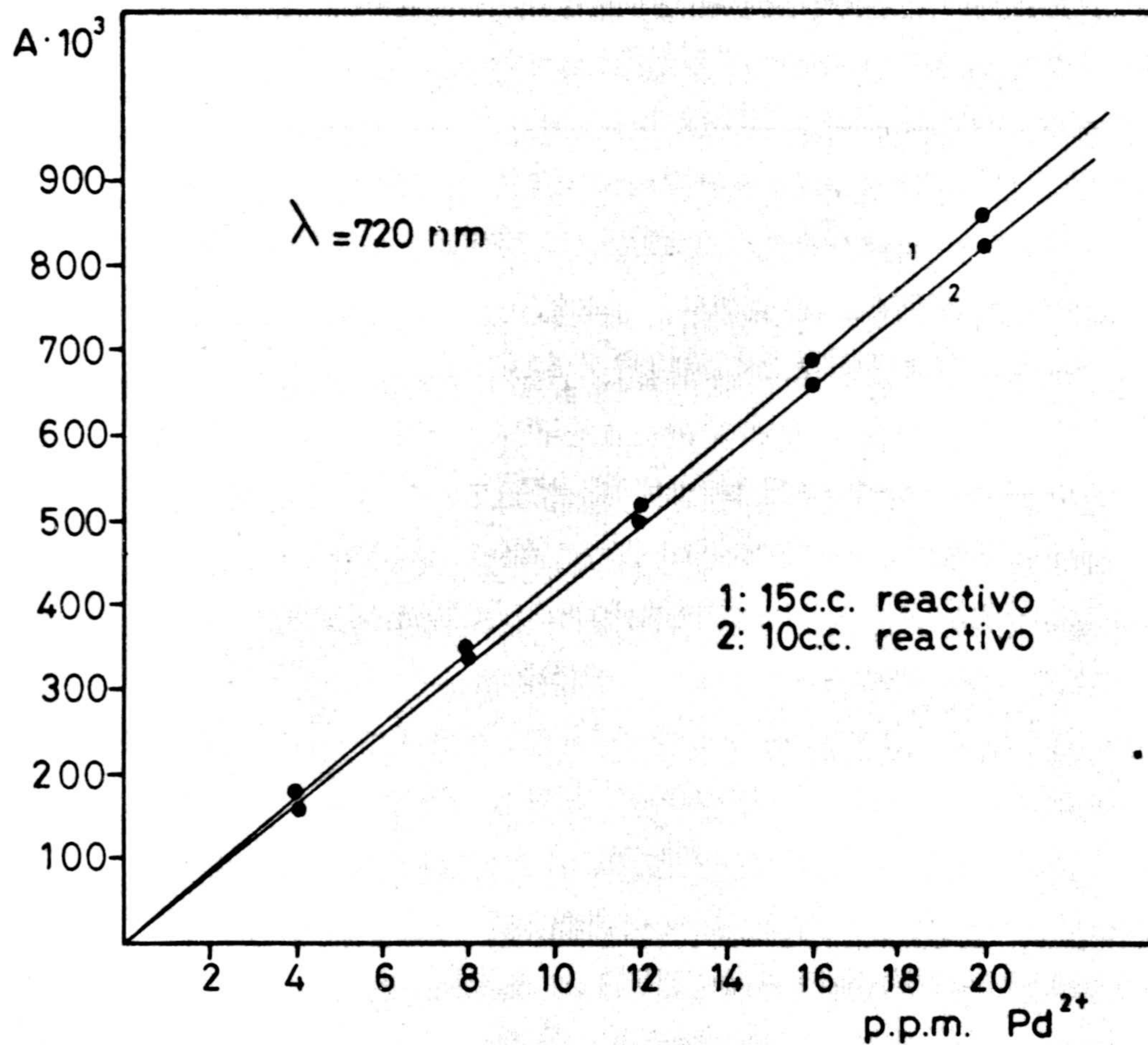
T A B L A N° 46

ml. Reactivo $2,109 \cdot 10^{-3}$ M	Tiempo Horas	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 720$ nm.				
		4 ppm.	8 ppm.	12 ppm.	16 ppm.	20 ppm.
10	1/4	166	329	498	660	818
	1/2	165	330	498	660	819
	1	165	331	499	662	819
	2	165	330	500	662	821
15	1/4	175	344	518	688	860
	1/2	175	344	519	689	862
	1	175	345	521	690	865
	2	175	345	520	690	865

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Para estudiarle se utilizaron matraces aforados de 50 ml. en los que se introdujeron 10 ml. de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M; 12 p.p.m. de Pd(II) y 20 ml. de tampón de pH 10,50, enrasando con agua desionizada. Estos reactivos se introdujeron cambiando el orden de adición como se observa en la Tabla N° 47 donde se resumen los resultados obtenidos, medidos a la longitud de onda de 720 nm., frente a un blanco conteniendo igual cantidad de reactivo y tampón.





GRAFICA N° 45

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer a dos concentraciones de reactivo.



T A B L A N° 47

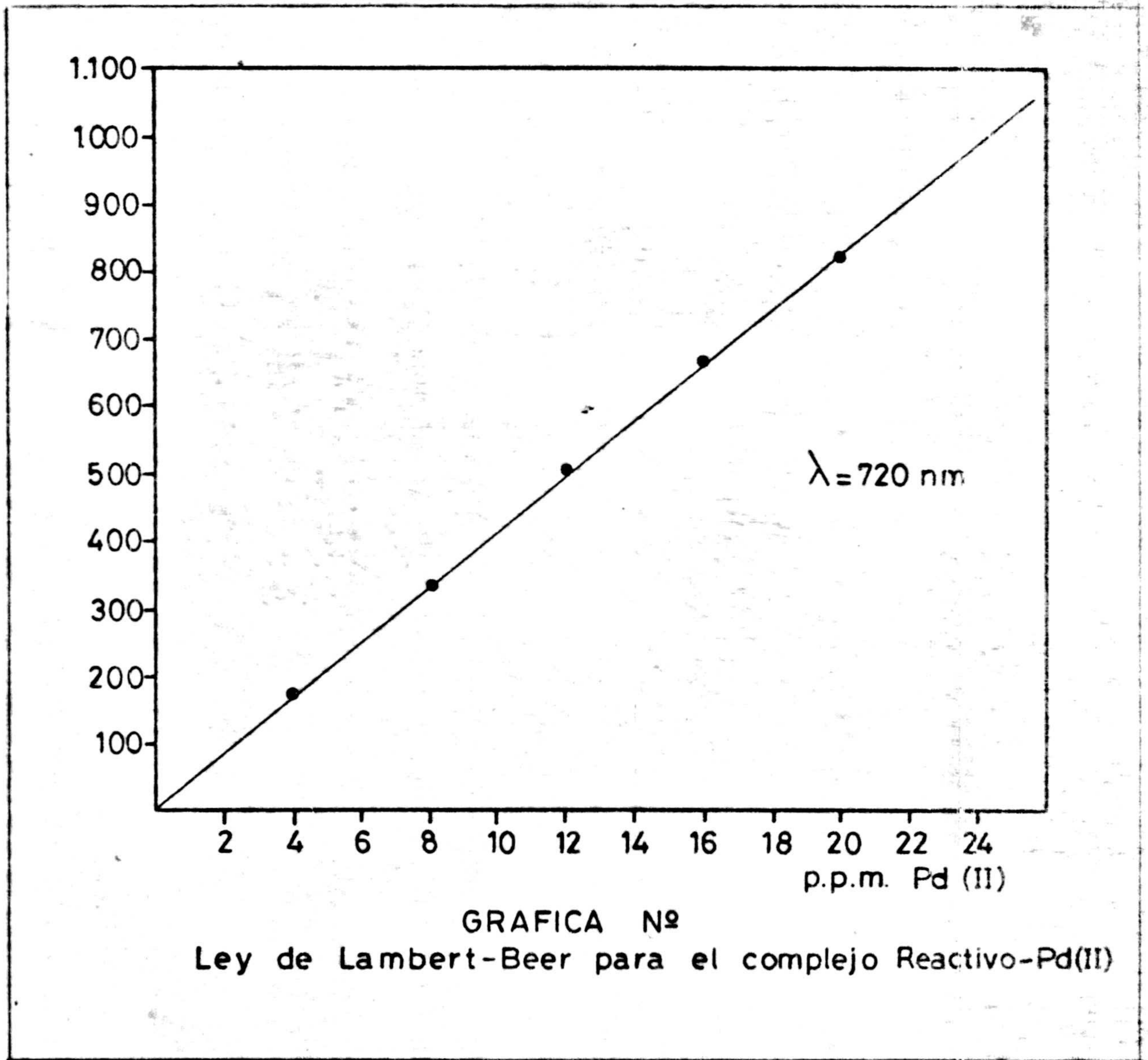
Orden de adición	A.10 <sup>3</sup>
Reactivo . . . . Pd(II) . . . . . Tampón	499
Reactivo . . . . . Tampón . . . . . Pd(II)	360
Pd(II) . . . . . Reactivo . . . . . Tampón	499
Pd(II) . . . . . Tampón . . . . . Reactivo	184
Tampón . . . . . Pd(II) . . . . . Reactivo	178
Tampón . . . . . Reactivo . . . . . Pd(II)	358

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

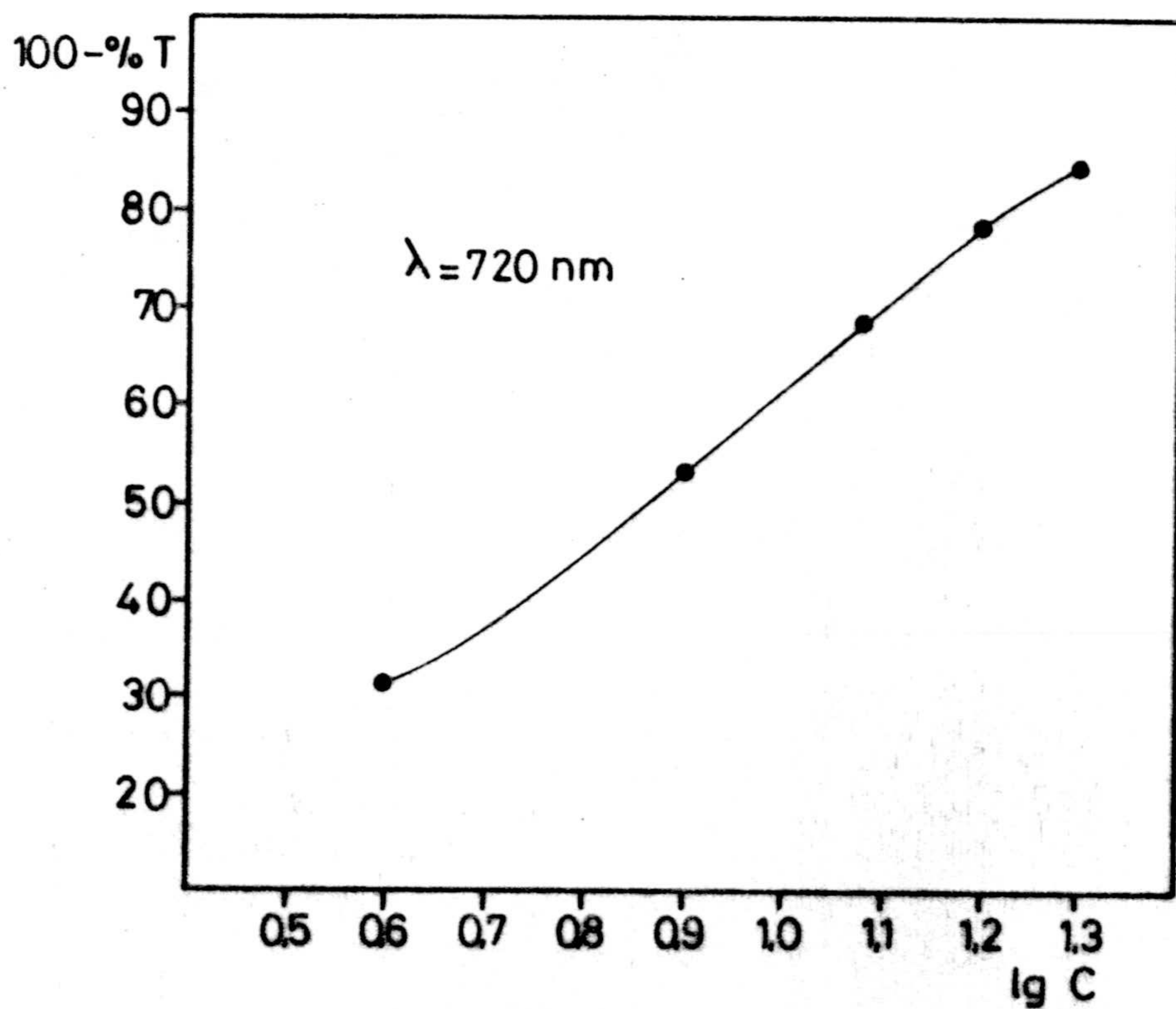
#### METODO OPERATORIO

El método operatorio que proponemos es el siguiente: En un matraz de 50 ml. se introduce el volumen de disolución de Pd(II) necesario, para que su concentración en el volumen final de 50 ml. este comprendida entre 4 y 20 p.p.m.; 10 ml. de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M y 20 ml. de disolución de tampón de pH 10,50, enrasando con agua desionizada. Una vez preparada la disolución se mide su absorbancia a la longitud de onda de 720 nm frente a una disolución de referencia que contiene idénticas concentraciones









GRAFICA N° 47

Representacion de Ringbom para el complejo  
Reactivo - Pd(II)



de reactivo y tampón, y una vez transcurridos 20 minutos de su preparación.

Las absorbancias medidas para las disoluciones con 4, 8, 12, 16 y 20 p.p.m. en Pd(II) fueron respectivamente ( $A \cdot 10^3$ ) 165, 330, 500, 662 y 820. En la siguiente Gráfica N° 46, se representan los valores de absorbancia correspondientes a las concentraciones citadas. ( $\lambda = 4372$  a  $\lambda = 720$  nm.)

#### REPRESENTACION DE RINGBOM

Con objeto de conocer la zona de mínimo error espectrofotométrico, realizamos la representación de Ringbom operando de la misma forma que en el establecimiento de la ley de Lambert-Beer.

En la Gráfica N° 47 están representados los resultados obtenidos, y se observa que la zona de menor error espectrofotométrico es la comprendida entre 4,8 p.p.m. de Pd(II) y 18,2 p.p.m. de Pd(II).

#### REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

Para determinarla, se preparó una serie de 10 matraces aforados de 50 ml. conteniendo cada uno 12 p.p.m. 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: 495, 498, 500, 500, 498, 502, 495, 505, 495, 498, ( $A \cdot 10^3$ ), respectivamente, valores a los que corresponde un contenido en Pd(II) de 11,95; 11,98; 12,00; 12,00; 11,98; 12,02; 11,95; 12,05; 11,95; 11,98 p.p.m. respectivamente, con una media de 11,986.



De estos datos se deduce que la desviación típica  $\sigma = \pm 3,4 \cdot 10^{-2}$  y la desviación media (o error típico)  $\sigma_m = 1,07 \cdot 10^{-2}$ . Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer de 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  $\bar{x} \pm \sigma t$ , es decir entre 11,91 y 12,05. El valor medio tiene igualmente el 95% de probabilidades de hallarse comprendido entre  $\bar{x} \pm \sigma_{mt}$ , o sea entre 11,96 y 12,00.

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

#### INTERFERENCIAS

Con objeto de estudiar la posible interferencia de iones extraños en la aplicación del método para determinar Pd(II) mediante 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico; se realizaron experiencias en las que se introdujeron, en matraces aforados de 50 ml. 12 p.p.m., de Pd(II), cantidades variables de cationes y aniones cuya interferencia se desea conocer, 10 ml. de reactivo de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M. y 20 ml. de tampón de pH 10,5, enrasando finalmente con agua desionizada.

Las medidas de absorbancias se realizaron a la longitud de onda de 720 nm. y frente a un blanco que contenía igual cantidad de reactivo y tampón. Se consideró que no existía interferencia cuando las medidas espectrofotométricas no se diferenciaban en más de  $\pm 10$  unidades de absorbancia con respecto a la del complejo sin ión interferente cuya  $A \cdot 10^{-3} = 500$ .



En la Tabla N° 48, se resumen los resultados obtenidos.

T A B L A N° 48

Ión extraño	Cantidad p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	Error %
Ag(I)	1	485	2,50
Pb(II)	20	460	8,33
Pb(II)	2	500	0,00
Hg(I)	20	374	25,00
Hg(I)	2	465	7,50
Tl(I)	100	406	19,16
Tl(I)	20	495	0,41
Tl(I)	2	500	0,00
Hg(II)	2	440	9,16
Bi(III)	100	269	50,93
Bi(III)	20	499	0,16
Cu(II)	20	450	8,75
Cu(II)	2	480	4,16
Cd(II)	2	530	5,83
As(V)	2	450	8,75
Sb(III)	2	390	22,50
Sn(II)	20	384	23,33
Sn(II)	2	497	0,25
Au(III)	2	370	25,83



T A B L A N° 48

(Continuación)

Ión extraño	Cantidad p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	Error %
Pt(IV)	2	490	0,61
Ge(IV)	2	296	41,61
V(V)	20	425	15,00
V(V)	2	470	6,66
Al(III)	20	558	10,83
Al(III)	2	505	0,41
Fe(III)	2	614	22,50
Cr(III)	2	405	19,16
Be(II)	2	740	48,33
Ce(III)	2	572	13,33
Ga(III)	20	470	6,66
Ga(III)	2	510	0,61
Fe(II)	2	590	18,33
Zr(IV)	2	486	2,45
UO <sub>2</sub> (II)	20	498	0,20
Ni(II)	2	772	55,00
Th(IV)	20	730	46,66
Th(IV)	2	560	11,66
Mn(II)	2	868	58,33
Zn(II)	100	445	9,00



T A B L A N° 48

(Continuación)

Ión extraño	Cantidad p.p.m.	A.10 <sup>3</sup>	Error %
Zn(II)	20	500	0,00
Ca(II)	2	1067	114,16
Ba(II)	2	480	4,16
Sr(II)	20	710	42,50
Sr(II)	2	542	7,50
Mg(II)	2	604	21,83
Li(I)	100	500	0,00
Na(I)	100	500	0,00
K(I)	100	500	0,00
SCN <sup>-</sup>	2	475	6,00
F <sup>-</sup>	100	470	6,66
F <sup>-</sup>	20	500	0,00
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	2	420	15,20
EDTA	2	471	6,68

En la Tabla N° 48 puede observarse que para una concentración de ión interferente de 100 p.p.m., la mayoría de los cationes estudiados interfieren, debido fundamentalmente a la formación de hidróxidos al pH de trabajo.



ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO POR Pd(II) Y LA SAL DISODICA DEL ACIDO  
4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,6-DISULFONICO

Se determinó por los métodos de Job o de las variaciones continuas (modificación de Vos burg y Cooper) (101) y (102), Yoe y Jones (o de la razón molar) (103) y Harvey-Manning (modificación de Venkateswarlu y Rao) (107) y (109). En cada experiencia se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para la determinación de Pd(II).

REACTIVOS EMPLEADOS

Reactivo.-

Se preparó disolución de 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, en agua desionizada para que su concentración fuera  $10^{-4}$  M.

Solución de Pd(II).-

Se preparó por dilución de la disolución inicial de concentración  $2,109 \cdot 10^{-3}$  M, para que fuese  $10^{-3}$  M.

Solución reguladora de pH 10,5.-

Hidróxido sódico-bicarbonato sódico.



ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO EN DISTINTAS RELACIONES MOLARES

Antes de proceder a la aplicación de los métodos espectrofotométricos para la determinación de la estequiometría, se efectuaron los espectros del complejo en diferentes relaciones molares para tener una idea aproximada de la estequiometría del complejo. En la Gráfica N° 48 se representan dichos espectros para las relaciones molares 2R: 1Pd; 1R: 1Pd; 1R: 2Pd.

De la observación de dicha Gráfica se deduce la formación de un complejo de estequiometría 1R: 1Pd, lo cual se comprobará más adelante.

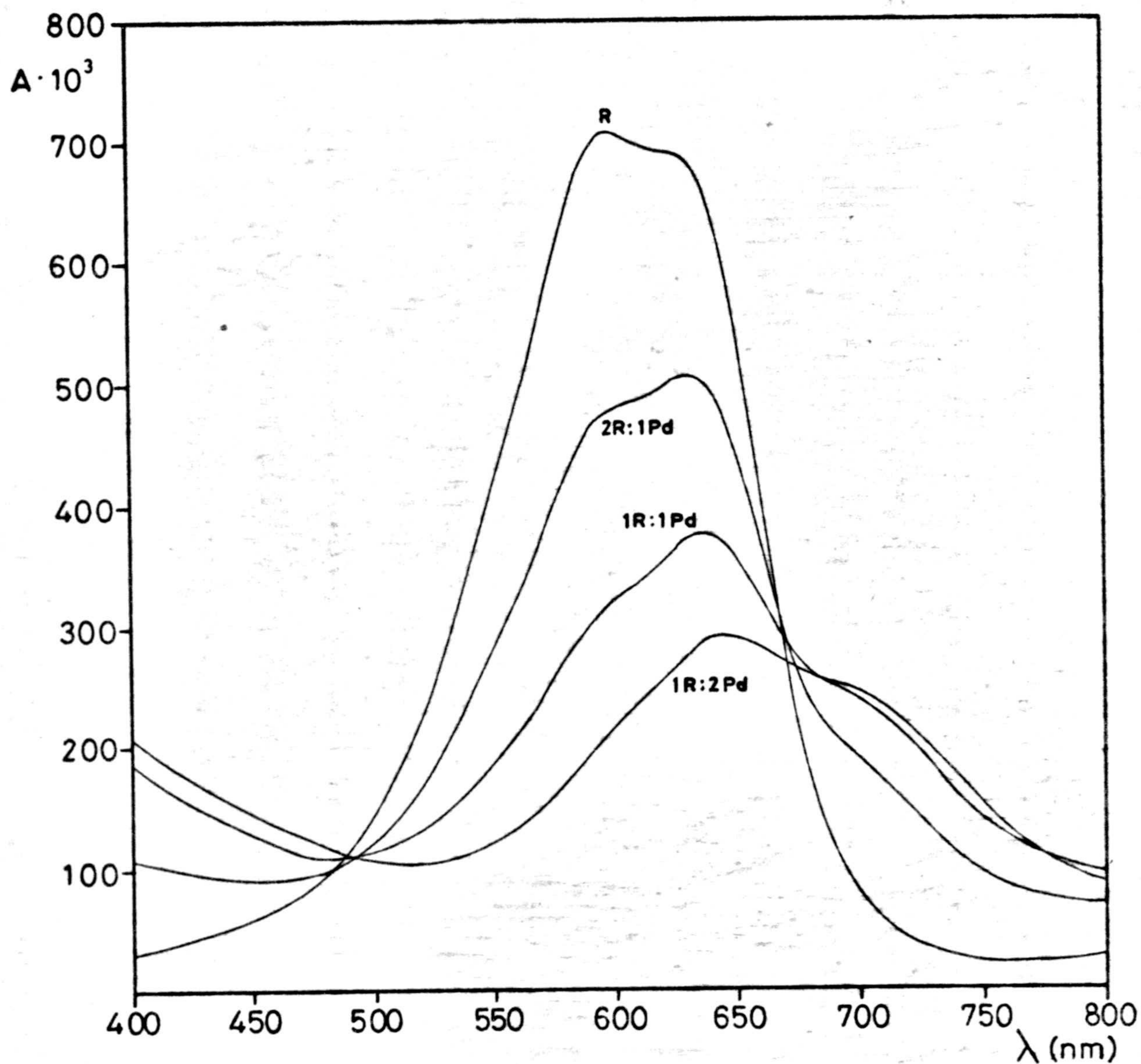
METODO DE JOB (MODIFICACION DE VOSBURG Y COOPER)

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 400nm, 515 nm y 720 nm siendo la concentración total y constante de reactivo y Pd(II) igual a  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

En matraces aforados de 25 ml. se introdujeron los ml. de reactivo y Pd(II) necesarios para que la concentración total fuese la anteriormente citada, según se resume en la Tabla N° 49, y 10 ml. de tampón de pH 10,5, enrasando a continuación con agua desionizada.

Para cada matraz se preparó su respectivo blanco conteniendo igual concentración de Pd(II) y tampón.





GRAFICA Nº  
Espectros de absorcion del complejo a  
distintas relaciones molares



Obtenidas las diferencias de absorbancias entre complejo y reactivo para las longitudes de onda utilizados, se resumen estas en la Tabla N°50 y en la Gráfica N° 49 se representan las absorbancias en función del cociente:

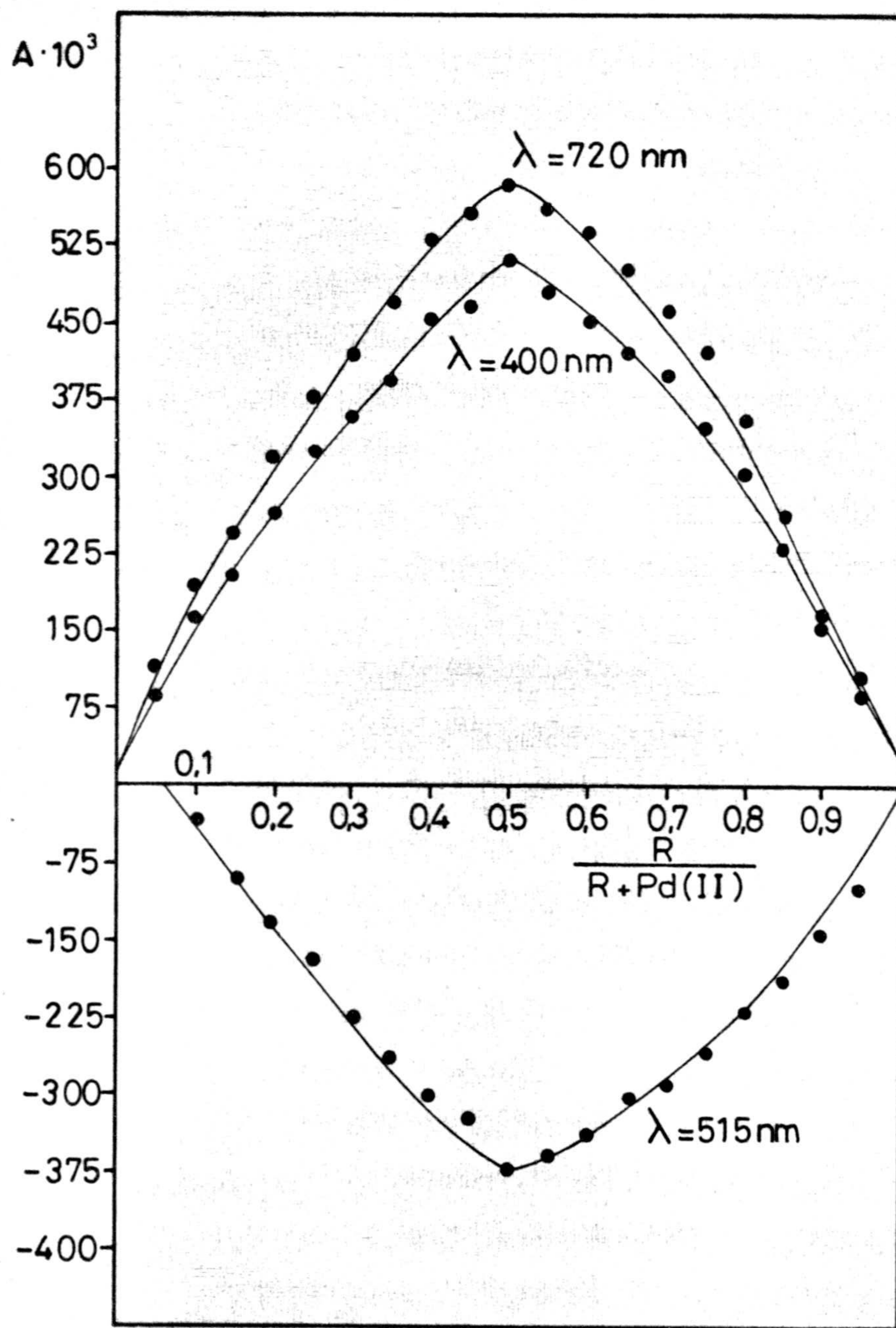
$$m = \frac{x}{x + y}$$

donde x son ml. de reactivo e y ml. de Pd(II).

T A B L A N°

ml puestos Pd(II) $10^{-3}$ M	ml puestos Reactivo $10^{-3}$ M	$A \cdot 10^3$		
		$\lambda = 400$	$\lambda = 515$	$\lambda = 720$
0,5	9,5	106	-100	89
1	9	155	-129	165
1,5	8,5	232	-189	263
2	8	305	-222	357
2,5	7,5	358	-259	422
3	7	400	-290	463
3,5	6,5	425	-305	493
4	6	454	-340	540
4,5	5,5	481	-360	564





GRAFICA N° 49

Metodo de Job para el complejo Reactivo-Pd(II)



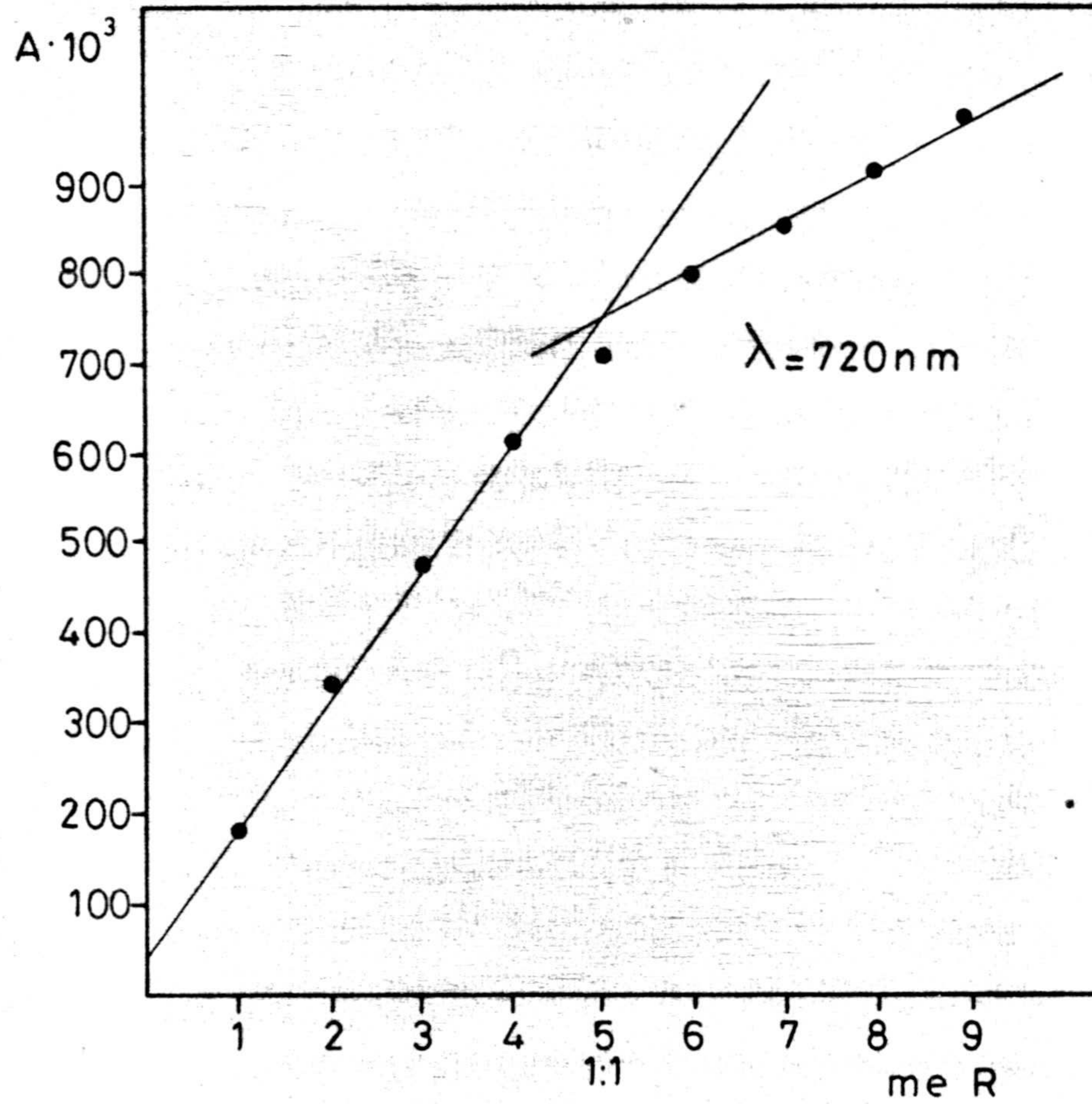
T A B L A      N<sup>o</sup>      (Continuación)

ml puestos Pd(II) $10^{-3}$ M.	ml puestos Reactivo $10^{-3}$ M	$A \cdot 10^3$		
		$\lambda = 400$	$\lambda = 515$	$\lambda = 720$
5	5	515	-372	585
5,5	4,5	470	-322	560
6	4	453	-301	528
6,5	3,5	397	-260	474
7	3	362	-225	420
7,5	2,5	327	-169	378
8	2	267	-132	319
8,5	1,5	202	- 90	246
9	1	165	- 33	191
9,5	0,5	89	+ 19	116

METODO DE YOE Y JONES (O DE LA RAZON MOLAR)

Se preparó una serie de matraces aforados de 25 ml. conteniendo cantidades variables de reactivo de concentración  $10^{-3}$  M, comprendidas entre 1 y 9 ml; 5ml. de Pd(II) de concentración  $10^{-3}$  M y 10 ml. de tampón de pH 10,5 enrasando con agua desionizada.





GRAFICA Nº 50

Metodo de Yoe y Jones para el complejo  
Reactivo - Pd (II)



Las medidas de absorbancia se realizaron a la longitud de onda de 720 nm. y frente a un blanco conteniendo iguales cantidades de Pd(II) y tampón.

Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla N° 51 y se representan en la Gráfica N° 50

T A B L A N° 51

ml Reactivo $10^{-3}$ M	ml Pd(II) $10^{-3}$ M	A. $10^3$
1	5	178
2	5	346
3	5	474
4	5	618
5	5	706
6	5	797
7	5	851
8	5	916
9	5	979

METODO DE HARVEY Y MANNING (MODIFICACION DE VENKATESWARLU Y RAO)

Con objeto de determinar la estequiometria del complejo formado por el Pd(II) con el reactivo en estudio, por aplicación de este método, se



prepararon dos series de 5 matraces de 25 ml. cada uno, manteniendo en la primera un exceso de reactivo y en la segunda un exceso de catión.

1.- Concentración de reactivo constante:

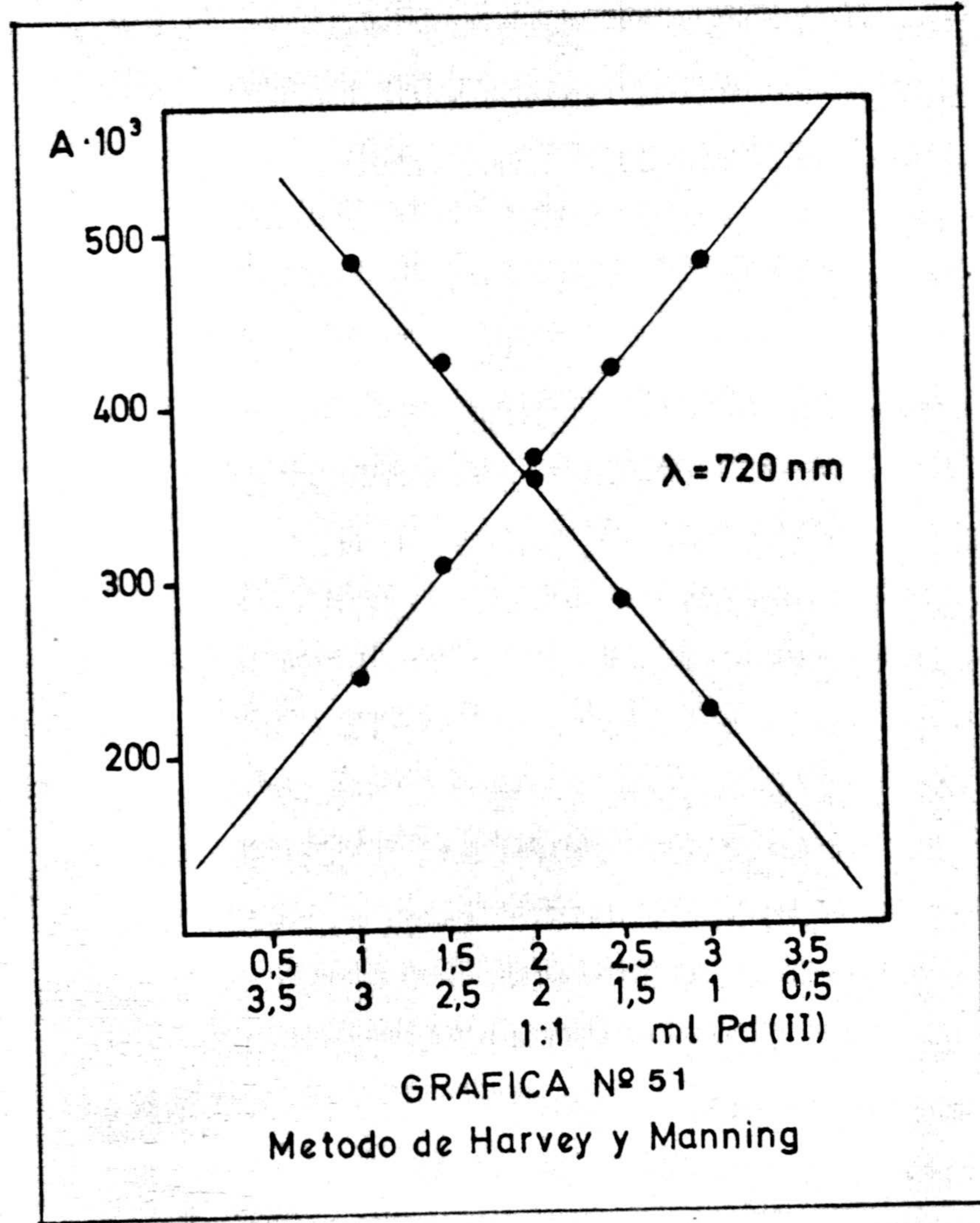
En matraces aforados de 25 ml., se introdujeron 6 ml. de reactivo  $10^{-3}$  M, cantidades de Pd(II) comprendidas entre 1 y 3 ml, de concentración  $10^{-3}$  M y 10 ml. de tampón de pH 10,5, enrasando con agua desionizada. Las absorbancias de estas disoluciones se midieron frente a un blanco que contenía igual cantidad de reactivo y de tampón.

2.- Concentración de Pd(II) constante:

Se preparó otra serie de matraces conteniendo cantidades variables de reactivo comprendidas entre 1 y 3 ml, de concentración  $10^{-3}$  M, 6 ml. de disolución de Pd(II)  $10^{-3}$  M, 10 ml. de tampón de pH 10,5 y se enrasaron con agua desionizada. Se midieron frente a un blanco conteniendo iguales cantidades de Pd(II) y tampón.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 720 nm. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla Nº 52 y se representan en la Gráfica Nº 51.







T A B L A N° 52

ml Pd(II) $10^{-3}$ M	ml R $10^{-3}$ M	$A \cdot 10^3$ $\lambda=720$	ml R $10^{-3}$ M	ml Pd(II) $10^{-3}$ M	$A \cdot 10^3$ $\lambda=720$
1	6	245	1	6	225
1,5	6	309	1,5	6	290
2	6	370	2	6	360
2,5	6	426	2,5	6	427
3	6	485	3	6	484

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COM-  
PLEJO Pd(II) -4,8-DIAMINO-1,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA-2,5-DISULFONATO SODICO

METODO DE HOLME Y LANGMHYR

En la página 110 al estudiar la reacción con Th(IV) describimos brevemente el fundamento de este método. Como allí se dijo la constante se obtiene mediante la ecuación:

$$K_{est} = \frac{E_a}{E_o m} \frac{\left[ b - \frac{E_n}{E_o m} a \right]^n}{\left[ a - \frac{E}{E_o} a \right]^m}$$



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

$$K_{est} = \frac{Ea}{E_0} \frac{\left[ b - \frac{E}{E_0} a \right]}{\left[ a - \frac{E}{E_0} a \right]}$$

#### PARTE EXPERIMENTAL.-

En matraces aforados de 25 ml. se introdujeron 4 ml. de reactivo  $10^{-3}$  M, cantidades de Pd(II) comprendidas entre 4,5 y 6,5 ml. de concentración  $10^{-3}$  M y 10 ml. de tampón de pH 10,5, enrasando con agua desionizada. Las medidas se realizaron a la longitud de onda de 720 nm. frente a un blanco conteniendo igual concentración de reactivo y de tampón.

En la Tabla N° 53 se representan las absorbancias leídas.

El cálculo de  $E_0$  se realiza graficamente a partir de los datos obtenidos en la Tabla anterior. En la siguiente Tabla N° 54 se expresan los datos necesarios para dicha representación que se realiza en la Gráfica N° 52.



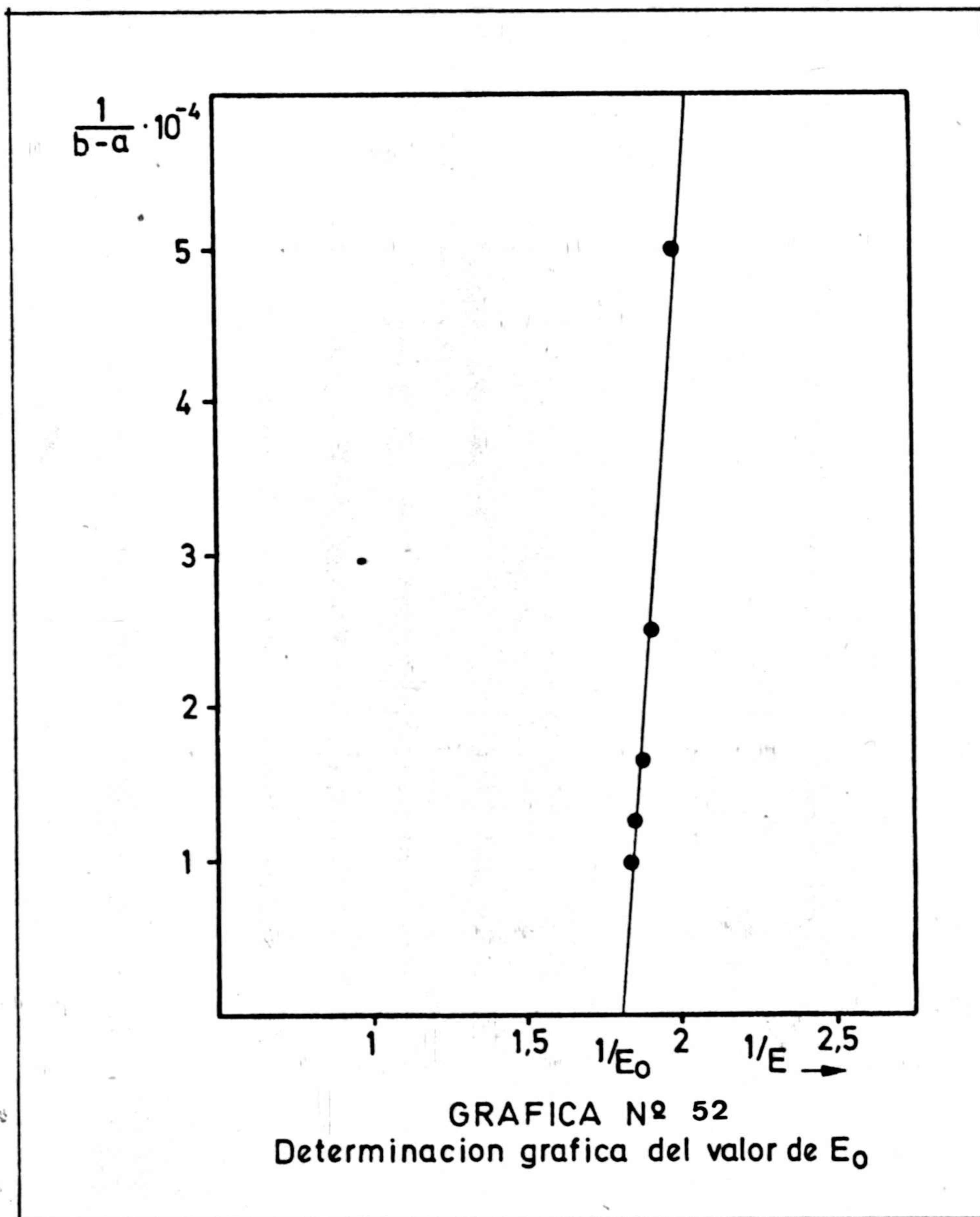
T A B L A N° 53

Solución	Concentración de reactivo a	Concentración de Pd(II) b	A.10 <sup>3</sup>
1	1,60.10 <sup>-4</sup>	1,80.10 <sup>-4</sup>	508
2	1,60.10 <sup>-4</sup>	2,00.10 <sup>-4</sup>	524
3	1,60.10 <sup>-4</sup>	2,20.10 <sup>-4</sup>	533
4	1,60.10 <sup>-4</sup>	2,40.10 <sup>-4</sup>	539
5	1,60.10 <sup>-4</sup>	2,60.10 <sup>-4</sup>	542

T A B L A N° 54

Solución	E	1/E	$\frac{n}{m} \left[ b - \frac{n}{m} a \right]^{n/m} 10^{-4}$
1	0,508	1,948	5,00
2	0,524	1,908	2,50
3	0,533	1,876	,1,66
4	0,539	1,855	1,25
5	0,542	1,845	1,00







El valor de  $1/E_0$ , obtenido por extrapolación, resulta ser de 1,80, a lo que corresponde un valor de  $E_0 = 0,555$ . Con estos datos aplicados en la expresión del cálculo de la constante, se obtiene el valor de esta para cada pareja de valores a y b, como se expresa en la Tabla Nº 55

TABLA Nº 55

Solución	a	b	K	lgK
1	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^5$	5,51
2	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^5$	5,54
3	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$3,69 \cdot 10^5$	5,56
4	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^5$	5,60
5	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^5$	5,59

El valor medio de K resulta ser  $3,67 \cdot 10^5$ , correspondiéndole un valor medio de  $\lg K = 5,56 \pm 0,05$



## CAPITULO 8º

UTILIZACION DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIIDROXIAN-  
TRAQUINONA COMO INDICADOR ACIDO-BASE EN MEDIO  
ACETICO



INDICADORES EN MEDIO ACETICODISOLUCIONES EMPLEADAS.-Disolución de  $\text{ClO}_4\text{H O},1 \text{ N}$  en medio acético.-

Esta disolución se preparó a partir de 10,8 ml. de disolución de ácido perclórico de 60 % de riqueza y densidad 1,54. Con objeto de eliminar el agua que acompaña al ácido, se adicionaron 34,8 ml. de anhídrido acético y se enrasó hasta un litro. La disolución se valoró con ftalato ácido de potasio en presencia de violeta cristal como indicador, una vez transcurridas 24 h. desde su preparación.

Disolución de salicilato sódico 0,1 M.-

Fué preparado disolviendo 16,01 gr. de salicilato sódico Merck R.A., desecado a 110°C, en ácido acético glacial, y llevando la disolución hasta un volumen de un litro. Se contrastó con  $\text{ClO}_4\text{H O},1\text{N}$ , potenciométricamente.

Disolución de benzoato sódico 0,1M.-

Se preparó disolviendo 14,41 gr. del producto Merck R.A., desecado previamente en estufa a 110°C, en ácido acético glacial, y llevando hasta el volumen de un litro. Se contrastó esta disolución con  $\text{ClO}_4\text{H O},1\text{N}$ , potenciométricamente.



Disolución de acetato sódico 0,1 N.-

Se prepararon 8,203 gr. de acetato sódico Merck R.A. desecado a 110° C, y se disolvieron en ácido acético glacial llevando el conjunto hasta el volumen de un litro. La disolución se contrastó potenciométricamente con  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 N.

Disolución de violeta cristal.-

Fue preparada por disolución de 0,5 gr. de violeta cristal Merck R.A., en 100 ml. de ácido acético glacial.

Disolución de reactivo al 0,05%.-

Se preparó 0,5 gr. de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona y se disolvieron en ácido acético glacial, enrasando finalmente hasta un volumen de un litro.

Técnica y precauciones operatorias.-

Al trabajar en medio no acuoso se ha tenido la precaución con el material aforado de secarlo en estufa a 110° C, después de lavado, dejándolo enfriar posteriormente hasta la temperatura ambiente. Se utilizaron frascos de polietileno para el ácido acético glacial. El trabajo se realizó en vitrina siempre que ello fue posible y se guardaron las precauciones operatorias y normas preventivas recomendadas por C.H. Gray (113).



UTILIZACION DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA, COMO INDICADOR ACIDOBASE EN MEDIO ACETICO

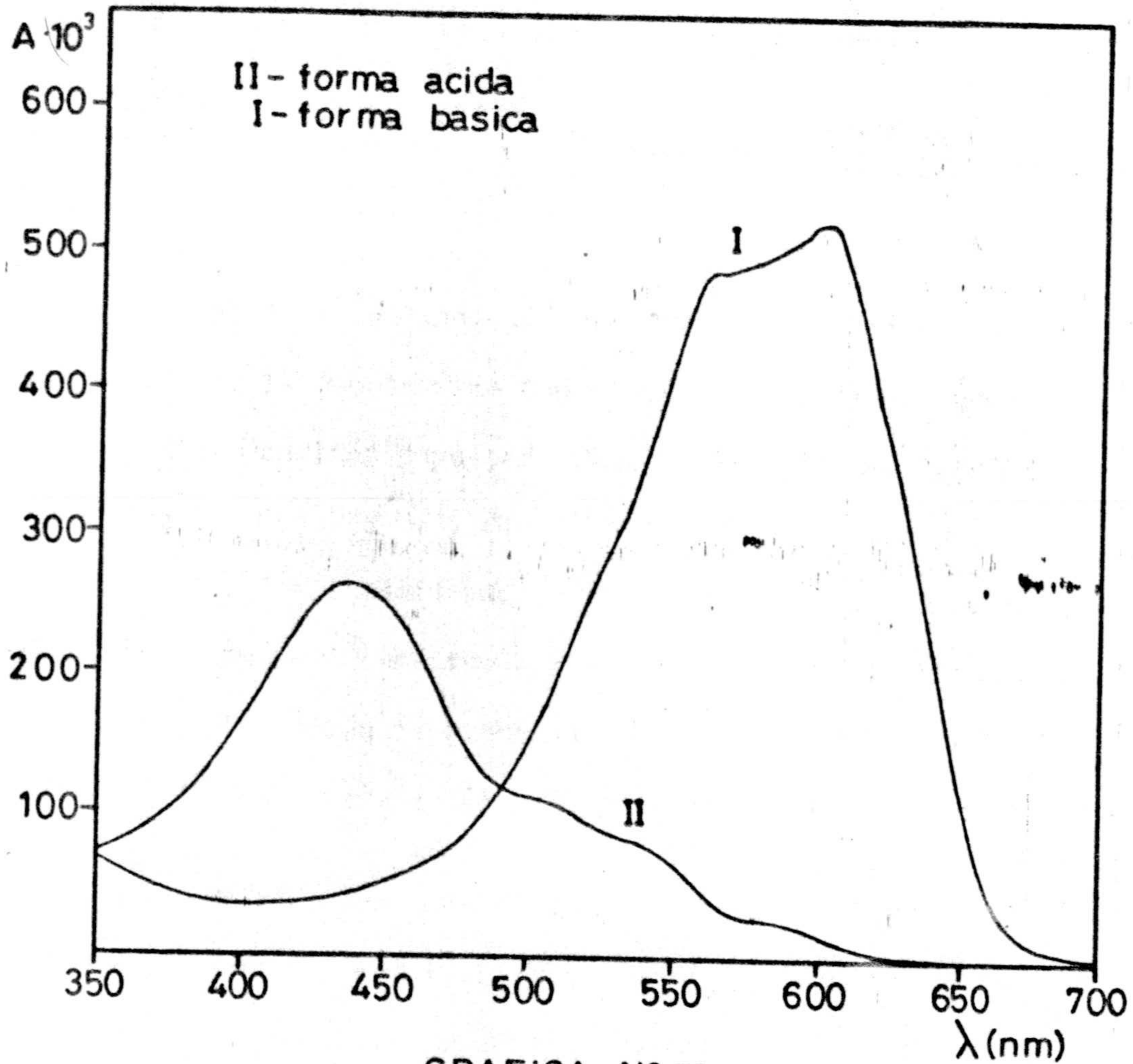
La 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, tiene un color azul cuando se encuentra disuelta en ácido acético glacial, y también en presencia de alguna sustancia que en medio acético se comporte como base, como por ejemplo el acetato sódico, benzoato sódico, salicilato sódico. Este color cambia a rosa cuando el reactivo se encuentra en presencia de ácidos fuertes, tal como el ácido perclórico. Además cuando una disolución acética de una de estas bases, en presencia de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, se adiciona lentamente ácido fuerte, existe un momento en el cual el color azul de la disolución inicial cambia a rosa.

Basándonos en estos hechos, se pensó en la posible utilización como indicador ácido-base en medio acético de la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, por lo cual se inició el estudio teórico, potenciométrico y espectrofotométrico del indicador siguiéndose el trabajo con algunas aplicaciones prácticas para su utilización.

ESPECTROS DE ABSORCION DE LAS FORMAS ACIDAS Y BASICA DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA

Para establecer estos espectros se prepararon dos matraces aforados de 25 ml. en los que se introdujeron 1 ml. de reactivo al 0,05% en ácido acético glacial, en uno de los matraces se colocó además 5 ml. de disolución acética de ácido perclórico 0,1N y en el otro se pusieron 5 ml. de disolución acética de acetato sódico 0,1N y se enrasaron finalmente los dos matraces a su volumen con ácido acético glacial.





GRAFICA Nº 53

Espectros de absorcion del reactivo en medio acetico



Los espectros se realizaron en una zona de longitudes de onda comprendida entre 300 nm. y 700 nm. y estan representados en la Gráfica N° 53 en la que el espectro I corresponde a la forma básica y el II a la ácida. De la observación de esta gráfica, se deduce que la forma básica presenta un máximo de absorción de 600 nm. y otro de 565 nm., y la forma ácida uno solamente a 435 nm.

CONTRASTE DE UNA DISOLUCION DE  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 N FRENTE A FTALATO ACIDO DE POTASIO, CON VIOLETA CRISTAL COMO INDICADOR

El contraste de la disolución de  $\text{ClO}_4\text{H}$  aproximadamente 0,1N, se llevó a cabo utilizando 10 muestras de ftalato ácido de potasio previamente desecadas a 110°C. Estas muestras cuyo peso exacto resultó ser: 0,4092; 0,3976; 0,3952; 0,4062; 0,4078; 0,3893; 0,3932; 0,3966; 0,4085 y 0,4000gr, se introdujeron en erlenmeyer de 250 ml. añadiendo, a continuación a cada muestra, para su disolución 50 ml. de ácido acético glacial y 3 a 4 gotas del indicador violeta cristal. A continuación se procedió a su valoración mediante  $\text{ClO}_4\text{H}$  aproximadamente 0,1 N hasta viraje del indicador del violeta a amarillo-verdoso.

Las concentraciones halladas, expresadas en normalidad fueron: 0,1006; 0,1013; 0,1014; 0,1014; 0,1013; 0,1008; 0,1014; 0,1016; 0,1015; 0,1014 a los cuales corresponde un valor medio de 0,1013. La desviación típica calculada es  $\sigma = \pm 3,14 \cdot 10^{-4}$  y la desviación media o error típico es  $\sigma_m = \pm 9,90 \cdot 10^{-5}$ . Según la tabla de Fischer para 10 matraces y  $P = 0,05$ ,  $t = 2,262$ , con estos datos se deduce toda medida tiene un 95% de probabilidades de encontrarse comprendida dentro del intervalo 0,1019-0,1005 por lo cual, ningún resultado es rechazable. Igualmente el valor medio tiene un 95% de probabilidades de encontrarse comprendido dentro de los límites 0,1014 y 0,1010. El error relativo



sobre el valor medio cometido es 0,22 %.

CONTRASTE DE UNA DISOLUCION DE  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1 N FRENTE A FTALATO ACIDO DE POTASIO  
USANDO 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA COMO INDICADOR DEL PUNTO FINAL

Se siguió igual método que el descrito anteriormente utilizando violeta cristal como indicador. Se pesaron cantidades de ftalato ácido de potasio previamente desecado, de aproximadamente 0,4 gr. y se disolvieron en alrededor de 50 ml. de ácido acético glacial, añadiéndose a continuación 1 ml. de disolución de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona realizándose la valoración con disolución acética de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,1N hasta viraje del azul al rojo. Las cantidades de ftalato ácido de potasio puestas fueron: 0,4061; 0,3876; 0,4036; 0,4038; 0,3969; 0,3964; 0,3857; 0,4005; 0,4023 y 0,4070 gr a los cuales corresponden los valores, expresados en normalidad, de  $\text{ClO}_4\text{H}$  siguientes: 0,1014, 0,1015, 0,1018, 0,1019, 0,1012, 0,1116, 0,1020, y 0,1016, con un valor medio de 0,1015. La desviación típica calculada fué  $\sigma = \pm 2,49 \cdot 10^{-4}$  y la desviación media o error típico  $\sigma_m = \pm 7,85 \cdot 10^{-5}$ . Según la Tabla de Fischer para  $P = 0,05$  y  $N = 9$  al valor de  $t = 2,262$  resultando que cualquier determinación realizada tiene un 95% de probabilidades de estar comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma t$  es decir entre 0,1021 y 0,1011. Igualmente el valor medio tiene un 95% de probabilidades de estar comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma_m t$  o sea entre 0,1017 y 0,1015. El error relativo sobre el valor medio cometido es de 0,17.

COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS DOS METODOS ANTERIORES

Aplicamos el caso general (influencia de un solo factor variable, con números diferentes a muestras) a nuestro caso particular en el que para los dos



métodos se han realizado el mismo número de determinaciones.

Siendo,  $n = n_a = n_b$  el número de medidas efectuadas en cada determinación  $x_a$  y  $x_b$  los valores obtenidos en cada determinación efectuada cuando se utilizan, respectivamente, violeta cristal y 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona y  $\bar{x}_a$  y  $\bar{x}_b$  los valores medios respectivos.

$$V_t = \frac{(x_a - \bar{x}_a)^2 + (x_b - \bar{x}_b)^2}{n_a - 1 + n_b - 1} = \frac{(8.900 + 4.700) \cdot 10^{-10}}{18} = 755 \cdot 10^{-10}$$

La diferencia entre los valores medios es:

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b = 0,1013 - 0,1015 = 0,0002$$

y la desviación típica de la diferencia es:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b}} = \sqrt{\frac{2.755 \cdot 10^{-10}}{10}} = \pm 12,3 \cdot 10^{-5}$$



El valor experimental de  $t$  será pues:

$$t = \frac{d}{\sigma_d} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{12,3 \cdot 10^{-5}} = 1,62$$

Puesto que para 20 muestras ( $N=18$ ) y  $P=0,05$ , la tabla de Fischer de para  $t$  el valor 2,101, resulta que el valor de  $t$  hallado experimentalmente es menor que el teórico lo que nos dice que ambos métodos son comparables.

#### ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL VIRAJE DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIIDROXIANTRAQUINONA

Se han realizado las valoraciones potenciométricas de acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico, con  $\text{ClO}_4\text{H}$  y en presencia de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona. En todos los casos se tomaron 5 ml., de la disolución de la base correspondiente de concentración 0,1N a los que se adicionaron 2 ml. de disolución acética de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05% y aproximadamente 50 ml. de ácido acético glacial. Desde la microbureta se adicionó solución 0,1N de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Después de cada adición se midió el potencial de la disolución utilizando un electrodo de vidrio como indicador y otro de calomelanos saturado como electrodo de referencia, anotándose seguidamente el color de la disolución.



Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en las Tablas Nº 56, 57 58 y se han representado en las Gráficas Nº 54, 55, 56.

De la observación de estas gráficas se deduce que en las reacciones de  $\text{ClO}_4\text{H}$  con acetato sódico, benzoato sódico, salicilato sódico el potencial presenta un salto brusco en el punto de equivalencia y el cambio de color del indicador se produce en la zona de máxima pendiente. Se comprueba, en efecto, que el valor máximo de  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ , es decir, el punto de equivalencia de la reacción determinado potenciométricamente, queda comprendido dentro de la zona en la que el indicador violeta pasa a rosa amarillento, y concretamente en la zona en la que el indicador presenta un color rosa.

#### INTERVALO DE VIRAJE DE LA 1,8-DIAMINO-4,5-DIHIDROXIANTRAQUINONA

En la valoración potenciométrica de acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico con ácido perclórico, en presencia de 1,8-diamino-4,5-dihidro xiantraquinona se observa una relación entre absorbancias y potenciales semejante a la que existe entre potenciales y volúmenes, y así, al ir variando el potencial, las absorbancias cambian poco al principio de la valoración, mientras que en las proximidades del punto de equivalencia la absorbancia cambia mucho para pequeñas variaciones del potencial.

En lo que respecta a las reacciones antes indicadas se han determinado el intervalo de viraje, que corresponde al comprendido entre los potenciales de 560 mV a 650 mV aproximadamente, existiendo ligeras variaciones de estos valores para cada reacción en concreto. Para determinar estos datos se operó como se describa a continuación.



T A B L A N° 56 (acetato sódico)

V ml. $\text{ClO}_4\text{H}$	E mV	$\Delta V$	$\Delta E$	$\Delta E / \Delta V$	$V' = V + \Delta V / 2$	Color
0,00	387					
1,00	410	1,00	23	23	1,50	
2,00	429	1,00	19	19	2,50	
3,00	447	1,00	18	18	3,50	
4,00	469	1,00	22	22	4,50	
4,20	474	0,20	5	25	4,30	
4,40	480	0,20	6	30	4,50	
4,60	493	0,20	13	65	4,70	violeta
4,80	519	0,20	26	130	4,90	
4,90	540	0,10	21	210	4,95	rosa
4,95	575	0,05	35	700	4,97	
5,00	609	0,05	34	680	5,02	
5,05	625	0,05	16	320	5,07	
5,10	639	0,05	14	280	5,12	
5,20	659	0,10	11	110	5,25	
5,40	677	0,20	18	90	5,50	rosa-
5,60	685	0,20	8	40	5,70	amarillo
5,80	689	0,20	4	20	5,90	
6,00	694	0,20	5	25	6,10	
7,00	703	1,00	9	9	7,50	

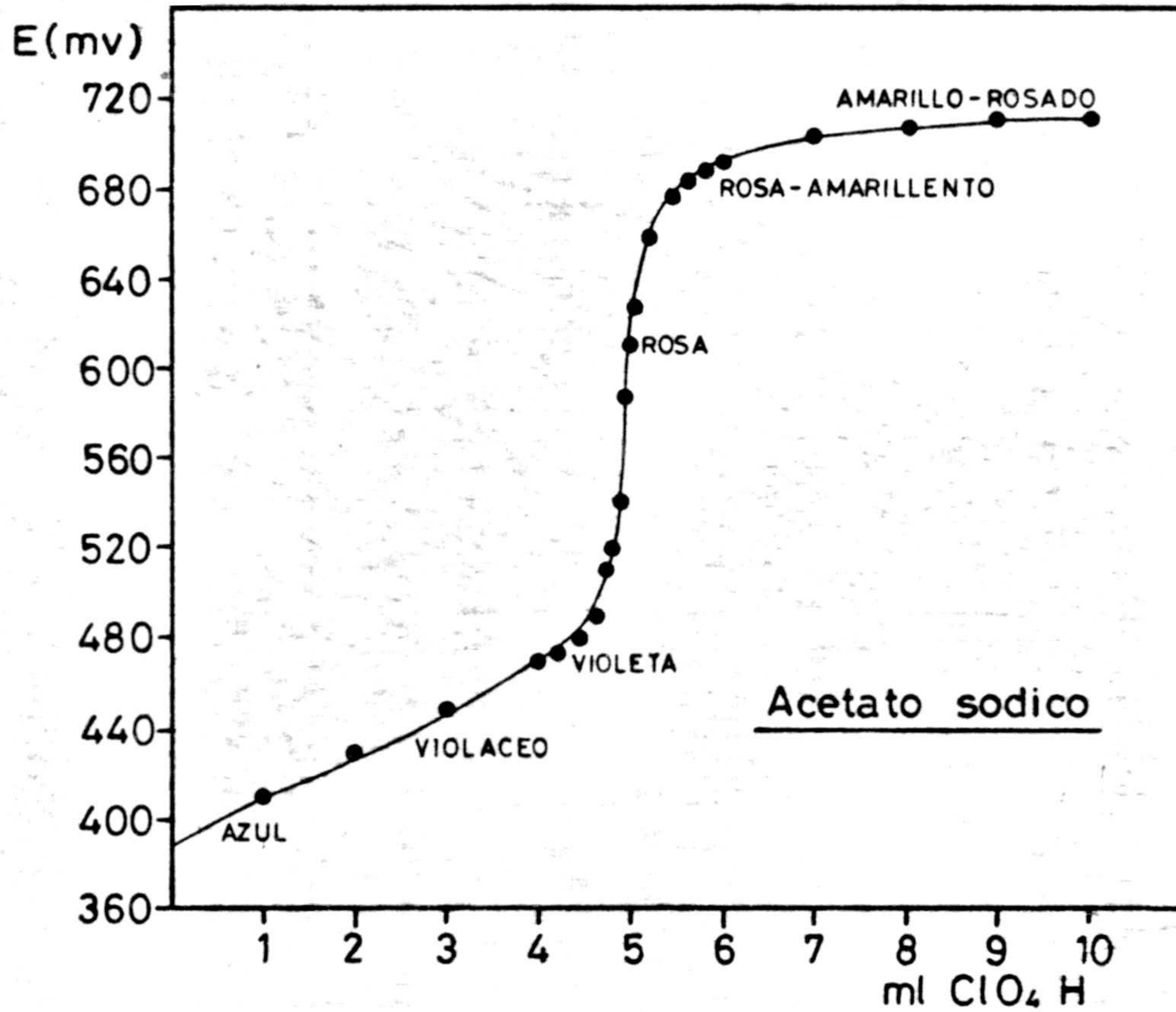


T A B L A N° 56 (Acetato sódico)

(continuación)

V ml. $\text{ClO}_4\text{H}$	E mV	$\Delta V$	$\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$	$V' = V + \Delta V/2$	Color
8,00	706	1,00	3	3	8,50	
9,00	710	1,00	4	4	9,50	
10,00	713	1,00	3	3	10,50	





GRAFICA N<sup>o</sup>  
 Estudio potenciometrico del viraje de la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona.

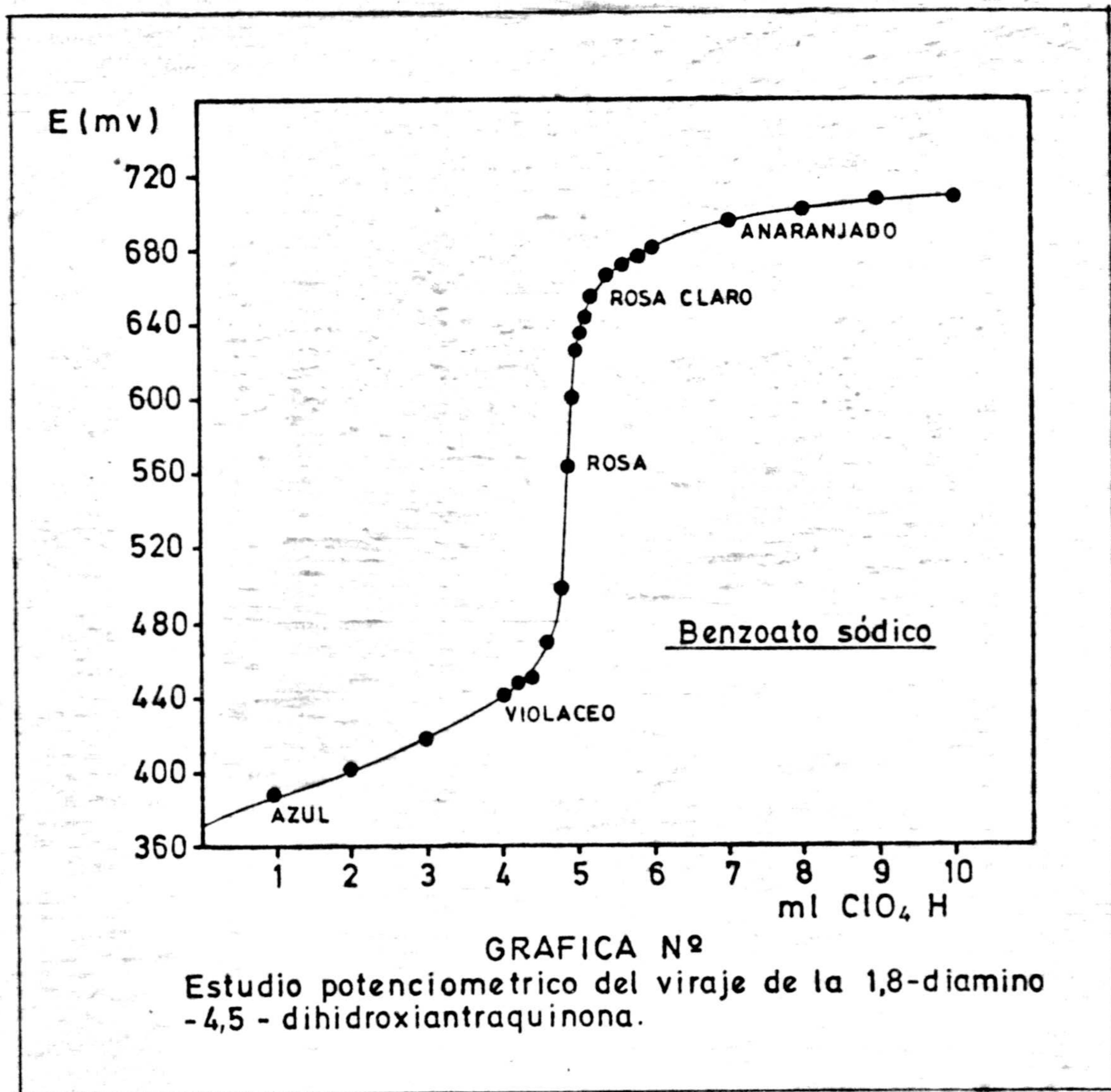


T A B L A N° 57

(Benzoato sódico)

V ml. ClO <sub>4</sub> H	E mV	$\Delta V$	$\Delta E$	$\Delta E / \Delta V$	$V' = V + \Delta V / 2$	Color
0,00	372					
1,00	388	1,00	16	16	1,50	
2,00	402	1,00	14	14	2,50	
3,00	419	1,00	17	17	3,50	
4,00	442	1,00	23	23	4,50	
4,20	447	0,20	5	25	4,30	
4,40	455	0,20	8	40	4,50	
4,60	470	0,20	15	75	4,70	violeta
4,80	497	0,20	27	135	4,90	
4,90	563	0,10	66	660	4,95	rosa
4,95	599	0,05	36	720	4,97	
5,00	624	0,05	25	500	5,02	
5,05	636	0,05	12	240	5,07	
5,10	643	0,05	7	140	5,12	rosa-
5,20	654	0,10	11	110	5,25	amarillo
5,40	665	0,20	11	55	5,50	
5,60	672	0,20	7	35	5,70	
5,80	678	0,20	6	30	5,90	
6,00	684	0,20	6	30	6,10	
7,00	695	1,00	11	11	7,50	
8,00	700	1,00	5	5	8,50	
9,00	705	1,00	5	5	9,50	
10,00	707	1,00	2	2	10,50	



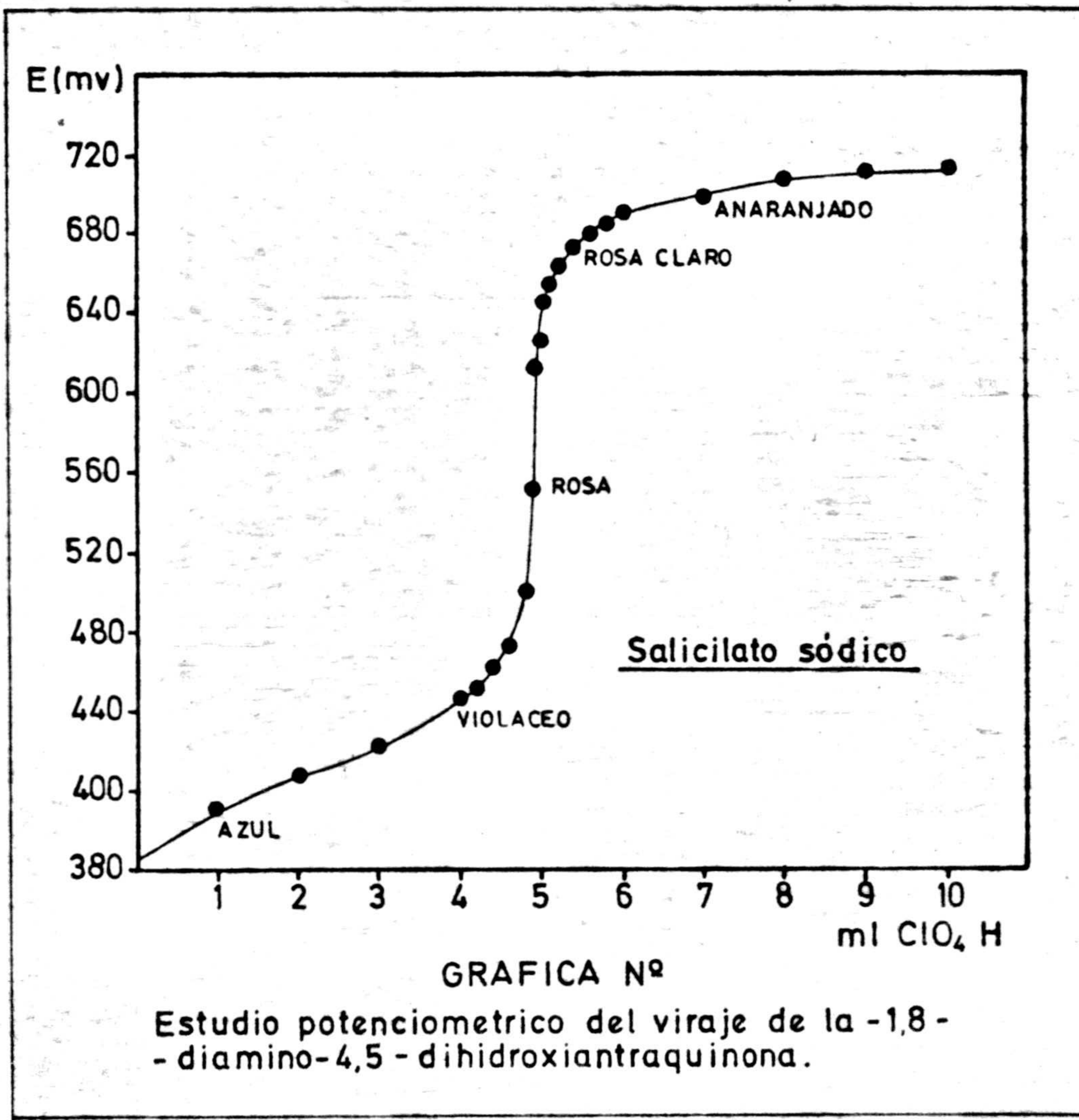




T A B L A N° 58 (Salicilato sódico)

V ml. $\text{ClO}_4\text{H}$	E mV	$\Delta V$	$\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$	$V' = V + \Delta V/2$	Color
0,00	365					
1,00	393	1,00	28	28	1,50	
2,00	408	1,00	15	15	2,50	
3,00	423	1,00	15	15	3,50	
4,00	445	1,00	22	22	4,50	
4,20	452	0,20	7	35	4,30	
4,40	462	0,20	10	50	4,50	
4,60	475	0,20	13	65	4,70	violeta
4,80	501	0,20	26	130	4,90	
4,90	553	0,10	52	520	4,95	rosa
4,95	613	0,05	60	1200	4,97	
5,00	636	0,05	23	460	5,02	
5,05	645	0,05	9	180	5,07	
5,10	654	0,05	9	180	5,12	
5,20	663	0,10	9	90	5,25	
5,40	674	0,20	11	55	5,50	rosa
5,60	680	0,20	6	30	5,70	Amarillo
5,80	687	0,20	7	35	5,90	
6,00	690	0,20	3	15	6,10	
7,00	697	1,00	7	7	7,50	
8,00	705	1,00	8	8	8,50	
9,00	712	1,00	7	7	9,50	
10,00	714	1,00	2	2	10,50	







VIRAJE DEL INDICADOR EN LA VALORACION DE ACETATO SODICO CON ACIDO PERCLORICO

Se determinó operando de la siguiente forma, en quince matraces aforados de 25 ml., se introdujeron 5 ml. de disolución acética de acetato sódico de concentración 0,0993 N, 2 ml., de disolución de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05 % en ácido acético glacial y cantidades variables de ácido perclórico, en ácido acético, de concentración 0,101 N y enrasando el matraz con ácido acético.

Las absorbancias de estas disoluciones se midieron a las longitudes de onda de 575 nm y 590 nm, así como sus potenciales, los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla N° 59 y se han representado en la Gráfica N° 57.

Observando dichas gráficas y tabla se deduce el valor del intervalo de viraje del indicador para esta reacción, pudiéndose considerar para el valor máximo de  $\Delta A/\Delta E$  el  $E = 570$  mV, estando el intervalo de viraje del indicador comprendido entre 555 mV y 585 mV.

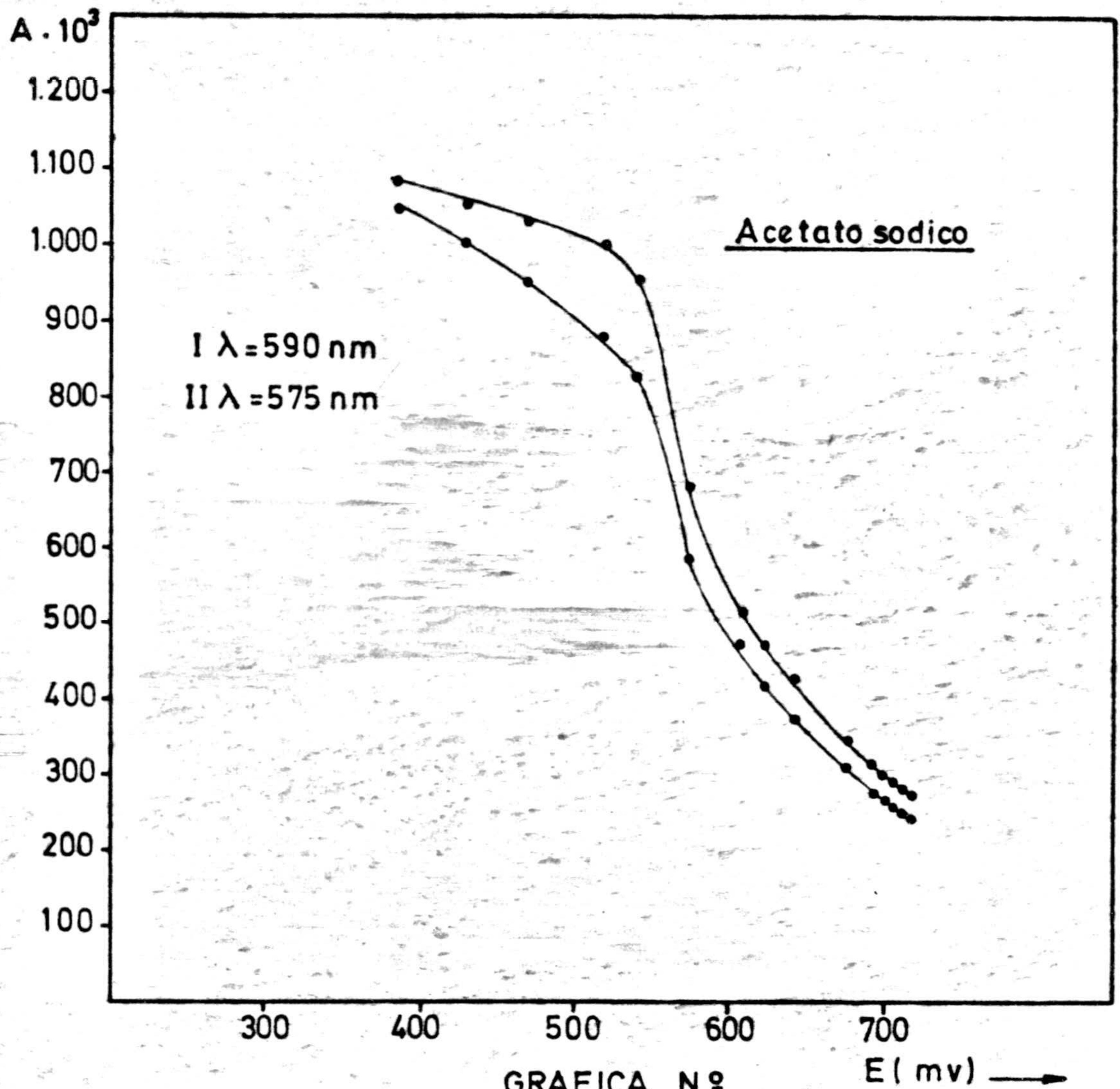
Según esto y comparando con la Gráfica N° 54 en la que se representa el valor potencial frente al volumen de ácido añadido, se comprende que el viraje del indicador tenga lugar en una zona en la que este es utilizable, con los errores habituales. En efecto, la curva potenciométrica presenta su punto de inflexión para un potencial de 570 mV. y una máxima pendiente para potenciales comprendidos entre 490 y 650 mV. entre cuyos volúmenes respectivos se encuentra el punto de equivalencia de la valoración.



T A B L A № 59

№	ml AcNa 0,0993	ml ClO <sub>4</sub> H 0,101	E (mV)	A, 10 <sup>3</sup>	
				λ = 575	λ = 590
1	5	0,00	387	1049	1080
2	5	2,00	429	1000	1050
3	5	4,00	469	950	1030
4	5	4,80	519	880	1000
5	5	4,90	540	826	955
6	5	4,95	575	587	680
7	5	5,00	609	465	515
8	5	5,05	625	415	470
9	5	5,10	639	370	429
10	5	5,50	681	312	332
11	5	6,00	694	275	310
12	5	7,00	703	265	298
13	5	8,00	706	260	292
14	5	9,00	710	255	289
15	5	10,00	713	250	282





GRAFICA N<sup>o</sup>

Viraje del indicador en la valoración potenciométrica de acetato sodico con  $\text{ClO}_4\text{H}$ .



VIRAJE DEL INDICADOR EN LA VALORACION DE BENZOATO SODICO CON ACIDO PERCLORICO

El procedimiento seguido para esta experiencia fue análogo al de la anterior, de esta manera, en quince matraces aforados de 25 ml. se introdujeron 5 ml. de disolución acética de benzoato sódico 0,0989 N, 2 ml. de disolución de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05 % en ácido acético glacial y distintos volúmenes de ácido perclórico 0,101 N en ácido acético, enrasándose con ácido acético glacial.

Las medidas de las absorbancias y potenciales se han resumido en la Tabla N° 60 y se han representado en la Gráfica N° 58.

Estudiando estos datos se deduce que el intervalo de viraje se encuentra comprendido entre 595 y 670 mV y que la máxima variación de absorbancia del indicador con respecto al potencial se da a 615 mV.

En la Gráfica N° 55 en la cual se representaron los potenciales en función del volumen añadido, se muestra que la máxima pendiente está en el intervalo de potenciales comprendido entre 480 y 640 mV.

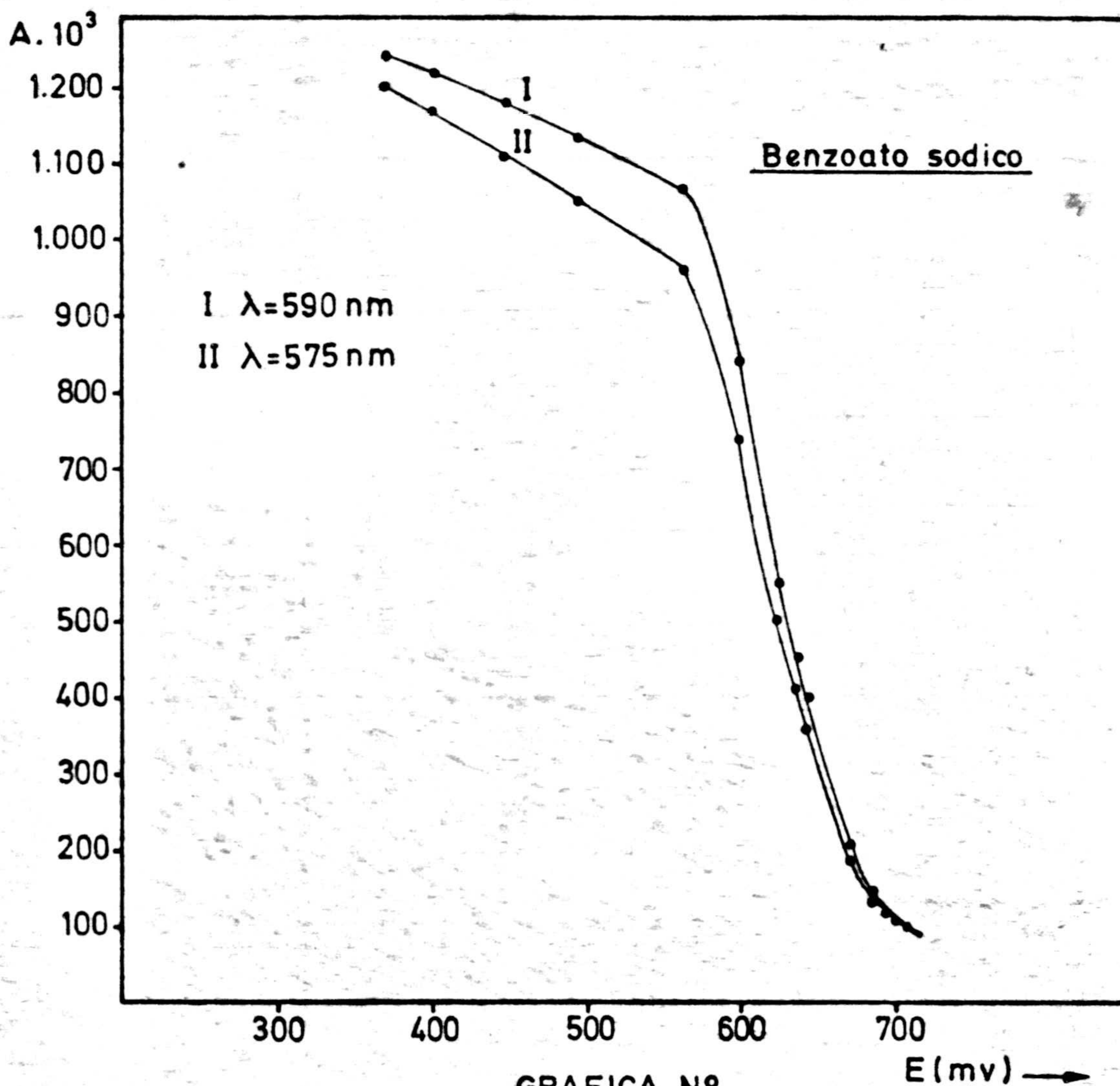
De todo ello se deduce, que el indicador es utilizable en la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico.



T A B L A N º 60

Nº	ml Benz 0,0993N	ml. ClO <sub>4</sub> H 0,101 N	E (mV)	A.10 <sup>3</sup>	
				λ = 575	λ = 590
1	5	0,00	372	1200	1240
2	5	2,00	402	1168	1218
3	5	4,00	442	1110	1180
4	5	4,80	497	1050	1130
5	5	4,90	563	960	1066
6	5	4,95	599	740	840
7	5	5,00	624	502	550
8	5	5,05	636	415	452
9	5	5,10	643	360	400
10	5	5,50	669	190	210
11	5	6,00	684	138	149
12	5	7,00	695	120	120
13	5	8,00	700	106	105
14	5	9,00	705	101	101
15	5	10,00	707	100	100





GRAFICA N<sup>o</sup>

Viraje del indicador en la valoración potenciométrica de benzoato sodico con  $\text{ClO}_4\text{H}$ .



VIRAJE DEL INDICADOR EN LA VALORACION DE SALICILATO SODICO CON ACIDO PERCLORICO

Al igual que en los casos anteriores, se prepararon quince matraces aforados de 25 ml. en los que se introdujeron 5 ml. de disolución acética de salicilato sódico 0,0993 N, 2 ml. de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05 % en ácido acético glacial y cantidades variables de ácido perclórico 0,101 N, enrasando con ácido acético glacial.

Las absorbancias y potenciales medidos se resumen en la Tabla Nº 61 y se representan en la Gráfica Nº 59.

Observando dichas tabla y gráfica se puede deducir que en el intervalo de viraje del indicador para esta reacción se encuentra comprendido entre los potenciales de 620 mV y 685 mV. así como el valor máximo de la pendiente corresponde a 645 mV.

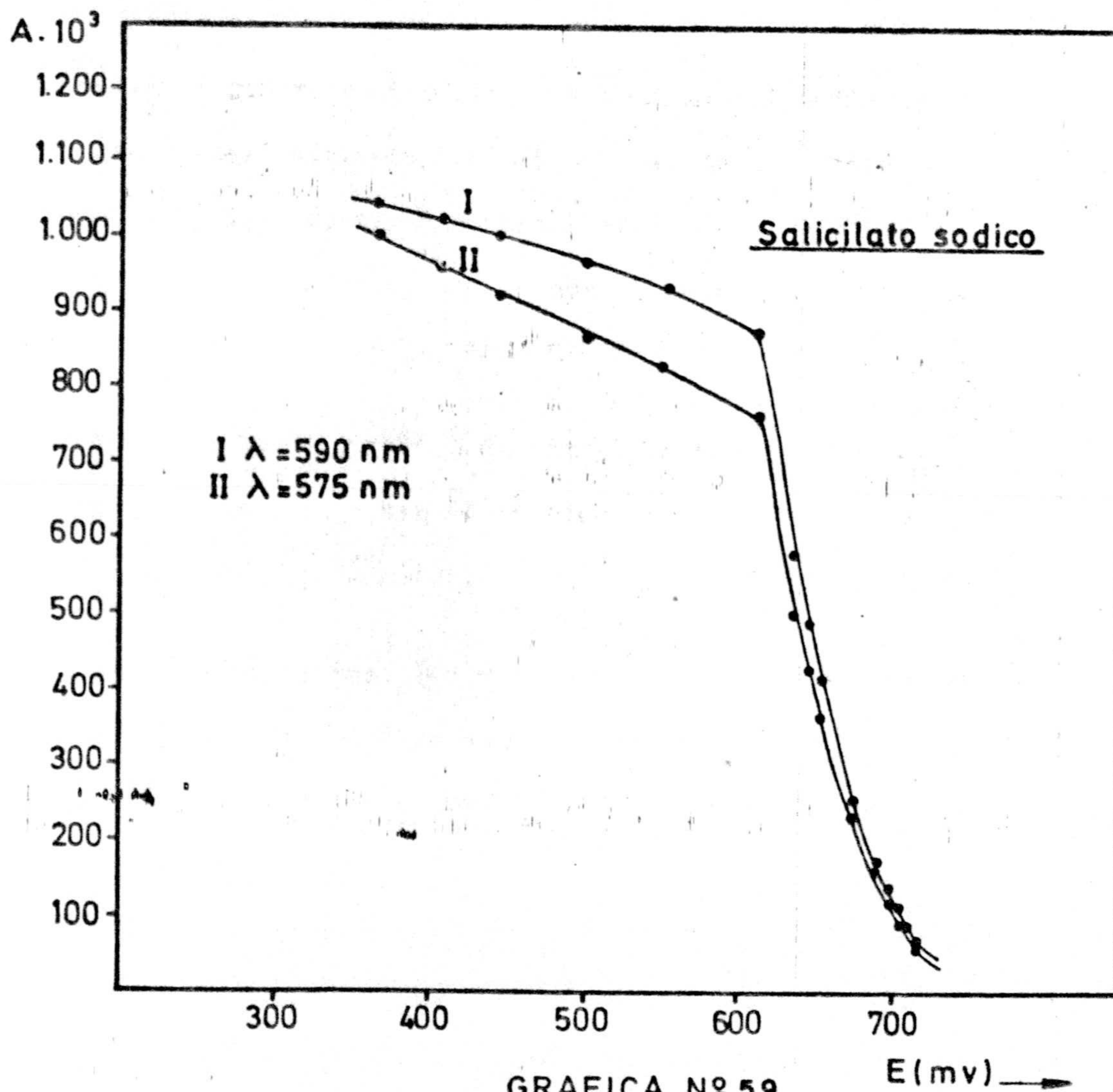
En la curva potenciométrica correspondiente a la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico, que se representó en la Gráfica Nº 56, se observa que la máxima pendiente de la curva está comprendida en el intervalo de potenciales de 480 mV a 650 mV, por lo que se deduce que el viraje del indicador se produce en una zona en la que se puede utilizar, dentro de los errores habituales.



T A B L A N° 61

N°	ml. Salic 0,0993 N	ml. ClO <sub>4</sub> H 0,101 N	E (mV)	$A \cdot 10^3$	
				$\lambda = 475$	$\lambda = 490$
1	5	0,00	365	1000	1040
2	5	2,00	408	960	1022
3	5	4,00	445	921	1000
4	5	4,80	501	866	967
5	5	4,90	553	830	935
6	5	4,95	613	760	880
7	5	5,00	636	500	580
8	5	5,05	645	425	490
9	5	5,10	654	365	415
10	5	5,50	677	230	253
11	5	6,00	690	160	174
12	5	7,00	697	145	145
13	5	8,00	705	120	120
14	5	9,00	712	95	95
15	5	10,00	714	55	56

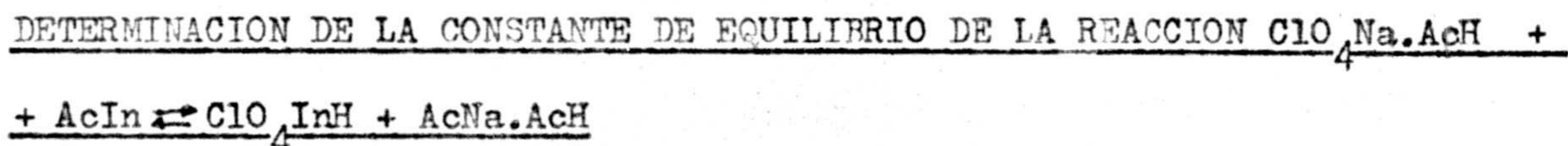




GRAFICA N° 59

Viraje del indicador en la valoración potenciométrica de salicilato sodico con  $\text{ClO}_4\text{H}$



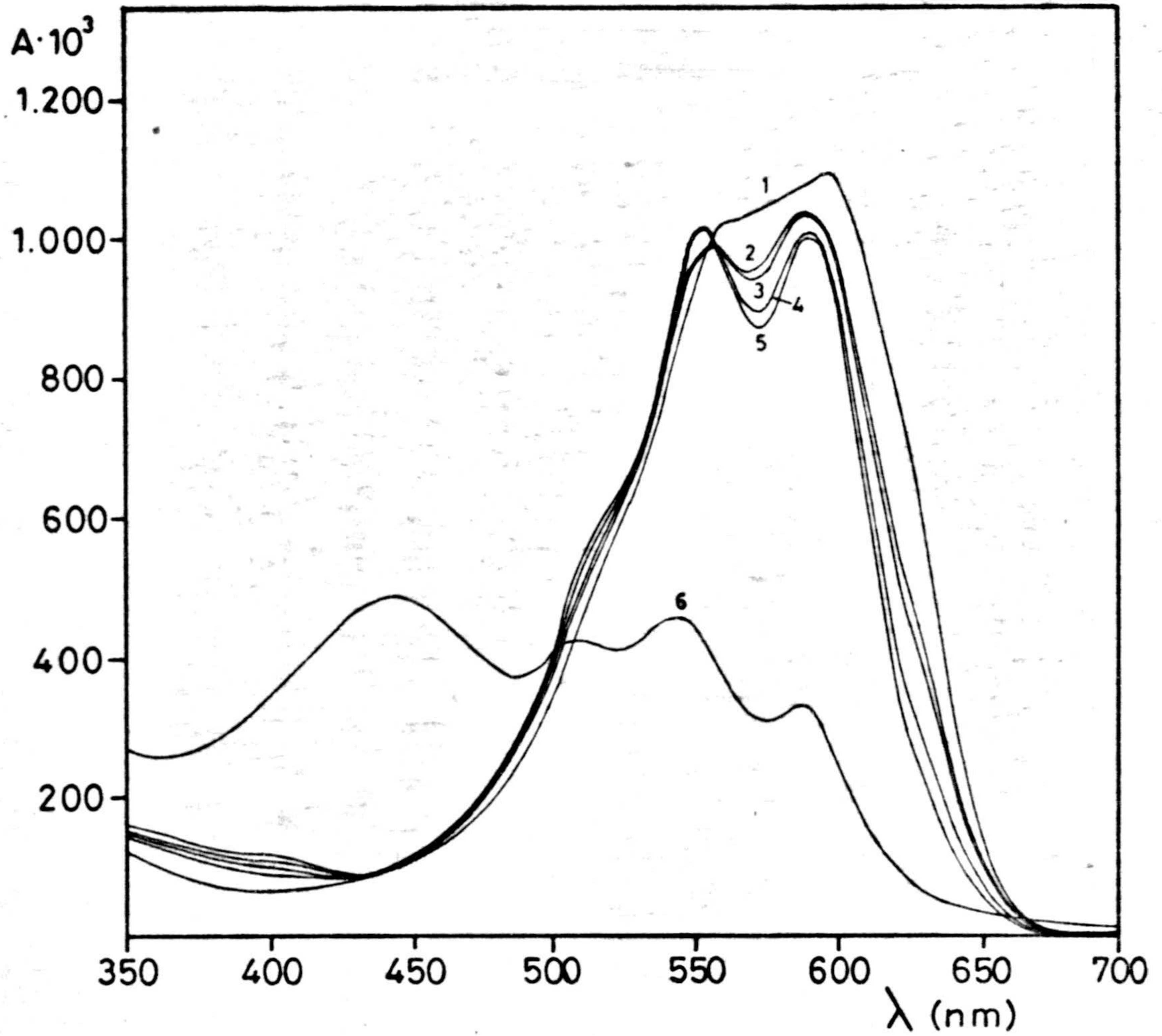


Para determinar esta constante, se prepararon 5 muestras que contenían todas igual concentración final de indicador 1,8-diamino-3,5-dihidroxi-4-quinona (aproxiamdamente 0,004 %), 5 ml. de disolución acética de acetato sódico 0,0993 N, y cantidades variables de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N que neutralizan parcialmente a la base acetato, con lo que se consiguieron la relación de concentraciones que aparecen en la Tabla N° 62

Finalmente se enrasó cada matraz hasta un volumen de 25 ml. con ácido acético glacial. El orden de adición seguido fue el siguiente: acetato sódico, indicador, ácido perclórico.

Una vez preparadas las disoluciones, se realizaron sus espectros 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 exceso de unos 3 ml. de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N sobre el teóricamente necesario para neutralizar el acetato sódico. En la Gráfica N° 60 se han representado las curvas obtenidas; de ellas se tomaron los valores de las absorbancias a las longitudes de onda que figuran en las tablas antes mencionadas, en las que se incluyen también los valores obtenidos para la constante en estudio.





GRAFICA Nº

Espectros de absorcion del reactivo en medio acetico en presencia de acetato sodico y a varias concentraciones de  $\text{ClO}_4\text{H}$



T A B L A N º 62

$\lambda = 590 \text{ nm.}$				
$A'_0 = 1080 \cdot 10^{-3}$				
$A''_0 = 326 \cdot 10^{-3}$				
Curva N º	$\frac{\text{AcNa} \cdot \text{AcH}}{\text{ClO}_4 \text{Na} \cdot \text{AcH}}$	$A_1 \cdot 10^3$	$\frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0}$	K
1	exceso de AcNa	—	—	—
2	0,116	1045	0,048	0,0056
3	0,092	1037	0,060	0,0055
4	0,045	1013	0,097	0,0044
5	0,029	997	0,123	0,0036
6	exceso de $\text{ClO}_4 \text{H}$	—	—	—

Valor medio de K = 0,0048



De acuerdo con los datos obtenidos, se puede predecir que la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, se puede utilizar como indicador en la valoración de acetato sódico con ácido perclórico, en medio acético, con un error menor de 1%.

El cálculo de las constantes consideradas, se ha realizado siguiendo el método recomendado por Higuchi, Feldman y Rehm (114) y (115), según el cual, la expresión final para determinar la constante será:

$$K = \frac{(\text{ClO}_4\text{HIn}) \cdot (\text{AcNa} \cdot \text{AcH})}{(\text{AcHIn}) (\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{AcH})} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{(\text{AcNa} \cdot \text{AcH})}{(\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{AcH})}$$

En donde:

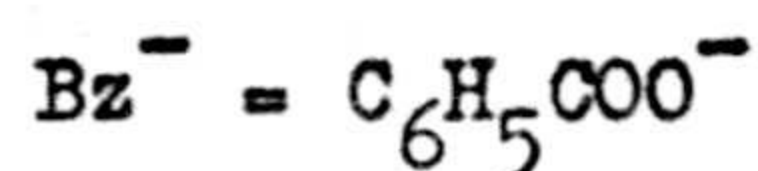
$A'_0$  = Absorbancia de la forma básica del indicador

$A''_0$  = Absorbancia de la forma ácida del indicador

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



DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION  $\text{ClO}_4\text{BzNa} + \text{AcHIIn} \rightleftharpoons$   
 $\text{AcBzHNa} + \text{ClO}_4\text{InH}$



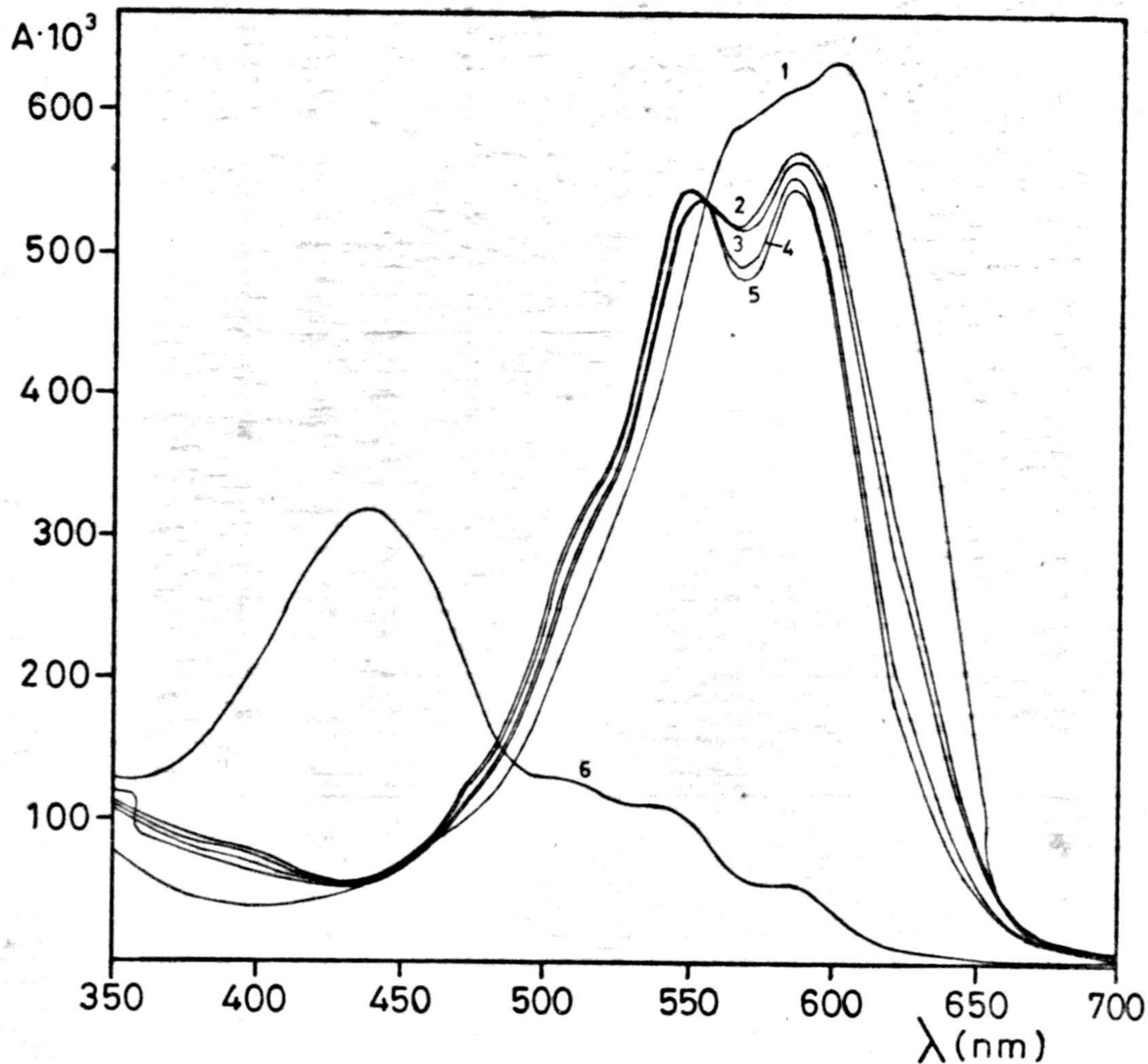
Se siguió un procedimiento análogo al descrito anteriormente para el acetato sódico. Se prepararon 5 matraces aforados de 25 ml. en los que se introdujeron en este orden, 5 ml. de disolución acética de benzoato sódico 0,0989 N, la cantidad de indicador adecuada para que su concentración final, para cada matraz, fuese del 0,002 %, y cantidades variables de ácido perclórico - 0,101 N para neutralizar parcialmente a la base benzoato; finalmente se enrasó a su volumen con ácido acético glacial.

Los espectros realizados a cada disolución se encuentran en la Gráfica N° 61 y en la Tabla N° 63 se han recogido los datos obtenidos, así como el valor de la constante.

En este caso la constante se calculó a partir de la expresión:

$$K = \frac{(\text{AcBzHNa}) (\text{ClO}_4\text{InH})}{(\text{ClO}_4\text{BzHNa}) (\text{AcHIIn})} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{(\text{AcBzHNa})}{(\text{ClO}_4\text{BzHNa})}$$





GRAFICA Nº

Espectros de absorcion del reactivo en medio acetico en presencia de benzoato sodico y a varias concentraciones de  $\text{ClO}_4\text{H}$



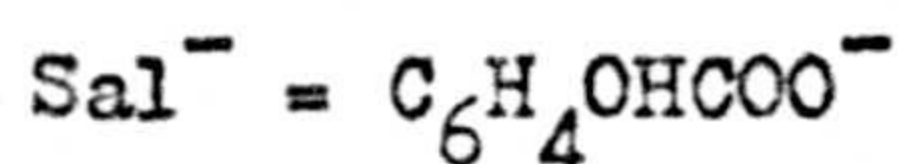
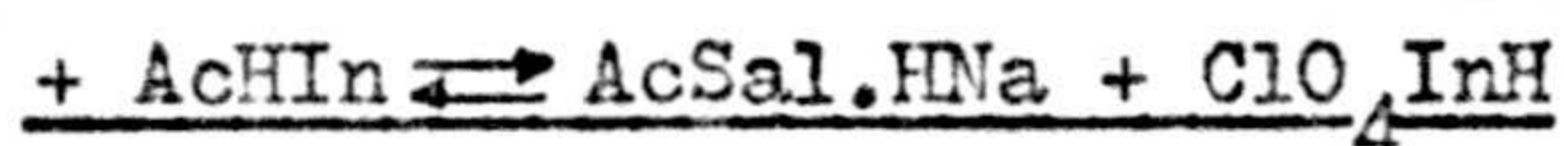
T A B L A N º 63

$\lambda = 585 \text{ nm}$	$A'_0 = 618 \cdot 10^{-3}$		$A''_0 = 54 \cdot 10^{-3}$	
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	0,112	574	0,084	0,0094
3	0,088	565	0,103	0,0091
4	0,041	550	0,116	0,0057
5	0,029	543	0,114	0,0041
6	exceso de $\text{ClO}_4\text{H}$	—	—	—

Valor medio de  $K = 7,0 \cdot 10^{-3}$



DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION  $\text{ClO}_4\text{Sal.HNa} +$

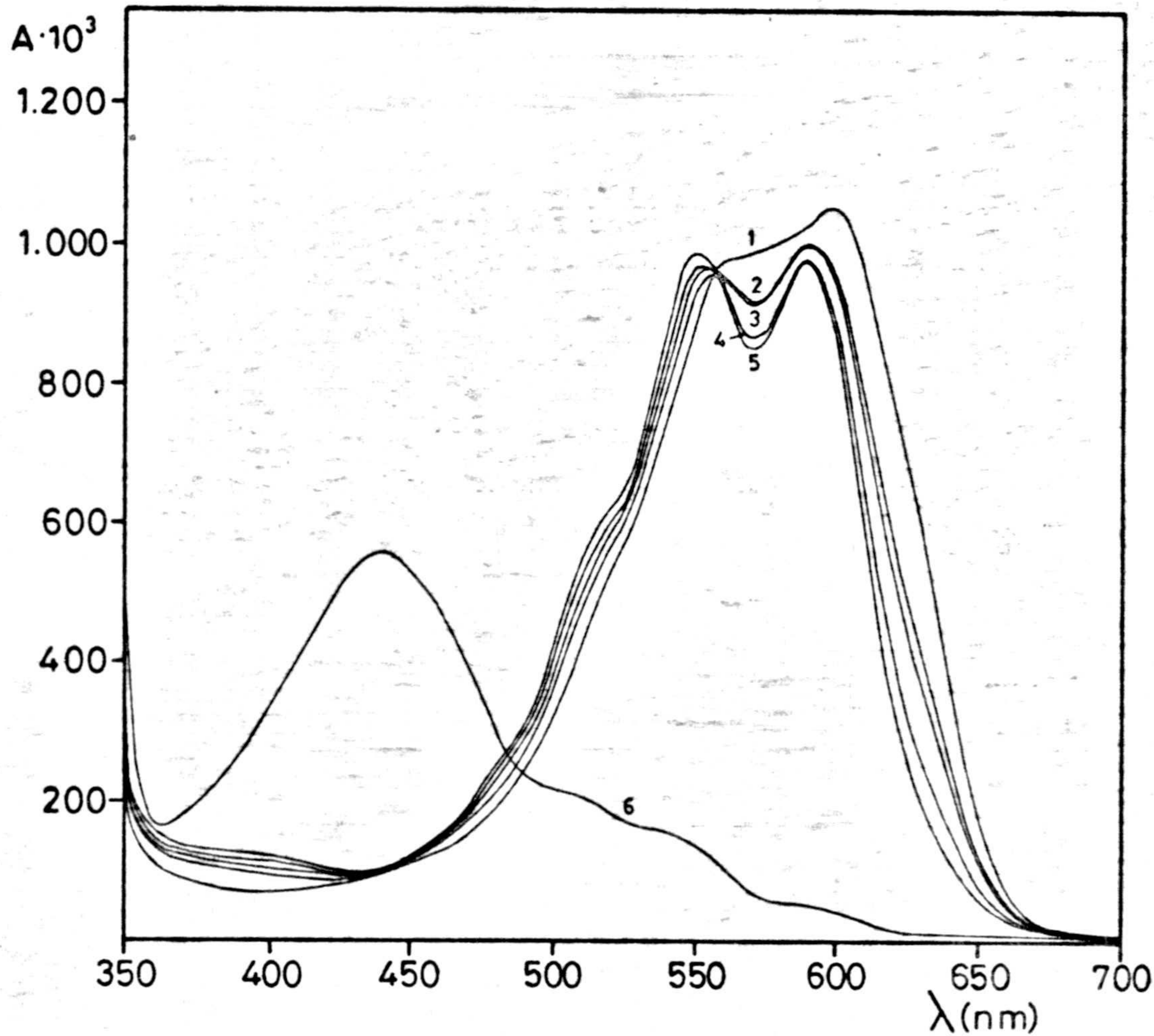


Igual que en los anteriores casos, para calcular esta constante se preparó una serie de 5 matraces aforados de 25 ml. en los que se fueron adicionando: 5 ml. de disolución acética de salicilato sódico 0,0993 N, una cantidad tal de indicador para que su concentración final fuese de 0,004 %, y cantidades variables de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N, para conseguir las distintas relaciones molares entre las concentraciones de salicilato sódico y su perclorato.

En la Gráfica N° 62, se encuentran los espectros realizados, de los que se deducen los valores de las absorbancias a las longitudes de onda elegidas, estos datos, así como el valor obtenido para la constante se encuentran resumidos en la Tabla N° 64, en dicha Tabla  $A'_0$ ,  $A_1$  y  $A''_0$  tienen los significados ya expuestos, y la expresión de la constante en este caso es:

$$K = \frac{(\text{AcSalHNa}) (\text{ClO}_4\text{InH})}{(\text{ClO}_4\text{Sal.HNa})(\text{AcHIn})} = \frac{A'_0 - A_1}{A_1 - A''_0} \cdot \frac{(\text{AcSal.HNa})}{(\text{ClO}_4\text{Sal.HNa})}$$





GRAFICA N<sup>o</sup>  
 Espectros de absorcion del reactivo en acetico en  
 presencia de salicilato sodico y a varias concen-  
 traciones de  $\text{ClO}_4\text{H}$



TABLA Nº 64

$\lambda = 590 \text{ nm}$ $A'_0 = 1040 \cdot 10^{-3}$ $A''_0 = 47 \cdot 10^{-3}$				
Curva Nº	$\frac{\text{AcSal.HNa}}{\text{ClO}_4\text{Sal.HNa}}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$\frac{A_1 - A'_0}{A''_0 - A_1}$	K
1	exceso de salicilato	—	—	—
2	0,116	1002	0,039	0,0046
3	0,092	995	0,047	0,0043
4	0,045	969	0,077	0,0035
5	0,029	966	0,080	0,0024
6	exceso de $\text{ClO}_4\text{H}$	—	—	—

Valor medio de K = 0,0037.



VALORACION DE ACETATO SODICO 0,0993 N CON ACIDO PERCLORICO 0,101 N

Al estudiar la constante de equilibrio de la reacción:  $\text{ClO}_4\text{HNa}\cdot\text{AcH} + \text{AcHIn} \rightleftharpoons \text{AcNa}\cdot\text{AcH} + \text{ClO}_4\text{InH}$ , se dedujo un valor para K de aproximadamente 0,0048, esto hizo suponer que sería posible esta valoración con un error menor del 1%. A continuación se detallan las experiencias seguidas para determinar la cantidad de indicador, el error del método y su reproducibilidad.

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE INDICADOR UTILIZADA

Con objeto de determinar la cantidad de indicador que produce menor error en la valoración, se realizó una experiencia en la cual en matraces erlenmeyer de 250 ml. se valoraron 10 ml. de acetato sódico 0,0993 N, con  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N, y en presencia de cantidades variables de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquina 0,05 % en ácido acético, tal como se indica en la Tabla N° 65, y diluyendo con ácido acético glacial hasta un volumen aproximado de 100 ml.

Los resultados obtenidos como promedio de tres determinaciones se han resumido en la siguiente Tabla N° 65

Por tanto, en experiencias posteriores utilizaremos 2 ml. de indicador ya que el error es pequeño.



T A B L A N° 65

ml. Indic. 0,05 %	mg. AcNa puestos	mg. AcNa hallados	diferencia	% Error
1,0	81,45	82,05	0,60	0,73
1,5	81,45	81,98	0,53	0,65
2,0	81,45	81,77	0,32	0,38

ERROR DEL METODO

Para determinarlo, se utilizaron matraces erlenmeyer de 250 ml. en los que se introdujeron cantidades variables de disolución acética de acetato sódico, tal como se indica en la Tabla N° 66 y 2 ml. de disolución de indicador al 0,05 % en ácido acético y diluyendo seguidamente con ácido acético glacial hasta un volumen de aproximadamente 100 ml. a continuación se procedió a la valoración con  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N hasta viraje de violeta hasta amarillo rosado.

En la Tabla N° 66 se han resumido los resultados encontrados, como promedio de tres determinaciones.



T A B L A N° 66

mg. AcNa puestos	mg. AcNa hallados	diferencia	% Error
40,72	40,76	0,04	0,08
81,45	81,77	0,32	0,38
122,18	122,70	0,52	0,42
162,91	162,88	0,03	0,01
203,63	203,81	0,18	0,08
407,27	410,10	2,83	0,69
610,91	616,40	5,49	0,89
814,55	822,70	8,15	1,00

REPRODUCIBILIDAD

Se determinó valorando 10 muestras conteniendo todas igual cantidad de acetato sódico 0,0993 N, en presencia de 2 ml. de indicador al 0,05 % en ácido acético y frente a ácido perclórico de concentración 0,101 N, se utilizaron matraces erlenmeyer de 250 ml. en los que se llevó la disolución a valorar hasta un volumen aproximado de 100 ml., con ácido acético glacial.

Los volúmenes de  $\text{ClO}_4\text{H}$  gastados para valorar las muestras de acetato sódico conteniendo cada una 10 ml. de este fueron: 9,87; 9,84; 9,85; 9,86; 9,88; 9,87; 9,84; 9,85; 9,86 con un valor medio de 9,85, una desviación típica de

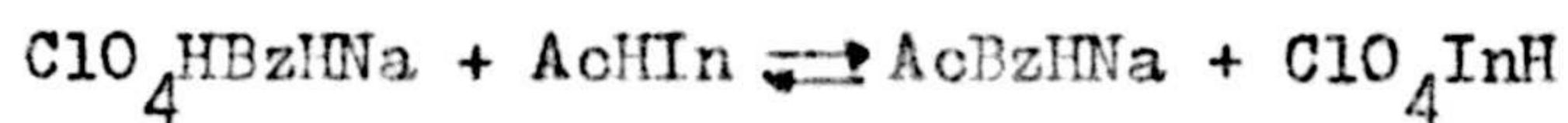


$\sigma = \pm 1,67 \cdot 10^{-2}$  y una desviación media de  $\sigma_m = \pm 5,27 \cdot 10^{-2}$ .

Según la tabla de Fischer, toda medida tiene un 95 % de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites 9,82 y 9,88 y el valor medio de encontrarse entre los límites 8,96 y 8,94. No existe, por tanto, ningún valor rechazable y el error relativo sobre el valor medio obtenido es del 0,12 %.

VALORACION DE BENZOATO SODICO 0,0989 N CON ACIDO PERCLORICO 0,101 N.-

Para la reacción



se ha calculado el valor de su constante que es aproximadamente igual a  $7 \cdot 10^{-3}$  lo que nos indica que el error cometido en la valoración de benzoato sódico con ácido perclórico en presencia de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, debe ser inferior al 0,1 %.

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

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE INDICADOR UTILIZADA

Para estudiarla se introdujeron en matraces erlenmeyer de 250 ml. 10 ml. de disolución acética de benzoato sódico 0,0989 N y cantidades variables de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, como se indica en La Tabla N° 67 cada disolución se diluyó con ácido acético hasta un volumen aproximado de 100 ml. y se valoró a continuación con disolución de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N, hasta viraje de violeta a rosa-amarillento.



T A B L A N° 67

ml Indic. 0,05 %	mg BzNa puestos	mg BzNa hallados	diferencia	% Error
1	142,42	143,58	1,16	0,82
1,5	142,42	143,41	0,99	0,70
2	142,42	143,26	0,84	0,59

En experiencias posteriores la cantidad de indicador utilizada será la de 2 ml.

#### ERROR DEL METODO

Se determinó colocando en matraces erlenmeyer de 250 ml. las cantidades que se indican en la Tabla N° 68, de benzoato sódico en ácido acético de concentración 0,0989 N se añadieron 2 ml. de disolución de indicador al 0,05% en ácido acético y ácido acético hasta un volumen final de 100 ml., aproximadamente. A continuación se valoró con disolución acética de  $\text{ClO}_4\text{H}$  0,101 N hasta viraje del violeta al rosa amarillo.

En la Tabla N° 68 figuran los datos obtenidos y el error calculado.



T A B L A N° 68

mg BzNa puestos	mg BzNa hallados	diferencia	% Error
71,21	70,54	0,67	0,94
142,42	143,26	0,84	0,59
213,62	215,25	1,63	0,76
284,83	287,24	2,41	0,84
356,04	359,24	3,20	0,89
712,08	719,20	7,85	1,10
1068,12	1081,35	13,23	1,23
1424,16	1443,49	19,33	1,35

REPRODUCIBILIDAD

Para determinarla se valoraron 10 muestras conteniendo todas igual cantidad de benzoato sódico 0,0989 N, 2 ml. de indicador al 0,05% en ácido acético, la valoración se realizó con ácido perclórico 0,101 N. Se utilizaron matraces erlenmyer de 250 ml. en los que se llevó la disolución a valorar, hasta un volumen aproximado de 100 ml., con ácido acético gacial.

Los volúmenes de ácido perclórico empleados en valorar 10 ml. de benzoato sódico fueron: 9,82; 9,80; 9,90; 9,87; 9,83; 9,90; 9,80; 9,83; 9,87; 9,90 con un valor medio de 9,85, una desviación típica de  $\sigma = \pm 4,08 \cdot 10^{-4}$  y una desvia-



ción media de  $\sigma_m = \pm 1,29 \cdot 10^{-2}$ .

Según la tabla de Fischer, toda medida tiene un 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites 9,77 y 9,94 y el valor medio de encontrarse entre los límites 9,84-9,86. No existe por tanto ningún valor rechazable y el error relativo sobre el valor medio calculado es de 0,30 %.

VALORACION DE SALICILATO SODICO 0,0993 N CON ACIDO PERCLORICO 0,101 N

También para la reacción



se ha calculado su constante obteniéndose un valor de  $3,7 \cdot 10^{-3}$  lo que hace esperar que la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico usando 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona como indicador, sea posible con un error menor del 1%. A continuación se describen las experiencias llevadas a cabo con el fin de comprobar esta suposición.

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE INDICADOR UTILIZADA.-

Para determinar la cantidad de indicador que produce menor error en la valoración de salicilato sódico con ácido perclórico, se prepararon matraces erlenmeyer de 250 ml, conteniendo 10 ml de disolución acética de salicilato sódico 0,0993 N, y cantidades variables de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05% en ácido acético, como se indica en la siguiente Tabla Nº 69, más ácido acético glacial hasta un volumen aproximado de 100 ml. Seguidamente se realizó la valoración con  $\text{ClO}_4\text{H}$  de concentración 0,101 N en ácido acético, hasta viraje del indicador del violeta al rosa-amarillento.



Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 69.

T A B L A N° 69

ml Indicador 0,05 %	mg Sal Na puestos	mg Sal Na hallados	Diferencia	%Error
1	158,88	160,16	1,28	0,81
1,5	158,88	160,02	1,14	0,72
2	158,88	159,98	1,10	0,69

ERROR DEL METODO

Se determinó operando sobre 10 muestras contenidas en matraces erlenmyer de 250 ml., cuya composición era la siguiente, cantidades variables de disolución acética de salicilato sódico 0,0993 N, y 2 ml de disolución acética de 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona al 0,05 %, adicionandose una cantidad de ácido acético glacial de modo que el volumen final fuese de unos 100 ml, aproximadamente, seguidamente se procedió a la valoración de las disoluciones con ácido perclórico en ácido acético, de concentración 0,101 N, hasta viraje del violeta al rosa-amarillento.

En la Tabla N° 70 se resumen los resultados obtenidos, como promedio de tres determinaciones.



T A B L A N° 70

mg SalNa puestos	mg SalNa hallados	Diferencia	% Error
79,44	79,99	0,55	0,69
158,88	159,98	1,10	0,69
238,32	239,17	0,85	0,36
317,76	319,16	1,40	0,44
397,20	399,96	2,76	0,69
794,40	800,73	6,33	0,79
1191,60	1203,11	11,51	0,96
1588,80	1605,49	16,69	1,05

REPRODUCIBILIDAD

Siguiendo las mismas condiciones operatorias que anteriormente, se prepararon 10 matraces erlenmeyer de 250 ml conteniendo 10 ml de disolución acética de salicilato sódico 0,0993 N, 2 ml de disolución de indicador al 0,05% diluyendo con ácido acético glacial para que su volumen final fuese de unos 100 ml.

Los volúmenes de  $\text{ClO}_4\text{H}$  gastados fueron: 9,85; 9,90; 9,80; 9,87; 9,80; - 9,90; 9,85; 9,84; 9,80; 9,86; ml. con una media de 9,847. De estos datos se deduce una desviación típica  $\sigma = \pm 3,87 \cdot 10^{-2}$  y la desviación media  $\sigma_m = \pm 1,22 \cdot 10^{-2}$ .



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  $\bar{x} \pm \sigma t$ , o sea entre 9,76 y 9,92. El valor medio tiene igualmente el 95% de probabilidades de estar entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma_m t$  es decir entre 9,82 y 9,86.

El error relativo sobre el valor medio calculado es de 0,28%.



CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

1º.- Se ha purificado el reactivo 4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona-2,6-disulfonato sódico. Como criterios de pureza se utilizaron el análisis elemental y espectro infrarrojo.

2º.- Se estudia la reaccionabilidad del compuesto frente a 51 iones inorgánicos; en distintos medios, deduciéndose su notable selectividad pues sólo reacciona en medio clorhídrico con 6 ( $\text{Au}^{3+}$ ;  $\text{V}^{5+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) acético con 9 ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$ ;  $\text{Ru}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{Th}^{4+}$ ;  $\text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ ; y  $\text{Ba}^{2+}$ ), neutro con 8 ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$ ;  $\text{V}^{5+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ), amoniacal con 14 ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Ru}^{3+}$ ;  $\text{Mo}^{6+}$ ;  $\text{Be}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{Y}^{3+}$ ;  $\text{Th}^{4+}$ ;  $\text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) y alcalino con 8 ( $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$ ;  $\text{Ru}^{3+}$ ;  $\text{Be}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{Y}^{3+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) de los iones ensayados.

Destacan por su sensibilidad las reacciones originadas con  $\text{Be}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  en medio alcalino,  $\text{Th}^{4+}$  en medio acético y  $\text{Cu}^{2+}$  en medio neutro, todas ellas con valores de pD iguales o superiores a 5.

3º.- Se han determinado potenciométricamente las constantes de disociación del reactivo por aplicación del método algebraico directo; así como por medidas espectrofotométricas encontrándose los valores de  $\text{pK}_1 = 3,3$  y  $\text{pK}_4 = 10,6$ .

4º.- Se propone un método de determinación conductométrica de Ba(II), válido para el intervalo de concentraciones comprendido entre 13,5 y 20,3 mg de Ba(II) con errores iguales o menores al 0,4%, y se ha establecido, por otra parte, que la estequiometría del complejo es 1R : 1Ba(II).



5º.- Por aplicación de los métodos potenciométricos de Schwarzenbach-Ackermann y algebraico directo, se han determinado las constantes de estabilidad de los complejos formados por el reactivo con los iones Ba(II) y Sr(II) obteniéndose los valores 3,7 y 4,1 respectivamente.

6º.- Tras establecer las condiciones adecuadas para la formación y desarrollo del complejo originado por el reactivo con el ión  $\text{Th}^{4+}$  en medio ácido, se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de  $\text{Th}^{4+}$  válido en el intervalo de concentraciones de 7,5 a 22,5 p.p.m. con errores inferiores al 0,9%. El error relativo sobre el valor medio es de 0,45 %.

Se ha determinado la interferencia producida por la presencia en el medio de 26 iones diferentes.

7º.- Aplicando los métodos espectrofotométricos de Job y el de Yoe y Jones se ha determinado la estequiometría del complejo originado entre el reactivo y  $\text{Th}^{4+}$ , resultando ser (1:1)(reactivo: catión). Asimismo, por aplicación de los métodos de Holme y Langmyr y Rose y Drago, se ha determinado el valor de la constante de estabilidad del complejo, obteniéndose el valor de  $\log K = 4,45$  en los dos casos.

8º.- Utilizando los métodos de Job, Yoe y Jones y Harvey-Manning se ha determinado por vía espectrofotométrica la estequiometría del complejo que forma el reactivo y el Cu(II) resultando ser 1:1 (reactivo:Cu(II)).



La aplicación del método de Holme y Langmyr nos ha permitido determinar, además, la constante de este complejo que ha resultado ser  $-\log K = 4,98$ .

- 9º.- Se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de  $\text{Cu(II)}$  basado en la formación del complejo citado, válido en el intervalo de concentraciones entre 1 y 10 p.p.m., con una desviación típica de  $2,9 \cdot 10^{-2}$  y un error relativo sobre el valor medio de 0,35% cuando se opera con 6 p.p.m.
- 10º.- Tras conocer el efecto de distintas variables tales como pH, concentración de reactivo, estabilidad, orden de adición de los reactivos etc., se propone un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de  $\text{Be}^{2+}$ , válido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,4 y 1,4 p.p.m., basado en el empleo del compuesto 4,8-diamino 1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico, estableciéndose la desviación típica  $8,02 \cdot 10^{-3}$  y el error relativo sobre el valor medio 0,71%, así como la acción interferente de iones extraños.
- 11º.- Se ha establecido la estequiometría del complejo de  $\text{Be}^{2+}$  antes mencionado, por aplicación de métodos espectrofotométricos, resultando ser 1:2 (reactivo:  $\text{Be}^{2+}$ ).
- 12º.- Se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de  $\text{Pd(II)}$ , después de conocer la acción de las principales variables influyentes, válido en el rango de concentraciones comprendido entre 4 y 20 p.p.m., con una desviación típica de  $3,4 \cdot 10^{-2}$  y con un error relativo sobre el valor medio de 0,20% calculado para 12 p.p.m. de  $\text{Pd(II)}$ .

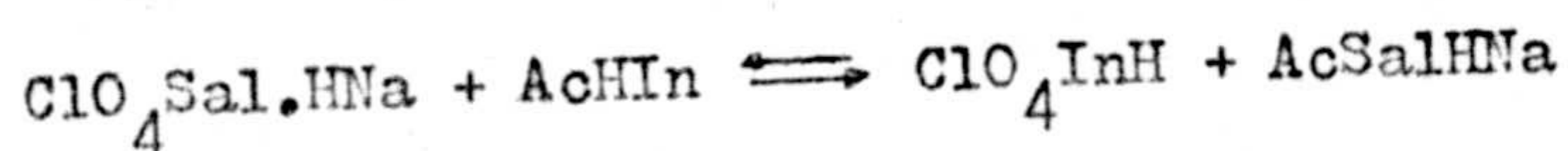


13°.- Aplicando los métodos espectrofotométricos de Job, Yoe y Jones y el de Harvey-Manning, se establece la estequiometría del complejo 4,8-diamino-1,5-dihidroxiantraquinona-2,6-disulfonato sódico-Pd(II) resultando ser 1:1 (reactivo Pd(II)).

Se ha determinado por vía espectrofotométrica la constante de estabilidad de este complejo que ha resultado ser  $\log K = 5,56$ .

14°.- Se propone el uso del compuesto 1,8-diamino-4,5-dihidroxiantraquinona como indicador ácido-base en medio acético. Se estudia la variación del potencial del sistema y su relación en el viraje del indicador en las valoraciones de acetato sódico, benzoato sódico y salicilato sódico mediante ácido perclórico; proponiéndose el uso de este compuesto como indicador en las valoraciones citadas, determinándose la reproducibilidad y el error del método.

15°.- Utilizando métodos espectrofotométricos se determinan las constantes de equilibrio de las reacciones:



cuando tienen lugar en medio acético. Deduciéndose los valores  $4,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,0 \cdot 10^{-3}$  y  $3,7 \cdot 10^{-3}$  respectivamente.



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Schenk, D.; Apoth. Ztg.; 28, 137(1913)
- 2.- Atack, F.W.; J. Soc. Chem. Ind. 34, 936(1915)
- 3.- Roman Ceba, M.; Tesis Doctoral. Publ. de la Univ. de Granada (1966)
- 4.- Guiraum Perez, A.; Tesis Doctoral. Publ. de la Univ. de Granada (1969)
- 5.- Alvarez-Manzaneda Roldah, E.; Publ. de la Univ. de Granada (1972)
- 6.- Fernandez-Gutierrez, A.; Tesis Doctoral. Publ. de la Univ. de Granada (1973)
- 7.- Capitan, F.; Román, M.; Inf. Quim. Anal. 21, 208 (1967)
- 8.- Capitán, F.; Guiraum, A.; Rev. Univ. Ind. Santander 3, 27 (1970)
- 9.- Capitán, F.; Salinas, F.; Cobo del Valle, J.; Rev. Soc. Venezolana Quim. 8 (1), 33 (1971)
- 10.- Capitán, F.; Román, M.; Alvarez-Manzaneda, E.; Inf. Quim. Anal. 27, 291 (1973)
- 11.- Capitán, F.; Guiraum, A.; Quim. Ind. 16, (10), 9 (1970)
- 12.- Capitán, F.; Román, M. y Guiraum, A.; Quim. Ind. 18 (2), 13 (1972)
- 13.- Capitán, F.; Román, M. y Alvarez-Manzaneda, E.; Boll. Soc. Quim. Perú XXXIX (3) 125 (1973)
- 14.- Capitán, F.; Román, M. y Guiraum, A.; Anales Quim. 70, 508 (1974)
- 15.- Capitán, F.; Román, M. y Alvarez-Manzaneda E.; Afinidad, 30, Nº 308, (1973)
- 16.- Capitán, F.; Román, M.; Rev. Univ. de Santander, 9 (3, 4) 17 (1967)
- 17.- Capitán, F.; Guiraum, A.; Boll. Soc. Quim. Perú 36,1 (1970)



- 18.- Capitán, F.; Román, M.; Inf. Quim. Anal. 22 (2), 65 (1968)
- 19.- Capitán, F.; Román, M.; Ars. Pharm. IX (1, 2) 65 (1968)
- 20.- Capitán, F.; Román, M.; Inf. Quim. Anal, 22 (4), 124 (1968)
- 21.- Capitan, F.; Salinas, F.; Cobo, J.; Rev. Soc. Venezolana de Quim. 8 (4, 5) 163 (1972)
- 22.- Capitán, F.; Guiraum, A.; Rev. Univ. Ind. de Santander, 4, 13 (1971)
- 23.- Capitán, F.; Guiraum, A.; Ars. Pharm, 12 (7, 10) 397 (1971)
- 24.- Belcher, R.; Leonard, M.A.; West, T.A.; J. Am. Chem. Soc. 2390, (1958)
- 25.- Ibid.; J. Am. Chem. Soc. 3577, (1959)
- 26.- Ibid.; Talanta, 2, 92, (1969)
- 27.- Ibid.; J. Chem. Soc. 4477 (1960)
- 28.- Capitán, F.; Román, M.; Guiraum, A.; Rev. Soc. Quim. Mex. 14, 4, 169 (1970)
- 29.- Ibid.; Anales Quim. 68, 959 (1972)
- 30.- Ibid.; Anales Quim. 67, 147 (1971)
- 31.- Charonnat, R.; Compt. Rend. 199, 1620 (1934)
- 32.- Sidgwick, N.; J. Chem. Soc. 125, 527 (1924) y 127, 909 (1925)
- 33.- Fulg, F.; "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions". Academic Press Inc. New York, 542 (1949)
- 34.- Liebermann, Ber. 26, 1574 (1898)
- 35.- Werner; Ber. 41, 1062 (1908)
- 36.- Pfeiffer, P.; Ann. 398, 159 (1913)
- 37.- Dimroth; Faust; B. 54, 3020 (1921)
- 38.- Flagg; Liebhafsky; Winslar; J. Am. Soc. 71, 3630 (1949)
- 39.- R. Ruggieri, Anal. Chim. Acta.; 25, 145 (1961)
- 40.- Dubsky, J.V.; Okac, A.; Rev. Trab. Chim. 46, 296 (1927)



- 41.- Ibid.; Z. Anal. Chem. 75, 92 (1928)
- 42.- Uhlenhuth, R.; Chem. Ztg. 34, 887 (1910)
- 43.- Ibid.; Analyst, 35, 453 (1910)
- 44.- Malatesta, G.; Di Nola, E.; Boll. Chim. Farm. 52, 819 (1913)
- 45.- Gutzeit, G.; Helv. Chim. Acta. 12, 713, 829 (1929)
- 46.- Dubsky, J.V.; Bencko, V.; Z. Anal. Chem. 94, 19 (1933)
- 47.- Balleban, H.E.; Mikrochemil, 27, 57 (1939)
- 48.- Sebor, J.; Chem. Listy; 31, 419 (1937)
- 49.- Okac, A.; Celechovsky, J.; Chem. Listy. 45, 52-4 (1951)
- 50.- Emi, K.; Toei, K.; Harada, K.; Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1299 (1957)
- 51.- Rab, F.; Collection Czechoslow. Chem. Communs., 24, 3654 (1959)
- 52.- Rab, F.; Sbornik Vysoké Skoly Zemedel, v. Brné Rada A, N° 2, 223 (1960)
- 53.- Krausz, I.; Endrői-Havas, A.; Magy. Kem. Folyoirat, 69, 519 (1963)
- 54.- Ibid. Magy. Kem. Folyoirat, 70, 104 (1964)
- 55.- Ibid; "Proceedings of the SAC Conference, Nottingham 1965"; Publ. W. Heffer and Sons Ltd. Cambridge 1965, pag. 568-572
- 56.- Ibid.; Magy. Kem. Folyoirat, 73, 133-35 (1967)
- 57.- Ibid.; Magy. Kem. Folyoirat, 73, 135-37 (1967)
- 58.- Ibid.; Magy. Kem. Folyoirat, 74, 567-69 (1968)
- 59.- Kransz, I.; Endrői-Havas, A.; Kaldy, M.; Fodor, E.; Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chim., 10, 77-85 (1968)
- 60.- García-Sánchez, F.; Tesina de Licenciatura, Publ. Univ. Granada (1968)
- 61.- García-Sánchez, F.; Tesis Doctoral, Publ. Univ. de Granada (1971)
- 62.- Capitán, F.; Román, M.; García-Sánchez, F.; Inf. Quim. Anal. 27, 7 (1973)



- 63.- Capitán, F.; Román, M.; García-Sánchez, F.; Pendiente de publicación en Rev. Univ. Ind. Santander Colombia
- 64.- Pino Osuna, J.L.; Tesina de Licenciatura. Publ. Univ. de Granada (1976)
- 65.- Capitán, F.; Román, M.; García-Sánchez, F.; Inf. Quim. Anal. 27, 1 (1973)
- 66.- Román, M.; García-Sánchez, F.; Capitán-Vallvey, L.F.; Bol. Soc. Quim. Perú XLII, 192 (1976)
- 67.- Capitán, F.; Salinas, F.; de Manuel E.; Pendiente de publicación en Afinidad
- 68.- Román, M.; García-Sánchez, F.; Gomez-Hens, A.; Afinidad XXXIV, 118 (1977)
- 69.- Román, M.; García-Sánchez, F.; Gomez-Hens, A.; Quim. Anal. 28, 191 (1974)
- 70.- Capitán, F.; Salinas, F.; de Manuel, E.; Quim. Anal. 28, 153 (1974)
- 71.- Capitán, F.; de Manuel, E.; Jimenez-Ruedas, M.; Quim. Anal. 29, 27 (1975)
- 72.- Capitán, F.; García-Sánchez, F.; Gomez-Hens, A.; Pendiente de publicación en Anales de Quimica
- 73.- Capitán, F.; García-Sánchez, F.; Gomez-Hens, A.; Pendiente de publicación en Quim. Anal.
- 74.- Ibid. Afinidad, XXXIV, 467 (1977)
- 75.- Ibid.; Pendiente de publicación en Rev. Univ. Ind. de Santander; Colombia
- 76.- Ibid.; Pendiente de publicación en Bol. Soc. Chil. Quim.
- 77.- Ibid.; Pendiente de publicación en Bol. Soc. Chil. Quim.
- 78.- Bosch, F.; García-Sánchez, F.; Estela, M.; Pendiente de publicación



- 79.- Dahl, I.; Myhrstad, J.A.; Acta Chem. Scandinavica, 20, 1758-62 (1966)
- 80.- Capitán, F.; Román, M.; García-Sánchez, F.; Inf. Quim. Anal. 27, 7 (1973)
- 81.- Korenman, I.M.; Trudy Khim i. Khim. Tekhnol., nº 1, 573-7 (1958)
- 82.- Dubsky, J.V.; Hrdlicka, M.; Mikrochemie, 22, 116 (1937)
- 83.- White, Ch. Eley C.S. Lowe.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13 (II) 809 (1941)
- 84.- White, Ch. E.; J. Chem. Ed.; 28, 369 (1951)
- 85.- Radlei, J.A.; Analyst. 69, 47 (1948)
- 86.- Welcher, F.J.; Organic. Analytical Reagents. Vol IV pág. 581 Ed. Van Nostrand Comp. New York (1948)
- 87.- Bishop, E.; Indicators; Cap. 8b, pág. 629. Pergamon Press. New York (1972)
- 88.- Niyazmukhamedova, V.V.; Pal'chevskii, V.V.; Kalontarov, I.; Kompleksoobrazov, Okislitel'mo Vosstanov. Sist. (1972, 129-34)
- 89.- Cogbill, E.C.; Yoe, J.H.; Anal. Chem. 29, 1251 (1957)
- 90.- Cogbill, E.C.; Yoe, J.H.; Anal. Chim. Acat 12,455 (1955)
- 91.- Eberle, A.R.; Lerner, M.W.; Anal. Chem. 32, 147 (1960)
- 92.- Goward, G.W.; Wiederkehr, V.R.; Anal. Chem. 35, 1542 (1963)
- 93.- Brown, R.S.; Canadian Journal of Chem.; 42, 2635 (1964)
- 94.- Navas, A.; Tesina de Licenciatura Publ. Univ. de Granada (1974)
- 95.- Chaberek, S.; Jr, y Martell, A.E.; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952)
- 96.- Frausto da Silva, J.J.R.; "Estudos con complexonas" Instituto Superior Técnico Lisboa (1964)
- 97.- Vogel, A.I.; "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis" 3ª Ed. pág. 553. Longman.
- 98.- Schwarzenbach, G.; y Ackermann, H.; Helv. Chim. Acta 32, 1543 (1949)
- 99.- Vogel, A.I.; "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis" 3ª Ed. pág. 552 Longman



- 100.- Ibid.; "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis" 3<sup>a</sup> Ed. pág 442 Longman
- 101.- Job, P.; Ann. Chem. 9, 114 (1927)
- 102.- Vosburg, W.C. y Cooper, G.R.; J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941)
- 103.- Yoe, J.H. y Jones, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944)
- 104.- Holme, A. y Langmuir, F.J.; Anal. Chim. Acta, 36, 383 (1966)
- 105.- Rose, N.J. y Drago, R.S.; J. Am. Chem. Soc. 81, 6138 (1969)
- 106.- Vogel, A.I.; "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis" 3<sup>a</sup> Ed. pág. 358 Longman
- 107.- Harvey, A.E. y Manning, D.J.; J. Am. Chem. Soc.; 63, 437 (1941)
- 108.- Vogel, A.I.; "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis" 3<sup>a</sup> Ed. pág. 517 Longman
- 109.- Venkateswarlu, R.S. y Raghava-Rao, Bh. S.V.; Anal. Chim. Acta, 13, 79 (1955)
- 110.- Za C, 73, 54 (1928)
- 111.- Angew Chem.; A 60, 729 (1948)
- 112.- Bermejo, F.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa" 2<sup>a</sup> ed. pág. 268, Imprenta del Seminario Conciliar Santiago de Compostela
- 113.- Gray, C.H.; "Laboratory Handbook of Toxic Agent". Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, (1961)
- 114.- Higuchi, Feldman y Rehm; Anal. Chem. 28, 1120 (1956)
- 115.- Ibid.; Anal. Chem. 28, 1506 (1956)