

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
COLEGIO UNIVERSITARIO DE ALMERIA  
Departamento de Química Analítica

Aplicaciones Analíticas del Acido  
N-Fenilacetil mandelohidroxiámico.

Diego Cervantes Ocaña

TESIS DOCTORAL

1.988





UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

DON JUAN DE DIOS PEREZ JIMENEZ, PROFESOR TITULAR Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. 1080 C E R T I F I C O: Que la presente Tesis Doctoral corresponde a la presentada en esta Secretaría por D. Diego Jesús Cervantes Ocaña, que fué calificada con APTO "CUM LAUDE" el día 12 de noviembre de 1.988 por el Tribunal correspondiente que fué aprobado en Comisión de Doctorado celebrada el día 2 de noviembre de 1.988, siendo el Título: "APLICACIONES ANALITICAS DEL ACIDO N-FENILACETILMANDELOHIDROXAMICO".

Y para que conste firmo el presente, con el Visto Bueno del Ilmo. Sr. Decano de esta Facultad, en Granada, a siete de julio de mil novecientos ochenta y nueve.

Vº. Bº.

EL DECANO,





DILIGENCIA para hacer constar que D. Diego Jesús Cervantes Ocaña, leyó su Tesis Doctoral el día 12 de Noviembre de 1988 ante el Tribunal examinador compuesto por los profesores:

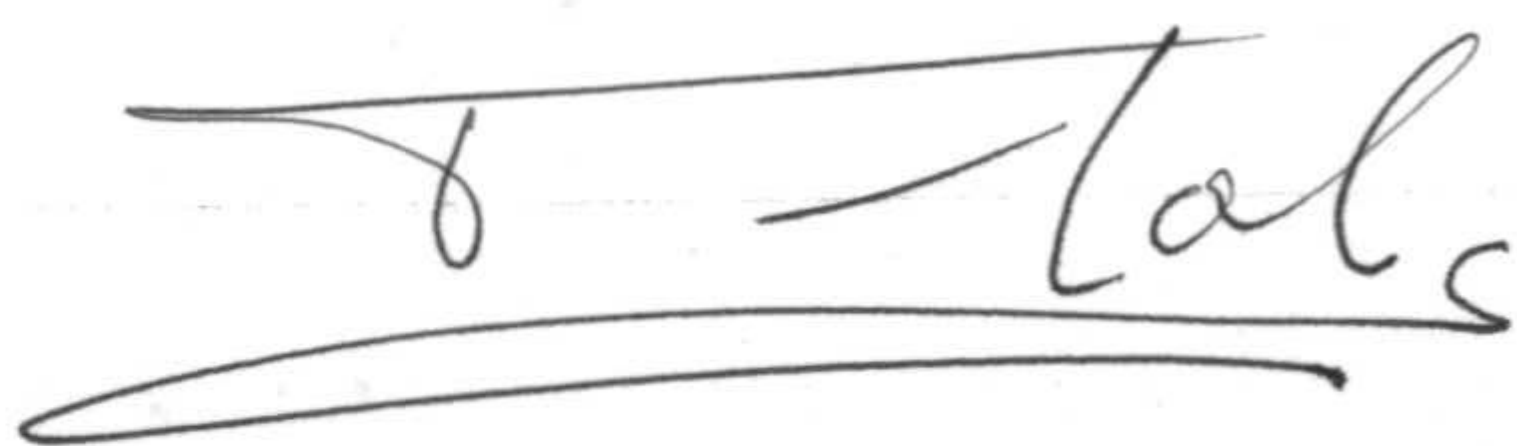
- D. Luis Fermín Capitan Vallvey. Catedrático de Química Analítica (U. Granada)
- D. Francisco Garcia Sanchez. Catedrático de Quim. Analítica (U. de Málaga)
- Dña Mercedes Jimenez Arrabal. Prof Titular de Quim. Anal. (U. de Extremadura)
- D. José Luis Vilchez ~~Parera~~. Prof Titular de Quim. Anal. (U. de Granada)
- D. Emilio Gonzalez Pradas. Prof Titular de Quim. Inorg. (U. de Granada)

Título de la Tesis: Aplicaciones analíticas del ácido N-fenil-acetilmandelohidroxámico.

Después de la defensa de la misma por su autor, los señores Jueces del Tribunal calificaron dicho trabajo con la nota de APTO "CUM LAUDE".

En Almería a quince de Junio de mil novecientos ochenta y nueve.

DIRECTORES DE LA TESIS:



Fdo.: Francisco Salinas Lopez,

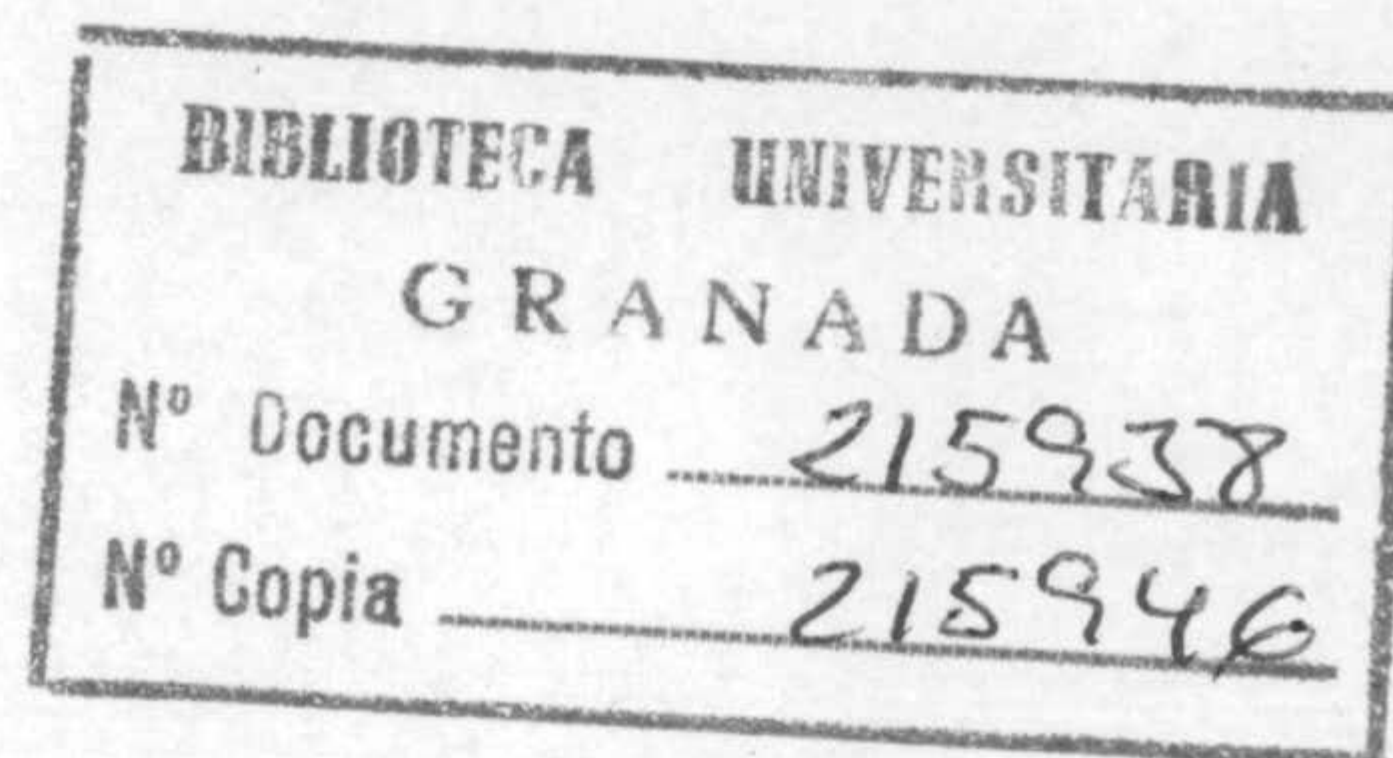
Catedrático de Química Analítica  
Universidad de Extremadura.



Fdo.: José Luis Martínez-Vidal

Profesor Titular de Química  
Analítica. U. de Granada.





"APLICACIONES ANALITICAS DEL ACIDO N-FENIL-ACETIL-MANDELOHIDROXAMICO"

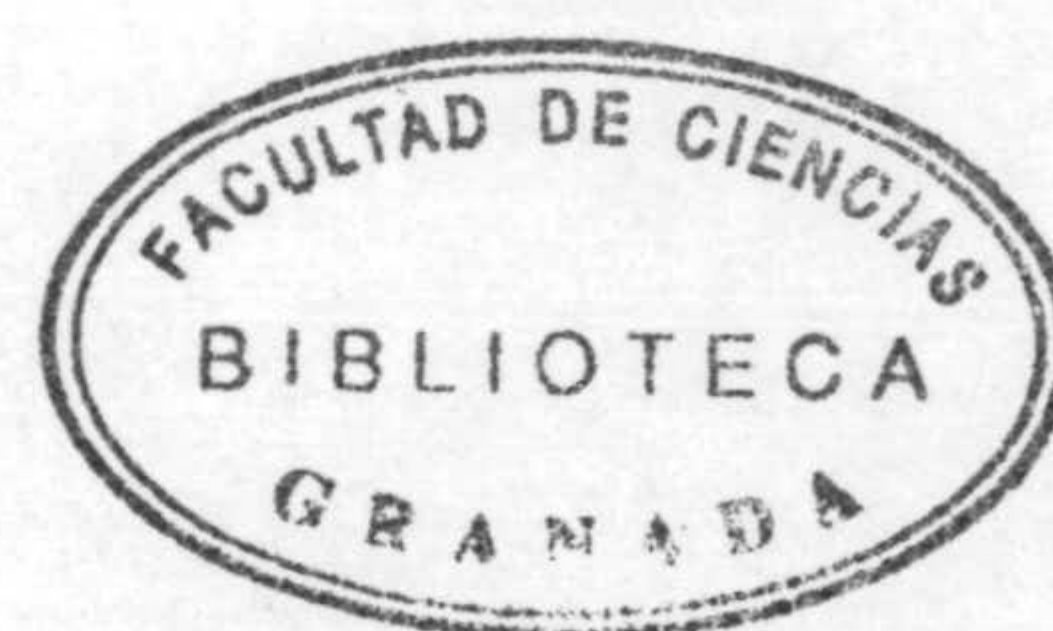
Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias  
( Sección de Químicas ) por

Diego Cervantes Ocaña

Fdo.: Diego Cervantes Ocaña

Visado en Almería, a 12 de Octubre de 1988

DIRECTORES DE LA TESIS



Fdo.: Francisco Salinas López,

Catedrático del Departamento de  
Química Analítica de la Facultad  
de Ciencias de la Universidad de  
Extremadura.

Fdo.: José Luis Martínez-Vidal,

Profesor Titular del Departa-  
mento de Química Analítica del  
Colegio Universitario de Almería  
Universidad de Granada.



## MENCION DE AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Francisco Salinas L6pez, Catedr6tico del Departamento de Qu6mica Anal6tica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura, por la direcci6n de la presente Memoria. Su orientaci6n y consejos han permitido la realizaci6n de la misma.

Al Prof. Dr. D. Jos6-Luis Martinez Vidal, Profesor Titular del Departamento de Qu6mica Anal6tica del Colegio Universitario de Almer6a, tambi6n director de esta Memoria. Su incondicional ayuda y constante dedicaci6n han hecho posible la obtenci6n de gran parte de los resultados y la conclusi6n de la misma.

A los compa1eros del Colegio Universitario de Almer6a, por su ayuda material y constante 6nimo que han beneficiado la conclusi6n del presente trabajo; en especial al Dr. D. Isidro Perez Alvarez ejemplo de esp6ritu universitario, y al Dr. D. Juan Jos6 Gim6nez Mart6nez.

A D<sup>a</sup> Antonia Mart6nez Andr6s, por su ayuda eficaz y desinteresada.

Por 6ltimo, agradezco a Diego Cervantes Lopez-Arza el inter6s y la eficacia mostrada en el trabajo de delineaci6n.







INDICE







## INDICE

	<u>Página</u>
<u>OBJETO DE LA MEMORIA</u>	1
Capítulo I : <u>INTRODUCCION</u>	5
1.- Preparación y propiedades de los ácidos N-arilhidroxámicos.	7
2.- Carácter ácido-base de los ácidos N-arilhidroxámicos.	22
3.- Aplicaciones analíticas.	33
4.- Determinación espectrofotométrica de Vanadio(V) con ácidos N-arilhidroxámicos.	34
5.- Determinación espectrofotométrica de Cerio(IV) con ácidos N-arilhidroxámicos.	67
6.- Determinación espectrofotométrica de Cinc(II) con ácidos N-arilhidroxámicos.	72
7.- Antecedentes bibliográficos del ácido N-fenil-acetil-mandelohidroxámico (N-FAMHA).	73
Capítulo II: <u>OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DEL ACIDO N-FENIL-ACETIL-MANDELOHIDROXAMICO</u>	75
1.- Obtención del ácido N-fenil-acetil-mandelohidroxámico.	79
1.1.- Obtención del ácido O-acetil mandélico.	80
1.2.- Obtención del cloruro de ácido O-acetilmandélico.	81
1.3.- Obtención de la N-fenilhidroxilamina.	82
1.4.- Obtención del ácido N-fenil-acetil mandelohidroxámico.	83



	<u>Página</u>
2.- Criterios de identificación y pureza.	84
2.1.- Análisis elemental.	84
2.2.- Espectro infrarrojo.	85
3.- Propiedades del N-FAMHA.	89
3.1.- Estudio espectrofotométrico del N-FAMHA.	90
3.1.1.- Espectros de absorción del N-FAMHA en diferentes medios.	90
3.2.- Determinación del N-FAMHA en diferentes disolventes.	94
3.2.1.- Estudio del cumplimiento de la ley de Beer.	94
3.2.2.- Zona de mínimo error espectrofotométrico: Representación de Ringbom.	95
3.2.3.- Método propuesto.	95
3.3.- Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en varios disolventes.	100
3.3.1.- Método de Rose.	100
3.3.2.- Método espectrofotométrico.	102
3.4.- Estabilidad de las disoluciones de N-FAMHA.	107
3.5.- Espectros de absorción del N-FAMHA en disolución acuosa en función del pH.	110
3.6.- Espectros de absorción del N-FAMHA en mezclas de dioxano-agua en función del pH.	116
3.7.- Estudio de la distribución de N-FAMHA entre agua y cloroformo.	123
3.7.1.- Medida del coeficiente de reparto en la distribución de N-FAMHA entre agua y cloroformo en función de las solubilidades.	123
3.7.2.- Estudio de la distribución de N-FAMHA entre agua y cloroformo en función del pH. Espectros de absorción.	126



	<u>Página</u>
3.7.3.- Determinación del porcentaje de extracción y de la razón de distribución en función del pH.	131
3.7.4.- Influencia de la fuerza iónica sobre el porcentaje de extracción y la razón de distribución.	142
3.7.5.- Influencia de la concentración de N-FAMHA sobre el porcentaje de extracción y la razón de distribución.	145
3.7.6.- Calculo de $pH_{1/2}$ .	148
3.8.- Estudio de la distribución de N-FAMHA entre agua y mezclas de cloroformo-hexano.	149
3.8.1.- Influencia del porcentaje de hexano.	149
3.9.- Determinación de las constantes ácido-base del N-FAMHA.	153
3.9.1.- Determinación del $pK_{HA}$ del N-FAMHA por el método de Pease-Williams.	153
3.9.2.- Determinación de los pK del N-FAMHA por medidas de su reparto entre agua y cloroformo.	167
3.9.3.- Fracciones iónicas del N-FAMHA.	169

Capítulo III :REACCIONABILIDAD DEL N-FAMHA FRENTE A IONES INORGANICOS. 173

1.- Reaccionabilidad general colorimétrica y extractocolorimétrica del N-FAMHA frente a iones inorgánicos.	177
2.- Reaccionabilidad del N-FAMHA frente a iones inorgánicos en presencia de algunos agentes complejantes.	191



	<u>Página</u>
Capítulo IV : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ION VANADIO (V) Y EL N-FAMHA</u>	193
Capítulo IV-1 : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO V(V)-NFAMHA (medio ácido).</u>	197
1.1.- Espectros de absorción del complejo V(V)-NFAMHA en función del pH.	199
1.2.- Influencia de la disolución reguladora de pH.	202
1.3.- Influencia del tiempo de agitación.	203
1.4.- Tiempo de desarrollo: Estabilidad.	204
1.5.- Influencia de la concentración de reactivo.	205
1.6.- Determinación de la estequiometría del complejo V(V)-NFAMHA. Método de Job.	206
1.7.- Cálculo de la constante de extracción del complejo V(V)-NFAMHA: Estudio de su variación con el pH.	208
1.8.- Cumplimiento de la ley de Beer.	216
1.9.- Cálculo de la absortividad molar.	218
1.10.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	218
Capítulo IV-2 : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO V(V)-NFAMHA EN MEDIO ACIDO CLORHIDRICO</u>	219
2.1.- Espectros de absorción en función de la concentración de ácido clorhídrico.	221
2.2.- Espectros de absorción en función de la concentración de ácido nítrico.	224
2.3.- Espectros de absorción en función de la concentración de ácido sulfúrico.	226
2.4.- Variación de los espectros de absorción del sistema V(V)-NFAMHA-Cloruro en función de la acidez del medio.	228
2.5.- Tiempo de desarrollo: Estabilidad del extracto.	232



	<u>Página</u>
2.6.- Influencia del tiempo de agitación.	233
2.7.- Influencia del exceso molar reactivo: cación.	234
2.8.- Influencia de la concentración de cloruro.	235
2.9.- Determinación de la estequiometría del complejo V(V)-NFAMHA en ácido clorhídrico 4'8 N.	236
2.10.- Determinación de la estequiometría del complejo [2 NFAMHA - 1 V(V)] : [Cloruro].	238
2.11.- Determinación de las constantes de extracción del complejo V(V)-NFAMHA-cloruro en función de la acidez de la fase acuosa.	241
Capítulo V : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO VANADIO(V) - NFAMHA - TIOCIANATO</u>	245
1.- Espectros de absorción en función de la acidez de la fase acuosa.	247
2.- Tiempo de desarrollo: Estabilidad del extracto.	250
3.- Influencia del tiempo de espera antes de agitar las fases.	251
4.- Influencia del tiempo de agitación.	252
5.- Influencia de la concentración de reactivo.	253
6.- Influencia del exceso de tiocianato.	254
7.- Determinación de la estequiometría del complejo.	255



	<u>Página</u>
Capítulo VI : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE VANADIO</u> <u>A PARTIR DEL SISTEMA V(V)-NFAMHA-CLORURO.</u>	259
1.- Influencia de la relación de fases.	262
2.- Cumplimiento de la ley de Beer.	263
3.- Cálculo de la absortividad molar.	264
4.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	265
5.- Método propuesto.	266
6.- Error y reproducibilidad del método.	267
7.- Interferencias.	268
8.- Determinación de vanadio en petroleos.	270
Capítulo VII : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE VANADIO</u> <u>A PARTIR DEL SISTEMA V(V)-NFAMHA-TIOCIANATO</u>	275
1.- Influencia de la relación de fases.	278
2.- Cumplimiento de la ley de Beer.	279
3.- Cálculo de la absortividad molar.	281
4.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	281
5.- Método propuesto.	282
6.- Error y reproducibilidad del método.	283
7.- Interferencias.	284
8.- Determinación de vanadio en petroleos.	287



	<u>Página</u>
<b>Capítulo VIII : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE TIOCIANATO.</u></b>	<b>291</b>
1.- Introducción.	293
2.- Determinación extracto-espectrofotométrica de tiocianato con N-FAMHA y vanadio(V).	298
3.- Estabilidad de los extractos.	298
4.- Influencia del tiempo de espera antes de agitar las fases.	300
5.- Influencia del tiempo de agitación.	301
6.- Influencia del exceso molar de vanadio(V).	302
7.- Influencia de la concentración de reactivo.	304
8.- Influencia de la relación de fases.	305
9.- Cumplimiento de la ley de Beer.	306
10.- Cálculo de la absortividad molar.	308
11.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	308
12.- Método propuesto.	309
13.- Error y reproducibilidad del método.	310
14.- Interferencias.	310
<b>Capítulo IX : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE CIANURO</u></b>	<b>313</b>
1.- Introducción.	315
2.- Determinación del contenido de cianuros de aguas residuales.	320



	<u>Página</u>
Capítulo X : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO</u> <u>Zn(II) - NFAMHA - PAN.</u>	325
1.- Espectros de absorción del complejo en función del pH.	328
2.- Influencia de la disolución reguladora de pH.	332
3.- Tiempo de agitación.	334
4.- Estabilidad del extracto.	338
5.- Influencia del orden de adición de PAN.	339
6.- Determinación de la estequiometría del complejo.	340
6.1.- Estequiometría NFAMHA-Zn(II). Método de Yoe Jones	340
6.2.- Estequiometría PAN-Zn(II). Método de Job.	341
7.- Cálculo de la constante de extracción del complejo.	343
8.- Influencia de la relación de volúmenes entre fases.	346
9.- Influencia del exceso de PAN.	348
10.- Influencia de la razón NFAMHA : Zn(II).	350
Capítulo XI : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II)</u> <u>A PARTIR DEL SISTEMA NFAMHA-PAN-Zn(II).</u>	353
1.- Introducción.	355
2.- Cumplimiento de la ley de Beer.	356
3.- Cálculo de la absortividad molar.	358
4.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	358
5.- Método propuesto.	359
6.- Error y reproducibilidad del método.	360
7.- Interferencias.	360



	<u>Página</u>
Capítulo XII : <u>ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO</u> <u>Ce(IV) - NFAMHA.</u>	363
1.- Espectros de absorción en función del pH.	367
2.- Influencia del orden de adición.	371
3.- Influencia del pH del medio en la primera extracción.	372
4.- Influencia del tiempo de agitación.	374
5.- Estabilidad del extracto.	375
6.- Influencia de la relación de fases.	376
7.- Influencia de la concentración de reactivo.	377
8.- Determinación de la estequiometría del complejo.	378
Capítulo XIII : <u>DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE CERIO</u> <u>A PARTIR DEL SISTEMA Ce(IV) - NFAMHA.</u>	381
1.- Introducción.	383
2.- Cumplimiento de la ley de Beer.	386
3.- Zona de mínimo error. Representación de Ringbom.	387
4.- Método propuesto.	388
5.- Error y reproducibilidad del método.	389
6.- Interferencias.	389
Capítulo XIV : <u>COMPLEJOS SOLIDOS DEL N-FAMHA</u>	391
Capítulo XIV-1 : <u>COMPLEJOS SOLIDOS DEL N-FAMHA CON IONES DIVALENTES</u>	393
1.- Síntesis de los complejos sólidos.	396
2.- Análisis elemental de los complejos sólidos.	398



	<u>Página</u>
3.- Análisis térmicos de los complejos sólidos y del N- FAMHA.	399
4.- Estudio de los espectros infrarrojos de los complejos sólidos.	417
<b>Capítulo XIV-2 : <u>COMPLEJOS SOLIDOS DE VANADIO</u></b>	<b>425</b>
1.- Síntesis de los complejos sólidos de vanadio.	427
2.- Análisis elemental, térmicos y espectros IR.	428
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b>437</b>
<b><u>APENDICE DE TABLAS Y FIGURAS</u></b>	<b>451</b>
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	<b>489</b>



OBJETO DE LA MEMORIA







## OBJETO DE LA MEMORIA

El objeto del trabajo que se resume en la presente memoria es el de contribuir al estudio de los procesos de extracción en disolventes orgánicos de ácidos hidroxámicos N-derivados y de sus complejos formados con iones metálicos, con vistas a la propuesta de nuevos métodos de determinación extracto-espectrofotométrica de dichos iones.







Capítulo I : INTRODUCCION



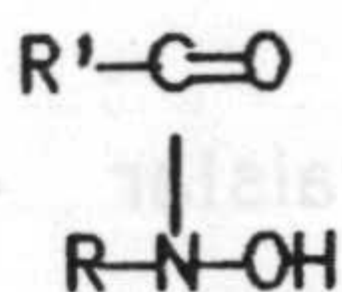




1.- PREPARACION Y PROPIEDADES DE LOS ACIDOS N-ARILHIDROXAMICOS.

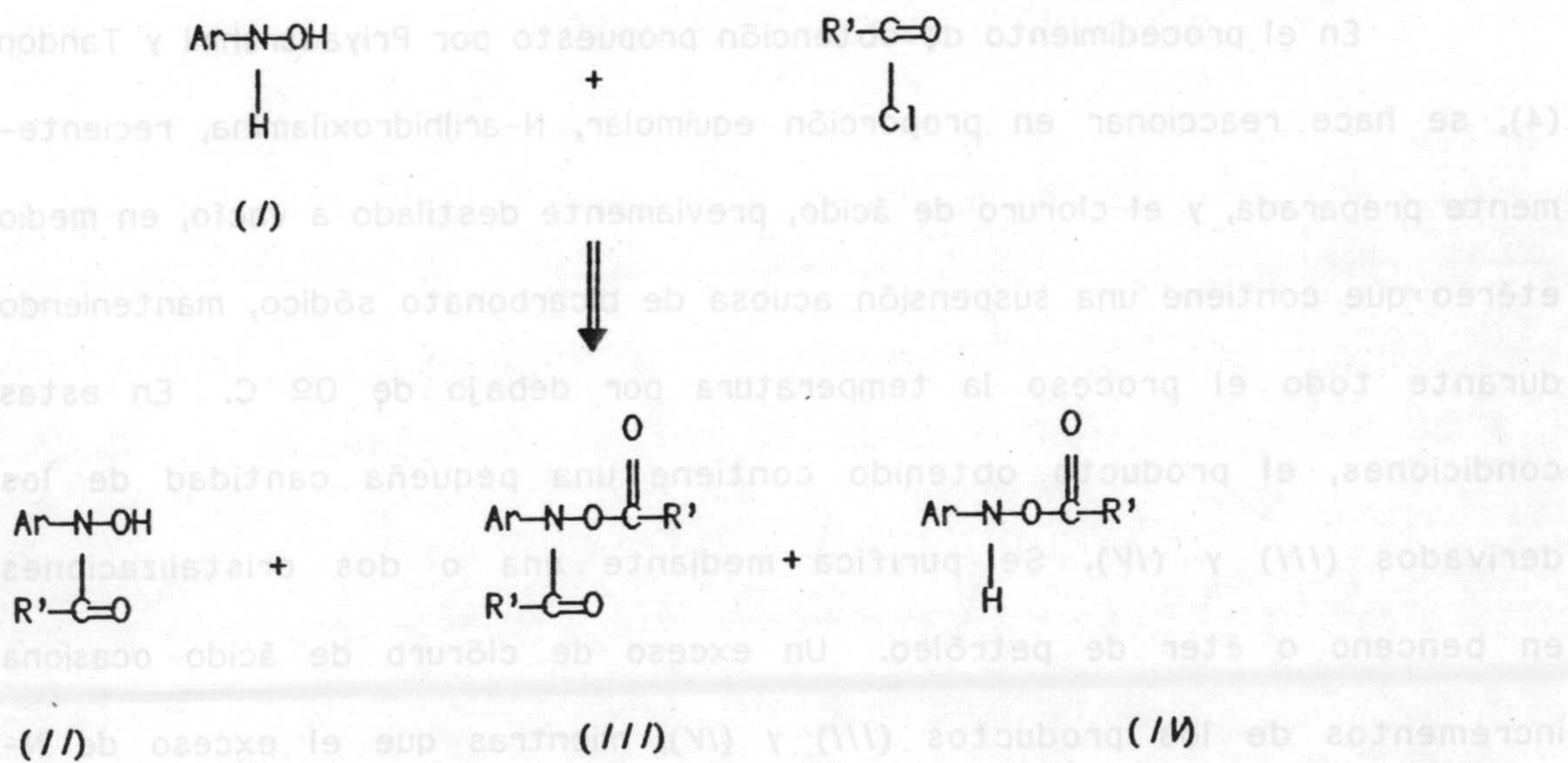
Los ácidos hidroxámicos pueden representarse por la fórmula gene-

ral:



donde R y R' pueden ser radicales alquilo o arilo, así como átomos de hidrógeno. Cuando el radical alquilo unido al nitrógeno es aromático (R=Ar) se tiene un ácido N-arilhidroxámico.

Uno de los procedimientos más usados en la preparación de ácidos N-arilhidroxámicos, se basa en la reacción de Schotten-Baumann (1). Consiste en la acilación parcial de la correspondiente N-arilhidroxilamina (I), con cloruro de ácido, en medio acuoso (2), medio bencénico (3), o en medio etéreo (4,5).





El desarrollo de la reacción depende de las condiciones experimentales, ya que en función de éstas pueden formarse ácidos hidroxámicos disustituídos (III) y posiblemente el derivado O-acetilado de la arilhidroxilamina (IV).

Diversos autores (6) aconsejan aislar el N-monoderivado (II) mediante repetidas extracciones con hidróxido amónico concentrado o con disoluciones acuosas de hidróxido sódico al 5-10%, condiciones en las que el di-derivado (III) es insoluble, seguidas de la acidificación con ácido clorhídrico.

Este método de separación es molesto y lento, y además se consiguen bajos rendimientos, ya que según demuestran estudios cinéticos realizados (7), la hidrólisis de ácidos N-arilhidroxámicos se cataliza tanto por iones hidrónio como por iones oxhidrilo.

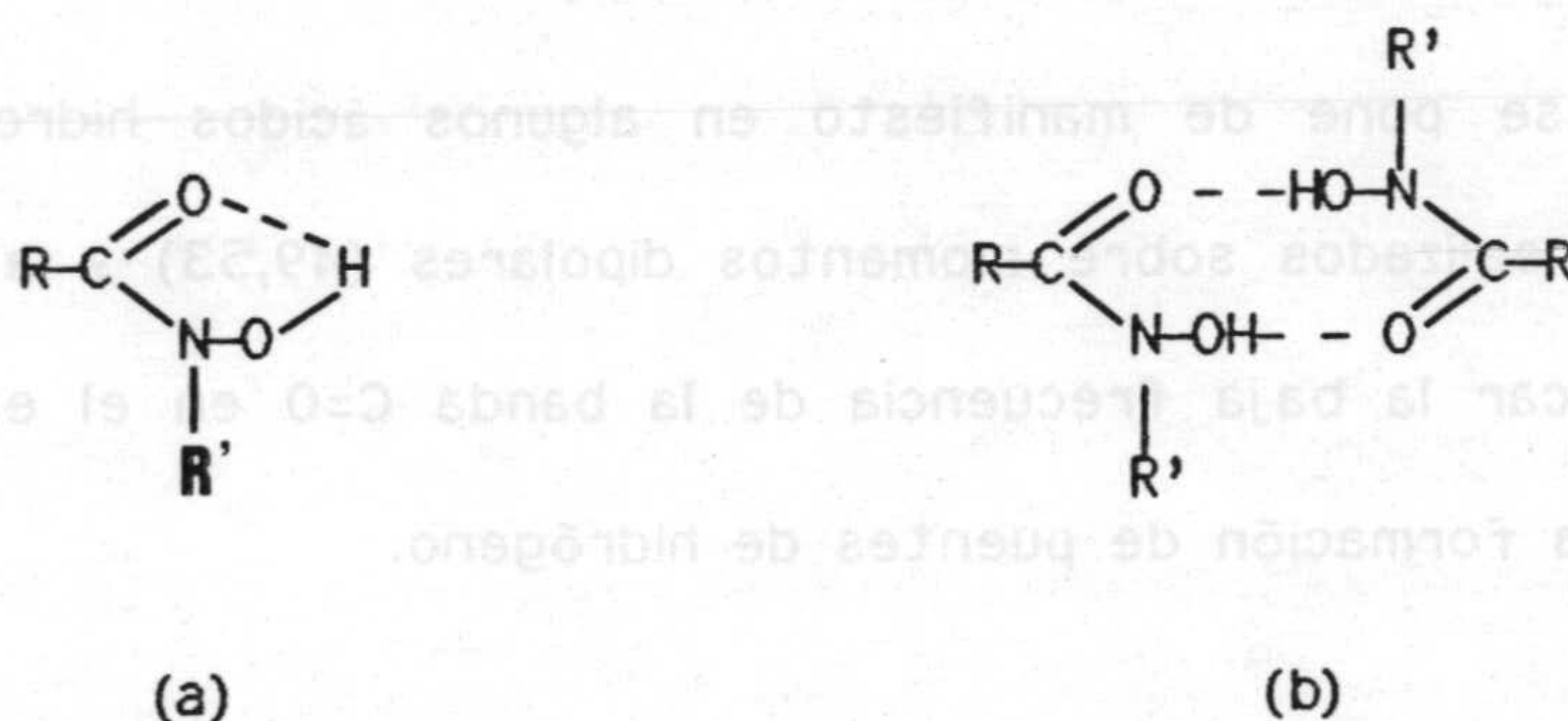
En el procedimiento de obtención propuesto por Priyadarshini y Tandon (4), se hace reaccionar en proporción equimolar, N-arilhidroxilamina, recientemente preparada, y el cloruro de ácido, previamente destilado a vacío, en medio etéreo que contiene una suspensión acuosa de bicarbonato sódico, manteniendo durante todo el proceso la temperatura por debajo de 0°C. En estas condiciones, el producto obtenido contiene una pequeña cantidad de los derivados (III) y (IV). Se purifica mediante una o dos cristalizaciones en benceno o éter de petróleo. Un exceso de cloruro de ácido ocasiona incrementos de los productos (III) y (IV), mientras que el exceso de N-



arilhidroxilamina contamina el producto; por tanto la pureza y rendimiento de la reacción depende esencialmente de las proporciones molares relativas de los reactivos.

Los ácidos N-arilhidroxámicos son generalmente sólidos a la temperatura y presión ordinarias, escasamente solubles en agua fría y algo más en caliente, solubles en etanol y en los disolventes orgánicos más comunes (cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono o alcohol isoamílico) (8). Los espectros UV presentan máximos de absorción entre 247 y 280 nm, con ciertas variaciones según el disolvente empleado.

En cuanto a los espectros IR, hay que significar especialmente que se encuentran absorciones comprendidas entre 3080 y 3226  $\text{cm}^{-1}$ . Ello demuestra la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares (a) o intermoleculares (b):

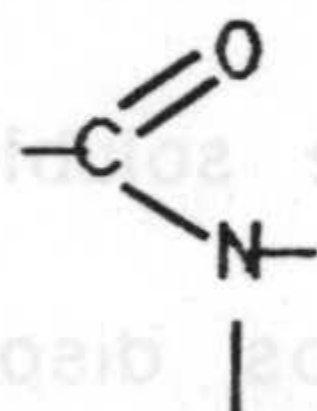


La banda del enlace C=O aparece entre 1600 y 1660  $\text{cm}^{-1}$  y las frecuencias del grupo N—O, entre 920 y 930  $\text{cm}^{-1}$ .

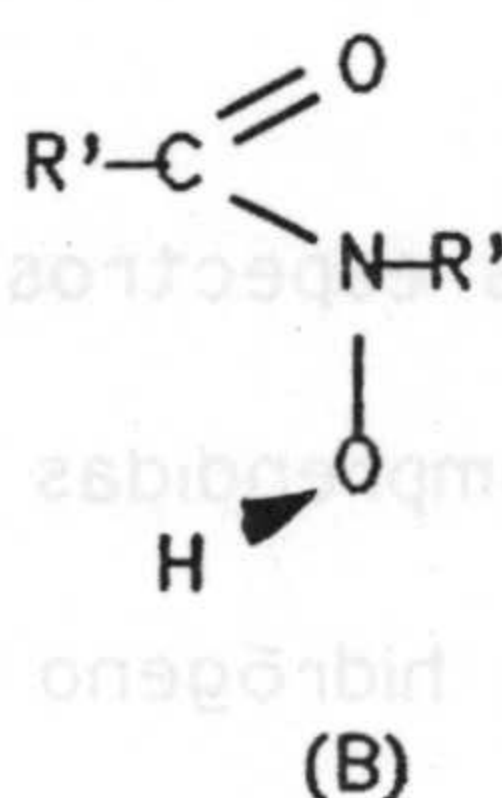
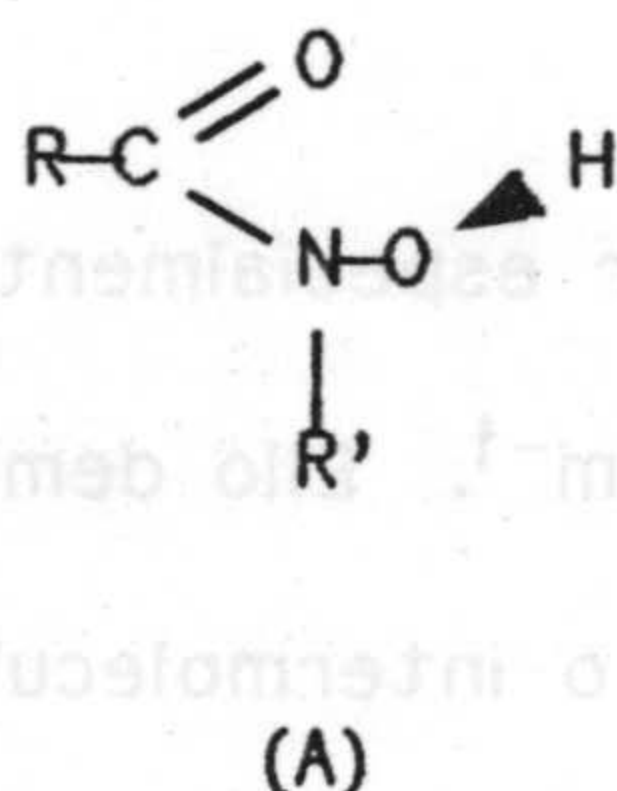
En la tabla I-1, se reúnen algunos datos relativos a espectros UV e IR, así como datos de puntos de fusión y rendimientos en los procesos de obtención de ácidos N-sustituídos.



Diversos trabajos parecen confirmar que la forma ceto es la predominante para estos compuestos en estado sólido, con una banda característica en el IR situada hacia  $1625\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a la disposición geométrica de la molécula, es de esperar, por analogía con las amidas, que los átomos C, O y N pertenecientes al grupo



estén en el mismo plano (45), y al no ser planar el grupo NHOH (46 a 48), el grupo  $-\text{OH}$  podría presentar, a priori, dos posiciones espaciales diferentes, conformeros A y B, respecto al grupo  $-\text{C}=\text{O}$ :



La forma A se pone de manifiesto en algunos ácidos hidroxámicos a través de estudios realizados sobre momentos dipolares (49,53) y a partir de ella se puede justificar la baja frecuencia de la banda  $\text{C}=\text{O}$  en el espectro IR (50 a 54), debido a la formación de puentes de hidrógeno.

La posible rotación del enlace CN, restringida por su carácter parcial de doble enlace (45,55 a 57) hace que los conformeros sin y antiperiplanar sean interconvertibles. En algún caso, se ha comprobado que se produce la rotación CN incluso en compuestos muy sustituidos (58), y en caso del anión formohidroxamato, a baja temperatura (59). No obstante, en el predominio de una u otra forma influye la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno (60,61).



TABLA 1-1

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m.p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3}, \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-fenil-aceto	66'5	91	541	8'1	3108		1602	9
N-bencil-monocloroaceto	80	92	525	10'1	3112		1634	10
N-bencil-fenilaceto	12	98-99 112-5	541	10'2	3112		1613	11 12
N-fenil-fenilaceto	10	91	548	10'4	3180		1640	13
N-o-tolil-fenilaceto	70	110	545	10'4	3182		1665	13
N-p-tolil-fenilaceto		110	545	11'0				4
N-fenil-fenoxiaceto		154 153	545	9'0				4, 15 14
N-p-tolil-fenoxiaceto	55	142	520(60)	16'0	3086		1626	13
N-fenil-p-cloro-fenoxiaceto	20	175	520	15'1 16'6	3152		1602	4
N-fenil-2,4-dicloro-fenoxiaceto	45	165	520	17'1	3090		1650	13
N-p-tolil-2,4-dicloro-fenoxiaceto	40	150	520	14'8 248	3125		1653	13



TABLA I-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> ) (O-H) (N-O) (C=O)			Referencias
N-p-tolil-2,4,5-tricloro-fenoxiaceto		182						14
N-fenil-1-naftil-aceto	50	121	250	12'3	3125	1608		13
N-fenil-propion								21
N-fenil-n-butiro		81 78	250(et)	0'8				4, 16, 17 14, 18, 19, 20
N-p-tolil-n-butiro		64 63	252(et)	11'1				4, 16 14, 15
N-fenil-n-valero	80	71	247	10'4	3185	1639		13
N-p-tolil-n-valero	70	51	248	10'4	3160	1640		13
N-fenil-capro	75	64'5	247	10'3	3115	1613		13
N-p-tolil-capro	60	65	252	10'7	3175	1634		13
N-fenil-capril	65	64	247	9'7	3106	1605		13
N-p-tolil-capril	70	78	248	10'9	3106	1623		13
N-fenil-capri	85	68	247	9'7	3175	1639		13



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-m-tolil-capri	45	49	248	10'3	3170		1640	13
N-p-tolil-capri	70	85	248	10'4	3106		1613	13
N-fenil-lauro		80	251	10'1				4
N-p-tolil-lauro		80	251	10'8				4
N-fenil-miristo	60	87'5	247	10'5	3115		1613	13
N-p-tolil-miristo	65	79	248	10'9	3125		1613	13
N-fenil-palmi to		91	250	9'8				4, 14, 15
N-p-tolil-palmi to		85	250(et)	9'6				4
N-p-tolil-beheno		92	249	12'5	3106		1610	13
N-fenil-3-estirilacrilo			323	40'7			1630	4,5
N-fenil-2-furanoacrilo		120	315(et)	27'3			1643	4,5, 19
N-p-clorofenil-2-furanoacrilo		182	315(et)	27'0			1650	4,5
N-m-tolil-2-furanoacrilo								19



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m.p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-p-tolil-2-furanoacrilo		160	315(et)	26'9			1650	4,5
N-fenil-cinamo		159						19
N-p-clorofenil-cinamo		187	295(et)	24'0			1640	19,22
N-o-tolil-cinamo		141	282(et)	23'5			1655	4,5
N-m-tolil-cinamo		101	292(et)	21'4			1625	4,5,19
N-p-tolil-cinamo								19
N-fenil-p-metoxicinamo								19
N-m-tolil-p-metoxicinamo								19
N-p-tolil-p-metoxicinamo								19
N-fenil-3,4-metilendioxicinamo								19
N-m-tolil-3,4-metilendioxicinamo								19
N-p-tolil-3,4-metilendioxicinamo								19



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos								
Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> ) (O-H) (N-O) (C=O)			Referencias
N-fenil-croton	75	112 110	278(et)	8'7			1670	4,5,13 14,19
N-p-clorofenil-croton		118					1650	4,5,19
N-p-tolil-croton		114	280	8'3			1660	4,5,13,19
N-fenil-sorbo		138	266(et)	24'6			1650	4,5,19
N-p-clorofenil-sorbo		173	270(et)	25'2			1650	4,5,19
N-m-tolil-sorbo		96	265(et)	23'8			1640	4,5
N-p-tolil-sorbo		160	265(et)	24'5			1675	4,5,19
N-fenil-undecilen	60	62'5	247	12'8	3096		1608	13
N-p-tolil-undecilen	90	76	252	11'0	3086		1608	13
N-bencil-benzo		106-7 121	253	7'65				23 10
N-fenil-benzo		121 122						4,14,16,17,25,26 21,24,27,28,29,30

51



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I. R. (cm <sup>-1</sup> ) (O-H) (N-O) (C=O)			Referencias
N-p-clorofenil-benzo	80	157-8 156-7	525	11.0	3088	1808	13	14, 30 15
N-o-tolil-benzo	80	108-9 104	502 (67)	54.2		1812	2	16, 17, 21 32
N-m-tolil-benzo		70 68-9 67	502 (67)	53.8		1810	2	33 14, 16, 17, 21 32
N-p-tolil-benzo		111-2 110-8	502 (67)	54.8		1820	2	16, 17, 26 14, 21, 31
N-fenil-p-etoxibenzo	60	146	272		3226	926	1623	40
N-m-tolil-p-etoxibenzo	70	98	275		3226	926	1626	40
N-p-tolil-p-etoxibenzo	60	167	258		3220	930	1626	40
N-fenil-p-iodobenzo	62	150	272		3226	905	1626	40
N-m-tolil-p-iodobenzo	63	141	272		3225	920	1615	40
N-p-tolil-p-iodobenzo	64	180	268		3220	920	1620	40



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos								
Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I. R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-p-clorofenil-m-clorobenzo	72	218	272		3175	926	1626	40
N-fenil-o-bromobenzo		114-5 113	256(et)	10'4				14 4, 15, 27
N-p-tolil-o-bromobenzo		130	258(et)	11'1				4
N-p-tolil-m-bromobenzo		88	271(et)	10'3				4
N-fenil-p-bromobenzo		160-4	270(et)	12'4				4
N-p-tolil-p-bromobenzo		180	272	12'9				4
N-fenil-o-clorobenzo		158	258(et)	10'7				27
N-p-tolil-o-clorobenzo		139	258(et)	10'7				4
N-fenil-p-clorobenzo		153-4						14, 26
N-fenil-o-fluorobenzo		138	267(et)	9'2				27
N-fenil-p-fluorobenzo		138	267(et)	9'2				4
N-p-tolil-p-fluorobenzo		150	268	10'7				4



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arylhidroxámicos						
Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3}, \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I. R. (cm <sup>-1</sup> ) (O-H) (N-O) (C=O)	Referencias
N-fenil-o-hidroxibenzo		106-7				35,36
N-fenil-o-iodobenzo		130	520 (et)	10,1		27
N-p-tolil-o-iodobenzo		128	282 (et)	14,9		4
N-fenil-o-metilbenzo		100	515	15,8		16,21,27
N-o-tolil-o-metilbenzo		89	510 (et)	15,4		16,21
N-m-tolil-o-metilbenzo		97	511 (et)	10,3		16,21
N-p-tolil-o-metilbenzo		103	259 (et)	10,6		4,16,21
N-fenil-m-metilbenzo		93	272 (et)	9,2		4,21,27
N-o-tolil-m-metilbenzo		94	522 (et)	10,4		16,21
N-p-tolil-m-metilbenzo		112-3	272 (et)	9,2	3112 852 1652	4,16,21
N-m-tolil-m-metilbenzo		110	(et)	(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	(O-H) (N-O) (C=O)	16,21
N-fenil-p-metilbenzo		115				16,21
N-o-tolil-p-metilbenzo		144				16,21

18



TABLA 1-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I.R. (cm <sup>-1</sup> ) (O-H) (N-O) (C=O)	Referencias
N-m-tolil-p-metilbenzo	10	100	522 530	2'2 11'0	3400 1605	16,21
N-p-tolil-p-metilbenzo		120-1 118-9	555 270(et)	13'0 10'5	3400 1618	14 4, 15, 16, 21
N-fenil-o-metoxibenzo			552	20'0		27
N-o-tolil-o-metoxibenzo	23	150	581	2'2	3400 1655	37
N-fenil-p-metoxibenzo	21	130	521	13'0	3420 1638	4
N-p-tolil-p-metoxibenzo	10	105	530	13'0	3480 1600	4
N-fenil-o-nitrobenzo	88	121	591	13'0	3400 1652	27
N-p-clorofenil-m-nitrobenzo		124-5				38, 39
N-o-tolil-m-nitrobenzo		116				38
N-m-tolil-m-nitrobenzo		118				25, 38
N-p-tolil-m-nitrobenzo		106				25, 38
N-fenil-furo						43



TABLA I-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I. R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-p-clorofenil-2-teno								44
N-p-clorofenil-o-brombenzo	89	151	264	13'0	3100		1625	41
N-p-clorofenil-p-brombenzo	76	162	275 238	12'5 13'0	3180		1600	41
N-p-clorofenil-o-nitrobenzo	67	165	259	19'0	3150		1638	41
N-m-tolil-1-nafto	53	126	284 225	9'5 50'0	3060		1622	41
N-p-clorofenil-1-nafto	82	171	282 222	12'5 43'0	3100		1618	41
N-m-tolil-2-teno	76	80	290 255	11'0 9,5	3100		1602	41
N-p-clorofenil-2-teno	80	143	295 254	17'0 11'5	3190		1580	41
N-p-clorofenil-p-cloro-fenoxiaceto	50	163	260 228	18'5 14'0	3170		1658	41



TABLA I-1 (continuación)

Propiedades de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ...hidroxámico	Rendimiento (%) en obtención	m. p. (° C)	$\lambda_m$ (nm)	$10^{-3} \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	I. R. (cm <sup>-1</sup> )			Referencias
					(O-H)	(N-O)	(C=O)	
N-o-tolil-o-fluorobenzo	70	130			3165	935	1625	42
N-o-tolil-p-fluorobenzo	70	140			3160	930	1620	42
N-o-tolil-o-bromobenzo	60	110			3175	930	1620	42
N-o-tolil-m-bromobenzo	65	90			3175	925	1625	42
N-o-tolil-p-bromobenzo	65	155			3180	923	1620	42
N-o-tolil-p-iodobenzo	60	140			3200	930	1625	42
N-o-tolil-o-nitrobenzo	70	150			3170	930	1615	42
N-o-tolil-m-nitrobenzo	70	101			3165	920	1600	42
N-o-tolil-p-nitrobenzo	65	170			3175	925	1620	42
N-o-tolil-3,5-dinitrobenzo	61	140			3125	920	1630	42

(et) = etanol.



## 2.- CARACTER ACIDO-BASE EN LOS ACIDOS N-ARILHIDROXAMICOS.

Los ácidos hidroxámicos tienen un carácter ácido débil (62 a 64). La estructura del anión hidroxamato ha sido discutida en otras Tesis Doctorales realizadas en este Departamento (65,66,92 a 100). Los ácidos hidroxámicos no sustituidos experimentan tautomería ceto-enólica y pueden originar diferentes procesos de disociación. Los N-derivados deben su carácter ácido al grupo OH. Sin embargo son diversos los factores que afectan a las constantes de disociación de los ácidos hidroxámicos y numerosos los estudios realizados en este aspecto. Así, la temperatura (67) y el medio (16,38,68 a 72). Es notable la influencia que los sustituyentes ejercen sobre la acidez del hidroxámico de partida, fundamentalmente debido a la electronegatividad del sustituyente (20). En el caso de los ácidos hidroxámicos aromáticos, la densidad electrónica no cambia solo por inducción, sino también por resonancia (10,64,73,74).

La influencia de la constante dieléctrica del medio se establece a través de la ecuación propuesta por Gurney (75) y otros (76,77):

$$\Delta G^0_{dis} = \Delta G^0_e + \Delta G^0_{no}$$

La contribución electrostática a los cambios de energía puede estimarse mediante la ecuación de Born (78):

$$\Delta G^0_e = W = \frac{N \cdot e^2}{2 \cdot D} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$$



Donde  $r_+$  y  $r_-$  son los radios de los iones solvatados, y  $D$  la constante dieléctrica del disolvente (79,80). De este modo:

$$\Delta G^{\circ}_{dis} = \Delta G^{\circ}_{no} + \frac{N \cdot e^2}{2 \cdot D} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$$

Considerando que  $\Delta G^{\circ}_{dis} = 2'303 R T pK$  ; (81) , resulta:

$$pK = \frac{\Delta G^{\circ}_{no}}{2'303 R T} + \frac{N \cdot e^2}{4'606 R T D} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$$

Convencionalmente se asume que  $\Delta G_{no}$  es independiente del medio, por lo que la representación de  $pK$  frente a  $1/D$  debe ser lineal. En diversos trabajos realizados en medios con alto porcentaje de agua en el disolvente, se encuentran resultados que muestran relaciones prácticamente lineales (81 a 84).

Dada la escasa solubilidad de los ácidos N-arilhidroxámicos en agua, es frecuente que sus equilibrios de disociación se estudien en mezclas dioxano-agua, dadas las cualidades del dioxano (miscibilidad con agua, buen disolvente de estos compuestos y carácter neutro).

Diversos autores (16,38,72,85) han encontrado relaciones lineales entre los  $pK$  y la variación del porcentaje de dioxano en el disolvente. Las rectas se ajustan en consecuencia a ecuaciones del tipo:  $pK = m \cdot n + C$  , donde  $n$  es la fracción molar de dioxano,  $m$  la pendiente y  $C$  la ordenada en el origen. Así, los valores de  $pK$  aumentan conforme lo hace la fracción molar de dioxano,



encontrando unas cuatro unidades de pK de diferencia para disoluciones de n=0 hasta n=0'33 (70% de dioxano).

Existe una buena concordancia entre los valores del pK resultante de la extrapolación de las rectas hasta n=0 y los obtenidos en medio acuoso.

En la tabla (1-2) se reúnen valores del pK para ácidos N-arilhidroxámicos a diferentes porcentajes de dioxano, así como las ecuaciones de las relaciones pK vs n.



TABLA I-2

Valores de pK en mezclas dioxano-agua de ácidos N-arilhidroxámicos  
 (1) 25 °C ;(2) 35 °C. n = fracción molar de dioxano.m y C ctes de la recta.

Acido ... hidroxámico		Tanto por ciento de dioxano					pK = m n + C	Ref
		20	30	40	50	70		
N-fenil-benzo	(1)	9'23	9'76	10'30	11'04	13'39	14'50 n + 8'55	16
	(2)	9'13	9'63	10'20	10'96	13'28	14'51 n + 8'45	
N-o-tolil-benzo	(1)	9'32	9'79	10'32	11'12		14'00 n + 8'60	16
	(2)	9'20	9'65	10'25	10'95		13'79 n + 8'50	
N-m-tolil-benzo	(1)	9'38	9'84	10'38	11'12		14'50 n + 8'65	16
	(2)	9'25	9'75	10'34	11'07		14'50 n + 8'55	
N-p-tolil-benzo	(1)	9'43	9'85	10'42	11'13		13'48 n + 8'70	16
	(2)	9'26	9'78	10'35	11'03		14'50 n + 8'60	
N-fenil-o-metilbenzo		9'12	9'61	10'18	10'90		13'95 n + 8'50	16
		9'02	9'48	10'04	10'71		14'00 n + 8'33	
N-o-tolil-o-metilbenzo		Ins	9'87	10'45	11'13		13'00 n + 8'70	16
		Ins	9'68	10'35	11'02		15'20 n + 8'50	
N-m-tolil-o-metilbenzo		9'07	9'58	10'36	11'40		15'20 n + 8'43	16
		9'00	9'48	10'22	10'86		15'26 n + 8'25	
N-p-tolil-o-metilbenzo		9'19	9'74	10'40	11'13		15'00 n + 8'45	16
		9'05	9'55	10'25	10'91		15'36 n + 8'28	
N-o-tolil-m-metilbenzo		9'61	9'99	10'56	11'22		13'79 n + 8'90	16
		9'34	9'83	10'49	11'18		13'67 n + 8'75	
N-m-tolil-m-metilbenzo		9'20	9'68	10'33	11'01		14'83 n + 8'48	16
		9'12	9'58	10'20	10'88		14'83 n + 8'38	
N-p-tolil-m-metilbenzo		Ins	9'94	10'57	11'23		14'00 n + 8'83	16
		Ins	9'80	10'34	11'10		13'84 n + 8'70	
N-fenil-p-metilbenzo		9'35	9'84	10'49	11'13		14'50 n + 8'65	16
		9'27	9'75	10'33	10'98		13'90 n + 8'55	



TABLA 1-2 (continuación)

Valores de pK en mezclas dioxano-agua de ácidos N-arilhidroxámicos

Acido ... hidroxámico	Tanto por ciento de dioxano					pK = m n + C	Ref
	20	30	40	50	70		
N-o-tolil-p-metilbenzo	Ins	10'22	10'64	11'23		11'60 n + 9'25	16
	Ins	9'99	10'53	11'09		11'72 n + 9'05	
N-m-tolil-p-metilbenzo	Ins	9'96	10'57	11'32		15'00 n + 8'70	16
	Ins	9'88	10'46	11'10		15'00 n + 8'60	
N-p-tolil-p-metilbenzo	Ins	10'05	10'59	11'26		12'76 n + 9'00	16
	Ins	9'91	10'38	10'97		12'36 n + 8'95	
N-p-tolil-p-nitrobenzo	8'61	9'02	9'55	10'24	12'16	12'72 n + 7'99	72
	8'42	8'80	9'37	10'04	11'98	12'75 n + 7'79	
N-o-tolil-m-nitrobenzo	8'73	9'02	9'48	10'06	11'83	11'14 n + 8'14	86
	8'60	8'96	9'36	9'93	11'74	11'20 n + 8'01	
N-m-tolil-m-nitrobenzo	8'90	9'24	9'75	10'33	12'10	11'50 n + 8'31	86
	8'70	9'05	9'50	10'08	11'92	15'54 n + 8'07	
N-p-tolil-m-nitrobenzo	8'95	9'34	9'82	10'40	12'21	11'69 n + 8'36	86
	8'83	9'20	9'67	10'26	12'07	11'61 n + 8'24	
N-p-cloro-m-nitrobenzo	Ins	Ins	Ins	9'27	10'70	9'27 n + 7'65	86
	Ins	Ins	Ins	9'12	10'55	9'48 n + 7'45	
N-p-tolil-p-metoxibenzo	9'68	10'10	10'62	11'30	13'28	12'86 n + 9'04	72
	9'47	9'87	10'40	11'08	13'10	12'86 n + 8'84	
N-p-tolil-p-fluorobenzo	9'39	9'81	10'32	10'99	12'96	12'76 n + 8'75	72
	9'28	9'70	10'21	10'88	12'85	12'76 n + 8'64	
N-p-tolil-p-clorobenzo	9'18	9'60	10'11	10'78	12'75	12'76 n + 8'54	72
	9'06	9'48	9'99	10'66	12'63	12'76 n + 8'42	
N-p-tolil-p-bromobenzo	9'16	9'58	10'09	10'76	12'78	12'76 n + 8'52	72
	9'05	9'47	9'98	10'64	12'62	12'76 n + 8'41	
N-fenil-n-butiro	9'66	10'10	10'78	11'45		14'49 n + 8'88	16
	9'58	10'00	10'64	11'43		15'00 n + 8'80	
N-p-tolil-n-butiro	9'77	10'24	10'88	11'60		14'70 n + 9'08	16
	9'74	10'12	10'80	11'43		14'75 n + 9'00	



Shukla y Tandon (16) han estudiado la variación del pK en 17 ácidos N-arilhidroxámicos en relación con el tipo de sustituyente. Los resultados se muestran en la tabla (I-3) .

En cuanto al efecto que ejerce el grupo metilo, se observa el orden del pK para los siguientes ácidos hidroxámicos N-p-tolil sustituidos:

o-metilbenzo < benzo < m-metilbenzo < p-metilbenzo.

Y para los siguientes ácidos hidroxámicos:

N-fenilbenzo < N-o-tolilbenzo < N-m-tolilbenzo < N-p-tolilbenzo.

El debilitamiento de la acidez en los isómeros meta y para, se explica por el efecto inductivo del grupo metilo. Por otra parte, también se observa que la sustitución de un grupo arilo por otro alquilo, disminuye la acidez considerablemente; así:

pK de N-fenilbenzo < pK de N-fenil-n-butiro.

De igual manera se advierte el aumento de pK con la fracción molar de dioxano, de forma lineal, y la disminución de éste con la temperatura.

A los mismos resultados llegan Agrawal y Kapoor (86) al estudiar los pK de algunos ácidos N-arilhidroxámicos m-nitro sustituidos, en mezclas entre el 10 y 70 % de dioxano-agua, a 25 y 35° C, encontrando el orden siguiente:

N-o-tolil < N-m-tolil < N-p-tolil



El grupo nitro es fuertemente meta-dirigente, produce una gran atracción de electrones, lo cual hace incrementar la fuerza de los ácidos hidroxámicos y por tanto la disminución de su pK.

Agrawal y Khare (72) han estudiado la variación del pK de ocho derivados p-sustituídos del ácido N-p-tolil-benzohidroxámico en función del porcentaje de dioxano y de la temperatura (25 y 35° C). Los resultados observan el siguiente orden de pK:

p-nitro < p-bromo < p-cloro < p-fluoro < benzo < p-metil < p-metoxi

Lahiri, S. (87) calcula los pK de varios ácidos N-arilhidroxámicos en mezclas etanol-agua al 50%. Los resultados que se muestran en la tabla (I-3) indican que el derivado halogenado del fenilbenzohidroxámico es más ácido que éste, debido al efecto -I de estos grupos sobre el par iónico del nitrógeno que facilita la ionización. Un efecto electrónico similar, pero de magnitud superior, lo ejerce el grupo nitro. Los derivados metil y etoxi son menos ácidos que el ácido de partida, debido al efecto +I del grupo metilo y al efecto +M del grupo etoxi.

En la tabla (I-3) se reúnen valores del pK de diversos ácidos N-arilhidroxámicos en medio acuoso y se comparan con los correspondientes valores del pK del ácido hidroxámico no sustituido. Puede observarse cómo disminuye notablemente la acidez, al introducir en la molécula grupos arilo o alquilo.



TABLA 1-3

Valores de pK de ácidos N-arilhidroxámicos en disolución acuosa

Acido ... hidroxámico	pK	Temperatura (° C)	Fuerza iónica (M)	Referencia
aceto	7'40			153
N-fenil-aceto	8'42	25	2'0	88
	8'10	30	0'1	68
N-m-cianofenil-aceto	8'26	25	2'0	88
N-p-tolil-aceto	8'81	25	2'0	88
N-cianofenil-aceto	8'25	25	2'0	88
N-m-iodofenil-aceto	8'31	25	2'0	88
N-p-iodofenil-aceto	8'29	25	2'0	88
N-p-clorofenil-aceto	8'37	25	2'0	88
	8'88	25		16
N-fenil-n-butiro	8'80	35		16
	9'08	25		16
N-p-tolil-n-butiro	9'00	35		16
	8'43	30	0'1	68
N-fenil-fenilaceto	8'46	30	0'1	68
N-o-tolil-fenilaceto	8'64	30	0'1	68
N-fenil-cinamo	7'69	30	0'1	68
N-fenil-furo	7'77	30	0'1	68
N-o-tolil-furo				



TABLA I-3 (continuación)

Acido ... hidroxámico	pK	Temperatura (° C)	Fuerza iónica (M)	Referencia
Benzo	8'79	35		86
	8'92	25		86
	8'43	30	0'1	68
N-fenil-benzo	8'46	25		86
	8'06	35		86
	8'14	30	0'1	68
	8'55	25		16
	8'45	35		16
	8'41	25		22
N-bencil-benzo	8'30	35		22
	7'97		1'0	
N-o-tolil-benzo	8'15		0'1	
	8'60	25		16
N-m-tolil-benzo	8'50	35		16
	8'18	30	0'1	68
	8'65	25		16
N-p-tolil-benzo	8'55	35		16
	8'70	25		16
N-fenil-o-metilbenzo	8'60	35		16
	8'27	30	0'1	68
	8'71	25		72
	8'60	35		72
	8'50	25		16
N-o-tolil-o-metilbenzo	8'33	35		16
	8'08	30	0'1	68
	8'44	25		27
	8'28	35		27
	8'70	25		16
N-m-tolil-o-metilbenzo	8'50	35		16
	8'43	25		16
N-p-tolil-o-metilbenzo	8'25	35		16
	8'45	25		16
	8'28	35		16



TABLA 1-3 (continuación)

Acido ... hidroxámico	pK	Temperatura (° C)	Fuerza iónica (M)	Referencia
N-o-tolil-m-metilbenzo	8'90	25		16
	8'75	35		16
N-m-tolil-m-metilbenzo	8'48	25		16
	8'38	35		16
N-p-tolil-m-metilbenzo	8'83	25		16
	8'70	35		16
N-fenil-m-metilbenzo	8'59	25		27
	8'56	35		27
N-fenil-p-metilbenzo	8'65	25		16
	8'55	35		16
	8'31	30	0'1	64
N-o-tolil-p-metilbenzo	9'25	25		16
	9'05	35		16
N-m-tolil-p-metilbenzo	8'70	25		16
	8'60	35		16
N-p-tolil-p-metilbenzo	9'00	25		16
	8'95	35		16
	9'00	25		72
	8'80	35		72
N-fenil-o-nitrobenzo	8'08	25		27
	8'04	35		27
N-fenil-m-nitrobenzo	7'67	30	0'1	68
N-o-tolil-m-nitrobenzo	8'14	25		86
	8'01	35		86
N-m-tolil-m-nitrobenzo	8'31	25		86
	8'07	35		86
N-p-tolil-m-nitrobenzo	8'36	25		86
	8'24	35		86
N-p-clorofenil-m-nitrobenzo	7'65	25		86
	7'45	35		86



TABLA I-3 (continuación)

Acido ... hidroxámico	pK	Temperatura (° C)	Fuerza iónica (M)	Referencia
N-p-tolil-p-nitrobenzo	7'99	25		72
	7'79	35		72
N-fenil-o-hidroxibenzo	7'52 (pK <sub>AH</sub> )			36
N-fenil-o-fluorobenzo	8'18	25		27
	8'10	35		27
N-p-tolil-p-fluorobenzo	8'75	25		72
	8'64	35		72
N-fenil-o-clorobenzo	7'60	30	0'1	68
	8'14	25		27
	8'03	35		27
N-p-tolil-p-clorobenzo	8'54	25		72
	8'42	35		72
N-fenil-o-clorobenzo	7'60	30	0'1	68
	8'14	25		27
	8'03	35		27
N-p-tolil-p-clorobenzo	8'54	25		72
	8'42	35		72
N-fenil-o-brambenzo	8'14	25		27
	8'01	35		27
N-p-tolil-p-brambenzo	8'52	25		72
	8'41	35		72
N-fenil-o-iodobenzo	8'18	25		27
	8'09	35		27
N-fenil-o-metoxibenzo	8'52	25		27
	8'46	35		27
N-fenil-p-metoxibenzo	8'15	30	0'1	68
N-o-tolil-p-metoxibenzo	8'44	30	0'1	68
N-p-tolil-p-metoxibenzo	9'04	25		72
	8'84	35		72



### 3.- APLICACIONES ANALITICAS

Los ácidos hidroxámicos constituyen un grupo de compuestos que poseen una notable capacidad para formar complejos con iones inorgánicos. La bibliografía relativa a la utilización de estos compuestos como reactivos analíticos es muy extensa, y en gran parte se encuentra resumida en algunos trabajos de revisión (20,89 a 91) y más ampliamente comentada en algunas Tesis Doctorales (92 a 100) y Memorias de Licenciatura (101 a 110).

En lo que sigue, nos vamos a referir a las aplicaciones analíticas encontradas en bibliografía de los ácidos N-arilhidroxámicos como reactivos de los iones V(V), Zn(II) y Ce(IV) ; ya que son estos, los iones cuyos complejos con el N-FAMHA (ácido N-fenil-acetil-mandelohidroxámico) estudiaremos en la presente Memoria.

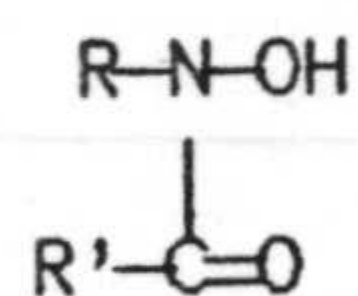




#### 4.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) CON ACIDOS N-ARILHIDROXAMICOS

Los ácidos N-arihdroxámicos forman complejos con el vanadio (V), en medios ácido débil y fuerte, que pueden ser extraídos por disolventes tales como benceno, éter dietílico, o-diclorobenceno, acetato de etilo, tetracloruro de carbono y cloroformo, siendo este último el más aconsejable. En medio ácido clorhídrico 4 N, los colores de los complejos varían desde el violeta-rojizo hasta el violeta-azulado, las longitudes de onda del máximo de absorción van desde 500 a 540 nm y las absortividades molares desde 3850 a 6300 L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. En medio ácido débil (pH 1-6) el máximo de absorción se presenta alrededor de 440 nm. La composición de estos complejos, determinada por el método de Job, corresponde a una estequiometría metal-reactivo 1:2.

En la tabla (I-4) se reúnen algunos datos referentes a estos complejos. Los sustituyentes R y R' en la fórmula general



originan cambios interesantes en los complejos de vanadio (V). La sustitución de un grupo fenilo en el átomo de carbono por una cadena alifática da lugar a pequeños efectos hipocrómicos e hipsocrómicos y el color de los complejos cambia hacia el violeta-rojizo; así ocurre en los complejos de vanadio de ácidos hidroxámicos derivados de los ácidos n-butírico, laúrico y palmítico. Por otra parte se observa que la longitud de la cadena alifática tiene poca influencia en la posición e intensidad de las bandas de absorción de los



complejos de vanadio (V), como puede observarse en los ácidos hidroxámicos derivados del fenilacético con diferente número de grupos  $-\text{CH}_2-$  separando los grupos fenilo y carbonilo. En los complejos de vanadio (V) del ácido N-fenil-fenoxiaceto-hidroxámico y N-p-cloro-fenoxiaceto-hidroxámico, el efecto hipocrómico es aun más notable. Estos ácidos no son sin embargo convenientes para la determinación de vanadio, porque con ellos el color del complejo se desarrolla lentamente y son precisas varias extracciones para la separación completa del catión. Los ácidos hidroxámicos halógeno-sustituídos tampoco lo son, por motivos similares.

El reemplazamiento del grupo fenilo del carbono o del nitrógeno por el grupo p-tolil ocasiona un ligero, aunque definido, efecto batocrómico e hipercrómico en las bandas de absorción de los complejos de vanadio (V). Un efecto similar se refleja de forma más notable en los complejos de los ácidos hidroxámicos metoxi-sustituídos.

El aumento de la conjugación por la introducción de algún doble enlace  $-\text{CH}=\text{CH}-$  entre el átomo de carbono del grupo carbonilo y el grupo fenilo da lugar a un notable aumento de la absorptividad molar del complejo de vanadio (V). El color cambia a violeta azulado y la banda de absorción registra un efecto batocrómico. Incrementando la longitud de la conjugación por introducción de cadenas con dobles enlaces se obtienen reactivos de vanadio aún más sensibles (111).



TABLA I-4

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).

Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-fenilbenzo	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +4M HF	R	1'0-15'0	475	125
	1'8 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	V	-	530	123
	12'5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	V	-	475	157
	12 M HCl	V	-	532	121
	4 M HCl	P	0'7-12	530	154
	6 M HCl	V-a	0'6-8'0	530	113
	4 M HCl	V	0'7-12	530	115, 155, 158
	4 M HCl	V	-	510	111, 115, 122
	2-10 M HCl	V	-	490-510	154
	6 M HCl	-	-	530	156
	5'0	-	-	530	159
N-fenil-p-fenil-azobenzo-	6 M HCl	-	-	550	156
N-fenil-ciclohexanol-	6 M HCl	-	-	520	156
N-fenil-2-clorobenzo	2-9 M HCl	P	-	-	160
N-fenil-o-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'5-5'4	540	161
N-fenil-m-metilbenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-fenil-p-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'5-5'4	535	161
N-fenil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158
N-fenil-p-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	-	535	111



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-fenil-p-metoxibenzo-cinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155
N-fenil-p-fluorobenzo	6 M HCl	V	-	525	111
N-fenil-o-clorobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	525	161
N-fenil-p-clorobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	525	161
N-fenil-o-bromobenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-fenil-m-bromobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	525	161
N-fenil-p-bromobenzo	6 M HCl	V	-	525	111
N-fenil-o-nitrobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	525	161
N-fenil-m-nitrobenzo	6 M HCl	V-r	1'5-5'4	515	161
	6 M HCl	V	1'5-5'4	510	162
N-fenil-p-nitrobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	525	161
N-fenil-3,5-dinitrobenzo	6 M HCl	V-r	1'5-5'4	510	161
N-fenil-1-nafto-	6 M HCl	V-a	1'5-5'4	540	161
N-fenil-cinamo	6 M HCl	V-a	0'7-8'4	540	111, 129 155, 161
N-fenil-p-metoxi-cinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155
N-fenil-2-theno	6 M HCl	V	1'5-5'4	530	161
N-fenil-2-furo	6 M HCl	V	1'5-5'4	530	161
N-fenil-fenilaceto	6 M HCl	V-r	-	500	111
	2'8-7 M HCl	V-r	1'0-12	500	135



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-fenil-fenoxiaceto	6 M HCl	V-r	-	500	111
N-fenil-p-cloro-fenoxiaceto	6 M HCl	V-r	-	500	111
N-fenil-n-butiro	6 M HCl	V-r	1'0-12	500	111
N-fenil-valaro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	505	158
N-fenil-capro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-fenil-caprylo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-fenil-capri	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	500	158
N-fenil-miristo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-fenil-palmito	6 M HCl	V-r	-	500	111
N-fenil-lauro	6 M HCl	V-r	-	500	111
N-fenil-1-naftil-aceto	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	500	158
N-fenil-2,4-dicloro-fenoxiaceto	6M HCl	V-r	1'8-6'2	505	158
N-o-clorofenil-acetilsalicilo	4'5-8 M HCl	Rosa	-	530	163
N-o-clorofenil-cinamo	4-7 M HCl	V-a	1'5-5'5	550	28
N-o-bromofenil-acetilsalicilo	3'5-8 M HCl	P	0'018 (s)	530	163
N-p-clorofenil-3,4-metilen-dioxi-cinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155
N-p-clorofenil-acetilsalicilo	4-8 M HCl	P	0'011 (s)	530	163
N-p-iodofenil-acetilsalicilo	4-8 M HCl	P	0'013 (s)	530	163
N-p-clorofenil-2-furanacrilo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-p-clorofenil-2-teno	2-10 M HCl	V	2-7	530	44, 164
	0-1 M HCl	A	-	465	164
N-o-tolil-benzo	4-8 M HCl	V-r	0'5-10	510	135
	5	-	-	510	159
	4-8 M HCl	V-r	0'010 (s)	510	138
	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-o-tolil-o-metilbenzo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-o-tolil-m-metilbenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-o-tolil-p-metilbenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-o-tolil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	520	158
N-o-tolil-o-fluorobenzo	6 M HCl	V	-	525	148
N-o-tolil-p-fluorobenzo	6 M HCl	V	-	525	148
N-o-tolil-o-clorobenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	505	158
N-o-tolil-p-clorobenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	505	158
N-o-tolil-o-bromobenzo	6 M HCl	V	-	530	148
N-o-tolil-m-bromobenzo	6 M HCl	V	-	525	148
N-o-tolil-p-bromobenzo	6 M HCl	V	-	530	148
N-o-tolil-o-iodobenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-o-tolil-p-iodobenzo	6 M HCl	V	-	530	148



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-o-tolilfenil-aceto	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-O-tolilfenoxi-aceto	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	495	158
N-o-toliltolil	6 M HCl	V	0'5-10	510	162
N-o-tolil-o-nitrobenzo	6 M HCl	V	-	510	148
N-fenil-undecileno	6 M HCl	V-r	1'8-6-2	500	158
N-fenil-2-tiofenocarbonil	6 M HCl	V	0'6-11	530	128
N-fenil-3,4-metilen-dioxicinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155
N-fenil-2-furanacrilo	4 M HCl	V-a	0'5-10	560	155
N-fenil-sorbo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	555	155
N-fenil-crotono	4 M HCl	V	0'7-8'4	535	155
N-fenil-2-nafto	3-8 M HCl	V	0'3-9	545	165
N-fenil-acetil-salicilo	5-8 M HCl	Rosa	0'011 (s)	530	163
N-fenil-p-nitrobenzo	5-8 M HCl	Rosa	0'1 (s)	530	163
N-o-metoxifenil-2-teno	6-12 M HCl	V-a	0'15 (s)	545	166
N-m-clorofenil-benzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	530	167
N-p-clorofenil-benzo	4 M HCl	V-r	0'5-8	510	134
N-p-clorofenil-sorbo	4 M HCl	V	0'7-8'4	550	155
N-m-clorofenil-cinamo	6 M HCl	V	0'9-7'1	540	167
N-p-clorofenil-crotono	4 M HCl	V	-	530	155



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-p-clorofenil-cinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	535	155
N-p-clorofenil-p-metoxicinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	155
N-m-clorofenil-p-metoxibenzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	535	167
N-m-clorofenil-fenilaceto	6 M HCl	V	0'9-7'1	530	167
N-m-clorofenil-p-clorobenzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	530	167
N-m-clorofenil-p-nitrobenzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	545	167
N-m-clorofenil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	540	167
N-m-clorofenil-terbutilbenzo	6 M HCl	V	0'9-7'1	530	167
N-m-clorofenil-furo	6 M HCl	V	0'9-7'1	530	167
N-o-tolil-m-nitrobenzo	6 M HCl	V-r	-	515	148
N-o-tolil-p-nitrobenzo	6 M HCl	V-r	-	515	148
N-o-tolil-cinamo	6 M HCl	V-a	0'7-8'4	530	155
N-o-tolil-3,6-dinitrobenzo	6 M HCl	V-r	-	500	148
N-m-tolil-benzo	6 M HCl	V-a	0'5-10	525	135, 158
N-m-tolil-o-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158
N-m-tolil-m-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	520	158
N-m-tolil-p-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	520	158
N-m-tolil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	520	158
N-m-tolil-p-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-m-tolil-o-clorobenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158
N-m-tolil-o-iodobenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158
N-m-tolil-m-nitrobenzo	6 M HCl	V	1-15	540	168, 169
N-m-tolilcapri	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	540	158
N-m-tolilcinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	540	148
N-m-tolil sorbo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	550	148
N-m-tolil-p-metoxicinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	148
N-m-tolil-3,4-metilen-dioxicinamo	4M HCl	V-a	0'7-8'4	570	148
N-m-tolil-2-furanacrilo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	148
N-p-tolilbenzo	6 M HCl	V	0'5-10	530	135, 161
N-p-tolil-o-metilbenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-p-tolil-m-metilbenzo	6 M HCl	V	-	530	111
N-p-tolil-p-metilbenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-p-tolil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	530	158
N-p-tolil-p-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	-	540	111
N-p-tolil-p-fluorobenzo	6 M HCl	V	-	530	111
N-p-tolil-o-clorobenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-p-tolil-p-clorobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	528	161
N-p-tolil-o-bromobenzo	6 M HCl	V	-	535	111



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-p-tolil-m-brombenzo	6 M HCl	V	-	530	111
N-p-tolil-p-brombenzo	6 M HCl	V-a	-	530	111
N-p-tolil-o-iodobenzo	6 M HCl	V-a	-	535	111
N-p-tolil-m-nitrobenzo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	515	158
N-p-tolil-p-nitrobenzo	6 M HCl	V	1'5-5'4	530	161
N-p-tolil-1-nafto	6 M HCl	V-a	1'5-5'4	545	161
N-p-tolilcinamo	6 M HCl	V-a	0'7-8'4	555	148, 161
N-p-tolilcrotono	4 M HCl	V	0'7-8'4	540	148
N-p-tolil-2-theno	6 M HCl	V	1'5-5'4	530	161, 170
N-p-tolil-2-furo	6 M HCl	V	1'5-5'4	540	161, 171
N-p-tolilfenilaceto	6 M HCl	V-r	-	505	111
N-p-tolilfenoxiaceto	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-p-tolilacetilmandelo	6-8 M HCl	V-r	1'0-8'0	520	172
+ o-Metoxifenol-	6-8 M HCl	A	1'0-8'0	645	172
N-p-tolil-n-butiro	6 M HCl	V-r	-	505	111
N-p-tolil-n-valaro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-p-tolilcapro	6 M HCl	V-r	1'8-6-2	510	158
N-p-tolilcapri lo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-p-tolilcapri	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-p-tolilmiristo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	515	158
N-p-tolilundecileno	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	515	158
N-p-tolilbeheño	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	510	158
N-p-tolil-2-furanacrilo	4 M HCl	V-a	0'5-10	570	19,148
N-p-tolilsorbo	4 M HCl	V	0'7-8'4	555	148
N-p-tolil-p-metoxicinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	148
N-p-tolil-3,4-metilen-dioxicinamo	4 M HCl	V-a	0'7-8'4	570	148
N-p-tolil-palmito	6 M HCl	V-r	-	505	111
N-p-tolil-lauro	6 M HCl	V-r	-	505	111
N-p-tolil-2-tiofenocarbonil	6 M HCl	V	0'6-11	530	128
N-p-tolil-acetilsalicilo	5-8 M HCl	Rosa	0'011 (s)	530	163
N-1-Naftilbenzo	6 M HCl	V-r	1'5-5'4	515	161
N-1-Naftil-o-metilbenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	515	158
N-1-Naftil-p-metilbenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-1-Naftil-o-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	525	158
N-1-Naftil-p-metoxibenzo	6 M HCl	V-a	1'8-6'2	520	158
N-1-Naftil-p-clorobenzo	6 M HCl	V	1'8-6'2	510	158
N-1-Naftil-p-nitrobenzo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	505	158
N-1-Naftil-fenilaceto	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	505	158



TABLA I-4 (Continuación)

Acidos N-arilhidroxámicos como reactivos de vanadio (V).  
Disolvente cloroformo.

Acido ... hidroxámico	PH / acidez	Color	Rango óptimo (ppm)	$\lambda_{max}$ (nm)	Ref.
N-1-Naftil-valaro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	510	158
N-1-Naftil-capro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	495	158
N-1-Naftil-miristo	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	500	158
N-1-Naftil-lauro	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	500	158
N-1-Naftil-capri	6 M HCl	V-r	1'8-6'2	495	158
N-(p-(N-N-dimetilanilino)- -3-metoxi-2-naftol-benzo	3-6 M HCl	V	0'1-8'5	570	170
N-bencilbenzo	6 M HCl	V-r	0'7-12	510	173
N-p-tolil-2,4-dimetoxi-benzo	6 M HCl	V-a	0'1-9'0	570	174

(s) Sensibilidad ( Índice de Sandell ).

V : violeta ; V-a : violeta azulado ; V-r : violeta rojizo ; P : pardo ;

R : rojo; A : azul.



### Determinación de V(V) con ácido N-fenilbenzohidroxámico

El ácido N-fenilbenzohidroxámico (112) forma con vanadio (V) un compuesto rojo caoba, soluble en etanol, ácido acético y benceno. El producto coloreado en presencia de etanol a pH 2'5, presenta un máximo de absorción a 480 nm, aunque las lecturas, sin embargo, se toman a 510 nm, donde el sistema obedece la ley de Lambert-Beer. La absorbancia de la disolución para una concentración de vanadio de 10 mg/L depende del pH: entre pH 1'9 y 2'8 permanece constante y a pH inferior a 1'9 el color se pierde gradualmente. El pH óptimo para el máximo desarrollo de color se encuentra comprendido entre 1'9 y 2'8. Para una disolución de 50 mL con una concentración de vanadio de 15 mg/L, es suficiente 10 mL de una disolución de reactivo al 0'2% en etanol para desarrollar el color completamente, pues la adición de más reactivo no tiene ulteriores efectos en el color, que es estable a pH 2'6 durante cinco horas. Pueden ser detectados hasta 0'33 mg/L y en la determinación no interfieren 360 ppm de Mn(II), 50 ppm de Ti(IV), 500 ppm de tartrato, arseniato y fosfato, 25 ppm de oxalato, 120 ppm de molibdato, 10 ppm de wolframato y 15 ppm de cromato.

Ryan (113) propone un método de determinación de vanadio (V) en aceros por precipitación de un complejo pardo en medio ácido sulfúrico, al adicionar una solución etanólica de ácido N-fenilbenzohidroxámico. El precipitado se disuelve en cloroformo apareciendo una coloración amarillo-anaranjado ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 3750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). El extracto en cloroformo obtenido de disoluciones clorhídricas es violeta, con un máximo de absorción a 530 nm y absortividad molar  $4490 \text{ L mol}^{-1}$ . Incrementando la concentración de ácido clorhídrico



el color desaparece. Se obtienen extractos de color estable para concentraciones entre 5 y 9 N de HCl. El sistema obedece la ley de Beer a 530 nm. La luz solar hace disminuir la intensidad de color tras cuatro horas de exposición. Mediante el método de Job se determina la estequiometría del complejo vanadio (V) : reactivo, resultando ser la 1:2. El método propuesto permite determinar de 0'1 a 0'25 mg de V(V) en presencia de 100 mg de hierro, cromo y aluminio. Deben estar ausentes, cantidades por encima del 5% de permanganato, dicromato, nitrito y nitrato. Cantidades superiores a 50 mg de molibdeno presente como molibdato amónico, obligan a realizar cuatro extracciones para separar el 90% del vanadio. No interfieren pequeñas cantidades de molibdeno, cinc, cobalto, níquel, cobre, manganeso, calcio, magnesio, titanio, circonio, arsénico, estaño, wolframio, silicio, fósforo, carbono y azufre que puedan estar presentes en los aceros.

Zharovskii y Pilipenko (114) proponen un método de determinación de vanadio (V) en tetracloruro de titanio, mediante el ácido N-fenilbenzohidroxámico, operando en un amplio rango de acidez. El extracto en cloroformo es pardo rojizo con un máximo de absorción a 445 nm. A esta longitud de onda la absorbancia molar del titanio es baja, pues este último es amarillo con un máximo de absorción a 345 nm. Por otra parte, los fluoruros inhiben la reacción del Ti(IV) con el reactivo y en medio ácido fosfórico 12 M, en presencia de fluoruro, se enmascara al hierro, catión que forma un complejo rojo con este reactivo, extraíble en cloroformo y con un espectro similar al de vanadio. El V(V) en medio hidroalcohólico, a pH 3, reacciona con el ácido N-fenilbenzohidroxámico en la razón estequiométrica 1:2, correspondiendo la fórmula del



complejo a  $V_2O_3(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ . La absorptividad molar del extracto clorofórmico de vanadio a 440 nm es  $3600 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Los correspondientes valores para los complejos de hierro (III) y titanio (IV) son  $4450 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  a 440 nm y  $5300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  a 345 nm, respectivamente.

Priyadarshini y Tandon (115) proponen un procedimiento extractofotométrico para la separación de vanadio (V) de otros iones, así como para la determinación de éste. El sistema formado en el extracto clorofórmico entre el vanadio y el ácido N-fenilbenzohidroxámico presenta un color máximo cuando la concentración de ácido clorhídrico está comprendida entre 2'8 y 4'3 N. La sensibilidad de la reacción es entonces de  $11.10^{-3} \mu\text{g.cm}^2$  de V(V) a 510 nm. La absorptividad molar es de  $4650 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . El complejo es estable durante varios días y no se afecta al variar la temperatura entre 20 y 40° C. La razón molar reactivo : vanadio necesaria para conseguir el máximo color es de 10:1. El sistema obedece la ley de Beer a 510 nm de 0'7 a 12 ppm de V(V), con un rango óptimo de 2 a 8 ppm. Cuando disminuye la concentración de ácido clorhídrico, decrece también la longitud de onda del máximo de absorción, hasta que a una concentración de ácido 0'01 M el extracto toma color rojo caoba con un máximo de absorción a 440 nm y absorptividad molar  $3200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Un cambio análogo es observado también en el máximo de absorción al operar en presencia de etanol. Pueden determinarse por este método 9'5  $\mu\text{g}$  de V(V) en presencia de Al(III), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Th(IV), citrato, tartrato, ftalato, fosfato, perclorato, nitrato y sulfato, cuando cualquiera de ellos está en la razón de peso 225 a 1. Puesto que el U(VI) reacciona con el reactivo, ha de usarse gran exceso para determinar V(V) en presencia de U(VI).



Los iones Ti(IV), Mo(VI), Zr(IV), W(VI), Pb(II), Hg(I), Ag(I), Tl(I), agentes oxidantes del reactivo y agentes reductores del V(V), deben estar ausentes.

Pool y Cadavieco (116) han propuesto un método para la determinación de vanadio y su separación de hierro, por formación de un complejo con ácido N-fenilbenzohidroxámico en etanol al 50% cuando el pH se ajusta con ácido sulfúrico entre 2'4 y 4'4. El máximo de absorción del complejo se da a 450 nm. Pueden determinarse 0'024 mg.mL<sup>-1</sup> de V(V). En presencia de Fe(III), el complejo de vanadio puede extraerse en benceno para una concentración de HCl igual a 3 N, midiéndose las absorbancias a 530 nm, sin que se extraiga el complejo de hierro.

Tomioka (117) utiliza el ácido N-fenilbenzohidroxámico para determinar vanadio en aceros y productos petrolíferos. El sistema coloreado que se origina en la extracción del complejo de V(V) en ácido sulfúrico es más estable pero de menor absorbancia que el obtenido en medio ácido clorhídrico. De los disolventes estudiados, el cloroformo es el mejor extractante, observando un incremento en la sensibilidad al usar mezclas etanol-cloroformo en razón 1:4, siendo ésta de  $13 \cdot 10^{-3}$  µg de V(V) por cm<sup>2</sup>. Si bien Fe(III), Ti(IV), Mo(VI) y W(VI) interfieren, el método es aplicable para determinar vanadio en petróleos y en algunos aceros, utilizando ácido fosfórico para enmascarar al hierro.

Antonijevic (118) determina trazas de vanadio en aluminio con ácido N-fenilbenzohidroxámico. El extracto en cloroformo se mide a 530 nm y el medio que utiliza es HCl 4 N.



Patrovsky (119) determina pequeñas cantidades de vanadio (0'001-0'015%) en rocas, por extracción en cloroformo del complejo que forma este reactivo con el V(V) en presencia de ácido sulfosalicílico y fluoruro como agentes enmascarantes. Las absorbancias se miden a 530 nm.

Baughman y Waterbury (120) determinan vanadio en aleaciones de plutonio con ácido N-fenilbenzohidroxámico en medio clorhídrico 2'8 - 4'2 N. El complejo se extrae en cloroformo y las absorbancias se miden a 530 nm. La absorptividad molar es  $4260 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Se determinan 30  $\mu\text{g}$  de V(V) en presencia de 100 mg de cualquiera de los siguientes iones : fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro, nitrato, metales alcalinos y alcalino-térreos, Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ni(II), Re(II), Al(III), As(III), Bi(III), Ce(III), Ga(III), In(III), Sc(III), Y(III), La(III), Ge(IV), Ru(IV) y Pu(IV). Interfieren desde 1 mg los iones Ti(IV), Nb(V), Ta(V), W(VI), Sn(IV), Pt(II), Mn(II) y Cr(III).

Iwasaki y otros (121) proponen un nuevo método de determinación de vanadio en magnetita, ilmenita, cromita y rocas ígneas. Para ello, después de la descomposición del mineral, el vanadio es extraído en medio ácido clorhídrico 6 N con disolución clorofórmica de ácido N-fenilbenzohidroxámico. Las absorbancias se miden a 532 nm. En las condiciones experimentales, pueden determinarse 0'05 mg de V(V) en presencia de 50 mg de Ti(IV) enmascarado por fluoruro, de 0'2 mg de Cr(VI) y 3mg de Mn(II).

Pilkington y Wilson (122) determinan vanadio en ilmenita y rutilo. El complejo V(V)--N-fenilbenzohidroxámico extraído en cloroformo en medio ácido



clorhídrico, es violeta y tiene una alta absorptividad molar a 530 nm, mientras que otras especies extraídas en medio ácido sulfúrico son de color amarillo-pardo (450 nm). Concentraciones de HCl superiores a 6 M ocasionan una ligera disminución de las absorbancias, que puede ser evitada obteniendo el complejo en medio sulfúrico y con posterior agitación con clorhídrico concentrado. Debido a la alta estabilidad del complejo de Ti(IV), su interferencia, cuando está presente en razón 250:1 (Ti:V), puede ser eliminada enmascarándolo con agentes tales como una disolución al 8% de trifosfato pentasódico en ácido sulfúrico 2 M agitado con la fase orgánica.

Hofer y Heidenger (123) utilizan el mismo reactivo para determinar vanadio en minerales de hierro, en proporciones de 0'05 a 0'25%. El vanadio de la muestra se oxida a pentavalente, calentando a ebullición con ácido sulfúrico 1-8 N y permanganato. El complejo, formado en ácido clorhídrico 3 N, se extrae en cloroformo y se miden sus absorbancias a 530 nm.

Vita y otros (124) proponen métodos para la determinación por separado de muestras de Ti(IV) y V(V) conteniendo hasta 0'2 µg de U(VI) por gramo. Las absorbancias de los extractos de los complejos de N-fenilbenzohidroxámico con Ti(IV) y V(V), obtenidos en ácido clorhídrico 8 y 4 M respectivamente, se miden a 420 nm en el caso del titanio y a 530 para el de vanadio. Ambos complejos tienen una estequiometría catión-reactivo 1:2. No interfieren Cu(II), Fe(III), Ni(II), Th(IV), Zr(IV), W(VI) y pequeñas cantidades de sulfato, nitrato, fluoruro y perclorato. Interfieren Mo(VI) ( >1 mg ), Ti(IV) (excepto con fluoruro) y Cr(VI).



Donaldson (125) describe un método, para determinar vanadio en metales refractarios, hierro colado, aleaciones y silicatos, basado en la extracción del complejo rojo V(V)--N-fenilbenzohidroxámico en cloroformo, en medio ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico y conteniendo un exceso de persulfato amónico como oxidante. La absorptividad molar del complejo es  $430 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  y la longitud de onda del máximo de absorción 475 nm. Las interferencias debidas a Cr(VI) y Ce(IV) se elimina por reducción con Fe(II). No interfieren los iones más frecuentes, incluidas apreciables cantidades de Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI) y W(VI).

Doadrio y Frutos (126) han llevado a cabo un estudio del efecto sinérgico producido por el HCl en la extracción de V(V) con ácido N-fenilbenzohidroxámico, en función del pH y la concentración del agente extractor, usando benceno como disolvente. En ausencia de ácido clorhídrico se aprecian dos intervalos de máxima extracción, uno para valores de pH entre 2'5 y 3 (E=95%), que no depende del exceso de reactivo, y otro alrededor de pH 7, que presenta el máximo de extracción (E=87'7%) cuando el exceso reactivo: vanadio es 20:1. En presencia de HCl se producen aumentos en el porcentaje de extracción, lográndose la extracción cuantitativa de V(V) en el intervalo de pH 2'2-3'3, operando con exceso de reactivo. Respecto a los estudios efectuados en estado sólido, el complejo vanadio-reactivo corresponde a una estequiometría 1:2 y el aducto con HCl corresponde a la fórmula  $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2\text{-VO}_2\text{H}\cdot\text{ClH}$ . En el espectro infrarrojo se aprecia la banda de tensión del enlace V=O, típica de los complejos de vanadio, entre  $940\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$ . Para el aducto se observa un ligero desplazamiento a  $940\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ , lo que parece indicar que la unión de HCl al



complejo de V(V) se efectúa por el grupo V=O. Por otra parte se observa que la formación del aducto da lugar a dos efectos, el desplazamiento del espectro a regiones de mayor longitud de onda y un aumento muy considerable de la absorptividad molar.

Los mismos autores (127) han estudiado el efecto sinérgico provocado por diversos alcoholes (etílico, n-butílico, iso-butílico, sec-butílico, n-amílico, iso-amílico y bencílico) en la extracción de V(V) con N-fenilbenzohidroxámico en benceno, teniendo en cuenta el efecto del pH y la concentración de reactivo. La extracción cuantitativa de vanadio, se logra a pH 2'1-2'6 ó 6'5-8'5, cuando se emplea una relación molar reactivo:vanadio igual a 20:1 y concentración de alcohol 1 M. Asimismo determinan la composición de las especies extraídas en fase orgánica, por el método de las pendientes, encontrando la formación de compuesto que corresponde a las fórmulas respectivas  $(RH)_2-VO_2H$ ,  $(RH)_2-VO_2-CH_2-CH_3$  y  $(RH)_2-VO_2-(CH_2)_3-CH_3$ . Los IR muestran una frecuencia de la tensión V=O entre 940 y 960  $cm^{-1}$ .



### Determinación de vanadio con otros ácidos N-arilhidroxámicos

Tandon y Bhattacharyya (128) utilizan los ácidos N-p-tolil-2-tiofenocarbonilhidroxámico (N-pTTCHA) y N-fenil-2-tiofenocarbonilhidroxámico (N-FTCHA) como reactivos de determinación de vanadio. Una disolución hidroalcohólica del primer reactivo origina con V(V) complejos rojo y violeta en disoluciones de pH 1'1 y 6'5, y acidez 2 y 10 N, respectivamente. Los complejos violetas de ambos reactivos se extraen en cloroformo en medio ácido clorhídrico 2'8 a 5 N, señalando un máximo de absorción a 530 nm, con absortividades molares de 5750 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> y 5450 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivamente, y sensibilidades de las reacciones de 8'8.10<sup>-3</sup> y 9'3.10<sup>-3</sup> µg.cm<sup>2</sup> de V(V). El sistema extraído en cloroformo con N-pTTCHA obedece la ley de Beer a 530 nm entre 15 y 275 µg de vanadio en 25 mL de disolución, con un rango óptimo de 44 a 155 µg de vanadio. El complejo es estable durante varios días en lugar frío y oscuro. Se desarrolla todo el color a partir de una razón molar reactivo : catión de 10:1. Para una concentración de vanadio 5'1 mg.L<sup>-1</sup>, no interfieren Al(III), Cr(III), Fe(III), Ce(IV), Th(IV), U(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II), nitrato, sulfato, perclorato, ftalato, borato, citrato y tartrato, cuando su presencia es 250 veces el peso de V(V). Si interfieren Ti(IV), Zr(IV) y Mo(VI). Los iones Ag(I), Hg(I), Pb(II), W(VI) y Tl(I) forman precipitados.

Priyadarshini y Tandon (129) determinan vanadio utilizando ácido N-fenilcinamohidroxámico, que forma un complejo violeta en ácido clorhídrico 2 a 10 N, extraíble en cloroformo. El complejo presenta un máximo de absorción entre 530 y 550 nm. El color es máximo cuando se utiliza una razón molar



vanadio : reactivo 1:10, en medio entre 2'7 y 7'5 N en HCl. En la práctica se utilizan 70 mg de reactivo por cada mg de V(V). El complejo obedece la ley de Beer entre 0'5 y 10'0 ppm de V(V) a 540 nm, con un rango óptimo entre 1'5 y 5'0 ppm. La sensibilidad es de  $8 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$  y la absorptividad molar  $6300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . El extracto coloreado es estable durante algunos días en lugar frío y oscuro, y en una semana, las absorbancias cambian solo en un 4%. En la determinación de 0,093 mg de V(V) en 25 ml de disolución no interfieren en cantidades hasta 250 veces la de vanadio, los siguientes iones : Al(III), Ba(II), Ca(II), Cd(II), Ce(IV), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Sr(II), Th(IV), U(VI), W(VI), Zn(II), Zr(IV), Co(II), acetato, borato, citrato, nitrato, perclorato, ftalato, fosfato, sulfato y tartrato. El límite tolerable para el Ti(IV) es de 20 ppm por cada ppm de vanadio. Mo(VI) puede ser tolerado si se realizan varias extracciones.

Assefa y Chandravanshi (130) proponen un método de determinación de vanadio en aceros. El V(V) reacciona con el ácido N-fenilcinamohidroxámico en presencia de p-clorofenol para formar un complejo 1:2:2 (metal:reactivo:fenol) de color azul-violeta, extraíble en cloroformo y otros disolventes. Si bien en ausencia de p-clorofenol, la acidez óptima del medio se encuentra entre 3 y 7'5 N en HCl, en presencia de p-clorofenol la concentración de ácido más adecuada está comprendida entre 1-3 N originando una modificación en el máximo de absorción de 540 hasta 565 nm. A esta última longitud de onda, el sistema obedece la ley de Beer en el intervalo comprendido entre 0'6 y 7'2 ppm de V(V), con un rango óptimo entre 1'5 y 5'0 ppm de V(V). La sensibilidad de la reacción es  $6 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$  y la absorptividad molar a 565 nm es  $7500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .



No interfieren hasta 2000 ppm de cloruro, bromuro, nitrato, sulfato, perclorato, amonio, metales alcalinos, alcalino-terreos y lantánidos. El límite de tolerancia en ppm de los siguientes iones se exponen a continuación: Al(III) (800), As(V) (600), Be(II) (800), Bi(III) (600), Co(II) (800), Cr(III) (600), Cu(II) (1000), Fe(III) (1000), Ga(III) (600), Hg(II) (600), In(III) (600), Mn(II) (1000), Mo(VI) (200), Ni(II) (1000), Sn(IV) (400), Th(IV) (1000), Ti(IV) (200), Tl(I) (800), U(VI) (800), W(VI) (10), Zn(II) (800), Zr(IV) (200), acetato (1000), borato (600), citrato (800), fluoruro (600), oxalato (800), fosfato (800) y tartrato (800).

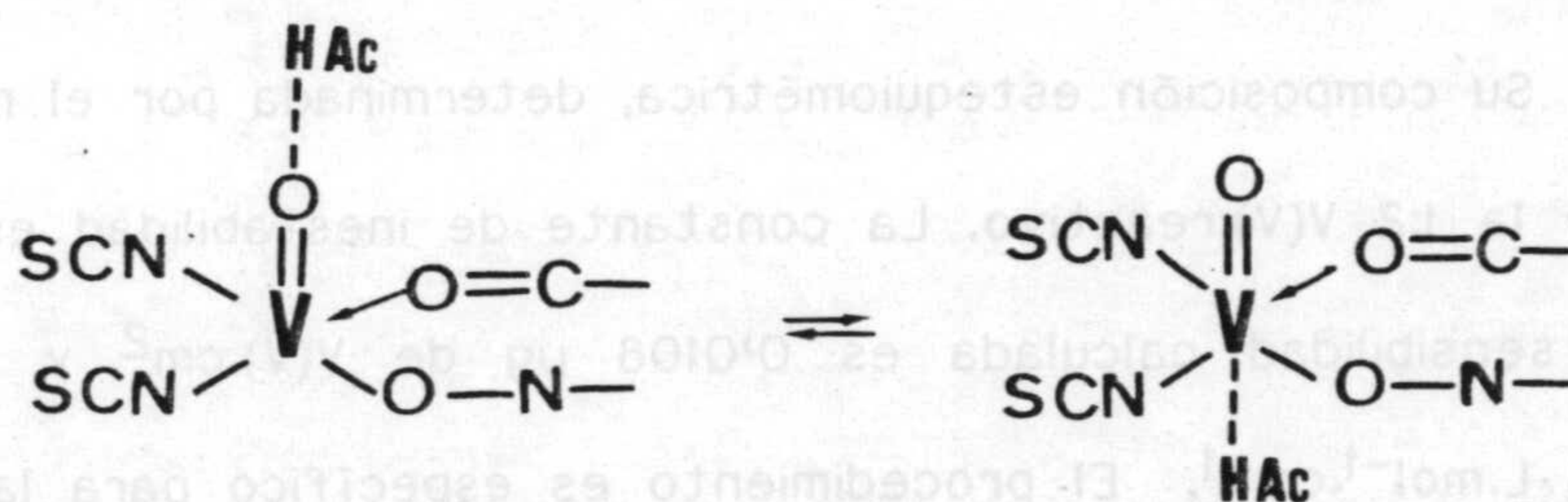
Los mismos autores (131) determinan vanadio por reacción con el ácido N-fenilcinamohidroxámico en presencia de tiocianato. El medio utilizado es ácido acético, ya que el ácido clorhídrico y el sulfúrico hacen más lenta la separación de fases. El rango óptimo de acidez está situado en el intervalo 3 a 7 N. El complejo se extrae en cloroformo; en ausencia de tiocianato tiene un color rosa con un máximo de absorción a 510 nm y una absorptividad molar  $4300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  y en presencia de éste, el complejo cambia de máximo de absorción a 590 nm presentando color verde y una absorptividad molar de  $7500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . El exceso molar de reactivo sobre vanadio ha de ser 4/1, y el de tiocianato de 300 veces. El complejo es estable a temperatura ordinaria durante dos días. El sistema obedece la ley de Beer desde 0'8 a 6'4 ppm de V(V). El rango óptimo está situado entre 1'5 y 5'0 ppm de V(V). La sensibilidad de la reacción es  $6'8\cdot 10^{-3} \mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$ .

No interfieren Al(III), As(V), Ba(II), Be(II), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Ce(IV), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ga(III), Hg(II), In(III), La(III),



Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sn(IV), Sb(V), Sr(II), Th(IV), Tl(I), U(VI), Zn(II), amonio, acetato, borato, citrato, oxalato, perclorato, fosfato, sulfato y tartrato, cuando la razón de pesos sobre vanadio, sea menor de 200. Los iones Ti(IV), Zr(IV) y Mo(VI) tampoco interfieren hasta que dicha razón sea 50:1. Si interfieren Fe(III) y W(VI).

La composición del complejo ha sido determinada por los métodos de las variaciones continuas y razón molar, siendo de 1:2:2 (vanadio-reactivo-tiocianato). Los autores proponen la siguiente estructura para el complejo:



Zharovskii y Sukhomlin (132) determinan conjuntamente hierro, vanadio y uranio con ácido N-fenilcinamohidroxámico, por formación de los respectivos complejos que se extraen en disolventes orgánicos a diferente acidez. Así, el complejo de U(VI), pH 5'5 a 8'5, se extrae cuantitativamente en acetato de etilo, butanol y alcohol isoamílico. El máximo de absorción del extracto en alcohol isoamílico, se presenta a 355 nm con una absortividad molar 16000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. El complejo de Fe(III) se extrae en cloroformo desde disoluciones de pH 1 a 4 y en alcohol isoamílico de disoluciones de pH 1 a 7. En las últimas condiciones, se observan dos máximos de absorción, uno a 360 nm (  $\epsilon = 15000$



$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) y el otro a 480 nm ( $\epsilon = 3400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). El V(V) se extrae en cloroformo desde disoluciones acuosas 4 N en HCl. El U(VI) y Fe(III) forman con el reactivo, complejos de estequiometría 1:3.

Majumdar y Das (133) proponen un método para determinar vanadio con ácido N-o-tolil-benzohidroxámico por formación de un complejo violeta-rojizo que se extrae en cloroformo y que presenta un máximo de absorción a 510 nm. La concentración de ácido clorhídrico del medio ha de estar comprendida entre 4 y 8 N. El sistema obedece la ley de Beer entre 0'5 y 10  $\mu\text{g}$  de V(V), con un rango óptimo entre 2 y 10  $\mu\text{g}$  por mL de cloroformo. El complejo es estable durante cinco días. Su composición estequiométrica, determinada por el método de Job, resulta ser la 1:2 V(V):reactivo. La constante de inestabilidad es del orden de  $10^{-9}$ . La sensibilidad calculada es 0'0108  $\mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$  y la absortividad molar 4743  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . El procedimiento es específico para la determinación espectrofotométrica de vanadio en presencia de fluoruro. Para la determinación de 4  $\mu\text{g/mL}$  de V(V) pueden ser tolerados en mg los siguientes iones: Al(III) (26), Fe(III) (20), Mn(II) (20), U(VI) (20), Cr(III) (15), Zr(IV) (20), Cu(II) (20), Mo(VI) (20), Ti(IV) (15), W(VI) (15), Th(IV) (20), Co(II) (15), Cd(II) (20), Hg(II) (20), Pb(II) (15), As(III) (10), As(V) (10), Be(II) (20), Mg(II) (20), Ba(II) (20), Sn(IV) (20), Bi(III) (20), Ni(II) (15), Zn(II) (15), Ca(II) (15), Sr(II) (15), tierras raras (10),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mL de 20 vol.), citrato (20), oxalato (15), tartrato (15), EDTA (20), fosfato (20), fluoruro (20). El Ti(IV) puede ser enmascarado con fluoruro.

Los autores anteriores (134) proponen también el ácido N-p-clorofenil-benzohidroxámico para determinar vanadio. Dicho ácido forma con el



ión V(V), en medio ácido clorhídrico 4 a 8 N, un complejo violeta que se extrae en cloroformo y que presenta un máximo de absorción a 530 nm. La ley de Beer se cumple entre 0'5 y 8 µg de V(V) por mL de cloroformo. La intensidad del color es estable a temperatura ordinaria durante más de cinco días. La estequiometría del complejo V(V)-reactivo es 1:2. La constante de disociación es  $10^{-8}$  y la absorptividad molar  $4500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La sensibilidad de la reacción es  $11.10^{-3}$  µg de V(V).  $\text{cm}^2$ . El complejo es además soluble en benceno, xileno, tetracloruro de carbono, y metil-isobutil cetona, con un máximo de absorción igual en todos los disolventes. La presencia de etanol o acetona reduce la intensidad de color. Han sido determinados 4 µg por mL de V(V) en presencia de los siguientes mg de los diferentes iones : Al(III) (20), Ba(II) (20), Ca(II) (15), Co(II) (15), Cr(III) (20), Cu(II) (20), Fe(III) (30), Mg(II) (15), Ti(IV) (30), Mn(II) (20), Ni(II) (20), Th(IV) (24), Sn(IV) (18), U(VI) (20), Zn(II) (10), Zr(IV) (20), Be(II) (20), Cd(II) (15), Hg(II) (15), Pb(II) (20), As(III) (10), As(V) (15), tierras raras (20), Bi(III) (20), acetato (15), borato (15), citrato (10), tartrato (15), oxalato (20), fosfato (20), fluoruro (30), EDTA (20). Los iones Cu(II) y Ti(IV) pueden ser enmascarados con EDTA y fluoruro respectivamente.

Los mismos autores (135,136) proponen otros reactivos espectrofotométricos de V(V), tales como el ácido N-fenil-acetil-fenilhidroxámico, el ácido N-m-tolil-benzohidroxámico y el ácido N-p-tolil-benzohidroxámico. El último de ellos origina un complejo violeta-rojizo y los dos primeros complejos color violeta que se extraen en cloroformo desde acidez clorhídrica fuerte. En presencia de trazas de etanol, la intensidad del color disminuye y vira a





naranja. Además, se obtienen otros complejos en disolución hidroalcohólica a pH entre 4'8 y 6'0, de color amarillo y extraíbles en cloroformo, con máximo de absorción a 440 nm, que obedecen la ley de Beer desde 1 a 12  $\mu\text{g}$  de V(V), con un rango óptimo de 3 a 12  $\mu\text{g}$  de V(V)/mL. La estequiometría de los complejos V(V)-reactivo es la 1:2 y la constante de disociación del orden de  $10^{-8}$ .

Jeffery y Kerr (137) utilizan el método propuesto por (133,136) para determinar vanadio en rocas, silicatos y minerales. Para ello, el residuo que se obtiene después de la separación de sílice es fundido con piro sulfato potásico, disuelto en ácido sulfúrico y oxidado con permanganato. El V(V) presente en la solución se extrae en tetracloruro de carbono en medio ácido clorhídrico 6 N con ácido N-o-tolil-benzohidroxámico. La absorbancia del extracto se mide a 510 nm. El titanio puede ser enmascarado por fluoruro.

Majumdar y Bhowal (138) encuentran al aplicar el método antes descrito, que proporciona una más alta miscibilidad la utilización de etanol-cloroformo como agente extractante.

Pilipenko y otros (139) determinan vanadio en salmuera con ácido N-fenilfurohidroxámico, por formación de un complejo extraíble en cloroformo, que cumple la ley de Beer entre 1 y 12  $\mu\text{g}$  de V(V).

El mismo autor, en otro trabajo (140), propone otro método de determinación de vanadio en aceros y minerales con N-fenilfurohidroxámico. Este reactivo forma con V(V) un complejo pardo en medio ácido débil y otro violeta



en medio ácido fuerte. Ambos se extraen en cloroformo y en otros disolventes orgánicos. Una pequeña cantidad de etanol favorece la extracción con cloroformo, pero gran cantidad de alcohol disminuye las absorbancias del complejo. En la extracción desde medio ácido clorhídrico 7 N, el V(V) es parcialmente reducido a V(IV) ( $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$  y  $\epsilon = 5650 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). El complejo extraído en medio ácido débil presenta un máximo de absorción a 450 nm y una absorptividad molar de  $1800 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Para la determinación de microgramos de vanadio, la acidez óptima es 3 a 7 N en ácido clorhídrico, ó 7 a 13 N en ácido sulfúrico. La sensibilidad es mayor en HCl. Para la extracción en medio HCl 6 N el sistema obedece la ley de Beer en el rango 0'5 a 5'0  $\mu\text{g}$  de V(V) / mL. El uso de fluoruro amónico enmascara la interferencia de Ti(IV), Nb(V), Mo(VI) y W(VI). El complejo aislado en HCl 4 N es  $\text{VOR}_2\text{Cl}$  y en disoluciones a pH 4 es  $\text{VO}_2\text{R.RH}$ . Después de extraer en cloroformo los complejos son  $\text{VOR}_2\text{Cl}$  y  $\text{VO}_2\text{R}$  respectivamente.

Bag y otros (141) utilizan el ácido N-antranilhidroxámico como reactivo de vanadio en presencia de tiocianato. El complejo ternario se extrae en metil-isobutil cetona. En primer lugar se forma el complejo binario V(V)-reactivo ( 1 : 2 ) de color naranja en medio clorhídrico de 1'8 a 0'2 N, posteriormente se extrae en metil-isobutil cetona a pH 3 y finalmente se hace reaccionar con tiocianato a pH 0'95, formandose el complejo ternario, que presenta un color verde y un máximo de absorción a 630 nm. El extracto es estable durante 48 horas y obedece la ley de Beer desde 0'5 a 12 ppm de V(V), con un rango óptimo entre 2 y 7'5 ppm. La absorptividad molar a 630 nm es  $6750 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y la sensibilidad de  $7'6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$  de V(V) .  $\text{cm}^2$ . La estequiometría



vanadio : reactivo : tiocianato es 1 : 2 : 2. El límite de tolerancia en la determinación de 4 ppm de V(V), para los siguientes iones, en ppm, resulta ser: Nitrato (4000), sulfato (4000), fluoruro (2000), acetato (1200), citrato (1200), tartrato (1200), fosfato (400), oxalato (200), uranilo (200), EDTA (160), Zn(II) (600), Pb(II) (600), Th(IV) (400), Co(II) (400), Ni(II) (400), Al(III) (400), Ca(II) (400), Cu(II) (200), Cr(III) (200), Pd(II) (180), Ti(IV) (80), Zr(IV) (80), Mn(II) (80), Ta(V) (50), Mo(VI) (40), Fe(III) (20), W(VI) (20) y Nb(V) (20).

Los mismos autores (142), proponen un método de determinación de vanadio en aceros, rocas y minerales a partir del ácido N-salicilhidroxámico. Dicho reactivo forma con V(V) varios complejos. Así, a pH 3'1 se extrae en la fase orgánica un complejo violeta-azulado con un máximo de absorción a 575 nm, absorptividad molar  $5700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  y sensibilidad  $8'93.10^{-3} \mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$ . Si el medio es clorhídrico 1'8 N, se forma otro complejo binario también extraíble en metil-isobutil cetona, con un máximo de absorción a 510 nm, absorptividad molar  $5730 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  y sensibilidad  $8'90.10^{-3} \mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$ .

El método propuesto por estos autores se basa en la formación del complejo ternario vanadio-reactivo-tiocianato de color violeta azulado en medio 0'16 N en HCL y pH 0'95 obtenido de forma análoga a la propuesta por (141). La longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del extracto, es 540 nm y su absorptividad molar  $8340 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La sensibilidad es  $6'1.10^{-3} \mu\text{g}$  de V(V). $\text{cm}^2$ . Los tres sistemas obedecen la ley de Beer en el rango 0'2-8'0 (I); 0'25-9'0 (II) y 0'4-12 (III) ppm con un rango óptimo entre 2-6'5 ; 2-6 y 1-6



ppm respectivamente. Se propone un nuevo método espectrofotométrico de determinación de V(V) a partir de las lecturas de las absorbancias del complejo ternario.

Cuando se determinan 0'1 mg de V(V), los límites de tolerancia, en mg, de los diversos iones son : Fosfato (50), citrato (25), tartrato (30), acetato (20), fluoruro (20), oxalato (20), Pb(II) (15), Mn(II) (12'5), Cd(II) (12'5), Th(IV) (10), EDTA (10), UO<sub>2</sub>(II) (10), Cr(III) (10), Zn(II) (10), Zr(IV) (6'25), Hf(IV) (6'25), Fe(III) (5), Ti(IV) (V), Co(II) (5), Ni(II) (5), Al(III) (5), Cu(II) (3'75), Ta(V) (3), W(VI) (2'5), Mo(VI) (1'25), Nb(V) (1'25), Pd(II) (1).

Los datos, hasta aquí expuestos se reúnen en la tabla I-5



TABLA I-5

Determinación extracto-espectrofotométrica de vanadio (V) con ácidos N-arilhidroxámicos.

Acido ... hidroxámico	medio	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	rango óptimo (ppm)	Interferencias	Aplicación	Ref
N-fenil-benzo	3-9 N HCl	530	4500	2-8	Permanganato, dicromato, ni- trito y nítrico.	En aceros, cromita, y refractarios de cromo-magnesita	113
N-fenil-benzo	pH=3	445	3600	0'01-0'3%		En TiCl <sub>4</sub>	114
N-fenil-benzo	2'8-4'3 N HCl	510	4650	2-8	Ti(IV), Mo(VI), Zr(IV), W(VI), Pb(II), Hg(I), Ag(I), Tl(I).	Con separación de otros iones.	115
N-fenil-benzo	3 N HCl	530				Con separación de Fe(III). En minerales de hierro.	116 123
N-fenil-benzo	4 N HCl	530			Ti(IV), W(VI), Mo(VI).  Ti(IV), Cr(VI) Mo(VI).	En aceros y petro- leos.  En aluminio. En rocas En compuestos de uranio.	117 118 119 124



TABLA 1-5 (continuación)

Determinación extracto-espectrofotométrica de vanadio (V) con ácidos N-arilhidroxámicos.

Acido ... hidroxámico	medio	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	rango óptimo (ppm)	Interferencias	Aplicación	Ref
N-fenil-benzo	2,8-4,3 N HCl	530	4260		Ti(IV), Nb(V), Ta(V), W(VI), Sn(IV), Pt(II).	En aleaciones de plutonio.	120
N-fenil-benzo	6 N HCl	532				En magnetita, ilme- nita, cromita y ro- cas igneas.	121
N-fenil-benzo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	475	428			En metales refrac- tarios, hierro dulce, aleaciones y sili- catos.	125
N-p-tolil-2-tiofenocarbonil	2'8-5 N HCl	530	5750	1'8-6'2	Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI).		128
N-fenil-2-tiofenocarbonil	4 N HCl	530	5450	1'8-6'2	Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI).		128
N-fenil-cinamo	2'7-7'5 N HCl	540	6300	1'5-5'0	Ti(IV)		129
N-fenil-cinamo y p-clorofenol	1-3 N HCl	565	7500	1'5-5'0	Ti(IV), Zr(IV), W(VI), Mo(VI).	En aceros.	130
N-fenil-cinamo y tiocianato	3-7 N HAc	590	7500	1'5-5'0	Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI), Fe(III), W(VI).		131
N-o-tolil-benzo	4-8 N HCl	510	4750	2-10			133



69 TABLA 1-5 (continuación)

Determinación extracto-espectrofotométrica de vanadio (V) con ácidos N-arilhidroxámicos.

Acido ... hidroxámico	medio	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	rango óptimo (ppm)	Interferencias	Aplicación	Ref
N-m-tolil-benzo	2'7-8 N HCl	530		2-10			136
N-p-tolil-benzo	2'7-7'5 N HCl	530		2-10			136
N-fenil-acetil-fenil	2'8-7'0 N HCl	510		2-8			135
N-p-clorofenil-benzo	4-8 N HCl	530	4500				134
N-fenil-furo	3-7 N HCl	530	5650	0'5-5		En aceros En salmuera	140 139
N-antranilo y tiocianato	pH=0'95	630	6750	2-7'5	Ta(V), Mo(VI), Fe(III), W(VI), Nb(V).		141
N-salicil	pH=3'1	575	5710	2-6'5			142
N-salicil	1'8 N HCl	510	5730	2-6			142
N-salicil y tiocianato	pH=0'95	540	8340	1-6	Pd(II), Nb(V), Mo(VI), W(VI), Ta(V).	En aceros, rocas y minerales	142



## 5.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ce(IV) CON ACIDOS N-ARILHIDROXAMICOS

Murugaiyan y Das (143), han propuesto una determinación extracto-fotométrica de Ce(IV) mediante el ácido N-fenilbenzohidroxámico. El complejo, que se extrae en cloroformo en un rango de pH comprendido entre 8 y 10, presenta un máximo de absorción a 460 nm, una absortividad molar de  $4500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  y una sensibilidad  $0.03 \mu\text{g}/\text{mL}$ . El sistema obedece la ley de Beer en el rango de 4 a 40 ppm de  $\text{CeO}_2$  y es estable durante 20 días. El exceso de etanol reduce el porcentaje de extracción. Metales alcalino-terreos, Mg(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), lantánidos y Th(IV) no interfieren en cantidades 20 veces superiores a la de Ce(IV), así como tampoco lo hacen 1000 veces de exceso de cloruro, sulfato, nitrato y acetato. Los iones tartrato, oxalato, citrato, fluoruro, fosfato, carbonato, Zr(IV), Co(II), Fe(III), Ti(IV) y  $\text{UO}_2$  interfieren y los iones Al(III), Cu(II), Ni(II), Mn(II) y Be(II) inhiben la extracción.

Agrawal y Kapoor (144), determinan Ce(IV) a partir del complejo oscuro que se forma con el ácido N-m-tolil-m-nitrobenzohidroxámico y que se extrae en cloroformo a pH entre 8.0 y 9.8. El máximo de absorción se sitúa a los 465 nm con una absortividad molar de  $4000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . El sistema obedece la ley de Beer en el rango de 0.3 a 30  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}$  de Ce(IV). La estequiometría del complejo determinada por el método de Job de las variaciones continuas es 1 : 4 ( Ce(IV)-reactivo ).

Por otra parte, Agrawal (145) propone el ácido N-p-tolil-benzohidroxámico para determinar cerio en el agua del mar. Este reactivo forma un



complejo muy estable con Ce(IV) a un pH comprendido entre 8'4 y 9'8, que se extrae en cloroformo. El máximo de absorción se presenta a 465 nm y la absorptividad molar es  $4600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La sensibilidad de la reacción es  $0'01 \mu\text{g Ce(IV).cm}^2$ . El sistema, estable durante tres días, obedece la ley de Beer en el rango de  $0'03$  a  $40 \mu\text{g de Ce(IV) / mL}$ .

En otro trabajo, el mismo autor (146) utiliza el ácido N-p-tolil-2-furohidroxámico que forma un complejo rojo con Ce(IV), extraíble en cloroformo a un pH comprendido entre 7'8 y 9'8. El máximo de absorción se dá a 465 nm y la absorptividad molar es  $4000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La estequiometría del complejo Ce(IV)-reactivo es la 1 : 4, según el método de Job.

Por último, Chandravanshi y Gupta (147) estudian veintiseis complejos coloreados de ácidos N-arilhidroxámicos con Ce(IV), extraíbles en cloroformo en un rango de pH entre 8 y 10, por encima del cual aparece un precipitado no extraíble. El exceso molar reactivo/cerio ha de ser superior a 8.

Las longitudes de onda de los máximos de absorción, así como las absorptividades molares se reúnen en la tabla I-6. Se observa una absorptividad molar alta para los complejos de ácidos p-cloro derivados. Además se aprecia que la sustitución del grupo metil en las posiciones o,m,p del anillo N-fenil ó el reemplazamiento de este anillo por N-1-naftil, no tiene efectos importantes. Todos los complejos son estables, al menos 48 horas, y obedecen la ley de Beer entre 2 y 22 ppm de Ce(IV), con un rango óptimo de 4 a 20 ppm. El reactivo más sensible de Ce(IV) es el ácido N-p-clorofenil-p-metoxibenzohidroxámico.



Los aniones cloruro, bromuro, ioduro, nitrato, sulfato, acetato y carbonato no interfieren hasta un exceso molar sobre Ce(IV) de 100 veces. Si interfieren tartrato, oxalato, citrato, fluoruro y fosfato. Los cationes Li(I), K(I), Au(III), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ca(II) y Tl(I) cuando estan presentes en un exceso sobre cerio de 20 veces no interfieren; mientras que si interfieren Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Al(III), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV) y U(VI).



TABLA I-6

Características de los espectros de los complejos de cerio (IV), de ácidos N-arilhidroxámicos, extraídos en cloroformo a pH entre 8 y 10.

Acido ... hidroxámico	$\lambda_m$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Ref
N-fenilbenzo	460	4500	147
N-o-tolilbenzo	445	4300	147
N-m-tolilbenzo	460	4600	147
N-p-tolilbenzo	465	4600	145
N-p-cloro-fenilbenzo	440	5450	147
N-fenil-o-metoxibenzo	460	3500	147
N-o-tolil-o-metoxibenzo	460	2750	147
1-naftil-o-metoxibenzo	440	3900	147
N-m-tolil-p-metoxibenzo	460	5050	147
N-p-clorofenil-p-metoxibenzo	450	5850	147
N-fenilcaprilo	440	410	147
N-p-clorofenil-caprilo	435	4650	147
1-Naftil-caprilo	430	4450	147
N-fenil-hepto	440	4000	147
N-p-tolil-hepto	440	4100	147
N-p-clorofenil-hepto	440	4400	147
N-fenil-undecano	440	4100	147
N-m-tolil-undecano	440	4050	147
N-p-tolil-undecano	440	4100	147



TABLA I-6 (continuación)

Características de los espectros de los complejos de cerio (IV), de ácidos N-arilhidroxámicos, extraídos en cloroformo a pH entre 8 y 10.

Acido ... hidroxámico	$\lambda_m$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Ref
N-p-clorofenil-undecano	440	4300	147
N-o-tolil-fenilaceto	440	3500	147
N-o-tolil-fenoxiaceto	440	3150	147
N-fenil-2,4-dicloro-fenoxibutiro	445	4000	147
N-m-tolil-2,4-dicloro-fenoxibutiro	445	3800	147
N-p-tolil-2,4-dicloro-fenoxibutiro	445	3900	147
N-p-clorofenil-2,4-diclorofenoxibutiro	445	4300	147
N-p-tolil-crotono	460	3700	147
N-m-tolil-m-nitrobenzo	465	4000	144
N-p-tolil-2-furo	465	4000	146



## 6.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II) CON ACIDOS N-ARILHIDROXAMICOS

Agrawal y Mehd (148) proponen un método de determinación de Zn(II) a partir del ácido N-m-cloro-fenil-palmitohidroxámico. Siguiendo el método operativo descrito, primero se extrae el Zn(II) en cloroformo a pH 8 con el ácido hidroxámico, después se adiciona 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). El complejo formado, Zn(II)-reactivo-PAN, es de color rosa oscuro, presenta un máximo de absorción a 555 nm y una absortividad molar de  $3260 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , es estable durante 5 a 6 horas y obedece la ley de Beer en el rango de 0 a 2'7 ppm. La estequiometría del complejo se establece mediante el método de Harvey y Manning (149), manteniéndose constante la concentración de PAN durante la determinación. El resultado encontrado es 1:2 para la razón Zn(II) : reactivo. No interfieren la mayor parte de los iones metálicos comunes, excepto Mn(II), Hg(II), Pb(II) y Cd(II); el primero puede enmascararse con NaF y los otros con KI.

Agrawal y Desai (150) proponen el ácido N-fenil-cinamohidroxámico para determinar Zn(II). Este reactivo incrementa la conjugación por la introducción de una cadena de doble enlace  $-\text{CH}=\text{CH}-$  provocando mayor sensibilidad de la reacción. El complejo Zn(II)-reactivo se extrae en cloroformo a pH 8 y al extracto se adiciona PAN para formar un complejo ternario, que obedece la ley de Beer en el rango 0'5 a 1'92 ppm de Zn(II) a 550 nm, con una absortividad molar de  $5000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La estequiometría del complejo Zn-reactivo es la 1 : 2 y la del complejo (Zn-reactivo) : PAN también 1 : 2.

Las interferencias son análogas a las del reactivo anterior y se evitan de la misma forma. El método descrito se emplea en la determinación de Zn(II) con muestras de aleaciones de alta pureza.



7.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DEL ACIDO N-FENIL-ACETIL-MANDELOHIDROXAMICO.  
(N-FAMHA).

Son escasos los antecedentes bibliográficos relativos al N-FAMHA. Chandravanshi y Gupta (151) obtienen el reactivo por condensación del correspondiente cloruro de ácido con fenilhidroxilamina, según el método descrito por Blatt (152) en medio bicarbonatado.

Estos mismos autores, estudian el efecto sinérgico que diversos fenoles ejercen sobre la extracción del complejo V(V):N-FAMHA en cloroformo, y proponen un nuevo método espectrofotométrico de determinación de vanadio en aceros.







Capítulo II : OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DEL ACIDO

N-FENIL-ACETIL-MANDELICO-HIDROXAMICO ( N-FAMHA )







## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos utilizados

- Acido DL-Mandélico "Baker Grade".
- Anhídrido acético "Probus". Calidad R.A.
- Piridina anhidra "Merck". Calidad R.A.
- Cloruro de tionilo "Merck". Calidad R.A.
- Nitrobencono "Panreac". Calidad R.A.
- Cinc en polvo "Panreac". Calidad R.A.
- Cloruro amónico "Panreac". Calidad R.A.
- Cloruro sódico "Panreac". Calidad R.A.
- Bicarbonato sódico "Panreac". Calidad Q.P.
- Eter etílico "Panreac". Calidad R.A.

### Disoluciones empleadas

- Disolución de N-FAMHA en agua, de concentración  $7,2 \cdot 10^{-4}$  M obtenida por pesada directa del reactivo. Otras disoluciones se obtienen por diluciones adecuadas de la anterior.
- Disolución de N-FAMHA en cloroformo, de concentración  $1,36 \cdot 10^{-3}$  M. Otras disoluciones se obtienen por dilución de la anterior.
- Disolución de N-FAMHA en agua saturada previamente de cloroformo, de



concentración  $1'33.10^{-3}$  M . A partir de ésta se prepararon otras por dilución adecuada.

- Disolución de N-FAMHA en cloroformo saturado de agua de concentración  $1'36.10^{-3}$  M.
- Disolución de N-FAMHA en etanol del 96% ,  $8'60.10^{-4}$  M.
- Disolución de N-FAMHA en benceno  $8'65.10^{-4}$  M.
- Disolución de N-FAMHA en tetracloruro de carbono,  $9'27.10^{-4}$  M.
- Disolución de NaOH y HCl 2 N y 0'1 N.
- Disolución de  $KNO_3$  1 M.

#### Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro Beckman, mod. ACTA III.
- Espectrofotómetro Bausch-Lomb, mod. Spectronic 2000.
- Cubetas de cuarzo de 1 cm.
- Espectrofotómetro I.R. Perkin - Elmer. mod. 297.
- Agitador Gallenkamp, con termostato.
- Agitador para embudos de decantación, Selecta, mod. Vibromatic 384.
- pHmetro Metrohm Herisau, mod. E-576, provisto de electrodos de vidrio mod. EA-109, y calomelanos mod. EA-404.
- pHmetro Orión mod. 801, provisto de electrodo combinado mod. 91-02.
- pHmetro digital Crisom mod.74 , provisto de electrodo combinado vidrio-calomelanos.



## 1.-OBTENCION DEL ACIDO N-FENIL-ACETIL-MANDELOHIDROXAMICO (N-FAMHA).

El ácido N-fenil-o-acetil-mandelohidroxiámico (N-FAMHA), se obtiene por el procedimiento de Gupta V.K. y Tandon S.G. (175) que consiste básicamente en la reacción entre el cloruro de ácido acetilmandélico y la N-fenilhidroxilamina en medio básico.

A tal fin describiremos a continuación la obtención del ácido o-acetilmandélico ( a partir del ácido mandélico ) y del correspondiente cloruro de ácido, así como de la N-fenilhidroxilamina.





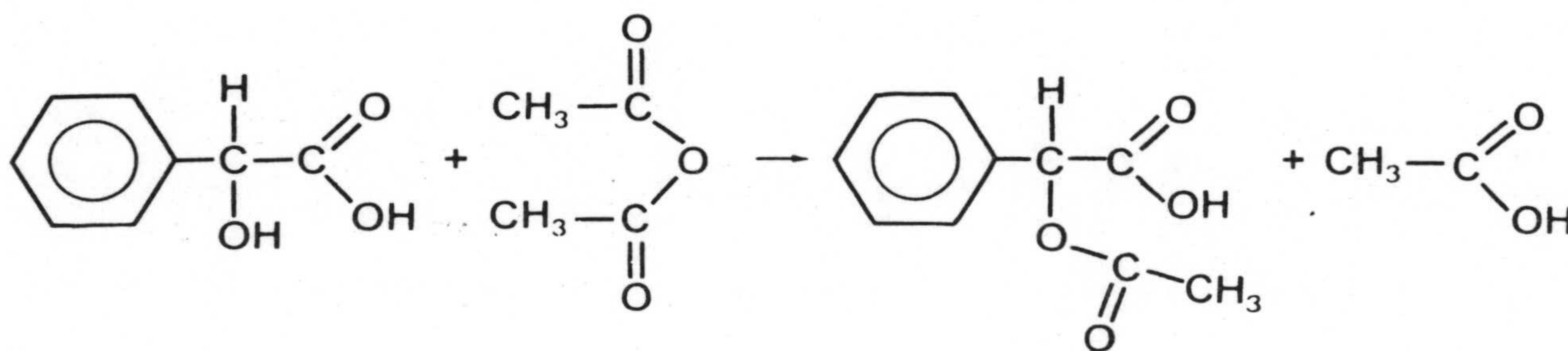
### 1.1.-OBTENCION DEL ACIDO O-ACETIL-MANDELICO.

A un matraz de 500 mL , se añaden 80 g de ácido mandélico (0'52 moles) y 225 mL de anhídrido acético. Se adicionan unas gotas de piridina que actuará como catalizador. Al matraz se le acopla un refrigerante de reflujo y la mezcla se agita en placa magnética, sin calentar. La reacción se produce con aumento de temperatura, y se considera finalizada, diez minutos después de homogeneizarse la mezcla reaccionante.

A continuación, se eliminan las trazas de ácido acético, mediante una destilación a vacío por debajo de 50 °C, ya que temperaturas superiores dan lugar a la formación de productos de descomposición. A la disolución resultante de haber eliminado el ácido acético, se le adiciona igual volumen de agua destilada, se deja reposar y al poco tiempo aparecen cristales blancos del producto, que se recristalizó en agua y se secó a vacío.

Se obtuvieron así, 100 g de un sólido blanco, El rendimiento fué del 98%.

La reacción que tiene lugar se puede esquematizar:

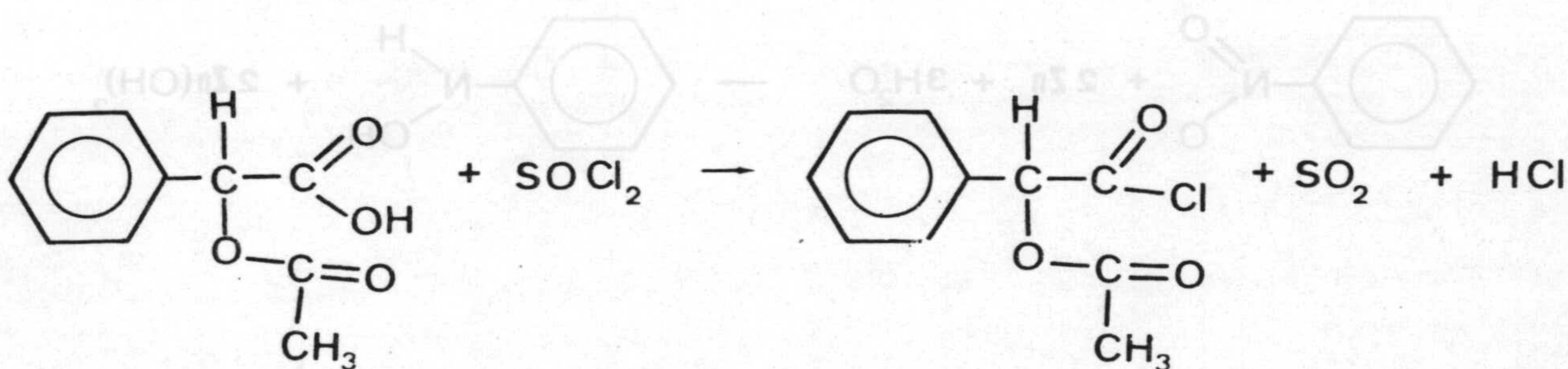




## 1.2.-OBTENCION DEL CLORURO DE ACIDO O-ACETIL-MANDELICO. (152)

El procedimiento seguido se basa en la interacción del ácido o-acetil-mandélico con cloruro de tionilo.

A un enlarmeyer de 500 mL, equipado con refrigerante de reflujo y, en su extremo con un tubo con cloruro cálcico para mantener atmósfera sin humedad, se añaden 90 g de ácido o-acetil-mandélico, y sobre éste, 105 mL de cloruro de tionilo. Al comienzo se observa gran desprendimiento de gases, debido a la hidrólisis del cloruro de tionilo, por lo que la operación debe realizarse bajo la protección de una campana extractora de gases. La mezcla se mantiene a reflujo, en baño de agua, a la temperatura de 80 °C, durante dos horas y media. Una vez transcurrido este tiempo, la disolución se destila a vacío, procurando no elevar la temperatura por encima de 100 °C ya que se producen polímeros que disminuyen notablemente el rendimiento. El cloruro de ácido se recoge en forma de líquido incoloro. Se obtienen 54 g, que se conservan a 4 °C en desecador, ya que el producto se hidroliza con la humedad. El rendimiento de la reacción es del 55%. Esta puede esquematizarse según la siguiente reacción:

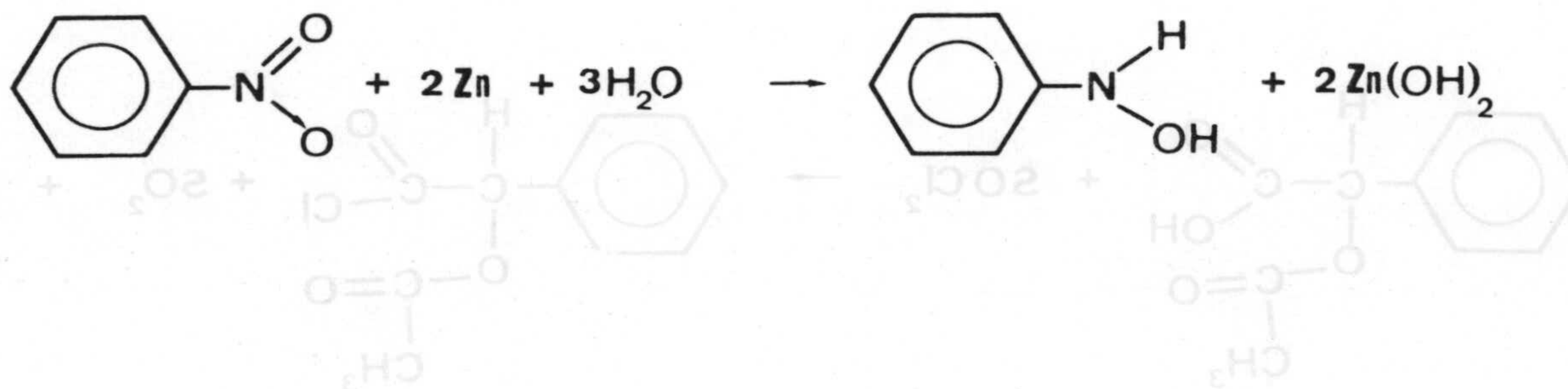




### 1.3.-OBTENCION DE LA N-FENILHIDROXILAMINA (176).

Se sigue un procedimiento basado en la reducción de nitrobenceno con cinc.

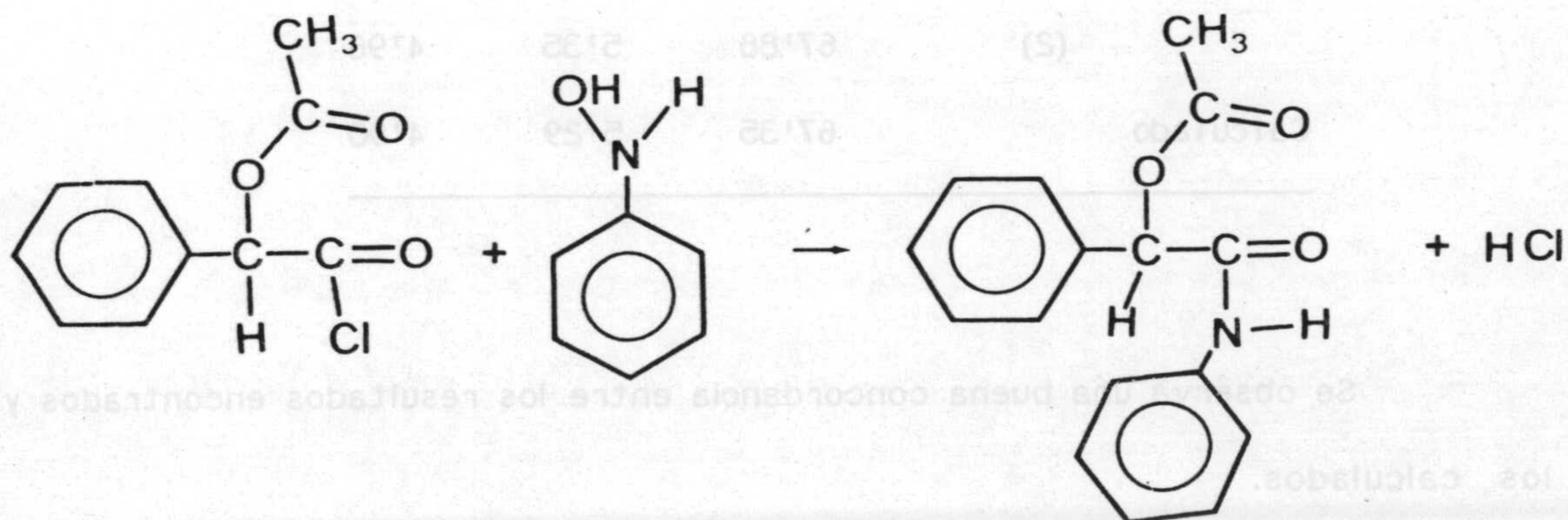
En un vaso de precipitado de 3 L. de capacidad, se añade 1 L. de agua destilada, 32 g de cloruro amónico y 64 g de nitrobenceno. La mezcla se agita vigorosamente, mientras se va adicionando lentamente 70 g de cinc en polvo. La temperatura debe mantenerse entre 60 y 65 °C, fuera de este intervalo se obtienen rendimientos menores. Finalizada la reacción, se filtra, se lava con agua, y tanto el filtrado como las aguas de lavado se saturan de cloruro sódico. Ambas porciones se colocan en baño de hielo a 0 °C; la N-fenilhidroxilamina cristaliza en las dos, formando agujas blanco-amarillentas. Se recristaliza disolviendo el producto en éter etílico. Se obtienen así 30 g de N-fenilhidroxilamina que se conservan a vacío y que deben utilizarse antes de 24 horas, ya que se descompone rápidamente con el tiempo. El rendimiento de la reacción es del 28%. El proceso puede esquematizarse según la ecuación:





#### 1.4.-OBTENCION DEL ACIDO N-FENIL-O-ACETIL-MANDELOHIDROXAMICO. (152)

En un enermeyer de 500 mL se disuelven 10'9 g (0'1 mol) de N-fenilhidroxilamina en 150 mL de éter dietílico y se adiciona con agitación, una suspensión de 12'6 g (0'15 mol) de bicarbonato sódico en 25 mL de agua. La mezcla se coloca en un baño de hielo. Por otra parte, se preparan 21'25 g (0'1 mol) de cloruro de ácido o-acetil-mandelohidroxámico, disueltos en 100 mL de éter etílico, y se adicionan gota a gota sobre la disolución contenida en el enermeyer, durante una hora, con agitación y manteniendo la temperatura del baño a 0 °C. En el transcurso de este tiempo se observa la formación de un precipitado blanco en la fase acuosa de la mezcla. Se filtra y el sólido obtenido se trata en un vaso con 100 mL de disolución saturada de bicarbonato sódico, agitando durante quince minutos para neutralizar las impurezas ácidas que pudieran estar presentes. Se filtra y se lava con agua hasta que los líquidos de lavado no den reacción básica. Se obtienen así, 15'1 g de un sólido blanco, de punto de fusión 135 °C. El rendimiento de la reacción es del 53%. Esta puede esquematizarse:





## 2.-CRITERIOS DE IDENTIFICACION Y PUREZA

Al sólido obtenido se le aplican como criterio de identificación y pureza: Análisis elemental y espectro infrarrojo.

### 2.1.- ANALISIS ELEMENTAL.

En la tabla II-1 , se reúnen los datos relativos al análisis elemental realizado, frente a los porcentajes teóricos correspondientes a la fórmula:  $C_{16}H_{15}O_4N$  .

TABLA II-1

Análisis elemental del N-FAMHA

	(%) C	(%) H	(%) N
Encontrado (1)	68'01	5'34	4'97
" (2)	67'88	5'35	4'96
Calculado	67'35	5'29	4'90

Se observa una buena concordancia entre los resultados encontrados y los calculados.



## 2.2.- ESPECTRO INFRARROJO.

Se registró el espectro infrarrojo del compuesto obtenido, en pantalla de KBr, en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , obteniéndose el espectro que muestra la figura II-1. Las bandas observadas, así como las asignaciones hechas por correlación de frecuencias de grupo, se reúnen en la tabla II-2.

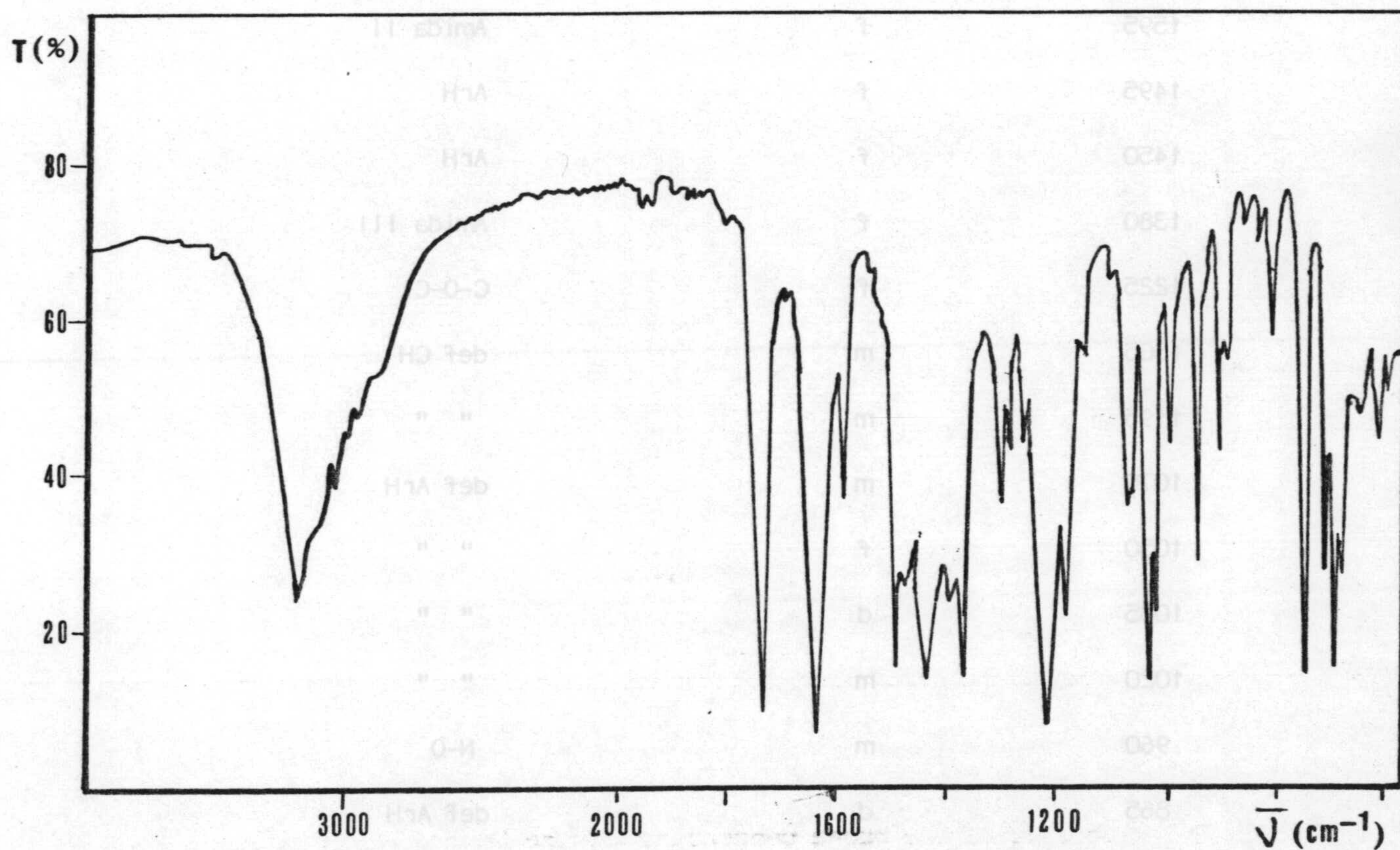


Figura II-1.- Espectro infrarrojo del N-FAMHA.



TABLA II-2

Bandas correspondientes al espectro infrarrojo del ácido N-FAMHA (Fig II-1)

Localización de la banda en $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3180	f	OH hidroxámico
3090	m	ArH st.
1700 a 2000		Monosustitución
1740	f	C=O Acetato
1640	f	Amida I
1595	f	Amida II
1495	f	ArH
1450	f	ArH
1380	f	Amida III
1225	f	C-O-C
1305	m	def CH
1195	m	" "
1070	m	def ArH
1050	f	" "
1035	d	" "
1020	m	" "
960	m	N-O
865	d	def ArH
810	d	def ArH
720	m	$\delta$ CH
700		



Aunque es abundante la bibliografía existente sobre espectros de IR de ácidos hidroxámicos, existen controversias en cuanto a la asignación de bandas características de estos compuestos, fundamentalmente en la zona de las "huellas dactilares" que, debido a su complejidad, hace que, en la mayoría de los casos sean tentativas. A continuación, se hace una comparación entre las bandas encontradas y las asignaciones realizadas para otros ácidos hidroxámicos, fundamentalmente el ácido mandelohidroxámico (MHA), (65).

El OH hidroxámico, al que asignamos la banda de  $3180\text{ cm}^{-1}$ , coincide con la del MHA. De acuerdo con la bibliografía (50,177,179,37), el grupo OH está fuertemente ligado por puentes de hidrógeno, que persiste aún en disoluciones diluídas e incluso a temperaturas superiores a la ambiente (50,178). Igualmente el contorno ancho de esta banda apoya este criterio.

El grupo C=O del acetato le asignamos la banda en  $1740\text{ cm}^{-1}$ , y la del enlace C—O—C la de  $1225\text{ cm}^{-1}$ . Estas asignaciones como era de esperar no aparecían en el MHA.

La frecuencia C=O, banda amida I, aparece muy intensa a  $1640\text{ nm}$ , como en el MHA. Esta baja frecuencia de absorción ya es observada en la amidas y justificada como vibración antisimétrica esquelética de  $O = C - N$  (180) como consecuencia de dos formas resonantes (37,181) que producen un alargamiento en el enlace C=O y una contracción en el C—N, interaccionando ambos.

La asignación de la frecuencia  $1595\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la amida II es más elevada que la encontrada en el MHA.



La vibración de valencia del grupo C - N, amida III se asigna a  $1380\text{ cm}^{-1}$ , también más elevada que su homóloga en el MHA. Entre los datos encontrados en bibliografía para la vibración C-N, hay valores bastante dispares, dependiendo de la estructura de los compuestos estudiados.

Una banda medianamente fuerte y fácilmente observable a  $960\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de valencia del grupo N-O. Esta es común a la mayoría de los ácidos hidroxámicos (40,50,65,92,99,178,182).



### 3.-PROPIEDADES DEL N-FAMHA

Abordamos a continuación el estudio de algunas propiedades físico-químicas del N-FAMHA que tienen interés desde el punto de vista analítico.

En primer lugar se registran los espectros de absorción del N-FAMHA en agua y en otros disolventes. Se estudia el cumplimiento de la ley de Beer en los mismos y se proponen métodos espectrofotométricos de determinación del N-FAMHA en cada uno de ellos.

Se estudia la solubilidad del reactivo en agua, etanol, cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono, agua saturada de cloroformo y cloroformo saturado de agua.

Se establece la influencia que el pH ejerce sobre los espectros de absorción del N-FAMHA en agua y en mezclas de dioxano-agua, operando a diferente fuerza iónica, y se determinan los pK del N-FAMHA.

Finalmente se realiza un estudio del proceso de distribución del reactivo en agua y cloroformo, así como de algunas variables que afectan al mismo.



### 3.1.-ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL N-FAMHA

3-PROPIEDADES DEL N-FAMHA

#### 3.1.1.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL N-FAMHA EN DIFERENTES MEDIOS

Se establecen operando sobre disoluciones de N-FAMHA en agua, cloroformo, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo saturado de agua y agua saturada de cloroformo.

Al ser todas las disoluciones incoloras, se registran los espectros de absorción en la región correspondiente al UV , entre 200 y 400 nm. Los blancos utilizados en cada caso, fueron los correspondientes disolventes.

En las figuras II-2,3 y 4 se representan los espectros obtenidos, y en la tabla II-3 se reúne la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción.

TABLA II-3

Espectros de absorción del N-FAMHA en diferentes disolventes.

Disolvente	$\lambda_{\max}$ (nm)
Agua	266
Cloroformo	263
Etanol	266
Benceno	272
Tetracloruro de carbono	270
Agua saturada de cloroformo	265
Cloroformo saturado de agua	264



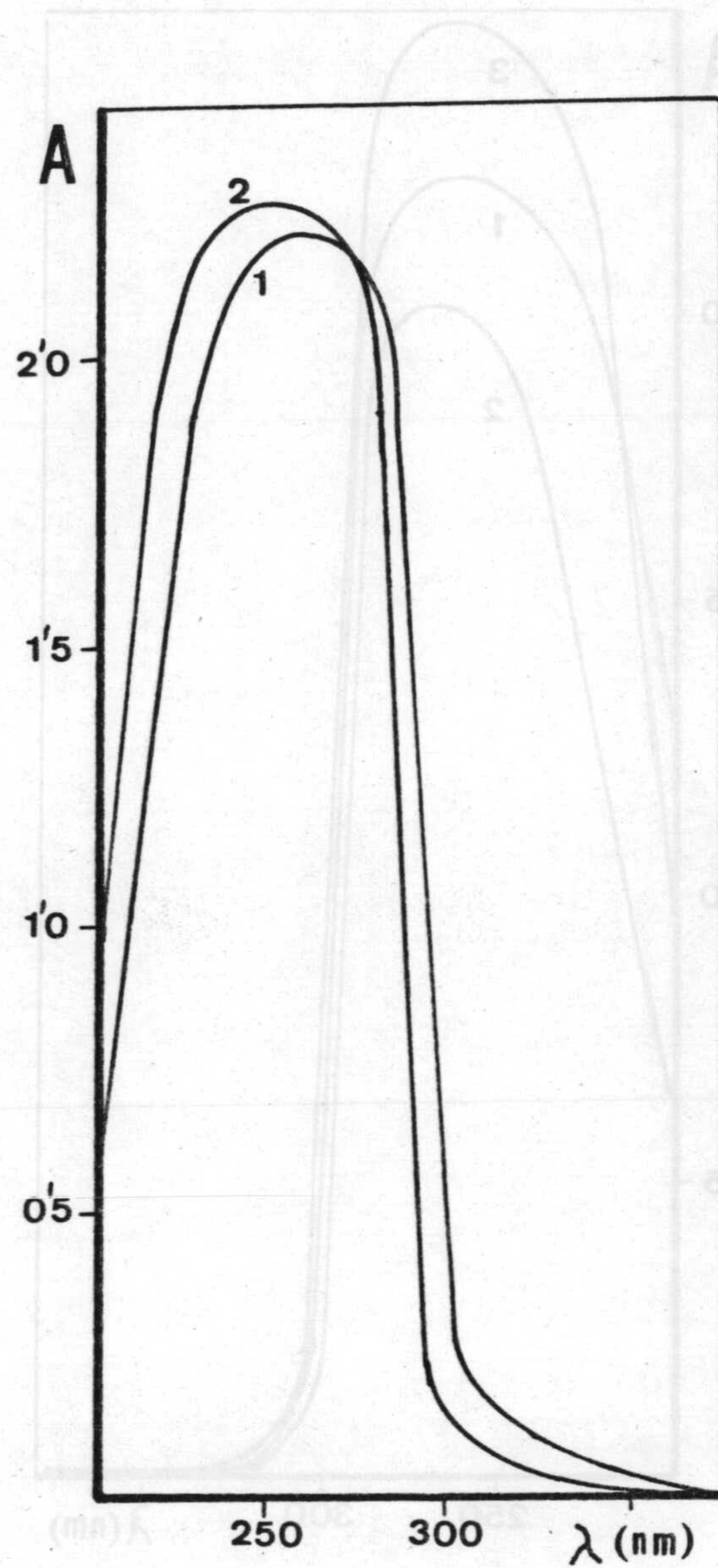


Figura II-2 .- Espectros de absorción del N-FAMHA:

(1) en agua.  $C=7'2 \cdot 10^{-4}$  M.

(2) en cloroformo.  $C=8'0 \cdot 10^{-4}$  M.



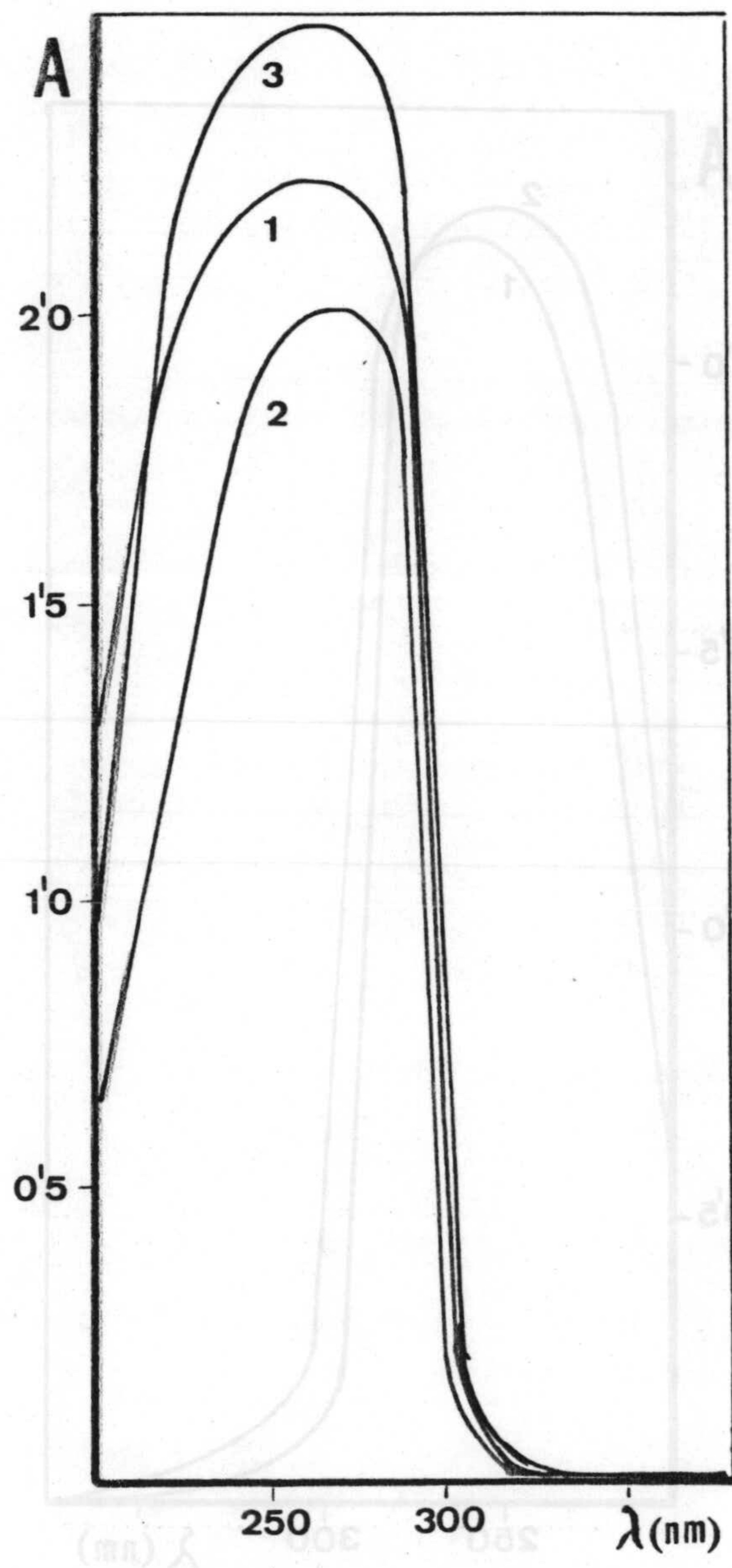


Figura II-3 .- Espectros de absorción del N-FAMHA:

- (1) en etanol.  $C=8'6 \cdot 10^{-4}$  M.
- (2) en benceno.  $C=8'0 \cdot 10^{-4}$  M.
- (3) en tetracloruro de carbono.  $C=9'3 \cdot 10^{-4}$  M.



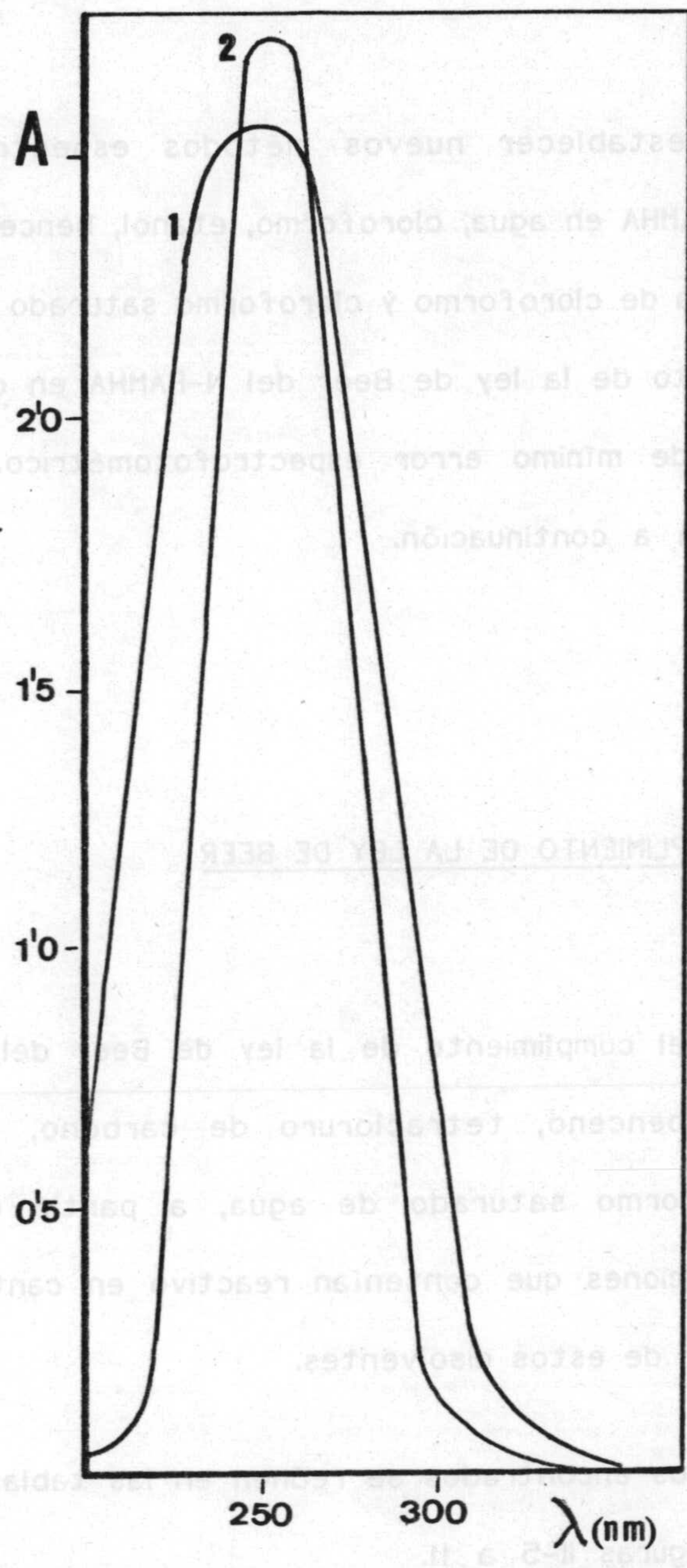


Figura II-4.- Espectros de absorción del N-FAMHA:

- (1) en agua saturada de cloroformo.  $C=1'33 \cdot 10^{-3}$  M.
- (2) en cloroformo saturado de agua.  $C=1'36 \cdot 10^{-3}$  M.



### 3.2.-DETERMINACION DEL N-FAMHA EN DIFERENTES DISOLVENTES

A fin de establecer nuevos métodos espectrofotométricos de determinación de N-FAMHA en agua, cloroformo, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, agua saturada de cloroformo y cloroformo saturado de agua, pasamos a estudiar el cumplimiento de la ley de Beer del N-FAMHA en cada uno de ellos y establecer la zona de mínimo error espectrofotométrico. Las experiencias realizadas se describen a continuación.

#### 3.2.1.-ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER

Se estudió el cumplimiento de la ley de Beer del N-FAMHA en agua, cloroformo, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, agua saturada de cloroformo, y cloroformo saturado de agua, a partir de la lectura de absorbancias de disoluciones que contenían reactivo en cantidades variables y crecientes en cada uno de estos disolventes.

Los resultados encontrados se reúnen en las tablas A-II-1 a 7 , y se representan en las figuras II-5 a 11.

Puede observarse, en todos los casos, un buen cumplimiento de la ley de Beer. A partir de los resultados encontrados, calculamos la absortividad molar en cada disolvente. (Tabla II-4).



### 3.2.2.- ZONA DE MINIMO ERROR ESPECTROFOTOMETRICO: REPRESENTACION DE RINGBOM.

A partir de los valores de absorbancias medidas, se realiza la representación gráfica de Ringbom a fin de establecer la zona de mínimo error espectrofotométrico. Los resultados se representan en las figuras A-II-1 a 7.

En la tabla II-4 se reúne, para su mejor comparación, el intervalo de concentración correspondiente a la zona de mínimo error espectrofotométrico para la determinación de N-FAMHA en los disolventes estudiados.

### 3.2.3.-METODO PROPUESTO.

A partir de las experiencias realizadas se propone el siguiente método para la determinación espectrofotométrica de N-FAMHA en los disolventes estudiados.

Tomar una alícuota de disolución problema tal que su concentración en reactivo está comprendida en la zona del mínimo error fotométrico, diluir en caso que fuese preciso con el disolvente utilizado. Medir las absorbancias a la longitud de onda indicada en la tabla II-3. Trazar la recta de calibrado operando sobre disoluciones preparadas en la zona en la que se cumple la ley de Beer en dicho disolvente.



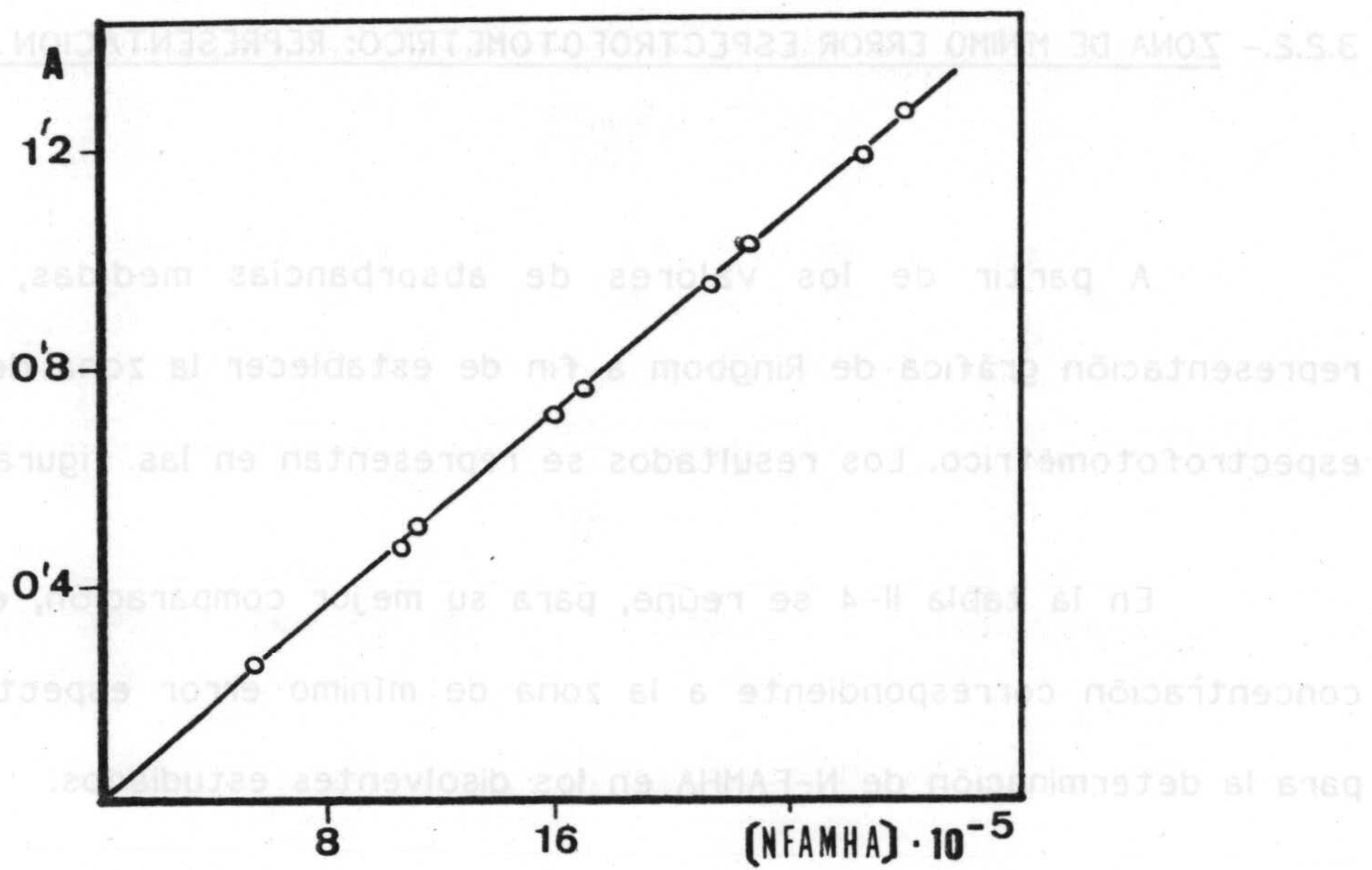


Figura II-5.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en agua.  $\lambda = 266 \text{ nm}$  (Tabla A-II-1).

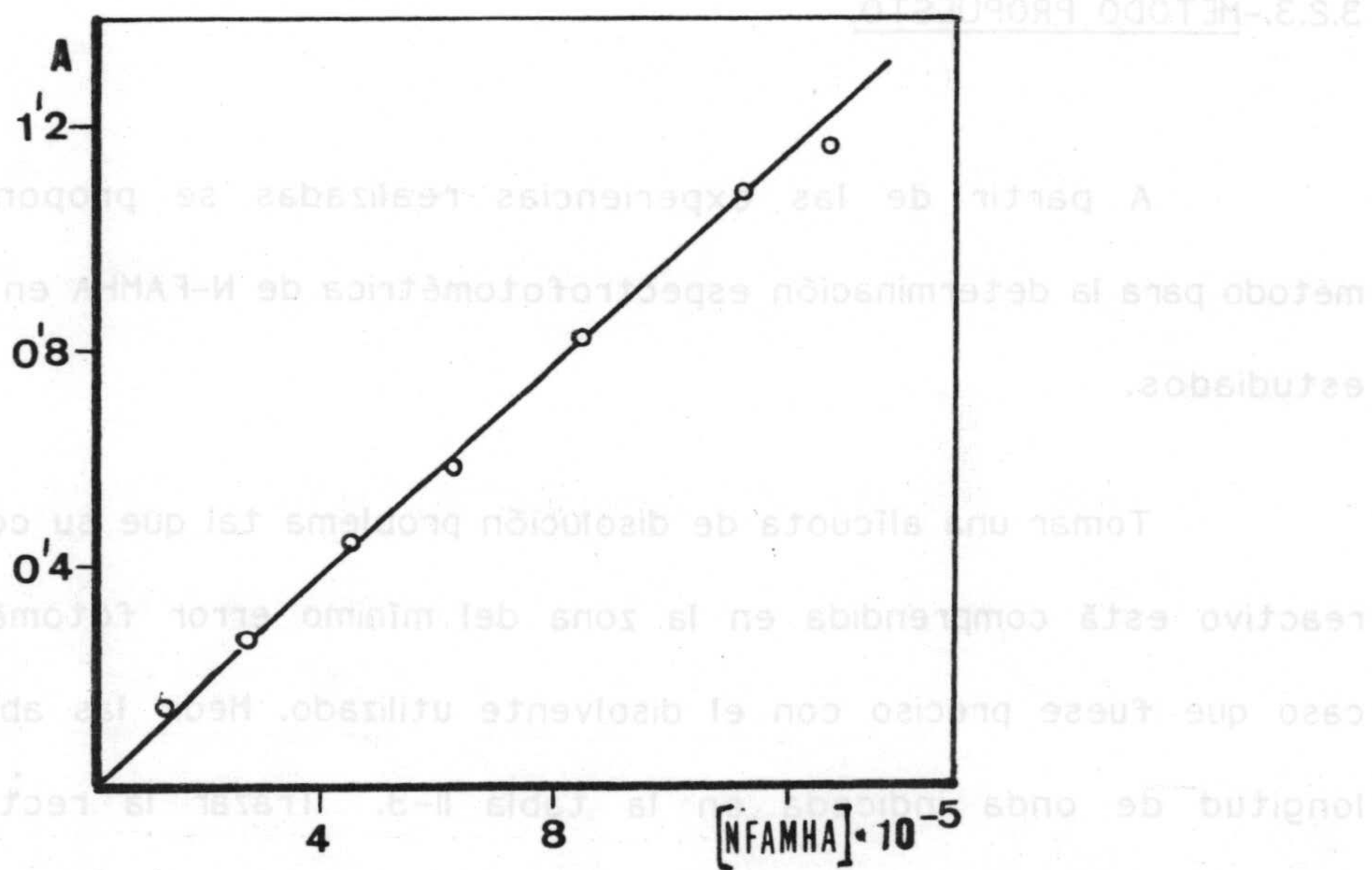


Figura II-6.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en cloroformo.  $\lambda = 263 \text{ nm}$  (Tabla A-II-2)



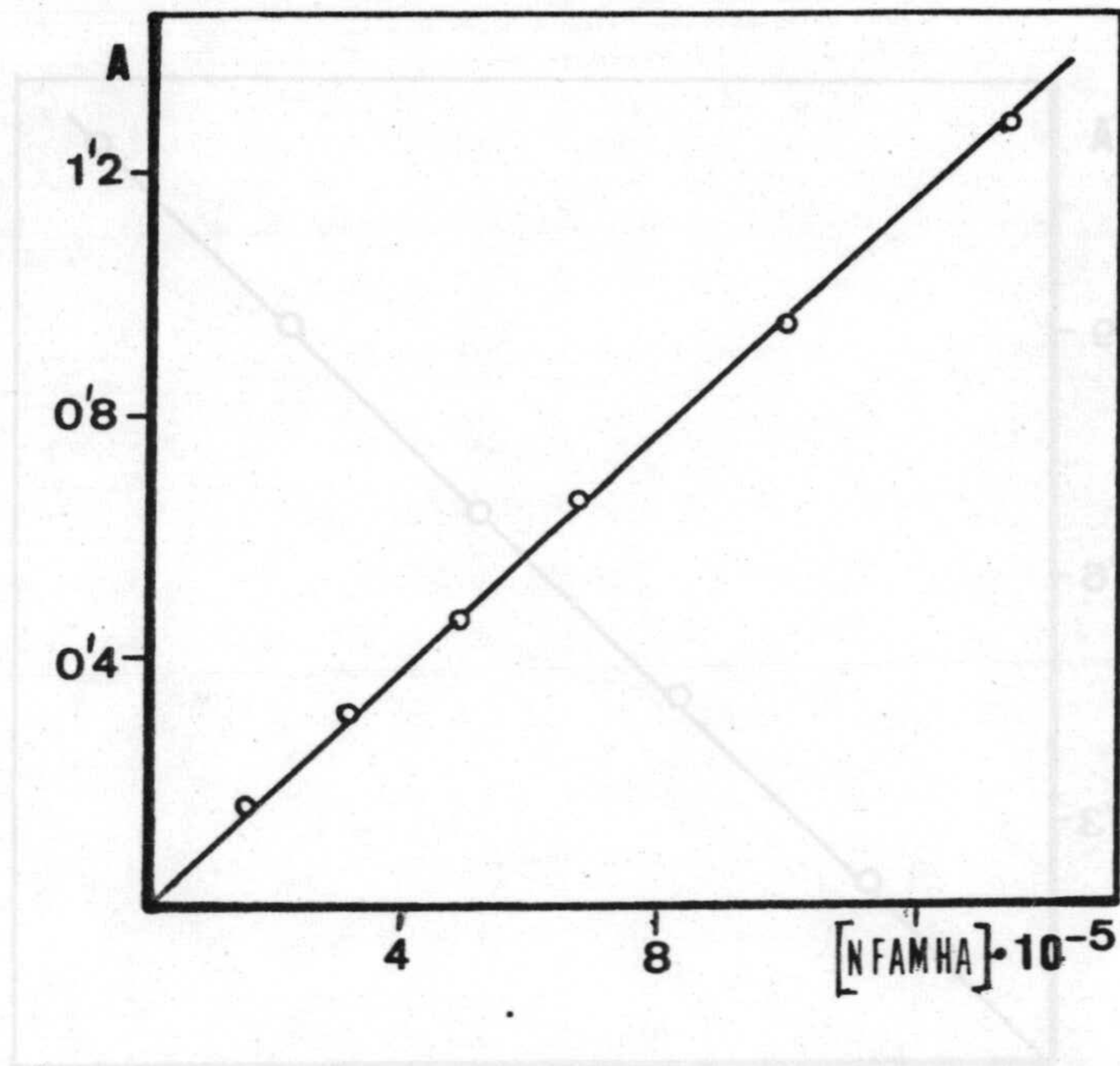


Figura II-7.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en etanol.  $\lambda = 266$  nm (Tabla A-II-3)

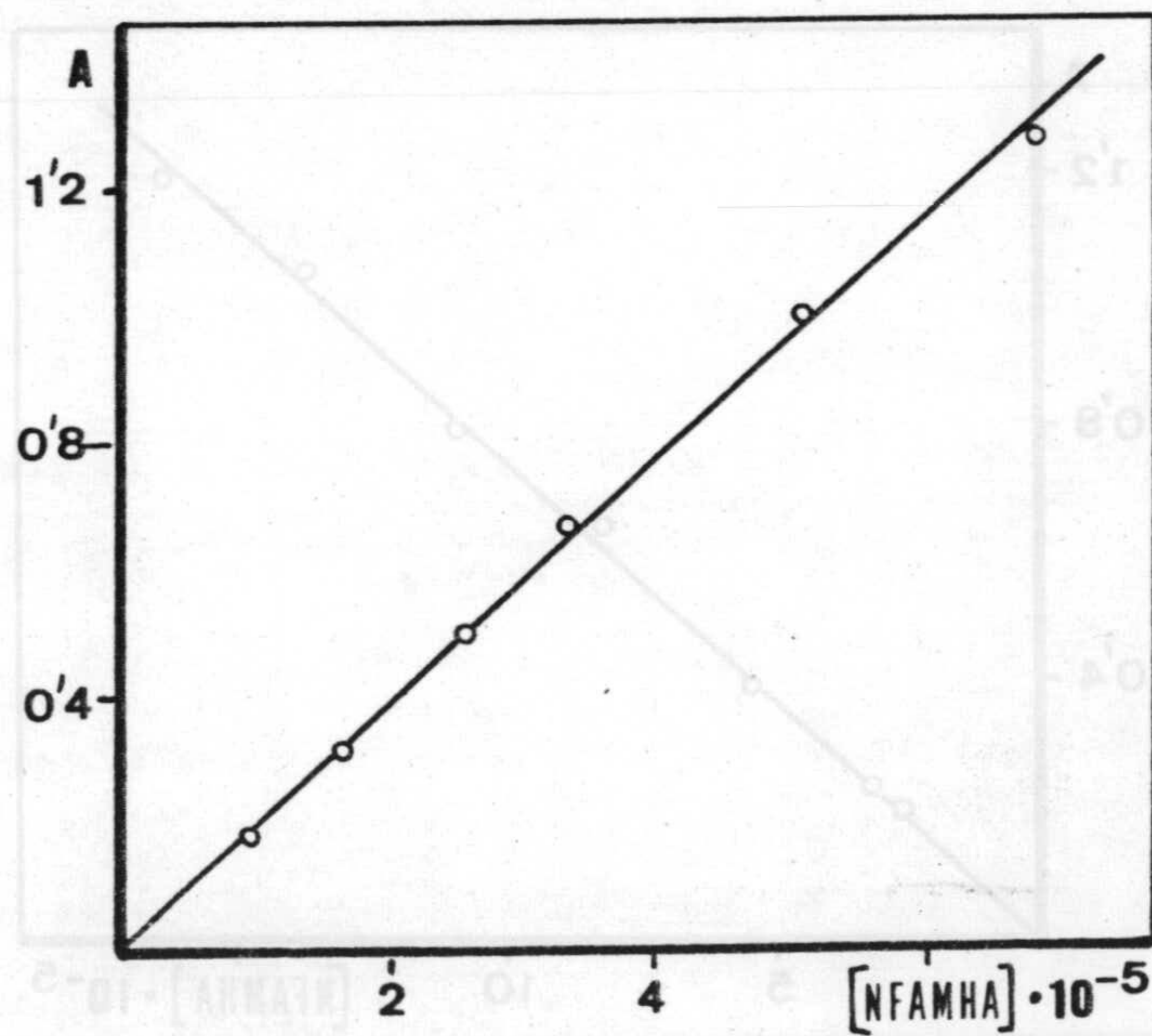


Figura II-8.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en benceno.  $\lambda = 272$  nm (Tabla A-II-4).



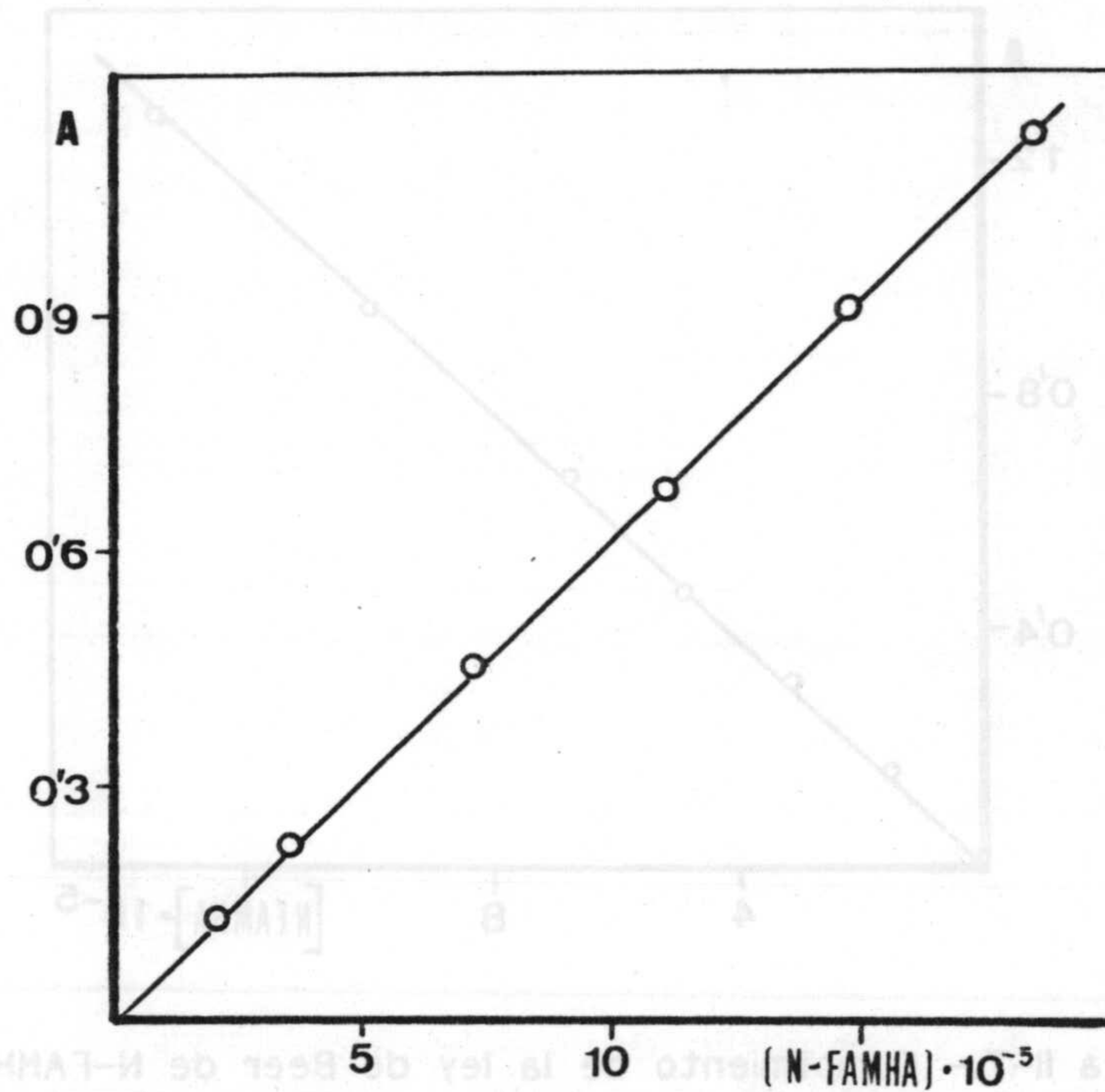


Figura II-9.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en  $CCl_4$ .  $\lambda = 270$  nm. (Tabla A-II-5).

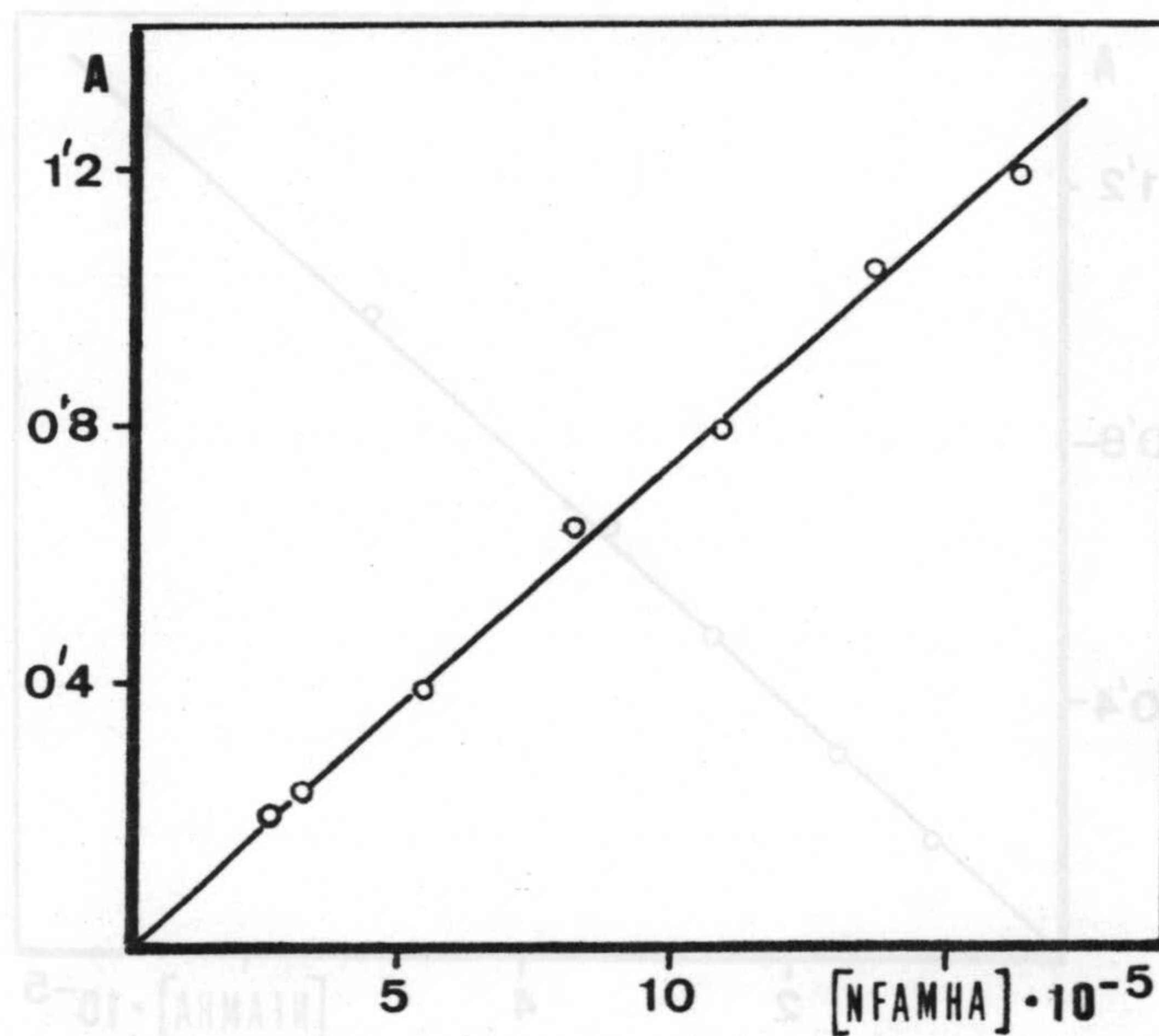


Figura II-10.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en cloroformo saturado de agua.  $\lambda = 264$  nm. (Tabla A-II-6).



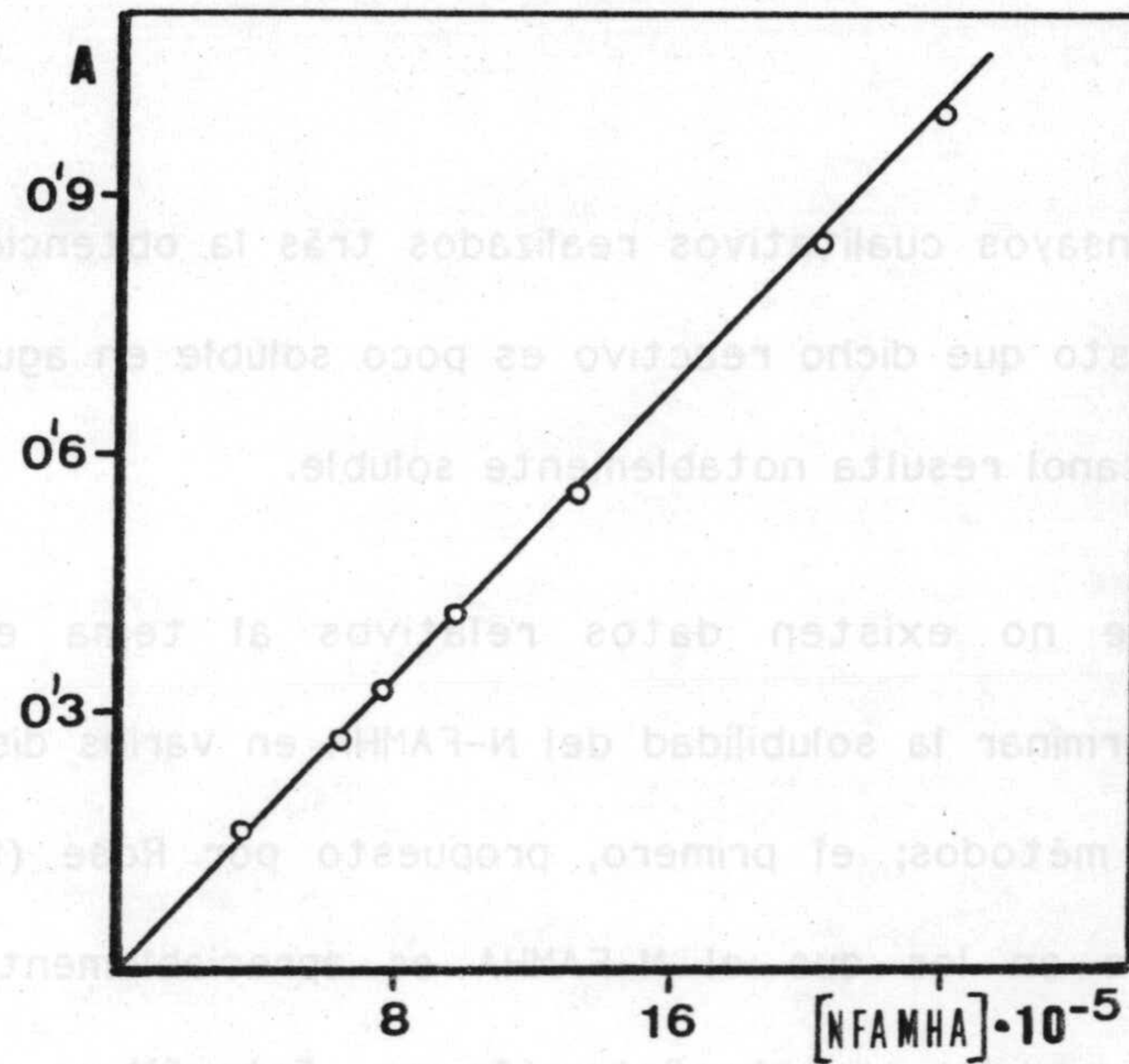


Figura II-11.- Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en agua saturada de cloroformo.  $\lambda = 265 \text{ nm}$ . (Tabla A-II-7).

TABLA II-4

Absortividades molares del N-FAMHA en diferentes disolventes. Zona de mínimo error espectrofotométrico.

Disolvente	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Zona de error mínimo (M)
Agua	266	4380	5'5.10 <sup>-5</sup> a 2'0.10 <sup>-4</sup>
Cloroformo	263	9400	2'2.10 <sup>-5</sup> a 1'0.10 <sup>-4</sup>
Etanol	266	9100	2'5.10 <sup>-5</sup> a 8'0.10 <sup>-5</sup>
Benceno	272	1900	1'3.10 <sup>-4</sup> a 4'0.10 <sup>-4</sup>
Tetracloruro de carbono	270	6130	2'4.10 <sup>-5</sup> a 1'6.10 <sup>-4</sup>
Agua saturada de cloroformo	265	4500	5'0.10 <sup>-5</sup> a 1'6.10 <sup>-4</sup>
Cloroformo saturado de agua	264	7490	3'0.10 <sup>-5</sup> a 1'1.10 <sup>-4</sup>



### 3.3.-DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD DEL N-FAMHA EN VARIOS DISOLVENTES

De los ensayos cualitativos realizados tras la obtención del N-FAMHA, se puso de manifiesto que dicho reactivo es poco soluble en agua, mientras que en cloroformo o etanol resulta notablemente soluble.

Dado que no existen datos relativos al tema en bibliografía, procedemos a determinar la solubilidad del N-FAMHA en varios disolventes. Para ello seguimos dos métodos; el primero, propuesto por Rose (190), aplicado a aquellos disolventes en los que el N-FAMHA es apreciablemente soluble, y el segundo, basado en medidas espectrofotométricas. Este último es especialmente adecuado para la determinación de la solubilidad en aquellos casos en la que ésta es escasa, y el método de Rose resulta ser poco preciso.

#### 3.3.1.-DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD DEL N-FAMHA. METODO DE ROSE (190).

Se determinó en cloroformo, etanol, benceno, tetracloruro de carbono y metil isobutil cetona.

A cinco matraces enlermeyer que contienen cada uno aproximadamente 10 mL de cloroformo, benceno, etanol, tetracloruro de carbono y metil isobutil cetona, se les adiciona N-FAMHA en suficiente cantidad como para rebasar las



solubilidades respectivas. Se sitúan éstos, en un aparato Gallenkamp provisto de termostato y bandeja móvil, que hace posible agitar las disoluciones durante el tiempo preciso para alcanzar la saturación. Una vez conseguida ésta, se hace pasar cada disolución por un filtro de vidrio poroso, con ayuda de una bomba peristáltica y se lleva hasta un pesasustancias previamente secado y pesado. A continuación se pesa el pesasustancias con disolución y se lleva a una estufa donde suavemente se deja evaporar el disolvente, volviendo a pesar el pesasustancias exento de éste. Obtenemos así el peso del soluto y el del disolvente y por tanto la solubilidad a la temperatura que se operó.

Los resultados obtenidos por aplicación del método descrito, promedio de tres determinaciones, se reúnen en la tabla II-5.

Puede observarse que el N-FAMHA es muy soluble en cloroformo, etanol y metil isobutil cetona, siendolo menos en benceno y tetracloruro de carbono.

TABLA-II-5

Solubilidades del N-FAMHA en distintos disolventes a  $27 \pm 1$  °C, por aplicación del método de Rose.

Disolvente	Solubilidad (g/L)
Cloroformo	129'5 ± 3'5
Etanol	115'0 ± 3'0
Benceno	10'0 ± 0'5
Tetracloruro de carbono	1'5 ± 0'3
Metil isobutil cetona	79'0 ± 2'0



### 3.3.2.-DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD DEL N-FAMHA: METODO ESPECTROFOTOMETRICO

Este método se ha aplicado a la determinación de la solubilidad del N-FAMHA en agua, además de la realizada en los disolventes en los que se determina por el método de Rose.

Asimismo, y dado que en el estudio espectrofotométrico que se describe más adelante se utiliza cloroformo como fase orgánica, se calcula la solubilidad del N-FAMHA en cloroformo saturado de agua, y en agua saturada de cloroformo.

Establecidas las leyes de Beer de las disoluciones de N-FAMHA en distintos disolventes y conocida la absorptividad molar en cada caso, procedemos a calcular las solubilidades respectivas por aplicación del siguiente método operatorio:

A matraces enlermeyer que contienen unos 10 mL de disolvente, se le adiciona exceso de N-FAMHA a fin de rebasar la respectiva solubilidad. Los enlermeyer se disponen en un aparato Gallenkamp y se agitan a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio. Se filtra una porción de la disolución saturada. Se toma un volumen medido de la misma y se diluye con disolvente puro hasta que la absorbancia de la disolución resultante, medida a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción, entre en la zona de mínimo error espectrofotométrico. A partir de dicha absorbancia, conocida la absorptividad molar del N-FAMHA en cada disolvente y el factor de dilución, se calcula la solubilidad a cada temperatura.



Los resultados encontrados se reúnen en las tablas A-II-8 a 14 y se representan en las figuras II-12 a 15.

En la tabla II-6 se reúnen los datos correspondientes a las solubilidades, determinadas a diferentes temperaturas y como promedio de tres determinaciones.

Se observa que el N-FAMHA es muy poco soluble en agua, algo más en tetracloruro de carbono y en benceno, y muy soluble en etanol y cloroformo. En todos los disolventes la solubilidad aumenta linealmente con la temperatura en el intervalo estudiado. Finalmente cabe indicar que la solubilidad del N-FAMHA en agua saturada de cloroformo es el doble prácticamente que en agua pura, mientras que en cloroformo saturado de agua es apreciablemente menor que en cloroformo puro a la misma temperatura.

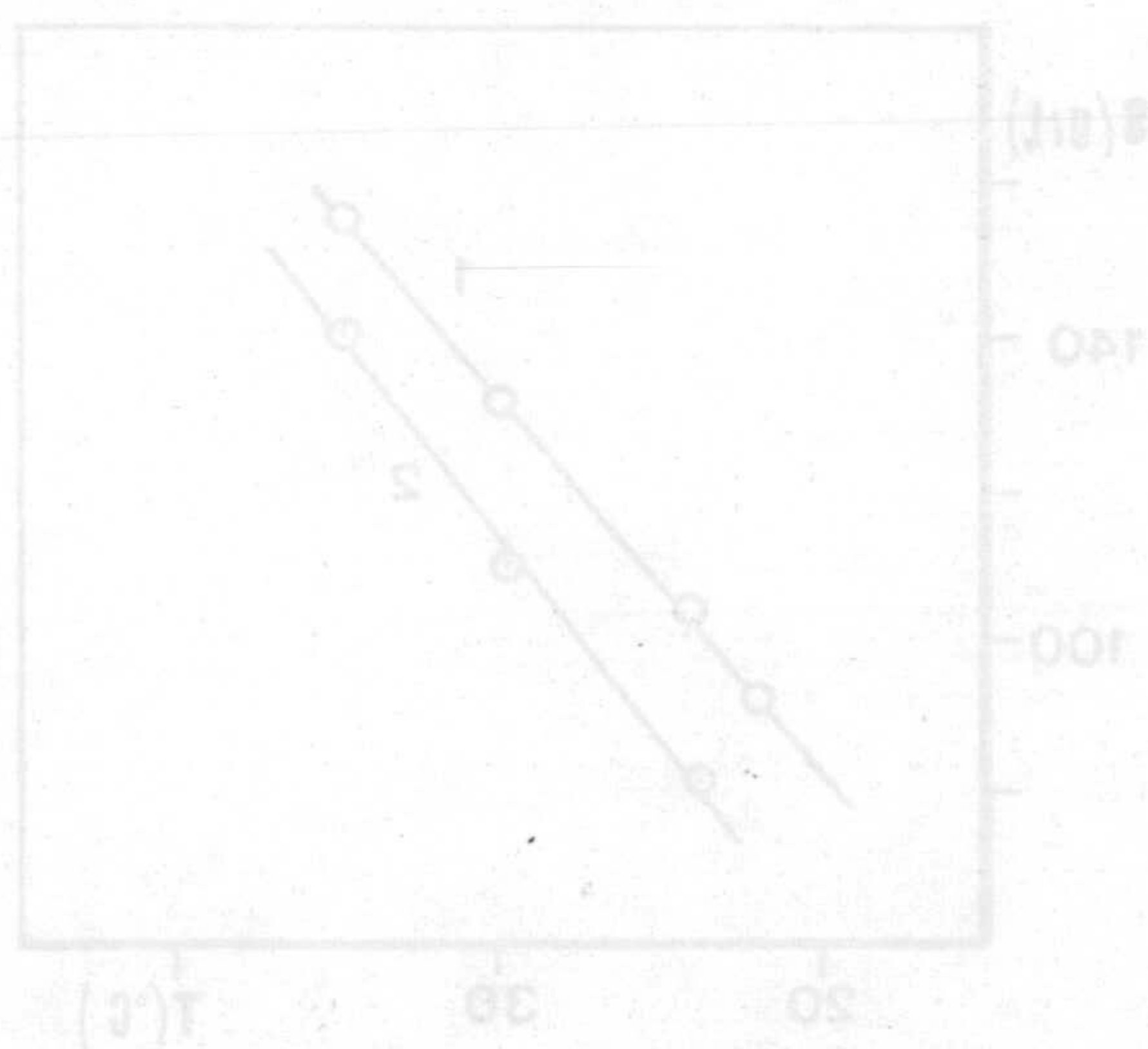


Figura II-13 - Solubilidad del N-FAMHA con la temperatura en

(1) cloroformo, y (2) etanol.



Los resultados encontrados se reúnen en las tablas A-II-8 a II-14 y se

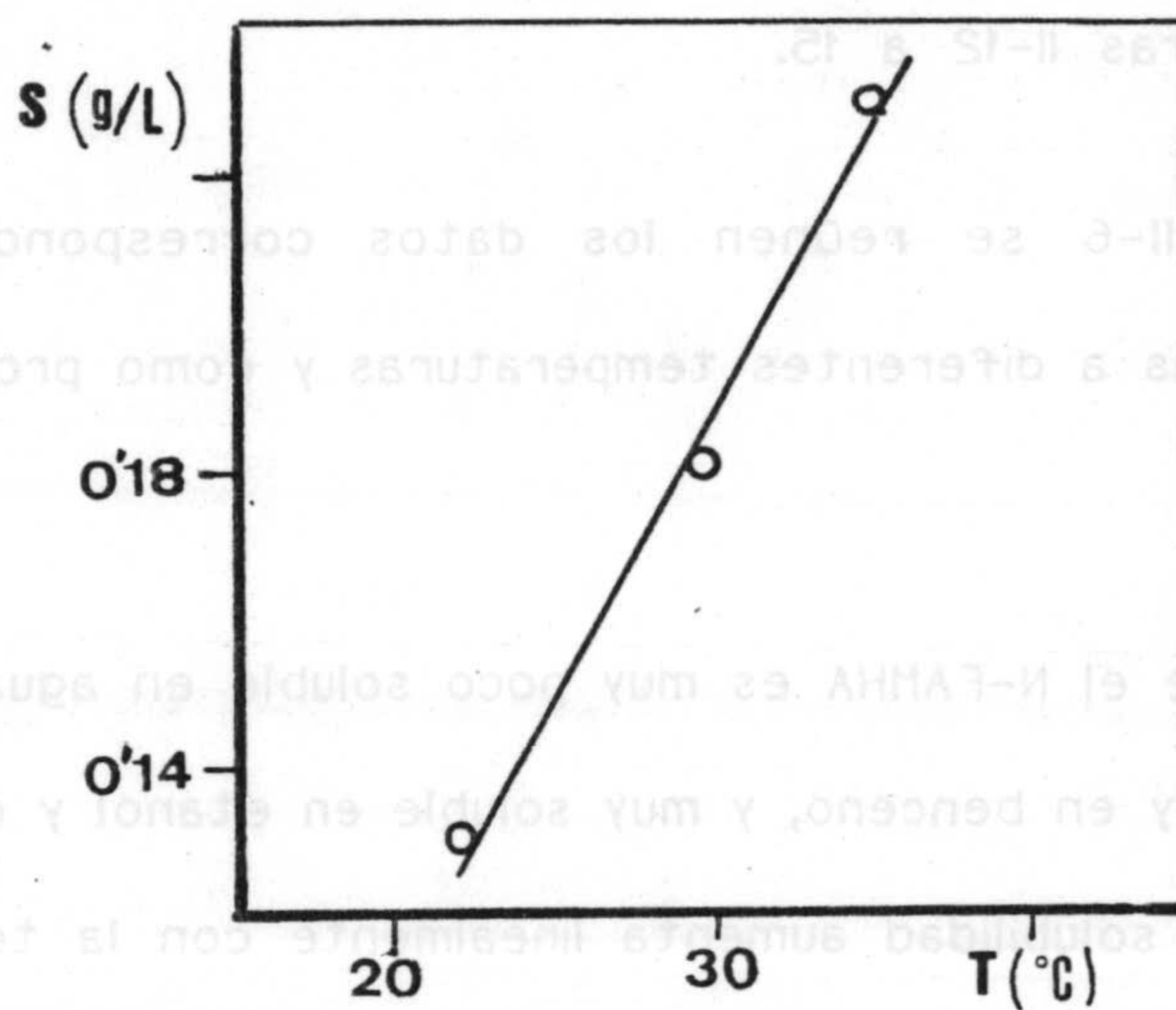


Figura II-12.- Solubilidad del N-FAMHA en agua, en función de la temperatura.

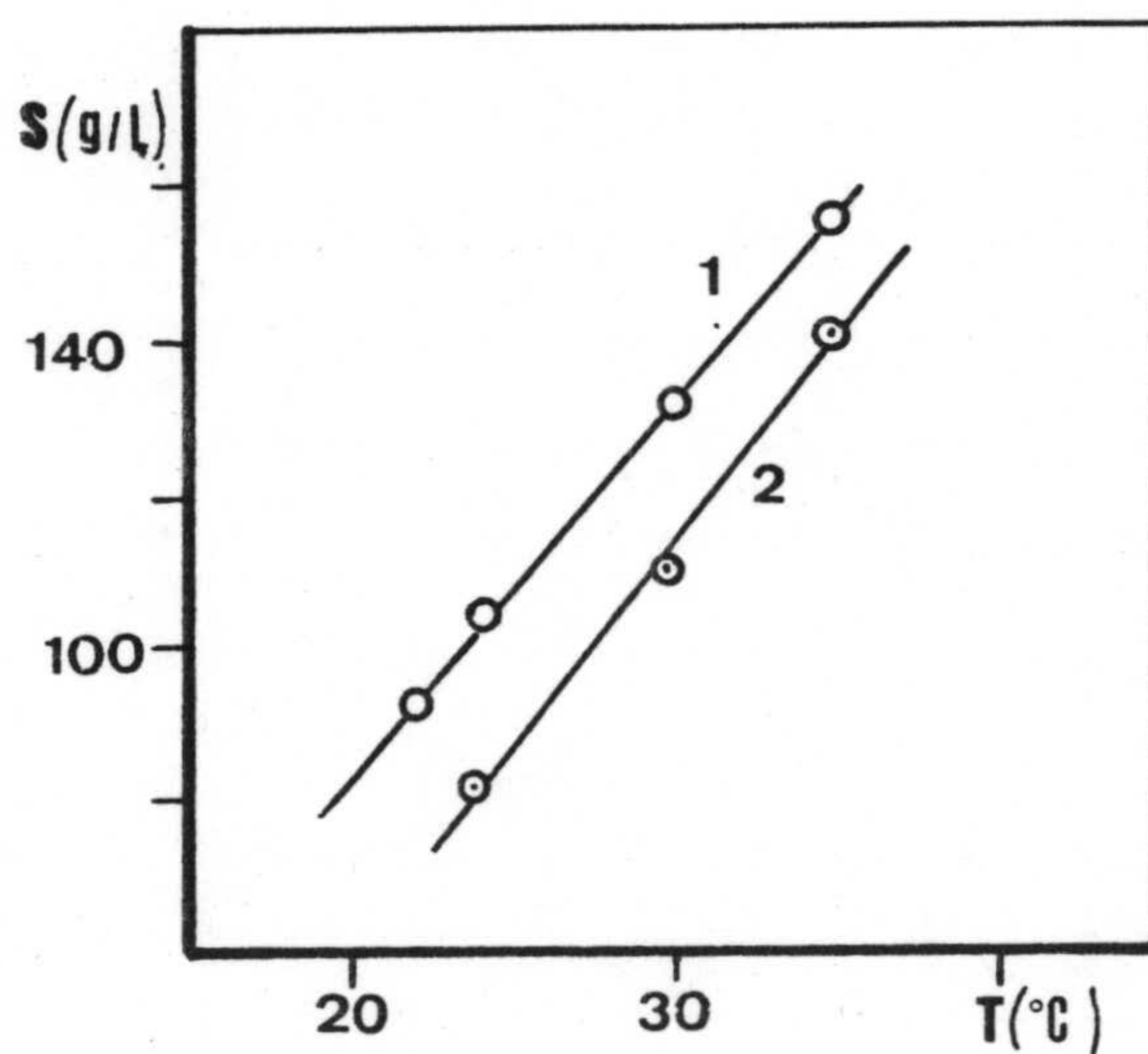


Figura II-13.- Solubilidad del N-FAMHA con la temperatura, en:

(1) cloroformo, y (2) etanol.



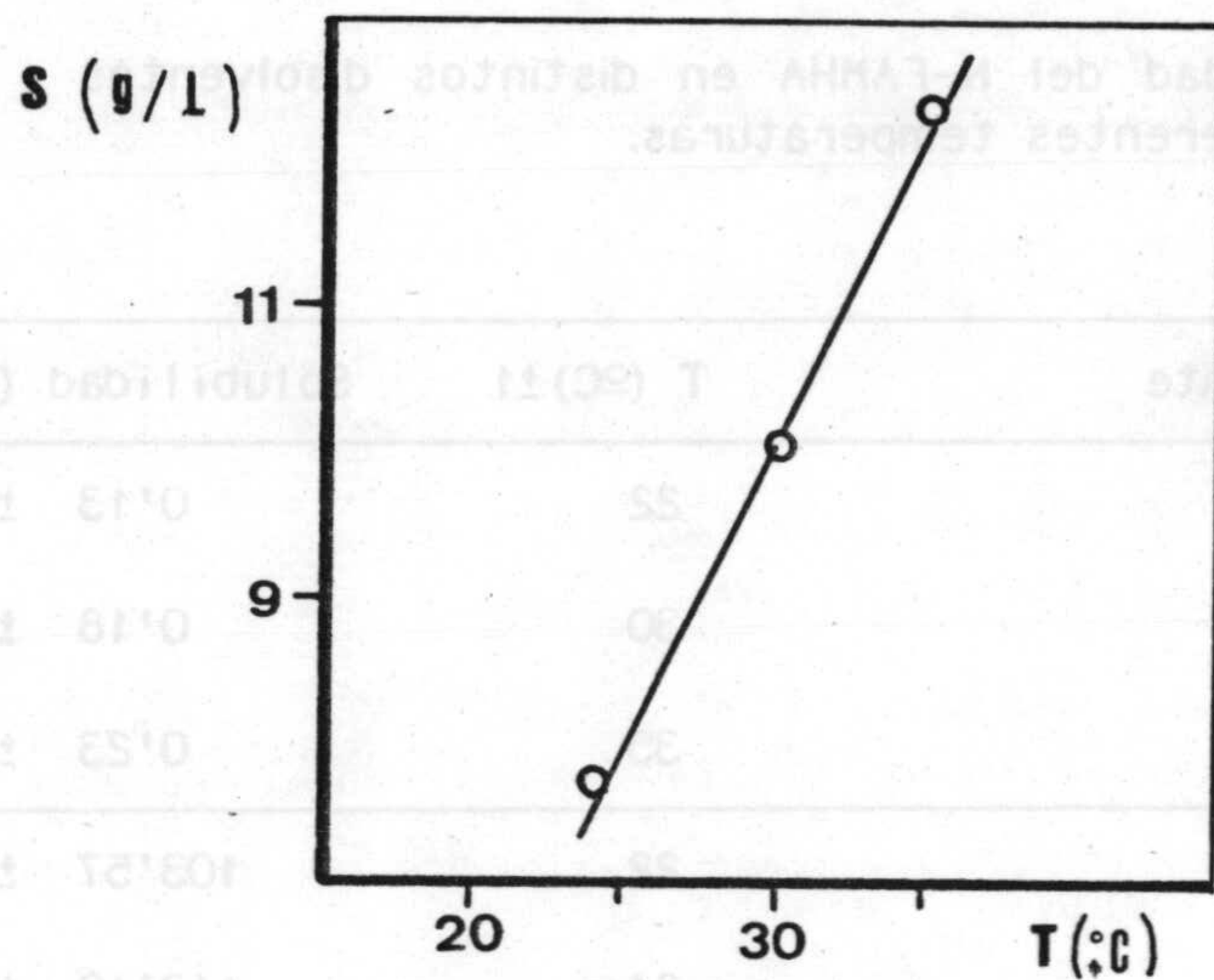


Figura II-14.- Solubilidad del N-FAMHA en benceno, en función de la temperatura.

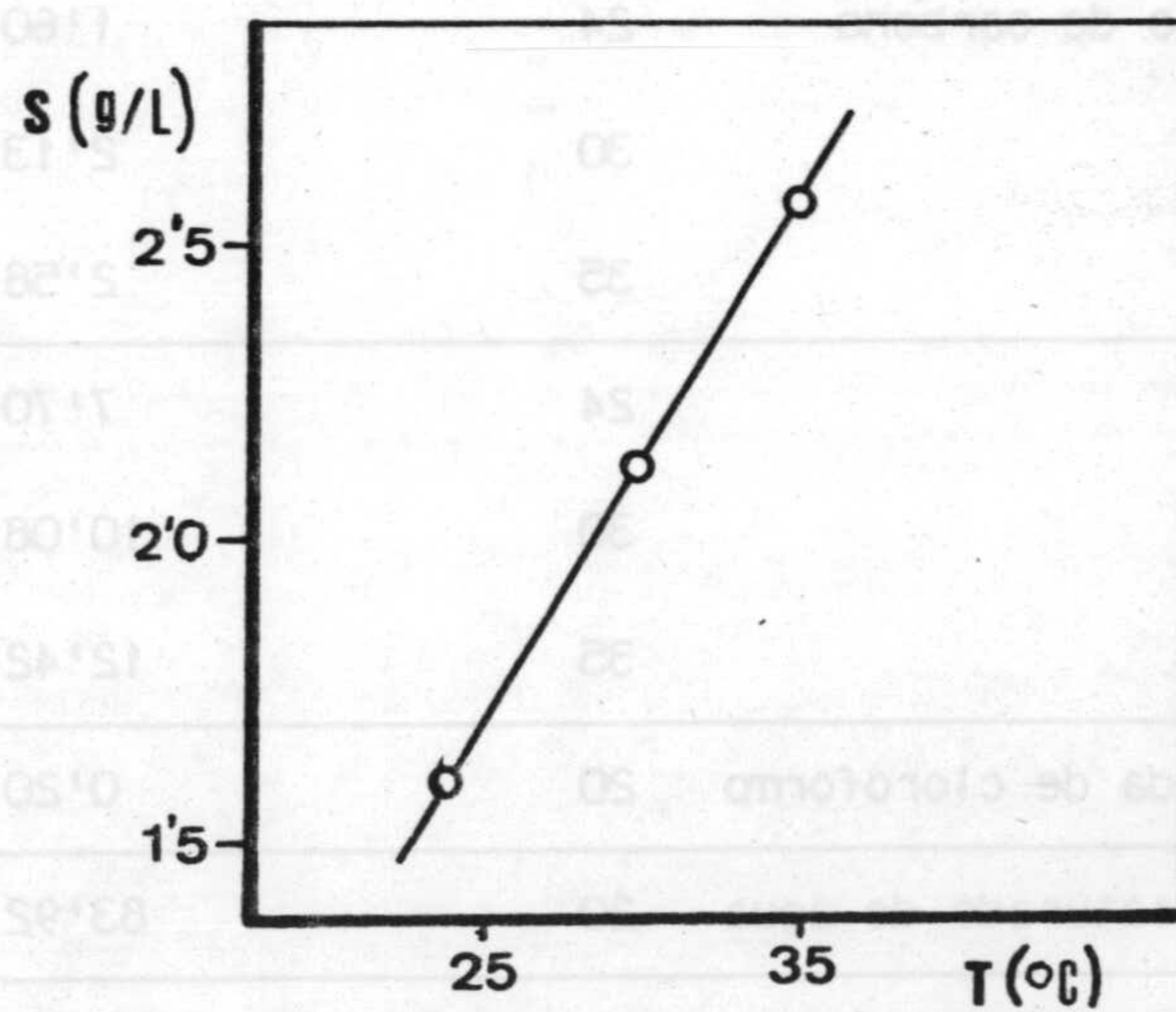


Figura II-15.- Solubilidad del N-FAMHA en tetracloruro de carbono, en función de la temperatura.



**TABLA II-6**

Solubilidad del N-FAMHA en distintos disolventes y a diferentes temperaturas.

Disolvente	T (°C) ±1	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
Agua	22	0'13 ± 0'01
"	30	0'18 ± 0'01
"	35	0'23 ± 0'01
Cloroformo	22	103'57 ± 1'50
"	24	113'10 ± 2'40
"	30	141'22 ± 2'75
"	35	165'79 ± 4'50
Etanol	24	91'33 ± 1'70
"	30	120'31 ± 2'10
"	35	151'47 ± 2'18
Tetracloruro de carbono	24	1'60 ± 0'01
"	30	2'13 ± 0'02
"	35	2'58 ± 0'02
Benceno	24	7'70 ± 0'10
"	30	10'08 ± 0'10
"	35	12'42 ± 0'10
Agua saturada de cloroformo	20	0'20 ± 0'02
Cloroformo saturado de agua	20	83'92 ± 2'30



### 3.4.-ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE N-FAMHA

Los ácidos hidroxámicos sufren procesos de hidrólisis catalizada por ácidos y bases (183 a 189). Por ello, a fin de establecer la estabilidad de las disoluciones de N-FAMHA, registramos sus espectros de absorción en función del tiempo, operando sobre una disolución  $1'3 \cdot 10^{-4}$  M en cloroformo y sobre otra  $1'6 \cdot 10^{-4}$  M en agua y en medio ácido, básico y neutro. Las medidas se realizan durante un mes. Transcurrido este tiempo, se observa que la disolución acuosa presenta turbidez.

Los espectros registrados se representan en las figuras II-16 y 17. De ellas se obtienen los valores que reunimos en las tablas A-II-15 y 16.

Puede observarse que las disoluciones de reactivo en agua muestran mayor estabilidad en medio ácido y neutro que en medio básico. En los primeros medios, las absorbancias permanecen constantes casi durante un mes, mientras que, en medio básico varía a partir de los diez días.

Las disoluciones de N-FAMHA en cloroformo son estables durante un mes, al menos.



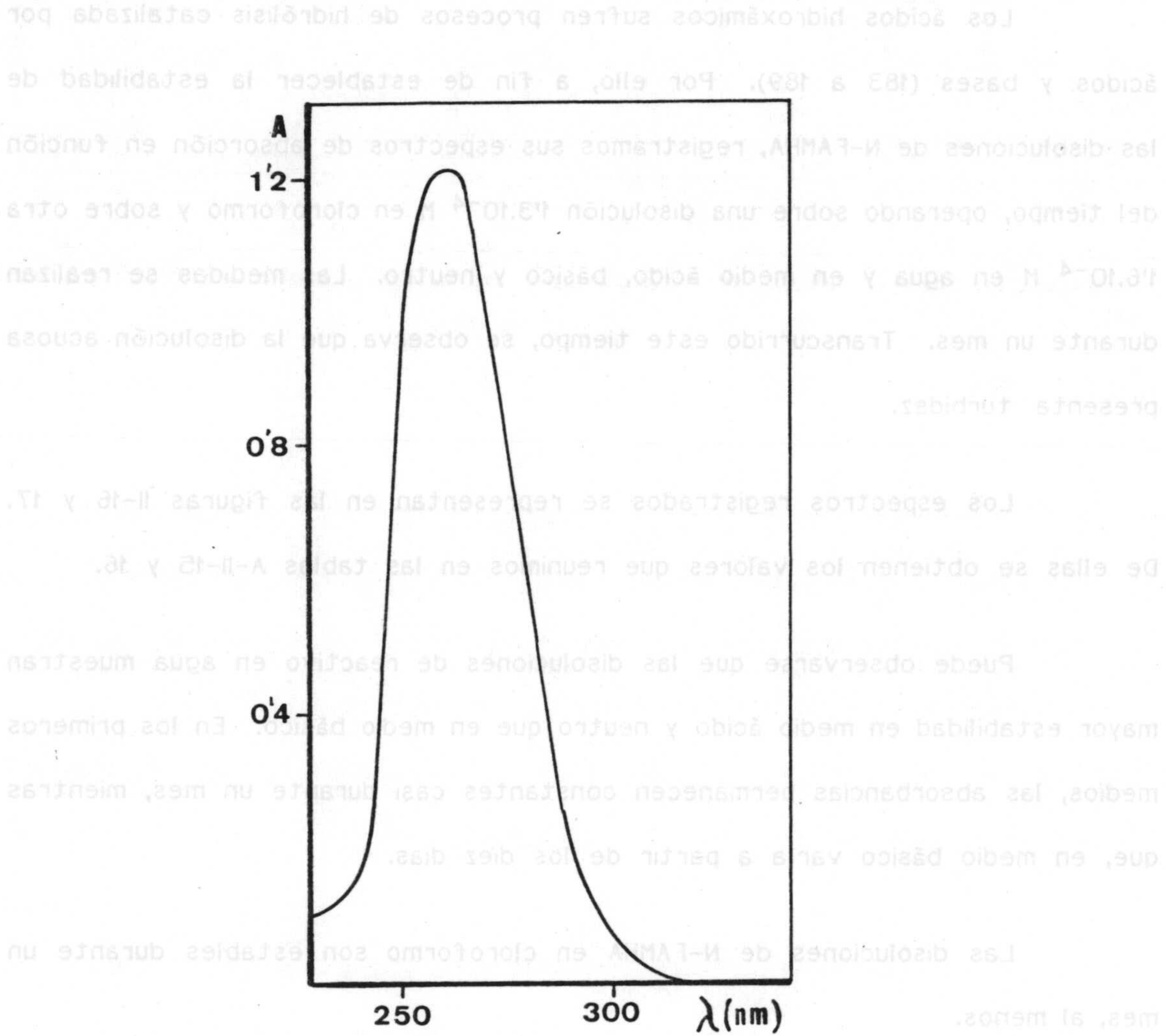


Figura II-16.- Espectro de absorción del N-FAMHA en cloroformo.

$$[N-FAMHA] = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$



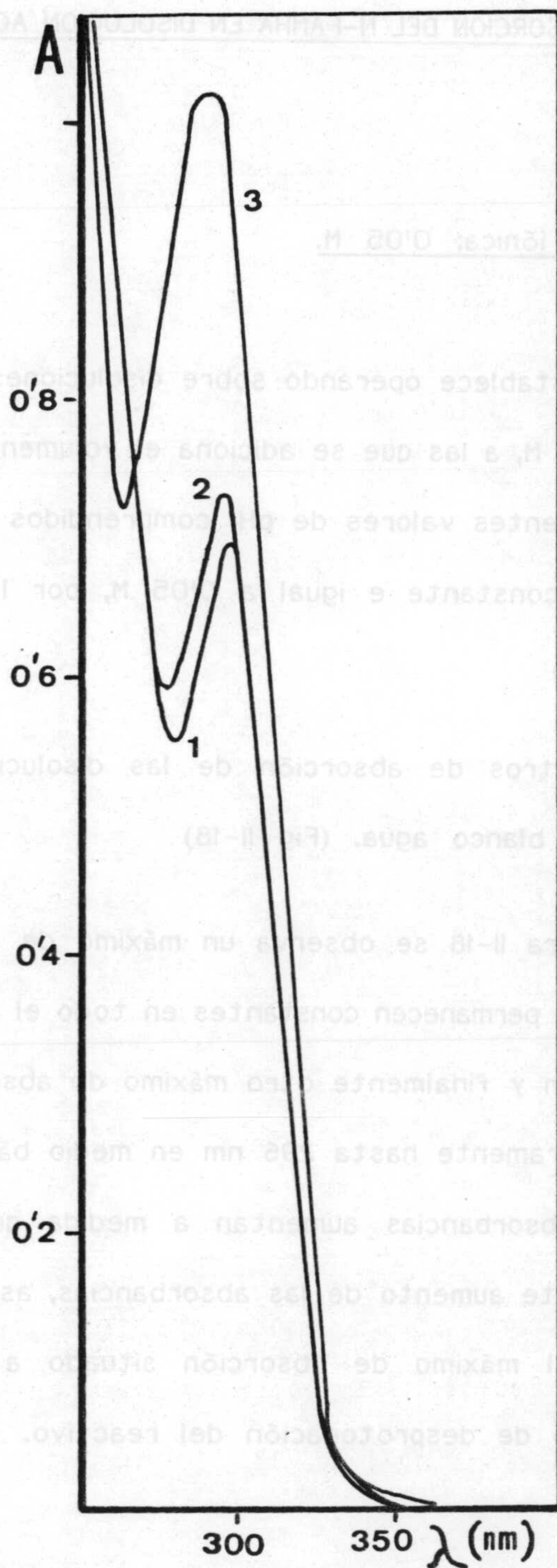


Figura II-17.- Espectro de absorción del N-FAMHA en agua.

$[N-FAMHA] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M. } \mu = 0.1 \text{ M.}$

(1):pH=2.7 ; (2):pH=7.0 ; (3):pH=11.7



### 3.5.-ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL N-FAMHA EN DISOLUCIÓN ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH.

#### a) Fuerza iónica: 0'05 M.

Se establece operando sobre disoluciones acuosas de N-FAMHA de concentración  $8 \cdot 10^{-5}$  M, a las que se adiciona el volumen adecuado de HCl o NaOH para conseguir diferentes valores de pH, comprendidos entre 1 y 13. La fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0'05 M, por la adición de la cantidad precisa de  $\text{KNO}_3$  1 M.

Los espectros de absorción de las disoluciones así preparadas se registran frente a blanco agua. (Fig II-18)

En la figura II-18 se observa un máximo de absorción a 215 nm y un hombro a 245 nm, que permanecen constantes en todo el intervalo de pH; un punto isobéptico a 266 nm y finalmente otro máximo de absorción relativo a 300 nm que se desplaza ligeramente hasta 296 nm en medio básico. Por otra parte se aprecia como las absorbancias aumentan a medida que lo hace el pH de la disolución acuosa. Este aumento de las absorbancias, así como el desplazamiento que experimenta el máximo de absorción situado a 300 nm, parece lógico atribuirlo al proceso de desprotonación del reactivo.



b) Fuerza iónica: 0'1 M.

Se opera de manera análoga a la antes descrita sobre disoluciones  $1'60 \cdot 10^{-4}$  M de N-FAMHA en agua, preparadas a fuerza iónica 0'1 M por adición de  $\text{KNO}_3$ .

Los espectros registrados se representan en la figura II-19, en la que puede observarse que se mantienen las características de los espectros registrados al operar a fuerza iónica 0'05 M. Asimismo, en dicha figura se aprecia mucho mejor la variación que experimenta el máximo situado en torno a los 300 nm con el pH.

c) Fuerza iónica: 0'001 M.

Se opera de forma análoga, sobre disoluciones de N-FAMHA en agua, preparadas a fuerza iónica 0'001 M por adición de  $\text{KNO}_3$ .

Los espectros encontrados se representan en la figura II-20. En ellos puede observarse, en relación con los registrados a fuerzas iónicas 0'1 M y 0'005 M, que si bien sigue indicándose el máximo de absorción a 215 nm y el punto isobéptico a 266 nm, el hombro situado a 245 nm presenta absorbancias menores, transformándose en un máximo relativo. Asimismo, el máximo situado a 300 nm queda dibujado ahora como un hombro.



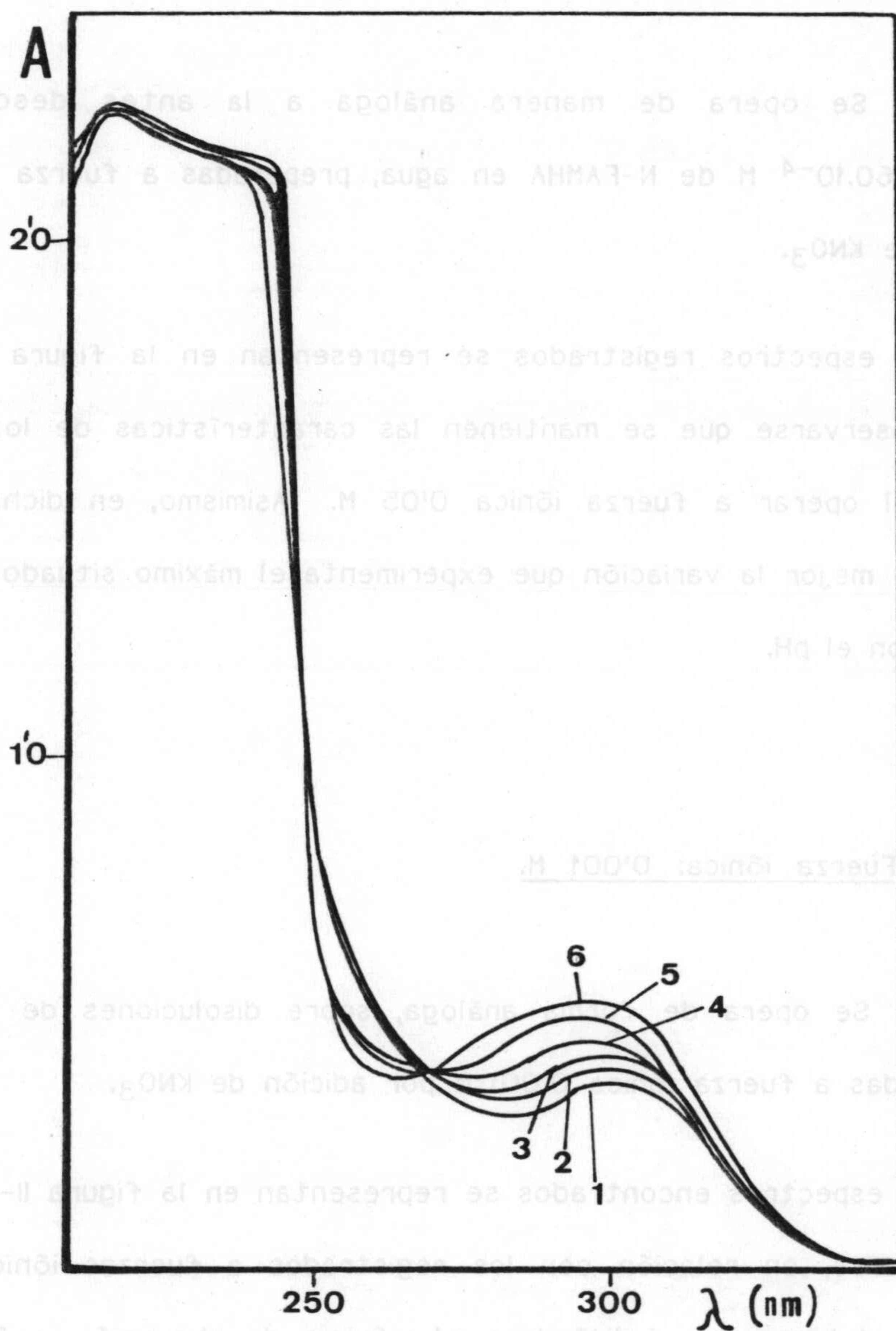


Figura II-18.- Espectros de absorción de la disolución acuosa de N-FAMHA en función del pH.  $[N-FAMHA] = 8'0 \cdot 10^{-5} M$ .  $\mu = 0'05 M$ .

- (1) : pH = 3'1 a 6'6 ; (2) : pH = 7'7 ; (3) : pH = 8'1 ;  
 (4) : pH = 8'4 ; (5) : pH = 9'2 ; (6) : pH = 9'9 a 11'9.



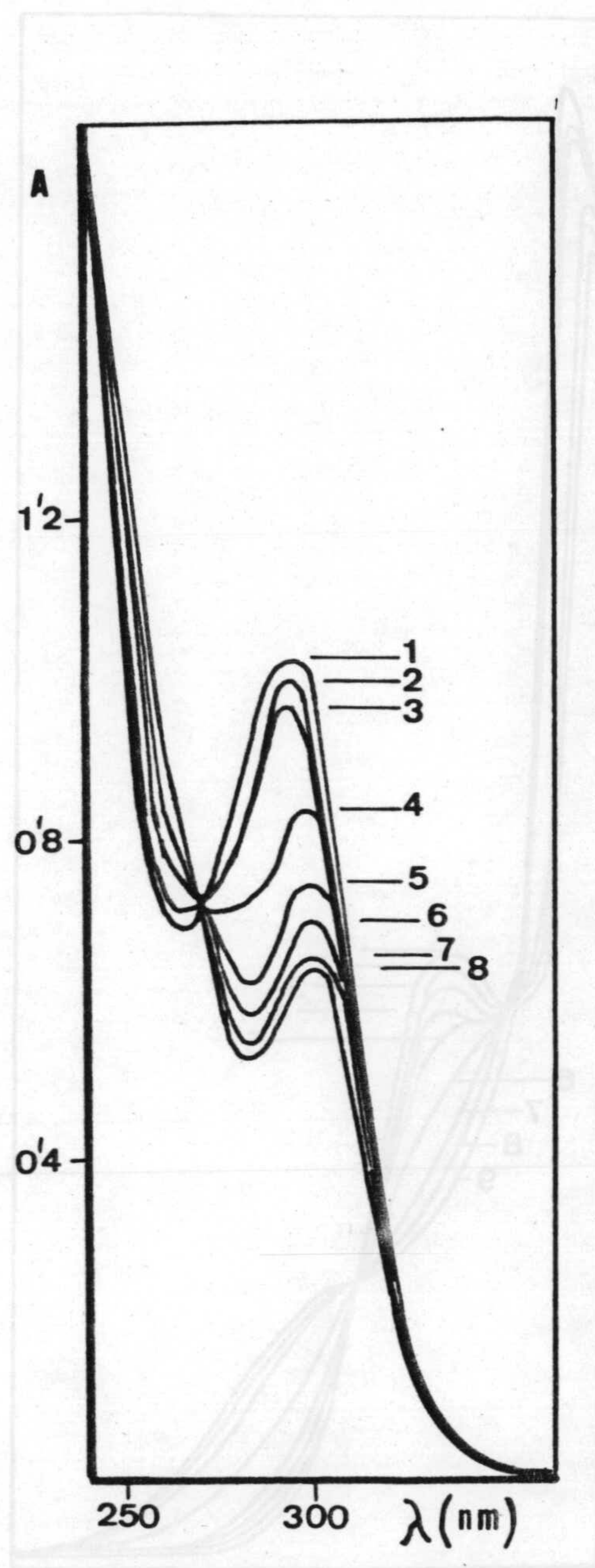


Figura II-19.- Espectros de absorción de la disolución acuosa de N-FAMHA en función del pH.  $[N-FAMHA] = 1'60 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0'1$  M.

- (1) : pH = 10'8 ; (2) : pH = 12'1 ; (3) : pH = 9'1 ;  
 (4) : pH = 8'4 ; (5) : pH = 7'6 ; (6) : pH = 6'7 ;  
 (7) : pH = 2'5 ; (8) : pH = 1'7 .



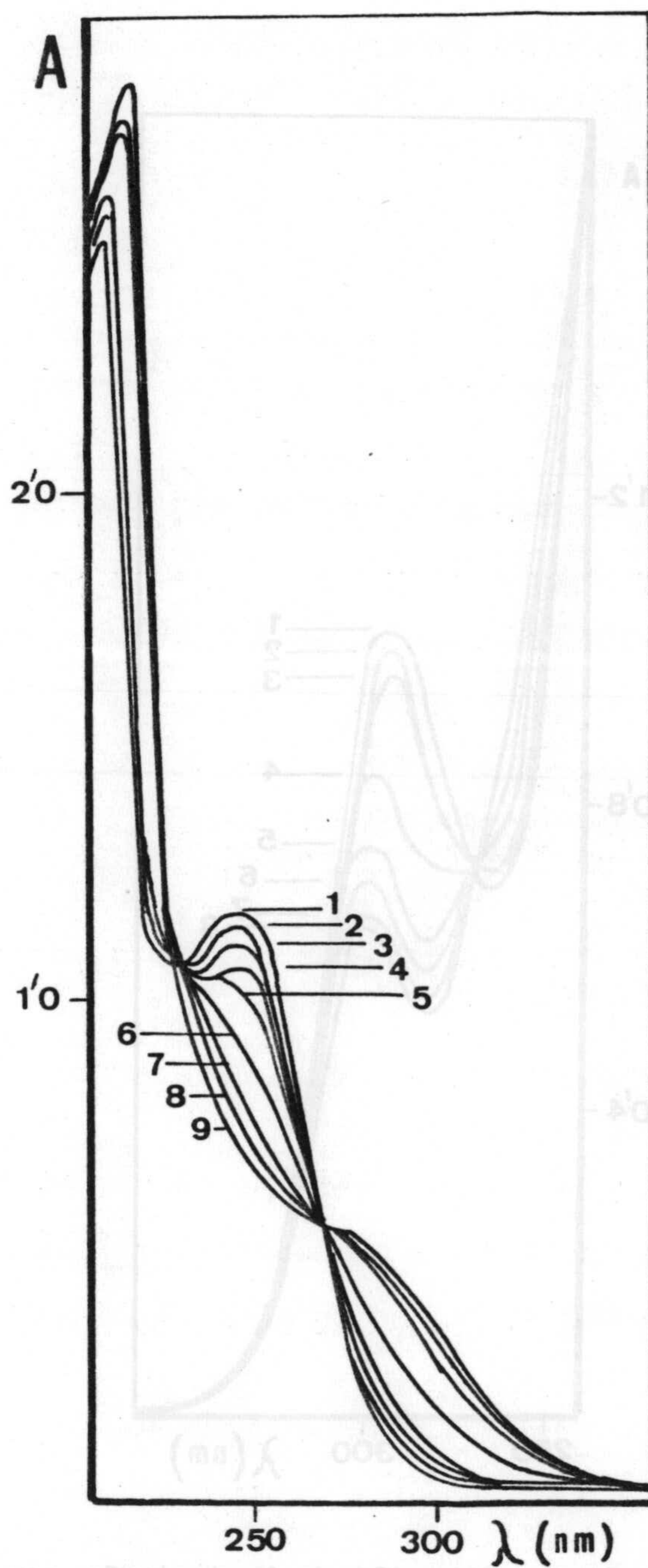


Figura II-20.- Espectros de absorción de la disolución acuosa de N-FAMHA en función del pH.  $[N-FAMHA] = 1'28 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0'001$  M.

- (1) : pH = 4'5 y 5'9 ; (2) : pH = 7'1 ; (3) : pH = 7'8  
 (4) : pH = 8'2 ; (5) : pH = 8'6 ; (6) : pH = 9'5  
 (7) : pH = 10'5 ; (8) : pH = 11'5; (9) : pH = 13'0



En la tabla II-7 se reúnen las características de los espectros de N-FAMHA a diferente fuerza iónica.

**TABLA II-7**

Características de los espectros de absorción del N-FAMHA en disolución acuosa, en función del pH.

Fuerza iónica	$\lambda$ ( nm )		
	Máximo	Hombro	Punto isobéptico
0'1 M	300 ; 215	245	266
0'05 M	300 ; 215	245	266
0'001 M	245 ; 215	245; 300	266

Otros ácidos hidroxámicos N-derivados (Tabla I-X) presentan máximos de absorción en zonas del espectro análogas a las encontradas para el N-FAMHA. En general, un máximo se sitúa entre 260 y 270 nm y otro sobre 215-220 nm.



3.6.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL N-FAMHA EN MEZCLAS DIOXANO-AGUA  
EN FUNCION DEL pH.

a) Fuerza iónica: 0'1 M.

Se establecen operando sobre disoluciones  $1'44 \cdot 10^{-4}$  M en mezclas dioxano-agua. El pH se modifica por adición de HCl ó NaOH entre los valores 1 a 13. La fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0'1 M, por adición de la cantidad precisa de  $\text{KNO}_3$  1 M.

Se realizan experiencias en disoluciones al 10% , 25% y 50% de dioxano. Los espectros de absorción se registran frente a un blanco de dioxano en agua al mismo tanto por ciento.( Figuras II-21 a 23).

Puede observarse que el máximo de absorción situado a 300 nm experimenta un desplazamiento hacia regiones de menor longitud de onda conforme aumenta el pH del medio y que al mismo tiempo, sus absorbancias se incrementan.

b) Fuerza iónica: 0'001 M.

Se opera, como en el caso anterior, sobre disoluciones  $1'20 \cdot 10^{-4}$  M. en N-FAMHA preparadas a fuerza iónica 0'001 M por adición de la cantidad precisa de  $\text{KNO}_3$ . Se realizan experiencias sobre disoluciones dioxano-agua al 10% , 25% y 50%. Los espectros registrados frente a blancos exentos de reactivo, se representan en las figuras II-24 a 26.

Puede observarse, comparando a los espectros registrados al operar con fuerza iónica 0'1 M, variaciones análogas a las encontradas en medio



acuoso, es decir, desaparece el máximo situado a 300 nm y aparece uno nuevo a 245 nm.

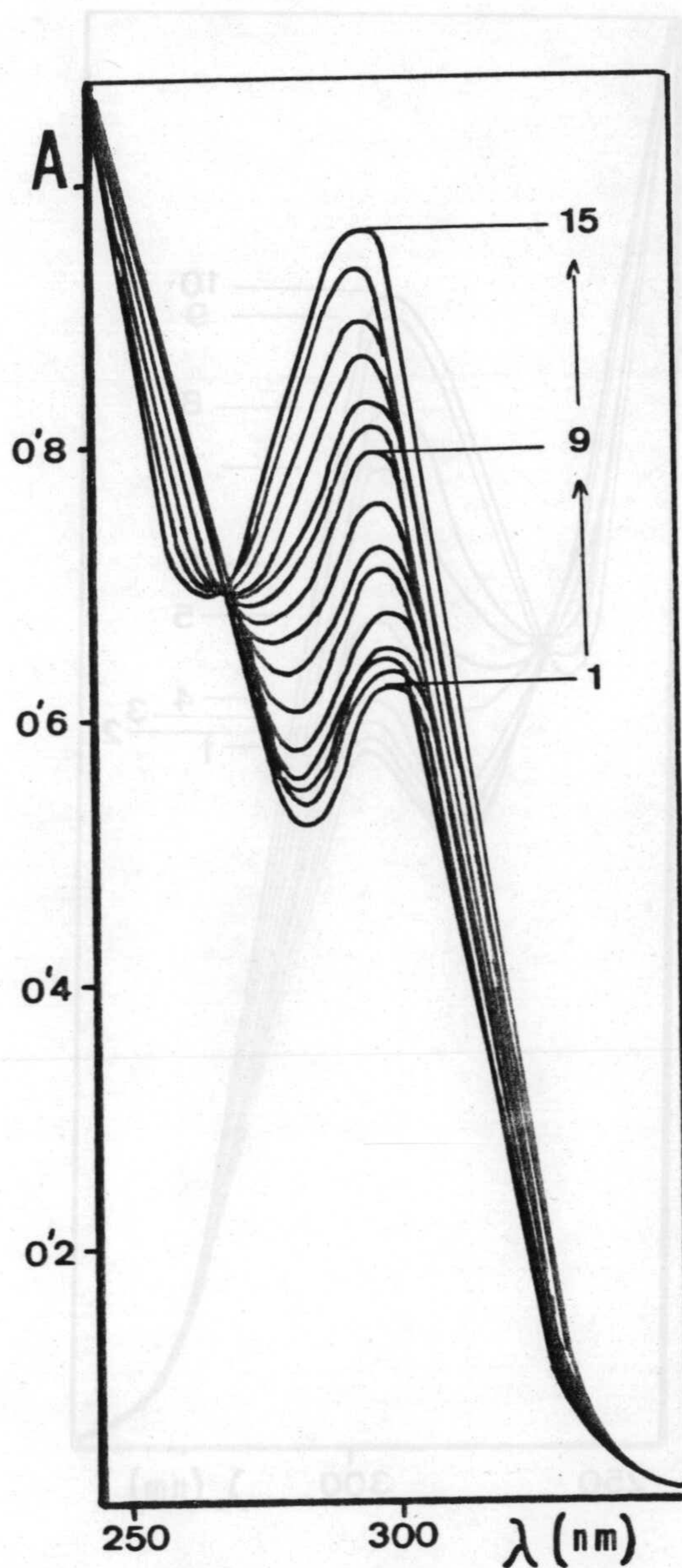


Figura II-21.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA. Dioxano al 10% en agua.  $\mu=0'1$  M.

- (1): pH=2'6 a 6'4 ; (2): pH=6'6 ; (3): pH=7'0 ; (4): pH=7'2 ;  
 (5): pH=7'6 ; (6): pH=7'9 ; (7): pH=8'0 ; (8): pH=8'3 ;  
 (9): pH=8'6 ; (10): pH=8'7 ; (11): pH=8'8 ; (12): pH=9'0 ;  
 (13): pH=9'2 ; (14): pH=9'8 ; (15): pH=12'3.



acoso, es decir, desaparece el máximo situado a 300 nm y aparece uno nuevo a

245 nm.

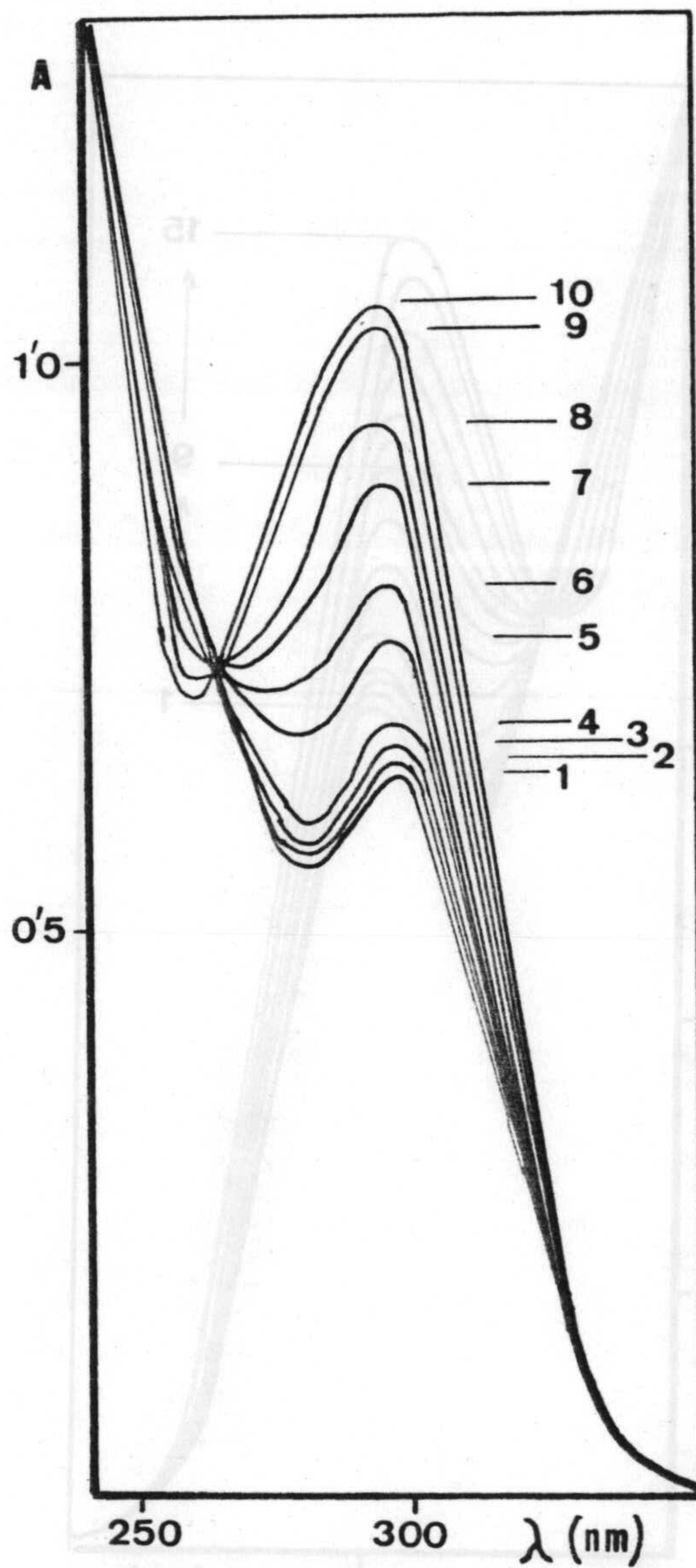


Figura II-22.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA.  
Dioxano al 25% en agua.  $\mu=0.1$  M.

- (1): pH=4.6 ; (2): pH=7.3 ; (3): pH=7.8 ; (4): pH=8.1 ;  
(5): pH=8.8 ; (6): pH=9.1 ; (7): pH=9.8 ; (8): pH=10.1 ;  
(9): pH=10.8 ; (10): pH=11.3.



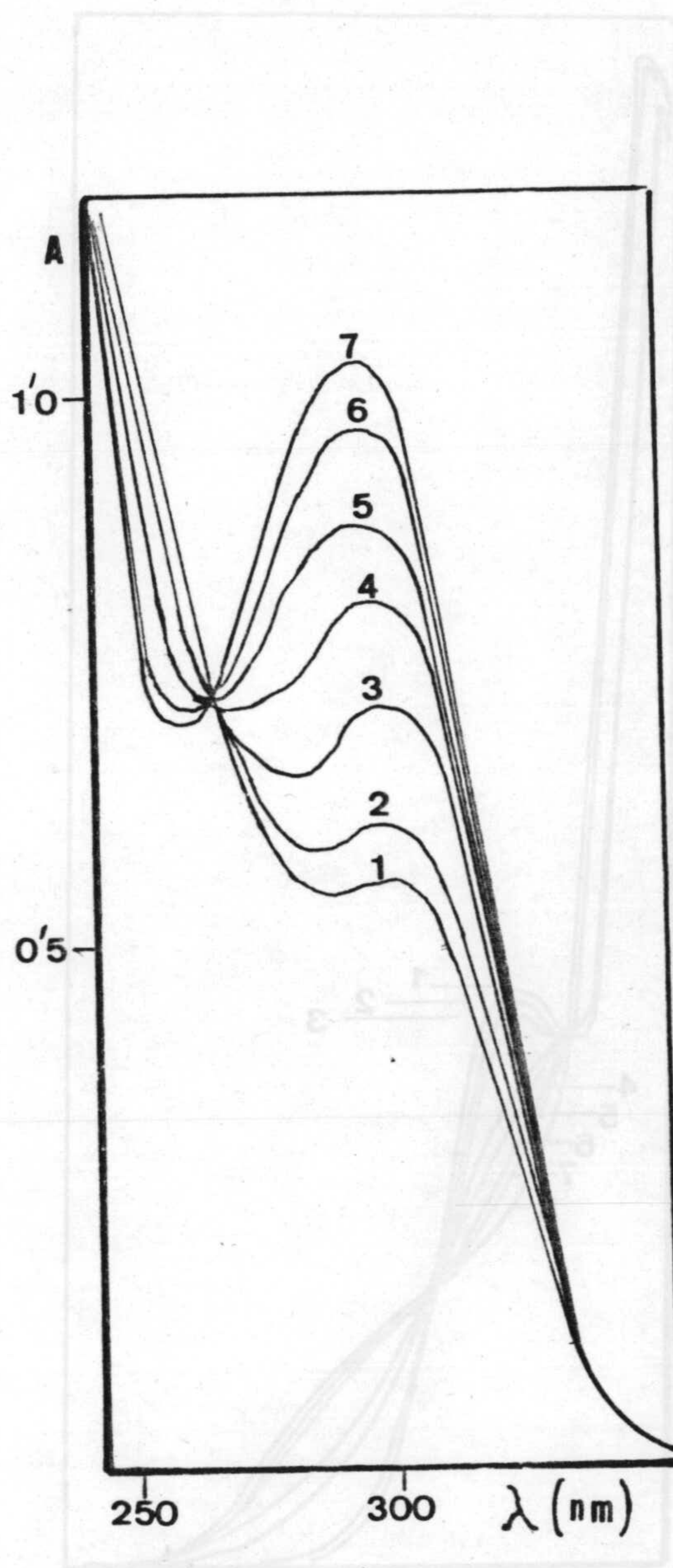


Figura II-23.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA.  
 Dioxano al 50% en agua.  $\mu=0'1$  M.

(1): pH=3'9 a 6'5 ; (2): pH=9'2 ; (3): pH=10'1 ; (4): pH=10'1;  
 (5): pH=10'9 ; (6): pH=11'4 ; (7): pH=12'6 y 13.



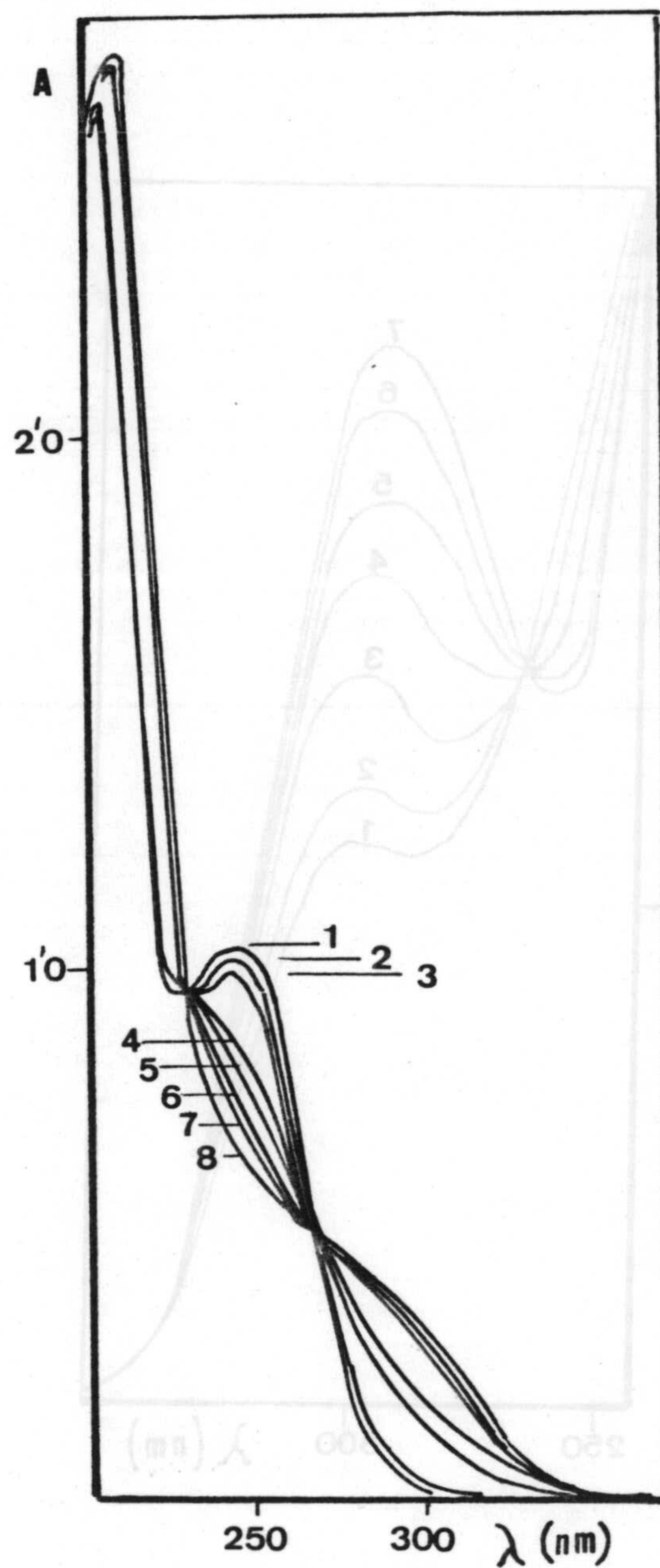


Figura II-24.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA.  
 Dioxano al 10% en agua.  $\mu=0'001$  M.

- (1): pH=3'4, 4'6, 6'0 ; (2): pH=7'0 ; (3): pH=7'8 ; (4): pH=8'8 ;  
 (5): pH=9'1 ; (6): pH=10'2; (7): pH=11'2; (8): pH=12'9.



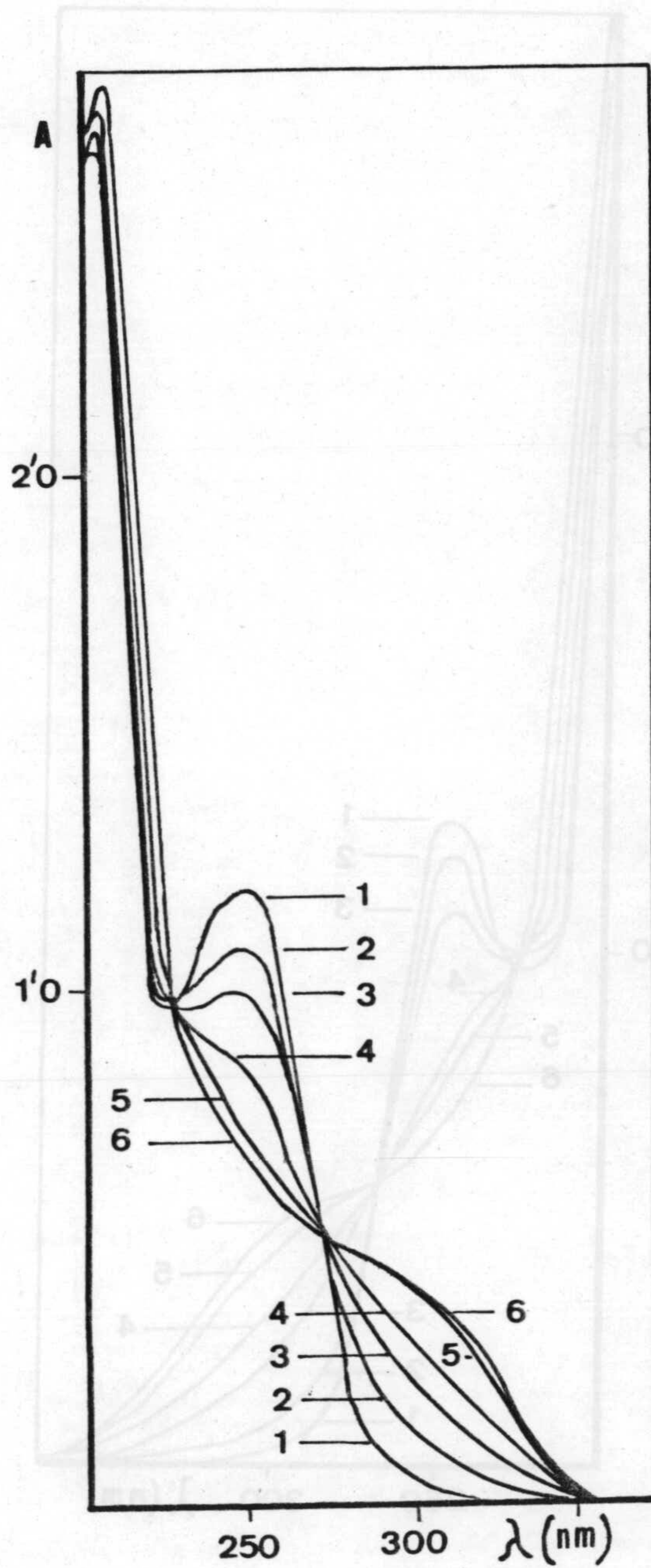


Figura II-25.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA.  
Dioxano al 25 %.  $\mu = 0'001$  M.

(1): pH=3'5 a 7'8 ; (2): pH=9'1 ; (3): pH=9'5 ; (4): pH=9'8;  
(5): pH=10'6 ; (6): pH=11'2 a 13'0.



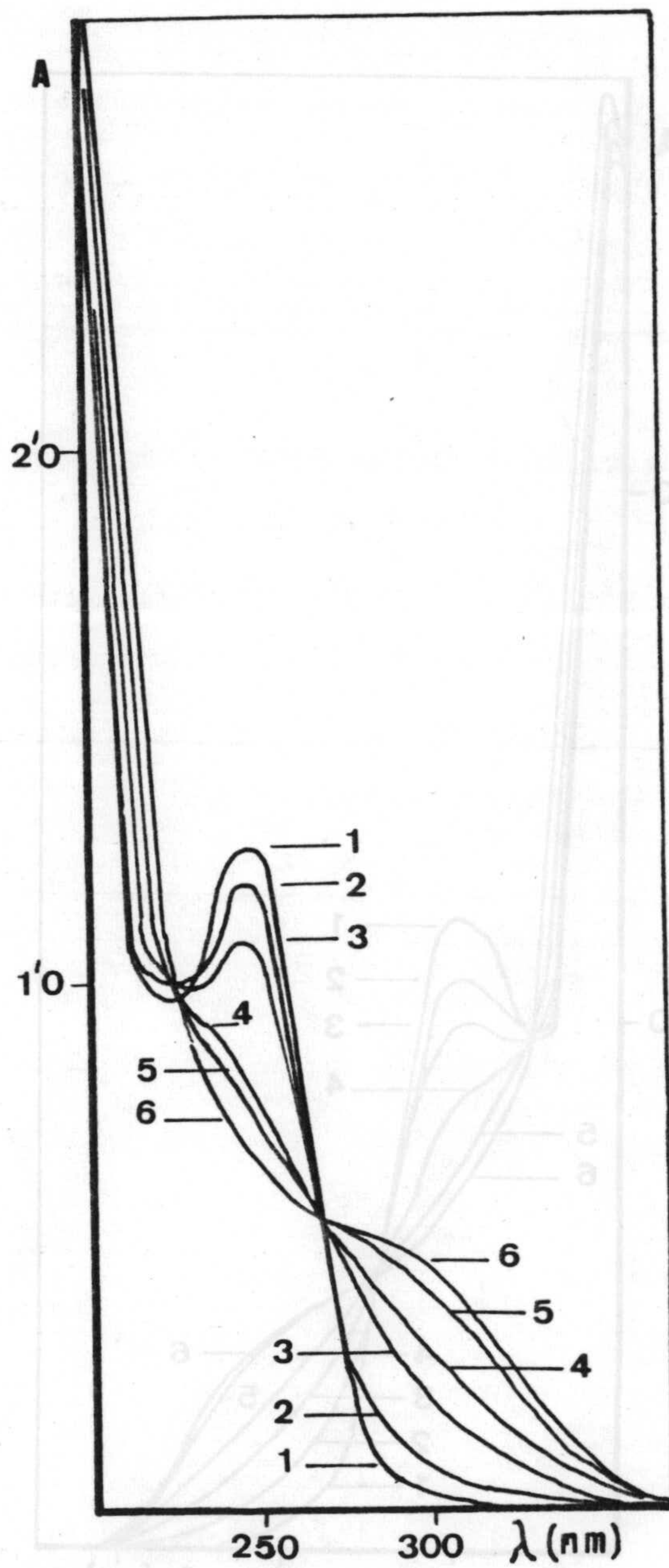


Figura II-26.- Espectros de absorción en función del pH del N-FAMHA.  
Dioxano al 50%.  $\mu=0'001$  M.

(1): pH=4'0 a 9'5 ; (2): pH=10'3 ; (3): pH=10'5 ;

(4): pH=10'7 ; (5): pH=11'3 ; (6): pH=12'0 a 13'0.



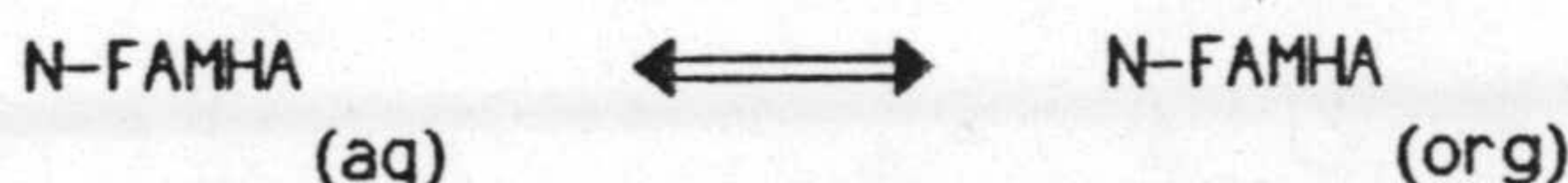
### 3.7.-ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE N-FAMHA ENTRE AGUA Y CLOROFORMO.

Dado que no encontramos en bibliografía datos relativos al equilibrio de distribución del reactivo entre agua y cloroformo, procedemos a estudiar el proceso, incidiendo en el efecto que, una serie de variables, ejercen sobre el mismo; y toda vez que dicho proceso presenta para nosotros un notable interés, ya que gran parte de las aplicaciones analíticas del N-FAMHA, descritas más adelante, se basan en la extracción de los productos de reacción en cloroformo.

En lo que sigue, se resumen algunas de las experiencias realizadas y los resultados encontrados en el estudio llevado a cabo.

#### 3.7.1.-MEDIDA DEL COEFICIENTE DE REPARTO EN LA DISTRIBUCION DE N-FAMHA ENTRE AGUA Y CLOROFORMO EN FUNCION DE LAS SOLUBILIDADES.

La distribución de N-FAMHA entre agua y cloroformo puede representarse por la ecuación:





$$P_D = \frac{[N-FAMHA]_o}{[N-FAMHA]_{aq}}$$

Donde  $P_D$  es el coeficiente de reparto o constante de distribución.

Es evidente que si ponemos en contacto dos fases inmiscibles, cada una de ellas saturada en un soluto, al agitar no ocurre transferencia de dicho soluto de una fase a otra, por lo que podemos pensar que el coeficiente de reparto es igual al cociente entre las solubilidades de ambas disoluciones saturadas.

$$P_D = \frac{\text{Solubilidad de N-FAMHA en cloroformo}}{\text{Solubilidad de N-FAMHA en agua}}$$

Por aplicación de los resultados obtenidos en la determinación de la solubilidad del N-FAMHA en agua y en cloroformo -(Tabla II-6 y fig II-12,13), obtenemos los valores de  $P_D$  que se reúnen en la tabla A-II-17 y se representan en la figura II-27.

Puede observarse que el coeficiente de reparto del N-FAMHA disminuye con la temperatura debido al mayor incremento que experimenta la solubilidad del reactivo en agua.





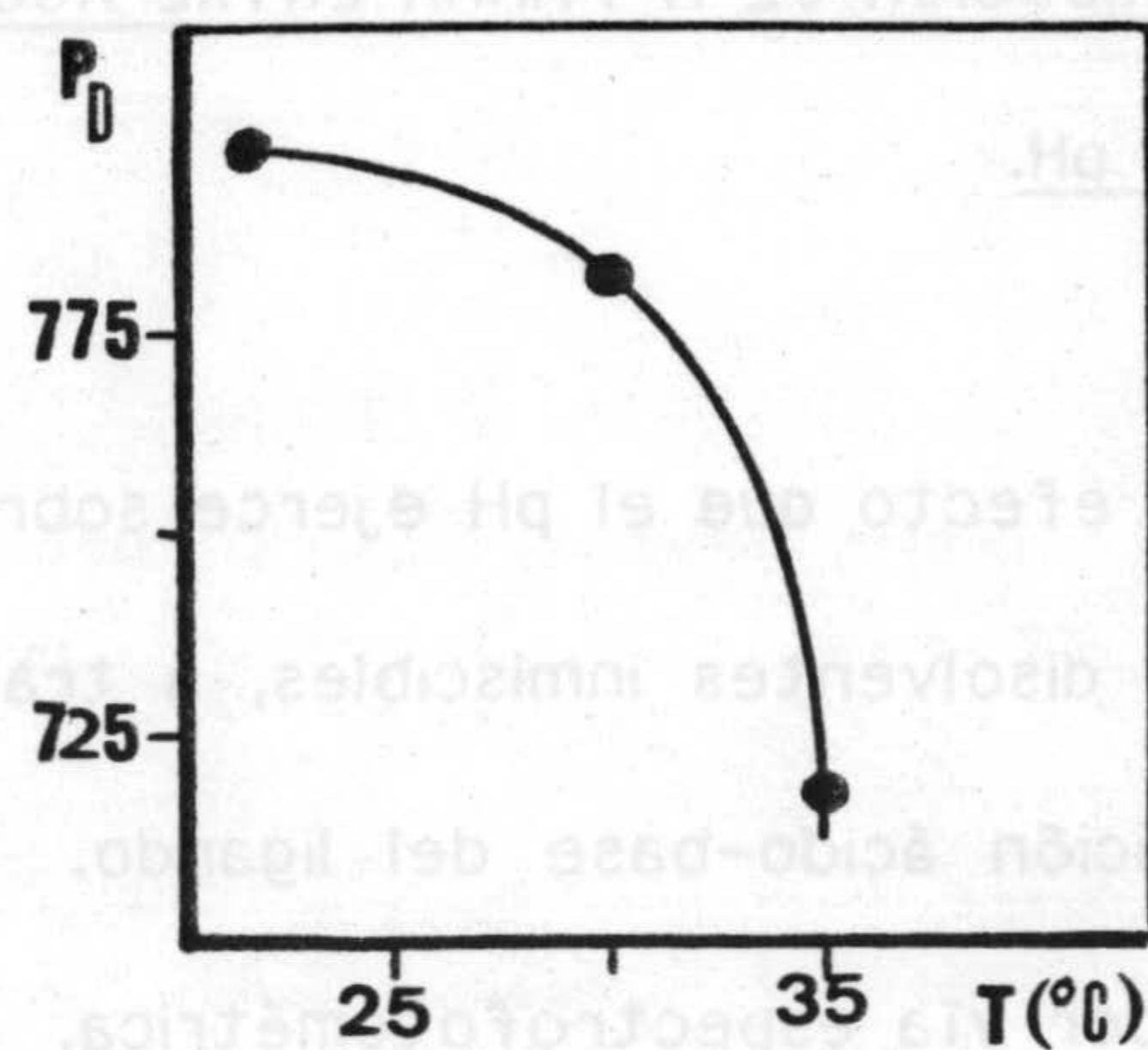


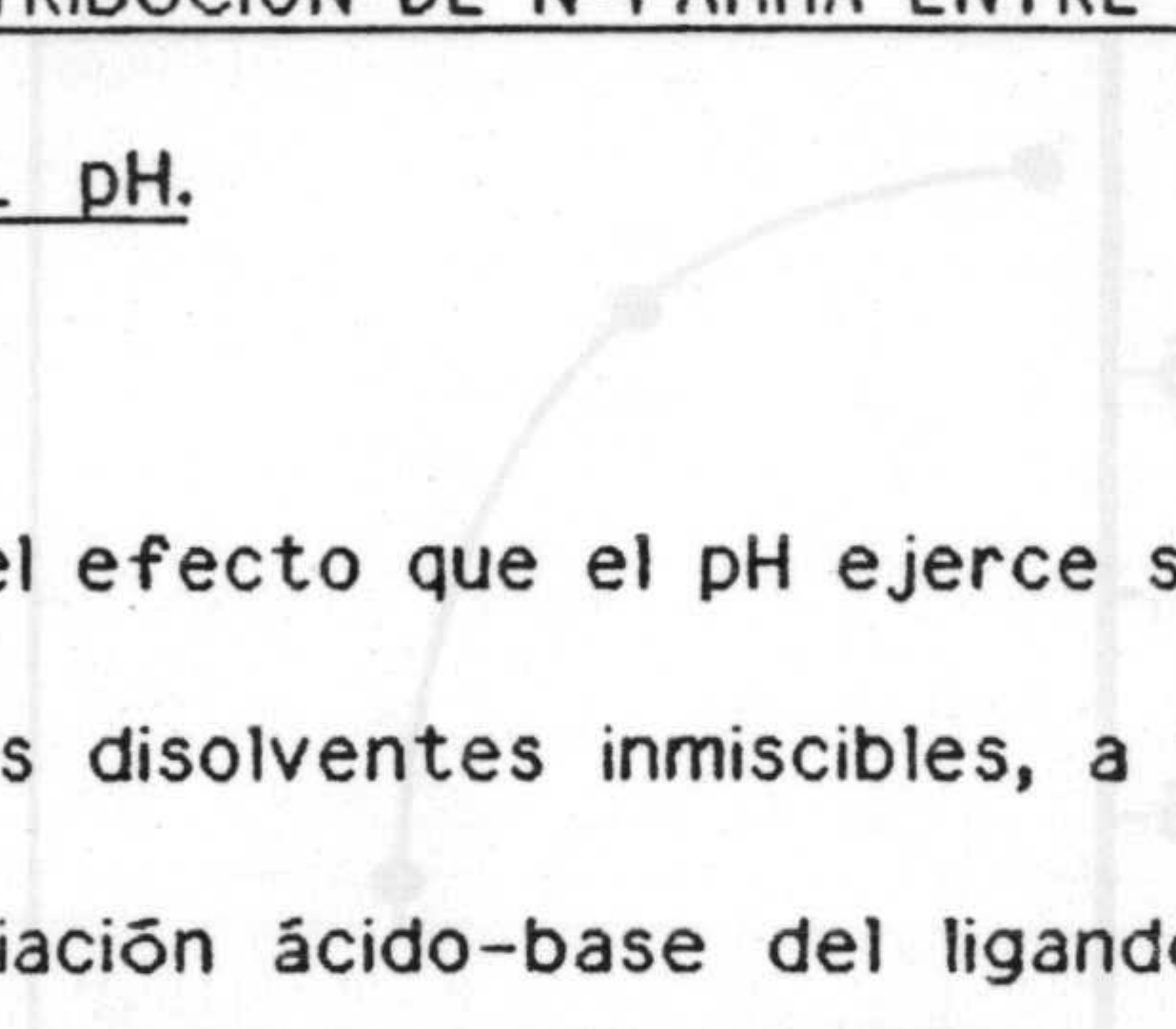
Figura II-27.- Coeficiente de reparto del N-FAMHA entre agua y cloroformo en función de la temperatura.

Los valores aportados, sin embargo, solo pueden considerarse aproximados. Con independencia que para una consideración termodinámica de la expresión, habría que expresar  $P_D$  en función de las actividades y que las especies a distribuir pueden ser distintas al pasar de una fase a otra ya que pueden darse procesos de asociación, disociación u otros equilibrios iónicos; hemos constatado, en el estudio realizado sobre la solubilidad del N-FAMHA, que ésta cambia notablemente entre agua y agua saturada de cloroformo así como entre cloroformo puro y saturado con agua. Puesto que después de agitar agua y cloroformo es de esperar que cada uno de estos disolventes se encuentre saturado del otro, procedemos al cálculo de  $P_D$  a partir de los datos encontrados para la solubilidad del reactivo en los disolventes saturados, resultando para el coeficiente de reparto a 20 °C, un valor de 420, que es próximo a la mitad del encontrado al operar con valores de solubilidad del N-FAMHA en los disolventes puros.



### 3.7.2.-ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE N-FAMHA ENTRE AGUA Y CLOROFORMO

#### EN FUNCION DEL pH.



Es conocido el efecto que el pH ejerce sobre los procesos de reparto de un sóluto entre dos disolventes inmiscibles, a través de la influencia sobre los equilibrios de disociación ácido-base del ligando. Por este motivo pasamos a estudiar este efecto por vía espectrofotométrica. A continuación se resumen las experiencias realizadas.

#### Reparto de N-FAMHA entre agua y cloroformo: Influencia del pH sobre los espectros de absorción.

Se estudia operando sobre disoluciones  $1'36 \cdot 10^{-3}$  M de N-FAMHA en cloroformo que se agitan con volúmenes iguales de disolución acuosa que contenía 2 mL de disolución reguladora de pH (0'2 M). Después de separadas las fases, se registran los espectros de la acuosa frente a blanco agua saturada de cloroformo.

Por otra parte se opera análogamente sobre disoluciones de N-FAMHA  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M en cloroformo, si bien la extracción se realiza con disoluciones sulfúricas de distinta molaridad.

En las figuras II-28 y 29 se representan los espectros registrados de la fase acuosa.



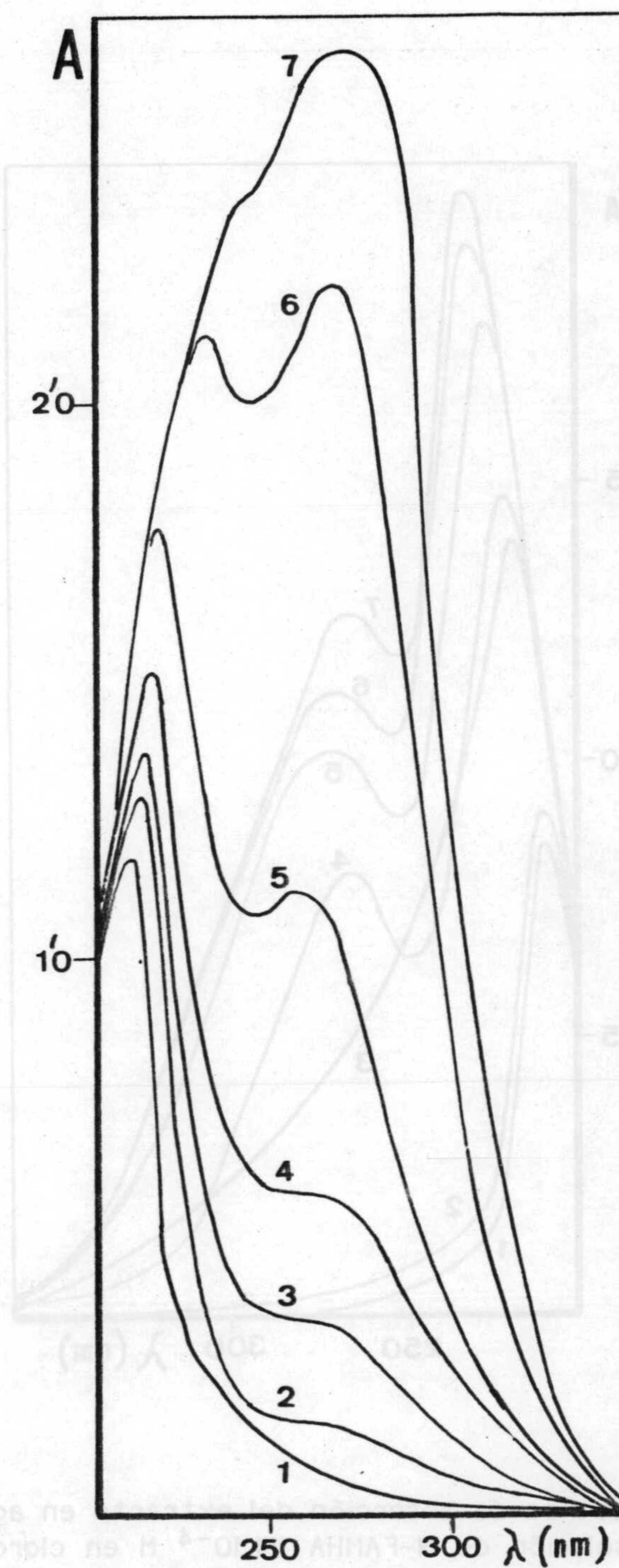


Figura II-28.- Espectros de absorción del extracto en agua de una disolución  $1'36 \cdot 10^{-3}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

(1): pH=7'61 ; (2): pH=8'41 ; (3): pH=9'00 ; (4): pH=9'21 ;  
 (5): pH=9'56 ; (6): pH=9'87 ; (7): pH=10'06.



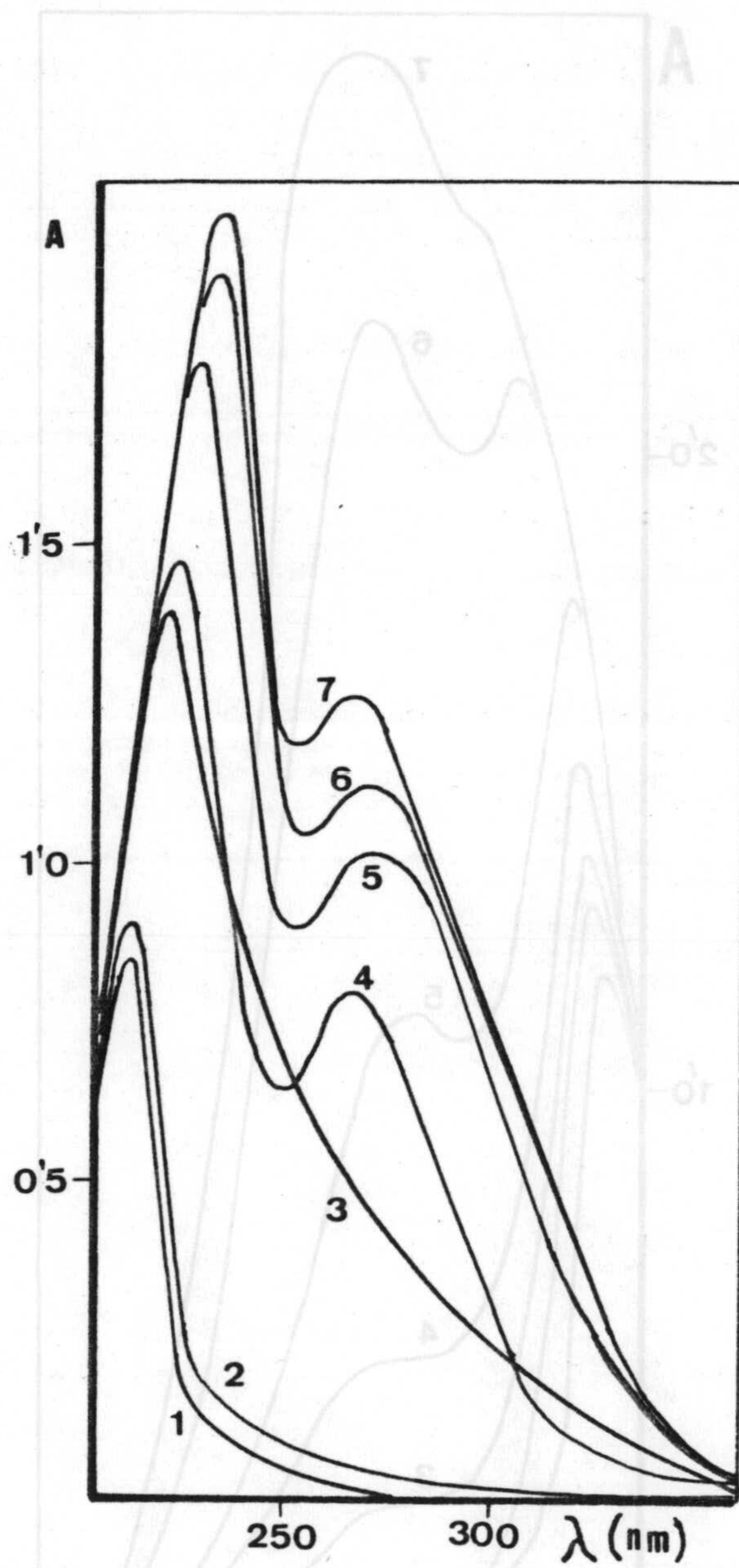


Figura II-29.- Espectros de absorción del extracto en agua de una disolución de N-FAMHA  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M en cloroformo.

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = (1): 9M ; (2): 10'8M ; (3): 12M ;  
 (4): 12'6M ; (5): 14'4M ; (6): 16'2M ;  
 (7): 18M.



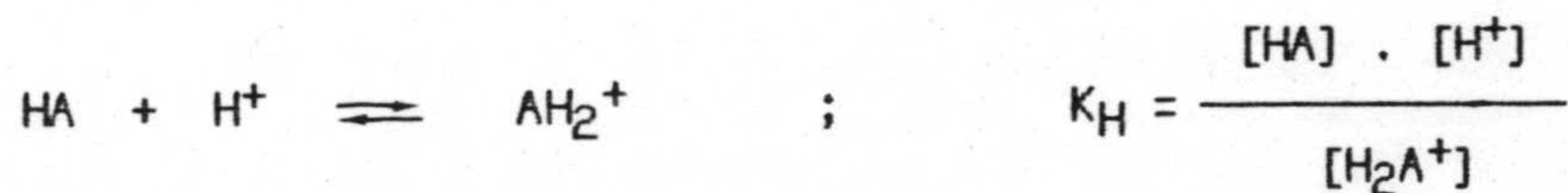
En la primera de las figuras (II-28), puede observarse la presencia de dos máximos de absorción; el primero a 215 nm (pH=7'6) que se va desplazando hacia regiones de mayor longitud de onda conforme aumenta el pH, y el segundo a 265 nm.

En la figura II-29, se observa como los espectros cambian de manera análoga a la antes indicada, conforme aumenta la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la fase acuosa.

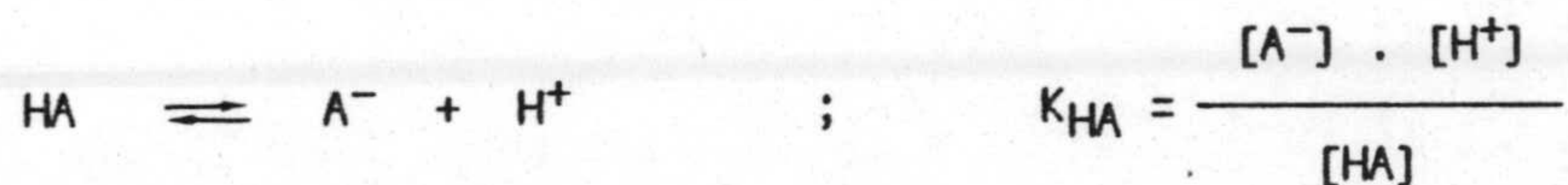
Todo ello puede interpretarse en términos de un aumento de la extracción en fase acuosa del N-FAMHA en medios muy ácidos y básicos, y una disminución de la misma entre ambas condiciones de acidez.

Lo hasta aquí expuesto permite proponer los siguientes equilibrios ácido-base para el N-FAMHA.

En medio ácido tiene lugar una reacción de protonación del reactivo:

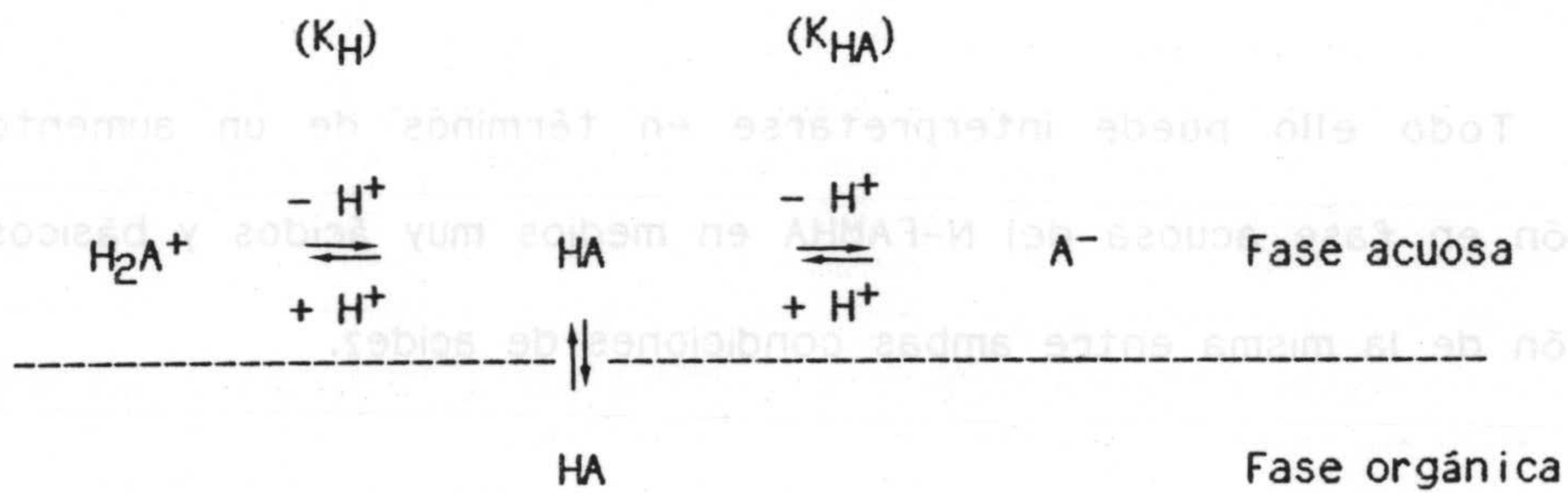


En medio débilmente ácido y básico se produce la disociación del N-FAMHA:





Dado que las especies iónicas  $A^-$  y  $H_2A^+$  son prácticamente insolubles en la fase orgánica, (como lo demuestran medidas de absorbancia efectuadas a extractos clorofórmicos de disoluciones acuosas de N-FAMHA, a  $pH > 10$  y  $[H_2SO_4] > 10 M$ ) los equilibrios ácido-base del N-FAMHA en agua, que tienen lugar simultáneamente con el proceso de extracción, en presencia de una fase orgánica, pueden representarse:





### 3.7.3.-DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE EXTRACCION Y DE LA RAZON DE DISTRIBUCION

#### EN FUNCION DEL pH.

#### Fundamento teórico:

Se define el porcentaje de extracción, E :

$$E = \frac{\text{Concentración de N-FAMHA en fase acuosa}}{\text{Concentración de N-FAMHA en fase orgánica}} \times 100$$

Sea  $A_0$  la absorbancia que presenta una disolución de concentración conocida de N-FAMHA en cloroformo saturado de agua, y  $A_m$  la que alcanza la fase orgánica, tras extracción de la misma por una fase acuosa; tenemos

$$E = \frac{A_0 - A_m}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Por otra parte se define la razón de distribución, D :

$$D = \frac{\text{Concentración total de N-FAMHA en fase orgánica}}{\text{Concentración total de N-FAMHA en fase acuosa}}$$

$$D = \frac{A_m}{A_0 - A_m} \quad (2)$$



Asimismo, se tiene:

$$D = \frac{[HA]_o}{[H_2A^+]_a + [HA]_a + [A^-]}$$

ya que la solubilidad de las especies  $H_2A^+$  y  $A^-$  en fase orgánica es despreciable.

A partir de las constantes de disociación ácidas del N-FAMHA,  $K_H$  y  $K_{HA}$ , y por transformaciones sencillas se encuentra:

$$D = \frac{P_D}{\frac{[H^+]}{K_H} + 1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}} \quad (3)$$

Donde  $P_D$  es el coeficiente de reparto, y  $K_H$  y  $K_{HA}$  las constantes de disociación del ácido.

La ecuación (3), puede simplificarse en función de la zona de pH en la que se esté operando:

Así para  $pH \gg pK_{HA}$

$$D = \frac{P_D \cdot [H^+]}{K_{HA}}$$

$$\lg D = \lg P_D - \lg K_{HA} - pH \quad (4)$$



Si  $pK_H \ll pH \ll pK_{HA}$  ; tenemos

$$D = P_D \quad ; \quad \lg D = \lg P_D \quad (5)$$

Y finalmente, si  $pH \ll pK_H$

$$D = \frac{P_D \cdot K_H}{[H^+]}$$

$$\lg D = \lg P_D + \lg K_H + pH \quad (6)$$

En la figura II-30 se aprecian las tres zonas de pH y la influencia de éste sobre la extracción. Estas zonas corresponden lógicamente con las de predominio de las especies  $H_2A^+$  ( a  $pH \ll pK_H$  ),  $HA$  ( para valores de pH comprendidos entre  $pK_H$  y  $pK_{HA}$  ) y  $A^-$  ( para valores de  $pH \gg pK_{HA}$  ).

En consecuencia resultan fácilmente determinables los valores de  $P_D$  , de  $K_H$  y de  $K_{HA}$  a partir del establecimiento experimental de una curva de este tipo (  $P_D$  vs pH )

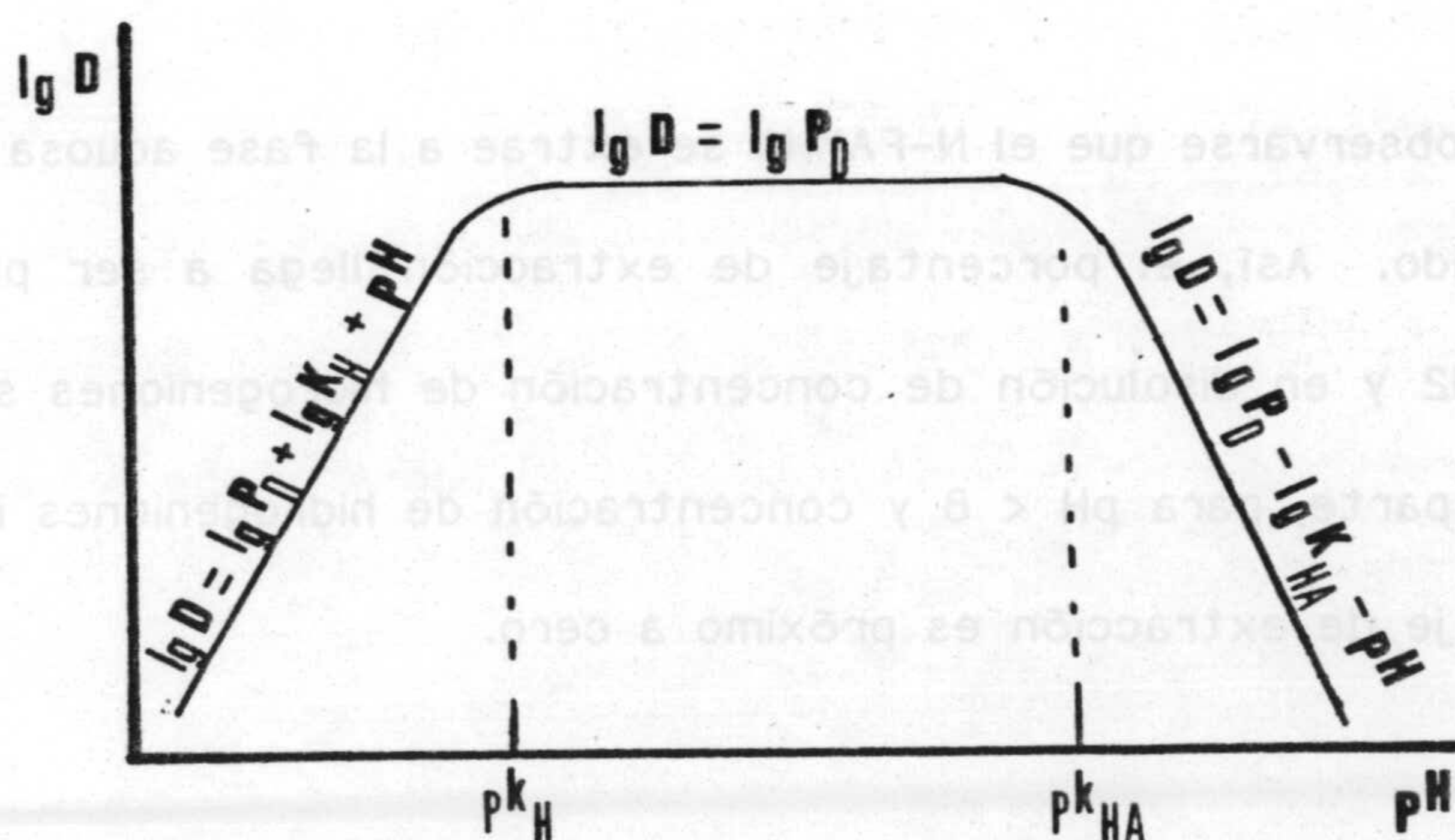


Figura II-30.- Representación de la razón de distribución en función del pH.



## EXPERIMENTAL

### Método operatorio

A fin de establecer la influencia del pH sobre el porcentaje de extracción y sobre la razón de distribución, se opera sobre disoluciones de N-FAMHA  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M en cloroformo, por agitación de 10 mL de ésta con 10 mL de disolución acuosa que contenía disoluciones reguladoras de pH. ( $\mu = 0'1$  M ). Asimismo se realizan experiencias sobre disoluciones de diferente concentración en ácido sulfúrico.

Después de agitar las fases durante 10 minutos se leen las absorbancias de la orgánica a 264 nm. En las tablas A-II-18 y 19 se reúnen los resultados obtenidos, los cuales se representan en la figura II-31.

A partir de los resultados encontrados y por aplicación de las ecuaciones (1) y (2) procedemos a calcular el porcentaje de extracción y la razón de distribución para cada pH operatorio. - Tabla A-II-20 y 21 ; figuras II-32 a 37 -

Puede observarse que el N-FAMHA se extrae a la fase acuosa en medio básico o muy ácido. Así, el porcentaje de extracción llega a ser próximo al 100% para  $\text{pH} > 12$  y en disolución de concentración de hidrogeniones superior a 30 M. Por otra parte, para  $\text{pH} < 8$  y concentración de hidrogeniones inferior a 10 M, el porcentaje de extracción es próximo a cero.



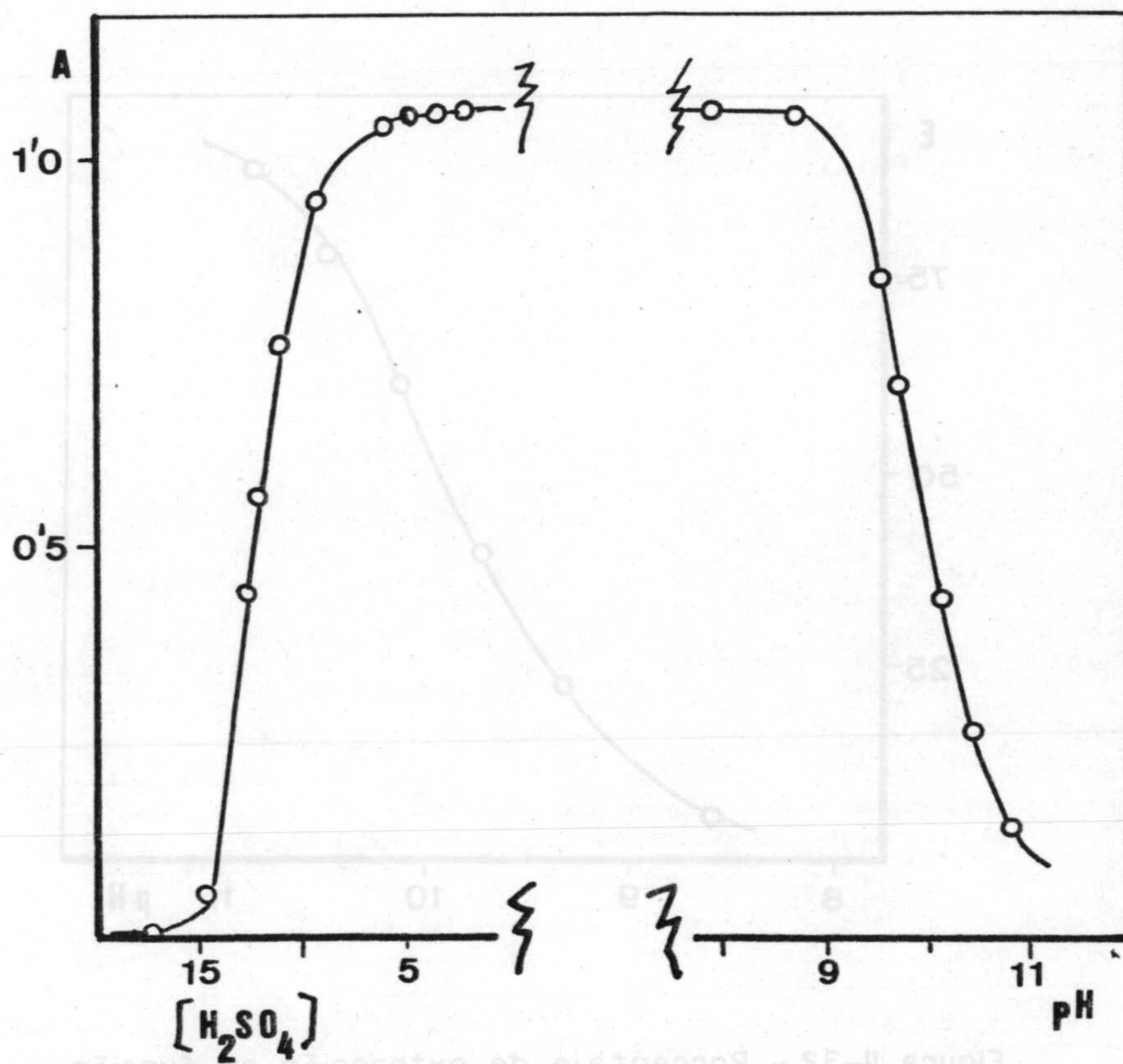


Figura II-31.- Absorbancias a 264 nm de la fase orgánica, en función de la acidez de la fase acuosa.  $[N-FAMHA]=1.4 \cdot 10^{-4}$  M.



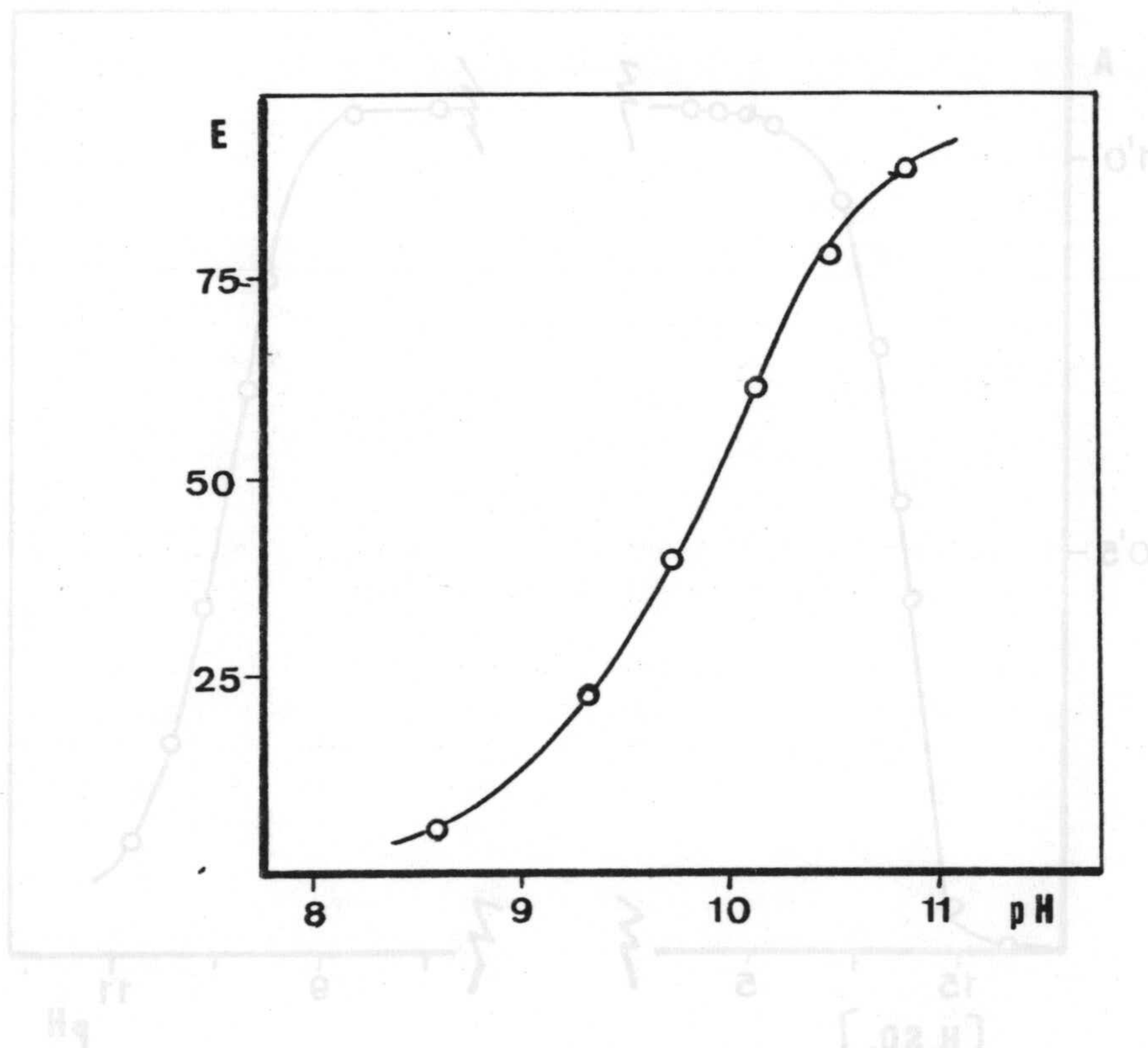


Figura II-32.- Porcentaje de extracción en función del pH.  $\lambda = 264 \text{ nm}$ .  $\mu = 0'1 \text{ M}$ .

Figura II-31.- Absorbancias a 564 nm de la fase orgánica, en función de la acidez de la fase acuosa [N-FAMHA] =  $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



se puede comprobar que la variación del log D vs pH en las zonas

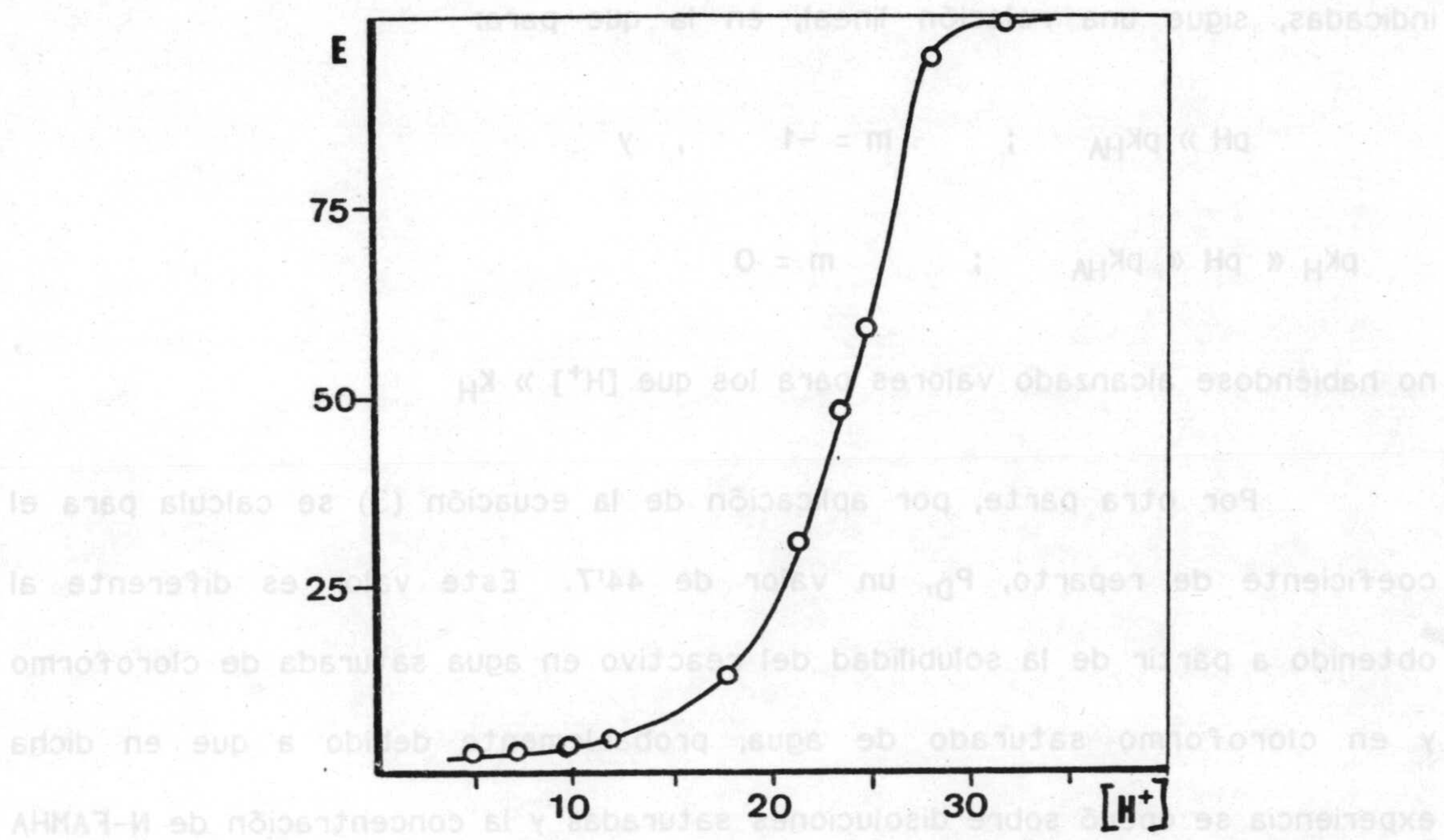


Figura II-33.- Porcentaje de extracción en función de la concentración de hidrogeniones.  $\lambda = 264 \text{ nm}$ .

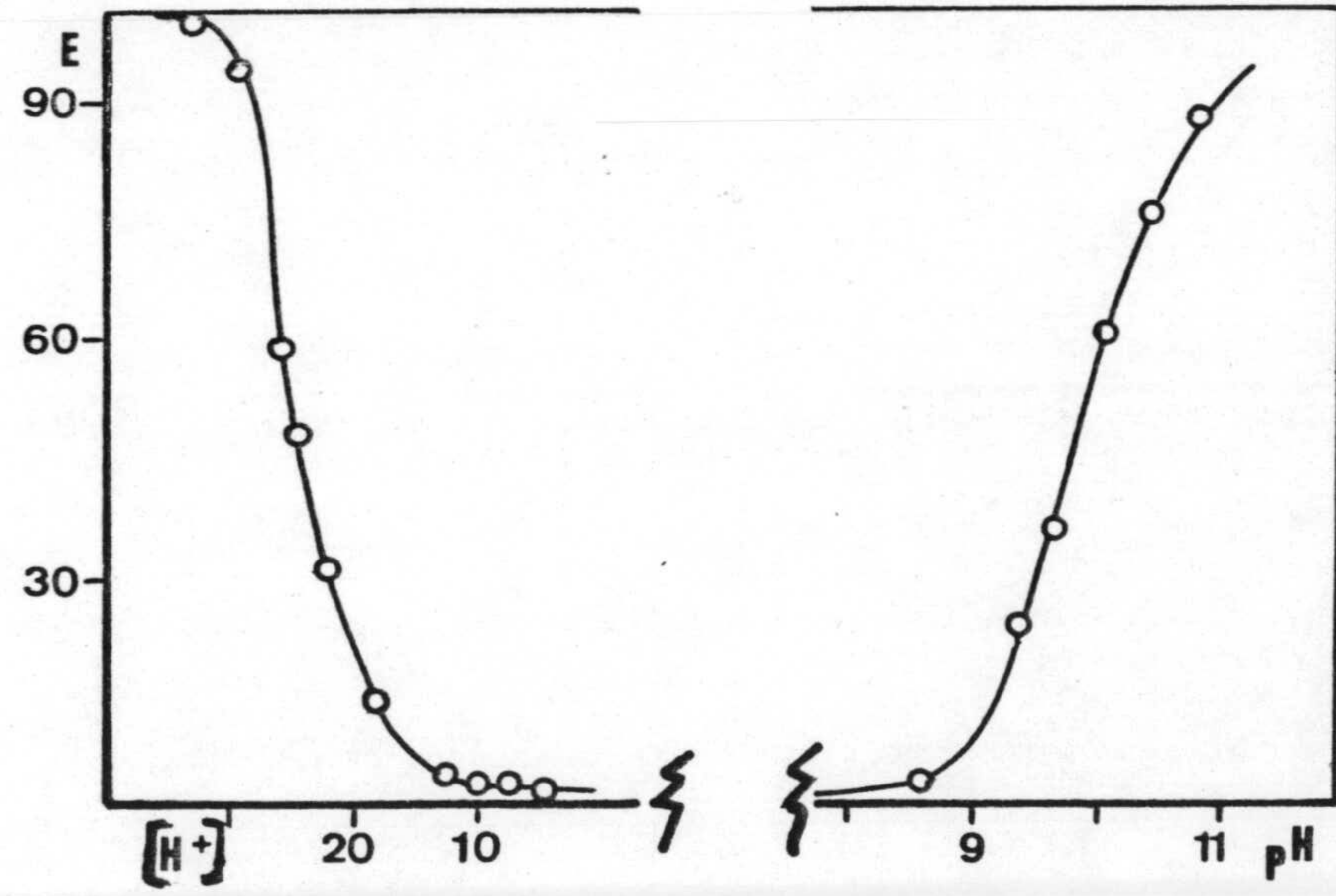


Figura II-34.- Porcentaje de extracción hacia la fase acuosa.  $[N-FAMHA]$  inicial en fase orgánica =  $1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



Se puede comprobar que la variación del  $\lg D$  vs  $\text{pH}$ , en las zonas indicadas, sigue una relación lineal, en la que para:

$$\text{pH} \gg \text{p}K_{\text{HA}} \quad ; \quad m = -1 \quad , \quad \text{y}$$

$$\text{p}K_{\text{H}} \ll \text{pH} \ll \text{p}K_{\text{HA}} \quad ; \quad m = 0$$

no habiéndose alcanzado valores para los que  $[\text{H}^+] \gg K_{\text{H}}$

Por otra parte, por aplicación de la ecuación (3) se calcula para el coeficiente de reparto,  $P_D$ , un valor de 44'7. Este valor es diferente al obtenido a partir de la solubilidad del reactivo en agua saturada de cloroformo y en cloroformo saturado de agua, probablemente debido a que en dicha experiencia se operó sobre disoluciones saturadas y la concentración de N-FAMHA afecte al proceso de extracción por la existencia simultanea de otras reacciones laterales.

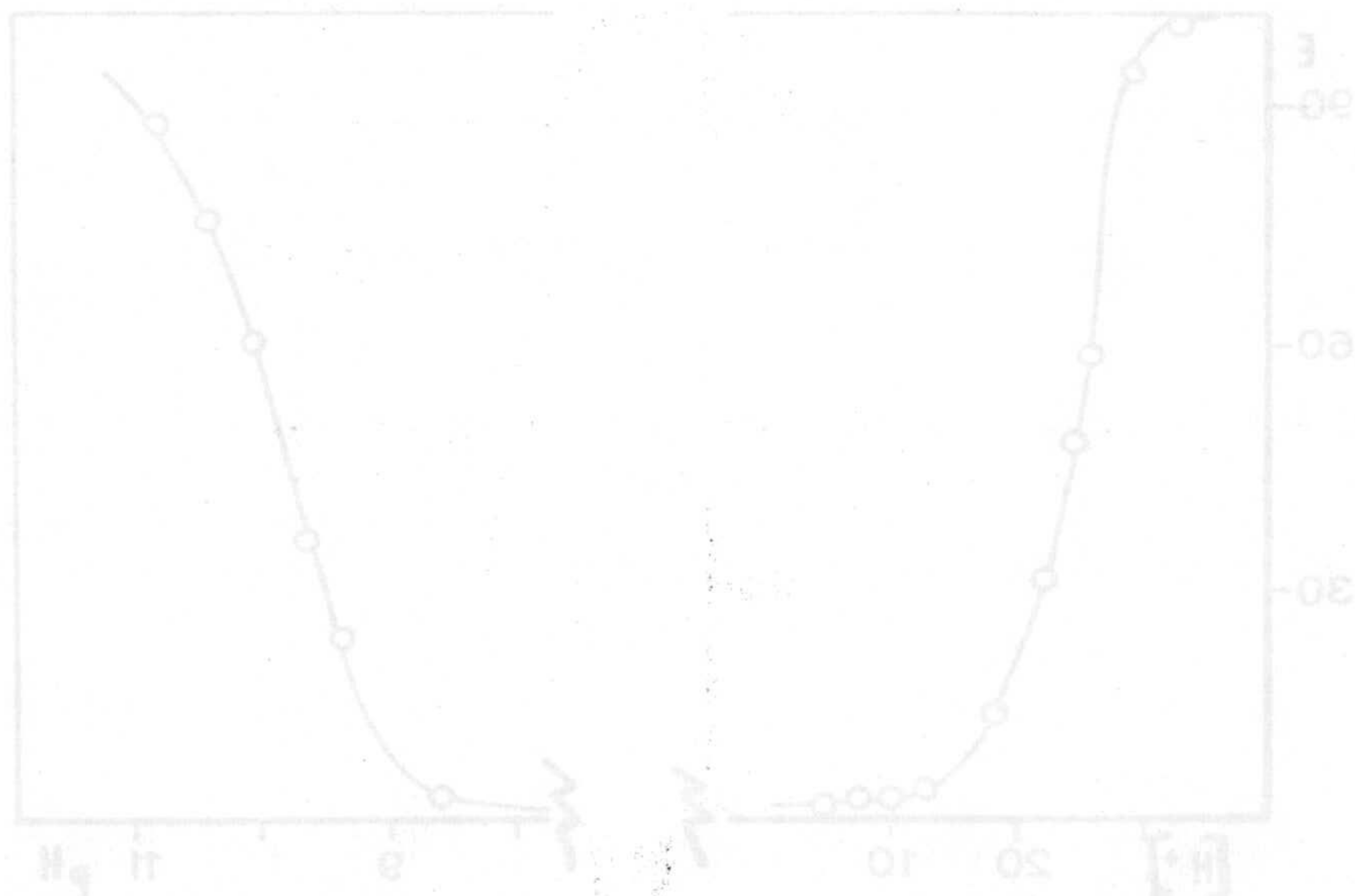


Figura II-34.- Porcentaje de extracción hacia la fase acuosa. [N-FAMHA] inicial en fase orgánica:  $1 \cdot 10^{-4}$  M.



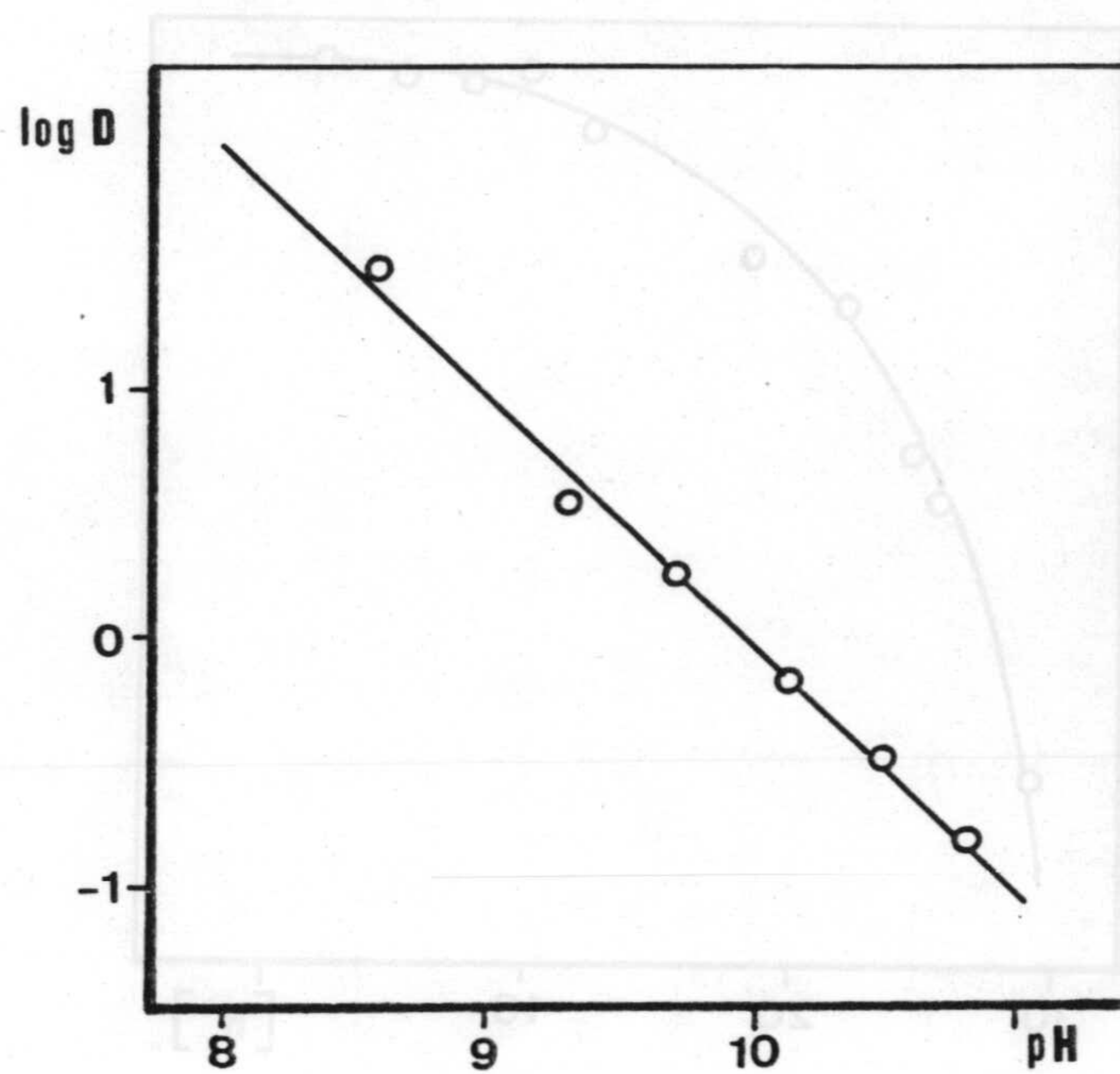


Figura II-35.- Logaritmo de la razón de distribución en función del pH.  $C = 1.4 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0.1$  M.



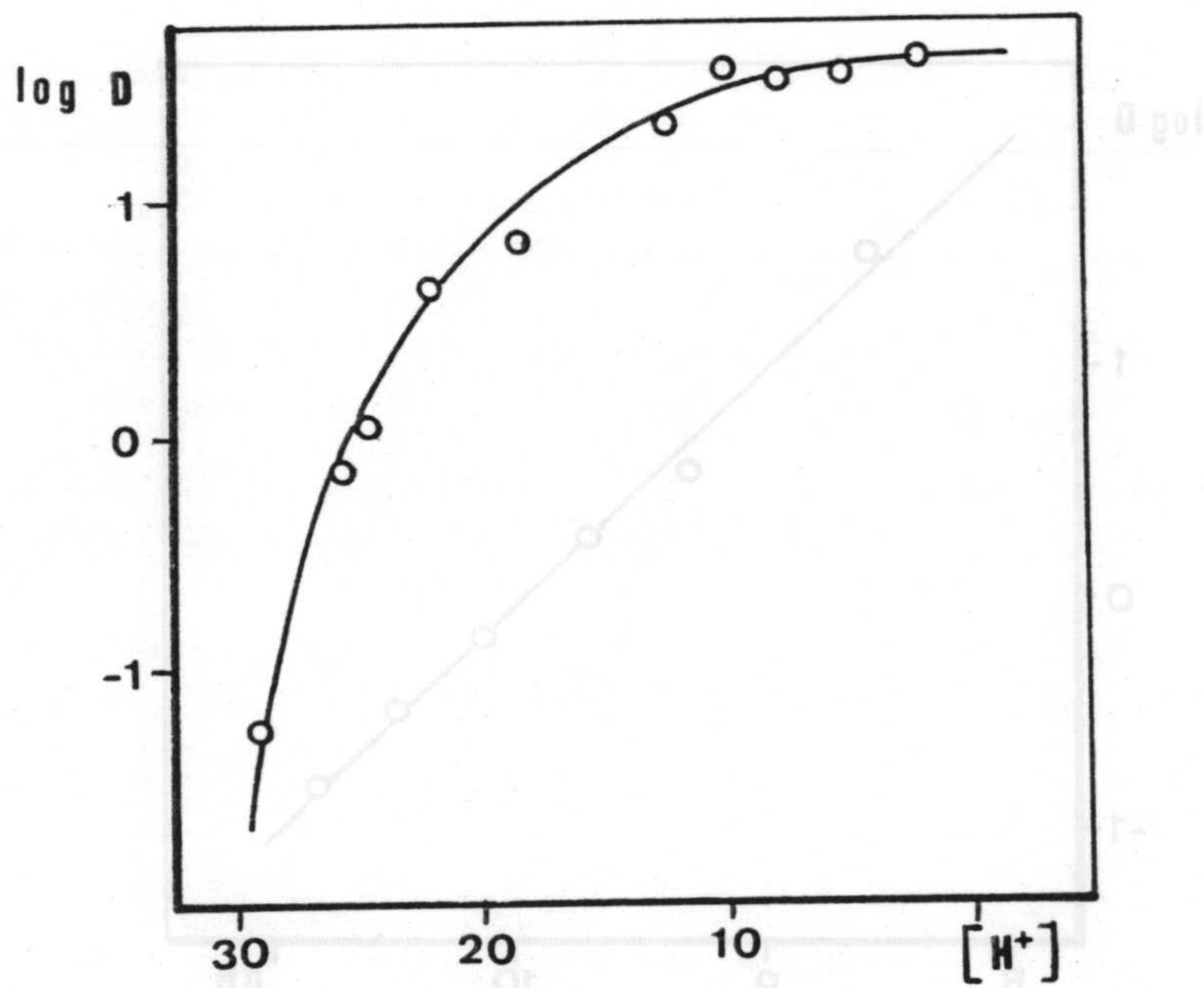


Figura II-36.- Logaritmo de la razón de distribución en función de la concentración de hidrogeniones de la fase acuosa.  
 $C_0 = 1'4 \cdot 10^{-4}$  M.



Y LA RAZÓN DE DISTRIBUCIÓN

Se opera de manera análoga a la descrita en la anterior experiencia sobre disoluciones en las que la concentración total de la disolución reguladora es de 0'2 M. En la tabla A-II-22 se reúnen las lecturas de absorbancias efectuadas a la fase orgánica y en las figuras II-38 y 39 (Tabla A-II-22 y 23) se representa la variación del porcentaje de extracción y del logaritmo de la razón de distribución vs pH.

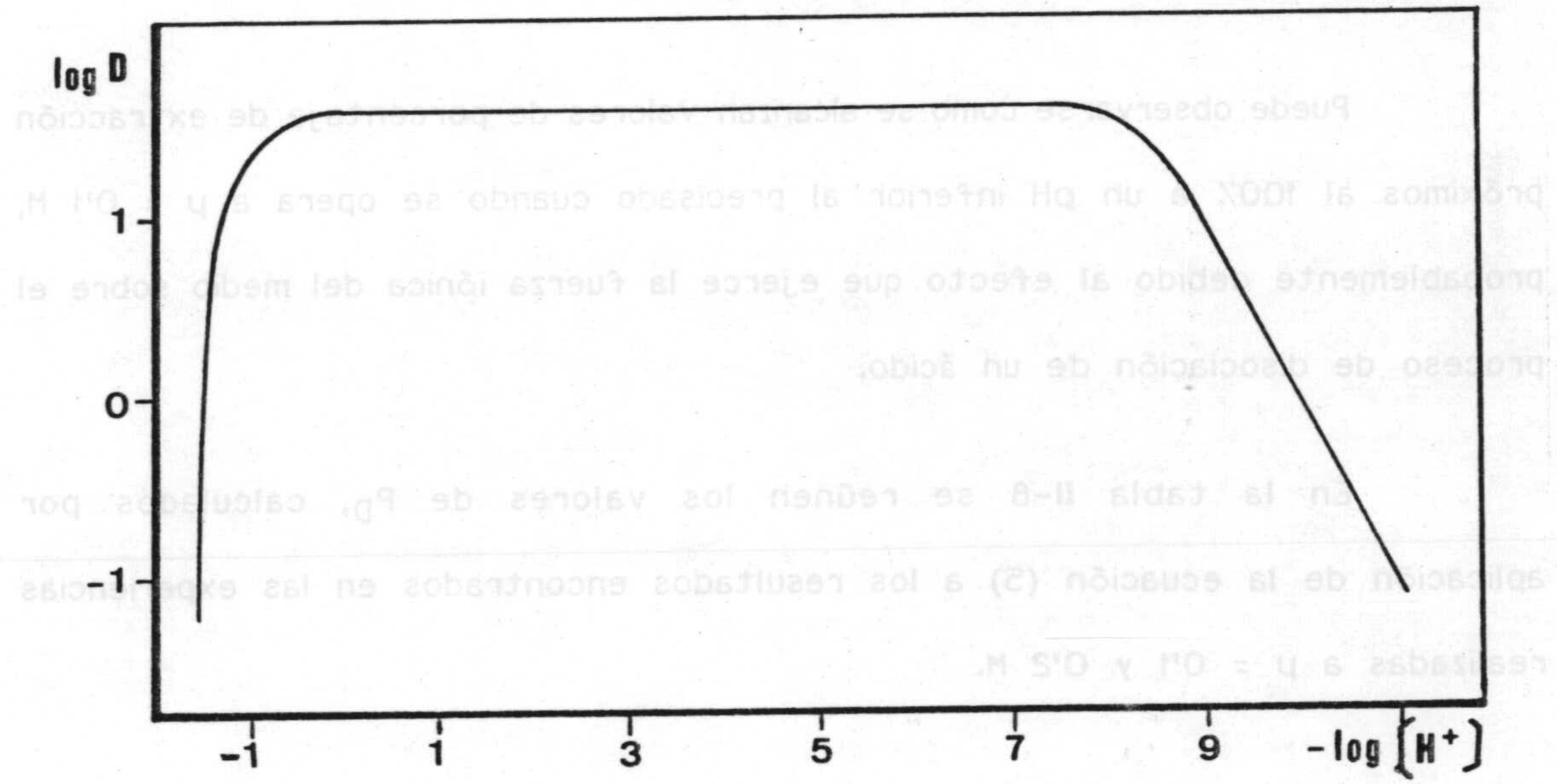


Figura II-37.- Logaritmo de la razón de distribución en función del pH. Disolución inicial de N-FAMHA en cloroformo  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M.

Valores del coeficiente de reparto del N-FAMHA entre agua y cloroformo.

Fuerza iónica (M)	$P_D$
0'1	44'65
0'2	44'65



3.7.4.-INFLUENCIA DE LA FUERZA IONICA SOBRE EL PORCENTAJE DE EXTRACCION  
Y LA RAZON DE DISTRIBUCION.

Se opera de manera análoga a la descrita en la anterior experiencia sobre disoluciones en las que la concentración total de la disolución reguladora es de 0'2 M. En la tabla A-II-22 se reúnen las lecturas de absorbancias efectuadas a la fase orgánica y en las figuras II-38 y 39 (Tabla A-II-22 y 23) se representa la variación del porcentaje de extracción y del logaritmo de la razón de distribución vs pH.

Puede observarse como se alcanzan valores de porcentaje de extracción próximos al 100% a un pH inferior al precisado cuando se opera a  $\mu = 0'1$  M, probablemente debido al efecto que ejerce la fuerza iónica del medio sobre el proceso de disociación de un ácido.

En la tabla II-8 se reúnen los valores de  $P_D$ , calculados por aplicación de la ecuación (5) a los resultados encontrados en las experiencias realizadas a  $\mu = 0'1$  y 0'2 M.

TABLA II-8

Valores del coeficiente de reparto del N-FAMHA entre agua y cloroformo.

Fuerza iónica (M)	$P_D$
0'1	44'65
0'2	44'65



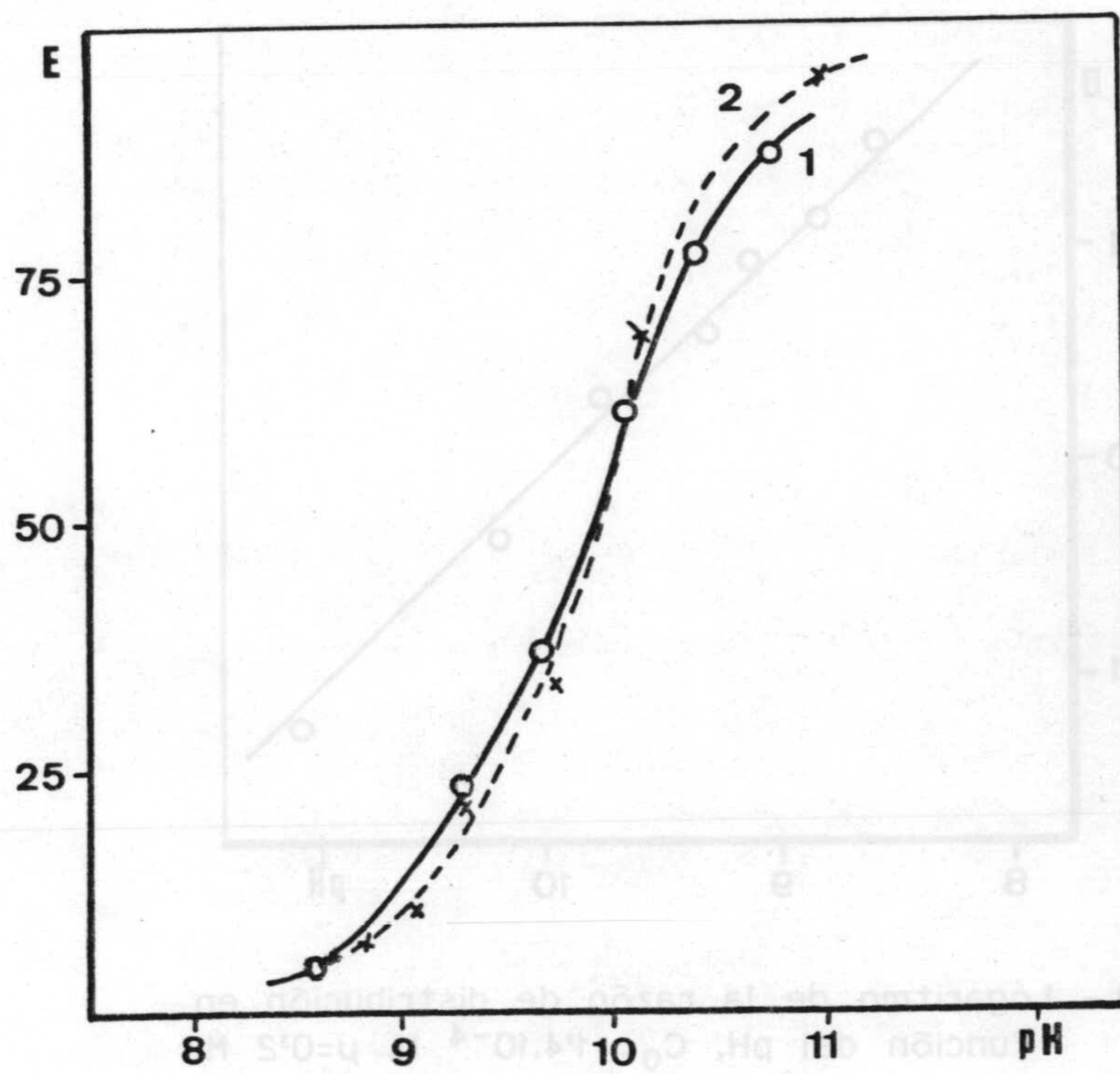


Figura II-38.- Porcentaje de extracción en función del pH.  
 $\lambda = 264 \text{ nm}$ .  $C_0 = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

(1)  $\mu = 0.1 \text{ M}$  ; (2)  $\mu = 0.2 \text{ M}$ .



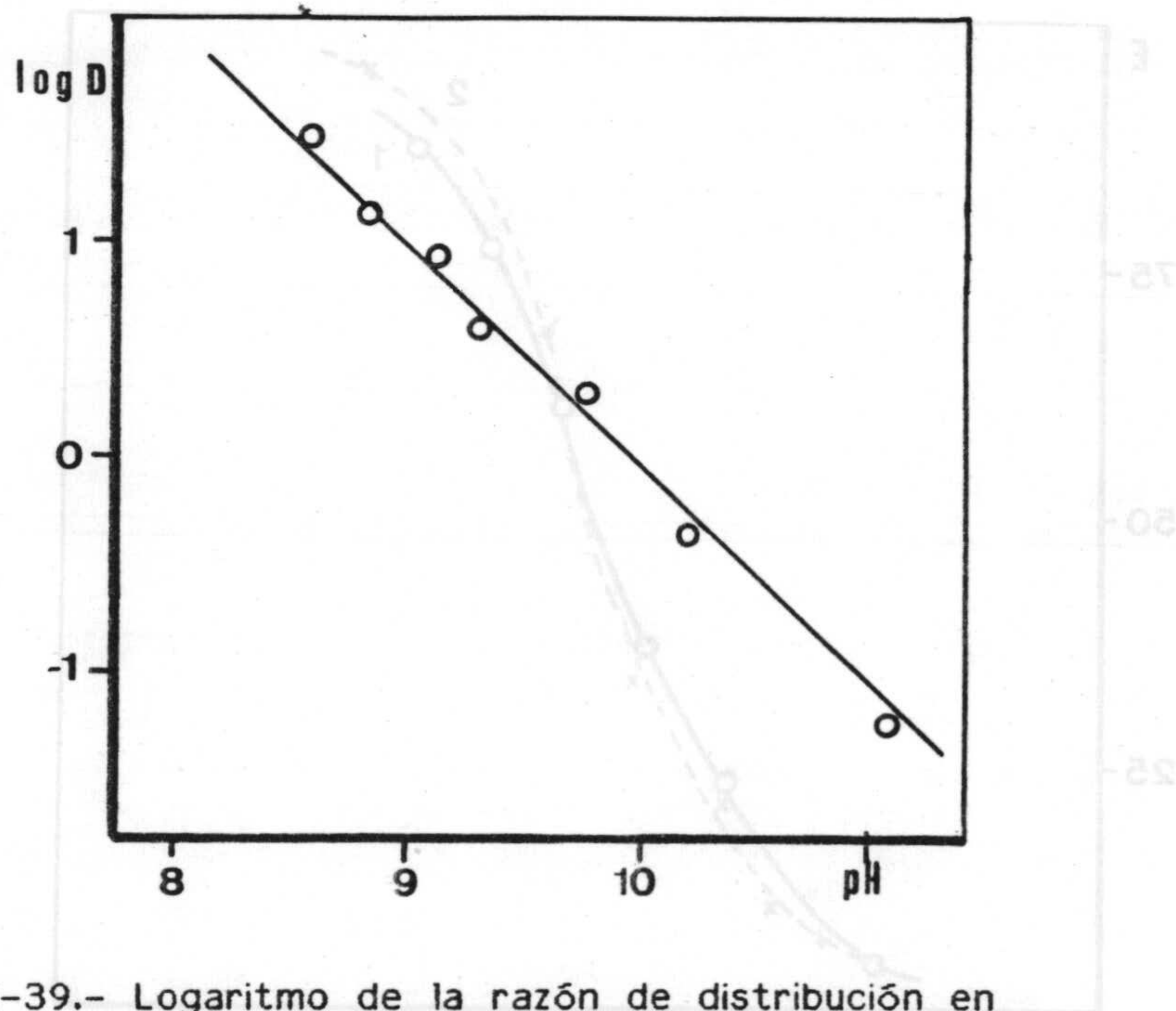


Figura II-39.- Logaritmo de la razón de distribución en función del pH.  $C_0 = 1.4 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0.2$  M.

Figura II-38.- Porcentaje de extracción en función del pH.  
 $\lambda = 264$  nm.  $C_0 = 1.4 \cdot 10^{-4}$  M.  
 (I)  $\mu = 0.1$  M ; (S)  $\mu = 0.5$  M.



3.7.5.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE N-FAMHA SOBRE EL PORCENTAJE DE EXTRACCION Y SOBRE LA RAZON DE DISTRIBUCION.

Se estudia este efecto en la zona de pH superior a 7, operando sobre disoluciones de N-FAMHA  $9'75 \cdot 10^{-3}$  en cloroformo, procediendo de manera análoga a la descrita en experiencias anteriores y manteniendo fuerza iónica 0'1 M.

En la tabla A-II-24 se reúnen las absorbancias de la fase orgánica a los diferentes valores de pH. A partir de dichos datos se realizan las representaciones E(%) vs pH, y,  $\lg D$  vs pH - figuras II-40 y 41 - en la que también se representan los resultados, ya encontrados, al operar sobre disoluciones  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M de N-FAMHA en cloroformo, para su mejor comparación.

Puede observarse como el aumento en la concentración de reactivo implica un incremento en el pH preciso para alcanzar un mismo porcentaje de extracción. Asimismo se comprueba que la concentración de reactivo afecta al coeficiente de reparto del N-FAMHA, encontrando cuando la concentración de N-FAMHA es  $9'75 \cdot 10^{-3}$  M, un  $P_D$  de 276'4.



Se estudia este efecto en la zona de pH superior a 7, operando sobre disoluciones de N-FAMHA  $9'75 \cdot 10^{-3}$  en cloroformo, procediendo de manera análoga

a la descrita en experiencias anteriores y manteniendo fuerza iónica  $0'1$  M.

En la tabla A-II-24 se reúnen las absorbancias de la fase orgánica a

los diferentes valores de pH. A partir de dichos datos se resalta las

representaciones  $E(X)$  vs pH y, fig. D vs pH - figuras II-40 - en la

que también se representan los resultados, ya encontrados, al operar sobre

disoluciones  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M de N-FAMHA en cloroformo, para su mejor comparación.

Puede observarse como el aumento en la concentración de reactivo

implica un incremento en el pH preciso para alcanzar un mismo porcentaje de

extracción. Asimismo se comprueba que la concentración de reactivo afecta al

coeficiente de reparto del N-FAMHA, encontrando cuando la concentración de N-

FAMHA es  $9'75 \cdot 10^{-3}$  M un  $K_D$  de 1'4.

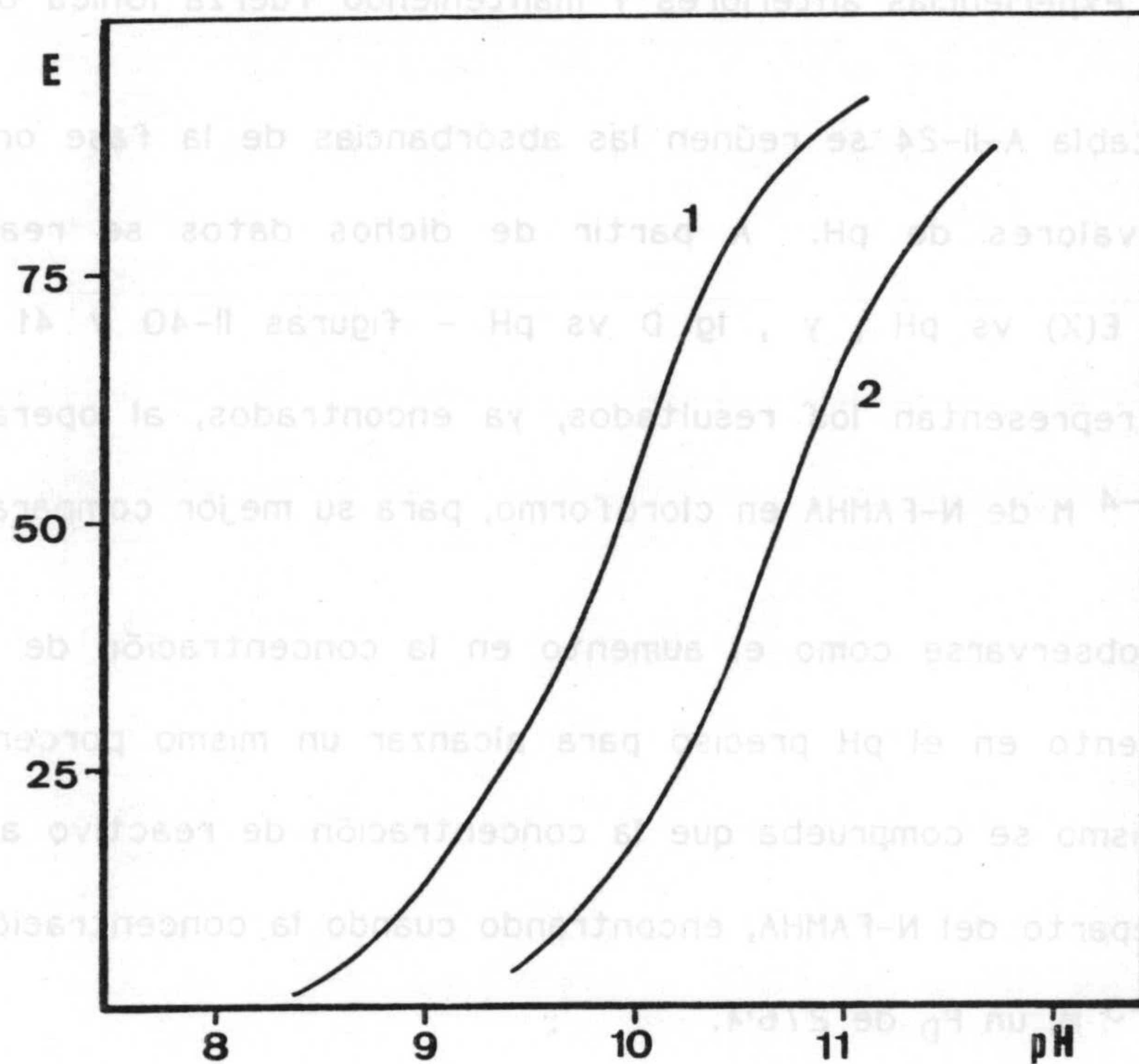


Figura II-40.- Porcentaje de extracción hacia la fase acuosa, en función del pH.  $\mu=0'1$  M.

- (1) [N-FAMHA] inicial en cloroformo =  $1'4 \cdot 10^{-4}$  M.  
 (2) [N-FAMHA] inicial en cloroformo =  $9'75 \cdot 10^{-3}$  M.



Es conocido que se define  $pH$  como el valor del  $pH$  al que el porcentaje de extracción es del 50% ( $D=1$ ).  
 A partir de los resultados encontrados en las experiencias realizadas (figuras II-40 y 41) se calculan los  $pH$ , cuyos valores se reúnen en la tabla

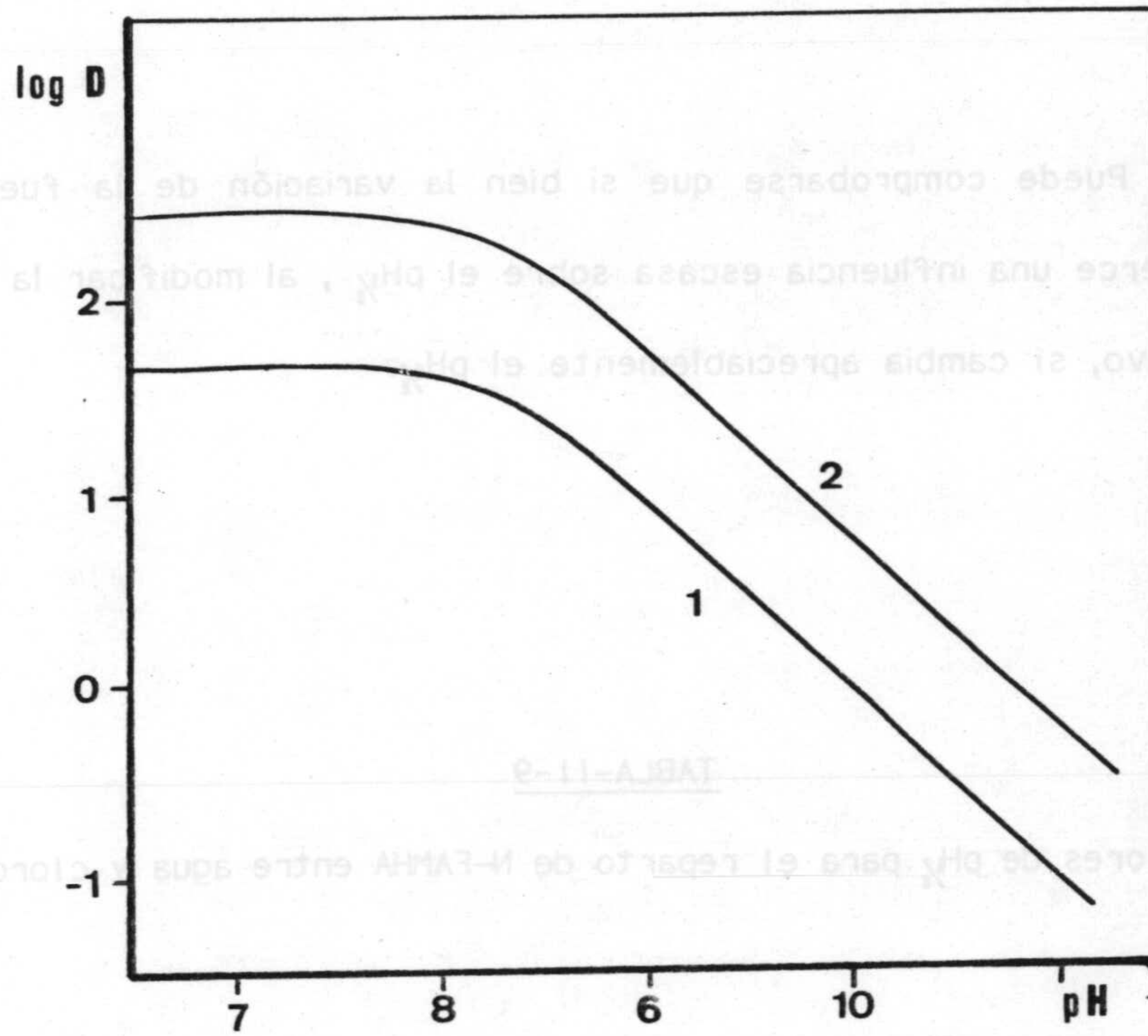


Figura II-41.- Logaritmo de la razón de distribución en función del pH.

- (1)  $[N-FAMHA]$  inicial en cloroformo =  $1.4 \cdot 10^{-4}$  M.
- (2)  $[N-FAMHA]$  inicial en cloroformo =  $9.75 \cdot 10^{-3}$  M.



### 3.7.6.-CALCULO DE $pH_{1/2}$

Es conocido que se define  $pH_{1/2}$  como el valor del pH al que el porcentaje de extracción es del 50% (D=1).

A partir de los resultados encontrados en las experiencias realizadas (figuras II-40 y 41) se calculan los  $pH_{1/2}$ , cuyos valores se reúnen en la tabla II-9.

Puede comprobarse que si bien la variación de la fuerza iónica del medio ejerce una influencia escasa sobre el  $pH_{1/2}$ , al modificar la concentración de reactivo, sí cambia apreciablemente el  $pH_{1/2}$ .

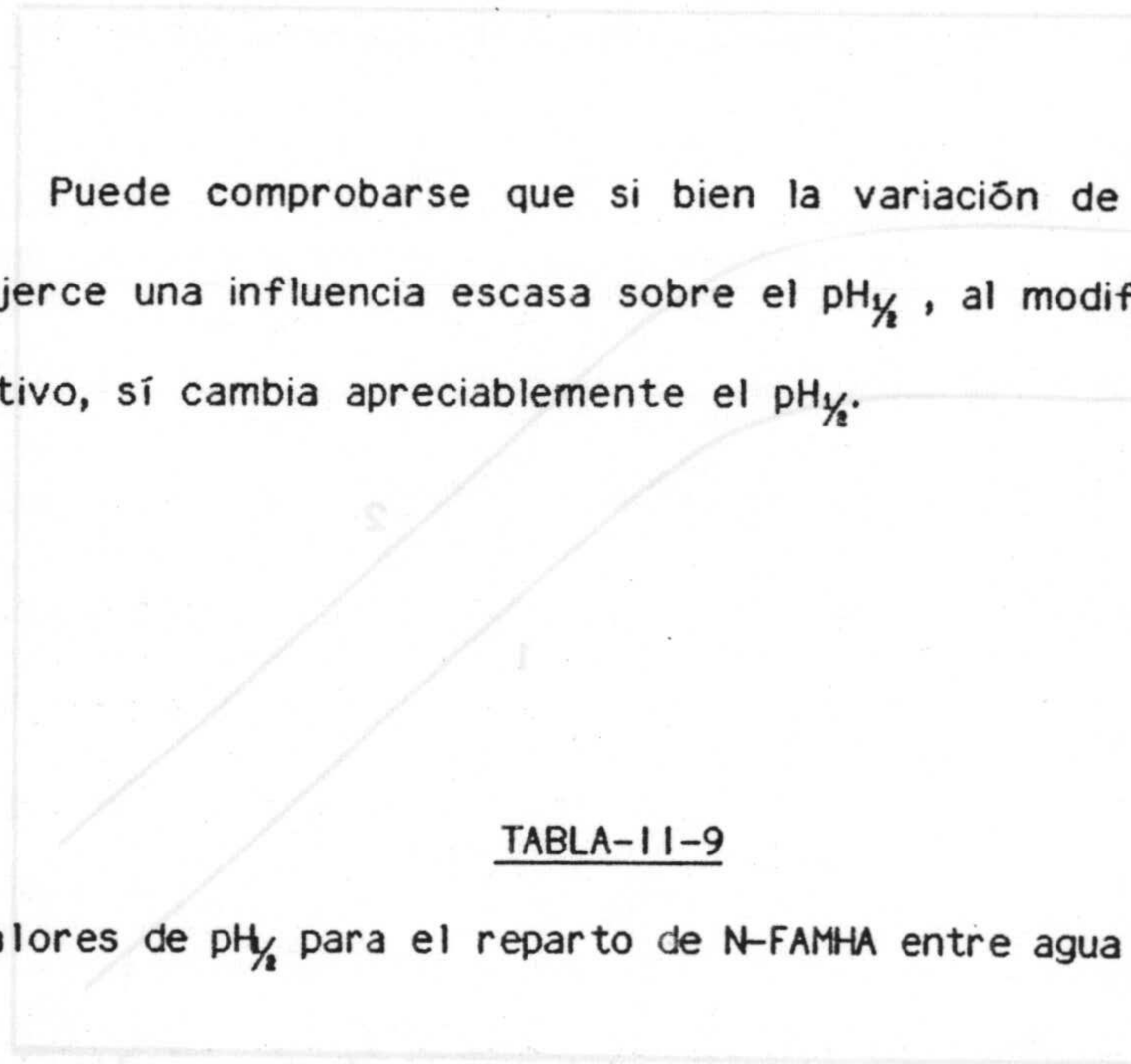


TABLA-II-9

Valores de  $pH_{1/2}$  para el reparto de N-FAMHA entre agua y cloroformo.

Fuerza iónica (M)	$pH_{1/2}$	
	[N-FAMHA]= $1.4 \cdot 10^{-4}$ M	[N-FAMHA]= $9.75 \cdot 10^{-3}$ M
0'1	pH = 9'99	pH = 10'79
0'2	pH = 9'99	pH = 10'80



### 3.8.1.-ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE N-FAMHA ENTRE AGUA Y MEZCLAS

#### CLOROFORMO-HEXANO.

Realizamos a continuación una serie de experiencias tendentes a comprobar el efecto, que un segundo disolvente orgánico, miscible con cloroformo, ejerce sobre el reparto del reactivo entre agua y dicha mezcla. A continuación se reúnen algunos datos encontrados en el caso que este segundo disolvente fuera hexano.

#### 3.8.1.-INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE HEXANO.

Se estudia sobre disoluciones  $2 \cdot 10^{-4}$  M en reactivo disuelto en una fase orgánica que contenía diferentes proporciones de hexano y cloroformo. 10 mL de esta disolución se extraen con 10 mL de disolución de tetraborato (pH = 9'9 y C = 0'1 M).

En la tabla A-II-26 se reúnen las lecturas de las absorbancias de la fase orgánica antes y después de la extracción y en la figura II-42 se representan estas últimas en función del porcentaje de hexano en la mezcla cloroformo-hexano.

Puede observarse como las absorbancias de la fase orgánica, después de la extracción, disminuyen conforme aumenta el tanto por ciento de hexano en la mezcla.



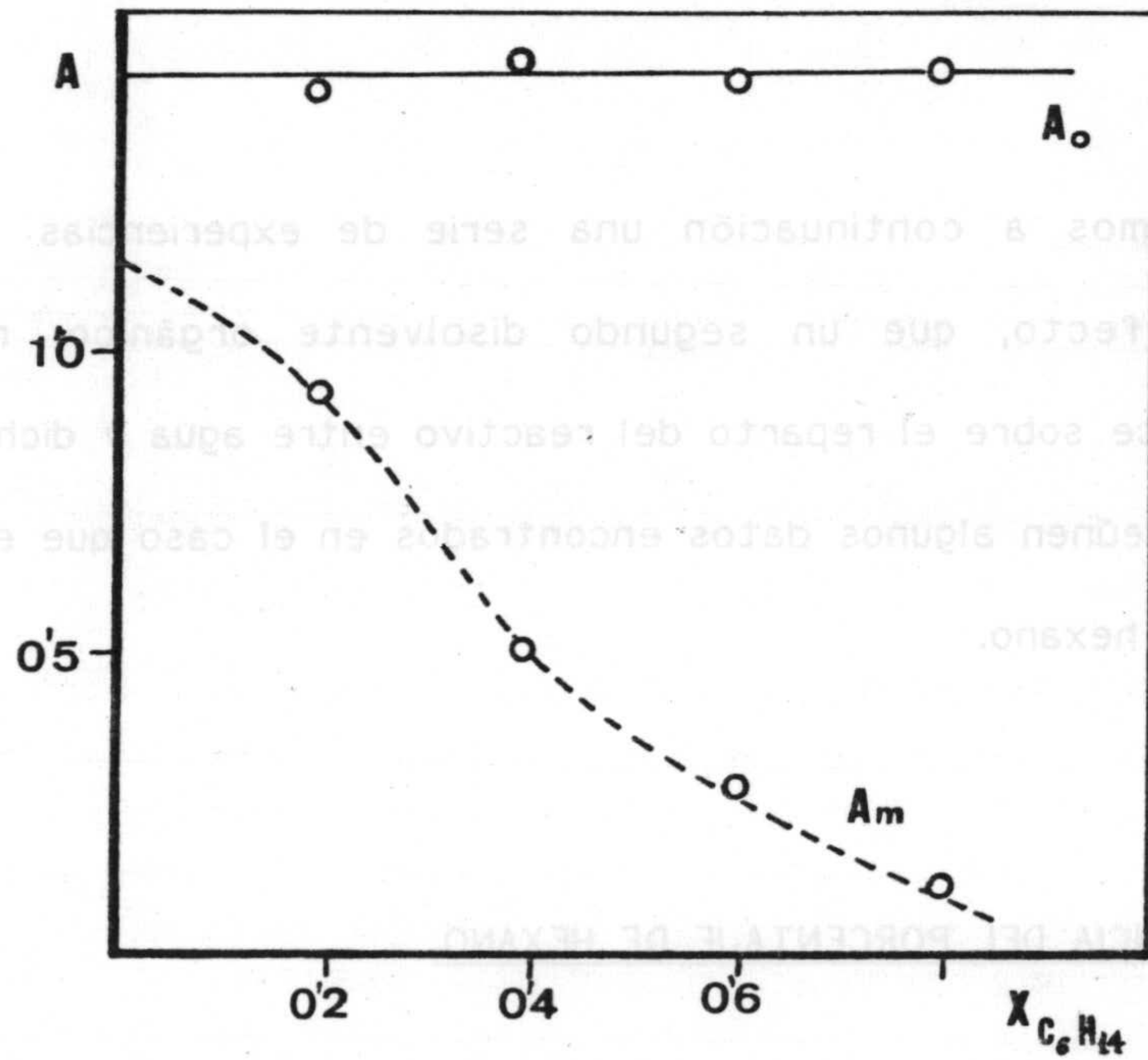


Figura II-42.- Extracción de N-FAMHA en agua, desde mezclas cloroformo-hexano vs fracción molar de hexano.  $\lambda = 264 \text{ nm}$ .  $\text{pH} = 9.9$ . Absorbancias de la fase orgánica antes ( $A_0$ ) y después ( $A_m$ ) de la extracción.

A partir de los datos encontrados de absorbancias y por aplicación de la ecuación correspondiente se calcula el porcentaje de extracción y razón de distribución para cada fracción molar de hexano en la mezcla (Tabla A-II-27 y figuras II-43 y 44).

Se observa como la extracción a la fase acuosa aumenta conforme se incrementa el contenido de hexano en la fase orgánica. Por todo ello optamos por el empleo de cloroformo para subsiguientes estudios.



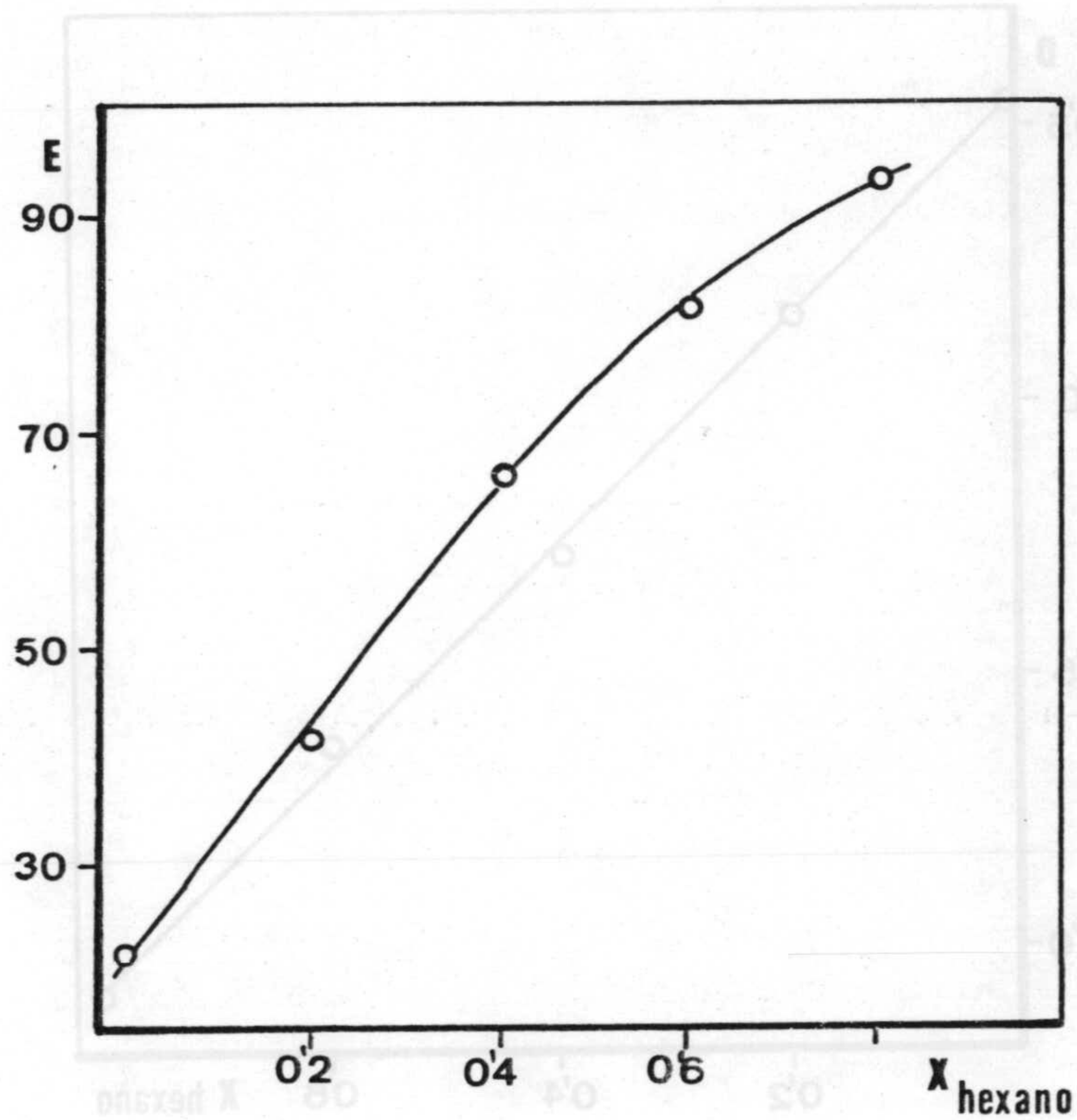


Figura II-43.- Porcentaje de extracción en función de la fracción molar de hexano.  $\lambda = 264 \text{ nm}$ .  $[\text{N-FAMHA}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .



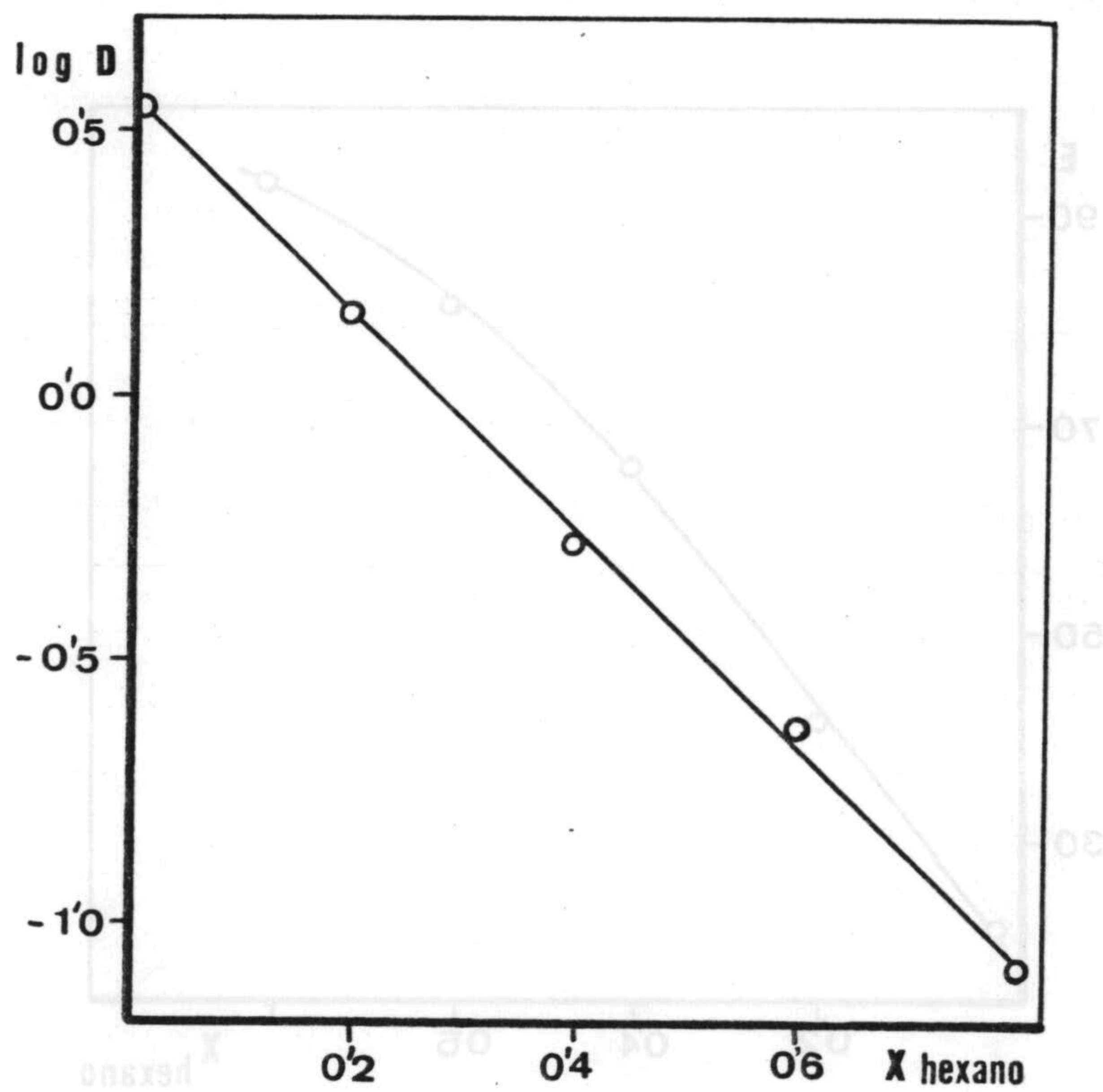


Figura II-44.- Logaritmo de la razón de distribución, en función de la fracción molar de hexano. pH = 9'9.



### 3.9.-DETERMINACION DE LAS CONSTANTES ACIDO-BASE DEL N-FAMHA.

(5) Las constantes de los equilibrios ácido-base, antes citados, del N-FAMHA se han determinado por el método espectrofotométrico de Pease y Williams en agua y en mezclas dioxano-agua. También se determinan a partir de las medidas obtenidas en el reparto del reactivo entre agua y cloroformo.

#### 3.9.1.-DETERMINACION DEL $pK_{HA}$ DEL N-FAMHA POR EL METODO DE PEASE-WILLIAMS.

##### Fundamento teórico:

(4) El proceso de disociación ácida para un ligando monoprótico puede representarse:



(3) y la correspondiente constante de disociación:

$$K_{HA} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (1)$$



Sea  $C_T$  la concentración analítica del reactivo

$$C_T = [HA] + [A^-] \quad (2)$$

La absorbancia  $A_m$ , medida experimentalmente, será:

$$A_m = A_{HA} + A_{A^-} = \epsilon_{HA} \cdot b \cdot [HA] + \epsilon_{A^-} \cdot b \cdot [A^-] \quad (3)$$

siendo  $b$ : espesor de la cubeta

$\epsilon$ : absortividad molar.

Si consideramos el equilibrio desplazado a la derecha:

$$C_T = [HA] + [A^-] \approx [A^-], \text{ y } \quad A_{A^-} = \epsilon_{A^-} \cdot b \cdot C_T \quad (4)$$

Si consideramos el equilibrio desplazado a la izquierda:

$$C_T = [HA] + [A^-] \approx [HA], \text{ y } \quad A_{HA} = \epsilon_{HA} \cdot b \cdot C_T \quad (5)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (3), se tiene:

$$A_m = \frac{A_{HA}}{b \cdot C_T} \cdot b \cdot [HA] + \frac{A_{A^-}}{b \cdot C_T} \cdot b \cdot [A^-] \quad (6)$$



Cuando  $[HA] = [A^-]$ , ambas serán iguales a  $1/2 \cdot C_T$ , y tendremos:

$$K_{HA} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = [H^+]$$

$$pK_{HA} = pH \quad (7)$$

En estas condiciones la ecuación (6) queda:

$$A_m = \frac{A_{HA} \cdot \frac{1}{2} C_T}{C_T} + \frac{A_A \cdot \frac{1}{2} C_T}{C_T} = \frac{A_{HA} + A_A}{2} \quad (8)$$

Por lo que se puede determinar el valor del pK del ácido a través de la determinación del pH correspondiente al punto medio de las absorbancias de la forma disociada y sin disociar del ligando.

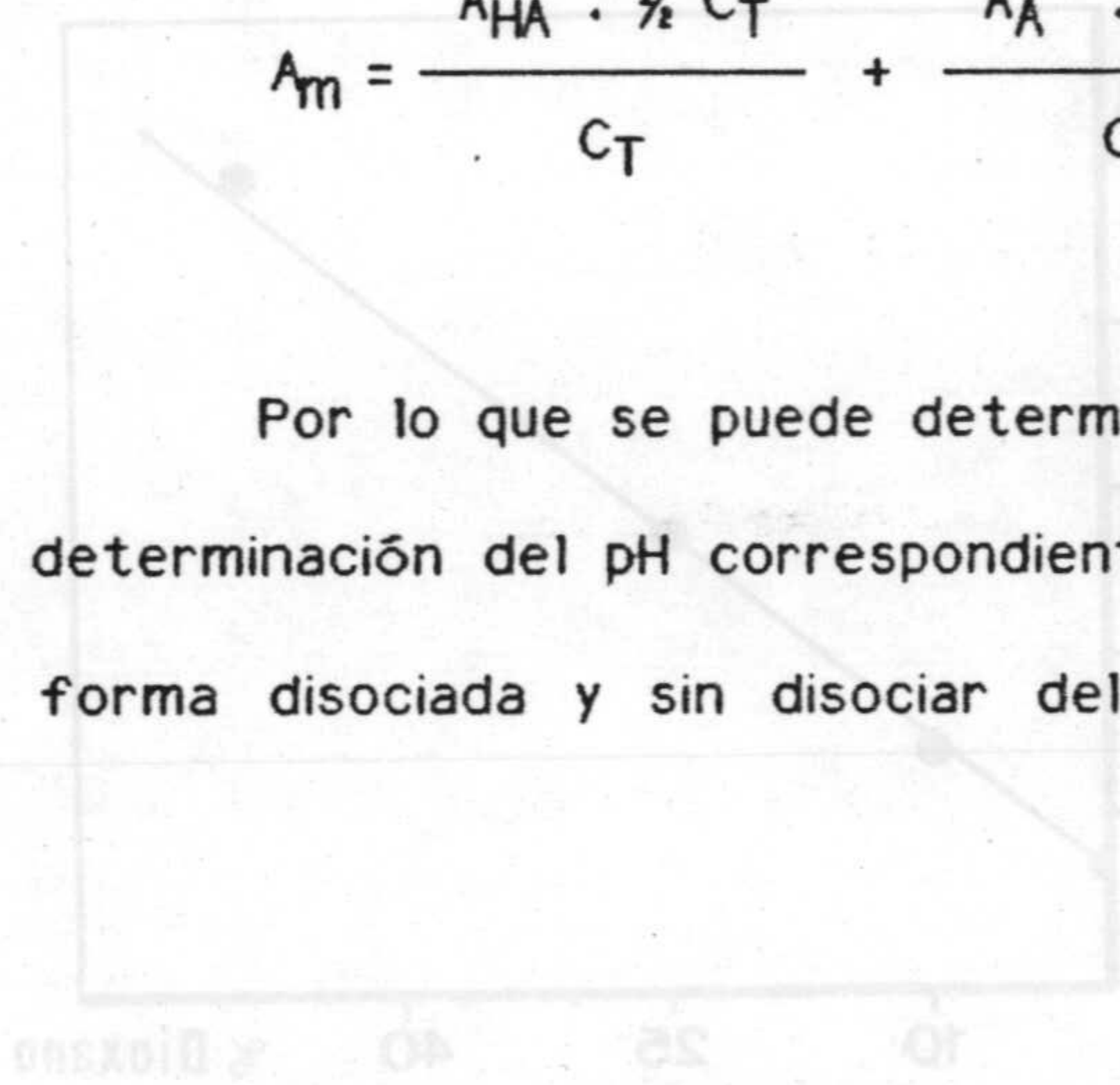


Figura II-49.- Variación del pH<sub>HA</sub> en función del porcentaje de dioxano.



## Resultados y discusión.

### Cálculo de $pK_{HA}$ :

#### a) Fuerza iónica 0'1 M en $KNO_3$ :

A partir de los resultados encontrados en el estudio de la influencia que ejerce el pH sobre los espectros de absorción del N-FAMHA en agua y en mezclas dioxano-agua, representamos la variación de absorbancias a 300 nm con el pH (figuras II-45 a 48), y se calculan para  $pK_{HA}$  los valores siguientes:

<u>Disolvente</u>	<u><math>pK_{HA}</math></u>
agua	8'35
10% dioxano	8'70
25% dioxano	9'40
50% dioxano	10'50

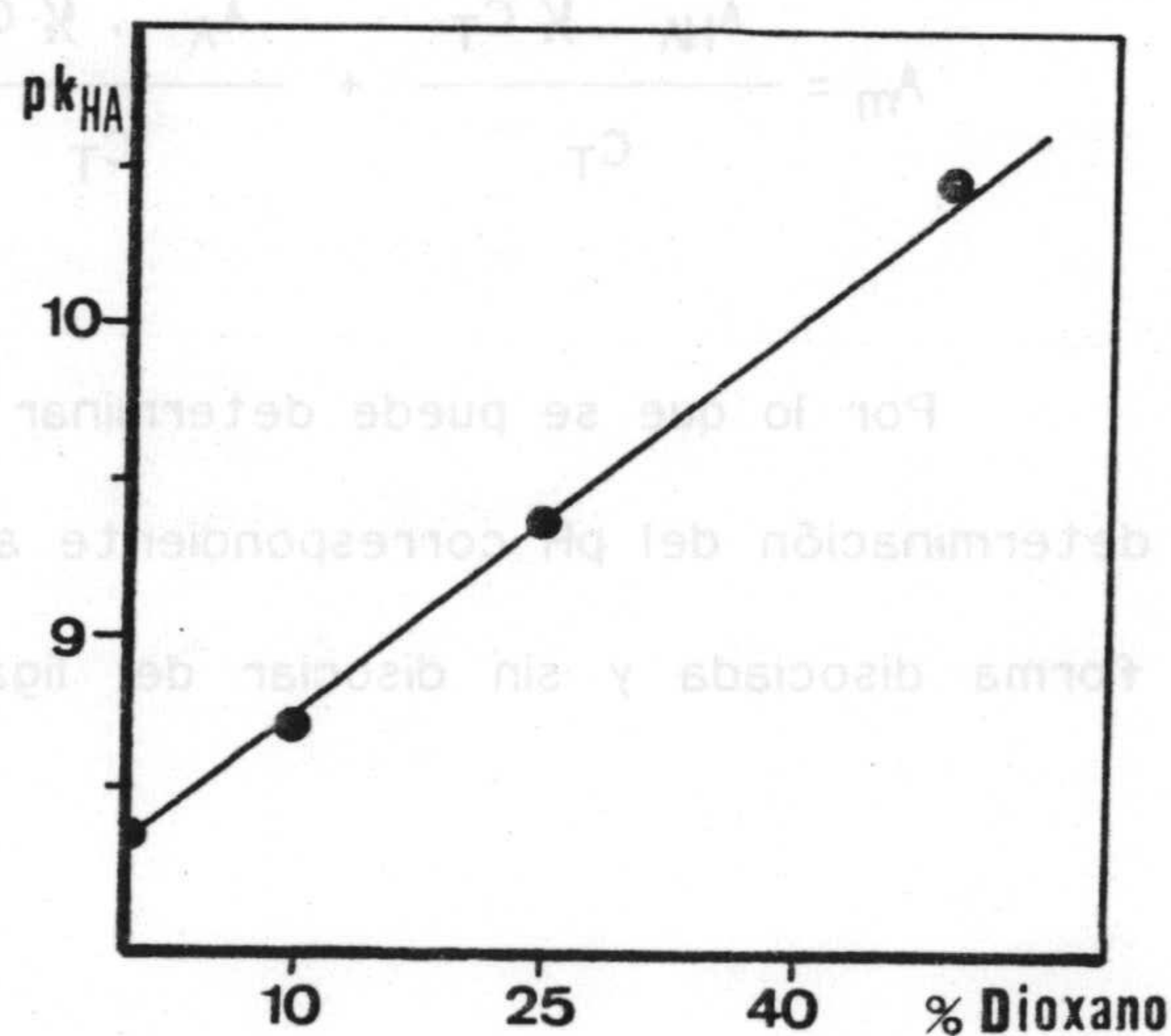


Figura II-49.- Variación del  $pK_{HA}$  en función del porcentaje de dioxano.  
 $\mu = 0'1 M$ .

En la figura II-49 se representa la variación del  $pK_{HA}$  en función del porcentaje de dioxano. Puede observarse que el  $pK_{HA}$  varía linealmente conforme aumenta el tanto por ciento de dioxano en la mezcla, como era de esperar.



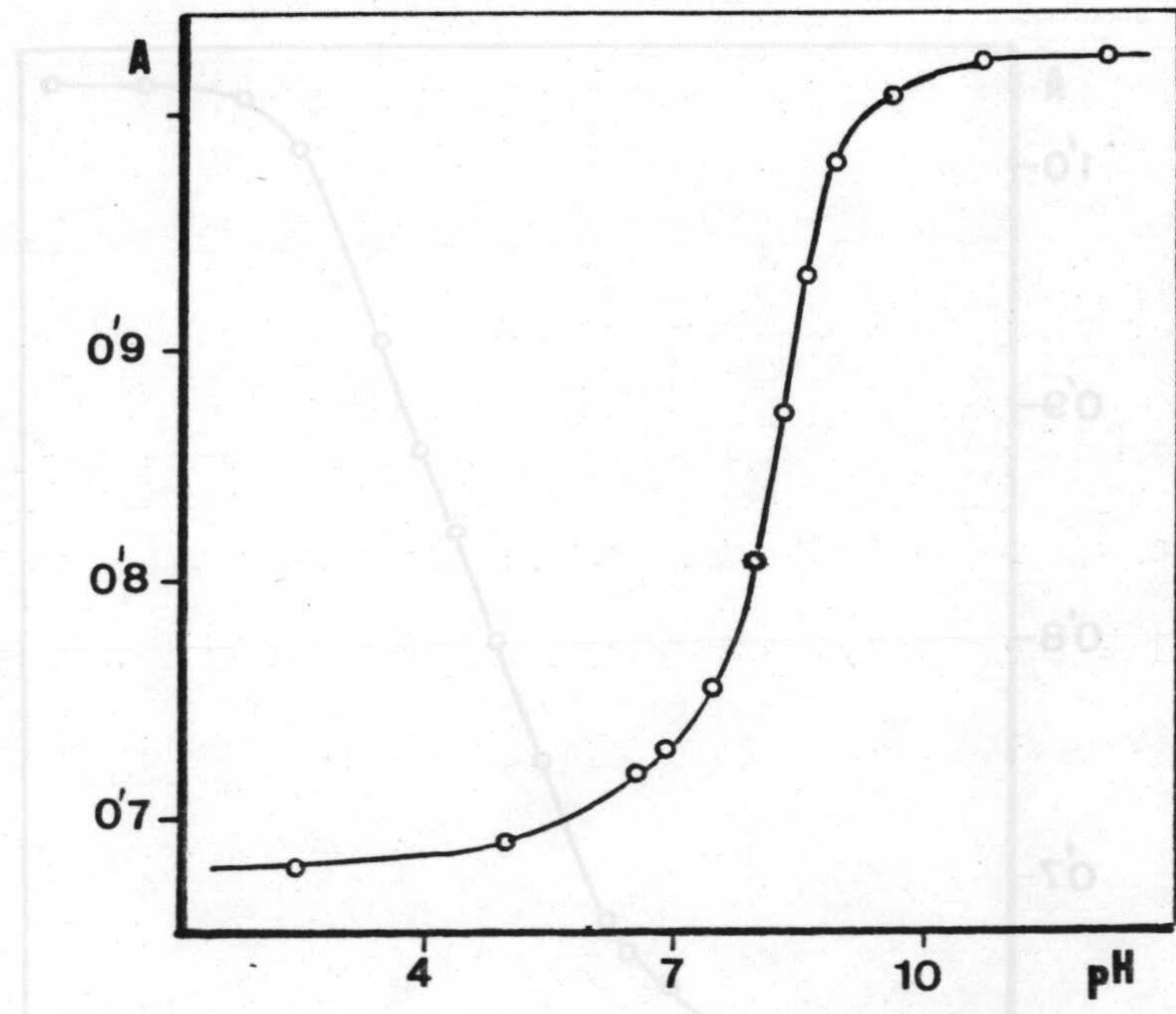


Figura II-45.- Método de Pease y Williams. Disolución acuosa de N-FAMHA.  $C = 1.6 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0.1$  M.  $\lambda = 300$  nm.

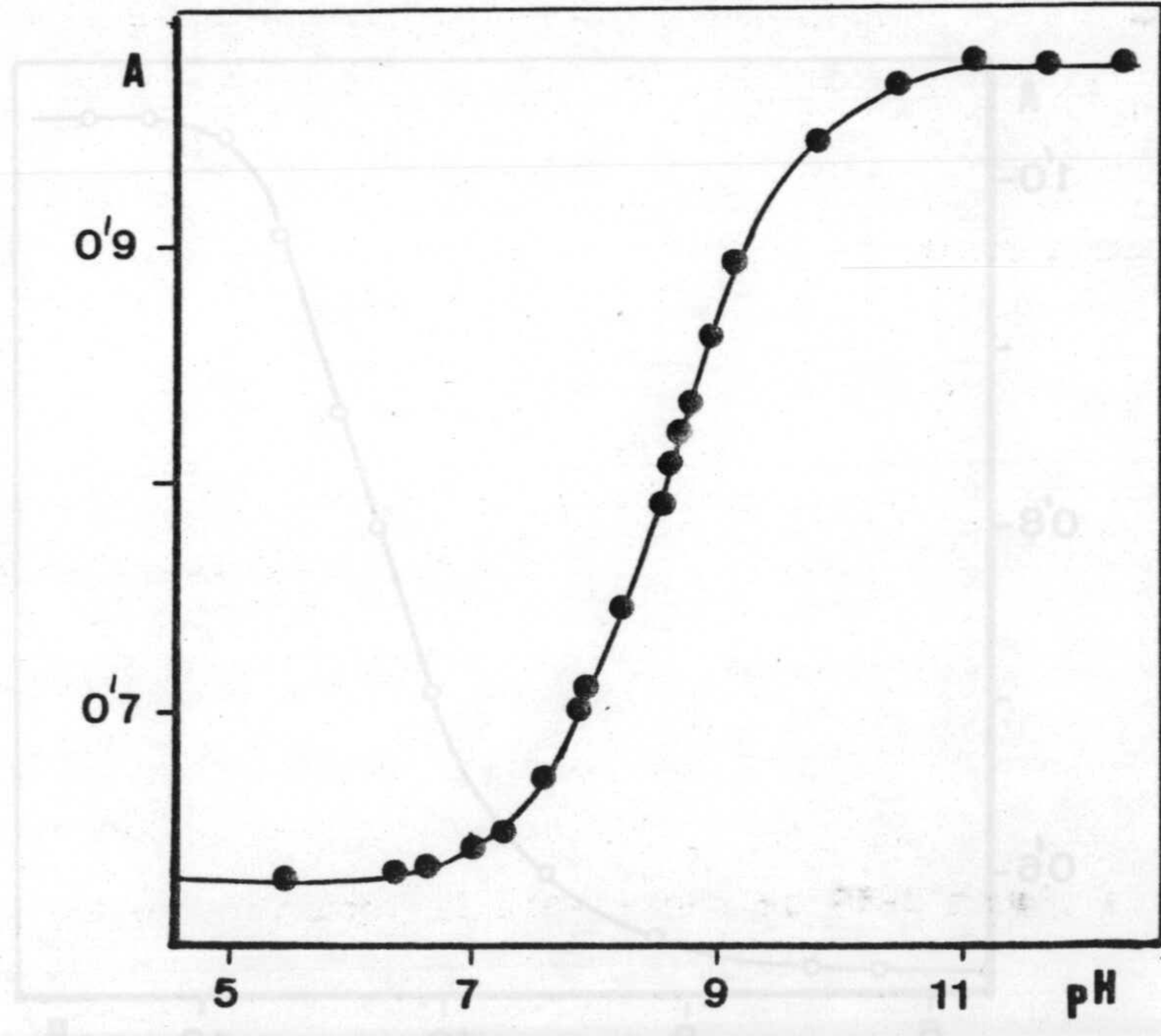


Figura II-46.- Método de Pease y Williams. 10% de dioxano.  $[N-FAMHA] = 1.44 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu = 0.1$  M.  $\lambda = 300$  nm.



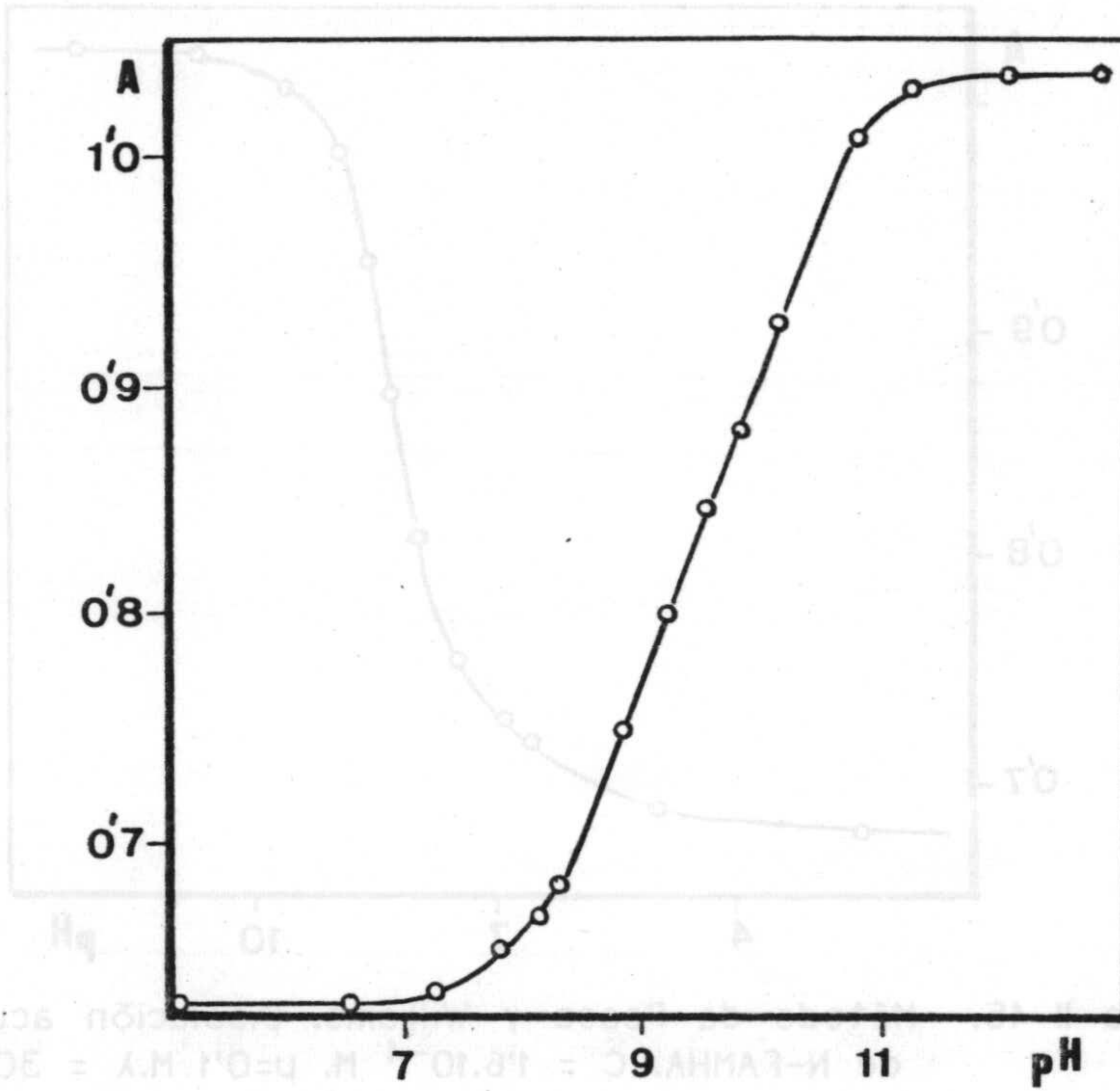


Figura II-47.- Método de Pease y Williams. 25% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1.44 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu=0.1$  M.  $\lambda = 300$  nm.

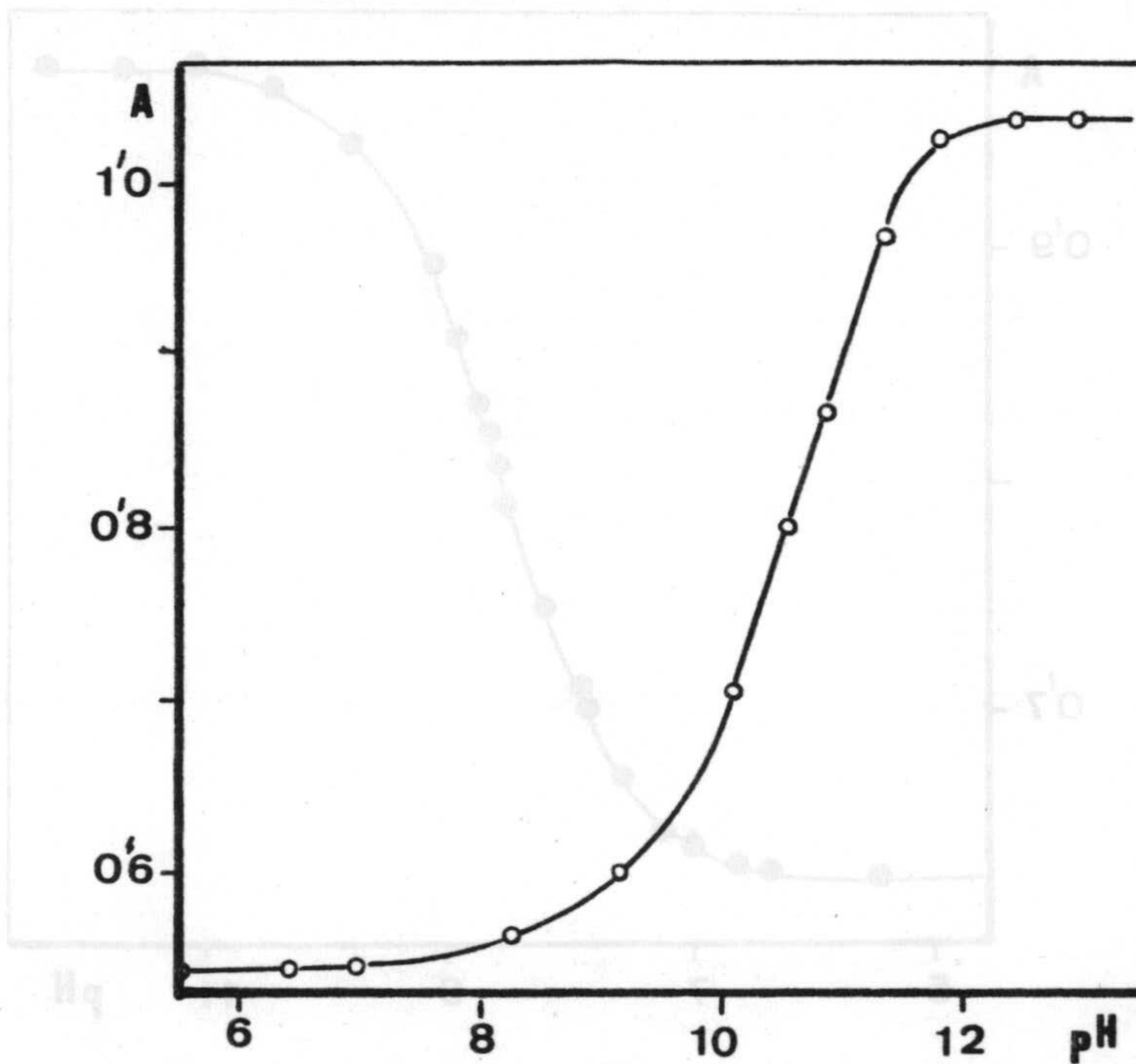


Figura II-48.- Método de Pease y Williams. 50% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1.44 \cdot 10^{-4}$  M.  $\mu=0.1$  M.  $\lambda = 300$  nm.



b) Fuerza iónica 0'001 M en  $\text{KNO}_3$ .

De manera análoga a como se procedió en el cálculo del  $\text{pK}_{\text{HA}}$  en el apartado a, construimos las representaciones de absorbancias vs pH (figuras II-50 a 57) a partir de las cuales, calculamos para el  $\text{pK}_{\text{HA}}$  a  $\mu = 0'001 \text{ M}$  los valores siguientes:

Disolvente	$\text{pK}_{\text{HA}}$
agua	8'70
10% dioxano	9'00
25% dioxano	9'60
50% dioxano	10'60

En la figura II-58 se representa la variación del  $\text{pK}_{\text{HA}}$  en función del porcentaje de dioxano. Puede observarse como el  $\text{pK}_{\text{HA}}$  varía linealmente conforme aumenta el tanto por ciento de dioxano en la mezcla, como era de esperar.

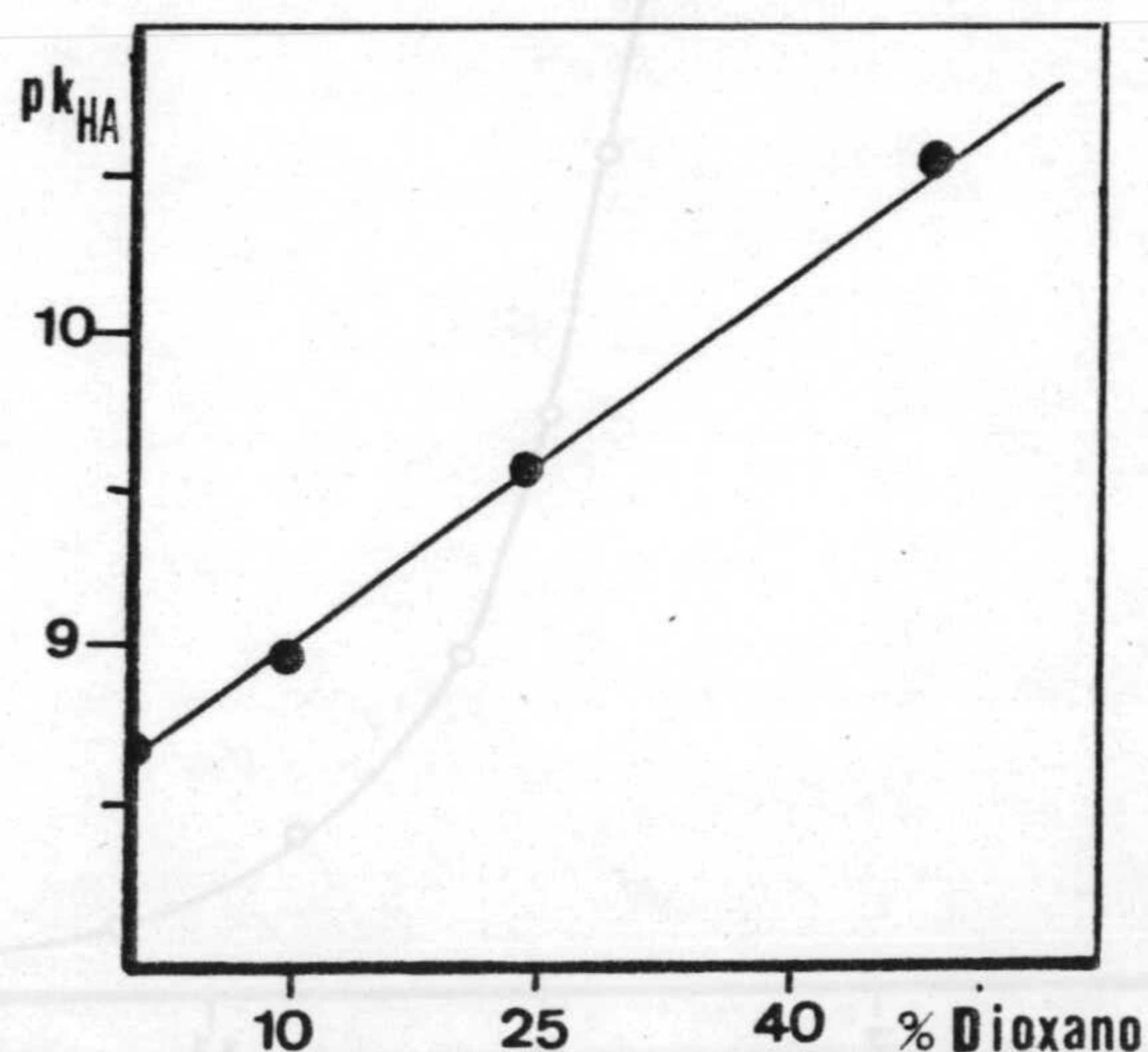


Figura II-58.- Variación del  $\text{pK}_{\text{HA}}$  en función del porcentaje de dioxano.  $\mu = 0'001 \text{ M}$ .



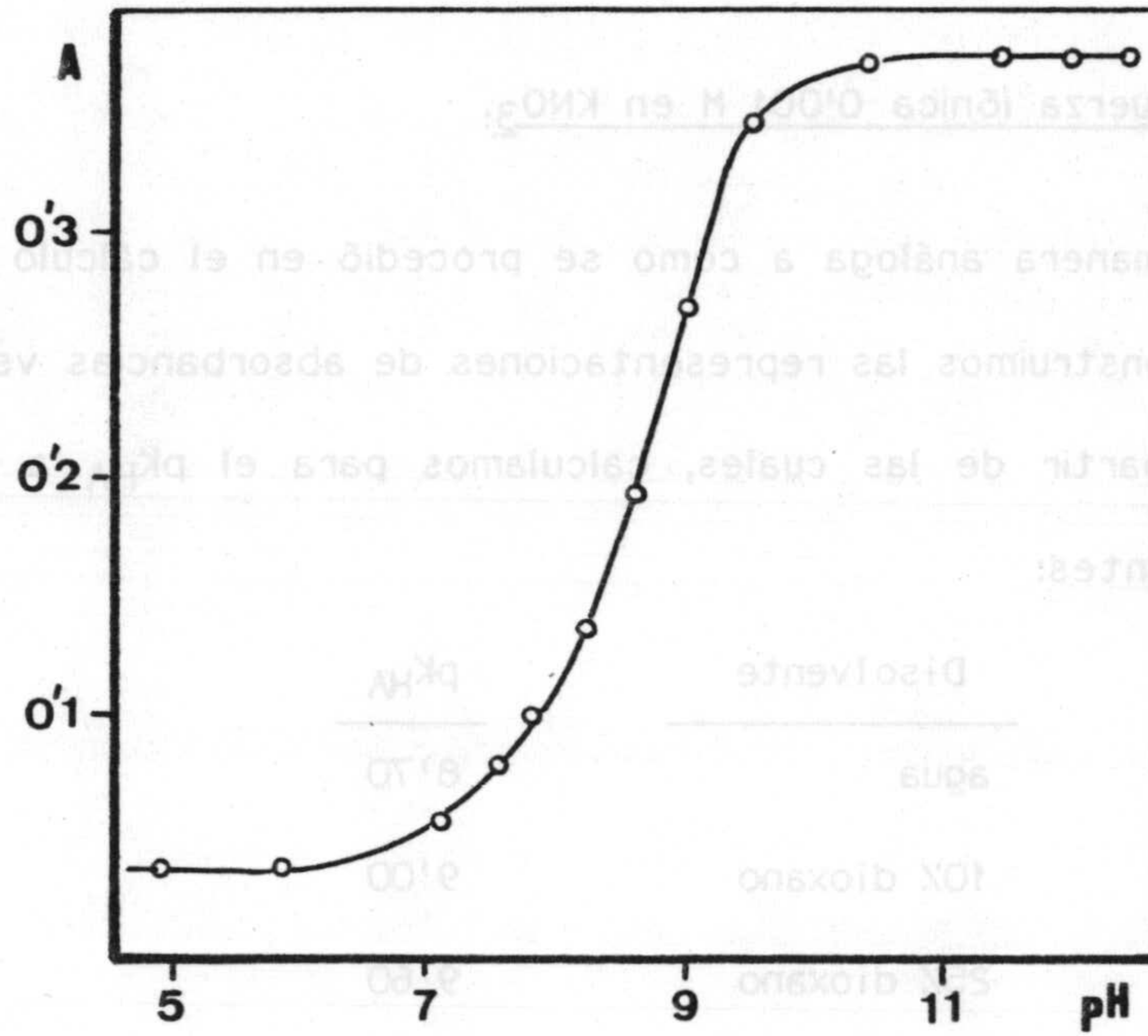


Figura II-50.- Método de Pease y Williams. Disolución acuosa.  
 $[N-FAMHA]=1.3 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 300$  nm.  $\mu = 0.001$  M.

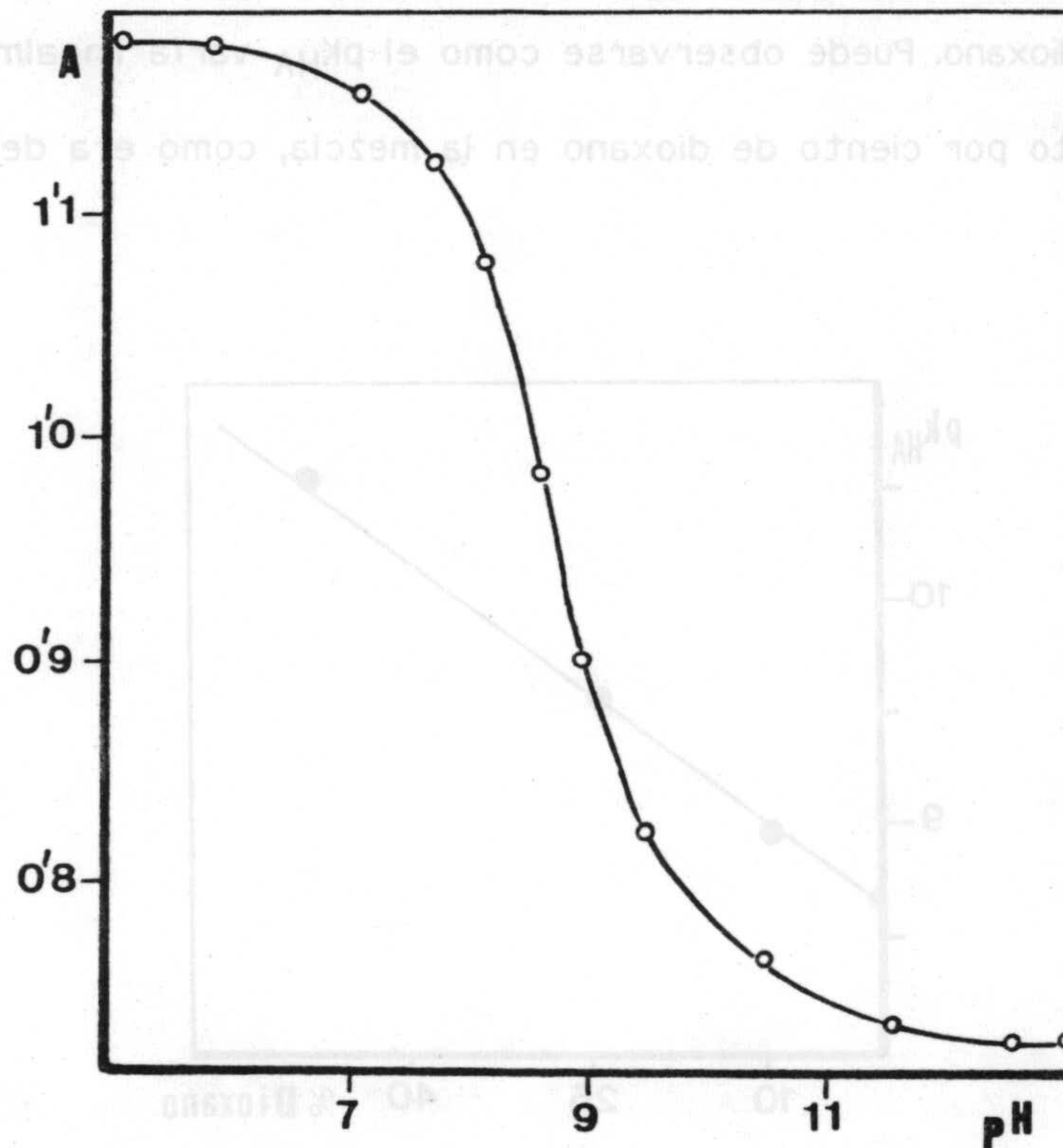


Figura II-51.- Método de Pease y Williams. Disolución acuosa.  
 $[N-FAMHA]=1.3 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 245$  nm.  $\mu = 0.001$  M.



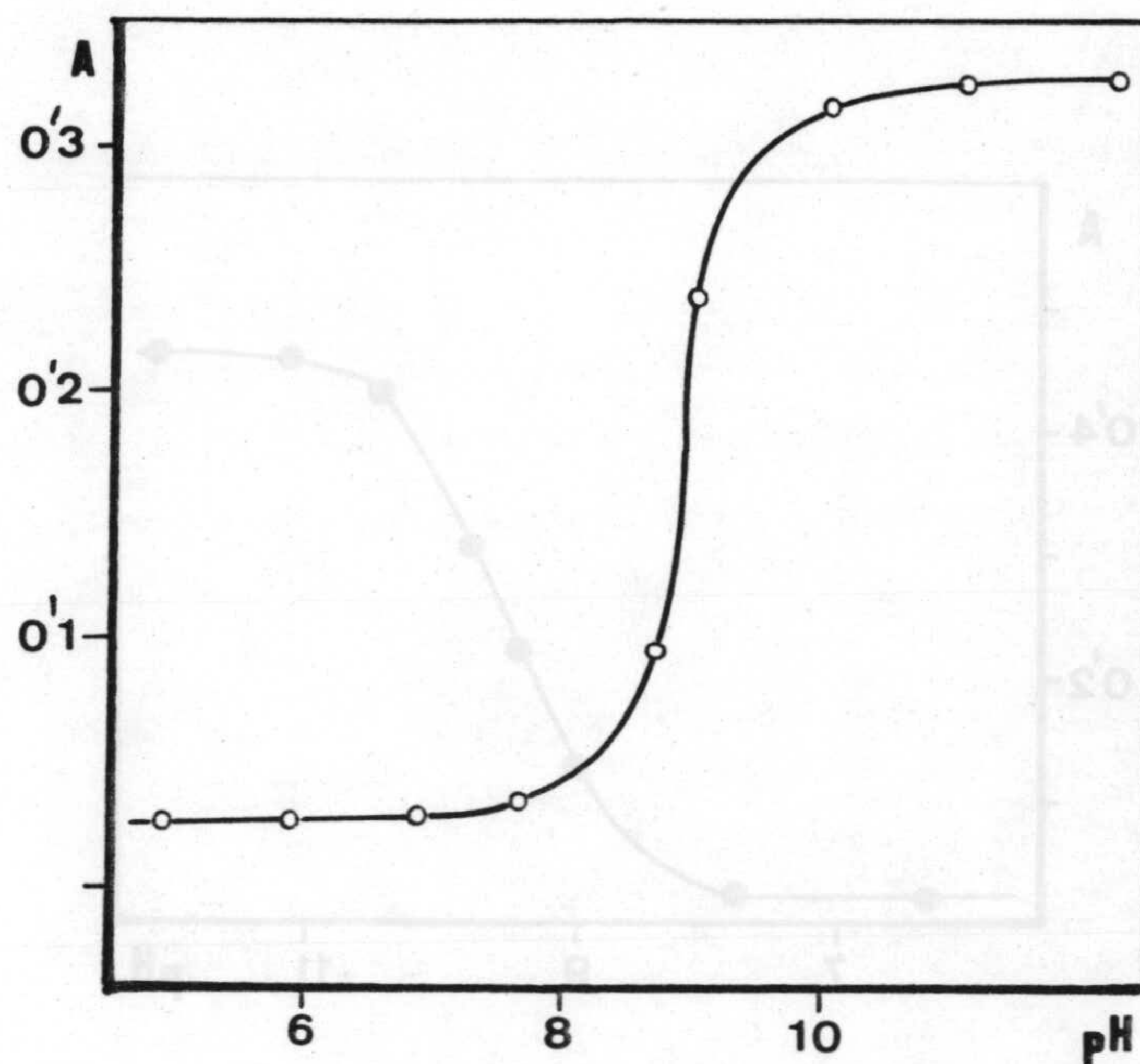


Figura II-52.- Método de Pease y Williams. 10% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1.2 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 300$  nm.  $\mu = 0.001$  M.

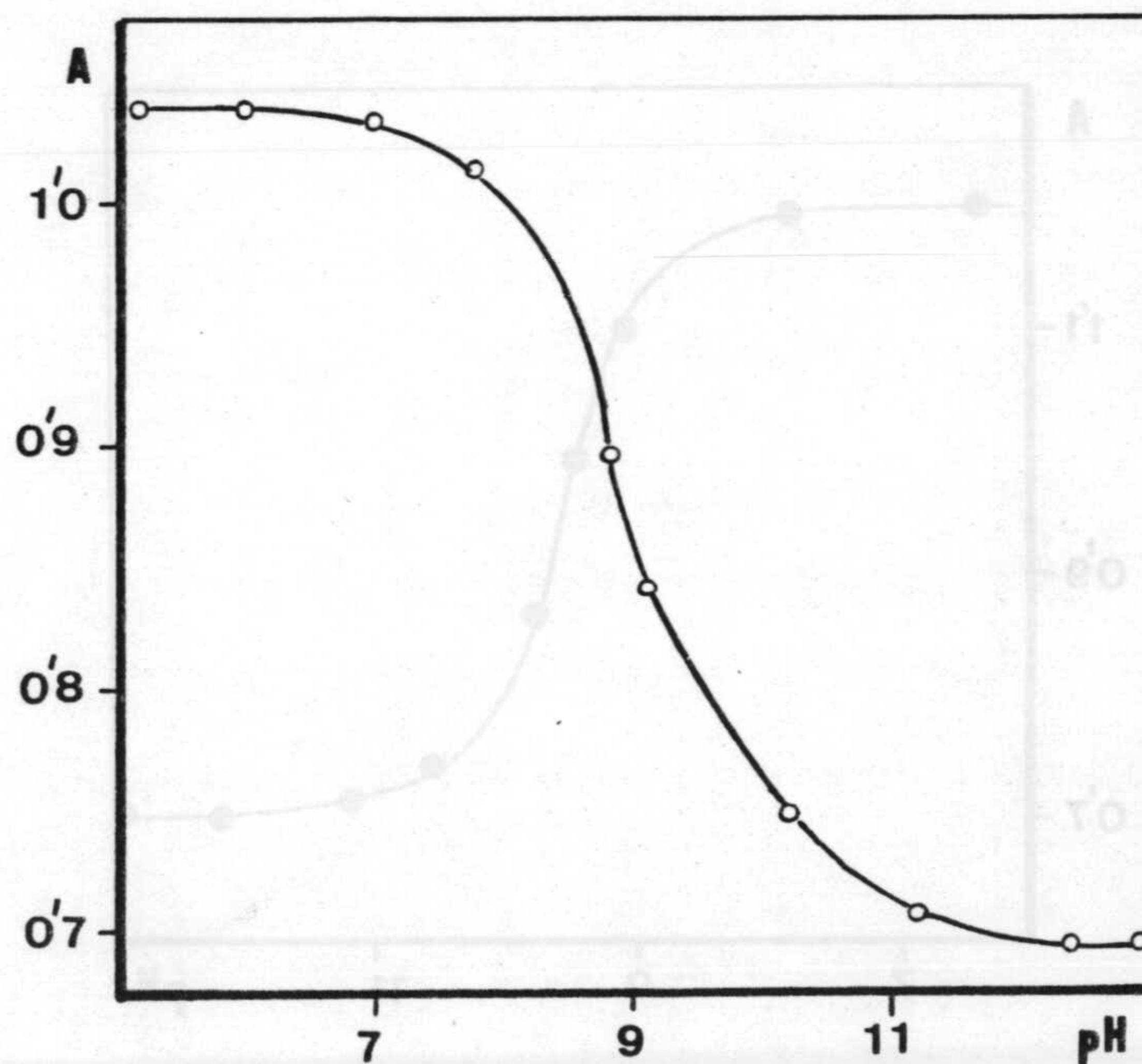


Figura II-53.- Método de Pease y Williams. 10% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1.2 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 245$  nm.  $\mu = 0.001$  M.



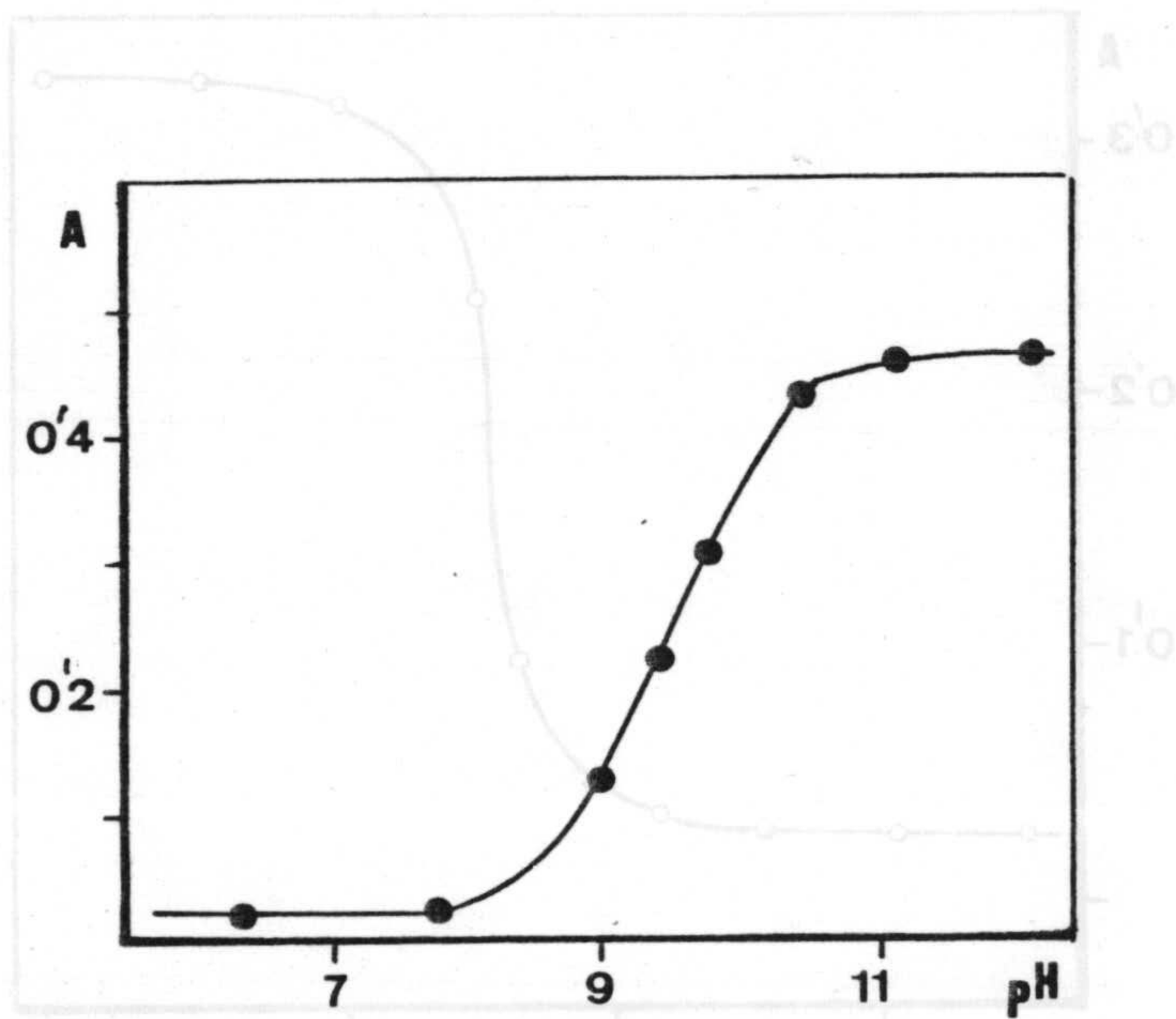


Figura II-54.- Método de Pease y Williams. 25% de dioxano.  
 $[N-FAMHA] = 1.2 \cdot 10^{-4} M$ .  $\lambda = 300 \text{ nm}$ .  $\mu = 0.001 M$ .

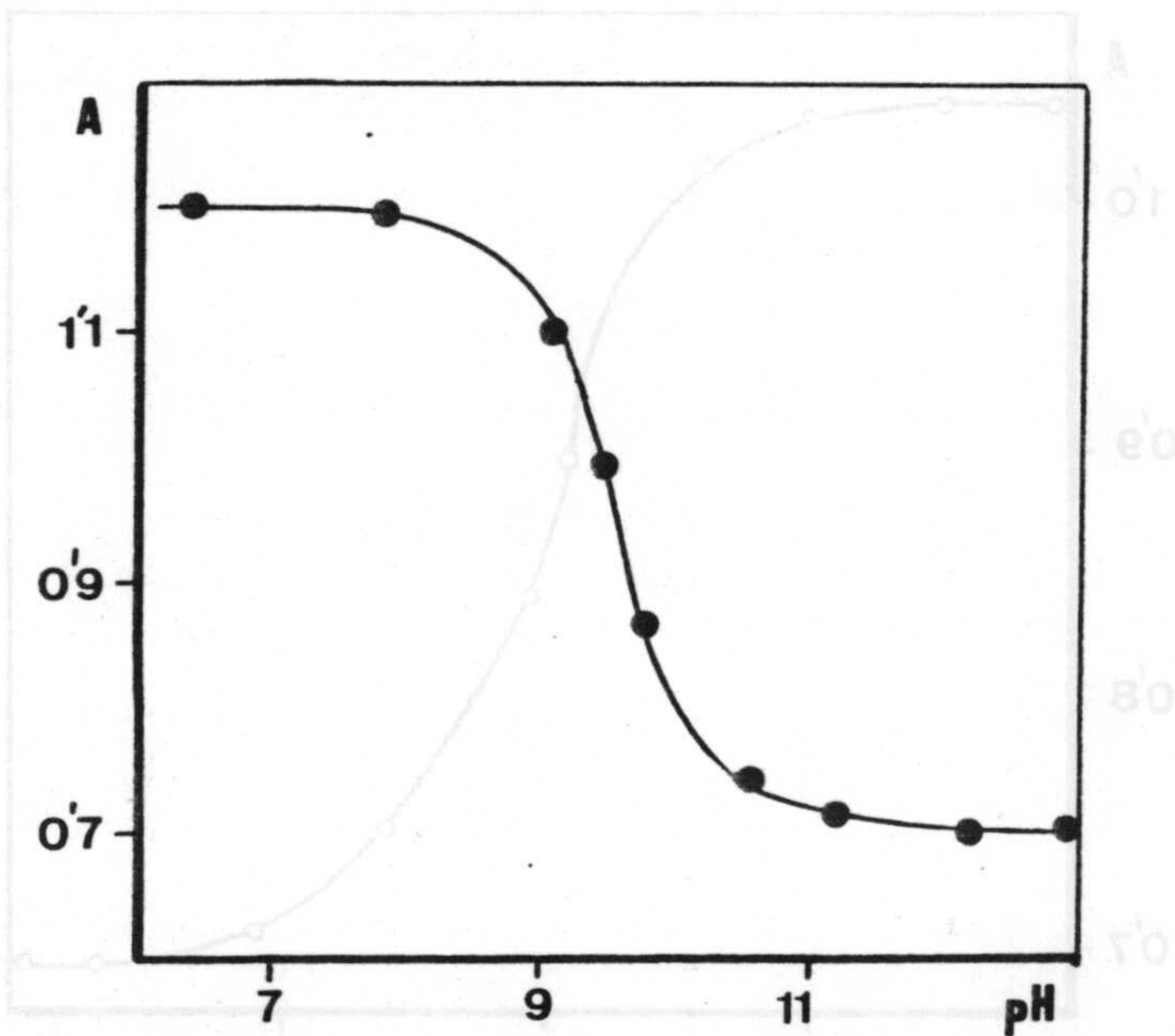


Figura II-55.- Método de Pease y Williams. 25% de dioxano.  
 $[N-FAMHA] = 1.2 \cdot 10^{-4} M$ .  $\lambda = 245 \text{ nm}$ .  $\mu = 0.001 M$ .



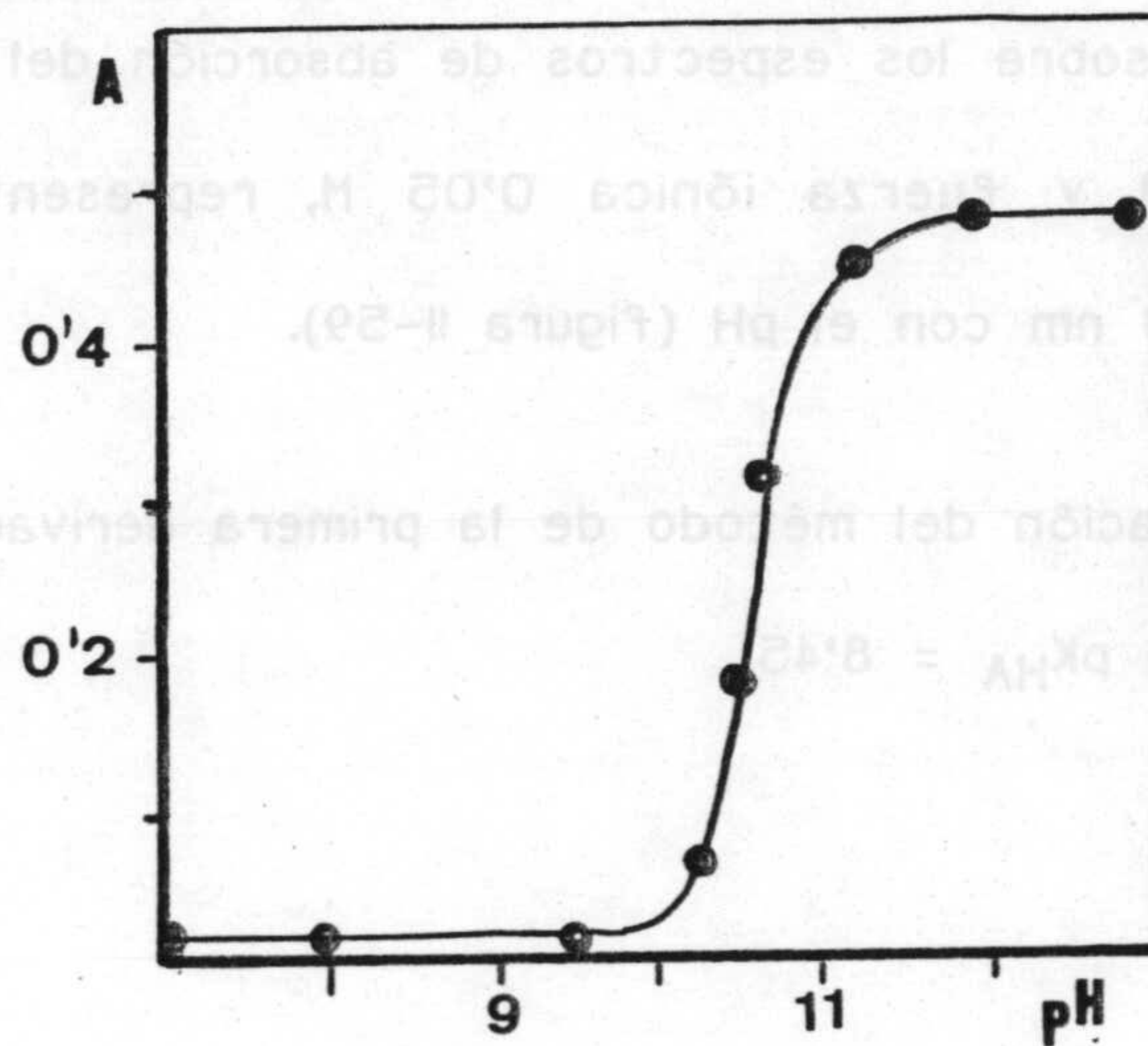


Figura II-56.- Método de Pease y Williams. 50% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1'2 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 300$  nm.  $\mu = 0'001$  M.

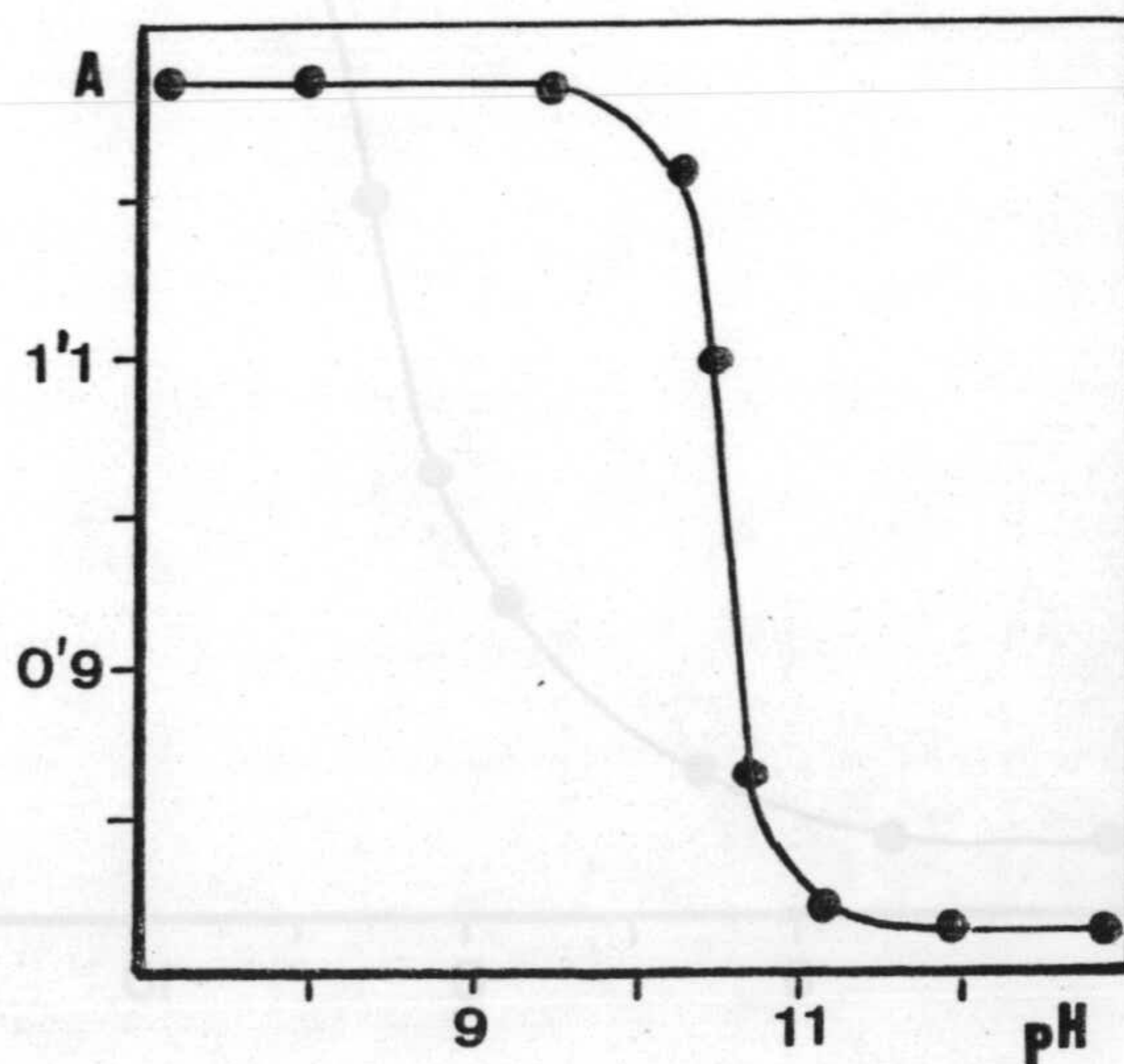


Figura II-57.- Método de Pease y Williams. 50% de dioxano.  
 $[N-FAMHA]=1'2 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 300$  nm.  $\mu = 0'001$  M.



c) Fuerza iónica 0'05 M en  $\text{KNO}_3$ .

A partir de los resultados encontrados en el estudio de la influencia que ejerce el pH sobre los espectros de absorción del N-FAMHA en disolución acuosa  $8'0 \cdot 10^{-5}$  M y fuerza iónica 0'05 M, representamos la variación de absorbancias a 300 nm con el pH (figura II-59).

Por aplicación del método de la primera derivada se calcula que para esta fuerza iónica,  $\text{p}K_{\text{HA}} = 8'45$ .

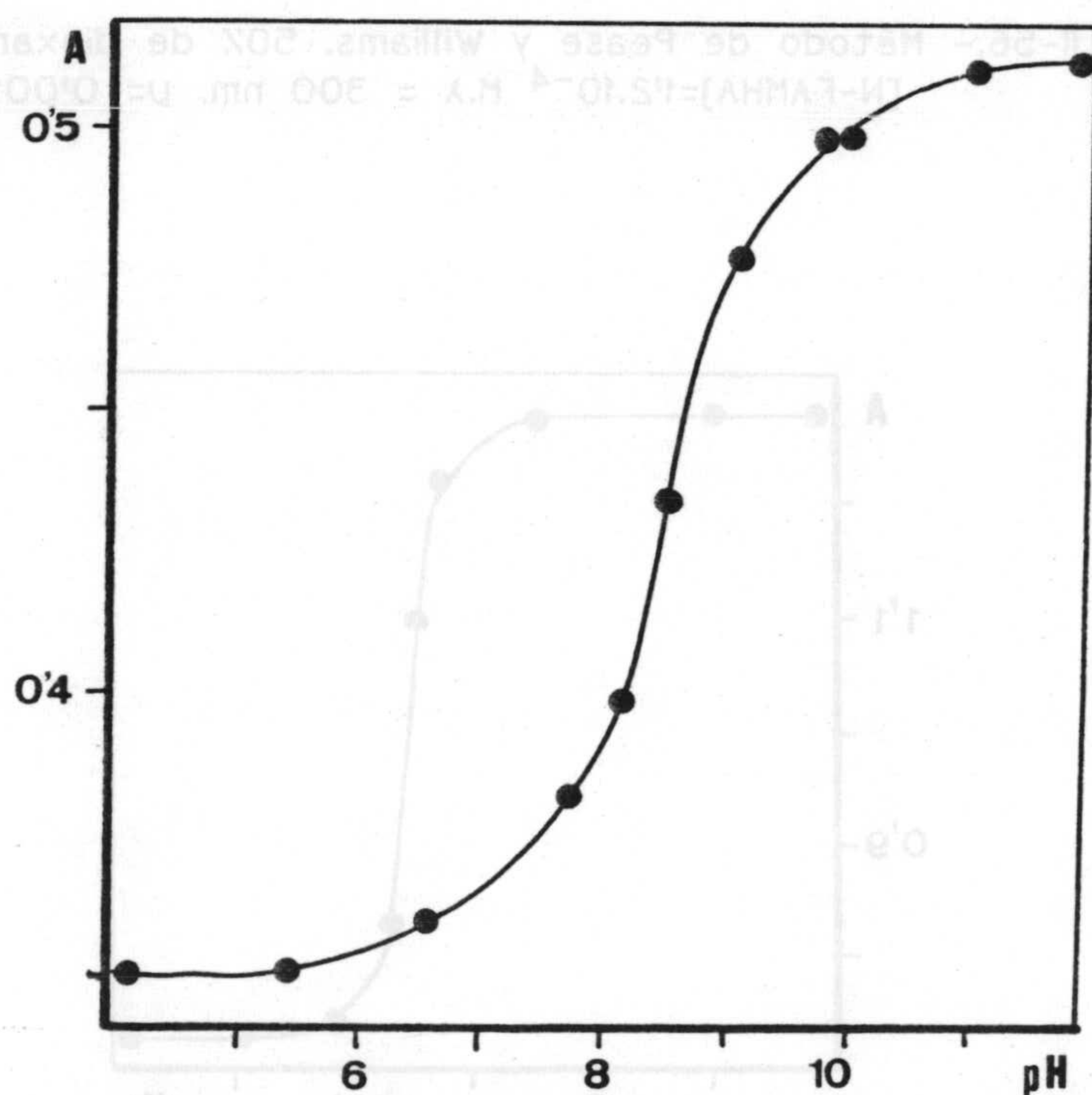
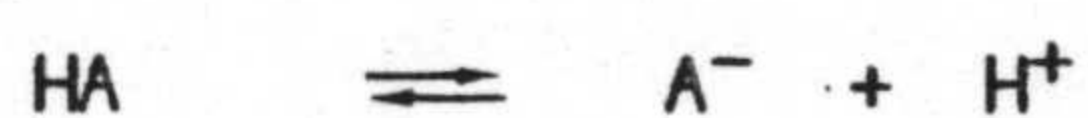


Figura II-59.- Método de Pease y Williams. Disolución acuosa.  
[N-FAMHA] =  $8'0 \cdot 10^{-5}$  M.  $\mu = 0'05$  M.  $\lambda = 300$  nm.



Si representamos el proceso de disociación de un ácido monoprótico HA por la ecuación:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

es fácil encontrar que dicha constante está relacionada con la fuerza iónica del medio por la ecuación:

$$\text{p}K_a = \text{p}K_a^0 + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

donde  $K_a^0$  es la constante termodinámica del equilibrio.

Todo ello predice una disminución del pK conforme aumenta la fuerza iónica del medio.

En la tabla II-10, donde se reúnen los resultados encontrados, puede observarse una variación del  $\text{p}K_{\text{HA}}$  del N-FAMHA con la fuerza iónica del medio concordante con el sistema teórico antes establecido.



**TABLA II-10**

Valores del  $pK_{HA}$  del N-FAMHA en agua y en mezclas dioxano-agua, en función de la fuerza iónica del medio.

Disolvente	Fuerza iónica (M)		
	0'1	0'05	0'001
Agua	8'35	8'45	8'70
Dioxano 10%	8'70	----	9'00
Dioxano 25%	9'40	----	9'60
Dioxano 50%	10'50	----	10'60



3.9.2.-DETERMINACION DE LOS pK DEL N-FAMHA POR MEDIDAS DE SU REPARTO ENTRE AGUA Y CLOROFORMO.

1) Cálculo de pK<sub>H</sub>:

Por sustitución en la ecuación (3) ; para valores de pH « pK<sub>HA</sub>, tenemos:

$$D = \frac{P_D}{1 + \frac{[H^+]}{K_H}}$$

Operando adecuadamente:

$$\lg D = \lg (P_D - D) - pK_H - \lg [H^+]$$

por aplicación del concepto  $\lg [H^+]_{\frac{1}{2}}$ , resulta

$$\lg [H^+]_{\frac{1}{2}} = \lg (P_D - 1) - pK_H \quad (*)$$

A partir de las figuras II-36 y 37 se calcula que  $[H^+]_{\frac{1}{2}} = 24'5$  y que  $P_D = 44'65$ .

Por sustitución de estos valores en la ecuación (\*) encontramos finalmente que  $pK_H = 0'25$ .



2) Cálculo de  $pK_{HA}$

Operando con la ecuación (3) para valores de  $pH \gg pK_H$ , tenemos:

$$D = \frac{P_D}{1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}}$$

tomando logaritmos  $\lg D = \lg (P_D - D) + pK_{HA} - pH$

por aplicación del concepto de  $pH_{1/2}$ , resulta

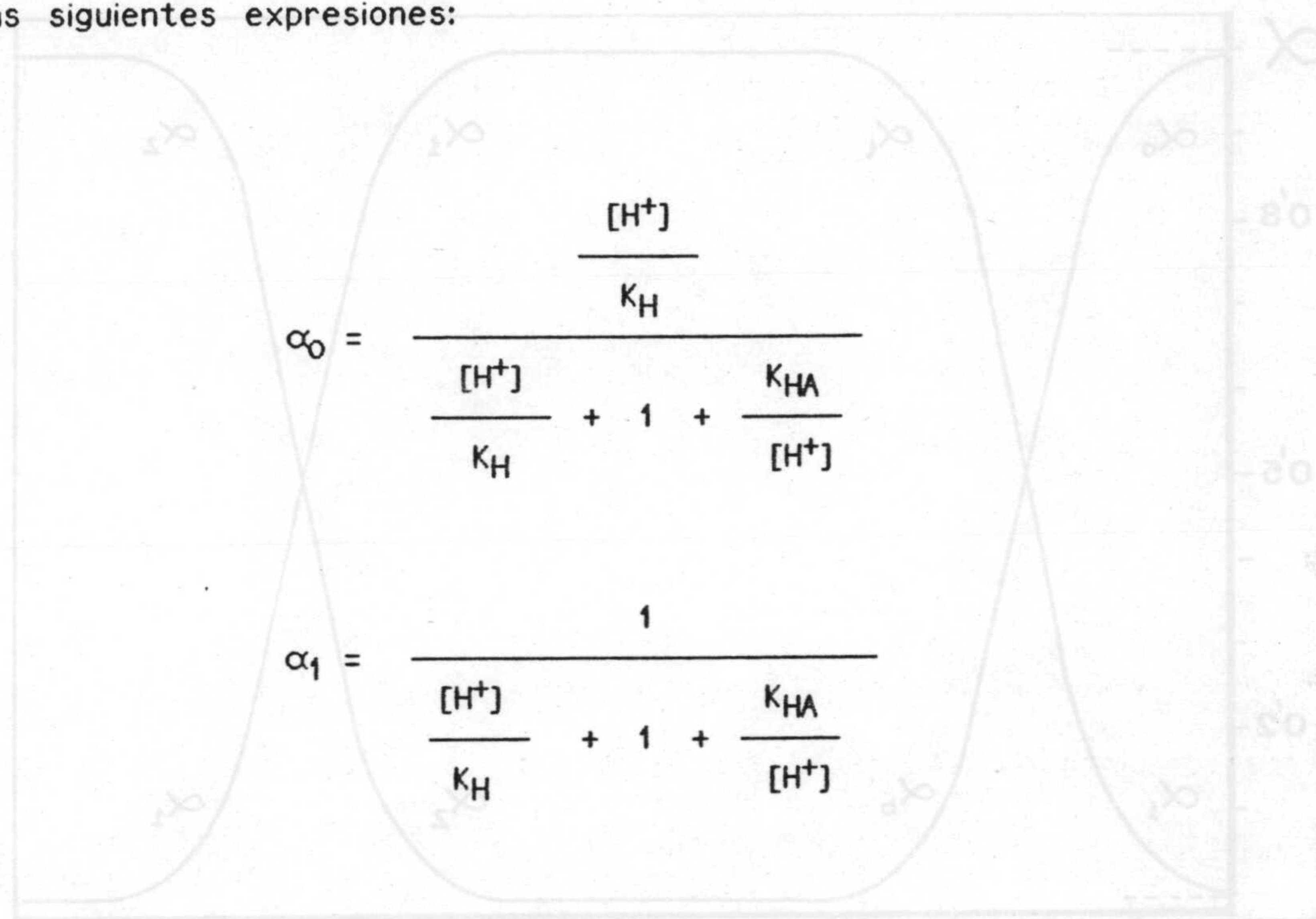
$$pH_{1/2} = \lg (P_D - 1) + pK_{HA} \quad (*)$$

A partir de los valores calculados de  $pH_{1/2}$ , así como de los  $P_D$  correspondientes, encontramos por aplicación de la ecuación (\*) un valor de  $pK_{HA} = 8.35$ , que coincide exactamente con el obtenido para la misma fuerza iónica por el método de Pease y Williams.



### 3.9.3.-FRACCIONES IONICAS DEL N-FAMHA

Se procede al cálculo de las fracciones iónicas del N-FAMHA a partir de las siguientes expresiones:


$$\alpha_0 = \frac{\frac{[H^+]}{K_H}}{\frac{[H^+]}{K_H} + 1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}}$$
$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_H} + 1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}}$$
$$\alpha_2 = \frac{\frac{K_{HA}}{[H^+]}}{\frac{[H^+]}{K_H} + 1 + \frac{K_{HA}}{[H^]}}$$

La figura II-60 muestra los resultados obtenidos.



Se procede al cálculo de las fracciones iónicas del N-FAMHA a partir

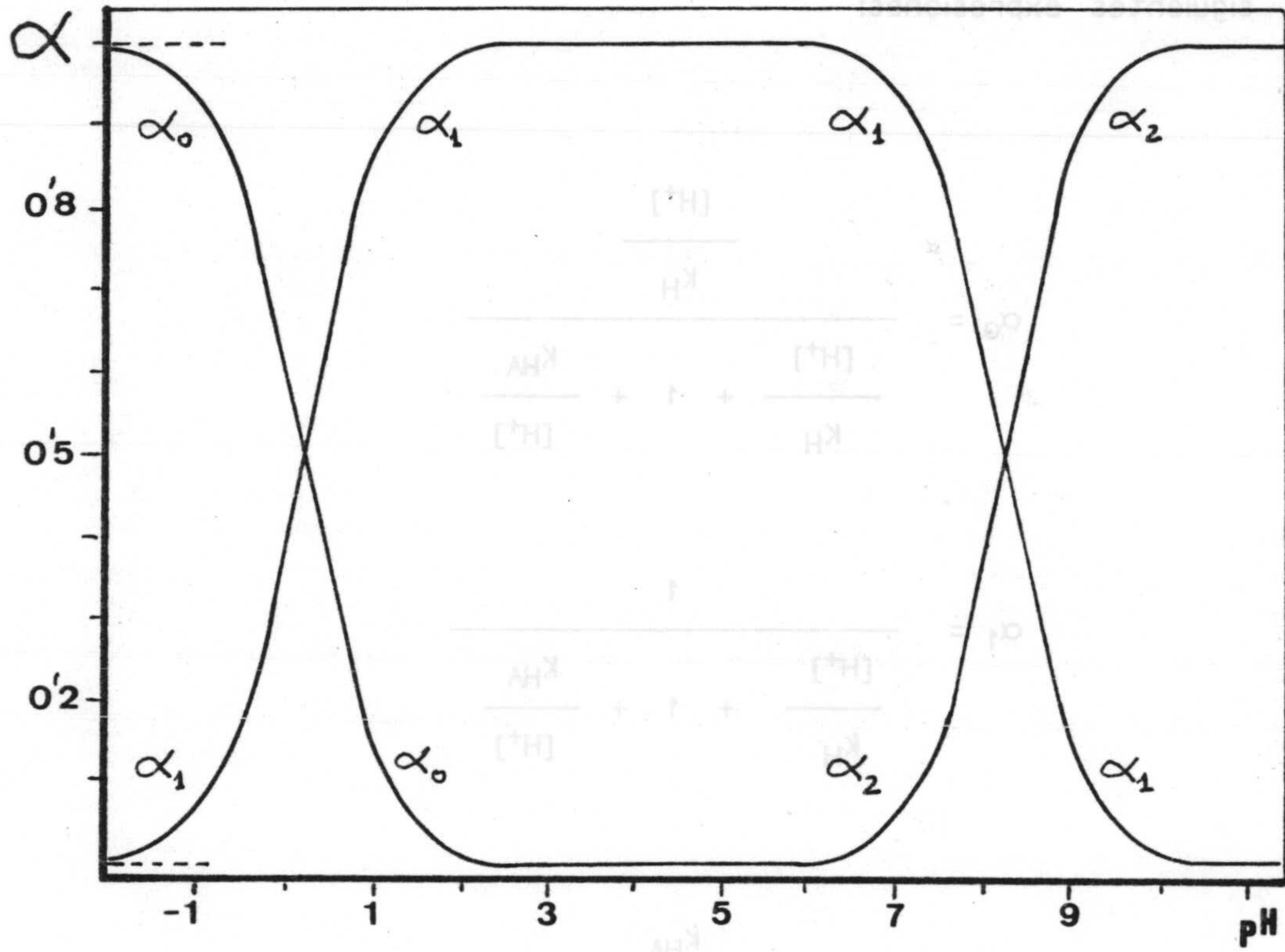
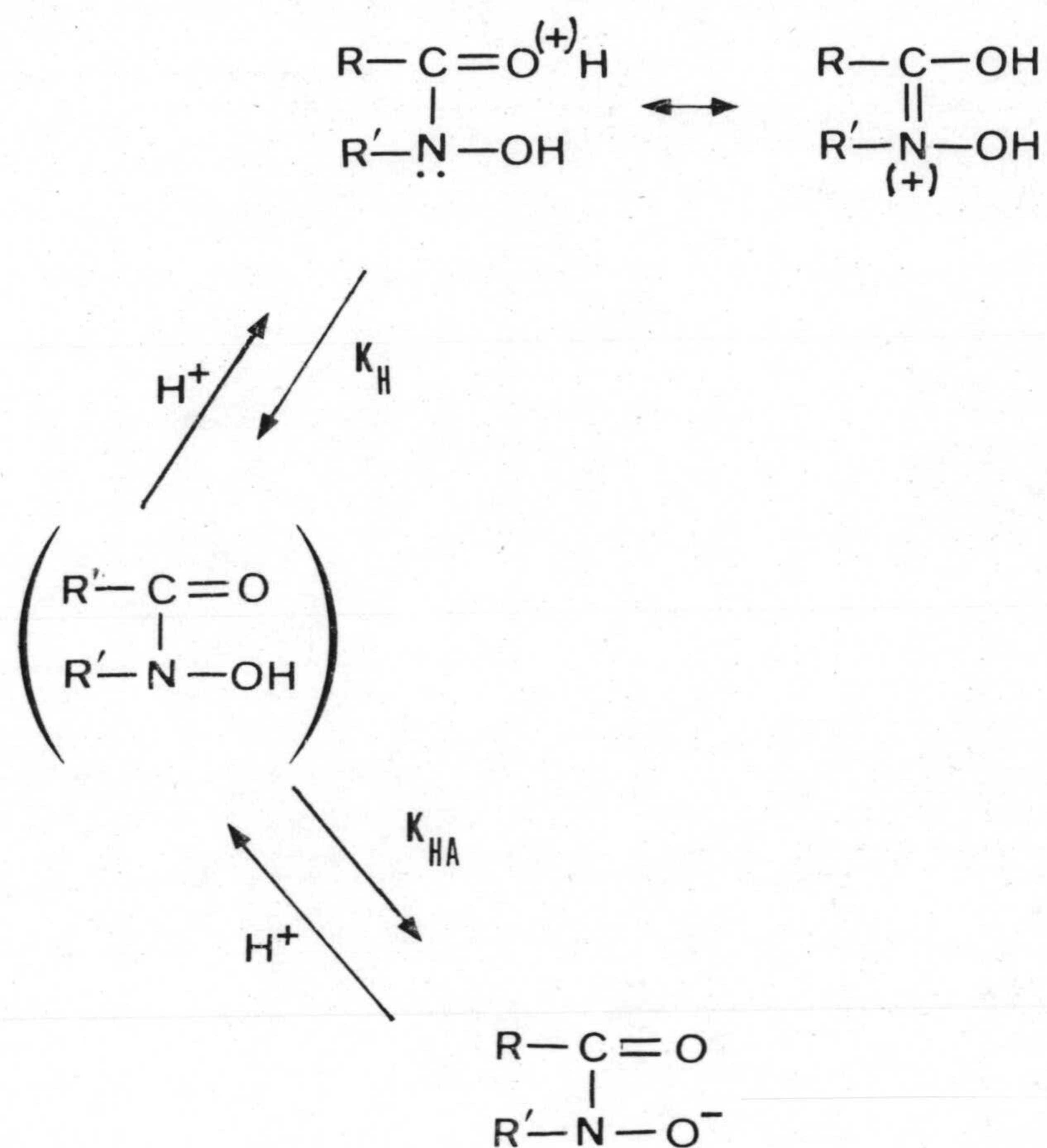


Figura II-60.- Fracciones iónicas del N-FAMHA en medio acuoso.

La figura II-60 muestra los resultados obtenidos.



Las experiencias hasta aquí realizadas permiten proponer para los procesos del N-FAMHA, los siguientes equilibrios:



donde el catión  $\text{H}_2\text{A}^+$  podría existir como alguna de las formas indicadas o en resonancia entre ellas, lo que sería preciso verificar por otras técnicas.







Capítulo III : REACCIONABILIDAD DEL N-FAMHA FRENTE A IONES INORGANICOS







## REACCIONABILIDAD DEL N-FAMHA FRENTE A IONES INORGANICOS

En el presente capítulo se reúnen los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad del N-FAMHA frente a iones inorgánicos, en la extracción en cloroformo de los productos formados, y se establece la sensibilidad de aquellos ensayos que resultan positivos.

### Parte experimental

#### Disoluciones empleadas:

- Disolución de reactivo: Se preparó una disolución de N-FAMHA de 0'5 g/L por pesada de la cantidad precisa y posterior adición de NaOH 0'1 N hasta conseguir su total disolución, enrasando a continuación hasta 1 L con agua destilada.

- Disoluciones de ácidos y bases de concentraciones 2 N, 1 N, 0'1 N y 0'02 N de HCl, HNO<sub>3</sub>, HAc, NH<sub>4</sub>OH y NaOH recién preparadas.

- Disoluciones de cationes: Se prepararon de concentración 1 g/L en catión, por disolución, según la forma habitual, de las sales que se indican en la tabla III-1, todas ellas de calidad R.A.

- Disoluciones de EDTA, cianuro, fluoruro, oxalato y citrato de concentración 1 g/L, preparadas a partir de productos Merck R.A. por pesada directa.

- Cloroformo Panreac, R.A.



TABLA III-1

Sales empleadas para las disoluciones de cationes

Catión	Sal empleada	Catión	Sal empleada
Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	Ni(II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(II)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Hg <sub>2</sub> (II)	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Mn(II)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Tl(III)	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Be(II)	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Hg(II)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	V(V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Cu(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Ti(IV)	TiCl <sub>4</sub>
Cd(II)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr(IV)	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	Nb(V)	NbCl <sub>5</sub>
As(III)	AsCl <sub>3</sub>	In(III)	InCl <sub>3</sub>
As(V)	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Mo(VI)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MoO <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Sb(III)	SbCl <sub>3</sub>	Th(IV)	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Sn(II)	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	W(VI)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
Sn(IV)	SnCl <sub>4</sub>	Ce(III)	CeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Ce(IV)	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Fe(II)	Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Y(III)	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Fe(III)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Ca(II)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Cr(III)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Sr(II)	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Cr(VI)	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ba(II)	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Co(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
K(I)	KNO <sub>3</sub>		



1.- REACCIONABILIDAD GENERAL COLORIMETRICA Y EXTRACTOCOLORIMETRICA DEL N-FAMHA  
FRENTE A IONES INORGANICOS.

Método operatorio:

Los ensayos se han realizado empleando tubos de ensayo de 14 cm de diámetro y 14 cm de longitud. En todos ellos el orden de adición ha sido el siguiente: 6 gotas de disolución del catión en estudio, 12 gotas de disolución del reactivo, y la cantidad precisa de ácido o base para conseguir el pH adecuado, diluyendo después con agua desionizada hasta un volumen final aproximado de 2 mL. Transcurridos unos minutos se comparó el ensayo con blancos que contenían catión o reactivo en idénticas condiciones operatorias.

El pH fué medido en cada caso, mediante papel indicador universal Merck de escala de pH entre 1 y 10, siendo los intervalos investigados los siguientes: menor de 1, 1-3, 3-5, 5-7, 7-9, y mayor de 9. Para conseguir medio ácido se utiliza HCl, excepto en aquellos casos en los que el catión ensayado origina precipitado con ión cloruro, por lo que se sustituye por  $\text{HNO}_3$ .

En iguales condiciones operatorias se ensaya para todos los cationes investigados, la posible extracción de los productos de reacción. Para ello se añade 1 mL de cloroformo y se agita vigorosamente.

Para los cationes que se observa alguna reacción, se procede a establecer la sensibilidad de la misma, operando de manera análoga a la antes descrita, sobre disoluciones de catión cada vez más diluidas, anotandose como concentración límite la correspondiente a la disolución más diluida que produce



una diferencia perceptible con el blanco. Finalmente se confirma el límite de dilución repitiendo el ensayo cinco veces, dándose por definitivo si en todas ellas resulta positivo.

Método operativo:

Resultados obtenidos:

A continuación se relacionan las reacciones observadas, las cuales se reúnen en las tablas III-2 y 3.

PLATA (I): Se produce un precipitado grisáceo a partir de pH = 5, siendo más abundante para pH mayor de 9 ( pD = 5 ). Los productos de reacción no se extraen.

PLOMO (II): Desde pH = 5 en adelante se observa un precipitado blanco ( pD = 3'7 ). No hay extracción.

MERCURIO (I): Se forma un precipitado verde a pH mayor de 5 ( pD = 3'7 ). No se extrae el producto de la reacción.

COBRE (II): Se produce un precipitado verde a pH mayores de 6. Para pH mayor de 7 se hace verde muy oscuro ( pD = 4'2 ). En el margen de pH de 5 a 9 se extrae en cloroformo, tomando la capa orgánica color verde ( pD = 4'2 ).



CADMIO (II): A partir de pH = 7, en medio básico, se forma un precipitado blanco ( pD = 4'1 ). No se observa extracción.

PALADIO (II): En medio ácido clorhídrico 1 N, la disolución toma un color amarillo-violeta, apareciendo un precipitado violeta lentamente. En dicho medio no hay extracción. En el intervalo de pH comprendido entre 1 y 7 aparece una disolución amarillo-verdosa; el producto formado se extrae, coloreando la fase orgánica de una tonalidad amarillenta muy débil. Entre pH 7 y 9 se forma un precipitado amarillo en el seno de una disolución verde; el correspondiente extracto es de color naranja ( pD = 3'7 ). Para pH mayor de 9 la reacción transcurre de igual manera en medio homogéneo, si bien los colores son más intensos ( pD = 3'5 ), pero los productos formados no se extraen en cloroformo.

MOLIBDENO (VI): Origina una coloración amarilla entre pH 5 y 7, ( pD = 4'7 ), que se extrae en cloroformo en este intervalo de pH, dando también un color amarillo ( pD = 4'7 ).

HIERRO (III): Origina una coloración rosa entre pH 1 y 5 ( pD = 5'3 ). La extracción con cloroformo se observa desde pH 1 hasta 5 con coloración amarilla, de pH 5 a 7 color naranja ( pD = 5'8 ) y de 7 a 9 nuevamente amarilla.

HIERRO (II): Se produce un color rosa-violeta en medio ácido ( pH 1 a 7 ) ( pD = 5'7 ). En medio básico aparece un precipitado naranja. Se produce extracción en cloroformo entre pH 1 a 9, dando una coloración naranja en la



fase orgánica ( pD = 6'0 ).

COBALTO (II): Se forma una disolución rosa para cualquier valor de pH menor que 5. En este intervalo no hay extracción. Entre pH 5 y 7 se produce en medio homogéneo una disolución amarillenta, que se extrae en cloroformo con el mismo color pero mucho más débil ( pD = 3'6 ). A partir de pH mayor de 7 aparece un precipitado verde azulado ( pD = 4'4 ) que no se extrae.

NIQUEL (II): Origina una coloración amarilla entre pH 3 y 7 que se extrae entre pH 5 y 7 dotando de color amarillo la fase orgánica ( pD = 4'0 ). A partir de pH = 7 y en medio básico se produce un precipitado verde ( pD = 4'6 ) que no se extrae.

MANGANESO (II): Se forma una disolución amarilla para pH menor de 5, que se extrae en dicho intervalo con igual color. Entre pH 5 y 7 la disolución adquiere un color violeta y el extracto en cloroformo, un color amarillo rosáceo. A partir de pH 7 se genera un precipitado pardo ( pD = 4'7 ) que no se extrae.

ESTAÑO (II): Origina un precipitado blanco entre pH 1 y 9 ( pD = 5'4 ). No se extrae en cloroformo.

ALUMINIO (III): En medio homogéneo se forma un precipitado blanco entre pH 7 y 9 ( pD = 3'9 ) que no se extrae en cloroformo.



INDIO (III): Origina un precipitado blanco en el intervalo de pH de 3 a 9 ( pD = 3'0 ). El producto no se extrae en cloroformo.

VANADIO (V): Se observa una coloración violeta para pH menor de 2 ( pD = 5'4 ). Entre pH 2 y 6, la disolución toma un color amarillo pardo. A mayores valores de pH, la disolución es amarillenta pero de menor intensidad. Al agitar los productos de reacción con cloroformo se obtiene un extracto violeta por debajo de pH 1 y entre pH 1 a 9 otro pardo amarillento ( pD = 5'4 a pH = 2 ).

NIOBIO (V): Origina un precipitado que vá del blanco al amarillo verdoso entre pH 1 y 9 ( pD = 4'3 ). Al extraer con cloroformo para valores de pH de la fase acuosa comprendidos entre 1 y 6, se genera una emulsión blanca en la fase orgánica.

URANIO (VI): Entre pH 3 y 9 origina una disolución amarilla, que es más intensa en el intervalo de 7 a 9 ( pD = 3'7 ). Los productos no se extraen en cloroformo.

TITANIO (IV): A partir de pH 1, origina un precipitado amarillo verdoso con máxima sensibilidad en el intervalo de pH de 1 a 5 ( pD = 4'6 ). Los productos de reacción se extraen en el intervalo 1 a 5 de pH con una coloración amarilla ( pD = 4'3 ).

CIRCONIO (IV): Desde pH = 3 en adelante, aparece en medio homogéneo un precipitado blanco ( pD = 4'6 ). La extracción con cloroformo origina en esta



fase una emulsión blanca,

TORIO (IV): En el intervalo de pH de 3 a 9 aparece un precipitado blanco, más abundante entre pH 5 y 7 ( pD = 3'7 ). En la extracción con cloroformo se forma una emulsión blanca.

CERIO (IV): A pH menor de 7 se forma una coloración verde y para un pH mayor de 7 un precipitado naranja ( pD = 4'3 ). Al agitar estos productos de reacción con cloroformo se obtienen extractos verdes ( pH < 7 ) y marrones ( pH > 7 ).

YTRIO (III): Se forma un precipitado blanco a pH superior a 7 ( pD = 4'3 ) y entre pH 1 y 7 se obtienen extractos amarillentos ( pD = 4'3 ).

ESTRONCIO (II): Dá un precipitado blanco a pH superior a 10, que no se extrae en cloroformo.

BARIO (II): Aparece un precipitado blanco a pH > 10. En fase orgánica no se observa reacción.

CINC (II): Origina un precipitado blanco en medio básico que no se extrae en cloroformo.

MAGNESIO (II): Dá un precipitado blanco a pH superior a 7. No se observa reacción en cloroformo.



De los datos obtenidos se puede concluir:

a) N0 se observa reacción en ninguno de los medios ensayados con los siguientes iones:  $Tl(III)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $As(III)$ ,  $As(V)$ ,  $Sb(III)$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $Co(III)$ ,  $Be(II)$ ,  $W(VI)$ ,  $Ca(II)$  y  $K(I)$ ; es decir 14 de los 42 ensayados. Reacciona por tanto con 28 iones, lo que indica la escasa selectividad del N-FAMHA.

Si efectuamos la extracción con cloroformo, la ausencia de reacción extracto-colorimétrica se extiende además a los iones:  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Hg_2(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $In(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $UO_2(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Zn(II)$  y  $Mg(II)$ ; con lo que se eleva a 28 el número de iones con los que no se aprecia reacción; en consecuencia se observa extracción de 15 de los iones ensayados con lo que la selectividad del N-FAMHA es algo mayor.

b) Reaccionan a pH menor de 1 los iones  $Pd(II)$ ,  $Co(II)$  y  $V(V)$ .

c) Reaccionan entre pH 1 y 5 los iones  $Pd(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Sn(II)$ ,  $In(III)$ ,  $V(V)$ ,  $U(VI)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Th(IV)$ ,  $Nb(V)$ ,  $Ce(III)$ ,  $Ce(IV)$ ,  $Y(III)$ . Los subrayados originan productos de reacción que se extraen en cloroformo. Los iones  $Ce(III)$  e  $Y(III)$  no reaccionan perceptiblemente en medio homogéneo y solo se observa coloración en los extractos en cloroformo.



d) Reaccionan en medio ácido débil ( pH 5 a 7 ) los iones Ag(I), Pb(II), Hg<sub>2</sub>(II), Cu(II) , Pd(II) , Mo(VI) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , Sn(II), In(III), V(V) , Nb(V) , U(VI), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Ce(III) , Ce(IV), Y(III) y Fe(II). En el caso de los iones subrayados también se observa reacción en cloroformo. Los iones Fe(III) e Y(III) solo reaccionan perceptiblemente en la fase orgánica.

e) Reaccionan en medio básico débil ( pH 7-9 ) los iones Ag(I), Pb(II), Hg<sub>2</sub>(II), Cu(II), Cd(II), Pd(II) , Fe(III) , Fe(II) , Co(II), Ni(II), Mn(II), Sn(II), Al(III), In(III), V(V) , Nb(V), U(VI), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Ce(III), Ce(IV) , Y(III), Zn(II) y Mg(II). El ión Fe(III) no reacciona apreciablemente en medio homogéneo, pero sí en fase orgánica.

f) Reaccionan en medio básico fuerte ( pH > 9 ) los iones Ag(I), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Pd(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Ce(III), Ce(IV) , Y(III), Sr(II), Ba(II), Zn(II) y Mg(II).

Los medios en los que el N-FAMHA se presenta más reactivo son el básico débil (25 iones) y el ácido débil (22 iones); mientras que se comporta como un reactivo muy selectivo a pH menor de 1 (3 iones), y algo menos entre pH 1 y 3 donde dan reacción positiva 12 iones. En lo que respecta a la extracción de los productos formados en cloroformo, para pH de la fase acuosa menor que 1, se extrae exclusivamente el V(V); en medio ácido fuerte se extraen 9 iones; en medio ácido débil 11 iones; en medio básico débil 6 iones; y en medio básico fuerte solo uno.



(iniciación) TABLA III-2

Reaccionabilidad general colorimétrica del N-FAMHA frente a iones inorgánicos.

CATION	pH					
	< 1	1-3	3-5	5-7	7-9	> 9
Ag(I)				pp gris	pp gris	pp gris
Pb(II)				pp blanco	pp blanco	pp blanco
Hg <sub>2</sub> (II)				pp verde	pp verde	
Cu(II)				pp verde	pp verde	pp verde
Cd(II)					pp blanco	pp blanco
Pd(II)	am-viol	am-verde	am-verde	am-verde	verde	verde
Mo(VI)				amarillo		
Fe(III)		rosa	rosa			
Fe(II)		viol-rosa	viol-rosa	viol-rosa	pp naranja	
Co(II)	rosa	rosa	rosa	am-rosa	pp ver-az	pp verde
Ni(II)			amarillo	amarillo	pp verde	pp verde
Mn(II)		amarillo	amarillo	violeta	pp pardo	pp pardo
Sn(II)		pp blanco	pp blanco	pp blanco	pp blanco	
Al(III)					pp blanco	
In(III)			pp blanco	pp blanco	pp blanco	
V(V)	violeta	violeta	am-pardo	am-pardo	amarillo	amarillo
Nb(V)		pp blanco verdoso	pp blanco verdoso	pp blanco verdoso	pp amarillo	

am = amarillo ; viol = violeta ; ver = verde ; az = azul.



**TABLA III-2 (continuación)**

Reaccionabilidad general colorimétrica del N-FAMHA frente a iones inorgánicos.

CATION	pH					
	< 1	1-3	3-5	5-7	7-9	> 9
U(VI)			amarillo	amarillo	amarillo	
Ti(IV)		pp am-ver	pp am-ver	pp am-ver	pp am-ver	pp am-ver
Zr(IV)			pp blanco	pp blanco	pp blanco	pp blanco
Th(IV)			pp blanco	pp blanco	pp blanco	
Ce(III)				pp naranja	pp naranja	
Ce(IV)		verde	verde	verde	pp naranja	pp naranj
Y(III)					pp blanco	pp blanco
Sr(II)						pp blanco
Ba(II)						pp blanco
Zn(II)					pp blanco	pp blanco
Mg(II)					pp blanco	pp blanco

En las tablas III-3 y 4 se reúnen los resultados obtenidos al establecer la sensibilidad, según el método ya descrito, de aquellas recciones que resultaron positivas, donde se indica el intervalo al que la misma resultó ser máxima.



TABLA III-3

Reaccionabilidad general colorimétrica: Sensibilidad de los ensayos

CATION	pH	Reacción	D	pD
Ag(I)	>9	pp gris-verdoso	1 : 100.000	5'0
Pb(II)	7-9	pp blanco	1 : 6.000	3'7
Hg <sub>2</sub> (II)	7-9	pp verde-amarillento	1 : 6.000	3'7
Cu(II)	>7	pp verde oscuro	1 : 16.000	4'2
Cd(II)	>7	pp blanco	1 : 15.000	4'1
Pd(II)	>7	pp amarillo	1 : 5.000	3'5
Mo(VI)	5-7	amarillo	1 : 60.000	4'7
Fe(III)	1-5	rosa	1 : 200.000	5'3
Fe(II)	1-7	rosa-violeta	1 : 600.000	5'7
Co(II)	>7	pp verde-azulado	1 : 25.000	4'4
Ni(II)	>9	pp verde	1 : 40.000	4'6
Mn(II)	7-9	pp amarillo-pardo	1 : 60.000	4'7
Sn(II)	1-7	pp blanco	1 : 250.000	5'4
Al(III)	7-9	pp blanco	1 : 9.000	3'9
In(III)	4-6	pp blanco	1 : 1.000	3'0



**TABLA III-3 (continuación)**

Reaccionabilidad general colorimétrica: Sensibilidad de los ensayos

CATION	pH	Reacción	D	pD
V(V)	1-3	amarillo-pardo	1 : 250.000	5'4
Nb(V)	1-6	pp blanco-verdoso	1 : 20.000	4'3
U(VI)	7-9	amarillo	1 : 6.000	3'7
Ti(IV)	1-5	pp amarillo-verdoso	1 : 40.000	4'6
Zr(IV)	3-7	pp blanco	1 : 40.000	4'6
Th(IV)	5-7	pp blanco	1 : 5.000	3'7
Ce(III)	7-9	pp naraja	1 : 10.000	4'0
Ce(IV)	>9	pp naranja	1 : 20.000	4'3
Y(III)	>7	pp blanco	1 : 20.000	4'3
Sr(II)	>9	pp blanco	1 : 1.500	3'2
Ba(II)	>9	pp blanco	1 : 1.500	3'2
Zn(II)	>7	pp blanco	1 : 1.500	3'2
Mg(II)	7-9	pp blanco	1 : 7.000	3'9



**TABLA III-4**

Reaccionabilidad extracto-colorimétrica: Sensibilidad de los ensayos

CATION	pH	Reacción	D	pD
Cu(II)	7-9	verde	1 : 16.000	4'2
Pd(II)	7-9	naranja	1 : 6.000	3'7
Mo(VI)	5-7	amarillo	1 : 60.000	4'7
Fe(III)	4-7	amarillo-naranja	1 : 750.000	5'8
Fe(II)	6-8	amarillo-naranja	1 : 1.000.000	6'0
Co(II)	5-7	amarillo	1 : 6.000	3'6
Ni(II)	5-7	amarillo	1 : 10.000	4'0
V(V)	1-3	amarillo-pardo	1 : 250.000	5'4
Ti(IV)	1-5	amarillo	1 : 20.000	4'3
Ce(III)	<7	amarillo	1 : 60.000	4'7
Ce(IV)	<7	amarillo	1 : 60.000	4'7
Y(III)	1-7	amarillo	1 : 20.000	4'3



De los datos reunidos en las tablas III-3 y 4 cabe destacar:

a) La sensibilidad de las reacciones es en general baja, alcanzando valores de pD entre 5 y 6, solamente cinco iones en la reaccionabilidad general y tres iones en la extracto-colorimétrica. En cambio con valores de pD inferior a 4 tenemos once iones en la general y dos en la extracto-colorimétrica.

b) Los iones metálicos que presentan reacciones más sensibles son, en la reaccionabilidad general: Fe(II) (pD=5'7) ; V(V) (pD=5'4) ; Sn(II) (pD=5'4) ; y Fe(III) (pD=5'3) ; y en la extracción colorimétrica con cloroformo, las más sensibles son: Fe(II) (pD=6) ; Fe(III) (pD=5'8) y V(V) (pD=5'4).

c) Es pues, el N-FAMHA, un reactivo poco selectivo y poco sensible en su reaccionabilidad con iones inorgánicos, si bien aquella se mejora por cambios del pH del medio.



2.- REACCIONABILIDAD DEL N-FAMHA FRENTE A IONES INORGANICOS EN PRESENCIA DE ALGUNOS AGENTES COMPLEJANTES.

Dada la escasa selectividad que el N-FAMHA muestra en sus reacciones con los iones metálicos, se procede a determinar la influencia de varios agentes complejantes sobre la misma, a fin de considerar la posibilidad de aumentar su selectividad y comparar a la vez, cualitativamente, la fortaleza de los complejos formados por el reactivo y por los agentes complejantes estudiados con un mismo catión.

Método operatorio:

En aquellos casos en los que al estudiar la reaccionabilidad general se observa reacción positiva entre el ión metálico y el reactivo, y en el intervalo de pH donde la sensibilidad es máxima, se procede a establecer la influencia de diferentes agentes complejantes, para lo cual se adicionan en concentraciones iguales a las empladas de reactivo en cada caso, anotandose las diferencias observadas entre la reacción con agente y sin éste.

Los resultados encontrados se reúnen en la tabla III-5.

Es de destacar, que solo se afectan once reacciones de las ensayadas. En el caso del V(V), se estudió en su reacción con tiocianato, la influencia de la acidez, encontrando que cuando ésta es 2 a 4 N en HCl, se observa en la extracción con cloroformo, un cambio muy apreciable al pasar la fase orgánica del color violeta-rojizo a violeta-azulado.



**TABLA III-5**

**Influencia de la presencia de agentes enmascarantes en la reaccionabilidad extracto-colorimétrica del N-FAMHA frente a iones inorgánicos.**

CATION	EDTA	Oxalatos	Citratos	Cianuros	Fluoruros
Ag(I)	+	+	+	-	+
Pb(II)	+	+	+	+	-
Hg <sub>2</sub> (II)	+	-	+	+	-
Pd(II)	-	-	+	-	-
Co(II)	+	+	-	+	-
Th(IV)	+	-	-	+	+
In(III)	+	+	-	+	+
Ce(III)	+	+	-	+	+
Ce(IV)	+	+	-	+	-
Y(III)	+	+	-	+	+
V(V)	Se observa reacción en medio ácido concentrado (HCl) con tiocianato				

( - ) Interfiere la reacción observada entre el catión y el N-FAMHA.

( + ) No interfiere.



Capítulo IV :

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS

QUE FORMA EL ION VANADIO (V) Y EL N-FAMHA







## ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ION VANADIO

### (V) CON EL N-FAMHA

Como ya queda descrito en el capítulo sobre reaccionabilidad, el N-FAMHA origina con el catión Vanadio (V) un complejo amarillo que se extrae bien en cloroformo (  $pD=5.4$  a  $pH=2$  ), si la reacción se lleva a cabo en HCl 4 N, comprobamos que el extracto en cloroformo es violeta-rojizo; mientras que si en el medio existe tiocianato el color del extracto es violeta-azulado.

En lo que sigue se describen las experiencias realizadas a fin de efectuar el estudio extracto-fotométrico de las tres reacciones, estableciendo las condiciones óptimas de formación de cada uno de los complejos indicados, sus estequiometrías y constantes de extracción.



### Disoluciones empleadas

- Disolución  $10^{-2}$  M de N-FAMHA en cloroformo, preparada por pesada directa del reactivo. Otras disoluciones se preparan por diluciones adecuadas de la anterior.
- Cloroformo Panreac Q.P. purificado mediante el paso por columna de resina intercambiadora de iones.
- Disolución de vanadio (V)  $173 \cdot 10^{-2}$  M preparada a partir de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  Merck R.A. y contrastada gravimétricamente por precipitación con  $\text{AgNO}_3$  (247).
- Ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico Panreac Q.P.
- Disoluciones reguladoras de cloroacético / cloroacetato, C = 1 M.
- Disolución de tiocianato  $10^{-2}$  M preparada a partir de KSCN calidad R.A. y contrastada volumétricamente con  $\text{Ag}^+$ .
- Disolución de cloruro sódico en agua, 2 M, preparada por pesada directa del producto Merck R.A. y posterior dilución.

### Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro Bausch-Lomb, Spectronic 2000.
- Cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.
- pHmetro Methrom Herisau, mod. E-576 con electrodos de vidrio mod. EA-109 y calomelanos mod. EA-404.
- Agitador para embudos de decantación Selecta, mod. Vibromatic 384.



Capítulo IV - 1 :

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO

VANADIO (V) - N-FAMHA ( MEDIO ACIDO )







### 1.1.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO VANADIO(V) - NFAMHA EN FUNCION DEL pH.

Se establecen operando sobre disoluciones acuosas  $10^{-3}$  M en vanadio(V), preparadas a diferentes pH por adición de disoluciones de ácido clorhídrico o hidróxido sódico, que se agitan con disolución de N-FAMHA  $7.5 \cdot 10^{-3}$  M en cloroformo. La razón de fases fué de 1:2. Después de separadas las fases, se seca la orgánica con sulfato sódico anhidro.

Los espectros correspondientes al extracto se registran entre 700 y 350 nm, empleando como blanco disolución de reactivo en cloroformo.

En la figura IV-1, en la que se representan los espectros obtenidos, se observa un máximo de absorción, a 430 nm, que no cambia al variar el pH dentro del intervalo estudiado.

En la figura IV-2, se representa la variación de las absorbancias, a la longitud de onda del máximo, con el pH. Puede comprobarse que las absorbancias alcanzan valores máximos entre pH 2 y 3.



Se establecen operando sobre disoluciones acuosas  $10^{-3}$  M en

vanadio(V), preparadas a diferentes pH por las disoluciones de ácido

clorhídrico o hidróxido sódico, que se añaden a la solución de N-FAMHA

$7.5 \cdot 10^{-3}$  M en cloriformo. La razón de fases fue de 1:2. Después de separadas

las fases, se seca la orgánica con sulfato sódico anhidro.

Los espectros correspondientes al extracto se registran entre 700 y

350 nm, empleando como blanco disolución de cloriformo.

En la figura IV-1, en la parte superior se muestran los espectros obtenidos,

se observa un máximo de absorción a 430 nm, que también al variar el pH

dentro del intervalo estudiado.

En la figura se muestran las absorbancias, a

la longitud de onda máxima, con el pH. Puede comprobarse que las

absorbancias alcanzan sus máximos a pH 2.1.

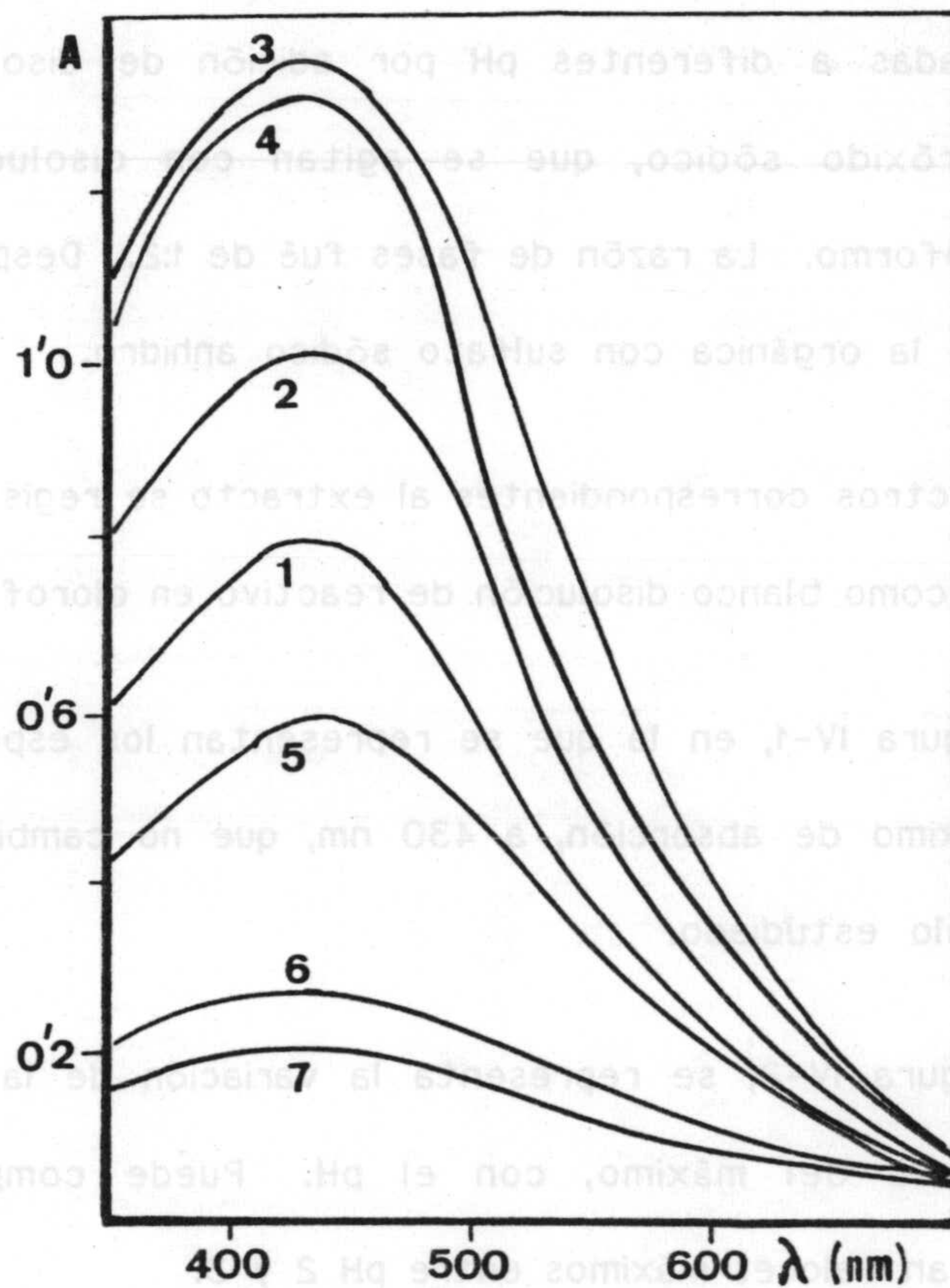


Figura IV-1.- Espectros de absorción del complejo V(V) - N-FAMHA en función del pH de la fase acuosa. ( $V_w:V_o$ )=(1:2).  $[V(V)]=10^{-3}$  M ;  $[N-FAMHA]=7.5 \cdot 10^{-3}$  M;

- (1) pH=1'4 ; (2) pH=1'6 ; (3) pH=2'1 ; (4) pH=3'0  
(5) pH=3'6 ; (6) pH=4'2 ; (7) pH=4'5 .



Con objeto de establecer la influencia que la concentración de la disolución reguladora de pH ejerce sobre el proceso de complejación-extracción, se preparan disoluciones, en embudos de decantación de 100 ml, que contienen una concentración igual de V(V),  $2 \cdot 10^{-4}$  M, y cantidades diferentes de disolución reguladora monoclásica de monoclásico de pH 2.0 y concentración 1 M.

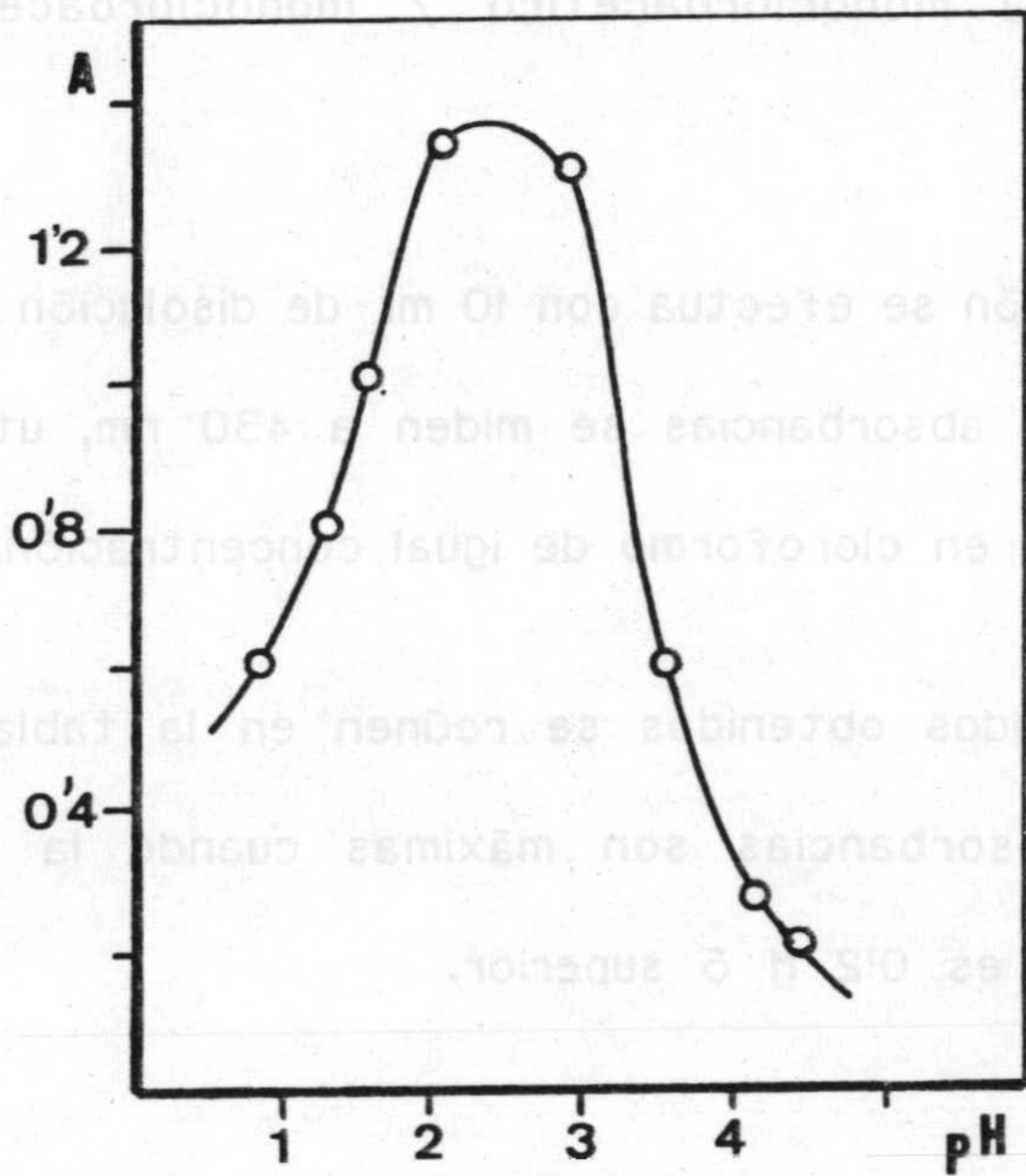


Figura IV-2.-Absorbancias del complejo V(V) - N-FAMHA en función del pH de la fase acuosa.

$\lambda = 430 \text{ nm. } (V_w:V_o) = (1:2).$   
 $[V(V)] = 10^{-3} \text{ M ; } [N-FAMHA] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

(mm OCA) A	(ml) monoclásico/monoclásico (ml)
0.695	1
0.750	2
0.751	4
0.752	6



## 1.2.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LA DISOLUCION REGULADORA DE pH.

Con objeto de establecer la influencia que la concentración de la disolución reguladora de pH ejerce sobre el proceso de complejación-extracción, se preparan disoluciones, en embudos de decantación de 100 mL; que contienen una concentración igual de V(V),  $2 \cdot 10^{-4}$  M, y cantidades diferentes de disolución reguladora monocloroacético / monocloroacetato de pH 2'0 y concentración 1 M.

La extracción se efectúa con 10 mL de disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de reactivo en cloroformo, y las absorbancias se miden a 430 nm, utilizando como blanco disolución de N-FAMHA en cloroformo de igual concentración.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla IV-1, en la que se observa que las absorbancias son máximas cuando la concentración de la disolución reguladora es 0'2 M ó superior.

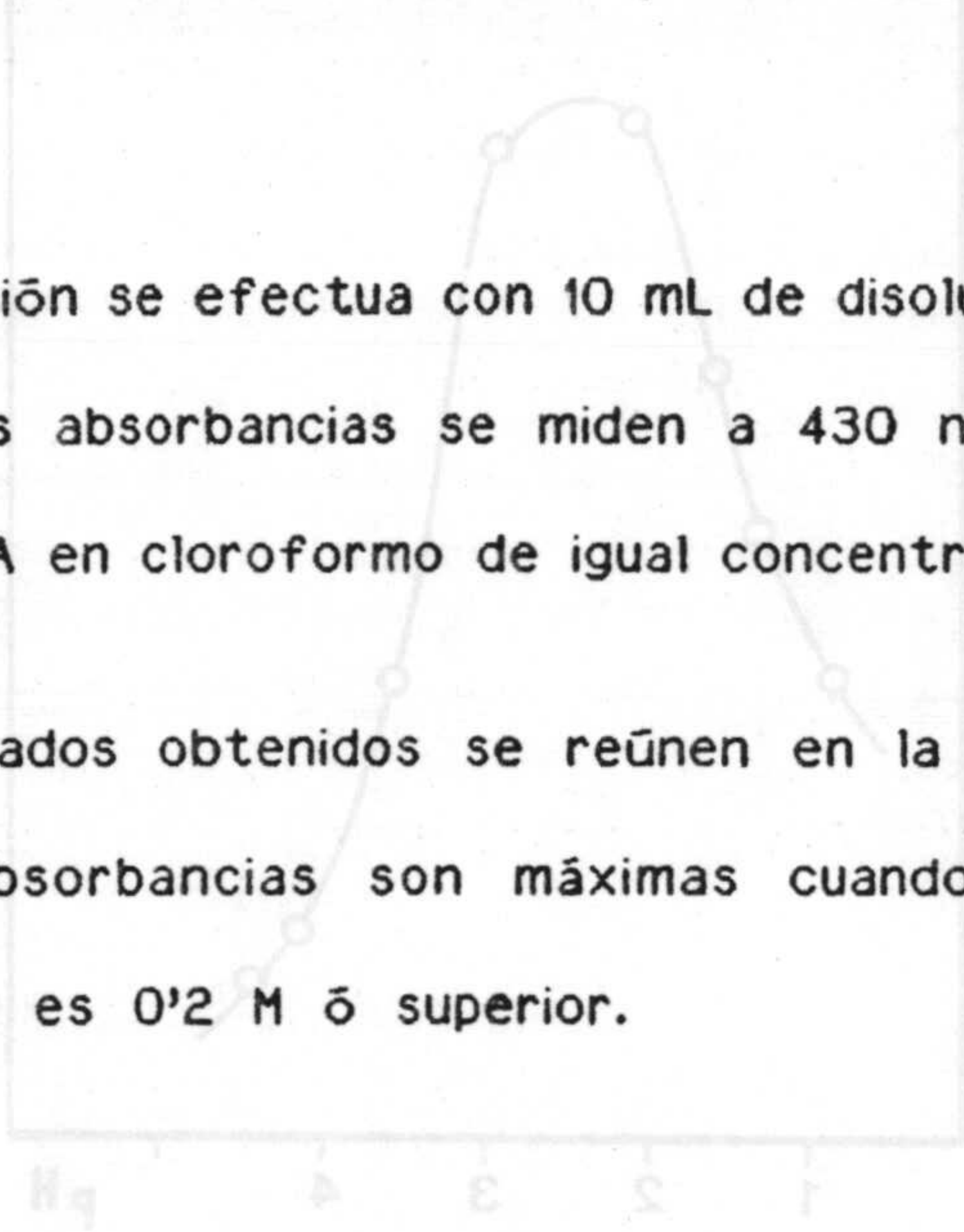


TABLA IV-1

Complejo V(V) - N-FAMHA. Influencia de la concentración de disolución reguladora. C = 1 M ;  $V_F = 10$  mL.

Monocloroacético/Monocloroacetato (mL)	A (430 nm)
1	0'695
2	0'750
4	0'751
6	0'755



### 1.3.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION.

A fin de establecer el tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de extracción, se preparan en un embudo de decantación de 100 mL, disoluciones acuosas que son  $2 \cdot 10^{-4}$  M en V(V) y que contienen 2 mL de disolución reguladora monocloroacético / monocloroacetato (pH=2'0 , C=1M) en un volumen final de 10 mL. Estas disoluciones se agitan con 10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo,  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

Las extracciones se repiten en idénticas condiciones operatorias empleando diferentes tiempos de agitación.

En la tabla IV-2, se reúnen las absorbancias medidas a 430 nm frente a un blanco exento de catión. Puede comprobarse que es suficiente un tiempo de agitación de 3 minutos para alcanzar el equilibrio.

TABLA IV-2

Complejo V(V) - N-FAMHA (pH=2'0). Influencia del tiempo de agitación.

Tiempo (minutos)	1	2	3	5	10
A ( 430 nm)	0'698	0'730	0'750	0'749	0'752



#### 1.4.-TIEMPO DE DESARROLLO: ESTABILIDAD.

Con el fin de estudiar el tiempo de desarrollo y la estabilidad del extracto en cloroformo del sistema Vanadio(V) - N-FAMHA, se opera sobre disoluciones preparadas de idéntica manera a la indicada en la experiencia anterior.

Las absorbancias de los extractos se miden a distintos intervalos de tiempo, a 430 nm, frente a un blanco idéntico, pero exento de catión.

Como se observa en la tabla IV-3 donde se reúnen los resultados encontrados, el complejo es estable al menos durante dos horas y el color se desarrolla inmediatamente.

TABLA IV-3

Complejo V(V) - N-FAMHA. Tiempo de desarrollo: Estabilidad.  
[N-FAMHA]= $5 \cdot 10^{-3}$  M; [V(V)]= $2 \cdot 10^{-4}$  M; pH=2.0.  $\lambda=430$  nm.

Tiempo (minutos)	5	15	30	60	120
A ( 430 nm)	0'756	0'752	0'760	0'755	0'755



### 1.5.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.

Para determinarla se preparan disoluciones de N-FAMHA en cloroformo de concentraciones variables y crecientes, con las que se agitan disoluciones acuosas  $2 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio (V), a pH igual a 2'0 y razón de fases constante, de tal manera que en cada extracción solo varíe la razón molar N-FAMHA / V(V).

Las absorbancias de la fase orgánica se miden a 430 nm frente a un blanco de iguales características que no contiene catión.

Los resultados encontrados se reúnen en la tabla A-IV-1 y se representan en la figura IV-3, en la que se observa que las absorbancias del extracto aumentan hasta estabilizarse, cuando la proporción molar de reactivo a vanadio(V) es superior a 10:1.

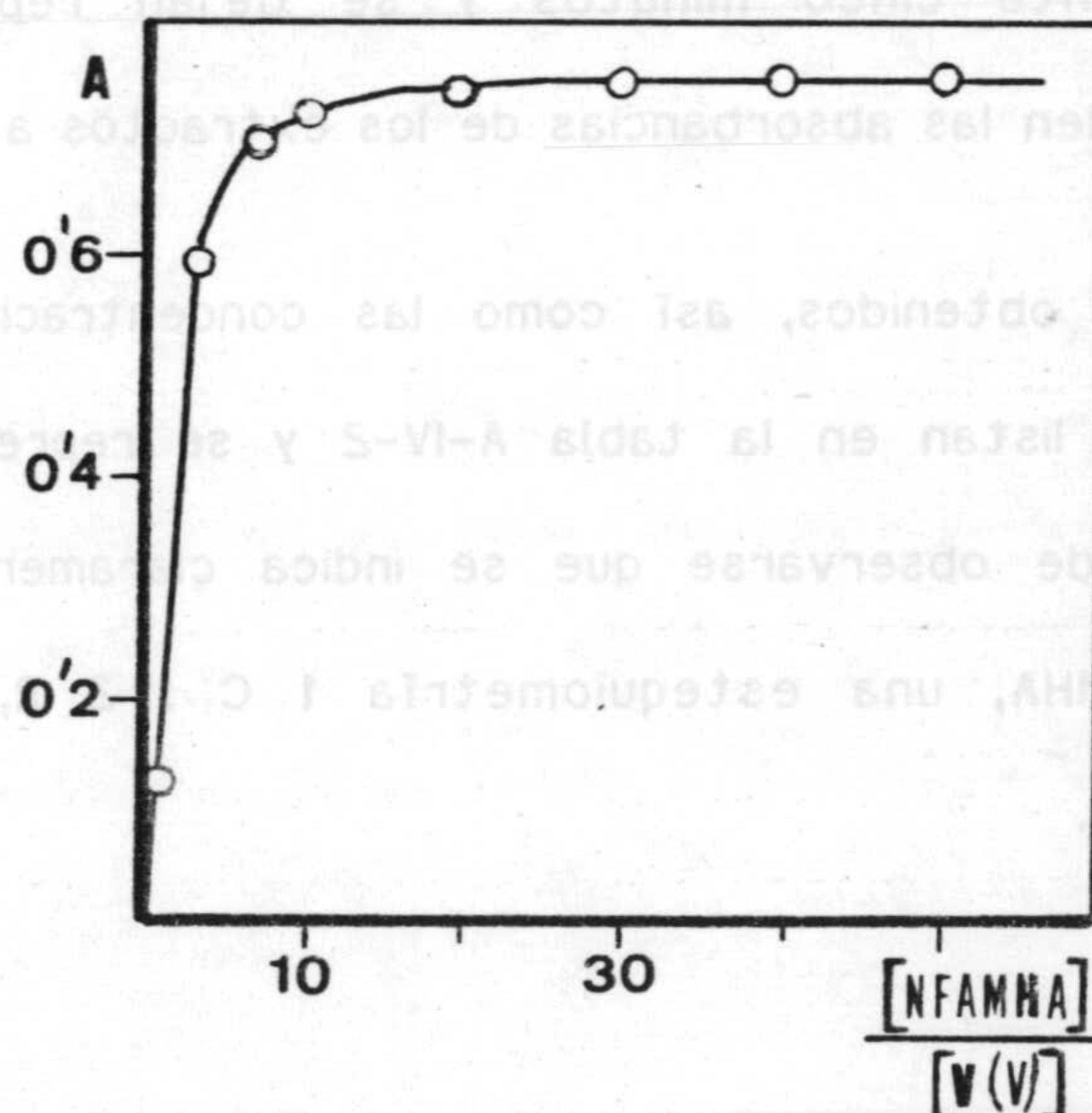


Figura IV-3.- Influencia del exceso molar de reactivo sobre las absorbancias del complejo V(V)-N-FAMHA. pH=2'0.  $\lambda=430$  nm.



## 1.6.-DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO VANADIO(V) - N-FAMHA

La determinación de la estequiometría del complejo Vanadio(V)-N-FAMHA se realiza por aplicación del método espectrofotométrico de Job (203,204) a los extractos del sistema en cloroformo.

### Método de Job

Con el fin de obtener los datos necesarios para su aplicación se opera del siguiente modo: En embudos de 100 mL se preparan volúmenes de 10 mL de fase acuosa que contienen vanadio(V) y 2 mL de disolución reguladora monocloroacético / monocloroacetato de pH=2'0, a la que se añaden 10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo. La suma de concentraciones V(V) + N-FAMHA permanece en todos los casos constante e igual a  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Las fases se agitan vigorosamente durante cinco minutos y se dejan reposar otros quince. Posteriormente se miden las absorbancias de los extractos a 430 nm.

Los datos obtenidos, así como las concentraciones de reactivo y catión utilizados, se listan en la tabla A-IV-2 y se representan en la figura IV-4, en la que puede observarse que se indica claramente para el sistema vanadio(V) - N-FAMHA, una estequiometría 1 C : 2 R, en las condiciones operatorias seguidas.



Se determina la constante de extracción del complejo Vanadio(V) - N-FAMHA por aplicación del método espectrofotométrico propuesto por Arrebola, González, Román Cebs y Román Galán (205 a 207) para el cálculo de las

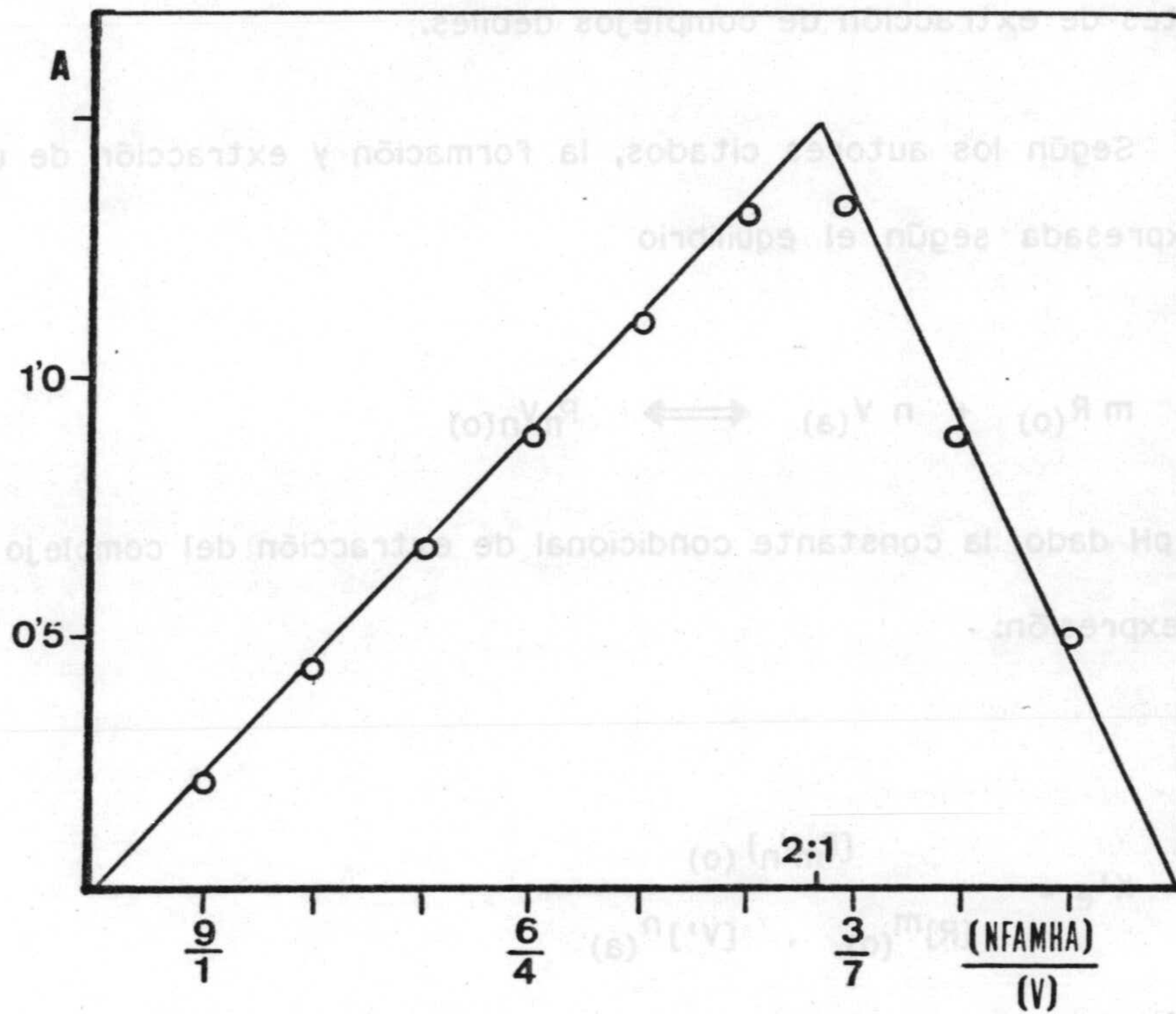


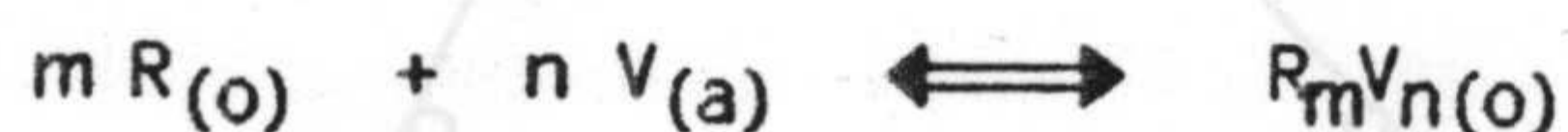
Figura IV-4.- Estequiometría del complejo Vanadio(V)-N-FAMHA. Método de Job.  $[V(V)] + [N-FAMHA] = 2 \cdot 10^{-3}$  M.  $pH=2$ ;  $\lambda=430$  nm. (Tabla A-IV-2).



1.7.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE EXTRACCION DEL COMPLEJO VANADIO(V) - N-FAMHA:  
ESTUDIO DE SU VARIACION CON EL pH.

Se determina la constante de extracción del complejo Vanadio(V) - N-FAMHA por aplicación del método espectrofotométrico propuesto por Arrebola, Gonzalez, Román Ceba y Román Galán (205 a 207) para el cálculo de las constantes de extracción de complejos débiles.

Según los autores citados, la formación y extracción de un complejo viene expresada según el equilibrio



para un pH dado, la constante condicional de extracción del complejo viene dada por la expresión:

$$K'_e = \frac{[R_m V_n]_{(o)}}{[R]_{(o)}^m \cdot [V']_{(a)}^n}$$

o bien 
$$K_e^* = \frac{[R_m V_n]_{(o)}}{([R]_{(o)} + [R']_{(a)})^m \cdot [V']_{(a)}^n}$$

donde  $[V']_{(a)}$  es la concentración de vanadio libre en fase acuosa que no ha reaccionado; y  $([R]_{(o)} + [R']_{(a)})$  representa la concentración total de N-FAMHA que no ha reaccionado en la fase orgánica y acuosa.



Operando adecuadamente, se encuentra:

$$Y = \frac{(BA)^{1/n}}{(b_0/B)^{(m+n-1/n)} [r - m/n \cdot (1+1/Pc) \cdot BA/\Lambda_0(b_0)]^{m/n}} =$$

$$= (nK_e^* \Lambda_0(b_0))^{1/n} [1 - (1+1/Pc) \cdot BA/\Lambda_0(b_0)]$$

donde: "bo" es la concentración inicial de catión

"β" el grado de dilución

"r" la razón molar inicial  $\frac{[N-FAMHA]_0}{[V(V)]_a}$

$Pc = \frac{[R_m V_n]_0}{[R_m V_n]_a}$  es el coeficiente de partición del complejo, generalmente elevado, por lo que es válida la aproximación:  $(1+1/Pc) \approx 1$ .

La representación gráfica de Y frente a βA es lineal, si los valores de "m" y "n" utilizados coinciden con la estequiometría del complejo, de lo contrario se obtiene una curva.

La intersección de la línea recta con el eje de abscisas permite calcular el valor de  $\Lambda_0(0)$ , a partir del cual se obtiene la absorptividad molar

$$\epsilon = \Lambda_0(0)/b_0$$

La pendiente de la línea recta, cuando n=1, coincide con  $K_e^*$ .

Para una estequiometría 2:1 y 1:1 las respectivas funciones Y son:



$$Y_{R_2V} = \frac{BA}{(b_0/B)^2 (r - 2BA/BA_{max})^2}$$

$$Y_{RV} = \frac{BA}{(b_0/B) (r - BA/BA_{max})}$$

**Método operatorio**

En embudos de decantación de 100 mL se introducen:

**Fase acuosa:**

- Volúmenes variables (de 0'5 a 3'5 mL) de disolución de vanadio(V),  $10^{-3}$  M.
- 2 mL de disolución reguladora de monocloroacético/monocloroacetato de pH = 2'0, 2'6 y 3'1, sucesivamente en las tres experiencias realizadas a distintos pH, y concentración  $C_T = 1$  M.
- Agua desionizada hasta completar 10 mL.



Fase orgánica:

- Volúmenes variables (de 0'5 a 3'5 mL) de disolución de N-FAMHA en cloroformo,  $10^{-2}$  M.
- Cloroformo hasta completar 10 mL.

Se agitan las fases durante cinco minutos y se dejan reposar otra tanto. Las absorbancias, de los extractos así obtenidos, se miden a 430 nm frente a un blanco idéntico, pero exento de catión.

Resultados obtenidos y discusión

Los resultados obtenidos, por aplicación del método, así como los parámetros calculados, se reúnen en las tablas A-IV-3 a 5. En las figuras IV-5 a 7 se representan los valores de  $Y_{R2V}$  y  $Y_{RV}$  frente a BA.

Puede observarse que se obtienen líneas rectas para la estequiometría 2:1, coincidente con la obtenida por nosotros por aplicación del método de Job.



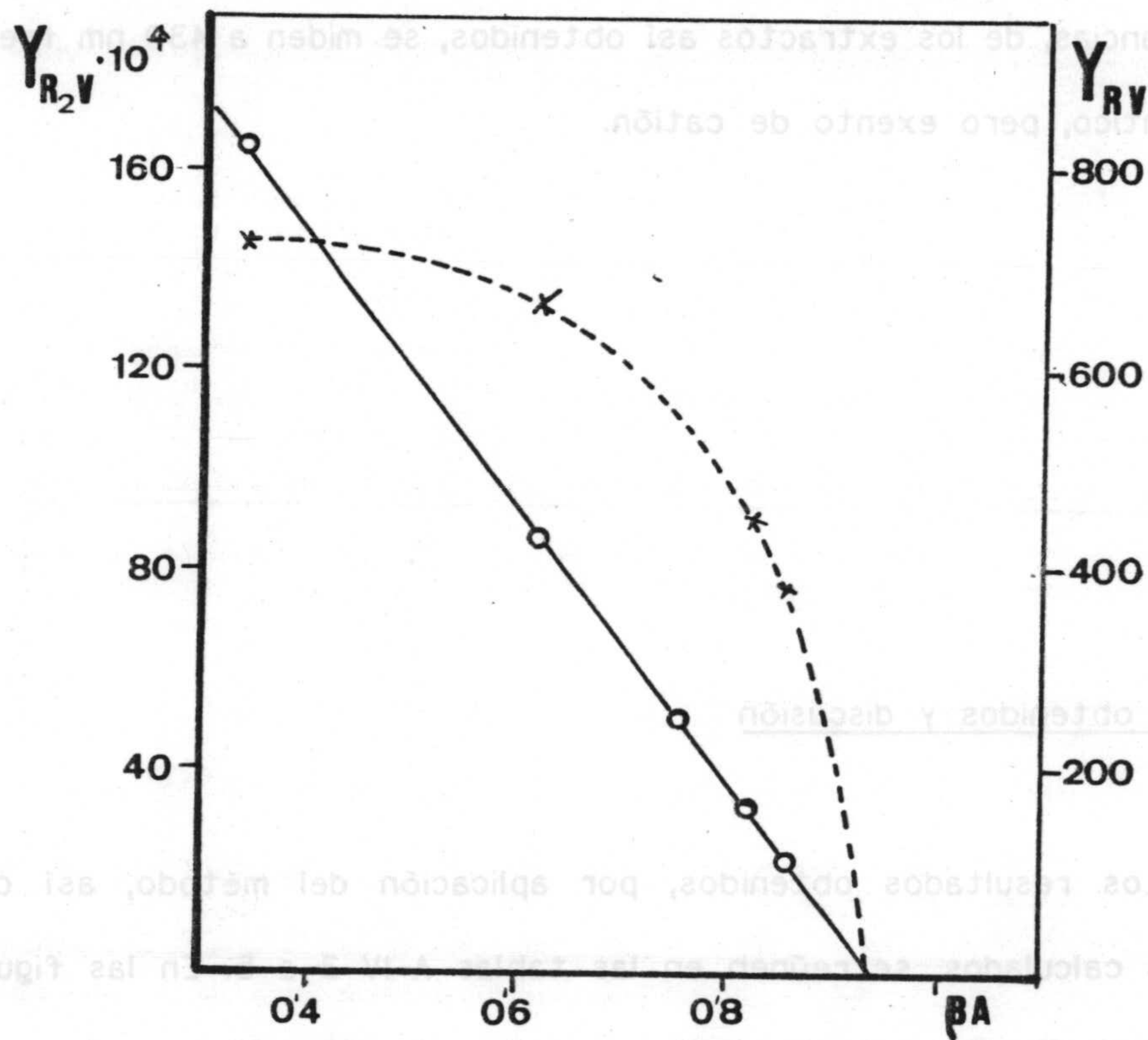


Figura IV-5.- Determinación de la constante de extracción del complejo V(V) - N-FAMHA. pH=2'0. Tabla (A-IV-3)

— estequiometría 1:2 ( V(V):N-FAMHA )  
 - - - - - estequiometría 1:1



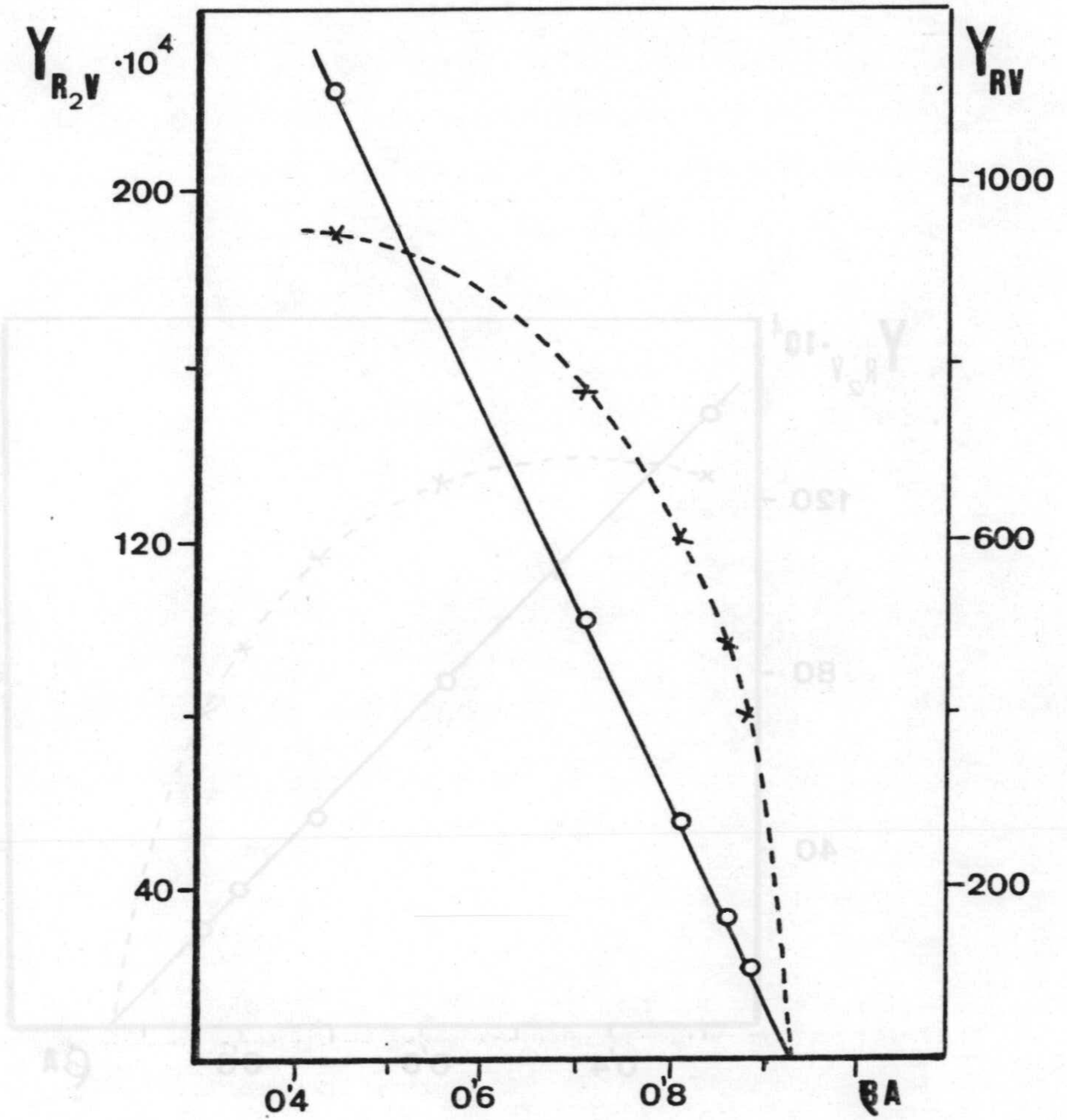


Figura IV-6.- Determinación de la constante extracción del complejo V(V) - N-FAMHA. pH=2'6. Tabla A-IV-4.

— estequiometría 1:2 ( V(V):N-FAMHA )  
 - - - estequiometría 1:1



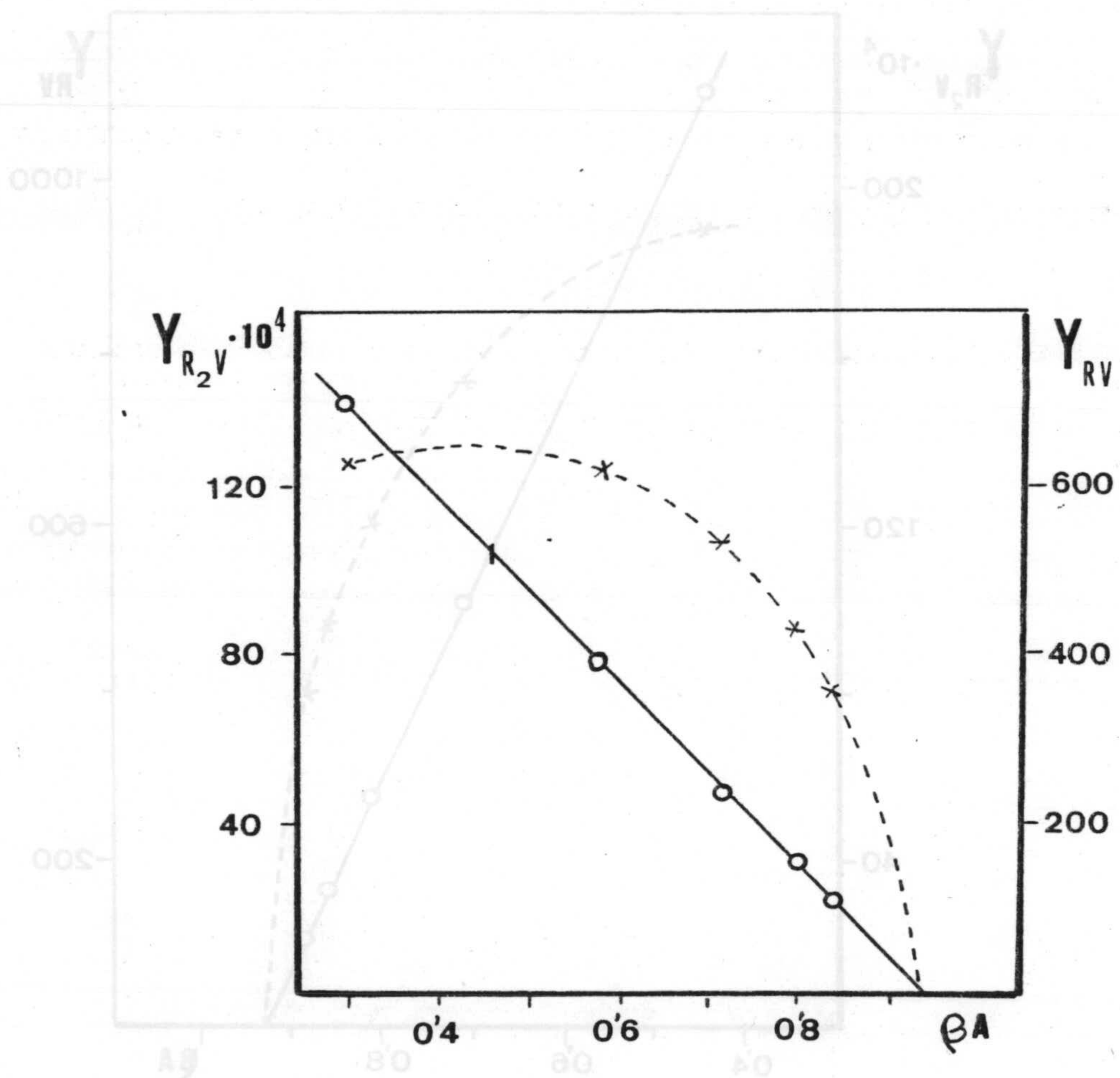


Figura IV-7.- Determinación de la constante de extracción del complejo V(V) - N-FAMHA. pH=3'1. Tabla A-IV-5.

— estequiometría 1:2 ( V(V):N-FAMHA)  
 - - - - - estequiometría 1:1



Ajustando los datos de las rectas obtenidas a diferentes pH operatorios al representar  $Y_{R2V}$  vs  $\beta A$ , por el método de los mínimos cuadrados, se calculan las pendientes, el valor de la abscisa en el origen y los valores de  $\log K_e^*$ , que se reúnen en la tabla A-IV-6 y se representan en la figura IV-8.

Puede comprobarse como el  $\log K_e^*$  aumenta con el pH, alcanzando un valor máximo en torno a  $\text{pH}=2.6$  para a continuación disminuir.

Por otra parte, por aplicación de la ecuación correspondiente, se calcula un valor para la absorptividad molar del complejo 1 V(V) - 2 N-FAMHA de  $3700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

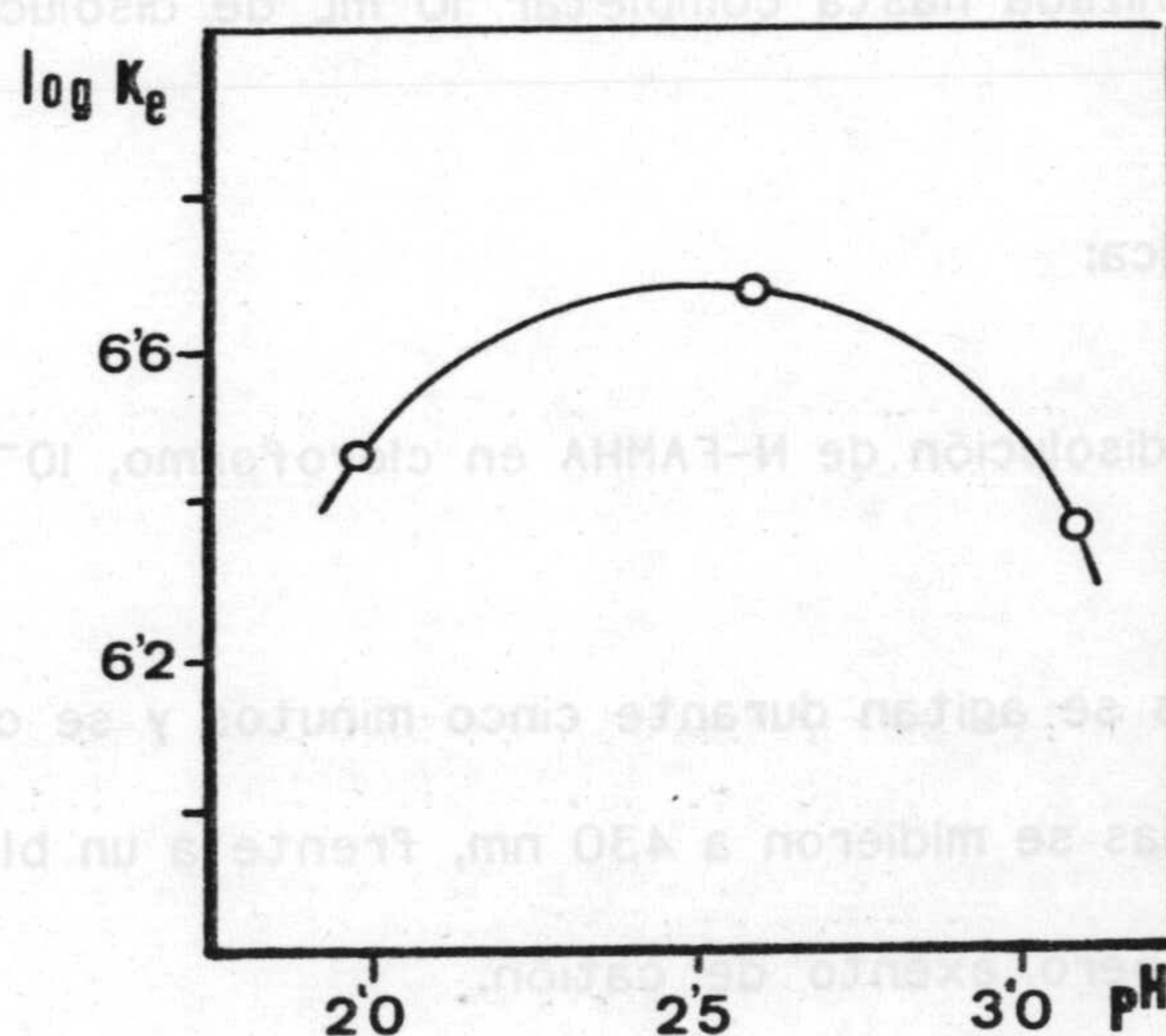


Figura IV-8.- Variación del logaritmo de la constante aparente de extracción con el pH. Complejo 1 V(V) - 2 N-FAMHA. Tabla A-IV-6.



### 1.8.-CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Se estudió el cumplimiento de la ley de Beer del complejo operando en las condiciones establecidas como óptimas en las experiencias realizadas previamente, es decir, a pH 2'6, con una relación molar reactivo / vanadio(V) igual o superior a 20.

En embudos de decantación de 100 mL se introducen por este orden:

Face acuosa:

- Cantidades variables de disolución de vanadio(V), de concentración  $10^{-3}$  M.
- 2 mL de disolución reguladora monocloroacético / monocloroacetato de pH = 2'0 ,  $C_T = 1$  M.
- Agua desionizada hasta completar 10 mL de disolución.

Fase orgánica:

- 10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo,  $10^{-2}$  M.

Ambas fases se agitan durante cinco minutos y se dejan reposar otro tanto. Las absorbancias se midieron a 430 nm, frente a un blanco preparado en idénticas condiciones, pero exento de catión.

Los resultados se reúnen en la tabla A-IV-7 y se representan en la figura IV-9.



Puede comprobarse un buen cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de concentraciones de vanadio(V) estudiado.

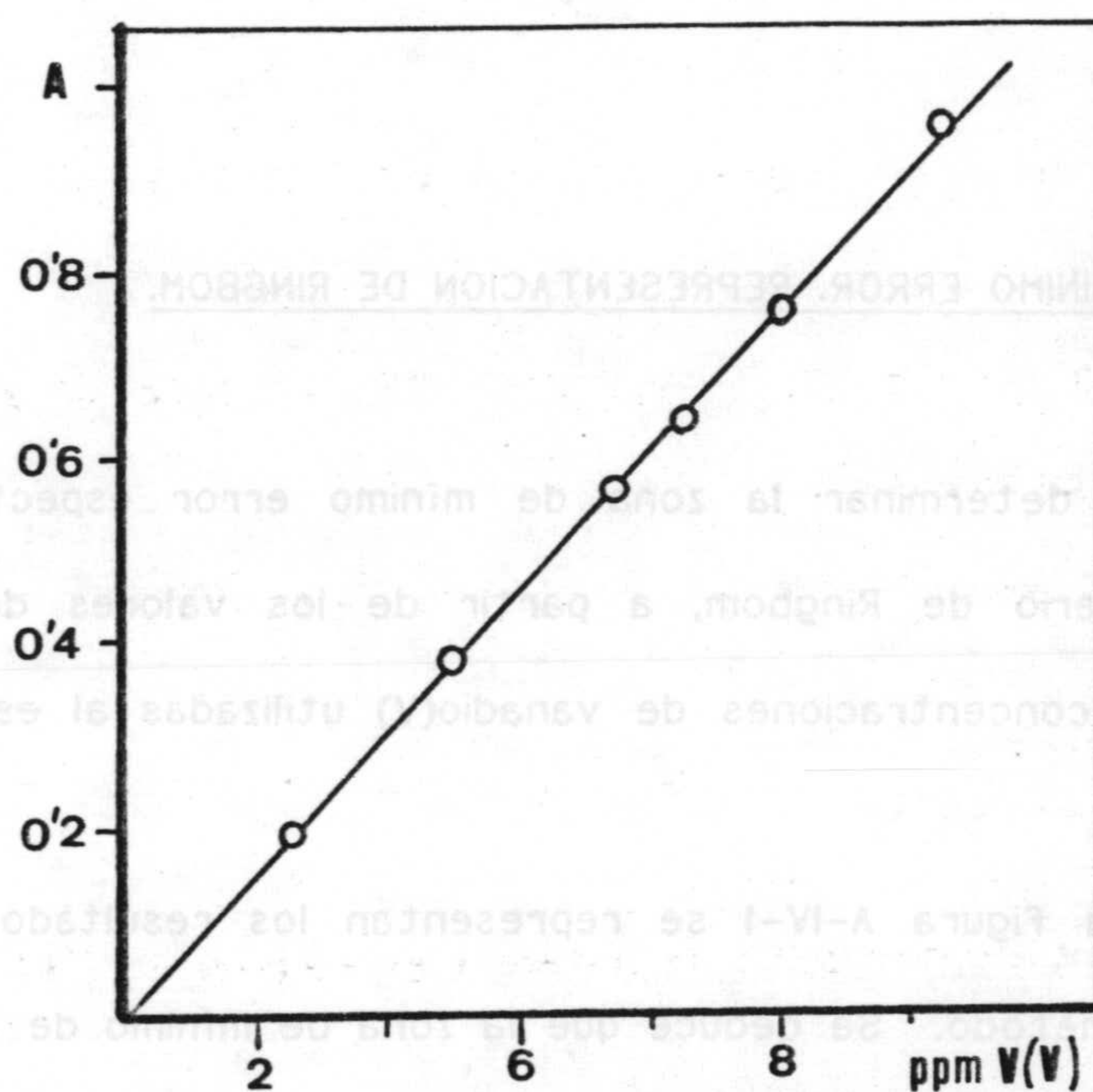


Figura IV-9.- Cumplimiento de la ley de Beer del complejo  
1 V(V) - 2 N-FAMHA. pH=2,6 ; [N-FAMHA]= $10^{-2}$  M.  
 $\lambda = 430$  nm;  $V_w/V_o = 1$ .



### 1.9.-CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR.

A partir de los datos correspondientes al cumplimiento de la ley de Beer, se calcula el valor de la absorptividad molar, que resulta ser de  $\epsilon = 3690 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  a  $430 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=2'6$  y  $V_w/V_0=1$ . El valor resulta concordante con el encontrado en el estudio realizado sobre la determinación de la constante aparente de extracción.

### 1.10.-ZONA DE MINIMO ERROR. REPRESENTACION DE RINGBOM.

Para determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico, se utiliza el criterio de Ringbom, a partir de los valores de las absorbancias medidas y las concentraciones de vanadio(V) utilizadas al establecer la ley de Beer.

En la figura A-IV-1 se representan los resultados encontrados por aplicación del método. Se deduce que la zona de mínimo de error se encuentra comprendida entre 3 y 12 ppm de vanadio(V).

El error relativo calculado, según la expresión de Ringbom, es del 2'8 %.



Capítulo IV - 2 :

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO

VANADIO(V) - N-FAMHA EN MEDIO ACIDO CLORHIDRICO







## 2.1.-ESPECTROS DE ABSORCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION EN HCl.

A fin de establecerlos se preparan disoluciones acuosas que contienen cada una 5 mL de vanadio(V),  $10^{-3}$  M, volúmenes variables de HCl concentrado, y agua desionizada hasta completar 10 mL.

Cada disolución se extrae con 20 mL de disolución clorofórmica de N-FAMHA,  $7.5 \cdot 10^{-3}$  M, agitando durante cinco minutos, tiempo observado como suficiente para alcanzar absorbancias máximas.

Los espectros del extracto orgánico, se registran entre 700 y 380 nm frente a un blanco preparado en idénticas condiciones en el que se suprime la adición de catión.

En la figura IV-10 se representan los espectros obtenidos. Puede observarse que el máximo de absorción se desplaza hacia regiones de mayor longitud de onda, al aumentar la concentración de HCl en el medio, hasta estabilizarse en 510 nm cuando ésta se halla comprendida entre 2 y 6 N. Por otra parte, en la figura IV-11 se representa la variación de las absorbancias a 510 nm con la concentración de ácido clorhídrico en el medio. En dicha figura se comprueba claramente como las absorbancias aumentan conforme lo hace la concentración de HCl hasta alcanzar un valor máximo para  $[HCl] = 4$  N.



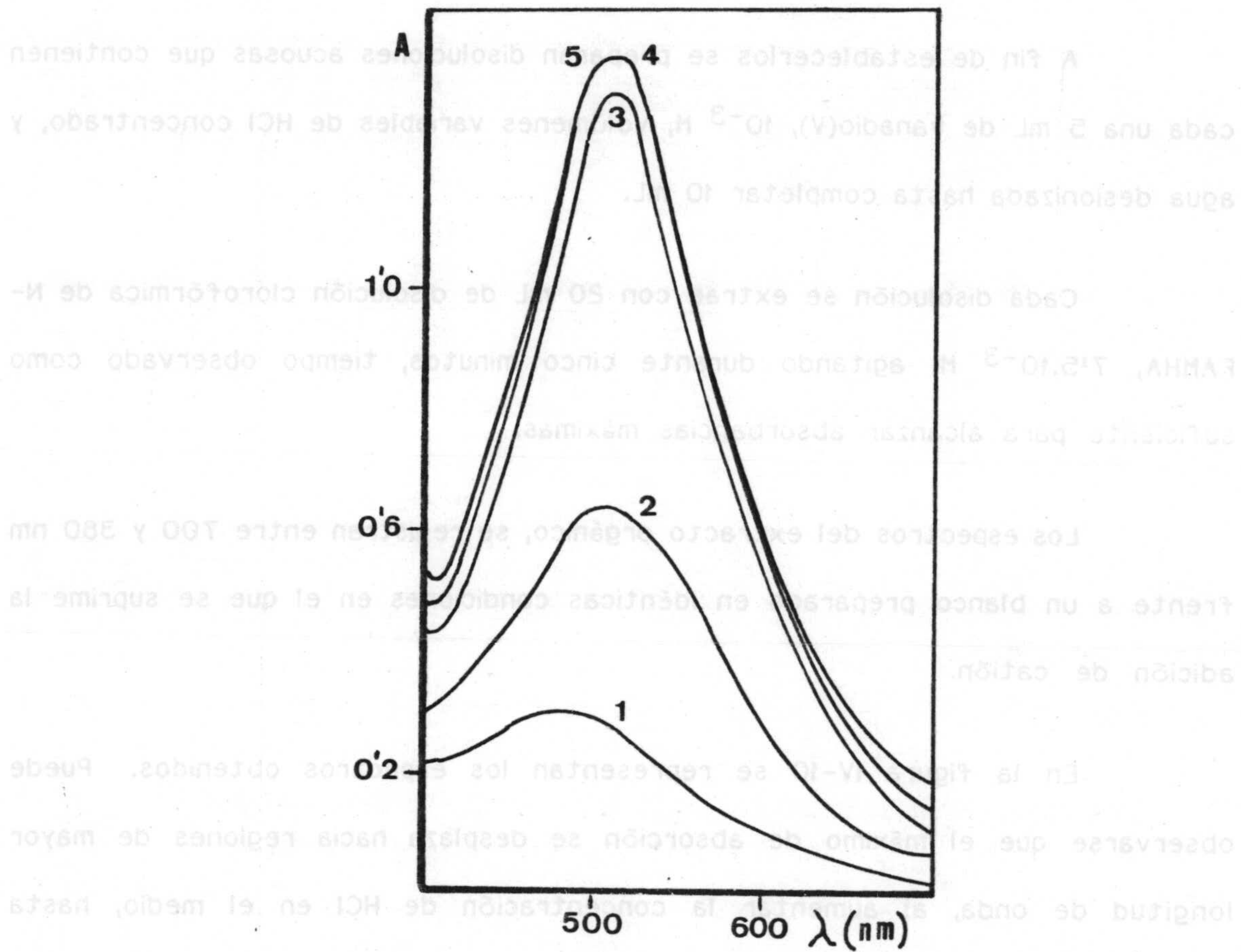


Figura IV-10.- Espectros de absorción del complejo V(V)-N-FAMHA en función de la concentración de HCl.

$[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[N-FAMHA] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
 $(V_w:V_o) = (1:2)$ .

$[HCl]$  : (1) 1N ; (2) 2N ; (3) 3N ; (4) 4.5 N  
 (5) 6N .



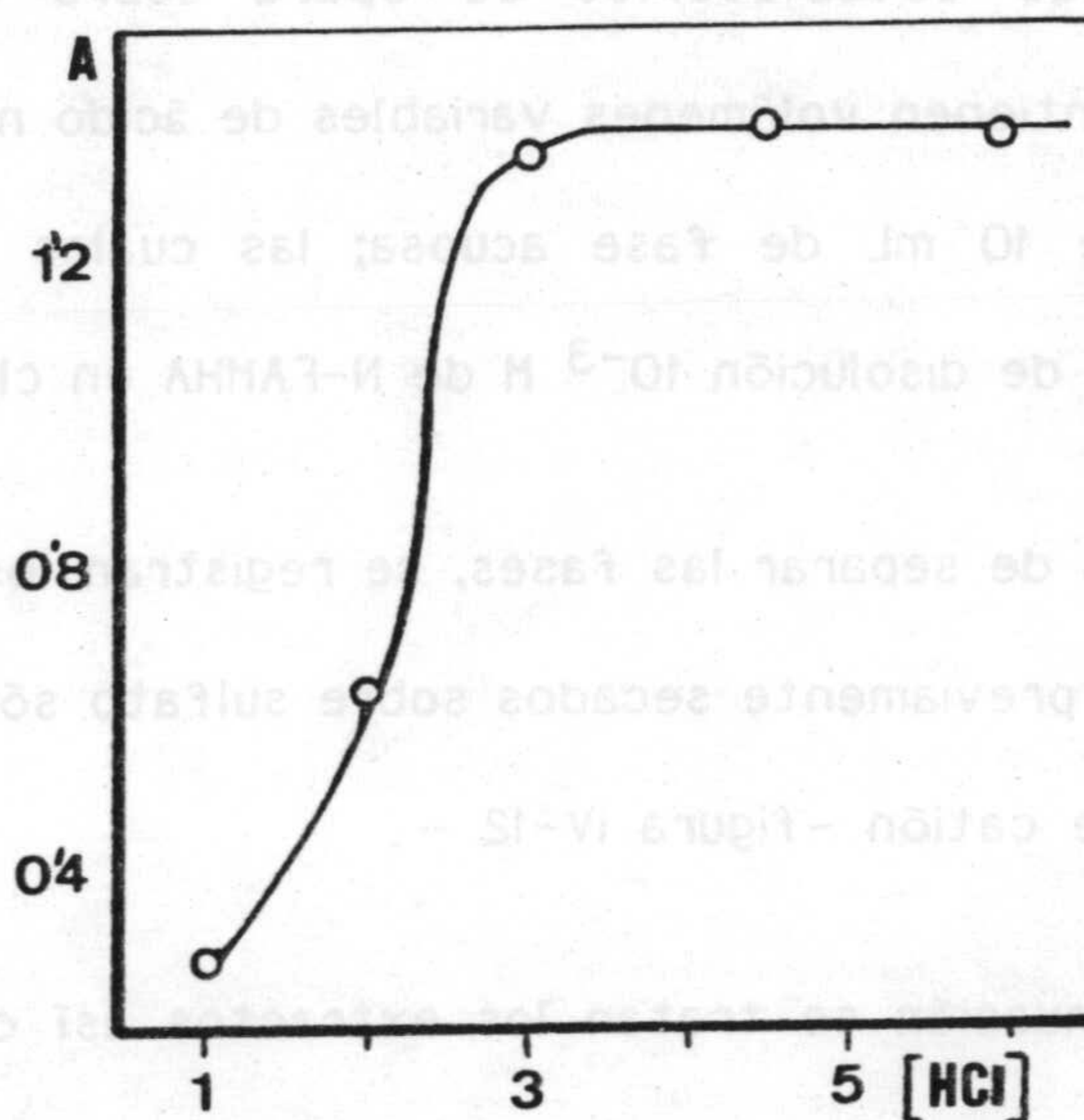


Figura IV-11.- Absorbancias del complejo V(V)-N-FAMHA, en función de la concentración de HCl.

$$[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [N-FAMHA] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$\lambda = 510 \text{ nm. } (V_W:V_O) = (1:2).$$

Es de notar, en relación al complejo 1 vanadio(V) - 2 N-FAMHA estudiado en el capítulo precedente a pH = 2.6, un salto en la longitud de onda del máximo de absorción de los 430 nm a 510 nm. A fin de comprobar si ese salto es imputable a la presencia de ión  $Cl^-$  o de  $H_3O^+$ , se realizaron otras experiencias, empleando como ácidos  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ , cuyos resultados se describen a continuación.



2.2.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO VANADIO(V) - N-FAMHA EN FUNCION DE LA  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO.

A fin de establecerlos se opera sobre disoluciones  $5 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio(V) que contienen volúmenes variables de ácido nítrico concentrado en un volumen total de 10 mL de fase acuosa; las cuales se agitan durante cinco minutos con 10 mL de disolución  $10^{-3}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

Después de separar las fases, se registran los espectros de absorción de los extractos, previamente secados sobre sulfato sódico anhidro, frente a un blanco carente de catión -figura IV-12 -

A continuación se tratan los extractos así obtenidos con NaCl sólido (aproximadamente 0'5 g) y se vuelven a registrar sus espectros de absorción - figura IV-12 -

Puede observarse en la experiencia realizada en ausencia de cloruros como la absorbancia del complejo V(V) - N-FAMHA aumenta con la acidez del medio en el intervalo de concentración de hidrogeniones estudiado, al tiempo que el máximo de absorción se desplaza de los 434 nm a 460 nm. Además, al adicionar cloruros a los extractos, el color del complejo cambia desde el marrón amarillento al violeta, experimentándose asimismo un aumento de las absorbancias respecto a las alcanzadas en ausencia de ión cloruro, a igualdad de concentración de hidrogeniones, y un desplazamiento del máximo de absorción hacia regiones de mayor longitud de onda.



Por otra parte, observar que para concentraciones superiores a 7'5 M en  $\text{HNO}_3$  el complejo se destruye teniendo lugar una evolución de vapores, probablemente nitrosos, y una decoloración del complejo,.

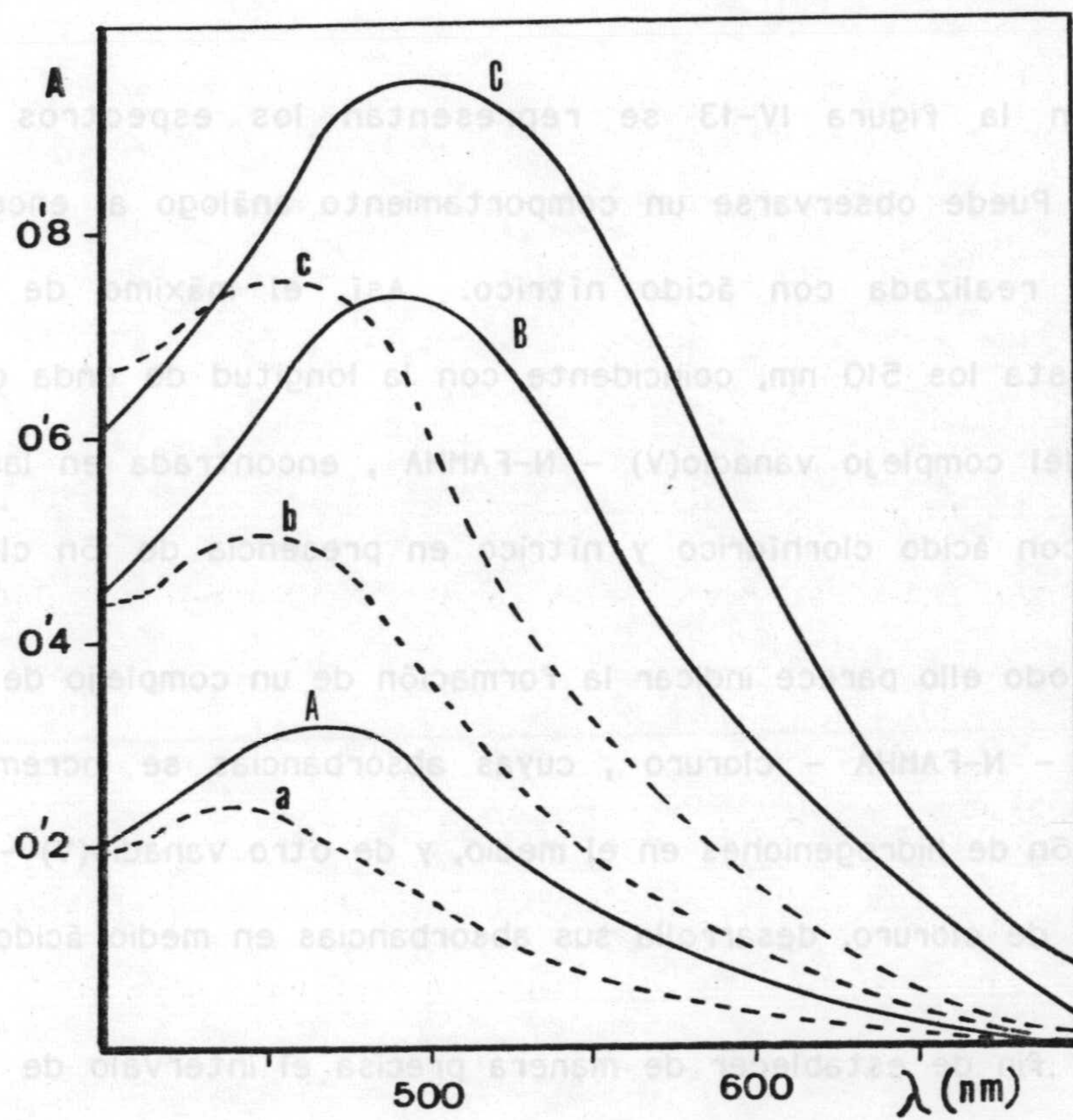


Figura IV-12.- Espectros de absorción del complejo V(V) - N-FAMHA en función de la concentración de  $\text{HNO}_3$ .

(—) sin cloruro ; (---) con cloruro

$[\text{HNO}_3]$ : (a) (A) 4'3 M ; (b) (B) 5'8 M ; (c) (C) 7'2 M.



### 2.3.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO VANADIO(V) - N-FAMHA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.

Se opera análogamente a lo indicado en la experiencia precedente excepto que la acidez del medio se establece por adición de volúmenes diversos de ácido sulfúrico concentrado.

En la figura IV-13 se representan los espectros de absorción obtenidos. Puede observarse un comportamiento análogo al encontrado en la experiencia realizada con ácido nítrico. Así, el máximo de absorción se desplaza hasta los 510 nm, coincidente con la longitud de onda del máximo de absorción del complejo vanadio(V) - N-FAMHA, encontrada en las experiencias realizadas con ácido clorhídrico y nítrico en presencia de ión cloruro.

Todo ello parece indicar la formación de un complejo de ligando mixto vanadio(V) - N-FAMHA - cloruro, cuyas absorbancias se incrementan con la concentración de hidrogeniones en el medio, y de otro vanadio(V) - N-FAMHA que, en ausencia de cloruro, desarrolla sus absorbancias en medio ácido fuerte.

A fin de establecer de manera precisa el intervalo de acidez en que las absorbancias del complejo de asociación iónica son máximas se opta por el empleo de ácido sulfúrico como ácido mineral, ya que la utilización de disoluciones con una concentración de nítrico superior a 7'5 M destruye el complejo, operando sobre disoluciones que contienen una concentración de ión cloruro perfectamente conocida. Los resultados encontrados se describen a continuación.



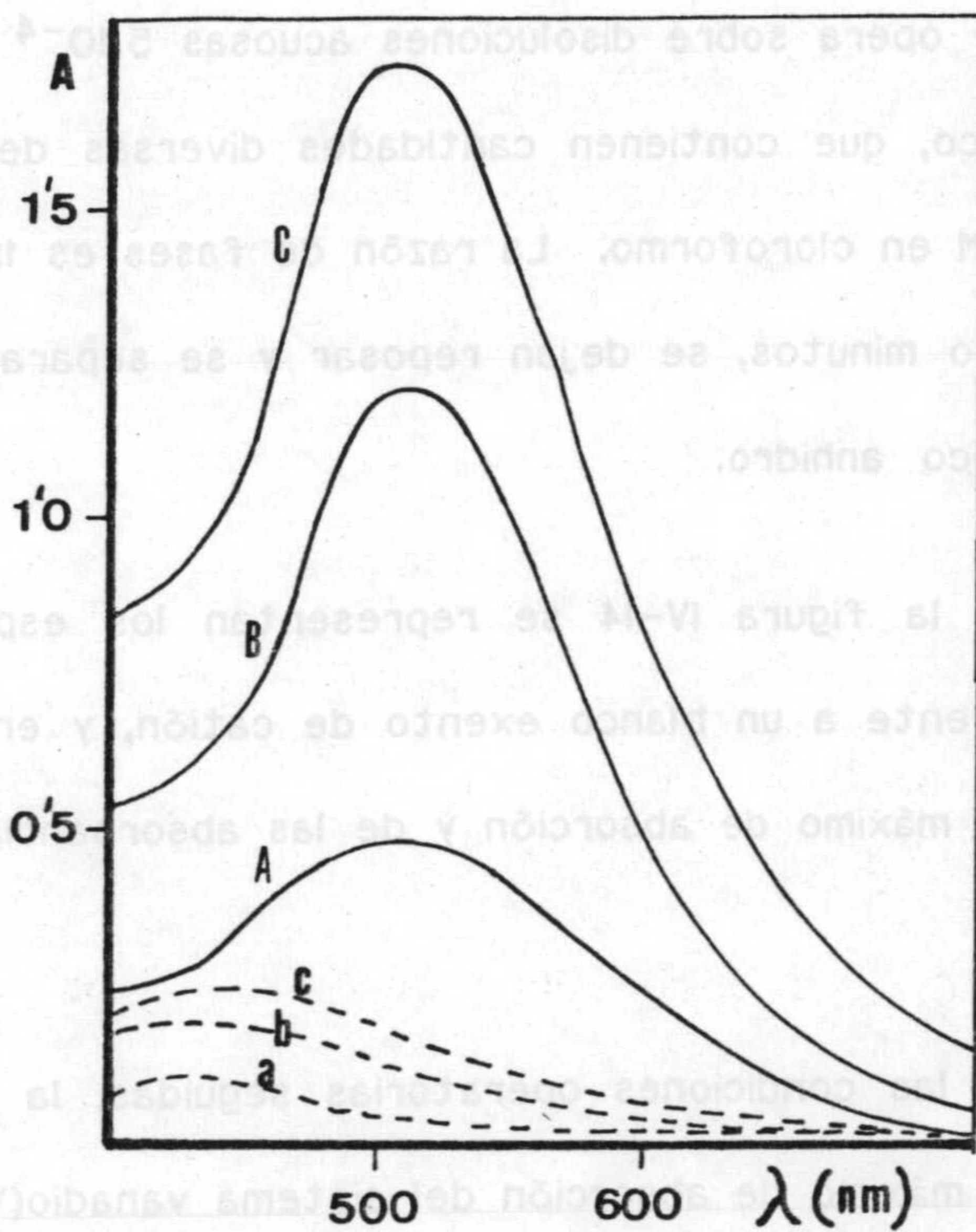


Figura IV-13.- Extracción del complejo vanadio(V) - N-FAMHA en cloroformo, en medio  $H_2SO_4$ .

$[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4}$  M.;  $[N-FAMHA] = 10^{-3}$  M .

(---) sin cloruro ; (—) con cloruro.

$[H_2SO_4]$  : (aA) 7'2N ; (bB) 10'8N ; (cC) 14'4N.



2.4.- ESPECTROS DE ABSORCION DEL SISTEMA VANADIO(V)-NFAMHA-CLORURO  
EN FUNCION DE LA ACIDEZ DEL MEDIO.

Se opera sobre disoluciones acuosas  $5 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio(V) y 2 M en cloruro sódico, que contienen cantidades diversas de ácido sulfúrico, y de N-FAMHA  $10^{-3}$  M en cloroformo. La razón de fases es 1:1. Ambas fases se agitan durante cinco minutos, se dejan reposar y se separa y seca la orgánica sobre sulfato sódico anhidro.

En la figura IV-14 se representan los espectros de los extractos obtenidos frente a un blanco exento de catión, y en las figuras IV-15 y 16 la variación del máximo de absorción y de las absorbancias a 510 nm con la acidez del medio.

En las condiciones operatorias seguidas, la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del sistema vanadio(V) - N-FAMHA - cloruro se desplaza hacia regiones de mayor longitud de onda conforme lo hace la acidez del medio, hasta quedar estabilizada en 510 nm cuando la concentración de hidrogeniones es igual o superior a  $2'5$  M.

Por otra parte, las absorbancias del sistema aumentan con la acidez, dentro del intervalo estudiado hasta que la concentración de hidrogeniones en el medio es de  $4'5$  M.

En función de lo expuesto, y dado que un aumento de la concentración de cloruro no afecta negativamente a las absorbancias se opta, para la realización de futuras experiencias, por fijar la acidez en  $4'8$  N en HCl.



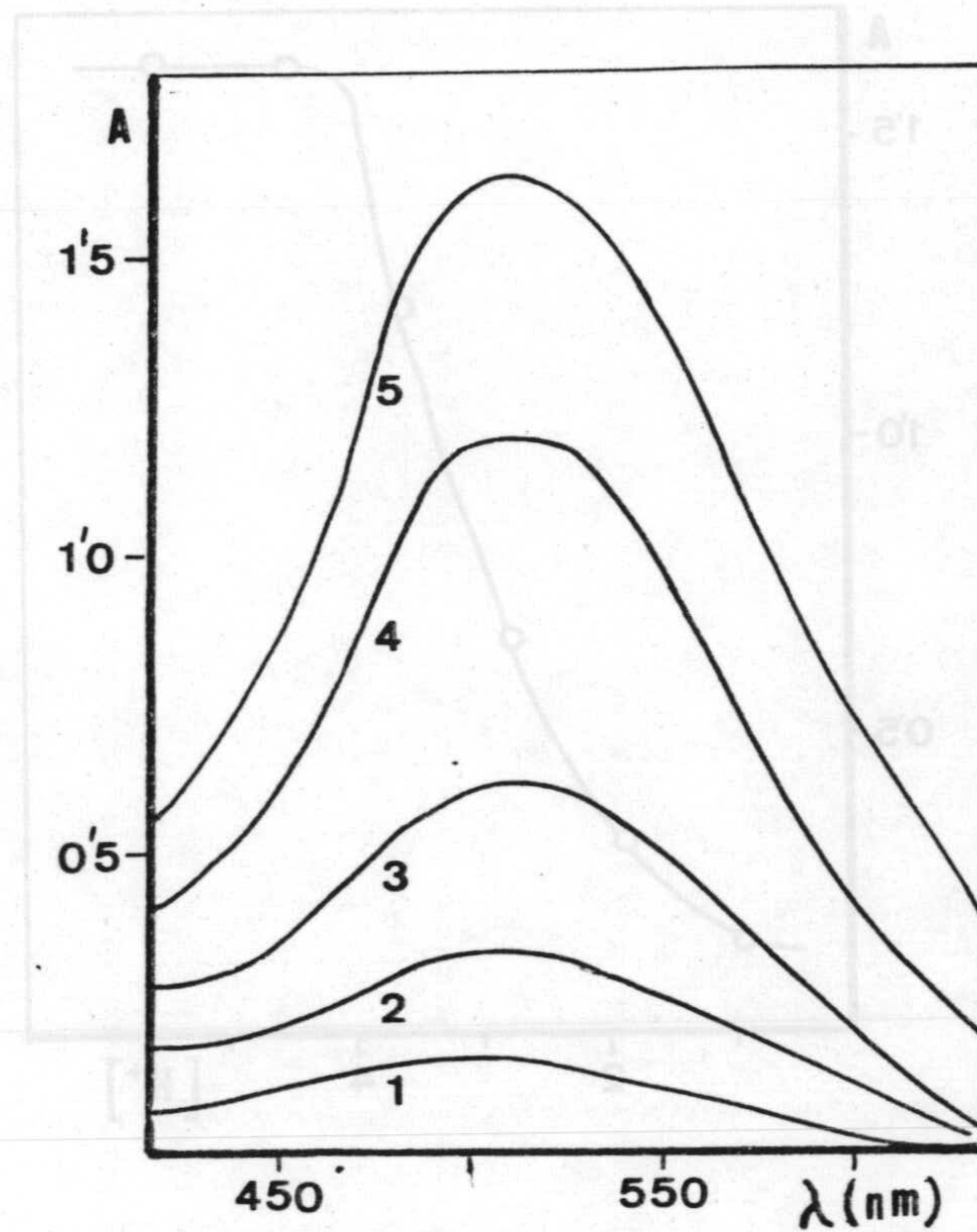


Figura IV-14.- Espectros de absorción del complejo vanadio(V) - N-FAMHA - cloruro, en función de la concentración de  $H_2SO_4$ .

$[Cl^-]=2M$  ;  $[V(V)]=5 \cdot 10^{-4}M$  ;  $[N-FAMHA]=10^{-3}M$ .

$[H_3O^+]$  : (1) 0'9 M ; (2) 1'8 M ; (3) 2'7 M ;  
(4) 3'6 M ; (5) 4'5 M y 5'4 M.



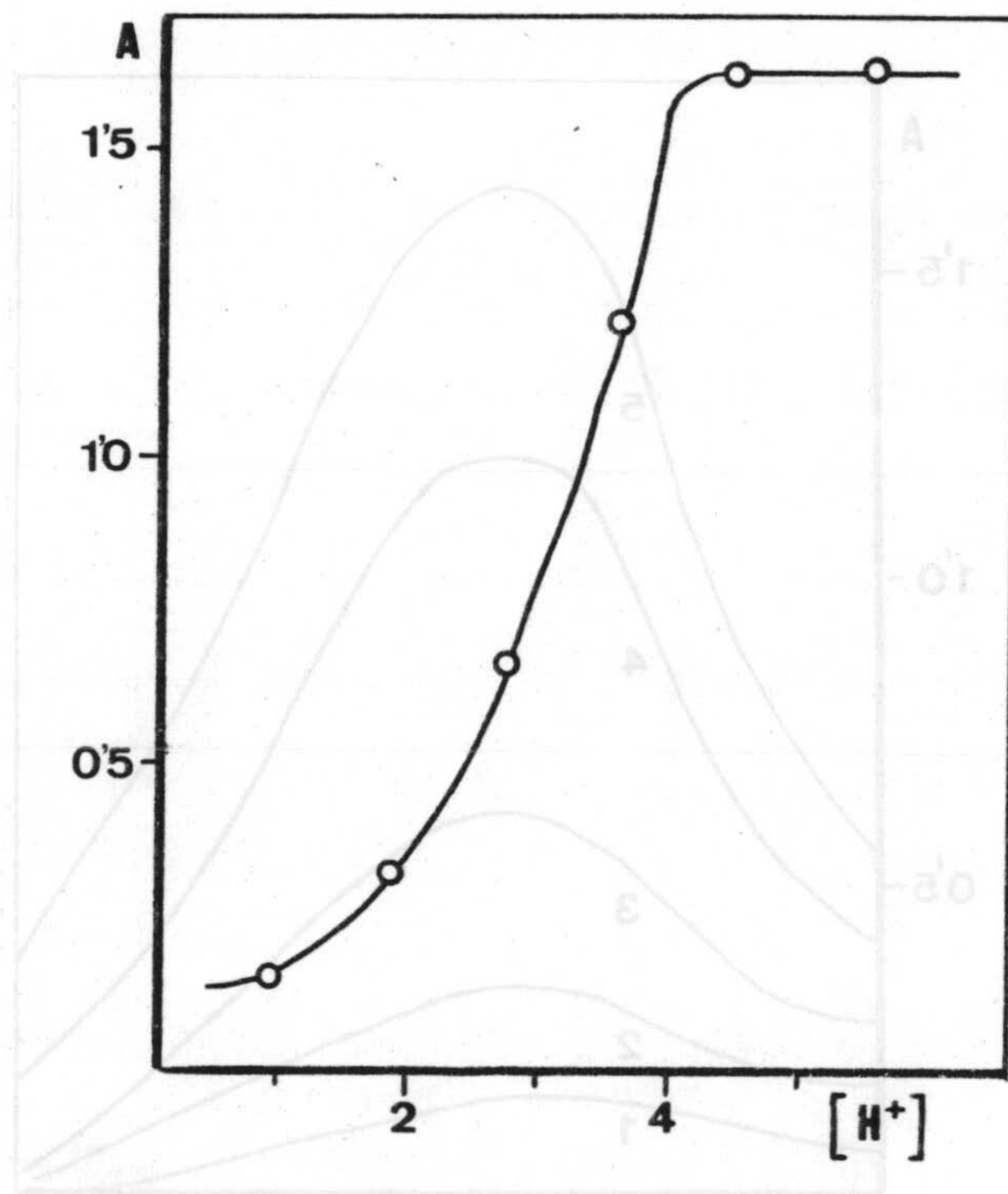


Figura IV-15.- Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
Absorbancias en función de la  
concentración de ácido sulfúrico.

$[Cl^-]=2M$  ;  $[V(V)]=5 \cdot 10^{-4} M$  ;  $[N-FAMHA]=10^{-3} M$ .  
 $\lambda = 510 \text{ nm}$ .



En embudo de decantación de 100 ml, se agitan durante cinco minutos 10 ml de fase acuosa 4.8 N en HCl y  $4.5 \times 10^{-4}$  M en vanadio(V), junto con 10 ml de disolución  $4.10^{-3}$  M de reactivo en cloroformo.

Se miden las absorbancias de los extractos orgánicos frente a blanco carente de catión a 210 nm, a distintos intervalos de tiempo, encontrándose

los resultados que se reúnen en la tabla IV-4, donde se observa una buena estabilidad en las absorbancias a partir de los 15 minutos de preparado el complejo y durante al menos 48 horas.

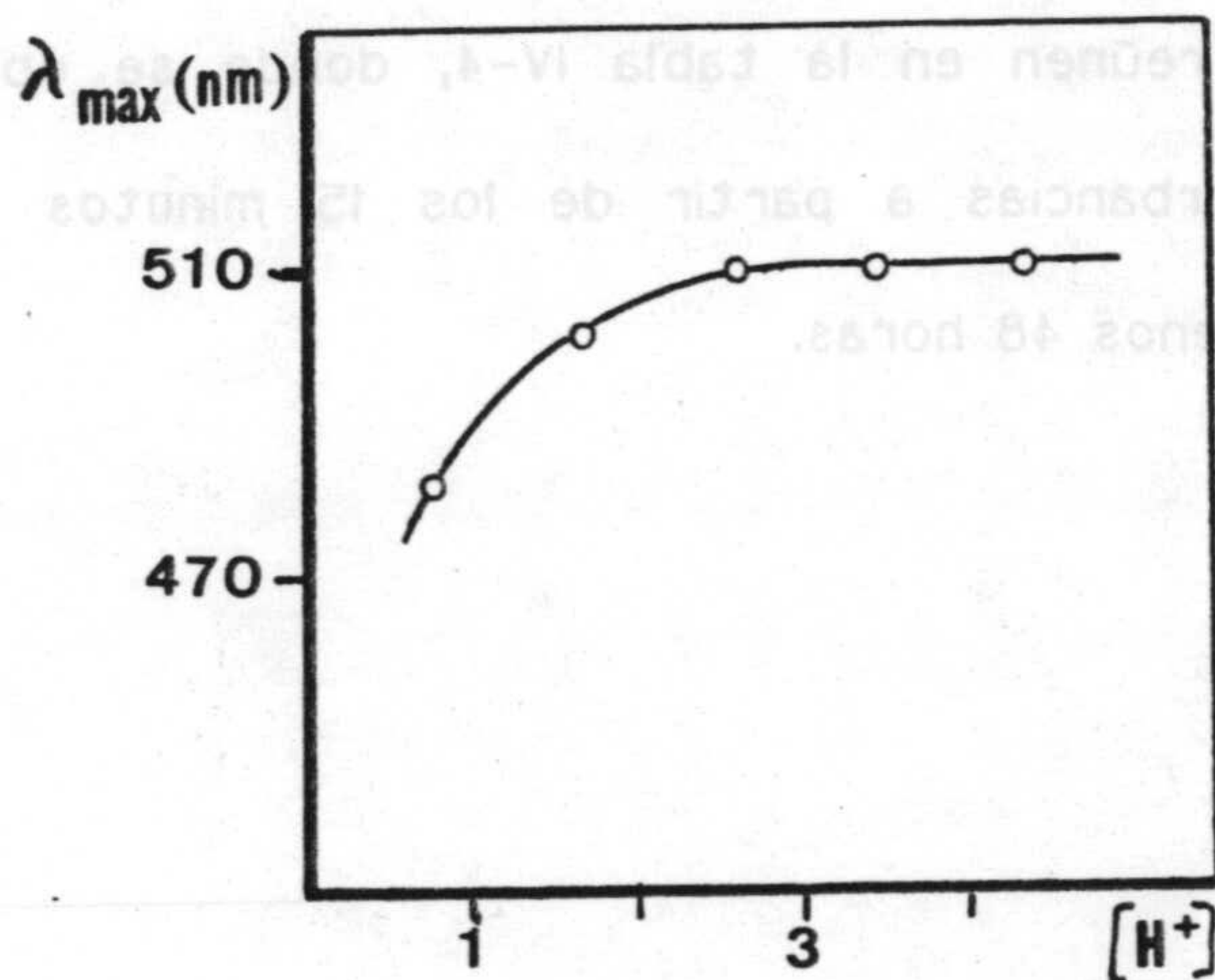


Figura IV-16.- Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro. Variación del máximo de absorción en función de la acidez.

[V(V)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M ; [N-FAMHA]= $10^{-3}$  M; [Cl<sup>-</sup>]=2 M.

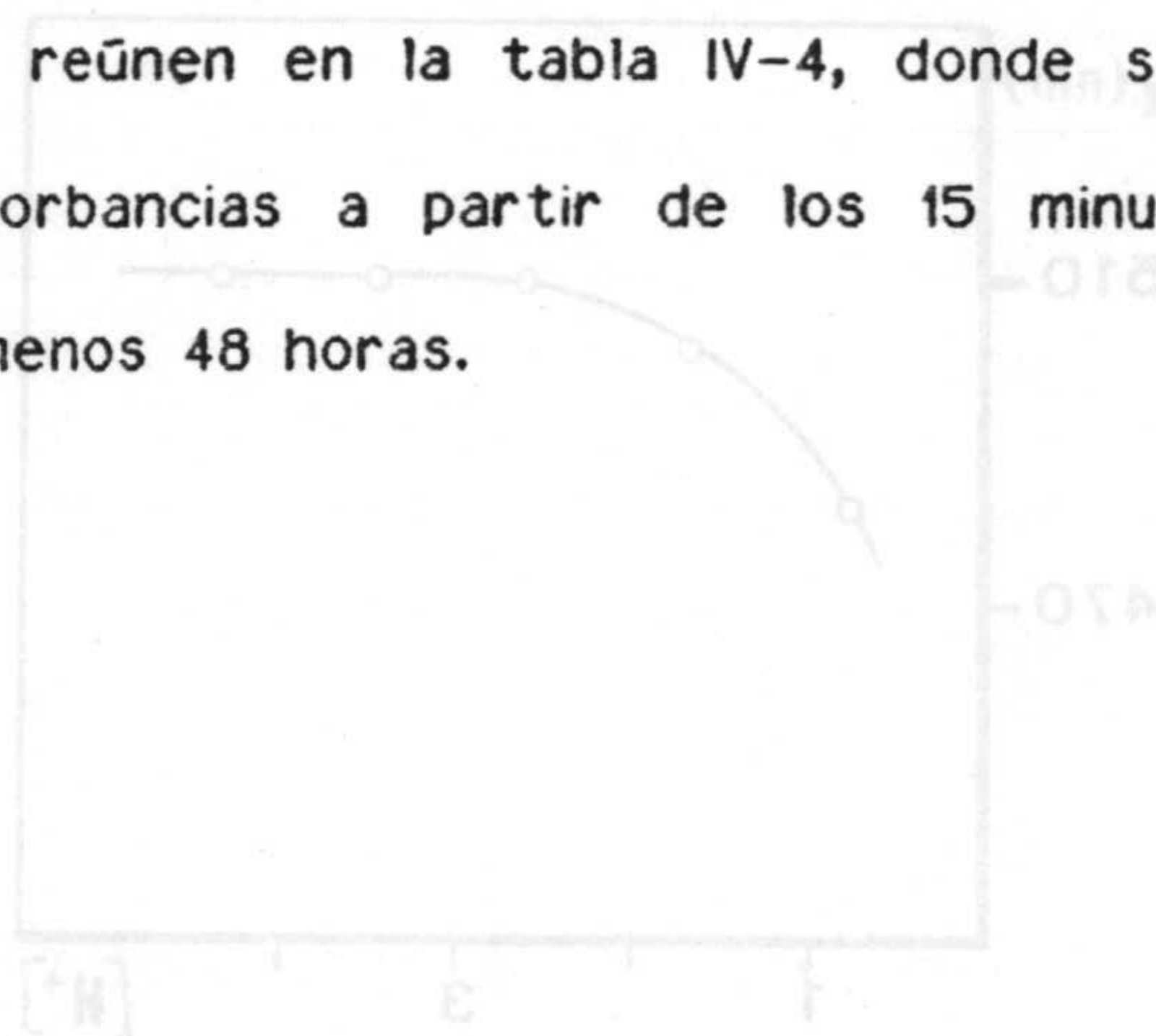
Tiempo	2 min	15 min	30 min	60 min	24 h	48 h	6 días
A (210 nm)	0.610	0.622	0.670	0.670	0.650	0.650	0.510



## 2.5.-TIEMPO DE DESARROLLO: ESTABILIDAD DEL EXTRACTO.

En embudos de decantación de 100 mL, se agitan durante cinco minutos, 10 mL de fase acuosa  $4 \times 10^{-4}$  M en HCl y  $1 \times 10^{-4}$  M en vanadio(V), junto con 10 mL de disolución  $4 \times 10^{-3}$  M de reactivo en cloroformo.

Se miden las absorbancias de los extractos orgánicos frente a blanco carente de catión, a 510 nm, a distintos intervalos de tiempo, encontrándose los resultados que se reúnen en la tabla IV-4, donde se observa una buena estabilidad en las absorbancias a partir de los 15 minutos de preparado el complejo y durante al menos 48 horas.



**TABLA IV-4**

Complejo vanadio(V)-N-FAMHA-cloruro. Tiempo de desarrollo. Estabilidad.

Tiempo	5 min	15 min	30 min	60 min	24 h	48 h	6 días
A (510 nm)	0'610	0'665	0'670	0'675	0'650	0'650	0'510



## 2.6.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION.

Se establece sobre disoluciones acuosas  $10^{-4}$  M en vanadio(V) 4'8 N en HCl y  $5.10^{-3}$  M en reactivo, que se agitan tiempos diferentes.

En la tabla IV-5 se reúnen las absorbancias medidas a 510 nm. Puede comprobarse que es suficiente agitar las fases durante 3 minutos para que las absorbancias sean máximas.

TABLA IV-5

Complejo vanadio(V)-N-FAMHA-cloruro. Influencia del tiempo de agitación.  $[V(V)]=10^{-4}$  M;  $[N-FAMHA]=5.10^{-3}$  M;  $[HCl]=4'8$  N.

Tiempo	30 sg	45 sg	60 sg	2 min	3 min	5 min	15 min
A (510 nm)	0'500	0'520	0'532	0'535	0'540	0'540	0'540



## 2.7.-INFLUENCIA DEL EXCESO MOLAR REACTIVO:CATION.

Se estudia la influencia que ejerce el exceso molar de reactivo sobre el vanadio(V), operando sobre disoluciones preparadas en condiciones análogas a las de la experiencia anterior, que contienen concentraciones diversas de N-FAMHA.

En la tabla A-IV-10 se listan las absorbancias medidas a 510 nm - figura IV-17-

Las absorbancias del sistema vanadio(V)-N-FAMHA-cloruro aumentan conforme lo hace la concentración de reactivo hasta que la razón molar N-FAMHA : V(V) es al menos 30 veces.

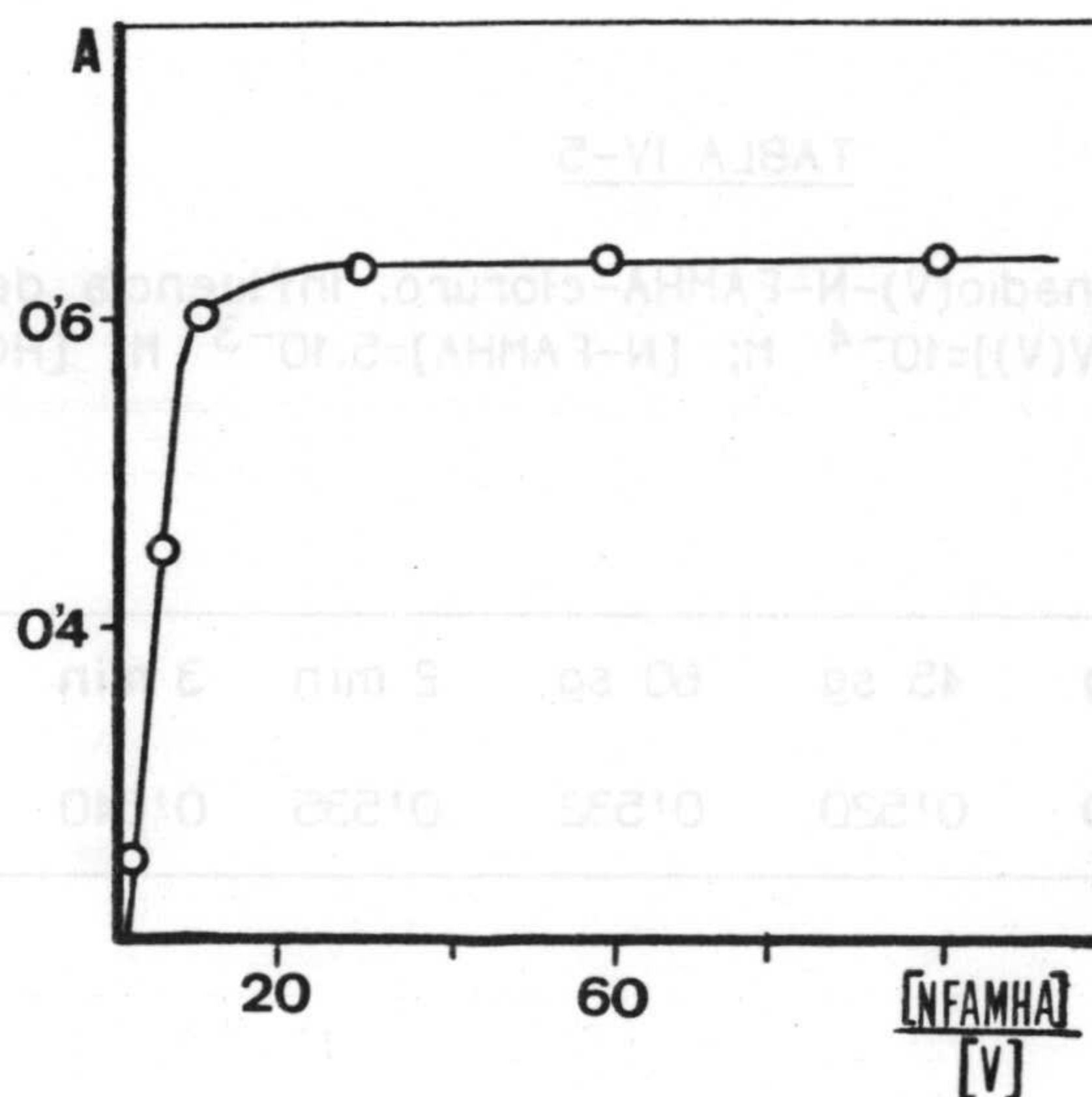


Figura IV-17.- Complejo Vanadio(V)-N-FAMHA-Cloruro.  
Influencia del exceso molar de reactivo.  
[V(V)]= $10^{-4}$  M; [HCl]=4.8 M;  $\lambda=510$  nm.



## 2.8.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CLORURO.

A fin de establecer el efecto que ejerce el exceso de la concentración de cloruro sobre las absorbancias del sistema, se opera sobre disoluciones acuosas  $2 \cdot 10^{-4}$  M en V(V) y 5 N en ácido sulfúrico que contienen concentraciones diversas de ión cloruro por adición de NaCl. La disolución clorofórmica de N-FAMHA es  $10^{-2}$  M. Se procede de forma análoga a la seguida en experiencias anteriores.

En la figura IV-18 se representan las absorbancias medidas al extracto en función de la relación molar [cloruro]/[vanadio(V)] (Tabla A-IV-11). Se observa como las absorbancias del complejo de ligando mixto aumentan con la relación molar [cloruro]/[vanadio(V)] hasta que ésta se hace al menos de 9000 veces.

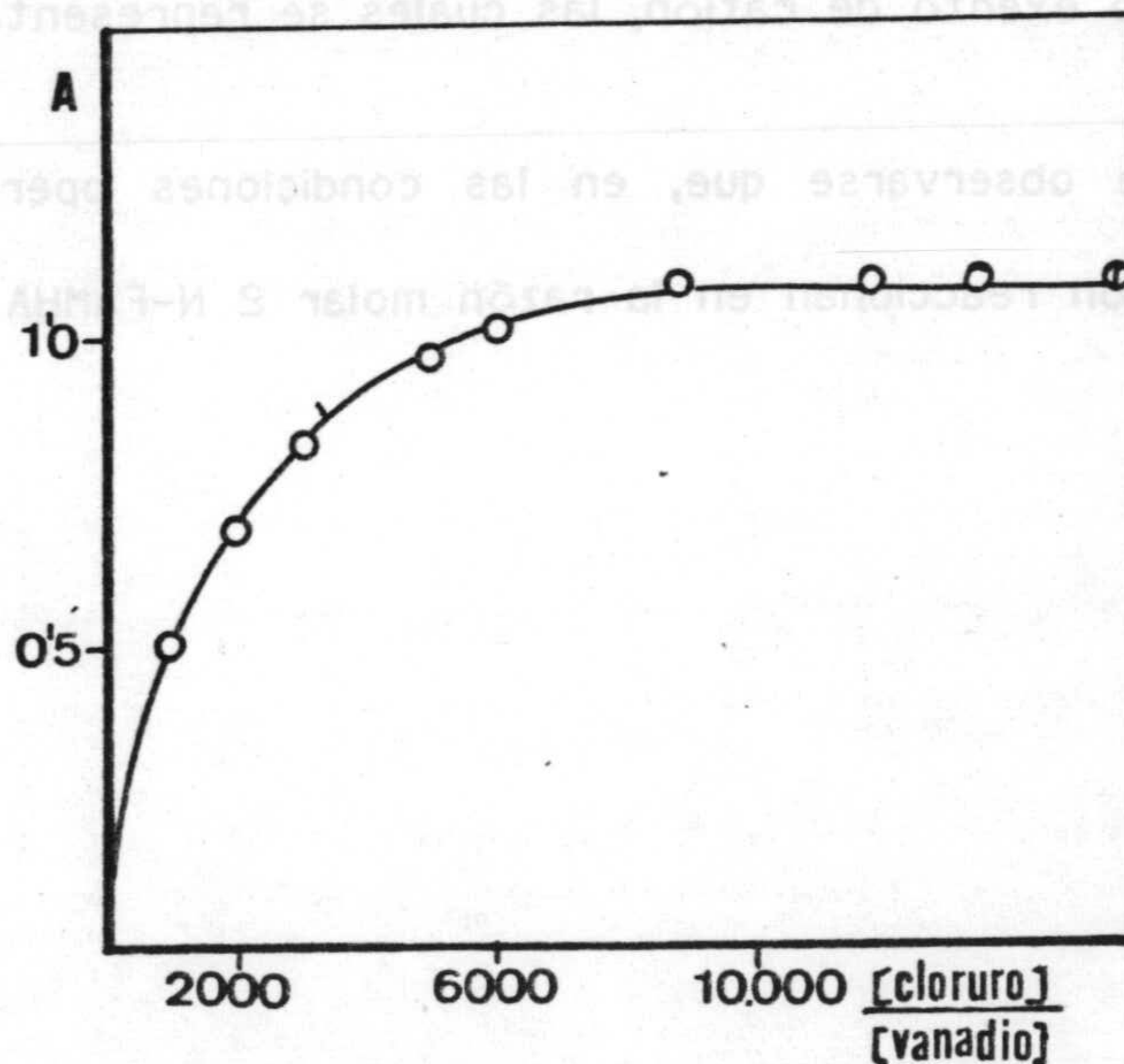


Figura IV-18.- Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
Influencia del exceso molar de ión cloruro.  
 $[\text{V(V)}]=2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[\text{N-FAMHA}]=10^{-2}$  M;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=5\text{N}$ .  $\lambda=510$  nm.



## 2.9.-DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO VANADIO(V)-NFAMHA

### EN ACIDO CLORHIDRICO 4'8 N.

La determinación de la estequiometría del complejo vanadio(V)-N-FAMHA en ácido clorhídrico 4'8 M se realiza por aplicación del método espectrofotométrico de Job (203,204) a los extractos del sistema en cloroformo.

#### Metodo de Job :

Se opera sobre disoluciones acuosas, 4'8 N en HCl, y orgánica, en las que la suma de concentraciones  $[V(V)] + [N-FAMHA] = cte = 10^{-3}$  M. La razón de fases se mantuvo en todo momento igual a la unidad.

En la tabla A-IV-12 se reúnen las absorbancias medidas a 510 nm, frente a blanco exento de catión, las cuales se representan en la figura IV-19.

Puede observarse que, en las condiciones operatorias establecidas, reactivo y catión reaccionan en la razón molar 2 N-FAMHA : 1 Vanadio(V).

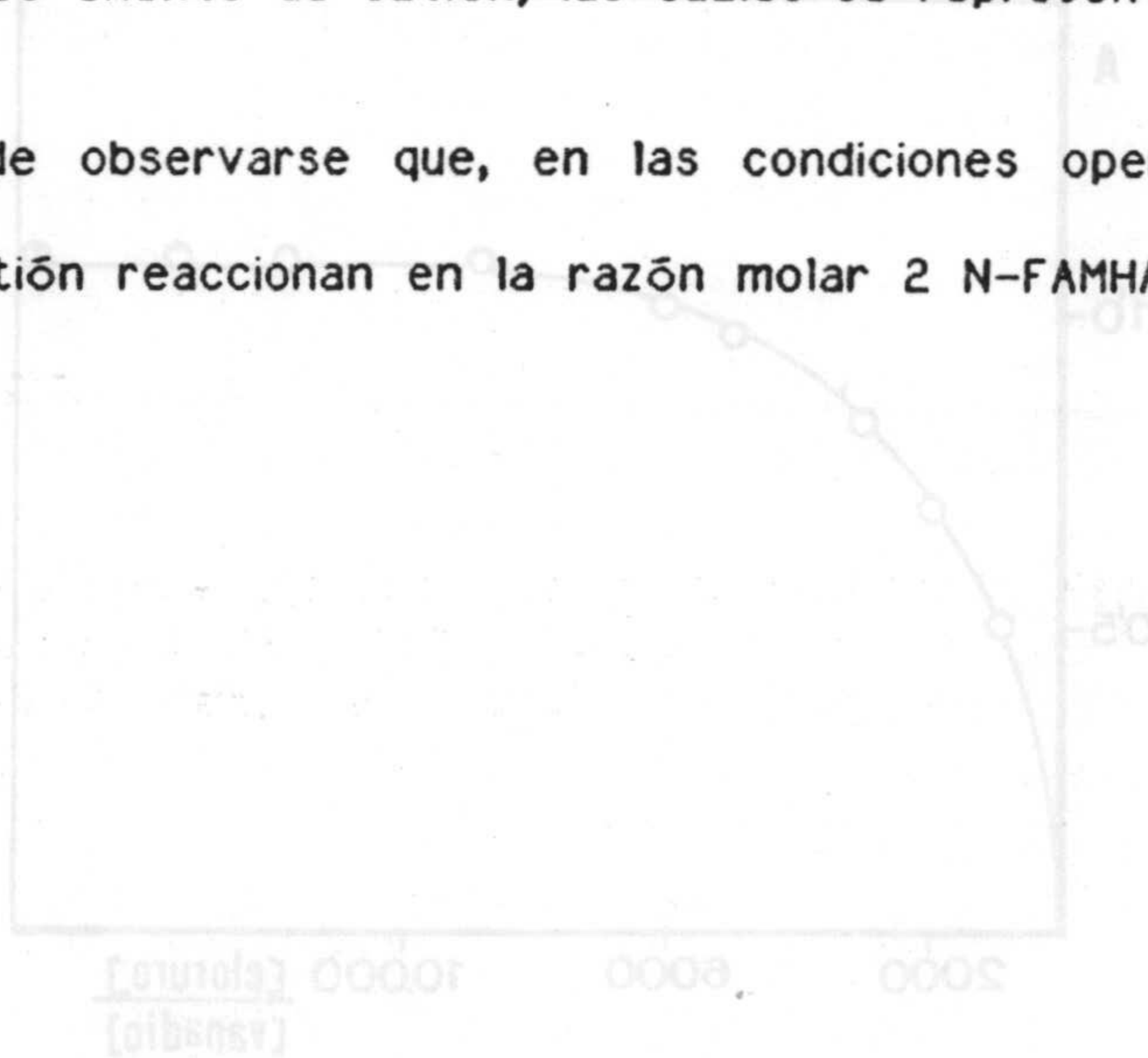


Figura IV-18.- Complejo Vanadio(V)-N-FAMHA-Cloruro. Influencia del exceso molar de ion cloruro.  $[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $[N-FAMHA] = 10^{-5}$  M;  $[H_2SO_4] = 2 \cdot 10^{-4}$  M.



A fin de establecerla se opera sobre los extractos obtenidos al mezclar fases acuosas que contienen cantidades diversas de ion cloruro y vanadio(V) en medio ácido, con fases orgánicas que contienen reactivo. La razón

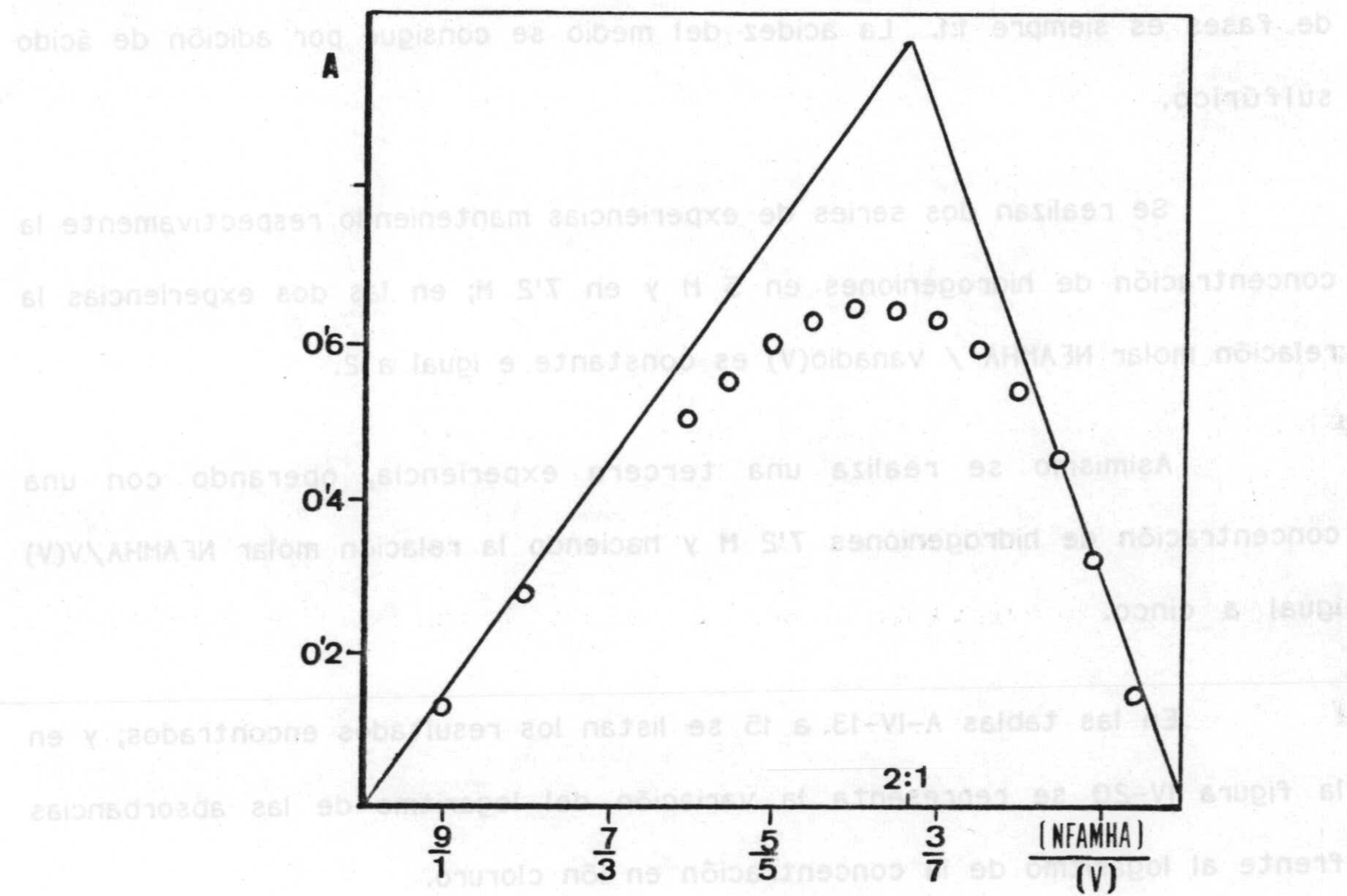


Figura IV-19.- Estequiometría del complejo vanadio(V)-NFAMHA.  
 Método de Job.  $[V(V)] + [NFAMHA] = 10^{-3}$  M.  
 $[HCl] = 4.8$  M;  $\lambda = 510$  nm; (tabla A-IV-12).



Determinación de la estequiometría del complejo [2 NFAMHA : 1 V(V)] - [cloruro]

A fin de establecerla se opera sobre los extractos obtenidos al mezclar fases acuosas que contienen cantidades diversas de ión cloruro y vanadio(V) en medio ácido, con fases orgánicas que contienen reactivo. La razón de fases es siempre 1:1. La acidez del medio se consigue por adición de ácido sulfúrico.

Se realizan dos series de experiencias manteniendo respectivamente la concentración de hidrogeniones en 5 M y en 7'2 M; en las dos experiencias la relación molar NFAMHA / vanadio(V) es constante e igual a 2.

Asimismo se realiza una tercera experiencia, operando con una concentración de hidrogeniones 7'2 M y haciendo la relación molar NFAMHA/V(V) igual a cinco.

En las tablas A-IV-13 a 15 se listan los resultados encontrados, y en la figura IV-20 se representa la variación del logaritmo de las absorbancias frente al logaritmo de la concentración en ión cloruro.



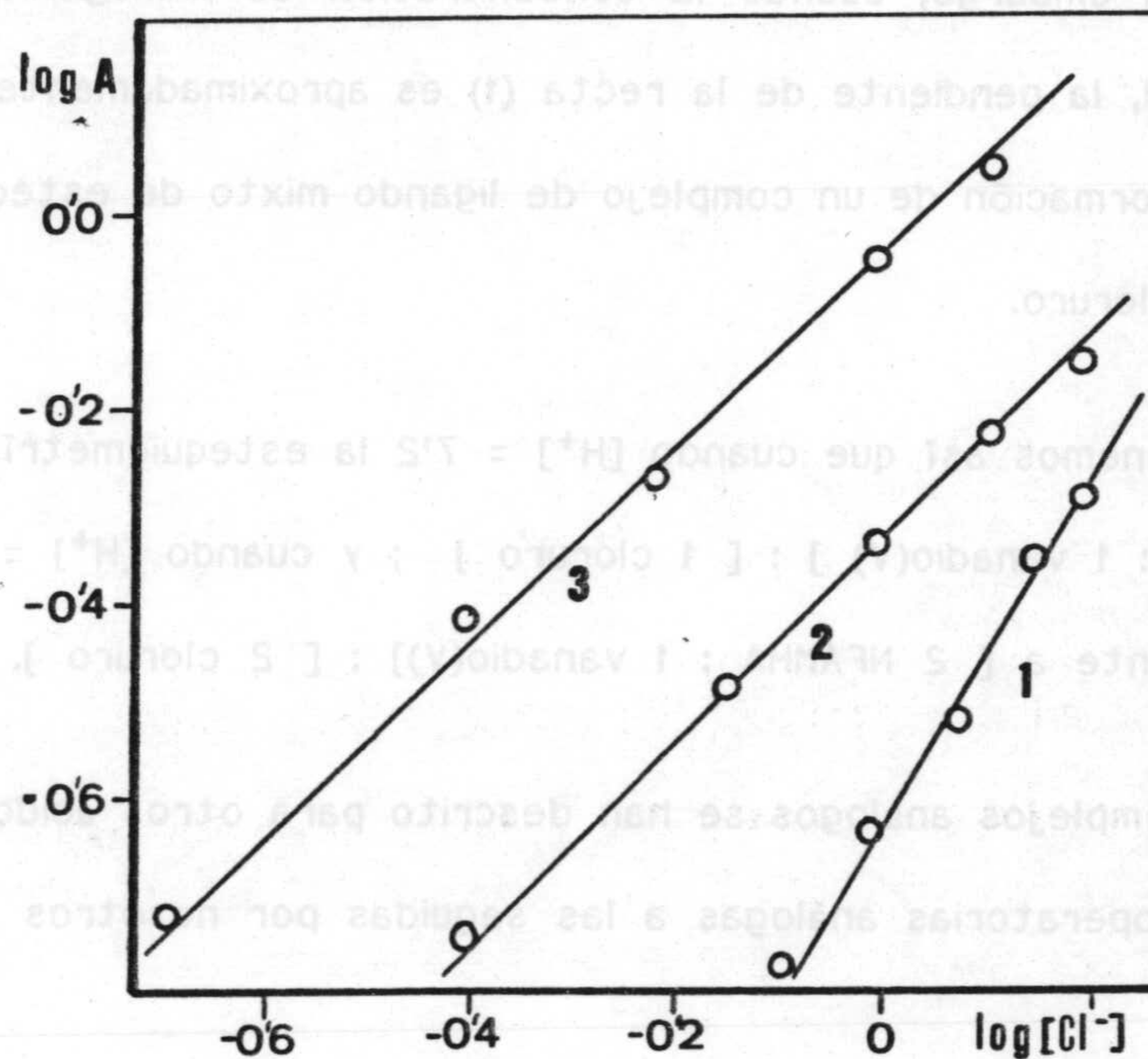


Figura IV-20.- Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
Logaritmo de las absorbancias frente al  
logaritmo de la concentración de cloruros.

- (1)  $[H^+] = 5M$  ;  $[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4}M$  ;  $[NFAMHA] = 10^{-3}M$ .  
 (2)  $[H^+] = 7.2M$  ;  $[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4}M$  ;  $[NFAMHA] = 10^{-3}M$ .  
 (3)  $[H^+] = 7.2M$  ;  $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4}M$  ;  $[NFAMHA] = 10^{-3}M$ .

Los resultados encontrados en la determinación de la estequiometría del sistema  $[2 \text{ NFAMHA} : 1 \text{ vanadio(V)}] : [\text{cloruro}]$  muestran una variación lineal del logaritmo de la absorbancia del extracto con el logaritmo de la concentración de ión cloruro en las tres experiencias realizadas.



La pendiente de las rectas (2) y (3) es aproximadamente igual a la unidad en ambos casos. Ello indica que, cuando la concentración de hidrogeniones en el medio es 7'2 M, la estequiometría del complejo de asociación iónica es la 1 complejo : 1 cloruro.

Sin embargo, cuando la concentración de hidrogeniones del medio es igual a 5'0 M, la pendiente de la recta (1) es aproximadamente dos, lo que hace suponer la formación de un complejo de ligando mixto de estequiometría 1 complejo : 2 cloruro.

Tenemos así que cuando  $[H^+] = 7'2$  la estequiometría del complejo es [ 2 NFAMHA : 1 vanadio(V) ] : [ 1 cloruro ] ; y cuando  $[H^+] = 5'0$  ésta será la correspondiente a [ 2 NFAMHA : 1 vanadio(V) ] : [ 2 cloruro ].

Complejos análogos se han descrito para otros ácidos hidroxámicos en condiciones operatorias análogas a las seguidas por nosotros - Tablas I-4,5 -.

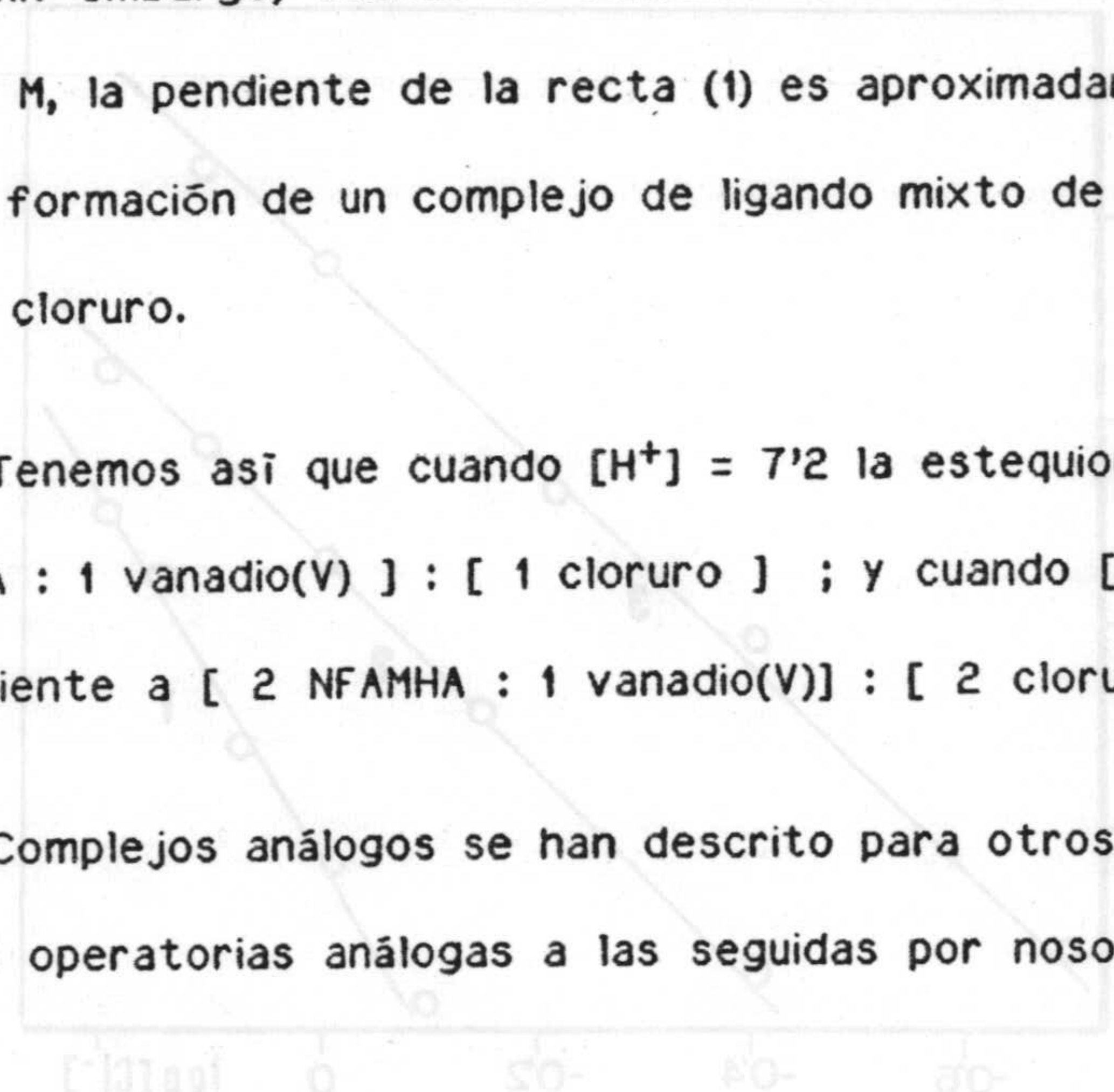


Figura IV-50.- Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
 Logaritmo de las absorbancias frente al  
 logaritmo de la concentración de cloruro.  
 (1)  $[H^+] = 5'0 M$ ;  $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} M$   
 (2)  $[H^+] = 7'2 M$ ;  $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} M$   
 (3)  $[H^+] = 7'2 M$ ;  $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} M$

Los resultados encontrados en la determinación de la estequiometría del sistema [ 2 NFAMHA : 1 vanadio(V) ] : [ cloruro ] muestran una variación lineal del logaritmo de la absorbancia del extracto con el logaritmo de la concentración de ión cloruro en las tres experiencias realizadas.



## 2.11.-DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE EXTRACCION DEL COMPLEJO VANADIO(V)-

### -NFAMHA-CLORURO EN FUNCION DE LA ACIDEZ DE LA FASE ACUOSA.

Se determina la constante de extracción por aplicación de los métodos espectrofotométricos de Arrebola, Gonzalez, Román Ceba y Román Galán (205 a 207) para el cálculo de constantes de extracción de complejos débiles. El fundamento teórico se resume en cap.IV-1.7 de esta Memoria. Las determinaciones se efectúan en medios de acidez variable y concentración constante de ión cloruro.

#### Método operatorio:

En embudos de decantación de 100 mL se agitan durante cinco minutos, disoluciones acuosas 4'8 M en ión cloruro, preparadas en medios de acidez 2'4 M , 3'6 M , 4'8 M y 5'7 M por adición de ácido sulfúrico, que contienen diferentes concentraciones de vanadio(V), con disoluciones de N-FAMHA en cloroformo cuyas concentraciones se varían de manera que la relación molar reactivo:vanadio(V) sea constante e igual a 10.

Después de dejar reposar quince minutos, se miden las absorbancias de los extractos orgánicos a 510 nm, frente a un blanco exento de catión y obtenido de forma análoga.



## Resultados obtenidos y discusión

Los resultados obtenidos, se reúnen en las tablas A-IV-16 a 19, así como los parámetros calculados por aplicación del método.

En la figura IV-21 se representan los valores de  $Y_{R2V}$  frente a  $\beta A$ . Puede observarse que en todos los casos se obtienen líneas rectas para la estequiometría 2:1, confirmándose así la obtenida por el método de Job.

A partir de los valores de las pendientes de las rectas y de las abscisas en el origen, se obtienen los valores de  $\log K_e^*$  que se reúnen en la tabla IV-6 y se representan en la figura IV-22.

Puede comprobarse como se incrementa el logaritmo de la constante aparente de extracción conforme aumenta la concentración de hidrogeniones, hasta alcanzar un valor máximo para  $[H^+] = 4'8 \text{ M}$ .

Asimismo se calcula la absortividad molar del complejo resultando  $5500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



TABLA IV-6  
 Variación del logaritmo de la constante de extracción con la acidez de la fase acuosa

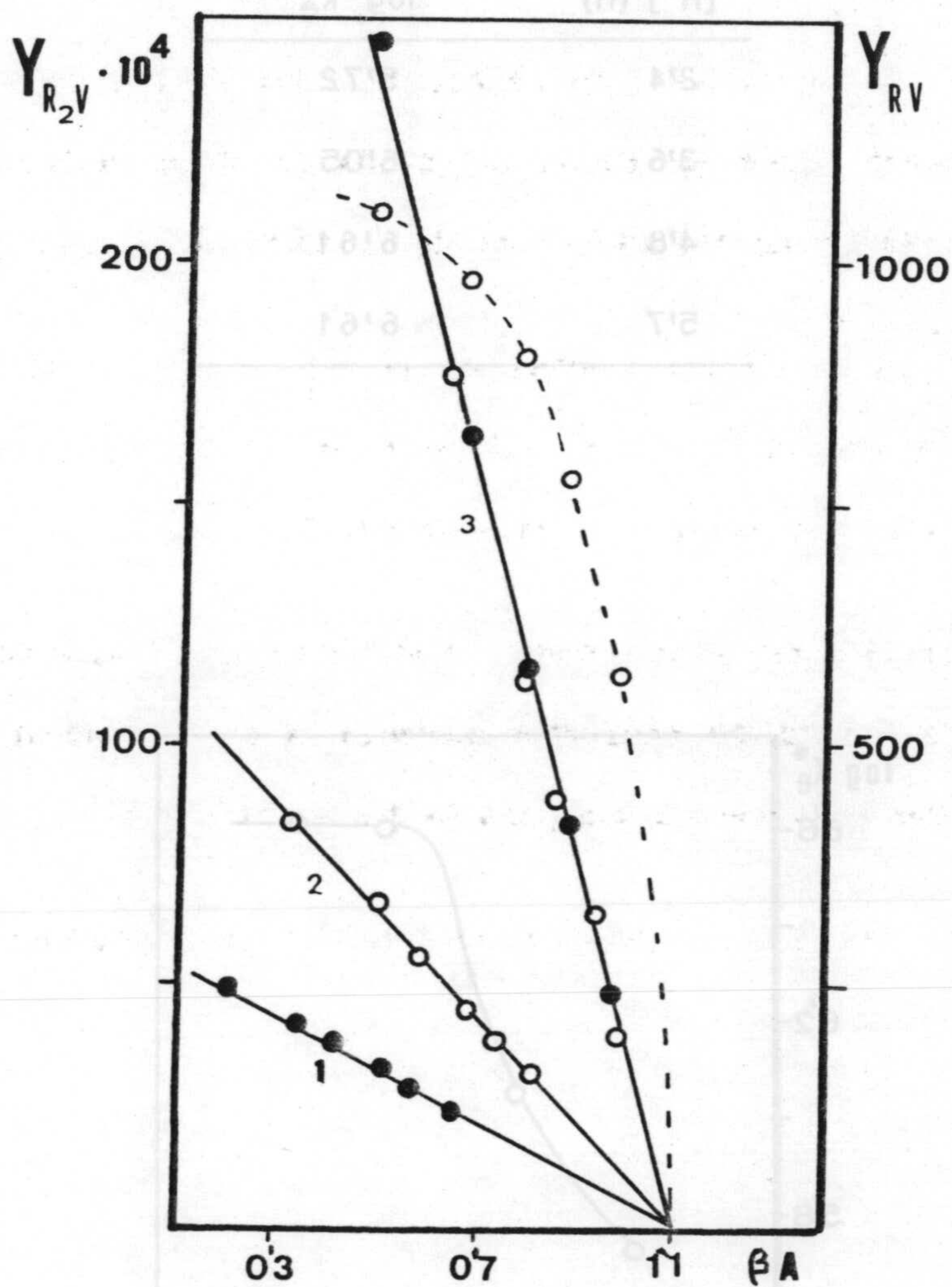


Figura IV-21.- Determinación de la constante aparente de extracción del complejo V(V)-NFAMHA-cloruro.  $[Cl^-]=4.8$  M.  $\lambda=510$  nm.

(1):  $[H^+]=2.4$  M; (2):  $[H^+]=3.6$  M; (3):  $[H^+]=4.8$  y  $5.7$  M.



**TABLA IV-6**

Variación del logaritmo de la constante de extracción con la acidez de la fase acuosa

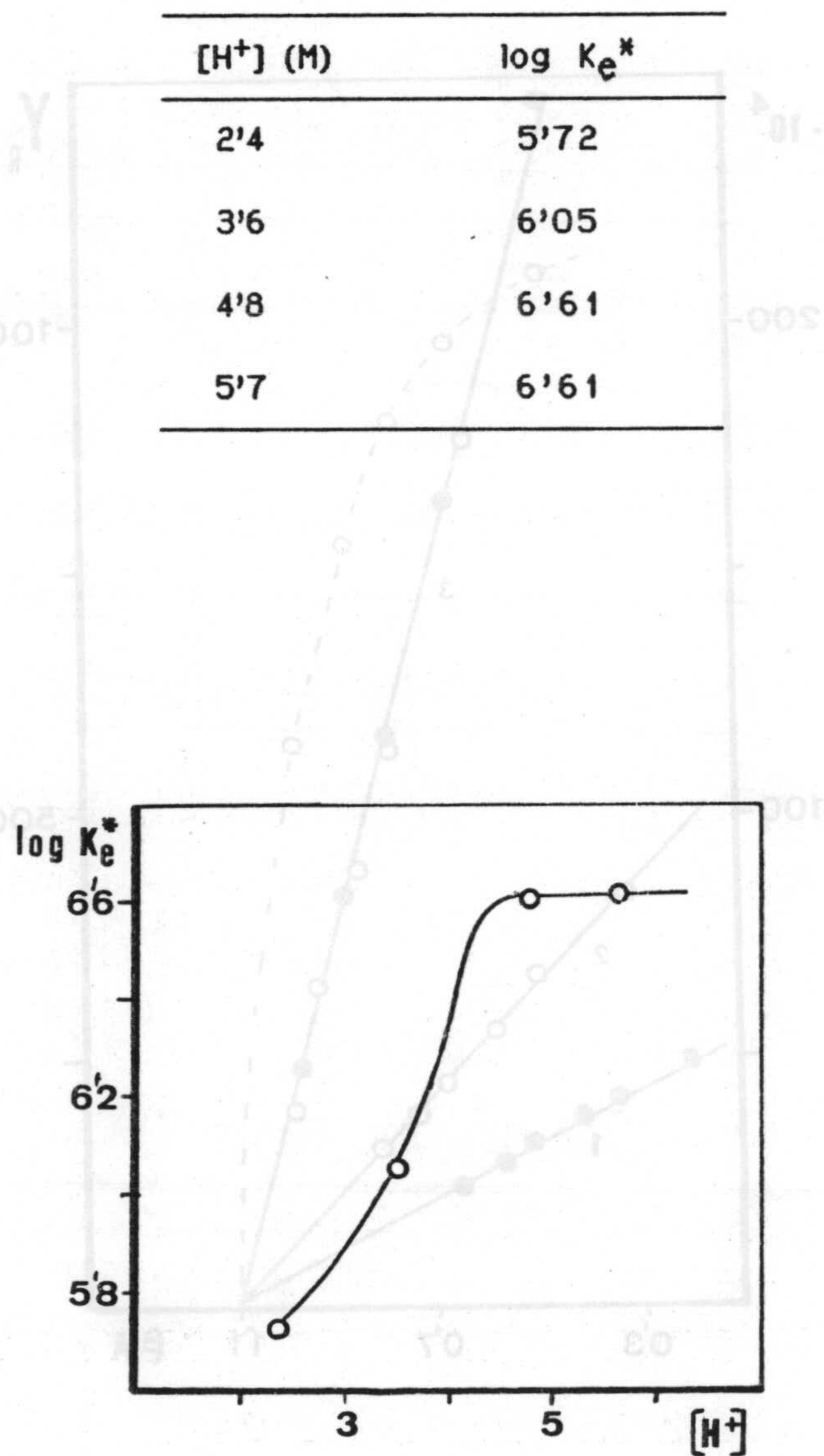


Figura V-22.- Logaritmo de la constante de extracción del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro, frente a la acidez de la fase acuosa.

$[cloruro]=4'8M$ ;  $[NFAMHA]/[V(V)] = 10$ ;  $\lambda=510$  nm.



Capítulo V :

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO

VANADIO(V)-NFAMHA-TIOCIANATO







## 1.-ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO VANADIO(V)-NFAMHA-TIOCIANATO

### EN FUNCION DE LA ACIDEZ DE LA FASE ACUOSA.

En embudos de decantación de 100 mL se mezclan fases acuosas, que son  $5 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio(V) y  $6 \cdot 10^{-3}$  M en tiocianato y que contienen concentraciones diversas de ácido sulfúrico, con disolución de NFAMHA  $10^{-3}$  M en cloroformo. La razón de fases es igual a uno.

Después de separar las fases se registran los espectros de la orgánica, previamente desecada con sulfato sódico anhidro, frente a blanco exento de catión - figura V-1 -.

Puede apreciarse un máximo de absorción a 550 nm, lo que parece indicar la formación de un complejo de asociación iónica vanadio(V):NFAMHA:Tiocianato, ya que en ausencia de este anión, cambia notablemente el espectro de absorción -figura V-1-. En la tabla V-1 se reúnen para su mejor comparación, las características espectrales de los tres complejos de vanadio estudiados.

Las absorbancias de este complejo son máximas para disoluciones cuya concentración en ácido sulfúrico está comprendida entre 0'5 y 1'5 M.

En la figura V-2 se representa la variación de las absorbancias en función de la concentración de ácido. Para la realización de sucesivas experiencias optamos por una concentración de ácido sulfúrico 0'9 M.



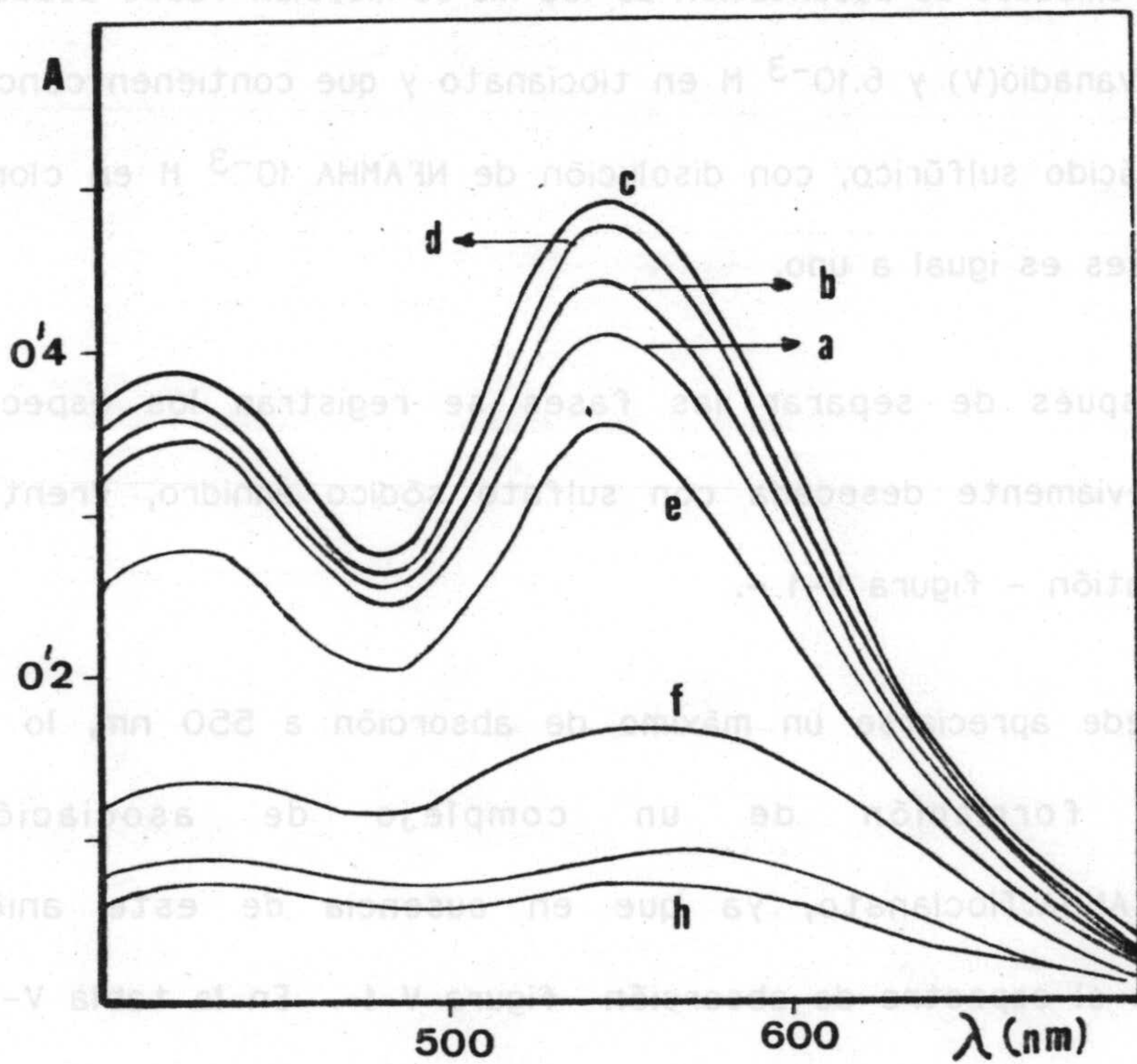


Figura V-1.- Espectros de absorción del complejo vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato en función de la concentración de ácido sulfúrico.

$[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[SCN^-] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[H_2SO_4] =$  (a) 0'3 M ; (b) 0'6 M ; (c) 0'9 M ;  
 (d) 1'2 M ; (e) 1'8 M ; (f) 2'7 M ;  
 (g) 3'6 M ; (h) 4'5 M.



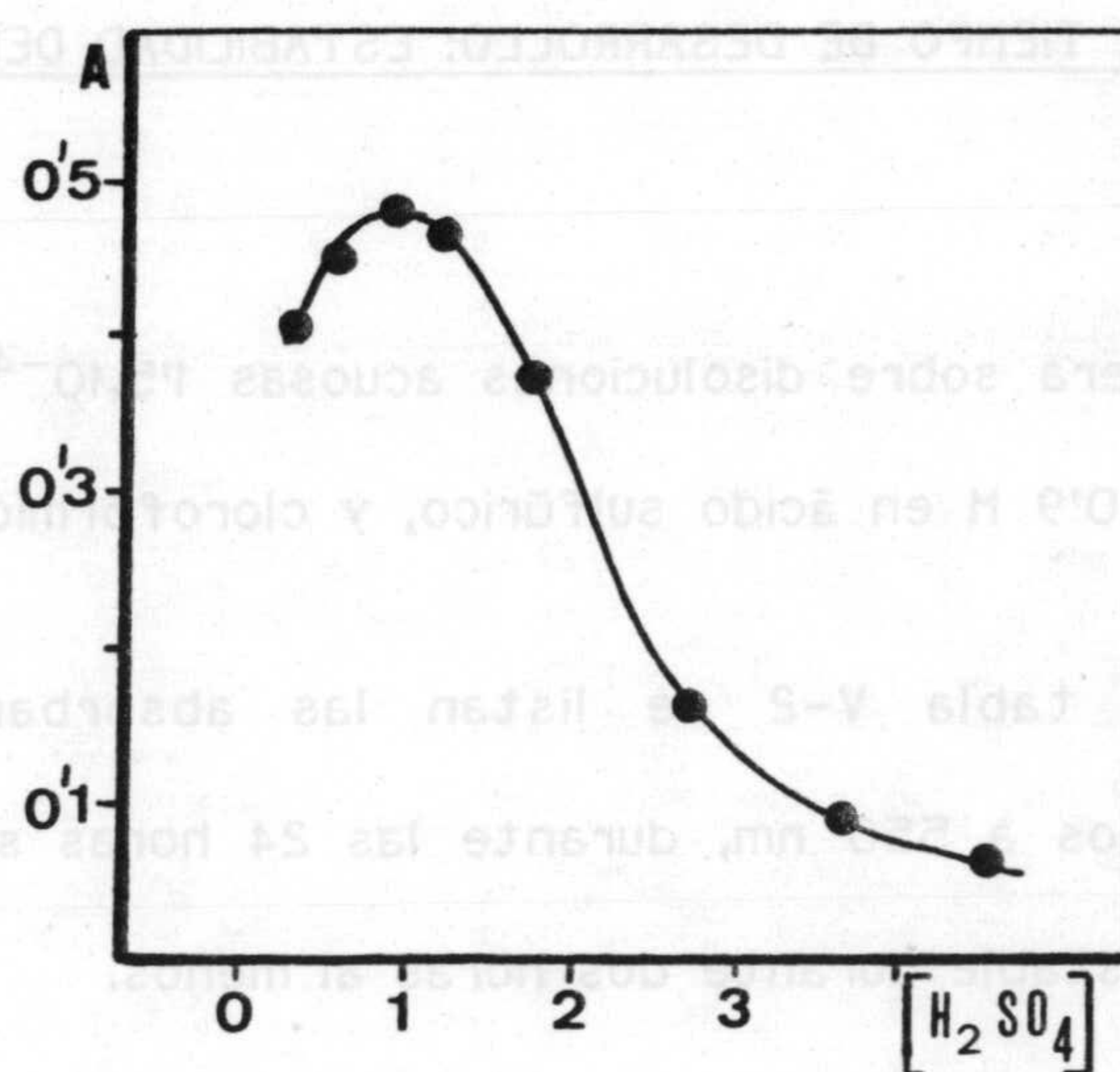


Figura V-2.- Absorbancias del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato, en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\lambda=550$  nm.

TABLA V-1

Características espectrales de los complejos de vanadio(V)

Complejo	Acidez	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Vanadio(V)-NFAMHA	pH = 2'6	430
Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro	4-6 N HCl	510
Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato	0'9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	550



2.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE DESARROLLO: ESTABILIDAD DEL EXTRACTO.

Se opera sobre disoluciones acuosas  $1'5 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio(V),  $4 \cdot 10^{-3}$  M en tiocianato y 0'9 M en ácido sulfúrico, y clorofórmicas  $10^{-2}$  M en N-FAMHA.

En la tabla V-2 se listan las absorbancias de los extractos obtenidos, medidos a 550 nm, durante las 24 horas siguientes a la extracción. El complejo es estable durante dos horas al menos.

TABLA V-2

Tiempo de desarrollo : Estabilidad

Tiempo	10 min	25 min	40 min	60 min	90 min	120 min	24 h
A (550 nm)	0'925	0'950	0'950	0'955	0'950	0'953	0'860



### 3.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ESPERA ANTES DE AGITAR LAS FASES.

Se opera análogamente a la forma seguida en la anterior experiencia, dejando transcurrir tiempos distintos antes de mezclar las fases.

En la tabla V-3 se reúnen los resultados encontrados, en los que se comprueba la notable influencia que esta variable ejerce sobre las absorbancias del complejo.

Para la realización de sucesivas experiencias, las fases se agitarán antes de transcurridos 10 minutos a partir de la preparación de las disoluciones.

TABLA V-3

Influencia del tiempo de espera antes de agitar las fases.

Tiempo de espera	5 min	10 min	15 min	30 min	24 h
A (550 nm)	0'940	0'940	0'900	0'730	0'200



#### 4.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION.

Al objeto de estudiar el efecto que esta variable ejerce sobre las absorbancias del extracto, se agitan volúmenes iguales de disoluciones acuosa y orgánica durante diferentes tiempos. Las medidas no se realizan hasta después de transcurridos 40 minutos de la extracción, y el tiempo de espera antes de agitar no sobrepasó los diez minutos. En la tabla V-4 se reúnen los resultados encontrados al operar con disoluciones idénticas a la anterior experiencia.

Puede comprobarse que es preciso agitar las disoluciones al menos 5 minutos para alcanzar las máximas absorbancias.

TABLA V-4

Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato. Influencia del tiempo de agitación.

Tiempo	2 min	5 min	6 min	10 min	15 min
A (550 nm)	0'925	0'950	0'955	0'954	0'956



## 5.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.

Para determinarla, se preparan disoluciones acuosas de concentraciones de vanadio(V) y tiocianato constantes,  $2 \cdot 10^{-4}$  M y  $6 \cdot 10^{-3}$  M respectivamente, y 0,9 M en ácido sulfúrico, las cuales se agitan con disoluciones de reactivo en cloroformo de concentraciones crecientes.

Las absorbancias de los extractos se miden a 550 nm y los resultados se reúnen en la tabla A-V-1 y se representan en la figura V-3.

Se observa que las absorbancias aumentan conforme lo hace la concentración de reactivo hasta estabilizarse cuando la proporción molar de reactivo a vanadio(V) es superior a 50, por lo que elegimos esta proporción para sucesivas experiencias.

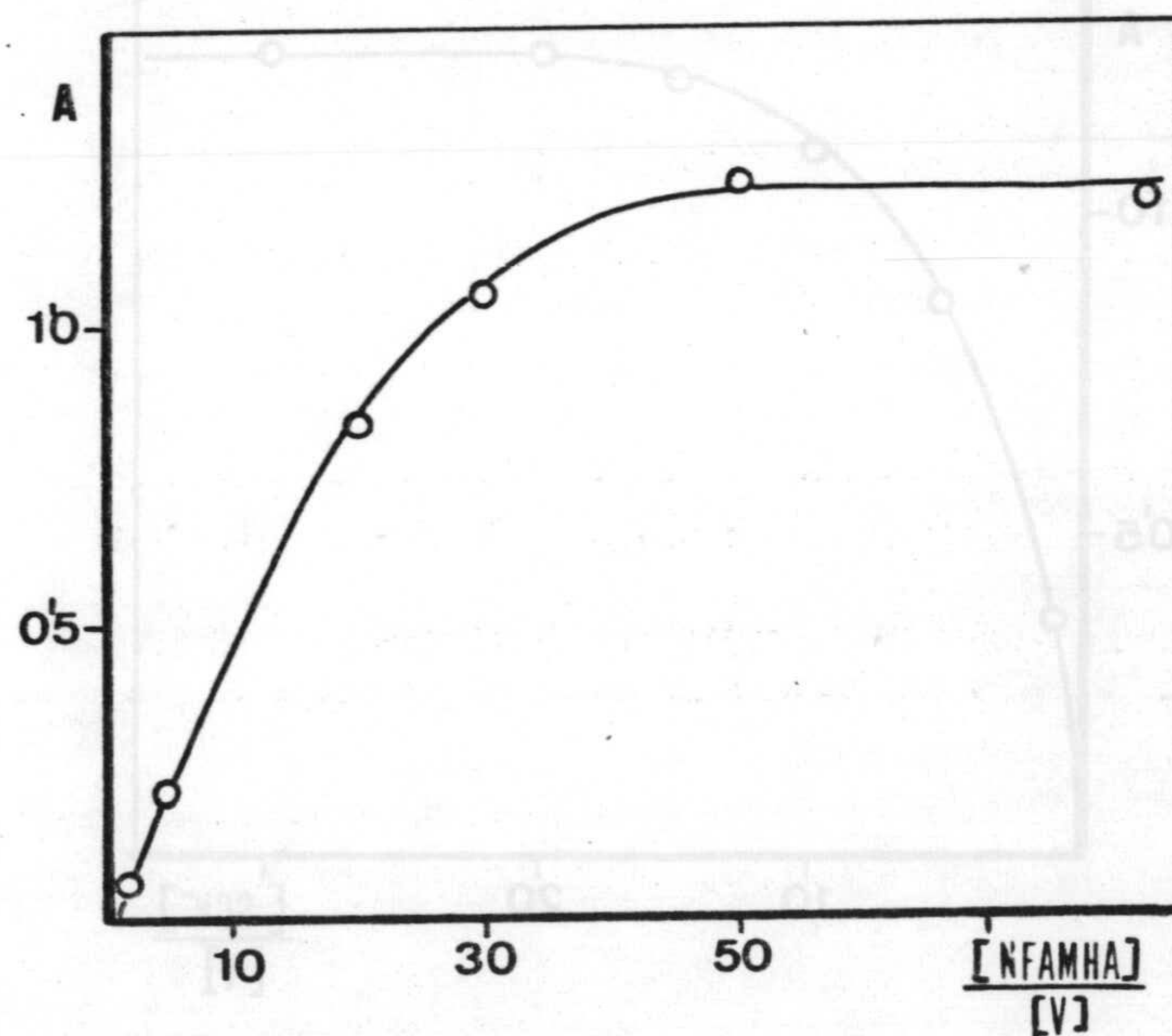


Figura V-3.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato. Influencia de la concentración de reactivo.  $\lambda = 550$  nm.  
 $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[SCN^-] = 6 \cdot 10^{-3}$  M;  $[H_2SO_4] = 0,9$  M.



## 6.-INFLUENCIA DEL EXCESO DE TIOCIANATO.

Se establece sobre disoluciones de N-FAMHA en cloroformo  $10^{-2}$  M y disoluciones acuosas  $0.9$  M en ácido sulfúrico,  $2 \cdot 10^{-4}$  M en vanadio(V) y de concentraciones crecientes de tiocianato.

Las absorbancias del extracto se miden a  $550$  nm. Los resultados encontrados se reúnen en la tabla A-V-2 y se representan en la figura V-4, donde puede observarse que las absorbancias aumentan con la concentración de tiocianato, hasta estabilizarse cuando la relación molar tiocianato:vanadio(V) es de  $20$ .

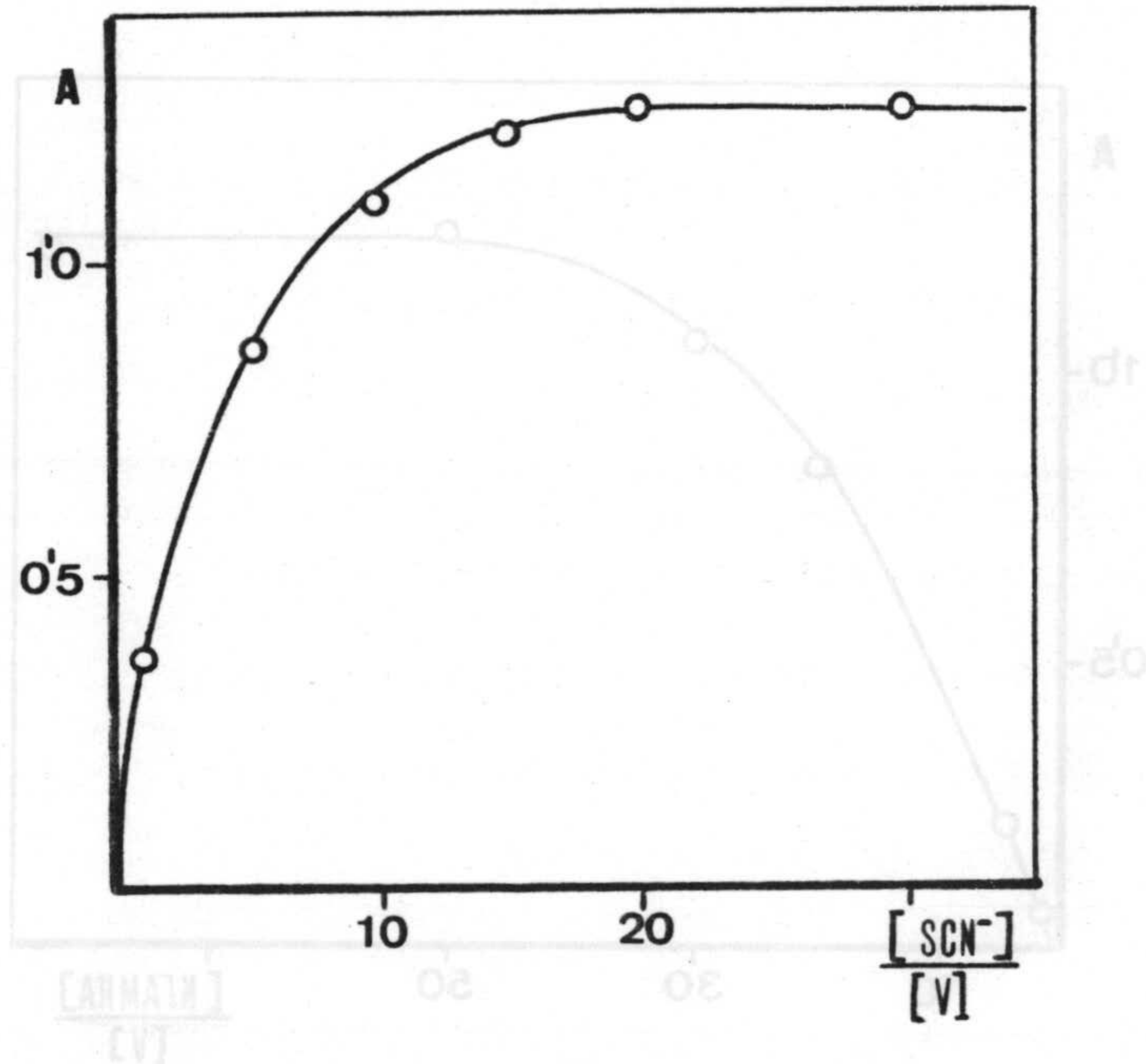


Figura V-4.- Complejo vanadio(V)-N-FAMHA-tiocianato.  
Influencia del exceso de tiocianato.  $\lambda=550$  nm.  
 $[V(V)]=2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[N-FAMHA]=10^{-2}$  M;  $[H_2SO_4]=0.9$  M.



## 7.-DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO DE LIGANDO MIXTO

[1 VANADIO(V) - 2 NFAMHA] : [TIOCIANATO]

### Método de Bent-French (209)

Se realizaron una serie de extracciones manteniendo constantes todas las variables, excepto la concentración de tiocianato. Para ello se preparó una disolución acuosa que contenía 1 mL de disolución acuosa de vanadio(V)  $10^{-2}$  M, 2 mL de ácido sulfúrico 9 M, un volumen variable de disolución de tiocianato  $10^{-3}$  M, y completando hasta 10 mL con agua desionizada. Esta disolución se extrae, en un embudo de decantación de 100 mL, con otros 10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo,  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Se agitan 10 minutos y se dejan reposar quince, midiendo las absorbancias del extracto orgánico a 550 nm, frente a un blanco sin catión ni tiocianato.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla A-V-3. En la figura V-5 se representa la variación de  $\log A$  con  $\log [\text{SCN}^-]$  encontrando una relación lineal, cuya pendiente es 1.

Ello parece indicar, teniendo en cuenta los resultados previamente obtenidos para la estequiometría del complejo vanadio(V):NFAMHA, que la correspondiente al complejo de ligando mixto vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato es la 1 : 2 : 1 .



Se realizaron una serie de extracciones manteniendo constantes

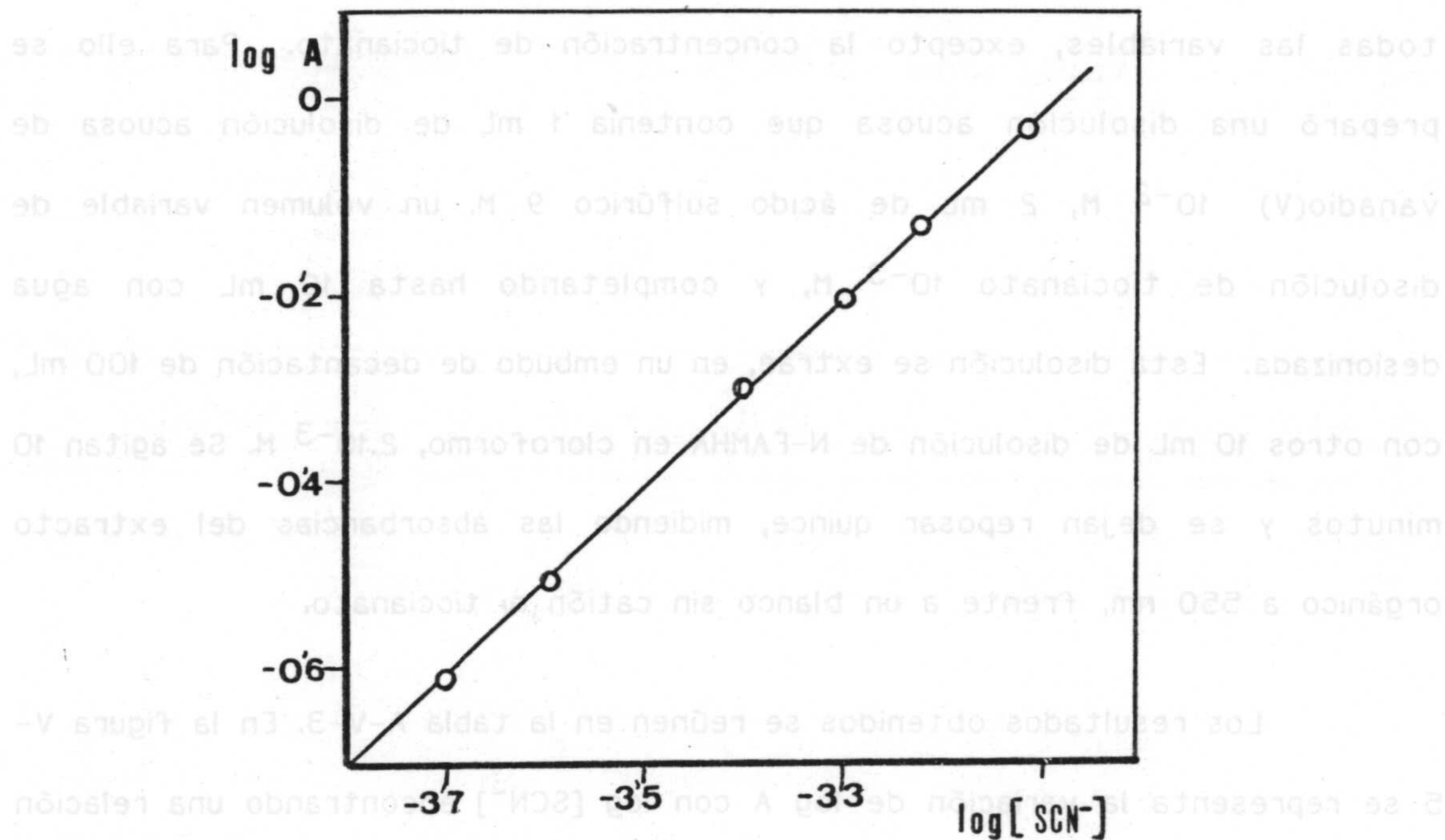


Figura V-5.- Estequiometría del complejo [1 V(V) - 2 NFAMHA] : [SCN<sup>-</sup>]  
 Método de Bent-French.  $\lambda=550$  nm. (Tabla A-V-3)  
 $[NFAMHA]=2.10^{-3}$  M;  $[V(V)] = 1.10^{-3}$  M;  $[H_2SO_4] = 0.9$  M.



En la tabla V-5 se reúnen, para su mejor comparación, las condiciones operatorias y estequiométricas encontradas para los complejos estudiados de vanadio(V).

TABLA V-5

Estequiometría de los complejos de vanadio(V)

Sistema	Acidez	Estequiometría
Vanadio(V)-NFAMHA	pH = 2'6	1:2
Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro	[H <sup>+</sup> ]=7'2 M	1:2:1
" " "	[H <sup>+</sup> ]=5'0 M	1:2:2
Vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato	0'9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2:1







Capítulo VI :

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE VANADIO(V)

A PARTIR DEL SISTEMA VANADIO(V)-NFAMHA-CLORURO







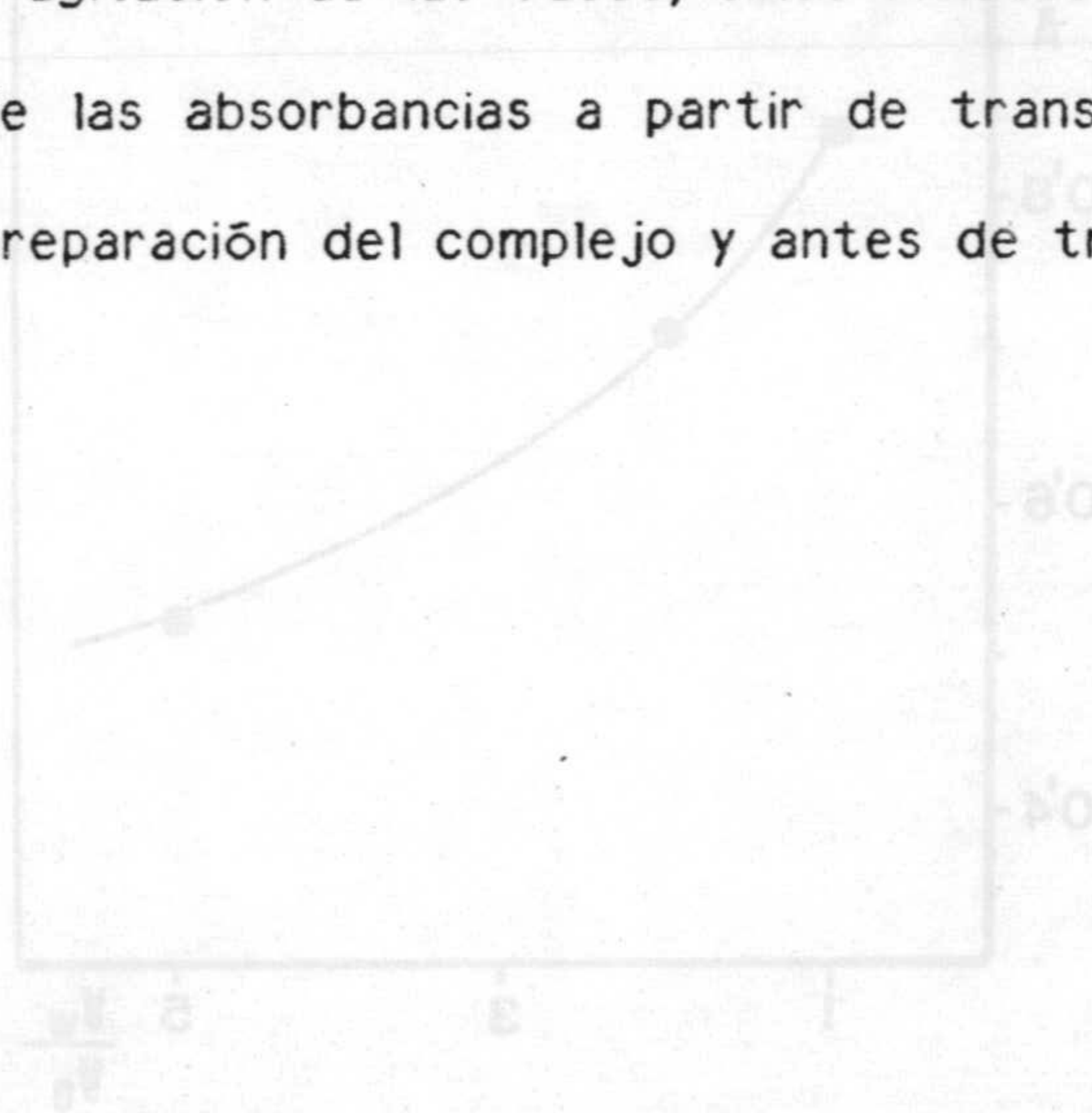
## DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE VANADIO(V).

### COMPLEJO VANADIO(V)-NFAMHA-CLORURO

Describimos a continuación una serie de experiencias realizadas para establecer un nuevo método extracto-espectrofotométrico de determinación de vanadio basado en las lecturas de absorbancias del complejo de ligando mixto vanadio(V)-NFAMHA-cloruro.

Para ello se comienza estudiando el cumplimiento de la ley de Beer en las condiciones operatorias encontradas como óptimas tras la realización de las experiencias anteriores, esto es:

- Acidez clorhídrica 4'8 N.
- Exceso molar reactivo/vanadio(V) superior a 30.
- Tiempo de agitación de las fases, cinco minutos.
- Lectura de las absorbancias a partir de transcurridos 15 minutos desde la preparación del complejo y antes de transcurrir dos días.





## 1.-INFLUENCIA DE LA RELACION DE FASES.

La influencia que la relación de fases (acuosa/orgánica), ejerce en las absorbancias del extracto, se establece operando sobre disoluciones acuosas, de volúmenes finales 10, 20 y 50 mL, conteniendo cada una de ellas 3 mL de vanadio(V)  $5 \cdot 10^{-4}$  M y acidez clorhídrica constante 4'8 M, las cuales se extraen con 10 mL de reactivo  $10^{-2}$  M en cloroformo.

Puede comprobarse -Tabla A-VI-1 y figura VI-1 - como al aumentar la razón de fases, disminuye la absorbancia del extracto, sin embargo dicha disminución es inferior al factor de dilución efectuado.

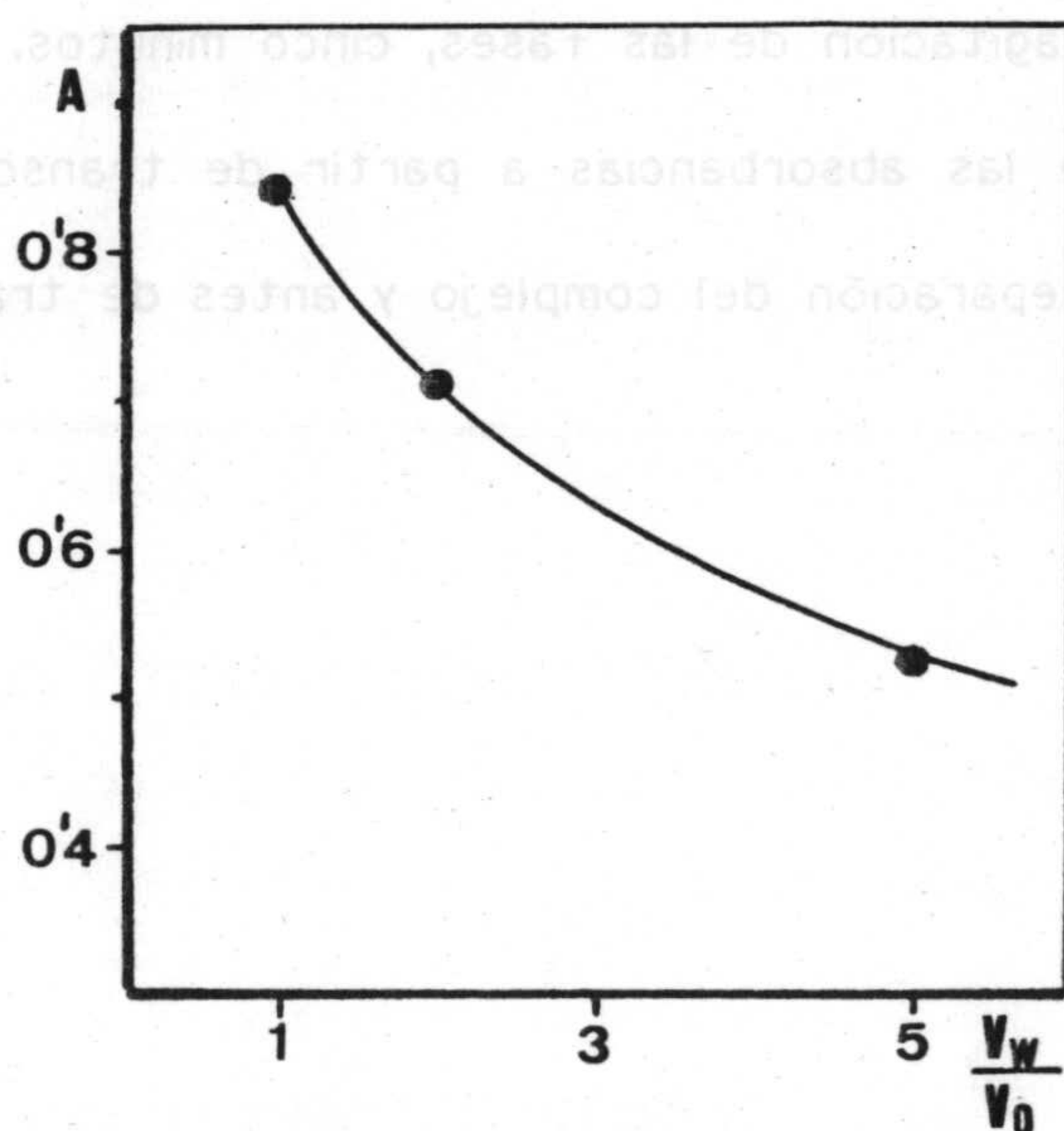


Figura VI-1.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
Influencia de la relación de fases.  
[HCl]=4'8 M.



## 2.-CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Se establece operando en dos relaciones de fases diferentes:  $V_w/V_o=1$  y  $V_w/V_o = 5$ .

Para cada caso se mezclan en embudos de decantación de 100 mL:

Fase acuosa	$V_w/V_o=1$	$V_w/V_o=5$
Acido clorhídrico 12 M	4 mL	20 mL
Disolución de vanadio(V) $5 \cdot 10^{-4}$ M	X mL	X mL
Agua desionizada	(6-X) mL	(30-X) mL
<hr/>		
Fase orgánica		
10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo, $10^{-2}$ M.		

Se agitan durante cinco minutos y se dejan reposar otros quince.

Se miden absorbancias del extracto orgánico a 510 nm, frente a un blanco con idénticas características pero exento de catión.

Los resultados se reúnen en la tablas A-VI-2,3 y se representan en la figura VI-2.

Se observa un buen cumplimiento de la ley de Beer para ambas relaciones de fases; entre 1 y 10 ppm de vanadio(V), si la razón de fases es 1 y entre 0'3 y 3 ppm de vanadio, referido también a la fase acuosa, si la razón de fases es de 5.



Se establece operando en dos relaciones de fases diferentes:  $V_w/V_o = 1$

y  $V_w/V_o = 5$ .

Para cada caso se mezclan en embudo de decantación de 100 ml:

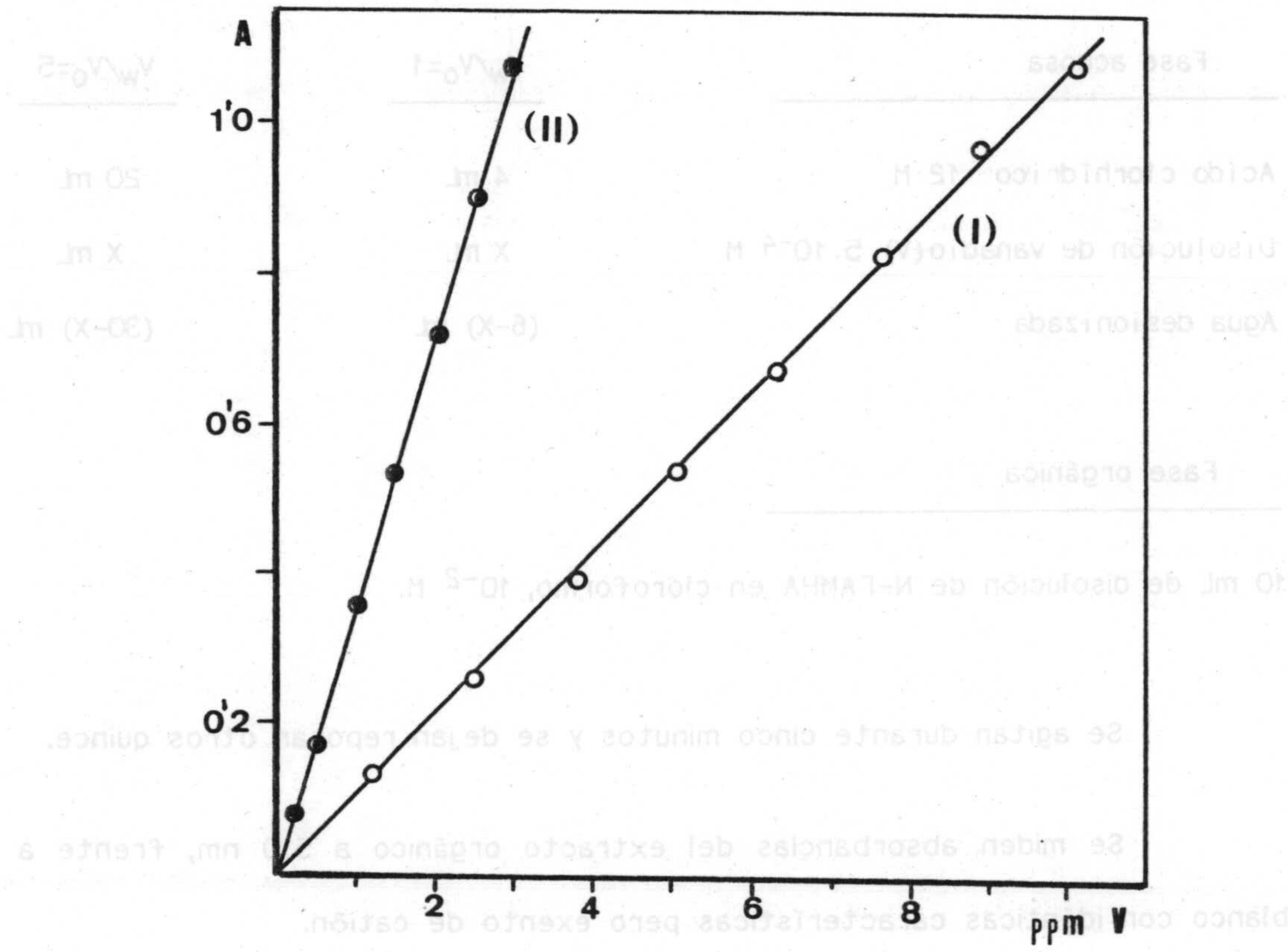


Figura VI-2.- Cumplimiento de la ley de Beer del complejo vanadio(V)-NFAMHA-cloruro.

[HCl]=4'8 M; [NFAMHA]=10<sup>-2</sup> M.

(I):  $V_w/V_o = 1$

(II):  $V_w/V_o = 5$



### 3.-CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR.

A partir de los datos correspondientes de la ley de Beer, se calcula la absorptividad molar, que resulta ser  $\epsilon=5560 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , - para  $V_W/V_0 = 1$  - y  $\epsilon^*=18170 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  para  $V_W/V_0 = 5$ .

El valor de la absorptividad molar encontrado para una razón de fases igual a la unidad, coincide con el calculado en la determinación de la constante aparente de extracción del complejo.

### 4.-ZONA DE MINIMO ERROR. REPRESENTACION DE RINGBOM.

Para determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico, se aplica el criterio de Ringbom, utilizando los datos de absorbancias y concentraciones de vanadio en ppm, obtenidas al establecer la ley de Beer.

En las figuras A-VI-1,2 ; se representan gráficamente los cálculos efectuados. De ellas se deduce una zona de mínimo error comprendida entre 2'0 y 9'0 ppm de vanadio(V) -para  $V_W/V_0 = 1$  - y entre 0'4 y 2'7 ppm de vanadio(V) - para  $V_W/V_0 = 5$  -.



## 5.-METODO PROPUESTO.

En un embudo de decantación de 100 mL introducir un volumen de la muestra cuyo contenido final en vanadio esté comprendido entre 0'4 y 2'7 ppm. Adicionar 20 mL de ácido clorhídrico 12 M y agua desionizada hasta completar 50 mL de fase acuosa. Agitar durante 5 minutos con 10 mL de disolución de reactivo en cloroformo  $10^{-2}$  M, dejar reposar durante 15 minutos. Medir absorbancias del extracto orgánico a 510 nm frente a un blanco de idénticas características, pero exento de la muestra problema. La recta patrón se establece de igual modo, con disoluciones de vanadio(V) de concentración conocida y cuyo contenido esté comprendido entre 0'3 y 3 ppm, tratadas de manera análoga a la muestra problema.

Se puede optar por una relación de fases igual a la unidad - volumen final de 10 mL - con disoluciones cuyo contenido en vanadio(V) esté comprendido entre 2 y 9 ppm, trazando la recta patrón entre 1 y 10 ppm de vanadio(V).



## 6.-ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

a) Para  $V_w/V_0 = 1$  .- Con el fin de establecer la reproducibilidad del método, se aplica éste a diez muestras de vanadio(V) que contienen 5'1 ppm del mismo, preparadas en idénticas condiciones a las seguidas para el establecimiento de la ley de Beer. En la tabla A-VI-4 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de estos datos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, se calcula que, para un nivel de probabilidad del 95%, cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 4'97 y 5'21 ppm, por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 5'06 y 5'13 ppm. El error relativo sobre el valor medio es del 0'7%.

El límite de detección del método es de 0'7  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

b) Para  $V_w/V_0 = 5$  .- Se aplica sobre diez muestras que contienen 2'04 ppm de vanadio(V). En la tabla A-VI-5 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de éstos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, calculamos que, para un nivel de probabilidad del 95%, cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 1'93 y 2'15 ppm.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 2'00 y 2'08 ppm. El error relativo sobre el valor medio es del 1'7%.

El límite de detección vale 0'20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .



## 7.-INTERFERENCIAS.

Para establecer la influencia que ejercen la presencia de diversos iones extraños sobre la determinación de vanadio(V) según el método propuesto, se procede a la determinación de 2'0 ppm de vanadio(V) en presencia de una concentración determinada de los iones cuyo efecto se quiere investigar. Como límite interferente, se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error fotométrico menor de  $\pm 3\%$ .

En la tabla VI-1 se reúnen los resultados obtenidos. Se observa que no interfieren 100 ppm de los iones Na(I), K(I), Li(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Al(III), Fe(III), Cr(III), Ce(IV), Ti(IV), Zr(IV),  $UO_2(II)$ , acetatos, tartratos, nitratos, percloratos y sulfatos.

Sí interfieren concentraciones de 5 ppm de Mo(VI) y W(VI)



El método propuesto para la determinación de vanadio(V), basado en la formación del complejo Vanadio(V)-N-FAMHA-cloruro, (1:2:1), se aplica a la determinación de vanadio en petróleo. Los resultados se comparan con los

obtenidos por el método espectrofotométrico recomendado por A.S.T.M.(D88).

**TABLA VI-1**

Tolerancia de iones extraños (E  $\pm$  3%) en la determinación extracto-fotométrica de 2'0 ppm de vanadio(V) con N-FAMHA en medio ácido clorhídrico 4'8 M.

Ión extraño	Tolerancia ppm
Na(I), K(I), Li(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Al(III), Fe(III), Cr(III), Ce(IV), Ti(IV), Zr(IV), UO <sub>2</sub> (II), Cr(VI) (*), acetatos, nitratos, percloratos, sulfatos y tartratos.	$\pm$ 100
Mo(VI), W(VI)	5

(\*) Tratando el Cr(VI) previamente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para reducirlo a Cr(III); en caso contrario interfiere en concentraciones superiores a 2 ppm.



## 8.-DETERMINACION DE VANADIO EN PETROLEOS.

El método propuesto para la determinación de vanadio(V), basado en la formación del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro , (1:2:1) , se aplica a la determinación de vanadio en petróleos. Los resultados se comparan con los obtenidos por el método espectrofotométrico recomendado por A.S.T.M.(208).

Las experiencias realizadas para tal determinación se describen seguidamente.

### Mineralización de la muestra

Se pesa en vaso de vidrio borosilicatado una cantidad de muestra comprendida entre 10 y 30 g. Se añade 1 mL de ácido sulfúrico concentrado por cada gramo de muestra. Se calienta con precaución y agitando continuamente hasta que cese la formación de espuma y se obtenga un lodo ácido muy espeso. Se continua la calefacción, agitando intermitentemente hasta que cese el desprendimiento de vapores de óxido de azufre y se obtenga un cok seco.

A continuación se introduce el vaso en un horno de mufla a 150 °C y se aumenta la temperatura a 525 °C, introduciendo un pequeño flujo de aire u oxígeno dentro del horno para ayudar a reducir el cok a cenizas inorgánicas, lo cual requiere varias horas.



A las cenizas sulfatadas, una vez frías, se añade cuidadosamente 20 mL de ácido clorhídrico 1:1 y se calienta suavemente, con lo que se consigue su completa disolución. Trás concentrar hasta 3-4 mL, se agregan 4 ó 5 gotas de ácido nítrico concentrado y otras tantas de ácido sulfúrico concentrado, calentando seguidamente hasta humos blancos (calentando hasta la temperatura de destrucción del ácido sulfúrico en ausencia de nítrico, puede ocasionar resultados bajos, debido a la reducción del vanadio pentavalente).

Se lavan las paredes del vaso cuidadosamente con aproximadamente 20 mL de agua, calentamos hasta ebullición y enfriamos. Neutralizamos mediante adición de la solución de NaOH gota a gota, y después añadimos unas gotas de ácido sulfúrico 1:1 hasta que el pH de la solución está entre 3 y 5. Seguidamente trasvasamos totalmente la solución a un matraz aforado de 50 mL y enrasamos con agua destilada.

Este proceso se sigue para todas las muestras. En los casos de muestras de bajo contenido en vanadio, repetimos el tratamiento con más cantidad de muestra, juntando al final todas las porciones.

En todos los casos se obtuvieron disoluciones nítidas, incoloras o ligeramente amarillas, dependiendo de la concentración de vanadio(V).

De la misma manera se preparan blancos de reactivos usando la misma cantidad de ácido sulfúrico que para la muestra y con ellos seguimos también el procedimiento completo.



Determinación espectrofotométrica: Método A.S.T.M. (208)

Pipetear entre 1 y 8 mL de las disoluciones anteriores e introducirlos en un vaso de precipitados de 50 mL, añadir seguidamente 0'4 mL de ácido sulfúrico 1:1, 1 mL de ácido ortofosfórico 1:2 y 0'5 mL de wolframato sódico 0'5 M; calentar el vaso en una placa hasta que la solución empiece a hervir, retirar el vaso, dejarlo enfriar y trasvasar íntegramente el contenido a un matraz aforado de 10 mL, enrasando finalmente con agua destilada. Dejar reposar la solución una hora y medir su absorbancia a 436 nm frente a un blanco de los reactivos.

La recta patrón se construye a partir de los resultados obtenidos, operando en la forma indicada, sobre disoluciones de vanadio(V) de concentración conocida.



## Resultados y discusión

Se han analizado cuatro muestras diferentes de petroleos. En la tabla VI-2 se reúnen los promedios de las tres determinaciones realizadas a cada muestra por el método A.S.T.M. (208) y por el método propuesto por nosotros basado en la formación del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro.

Puede observarse que por aplicación del método propuesto se encuentran contenidos en vanadio(V) significativamente análogos a los hallados por el método A.S.T.M.

TABLA VI-2

Determinación de vanadio en petróleos.

MUESTRA	Vanadio(V) ppm	
	Método A. S. T. M.	Método propuesto
Arabia Medio	2'51 ± 0'02	2'46 ± 0'02
T-7	3'70 ± 0'02	3'69 ± 0'03
T-6	2'30 ± 0'06	2'27 ± 0'02
T-132	2'12 ± 0'02	2'10 ± 0'02







Capítulo VII :

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE VANADIO(V)

A PARTIR DEL SISTEMA VANADIO(V)-NFAMHA-TIOCIANATO





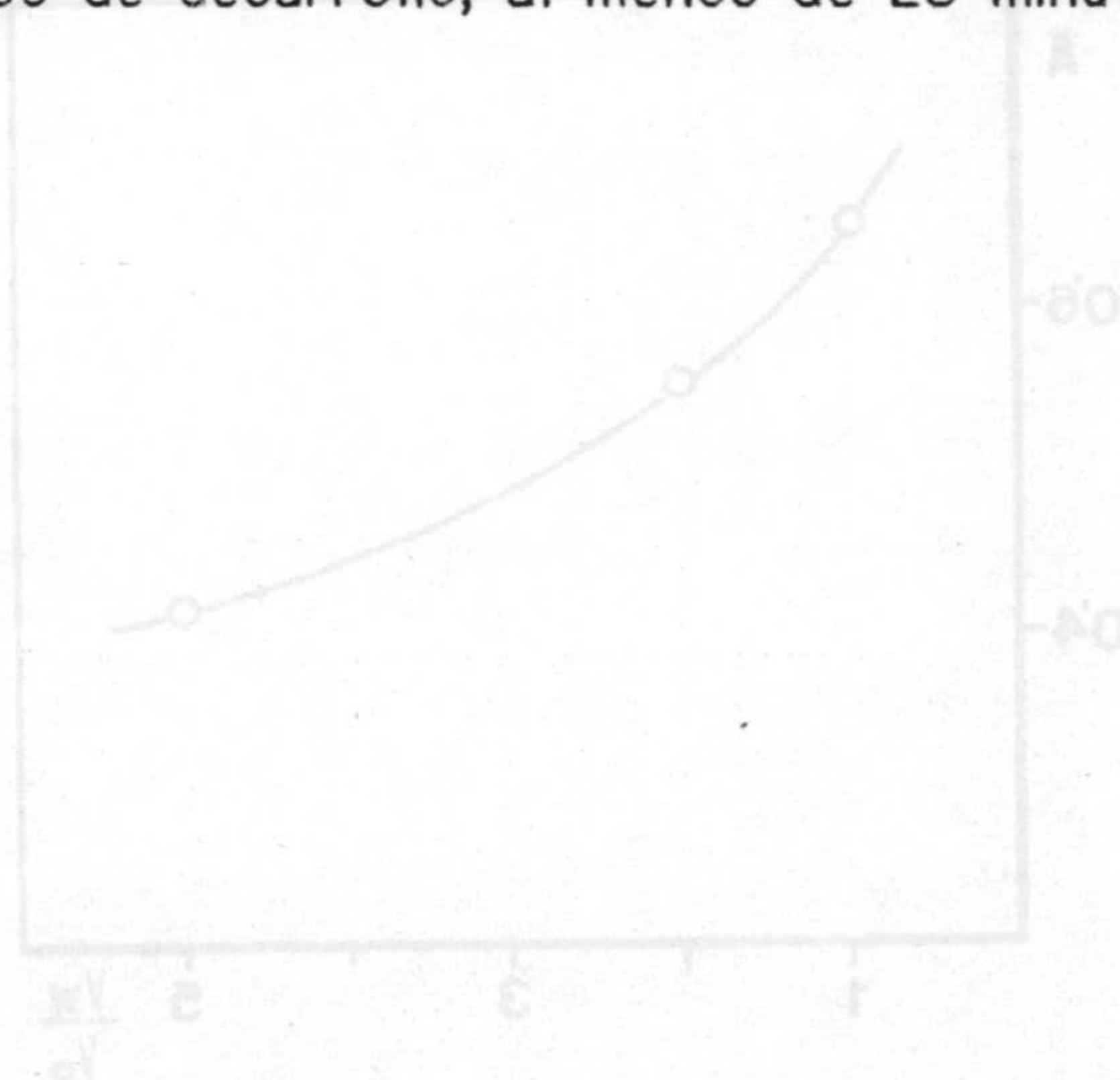


## DETERMINACION EXTRACTO-FOTOMETRICA DE VANADIO(V) CON N-FAMHA Y TIOCIANATO

En el presente capítulo, se reúnen algunas de las experiencias realizadas a fin de proponer un nuevo método extracto-fotométrico de determinación de vanadio(V) basado en las lecturas de las absorbancias del extracto en cloroformo del sistema vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.

Para ello se opera en las condiciones óptimas de extracción del complejo, establecidas en experiencias anteriores. Estas son:

- Disolución acuosa 0'9 M en ácido sulfúrico.
- Relación NFAMHA / vanadio(V) superior a 50.
- Relación tiocianato / vanadio(V) superior a 20.
- Tiempo de espera antes de agitar, inferior a 10 minutos.
- Tiempo de agitación, 5 minutos.
- Tiempo de desarrollo, al menos de 25 minutos e inferior a 2 horas.





## 1.-INFLUENCIA DE LA RELACION DE FASES.

La influencia que la relación de fases (acuosa / orgánica), ejerce sobre las absorbancias del extracto, se establece operando sobre disoluciones acuosas, de volúmenes finales 10, 20 y 50 mL, conteniendo cada una de ellas 1 mL de vanadio(V)  $10^{-3}$  M y concentraciones constantes de tiocianato,  $2 \cdot 10^{-3}$  M, y ácido sulfúrico 0'9 M, las cuales se extraen con 10 mL de reactivo  $10^{-2}$  M en cloroformo.

Puede comprobarse, - Tabla A-VII-1 y figura VII-1 - , como al aumentar la razón de fases disminuye la absorbancia del extracto, sin embargo, dicha disminución es inferior al factor de dilución efectuado.

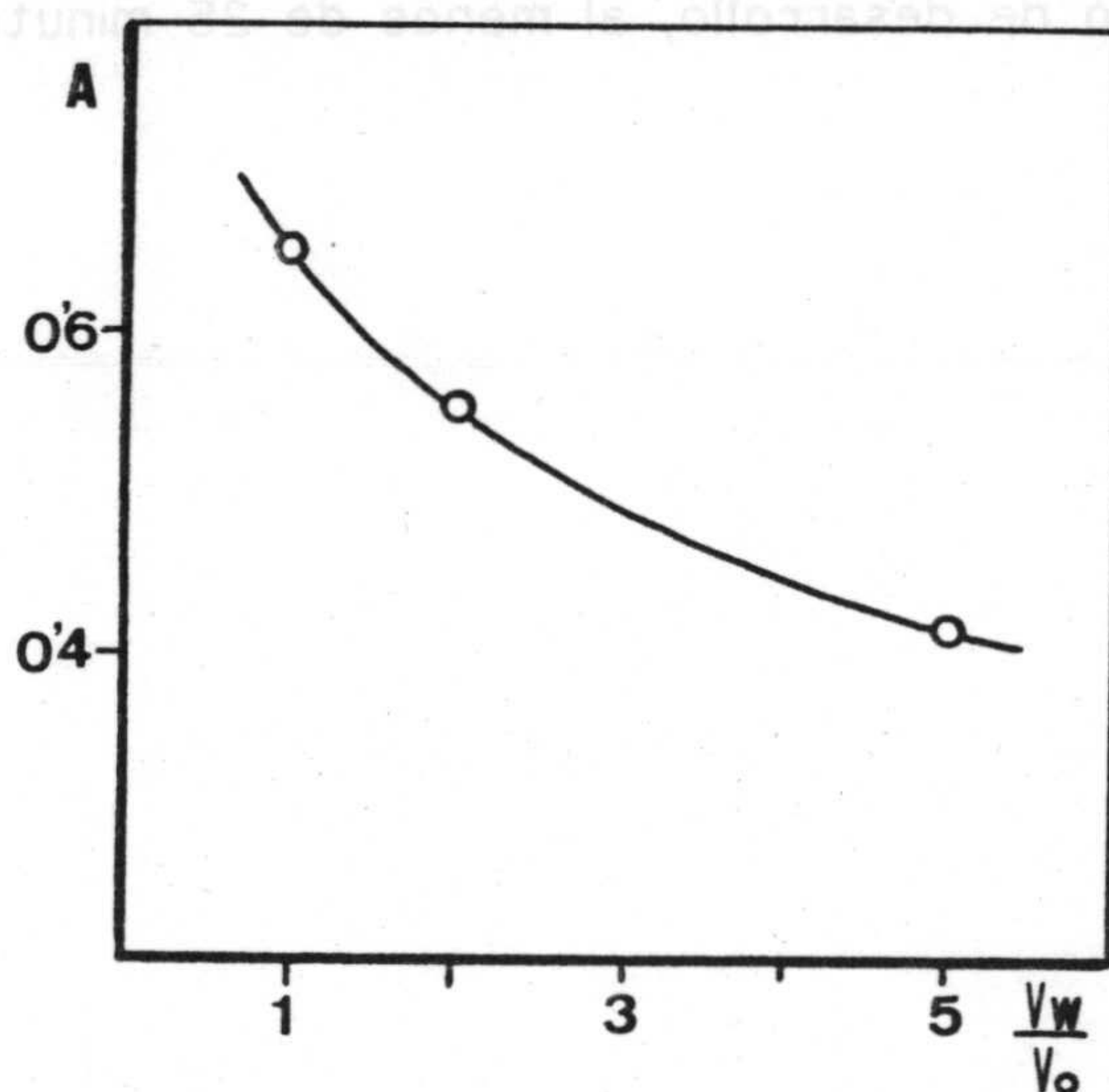


Figura VII-1.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.  
Influencia de la relación de fases.  
[SCN<sup>-</sup>] =  $2 \cdot 10^{-3}$  M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0'9 M



## 2.-CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Se establece para dos relaciones de fases diferentes:  $(V_W:V_O)=1$  y  $(V_W:V_O)=5$ .

Para cada caso se mezclan en embudos de decantación de 100 mL:

Fase acuosa	$(V_W:V_O)=1$	$(V_W:V_O)=5$
- Acido sulfúrico 9 N	2 mL	10 mL
- Disolución de vanadio(V)	X mL de $5 \cdot 10^{-4}$ M	X mL de $10^{-3}$ M
- Disolución de tiocianato, $10^{-2}$ M.	4 mL	8 mL
- Agua desionizada	$(4-X)$ mL	$(32-X)$ mL
<hr/>		
Fase orgánica		
- 10 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo, $10^{-2}$ M.		

Antes de transcurrir los diez minutos a partir de la preparación de las fases, se agitan éstas durante 5 minutos y se dejan reposar otros cuarenta. Se miden las absorbancias del extracto a 550 nm, frente a un blanco de iguales características, exento de vanadio(V). Los resultados se reúnen en las tablas A-VII-2,3 y se representan en la figura VII-2.

Se observa un buen cumplimiento de la ley de Beer para ambas relaciones de fases; para concentraciones de vanadio(V) entre 1 y 8 ppm si la razón de fases es la unidad y para 0'2 - 2'6 ppm de vanadio(V) si  $V_W:V_O = 5$ .



Se establece para dos relaciones de fases diferentes:  $(V_w:V_o)=1$  y  $(V_w:V_o)=5$ .

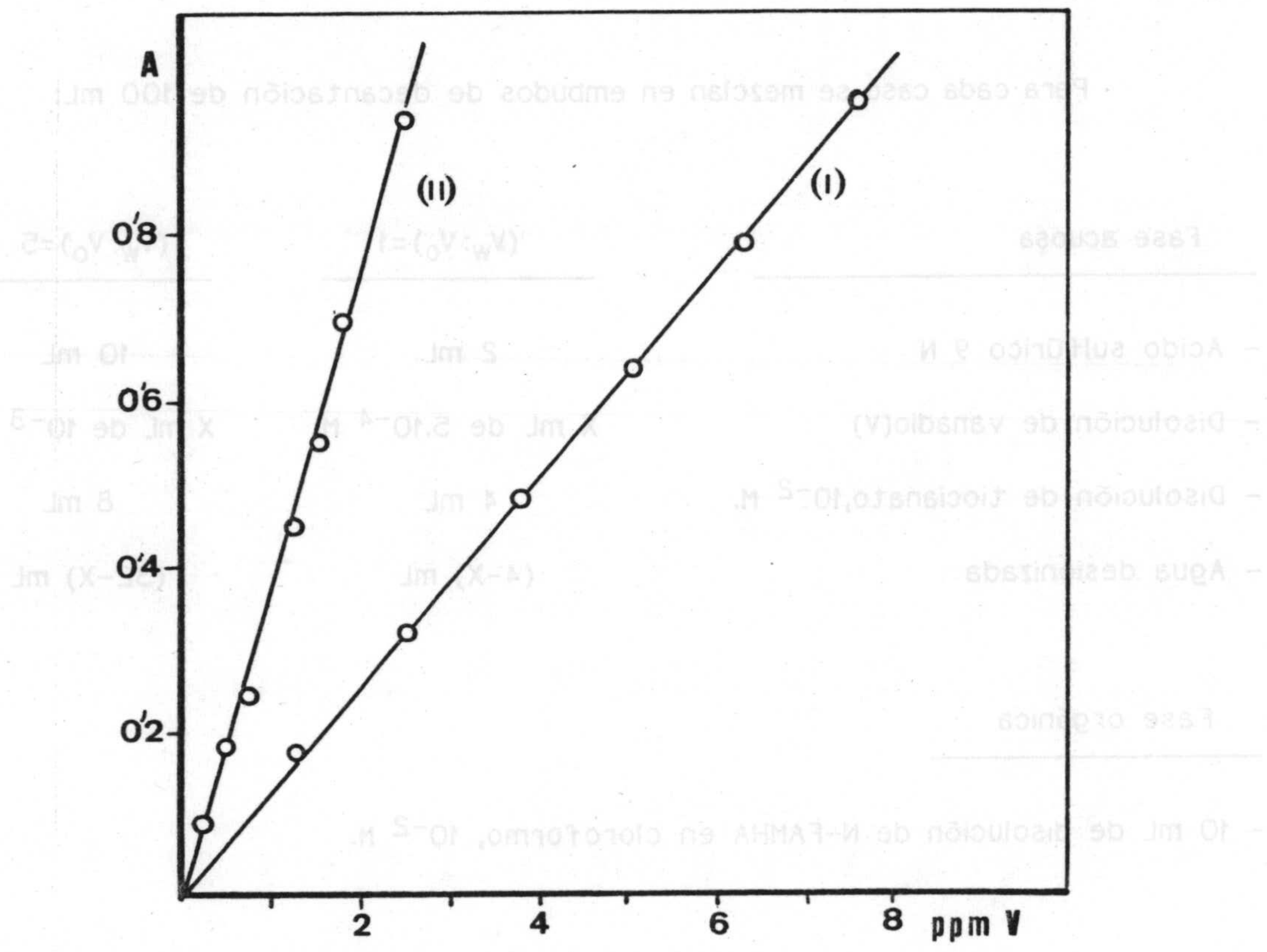


Figura VII-2.- Cumplimiento de la ley de Beer del complejo vanadio(V)-NFAHMA-tiocianato.

$[NFAHMA]=1.10^{-2}$  M;  $[H_2SO_4]=0.9$  M.

(I):  $V_w:V_o=1$  ;  $[SCN^-]=4.10^{-3}$  M.

(II):  $V_w:V_o=5$  ;  $[SCN^-]=1.6.10^{-3}$  M.

Se observa un buen cumplimiento de la ley de Beer para ambas relaciones de fases; para concentraciones de vanadio(V) entre 1 y 8 ppm si la razón de fases es la unidad y para 0.5 - 5.6 ppm de vanadio(V) si  $V_w:V_o = 5$ .



### 3.-CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR.

A partir de los datos correspondientes de la ley de Beer, se calcula la absorptividad molar, que resulta ser  $\epsilon = 6220 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , para  $V_W:V_0 = 1$  y  $\epsilon^* = 19200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  para  $V_W:V_0=5$ .

### 4.-ZONA DE MINIMO ERROR. REPRESENTACION DE RINGBOM.

Para determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico, se construyó la representación gráfica de Ringbom, utilizando los datos de absorbancias y concentraciones de vanadio en ppm, obtenidas al establecer la ley de Beer. - Figuras A-VII-1,2 -

De ellas se deduce una zona de error mínimo comprendida entre 1'8 y 6'3 ppm de vanadio(V) para una relación de fases igual a la unidad y entre 0'4 y 2'0 para  $V_W:V_0 = 5$ .



## 5.-METODO PROPUESTO.

Introducir, en embudos de decantación de 100 mL, 10 mL de ácido sulfúrico 9 N, un volumen de problema tal que la concentración final en vanadio(V) esté comprendida entre 0'4 y 2'0 ppm, 5 mL de tiocianato  $10^{-2}$  M y completar hasta 50 mL con agua desionizada.

Agitar la disolución así preparada con 10 mL de N-FAMHA  $10^{-2}$  M en cloroformo, durante cinco minutos. Dejar reposar y separar las fases, secando la orgánica sobre sulfato sódico anhidro.

Medir las absorbancias a 550 nm frente a blanco preparado de igual manera, pero sin problema.

Construir la recta de calibrado operando de forma análoga con disoluciones que contengan entre 0'2 y 2'6 ppm de vanadio(V).

Se puede optar por una relación de fases igual a la unidad -volumen final de 10 mL -, con disoluciones cuyo contenido en vanadio(V) esté comprendido entre 2 y 7 ppm, trazando la recta patrón entre 1 y 8 ppm de vanadio(V).



## 6.-ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

a) Para  $V_W:V_O = 1$ .- Con el fin de establecer la reproducibilidad del método, se aplica éste a diez muestras de vanadio(V) que contienen una concentración de vanadio(V), 5'09 ppm, preparadas en idénticas condiciones. En la tabla A-VII-4 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de estos datos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, calculamos que, para un nivel de probabilidad del 95% , cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 5'00 y 5'18 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma t$ ) por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 5'06 y 5'12 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma_{mt}$ ).

El error relativo sobre el valor medio es del 0'5%. El límite de detección es 0'5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

b) Para  $V_W:V_O = 5$ .- Se aplica sobre diez muestras que contienen 1'00 ppm de vanadio(V). En la tabla A-VII-5 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de éstos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, calculamos que, para un nivel de probabilidad del 95%, cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 0'97 y 1'03 ppm, por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 0'99 y 1'01 ppm. El error relativo sobre el valor medio es del 0'9% .El límite de detección 0'20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .



## 7.-INTERFERENCIAS.

Para establecer la influencia que ejercen, la presencia de diversos iones extraños, sobre la determinación de vanadio(V) según el método propuesto, se procede a determinar 1'0 ppm de vanadio(V) en presencia de una concentración determinada de los iones cuyo efecto se quiere investigar. Como límite interferente, se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error fotométrico menor del 3%.

En la tabla VII-1 se reúnen los resultados encontrados. No interfieren 200 ppm de los iones Al(III), Ba(II), Be(II), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Ce(IV), Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sn(IV), Sr(II), U(VI), Zn(II), boratos, citratos, percloratos y EDTA. Tampoco lo hacen 100 ppm de Cr(III), Ti(IV), Zr(IV) y W(VI). Interfieren cantidades de Fe(III) superiores a 25 ppm y de Cr(VI) y Mo(VI) superiores a 5 ppm.

La interferencia debida a Cr(VI) se elimina por adición al problema de unas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% y calentando, hasta total expulsión del exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, antes de la adición de los reactivos. La concentración permisible de Cr(III) pasa así a ser de 100 ppm.



**TABLA VII-1**

Tolerancia de iones extraños ( E ≤ 3% ) en la determinación espectrofotométrica de 1'0 ppm de vanadio(V) con tiocianato y N-FAMHA.

Ión extraño	Tolerancia (ppm)
Al(III), Ba(II), Be(II), Cd(II), Cd(II), Ce(IV), Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II), Ni(III), Pb(II), Sn(IV), Sr(II), U(VI), Zn(II), boratos, citratos, percloratos y EDTA.	200
Cr(III), Cr(VI) (*), Ti(IV), Zr(IV) y W(VI)	100
Fe(III)	25
Mo(VI)	5

(\* ) Tratando previamente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para reducirlo a Cr(III), en caso contrario interfiere en concentraciones superiores a 2 ppm.



En la tabla VII-2 se reúnen para su mejor comparación las características más importantes de los métodos propuestos de determinación de vanadio(V) a través de las medidas de absorbancias de los complejos vanadio(V)-NFAMHA-cloruro y vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.

TABLA VII-2

Determinación de vanadio(V) a partir de complejos de N-FAMHA

COMPLEJO	$V_W:V_0$	Zona de mínimo error (ppm)	Interferencias
Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro	1	2'0-9'0	Mo(VI), W(VI)
Vanadio(V)-NFAMHA-cloruro	5	0'4-2'7	Mo(VI), W(VI)
Vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato	1	1'8-6'3	Mo(VI), Fe(III)
Vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato	5	0'4-2'0	Mo(VI), Fe(III)



## 8.-DETERMINACION DE VANADIO(V) EN PETROLEOS.

El método que acabamos de describir para la determinación extracto-espectrofotométrica de vanadio(V), basado en la formación del complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato (1:2:1) , se ha aplicado a la determinación de vanadio en petróleos con buenos resultados. Al igual que en el otro método propuesto (cap VI) los resultados se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. Los procedimientos seguidos han sido descritos con anterioridad.

Los resultados obtenidos por el procedimiento propuesto se reúnen en la tabla VII-3 junto a los obtenidos por el método A.S.T.M.

TABLA VII-3

Determinación de vanadio en petróleos

MUESTRA	Vanadio(V) ppm	
	Método A.S.T.M.	Método propuesto
Arabia Medio	2'51 ± 0'02	2'52 ± 0'02
T-7	3'70 ± 0'02	3'71 ± 0'03
T-6	2'30 ± 0'06	2'26 ± 0'02
T-132	2'12 ± 0'02	2'10 ± 0'02



Los métodos propuestos por nosotros para la determinación de vanadio presentan una zona de mínimo error análoga a la de otros métodos propuestos en bibliografía, un resumen de los cuales hemos descrito en el cap. I de esta Memoria. Sin embargo los métodos basados en el empleo de ácidos hidroxámicos eliminan algunas de las interferencias más frecuentemente encontradas, mediante el empleo de otros reactivos, en los que es habitual realizar una separación previa de vanadio(V) de otros interferentes, bien por precipitación con  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a pH 5-6 (214), por cambio iónico a través del paso de la disolución problema por columnas catiónicas, de las que han sido propuestos diferentes rellenos (220 a 224), extracción de otros iones interferentes, (especialmente Fe(III) con acetato de isopentilo) (227,228) ó por adición de agentes enmascarantes, así fluoruros para complejar Ti(IV) (232,233) y pirofosfato para secuestrar al Fe(III) (214, 232 a 235), entre otras. Todo ello supone operaciones, en caso tediosas, en el proceso de preparación de la muestra (210 a 235) para la determinación de vanadio(V) en los diferentes medios: aire (210), agua mineral (211,212) , vino (212), orina (210,213,214) , fueles y lubricantes (215-218), magnesio (219), acero y aleaciones refractarias (220-224), minerales y rocas (223,137), escorias (223), plásticos y polímeros (230), arcilla (231),y agua (214,232-235).

Por otra parte, los métodos propuestos para la determinación de vanadio(V) mediante el empleo de ácidos hidroxámicos han mejorado en cuanto a sensibilidad y selectividad con la extracción de los complejos formados mediante el uso de resinas líquidas en medios neutro ó ligeramente ácidos y básicos (65,93).



Asimismo se observa un aumento en la sensibilidad de los métodos -  
tablas 1-4,5. - al aumentar la acidez del medio y al trabajar sobre complejos  
de ligando mixto, de manera que, en los propuestos por nosotros, solo  
interfieren cantidades de Mo(VI) y W(VI) análogas en peso al vanadio(V)  
presente en el problema, eliminándose así las debidas a iones frecuentemente  
interferentes tales como Ti(IV), Zr(IV), Fe(III), Nb(V) y Ta(V).







Capítulo VIII : DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE TIOCIANATO







## 1.-INTRODUCCION.

Tiocianato reacciona con Fe(III) para dar complejos de color rojo intenso. En concentraciones relativamente bajas de tiocianato la especie coloreada predominante es  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . La reacción ha encontrado uso tanto en la determinación de tiocianato como de Fe(III) (236). Fluoruro, metafosfato, pirofosfato, oxalato, salicilato, ceto-ácidos, fenoles y taninos interfieren. Apreciables cantidades de sulfato, ortofosfato y Mn(II) interfieren.  $\text{Hg}_2(\text{II})$  y Ag(I) forman tiocianatos insolubles. Hg(II), Cd(II), Zn(II), Sb(III) forman complejos con tiocianato con la consiguiente reducción del color de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Cu(II), Bi(III), Ti(IV), U(VI), Mo(VI), Ru(IV), Ir(IV), Os(IV) interfieren por formación de complejos con tiocianato. Los ioduros interfieren porque afectan a la estabilidad del complejo. La no interferencia de cianuros es un dato importante en este método.

El método tiene algunas ventajas, por ejemplo, es fácil disponer de reactivo y el procedimiento es sencillo. Las principales desventajas son la inestabilidad del color y la interferencia de gran número de especies.

El método es recomendado para la determinación de tiocianato en efluentes industriales (237), necesitando la previa eliminación de los compuestos fenólicos mediante resina de cambio aniónico (en ciclo cloruro) (238).



Tiocianato reacciona con el sistema cobre-piridina para dar el complejo  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$ . Esta es la base del método espectrofotométrico de Kruse y Mellon (239). El complejo puede extraerse en cloroformo y la absorbancia se mide a 410 nm. El rango de aplicación propuesto es el comprendido entre 0'5 y 20 ppm. Las interferencias se reúnen en la tabla VIII-1.

TABLA VIII-1

Complejo cobre-piridina-tiocianato. Interferencias.

Ión	Nivel de interferencia (ppm)
$\text{CN}^- (*)$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	5
$\text{CNO}^- (*)$	50
$\text{Br}^-$	100
$\text{BrO}_3^-$	200
Acetato, oxalato, tartrato	300
citrato, $\text{NO}_3^-$	500
$\text{Cl}^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$	1000
$\text{SO}_4$	10000

(\*) Cianuros, complejos cianurados y cianatos pueden descomponerse por ebullición con ácidos.

- Yoduro interfiere pero puede oxidarse a yodo y extraerse en  $\text{Cl}_4\text{C}$ .
- Mercurio y níquel causan gran interferencia.



El método de la piridina-pirazolona está basado en la conversión de tiocianato en cloruro de cianógeno por acción de la cloramina-T (Fe(III) como catalizador) y posterior reacción del cloruro de cianógeno con piridina y 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-ona para dar un colorante azul (240,241). La ley de Beer se cumple entre 0'4 y 2'5 µg de tiocianato. La extracción en n-butanol aumenta la sensibilidad. Las absorbancias se miden a 620 nm en agua o a 630 nm cuando se extrae en n-butanol.

El reactivo es relativamente inestable y de preparación lenta. Los derivados fenólicos interfieren, y las especies reductoras son toleradas solo en bajas concentraciones.

Estos métodos han sido usados durante mucho tiempo. Otros más recientes son:

Neas y Guyon (242) encuentran que el tiocianato reacciona con una mezcla de renio(III)-renio(V) para dar un complejo que muestra máxima absorción a 390 nm. Se trata de un complejo 1:2 (renio:tiocianato). La ley de Beer se cumple entre 0 y 5 ppm. Interfieren  $\text{IO}_3^-$  y  $\text{BrO}_3^-$  en cualquier concentración y 3 ppm o menos de  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y  $\text{NO}_2^-$ .

Einaga, Ishi e Iwasaki (243) encuentran que el tiocianato forma un complejo de ligando mixto con Hg(II) y quinolina. El complejo bistiocianato-bisquinolina mercurio(II) es extraído en cloroformo en el rango de pH comprendido entre 5'1 y 6'5 y la absorbancia se mide a 498 nm. La ley de Beer se cumple entre 20 y 50 µg de tiocianato. Cloruro, bromuro, yoduro, cianuro y grandes concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  y de  $\text{Cu(II)}$  interfieren.



Yamamoto y col. (244) utilizan el complejo ternario formado entre tiocianato y tris (1,10-fenantrolina) Fe(II). Este se extrae en nitrobenceno y la disminución de absorbancia en la fase acuosa se mide a 516 nm. El rango de determinación es entre 2 y 40  $\mu\text{M}$  de tiocianato. Algunos cationes interferentes pueden enmascararse con EDTA. Los aniones interferentes deben eliminarse.

Tsubouchi (245) emplea rojo neutro en un procedimiento extracto-espectrofotométrico. Encuentra que cuando pequeñas cantidades de aniones como  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HgBr}_4^{2-}$ , están presentes en la fase acuosa, el catión del rojo neutro se extrae en disolventes orgánicos en forma de pares iónicos. La intensidad de color de la fase orgánica es proporcional a la cantidad de anión presente en la fase acuosa. En el caso del tiocianato, se extrae en nitrobenceno como (rojo neutro) $^+$   $\text{SCN}^-$  con un máximo de absorción a 552 nm. El color permanece estable durante dos horas.

Cuando se determinan, mediante el anterior procedimiento,  $8 \cdot 10^{-6}$  M de KSCN, no interfieren Ca(II), Mg(II) y Al(III) en relaciones molares de 50; ni  $\text{SiO}_3^{2-}$  en relación molar de 100, ni cloruro y bromuro en relación molar 200; ni acetato en relación 300; ni los iones  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{F}^-$  en relación molar de 500. Las mayores interferencias se deben a Fe(III) y  $\text{NO}_3^-$  con relaciones molares toleradas de 3 y 5 respectivamente, aunque en el caso del Fe(III) puede aumentarse a 30 por adición de EDTA  $10^{-3}$  M.

El azul de metileno y el tiocianato forman una asociación iónica 1:1 extraíble en dicloroetano. Basada en la disminución de la absorbancia a 657 nm de la fase acuosa; se ha propuesto un método utilizable para la determinación de tiocianato entre 0'2  $\mu\text{M}$  y 10  $\mu\text{M}$ . Ioduro y perclorato interfieren en



concentraciones del mismo orden que la de tiocianato (246).

El método de la p-fenilendiamina, descrito para determinar cianuro (237), puede aplicarse a tiocianato en ausencia de cianuro o de complejos cianurados.

M.Mariaud y P. Levillain (248) determinan espectrofotométricamente ión cianuro, haciendo reaccionar a éste en medio acuoso con el complejo  $[\text{Fe}(\text{batofenantrolina})_3]^{2+}$  para formar el complejo de ligando mixto  $[\text{Fe}(\text{batofenantrolina})_2(\text{CN})_2]$  muy coloreado y extraíble en cloroformo.

Tekum Fonong (249), describe la determinación espectrofotométrica de cianuro por el procedimiento basado en la medida de la absorbancia a 460 nm del complejo Tiocianato-Fe(III) formado en la reacción catalítica de una enzima entre cianuro y tiosulfato.



## 2.-DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE TIOCIANATO CON N-FAMHA Y

### VANADIO(V).

En el presente capítulo se describen algunas de las experiencias realizadas, a fin de proponer un nuevo método extracto-fotométrico de determinación de tiocianato, basado en las lecturas de absorbancias del extracto en cloroformo del sistema tiocianato-NFAMHA-vanadio(V).

Las absorbancias de extracto en cloroformo del complejo de ligando mixto tiocianato-NFAMHA-vanadio(V), se miden a 550 nm. Como blanco se utiliza el complejo NFAMHA-vanadio(V) que, en idénticas condiciones operatorias, se origina en ausencia de tiocianato, de color amarillo y que absorbe a esta longitud de onda.

## 3.-ESTABILIDAD DE LOS EXTRACTOS.

Se agitan 50 mL de disolución acuosa que es  $3.5 \cdot 10^{-3}$  M en vanadio(V),  $1.8$  N en ácido sulfúrico y  $8 \cdot 10^{-5}$  M en tiocianato, con 10 mL de NFAMHA en cloroformo  $6 \cdot 10^{-3}$  M. Por otra parte se procede de forma análoga sobre otra disolución que carece de tiocianato.

Después de separar ambos extractos orgánicos y secarlos sobre sulfato sódico anhidro, se miden las absorbancias del primero (color marrón) frente al



segundo (color naranja).-Tabla VIII-2 -

Se observa que entre los 10 y 45 minutos a partir de ser preparadas las disoluciones, las absorbancias son estables. Para la realización de sucesivas experiencias, optamos por medir las absorbancias a los 15 minutos a partir de mezcladas las fases.

TABLA VIII-2

Estabilidad de los extractos en cloroformo

TIEMPO (min)	A (550 nm)		
	V(V)-NFAMHA-SCN <sup>-</sup> frente a H <sub>2</sub> O	V(V)-NFAMHA frente a H <sub>2</sub> O	V(V)-NFAMHA-SCN <sup>-</sup> frente a V(V)-NFAMHA
5	1'276	0'500	0'776
10	1'240	0'525	0'717
20	1'235	0'520	0'720
30	1'230	0'520	0'715
45	1'235	0'525	0'717
60	1'205	0'500	0'698



#### 4.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ESPERA ANTES DE AGITAR LAS FASES.

Se opera análogamente a la forma seguida en la anterior experiencia, dejando transcurrir tiempos distintos antes de mezclar las fases.

En la tabla VIII-3 se reúnen los resultados encontrados de las absorbancias a 550 nm del complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato frente a blanco formado por vanadio(V)-NFAMHA, en función del tiempo de espera.

Para la realización de sucesivas experiencias, las fases se agitan antes de transcurridos 10 minutos a partir de la preparación de las disoluciones.

TABLA VIII-3

Influencia del tiempo de espera antes de agitar las fases.

Tiempo de espera	5 min	10 min	15 min	30 min	24 h
A ( 550 nm )	0'717	0'717	0'699	0'650	0'500



## 5.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION.

Al objeto de estudiar el efecto que esta variable ejerce sobre las absorbancias del extracto, se agitan durante diferentes tiempos, disoluciones análogas a las descritas en anteriores experiencias. Las medidas no se realizan hasta después de transcurridos quince minutos de la extracción y el tiempo de espera antes de agitar no sobrepasó los cinco minutos . En la tabla VIII-4 se reúnen los resultados encontrados.

Puede comprobarse que es preciso agitar las disoluciones al menos 6 minutos para alcanzar las máximas absorbancias.

TABLA VIII-4

Influencia del tiempo de agitación

Tiempo (min)	3	6	9	12	15
A (550 nm)	0'700	0'715	0'715	0'716	0'715



## 6.-INFLUENCIA DEL EXCESO MOLAR DE VANADIO(V).

En embudos de decantación de 100 mL se preparan las siguientes disoluciones:

### Fase acuosa:

- 2 mL de ácido sulfúrico.
- 2 mL de disolución acuosa de tiocianato  $10^{-3}$  M.
- X mL de disolución de vanadio(V)  $10^{-2}$  M o  $10^{-3}$  M.
- (10-X) mL de agua desionizada.

### Fase orgánica:

- 10 mL de disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

Las absorbancias se miden a 550 nm frente a un blanco obtenido de la misma forma, pero exento de tiocianato. Los resultados se reúnen en la tabla A-VIII-1 y se representan en la figura VIII-1, donde puede observarse que las absorbancias aumentan conforme lo hace la razón molar  $V(V) : SCN^-$  hasta estabilizarse cuando dicha relación es 25 : 1.



Para determinar se preparan disoluciones acuosas de concentración constante en Vanadio(V),  $4 \cdot 10^{-3}$  M y en tiocianato  $2 \cdot 10^{-4}$  M y 18 N en ácido sulfúrico, que se extraen con 10 ml de disoluciones clorofórmicas de reactivo de concentraciones crecientes.

Operando como en casos anteriores, se obtienen los resultados que se

reúnen en la tabla VIII-5 y se representan en la figura VIII-5. Se observa

que las absorbancias aumentan al hacerse la relación molar reactivo : tiocianato

hasta esta relación molar N-FAMHA : tiocianato igual a 40.

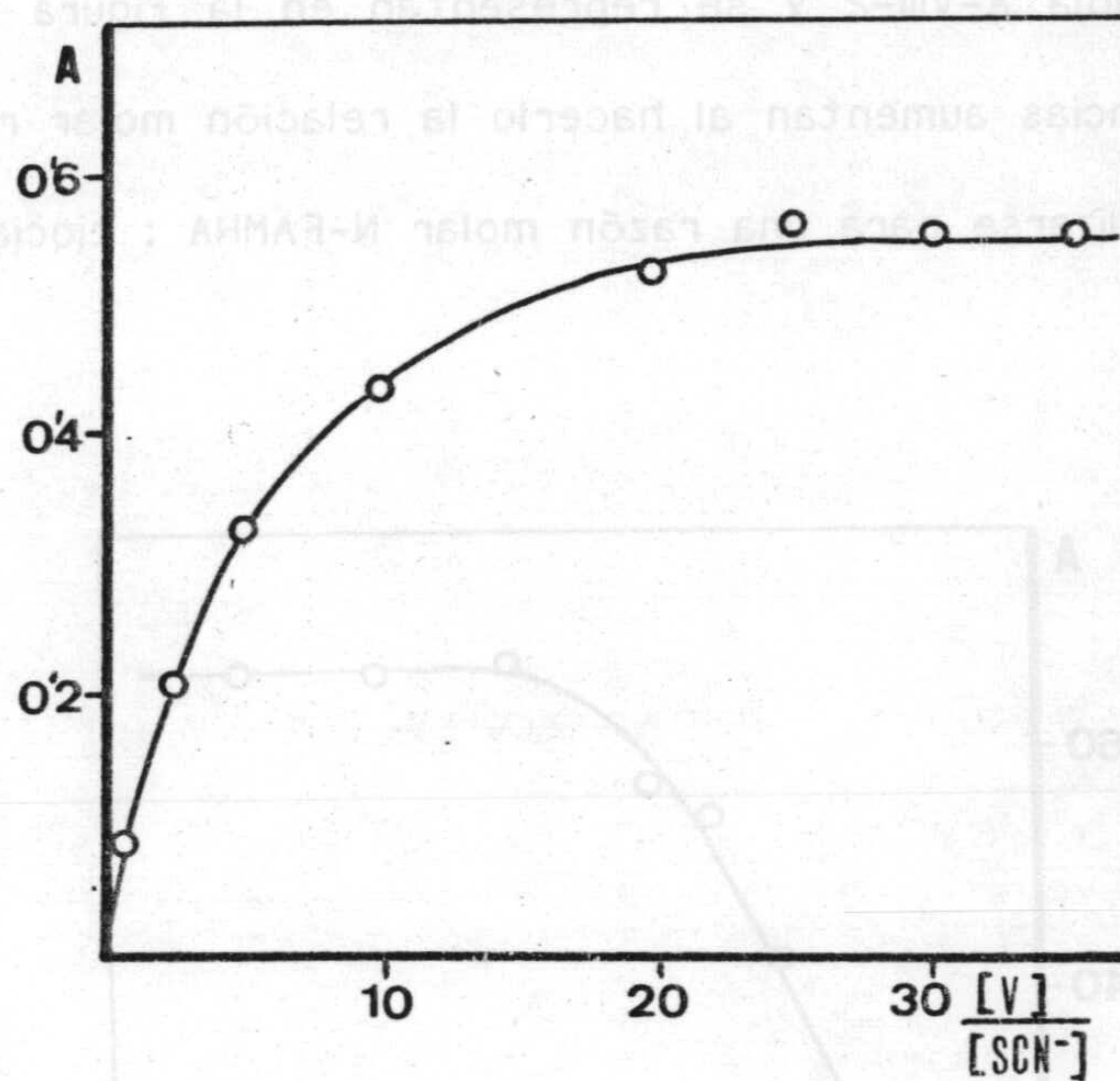


Figura VIII-1.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato. Influencia del exceso molar de V(V).

$[SCN^-] = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[N-FAMHA] = 5 \cdot 10^{-3}$  M;  
 $[H_2SO_4] = 18$  N.  $\lambda = 550$  nm.

Figura VIII-5.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato. Influencia del exceso molar de reactivo sobre tiocianato.

$[V(V)] = 4 \cdot 10^{-3}$  M;  $[SCN^-] = 2 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda = 550$  nm.



### 7.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.

Para determinarla se preparan disoluciones acuosas, de concentración constante en vanadio(V),  $4 \cdot 10^{-3}$  M y en tiocianato  $2 \cdot 10^{-4}$  M y 1'8 N en ácido sulfúrico, que se extraen con 10 mL de disoluciones clorofórmicas de reactivo de concentraciones crecientes.

Operando como en casos anteriores, se obtienen los resultados que se reúnen en la tabla A-VIII-2 y se representan en la figura VIII-2. Se observa que las absorbancias aumentan al hacerlo la relación molar reactivo : tiocianato, hasta estabilizarse para una razón molar N-FAMHA : tiocianato igual a 40.

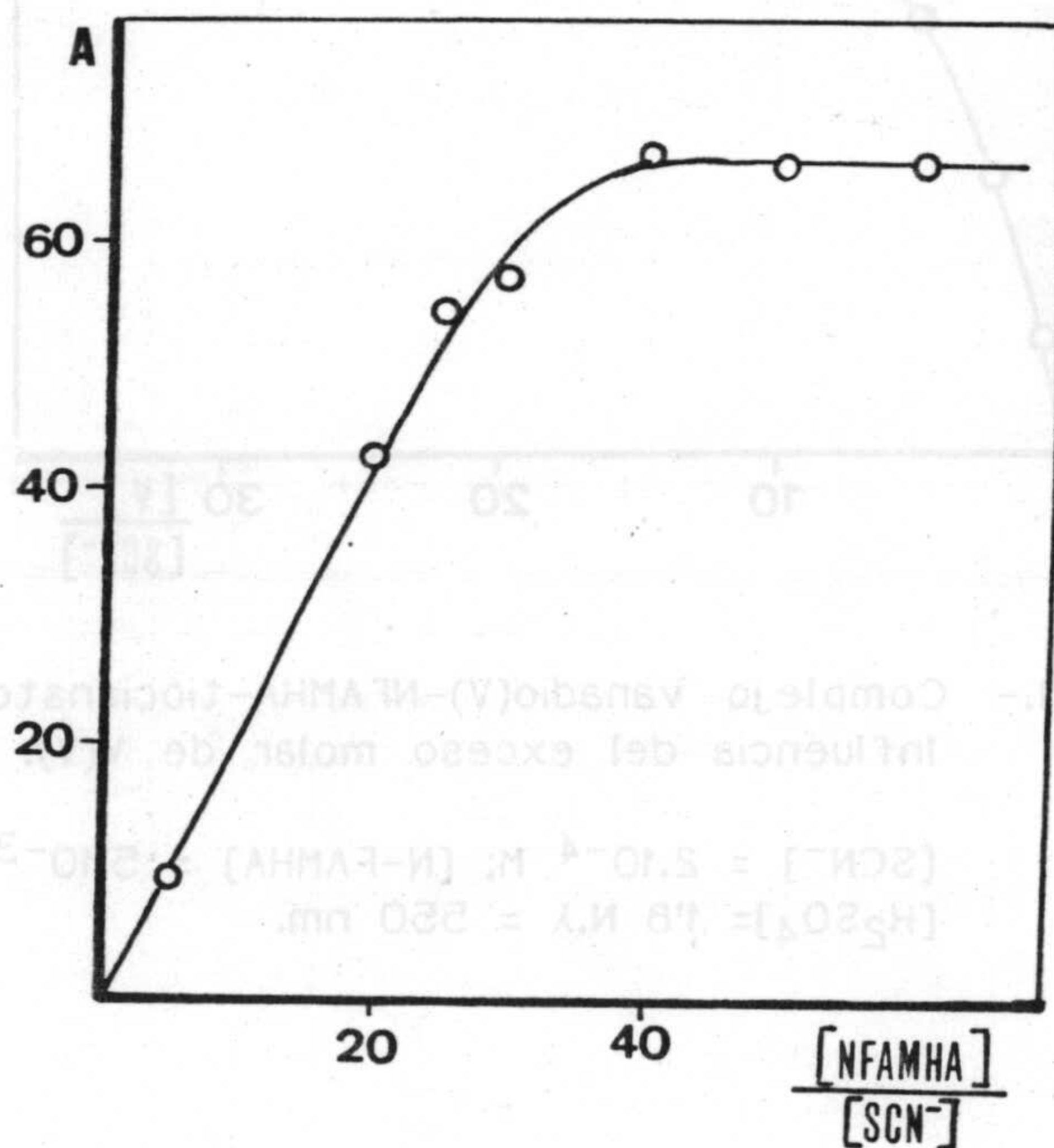


Figura VIII-2.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato. Influencia del exceso molar de reactivo sobre tiocianato.

$[V(V)] = 4 \cdot 10^{-3}$  M;  $[SCN^-] = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $\lambda = 550$  nm



## 8.-INFLUENCIA DE LA RELACION DE FASES.

La influencia que la relación de volúmenes (fase acuosa / fase orgánica) ejerce sobre las absorbancias del extracto, se establece operando con las siguientes disoluciones:

Fase orgánica: 10 mL de disolución  $8 \cdot 10^{-3}$  M. de reactivo en cloroformo.

Fase acuosa: Tres disoluciones de volúmenes totales 10, 20 y 50 mL, conteniendo cada una de ellas 2 mL de tiocianato  $10^{-3}$  M y concentraciones constantes  $4 \cdot 10^{-3}$  M en vanadio(V) y 1'8 N en ácido sulfúrico. Así mismo se prepararon los respectivos blancos de estas disoluciones, sustituyendo el tiocianato por agua desionizada.

Puede comprobarse en la tabla A-VIII-3 y en la figura VIII-3, como la relación de fases más favorable es la 5 : 1.

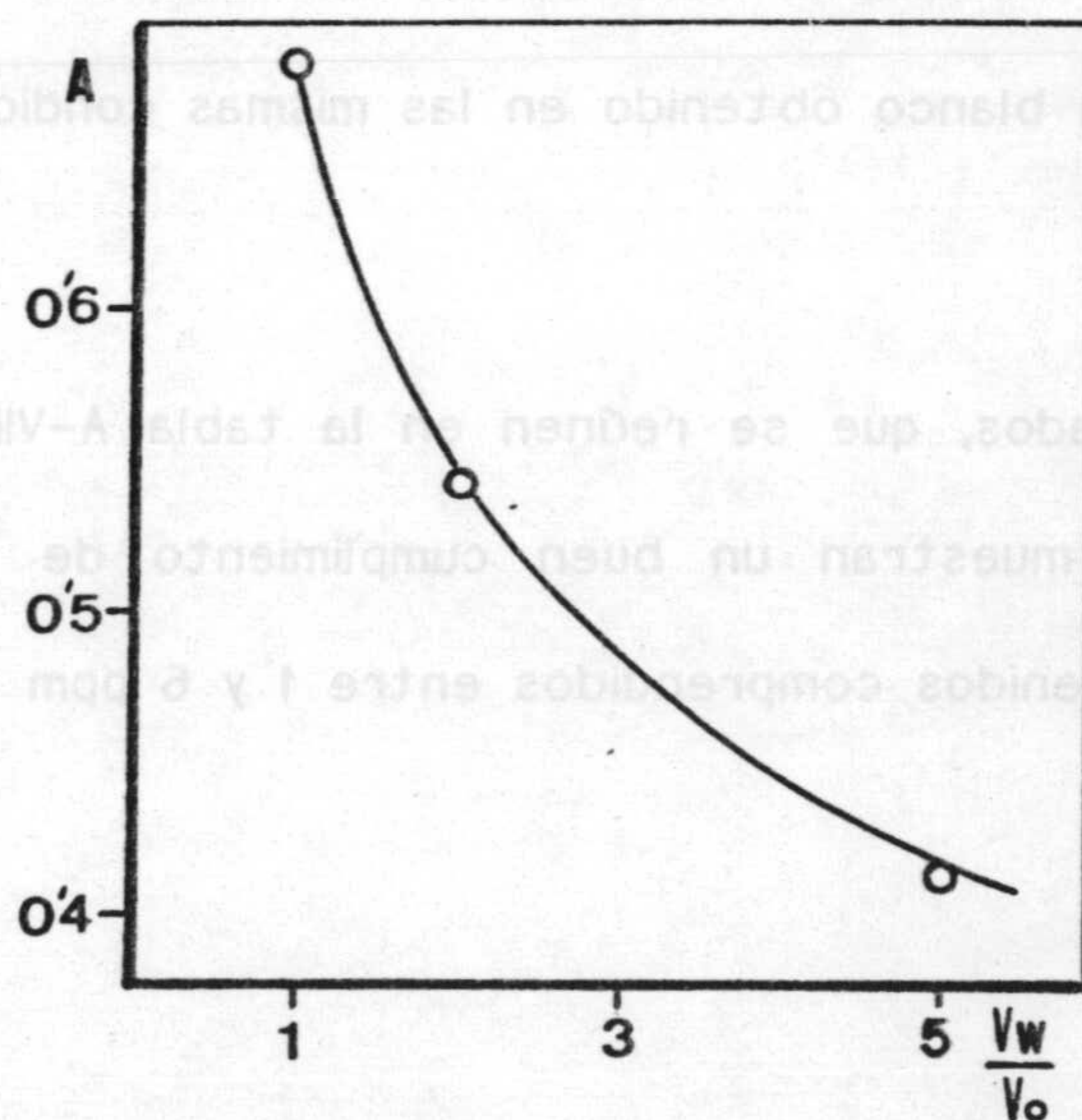


Figura VIII-3.- Complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.  
Influencia de la relación de fases.  
[V(V)]= $4 \cdot 10^{-3}$  M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1'8 N.  $\lambda=550$  nm.



## 9.-CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Con objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Beer en el sistema, se introducen en embudos de decantación de 100 mL y por este orden:

Fase acuosa:

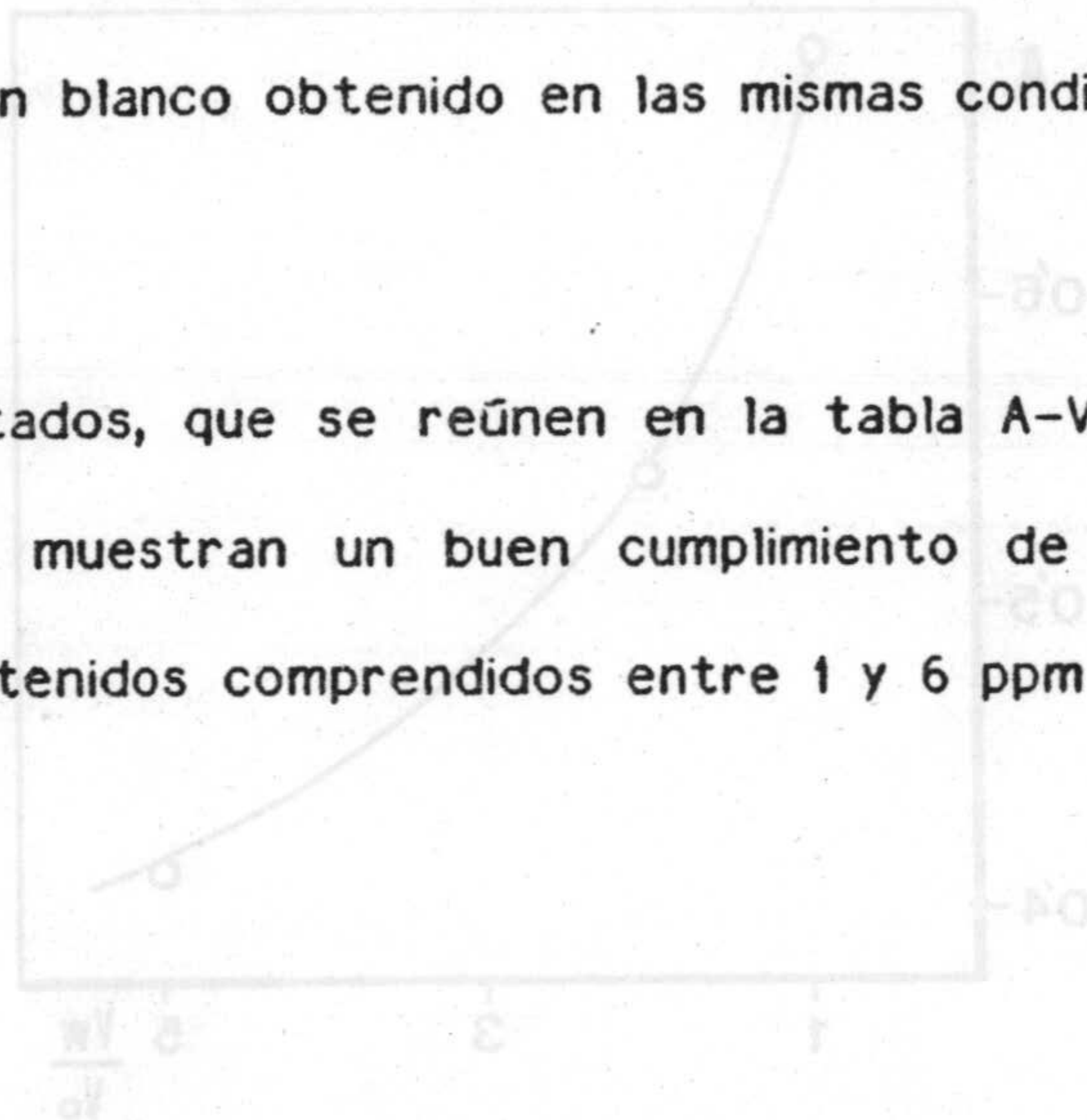
- 10 mL de ácido sulfúrico 9 N.
- 10 mL de disolución acuosa de vanadio(V)  $1.73 \cdot 10^{-2}$  M.
- X mL de disolución de tiocianato  $10^{-3}$  M.
- (30-X) mL de agua desionizada.

Fase orgánica:

- 10 mL de disolución de reactivo  $6 \cdot 10^{-3}$  M en cloroformo.

Las fases se agitan durante seis minutos y se dejan reposar otros quince, transcurridos los cuales se mide la absorbancia a 550 nm del extracto orgánico frente a un blanco obtenido en las mismas condiciones pero exento de tiocianato.

Los resultados, que se reúnen en la tabla A-VIII-4 y se representan en la figura VIII-4, muestran un buen cumplimiento de la ley de Beer para disoluciones con contenidos comprendidos entre 1 y 6 ppm de tiocianato.





A partir de los datos correspondientes a la ley de Beer, se calcula la absorptividad molar aparente, que resulta ser  $8516 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

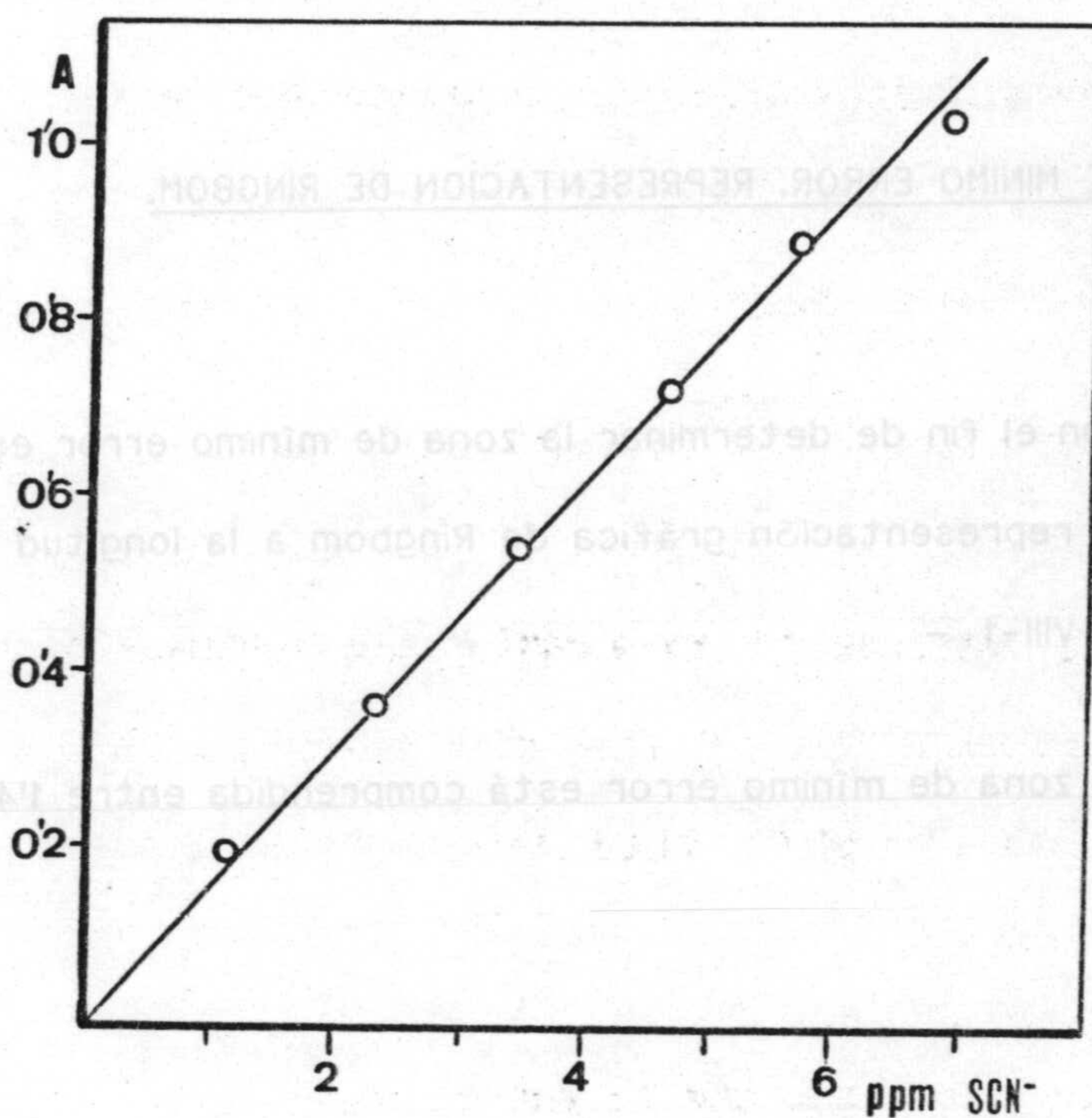


Figura VIII-4.- Determinación de tiocianato. Cumplimiento de la ley de Beer del complejo V(V)-NFAMHA-tiocianato.

$[\text{N-FAMHA}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{V(V)}] = 3'5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1'8 \text{ N}$ ;  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . ( $V_w : V_o$ ) = 5.



10.- CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR.

A partir de los datos correspondientes a la ley de Beer, se calcula la absorptividad molar aparente, que resulta ser  $8510 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

11.- ZONA DE MINIMO ERROR. REPRESENTACION DE RINGBOM.

Con el fin de determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico, se realiza la representación gráfica de Ringbom a la longitud de onda de 550 nm

- Figura A-VIII-1 -

La zona de mínimo error está comprendida entre 1'4 y 5'6 ppm.

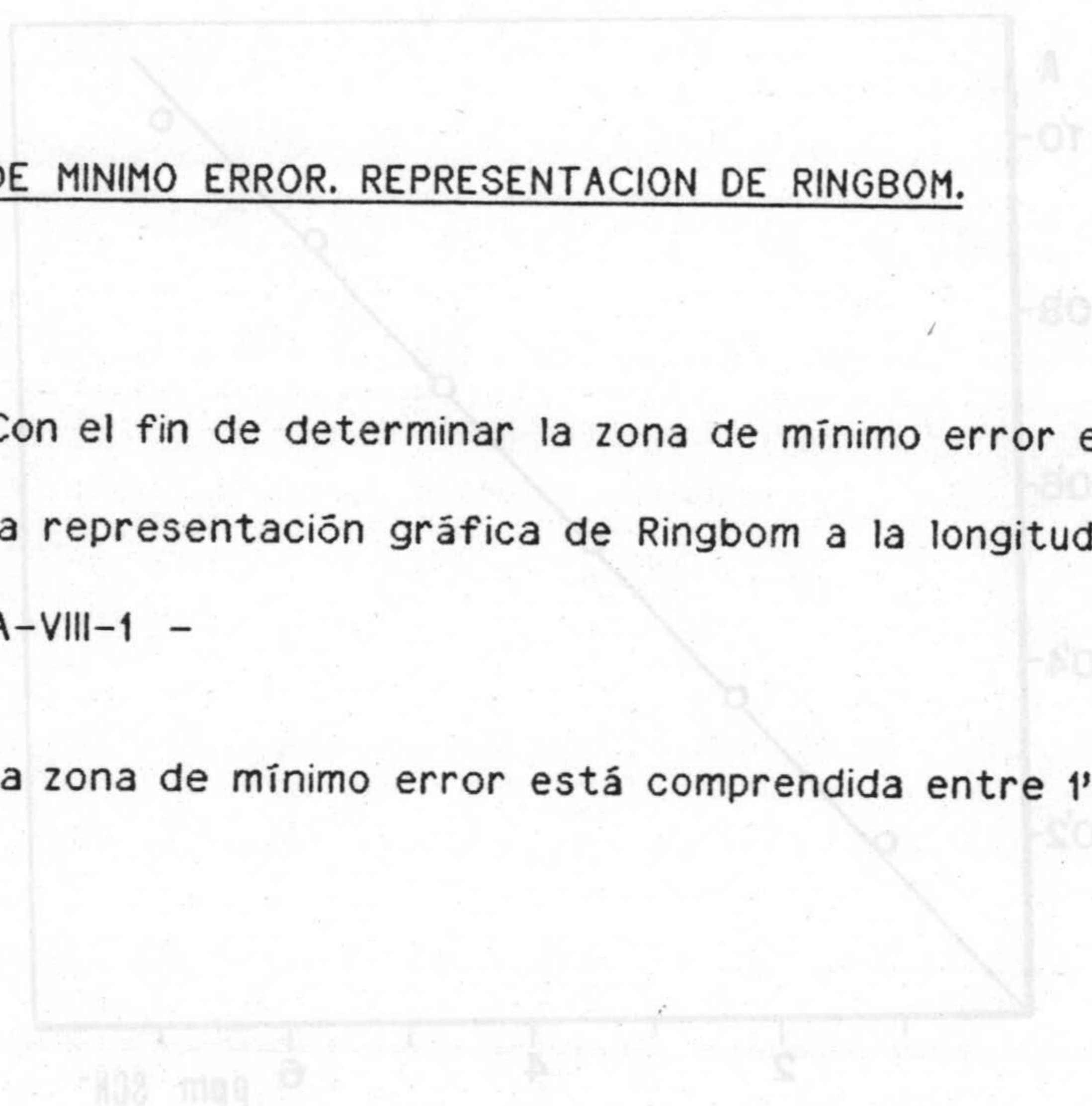


Figura VIII-4.- Determinación de ticiánato. Cumplimiento de la ley de Beer del complejo V(V)-NH<sub>4</sub>HA-ticiánato.

$[NH_4^+] = 48 \text{ M}; \lambda = 550 \text{ nm}; V_w = V_0 = 5$   
 $[NH_4^+] = 48 \text{ M}; [V(V)] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



## 12.- METODO PROPUESTO PARA DETERMINAR TIOCIANATO.

Los resultados de las experiencias anteriores nos permiten proponer el siguiente método operativo como adecuado para la determinación extracto-espectrofotométrica de tiocianato.

En un embudo de decantación de 100 mL introducir por este orden:

- 10 mL de ácido sulfúrico 9 N.
- 10 mL de disolución de vanadio(V)  $1.73 \cdot 10^{-2}$  M.
- X mL de disolución acuosa de tiocianato, de manera que su concentración total en la fase acuosa esté comprendida entre  $1.4$  y  $5.6$  ppm.
- (30-X) mL de agua desionizada.
- 10 mL de disolución  $6 \cdot 10^{-3}$  M de reactivo en cloroformo.

Agitar vigorosamente durante seis minutos, y dejar reposar otros quince. Las absorbancias del extracto orgánico se leen a 550 nm frente a un blanco obtenido de igual forma pero exento de tiocianato.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de tiocianato de concentraciones comprendidas entre 1 y 6 ppm, tratándolas de manera análoga a la muestra problema.



### 13.- ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

Con el fin de establecer la reproducibilidad del método, se aplica éste a diez muestras que contienen 2'90 ppm cada una de tiocianato. En la tabla A-VIII-5 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de estos datos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, calculamos que para un nivel de probabilidad del 95% cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 2'84 y 2'96 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma t$ ) por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 2'88 y 2'92 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma_m t$ ).

El error relativo sobre el valor medio es del 0'6%. El límite de detección del método es 0'5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

### 14.- INTERFERENCIAS.

Para establecer la influencia que, sobre la determinación de tiocianato, según el método propuesto, ejerce sobre la presencia de iones extraños, se procede a la determinación de 2'9 ppm de tiocianato en presencia de una concentración determinada de los iones cuyo efecto se quiere investigar. Como límite interferente, se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error fotométrico menor del 3%.



En la tabla VIII-5, se reúnen los resultados obtenidos. Se observa que no interfieren 100 ppm de Al(III), Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Bi(III), Cr(III), Cr(VI), Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sn(IV), Ce(IV), Ti(IV), Zr(IV), Fe(III), U(VI), W(VI), Zn(II), borato, fluoruro, citrato, perclorato, y EDTA. Interfieren cantidades de Mo(VI) superiores a 2 ppm.

TABLA VIII-5

Tolerancia de iones extraños ( E ≤ 3% ) en la determinación extracto-fotométrica de 2'9 ppm de tiocianato con NFAMHA y vanadio(V).

Ión extraño	Tolerancia (ppm)
Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) Fe(III), Al(III), Bi(III), Cr(III), Cd(II) Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) Sn(IV), Ce(IV), Ti(IV), Zr(IV), Cr(VI) (*) U(VI), W(VI), Zn(II), borato, fluoruro citrato, perclorato y EDTA.	≤ 100 ppm
Mo(VI)	≤ 2 ppm

(\*) El Cr(VI) se trata previamente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para reducirlo a Cr(III).

En caso contrario interfiere en concentraciones superiores a 2 ppm.







Capítulo IX :

DETERMINACION EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE CIANURO







## 1.- INTRODUCCION.

Los métodos espectrofotométricos han sido aplicados a la determinación de cianuros en muestras con contenidos en este ión del orden de 1 ppm con excelentes resultados (250). Los más usados emplean la reacción de Konig, en la que el cloruro o bromuro de cianógeno ataca al anillo de la piridina o de otra amina aromática para formar un aldehído que (en el caso de la piridina el glutacínico), el cual se condensa con 1-fenol, 3-metil, 5-pirazolona para formar un oso compuesto (251).

Epstein (240) utiliza cloramina T para oxidar cianuro a cloruro de cianógeno. El azo compuesto finalmente obtenido presenta absorbancias proporcionales a la concentración de cianuro en la muestra problema. Mejores resultados se obtienen previa extracción del azo compuesto en butanol (252). El producto de reacción entre el cloruro de cianógeno y el reactivo piridina-pirazolona es rosa y el color estable durante media hora aproximadamente. Clorato, nitrato, ortofosfato, borato y sulfato no interfieren. Si lo hacen metales pesados, por lo que es preciso realizar una destilación previa (253).

F.J.Halig (254) propone hacer reaccionar el cloruro de cianógeno con piridina-ácido barbitúrico, logrando un aumento en la sensibilidad. El  $\text{Cl}_2$  que interfiere se reduce con ascórbico hasta  $\text{Cl}^-$  a pH 7. Los fluoruros se eliminan por precipitación con  $\text{Hg(II)}$  y  $\text{NO}_2^-$  con ácido sulfónico. Si la concentración en cianuro es tan baja como  $0.002 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , se adiciona ácido tartárico y se destila para eliminar interferencias tales como tiocianato (255).



Aldridge (241, 256) emplea una mezcla de bencidina y piridina para la determinación espectrofotométrica de cianuros. El anión es previamente transformado en bromuro de cianógeno, sustancia que con el reactivo bencidina-piridina origina un complejo rojo. En ausencia de estas interferencias el método presenta la ventaja de que no precisa la destilación previa. Su principal inconveniente consiste en que la bencidina es carcinógeno (253), pero además color o turbidez en la muestra problema y pH superior a 8'3 son causa de interferencia.

El método ha sido aplicado a la determinación de cianuro en alimentos (257), ferrocianuros (258), aire (259), humos de cigarrros (260,261), efluentes (262), vinos y jugos de frutas (263), plantas (264, 265).

Gierschner y Barmann (266) aconsejan la mezcla de ácidos barbitúricos e isonicotínicos para la determinación de cianuros. Sulfuros y tiocianatos interfieren apreciablemente.

Además de los métodos citados, basados en la formación de un haluro de cianógeno como paso previo a una condensación, otros métodos para la determinación espectrofotométrica de cianuro se basan en la formación de complejos con diferentes reactivos.

Ari Schilt (267) propone un método basado en la formación del diciano-tris (1,10-fenantrolina)-Fe(II) y Nomura (268) en las lecturas de las absorbancias de un complejo formado con Hg(II)-azul de metil timol.

Las características de estos y otros métodos se reúnen en la tabla

IX-1.



**TABLA IX-1**

**Métodos espectrofotométricos: Determinación de cianuro.**

Método	$\lambda_{\text{max}}$ ( nm )	Rango de conc. (ppm)	Ref.
Konig: Piridina-Pirazolona	620	0'04 - 0'2	251
Extrn Piridina-Pirazolona	630	0'04 - 0'2	252-3
Tris-(1,10-fenantrolina)- - Fe(II)- (CHCl <sub>3</sub> )	597	1 - 8	250
Tris-(1-10-fenantrolina)- - Fe(II)- triyoduro.	514	1 - 8	250
4-4'- Ditiopiridina	324	0'3 - 1'3	250
Mercurio(II); azul de metiltimol	615	0'1 - 1'6	268
Catalítica: p-nitrobenzaldehido o-dinitrobenzeno	560	0'045 - 0'45	274
Indirecto: Hg(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	525 330	20 - 200 0'4 - 4	250
Indirecto: Ag(I); ; 1,10-fenan- -trolina, Rojo brompirogalol	635	0'26 - 2'6	250



Keil (269) propone la determinación espectrofotométrica de cianuro a través de la disminución de las absorbancias del complejo Pt(IV)-ácido 3,4 -diaminobenzoico, que resulta ser proporcional a la concentración del anión en el problema. Ni(II), Fe(III), oxidantes y reductores interfieren en la determinación.

Alcides (270) determina cianuro por lectura de las absorbancias del complejo formado entre este ión y p-dimetilaminobenciliden-rodamina. Interfieren los iones sulfuro, politionato y tiocianato.

Cianuro reacciona con cloranilato de mercurio para formar un cianuro mercúrico no disociado y soluble, liberando una cantidad equivalente de ácido cloranílico. Se ha observado una relación directa entre las absorbancias debidas al ácido liberado y el cianuro presente en la muestra. Sulfuro y sulfito interfieren (271).

Cianuro desplaza Hg(II) del HgI<sub>3</sub>, la cantidad equivalente de yodato se hace reaccionar con yoduro para originar yodo molecular, cuyas absorbancias se correlacionan con el cianuro inicialmente presente. Cloruro, bromuro, yoduro, sulfuro, sulfito, tiocianato y tiosulfato interfieren (272).

Cianuro se adsorbe en disolución amoniacaal de Ni(II) para formar el Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. El compuesto sigue la ley de Beer entre 5 y 20 µg de cianuro en 10 mL de disolución (273).



4-Nitrobenzaldehido reacciona con ión cianuro para formar una cianhidrina; ésta interacciona con o-dinitrobenceno para originar un compuesto purpura. Guibart (274) ha propuesto un nuevo método de determinación de cianuro, basado en las lecturas de las absorbancias del compuesto coloreado.

Cianuros pueden ser determinados espectrofotométricamente por lectura de las absorbancias del complejo rojo que origina con ácido pícrico en medio alcalino. La interferencia debida a sulfuro se evita por precipitación con Pb(II) (275).

En el presente capítulo se describen algunas de las experiencias realizadas a fin de aplicar el método propuesto para la determinación de tiocianato a la de cianuros, previa transformación de éstos en tiocianato.



## 2.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CIANUROS DE AGUAS RESIDUALES.

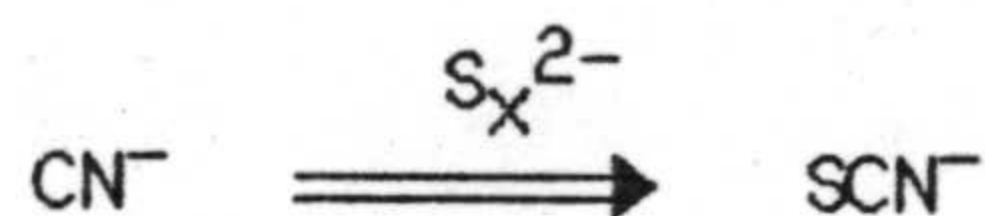
El método propuesto para la determinación de tiocianato, mediante la extracción en cloroformo con N-FAMHA, del complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato ha sido utilizado con buenos resultados para determinar cianuros en aguas residuales, previa transformación de éstos en tiocianatos por tratamiento con polisulfuro. Los resultados se comparan con los obtenidos por el método espectrofotométrico descrito por Epstein (240).

Las experiencias realizadas para tal determinación se describen seguidamente.

### Transformación de cianuros en tiocianatos

A 250 mL de la muestra de agua residual conteniendo cianuro, se le añade 2 mL de polisulfuro amónico al 25%, se agita y se calienta al baño maría hasta que aparece un cerco de azufre sólido. A continuación se le añade ácido clorhídrico hasta conseguir que el medio sea ácido y se calienta nuevamente, con agitación, para eliminar H<sub>2</sub>S. Se filtra la disolución para separar el azufre, y se enrasa a 25 mL con agua destilada.

La reacción se puede representar:





Método de Epstein (240)

Resultados y discusión

La reacción de tiocianato con cloramina T produce cloruro de cianógeno. Se utiliza como catalizador cloruro férrico. El cloruro de cianógeno reacciona con un reactivo de piridina y pirazolona dando un complejo coloreado.

Procedimiento operatorio:

Disolver 1 g de bis-pirazolona en 100 mL de piridina, adicionar 500 mL de disolución acuosa saturada de fenil metil pirazolona ( el reactivo solo es estable durante 3 dias ). Mezclar 1 mL de disolución de la muestra, que contiene alrededor de 2'5 µg de tiocianato, con 0'2 mL de disolución de cloruro férrico al 0'1% y 0'2 mL de disolución al 1% de cloramina T. Transcurridos unos 3 minutos adicionar 6 mL de reactivo. Esperar otros 20 minutos y leer las absorbancias a 630 nm antes de pasados 30 minutos. Operar de igual manera sobre disoluciones de concentración conocida de tiocianato para el establecimiento de la recta patrón.



## Resultados y discusión

Se han analizado muestras de aguas residuales, aplicando el método de Epstein y el método propuesto por nosotros basado en la formación del complejo Vanadio-NFAMHA-Tiocianato.

En la tabla IX-2 se reúnen los resultados encontrados tras la aplicación de los dos métodos antes indicados a tres muestras de aguas residuales. Cada determinación se repitió tres veces.

TABLA IX-2

Determinación de cianuros en aguas residuales.

Muestra	Cianuro encontrado (ppm)	
	Método Epstein	Método propuesto
1	0'15 ± 0'01	0'14 ± 0'02
2	0'12 ± 0'01	0'12 ± 0'01
3	0'06 ± 0'01	0'07 ± 0'01











Capítulo X :

ESTUDIO EXTRACTO - ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO

Zn (II) - NFAMHA - P.A.N.







## ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Zn(II)-NFAMHA-P.A.N.

En bibliografía aparecen descritas algunas reacciones entre ácidos hidroxámicos, el catión Zn(II) y otros agentes complejantes auxiliares (148,150). Dichas reacciones presentan por lo general una notable sensibilidad, que les hace ser interesantes en cuanto a su aplicabilidad para la determinación espectrofotométrica del catión.

En diversos ensayos realizados por nosotros hemos comprobado que el Zn(II) reacciona con N-FAMHA en presencia de piridil-azo-naftol ( P.A.N.), originando un complejo rojo que se extrae bien en cloroformo. El color es notablemente más intenso que el correspondiente al complejo PAN- Zn(II).

En el presente capítulo describiremos algunas de las experiencias realizadas a fin de estudiar la composición del extracto y las condiciones óptimas para la extracción. Asimismo proponemos un nuevo método analítico de determinación de Zn(II), basado en la medida de las absorbancias de la especie Zn(II) - NFAMHA - PAN en cloroformo.

### PARTE EXPERIMENTAL

- Disolución acuosa de Zn(II)  $1'0 \cdot 10^{-3}$  M contrastada complexométricamente (247).
- Disolución  $10^{-2}$  M de N-FAMHA en cloroformo, preparada por pesada directa del reactivo y posterior disolución.



- Disolución reguladora  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{OH}^-$  de  $\text{pH} = 10.4$  y  $\text{C} = 0.5 \text{ M}$ .
- Disolución  $4.10^{-4} \text{ M}$  de P.A.N. (piridil-azo-naftol, Merck R.A.) en cloroformo. Otras disoluciones se preparan por dilución.
- Disoluciones 1 N, 0.1 N y 0.01 N de HCl y NaOH.

#### Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro Bausch - Lomb Spectronic 2000, provisto de cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.
- pHmetro Methrom Herisau, mod. E-576 provisto de electrodos de vidrio mod. EA-109 y calomelanos EA-404.
- Agitador para embudos de decantación Selecta, mod. Vibromatic-384.

#### 1.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO EN FUNCIÓN DEL pH.

Se establecen sobre disoluciones acuosas de  $\text{Zn(II)}$ ,  $3.10^{-5} \text{ M}$ , y clorofórmicas que contienen N-FAMHA  $10^{-3} \text{ M}$  y PAN  $4.10^{-5} \text{ M}$ . El volumen final fue de 10 mL y la razón de fases igual a la unidad.

Después de agitar durante cinco minutos, se dejan reposar ambas fases; se separa la orgánica y se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Los espectros se registran frente a agua desionizada (figura X-1).

Puede observarse la presencia de un máximo de absorción a 465 nm para disoluciones de pH inferior a 9.7. Por encima de este valor de pH aparece un nuevo máximo a 555 nm y otro relativo a 515 nm. Las absorbancias del máximo



situado a 550 nm son máximas para disoluciones de pH aproximado de  $10^4$  (figura X-2).

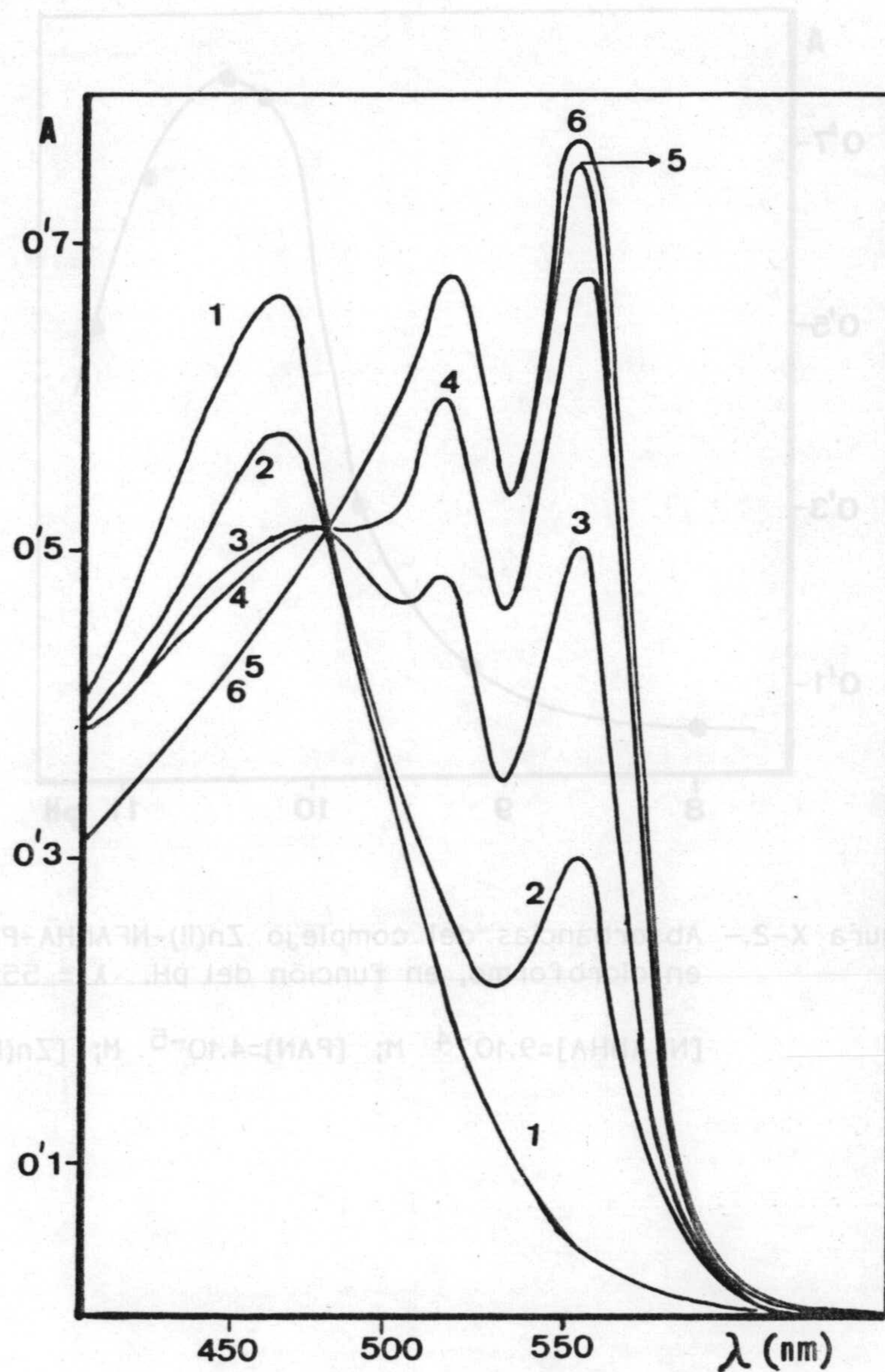


Figura X-1.- Espectros de absorción del complejo Zn(II)-NFAMHA-PAN en cloroformo, en función del pH de la fase acuosa.

1: pH=3, 6'3 y 8 ; 2: pH=9'7 ; 3: pH=11'2 ;

4: pH=10'9 ; 5: pH= 10'3 ; 6: pH=10'4 .

[NFAMHA]= $9 \cdot 10^{-4}$  M ; [PAN]= $4 \cdot 10^{-5}$  M ; [Zn(II)]= $3 \cdot 10^{-5}$  M.



Figura X-2.- Absorbancias del complejo Zn(II)-NFAMHA-PAN en cloroformo, en función del pH.  $\lambda = 555$  nm.

(X-2)

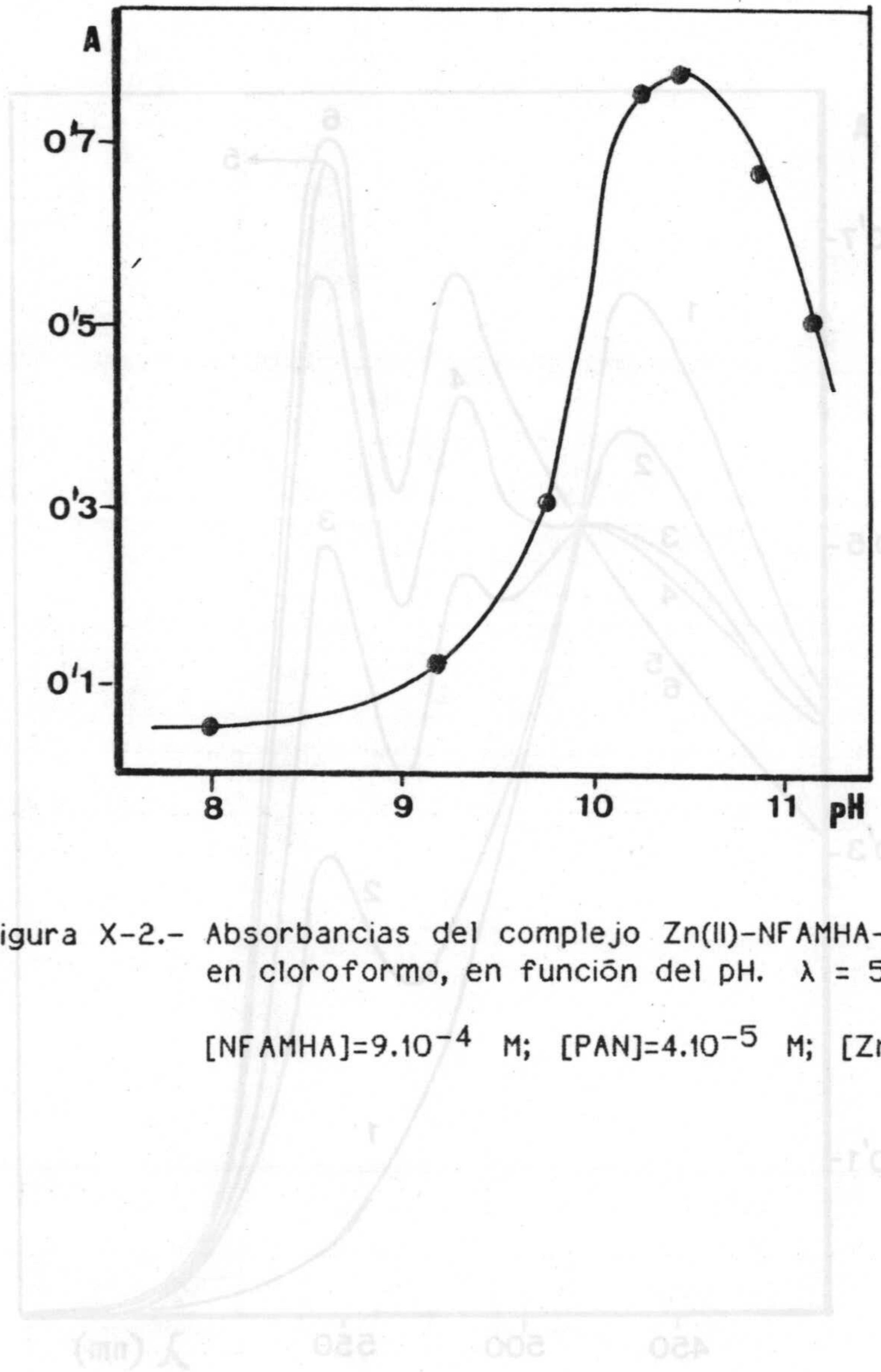


Figura X-2.- Absorbancias del complejo Zn(II)-NFAMHA-PAN en cloroformo, en función del pH.  $\lambda = 555$  nm.  
[NFAMHA]= $9 \cdot 10^{-4}$  M; [PAN]= $4 \cdot 10^{-5}$  M; [Zn(II)]= $3 \cdot 10^{-5}$  M.

Figura X-1.- Espectros de absorción del complejo Zn(II)-NFAMHA-PAN en cloroformo, en función del pH de la fase acuosa.

Por otra parte, procediendo de forma análoga, establecimos los espectros de absorción de los sistemas N-FAMHA - PAN y PAN - Zn(II) a pH de  $10^4$  frente a blanco agua ( figura X-3 ).



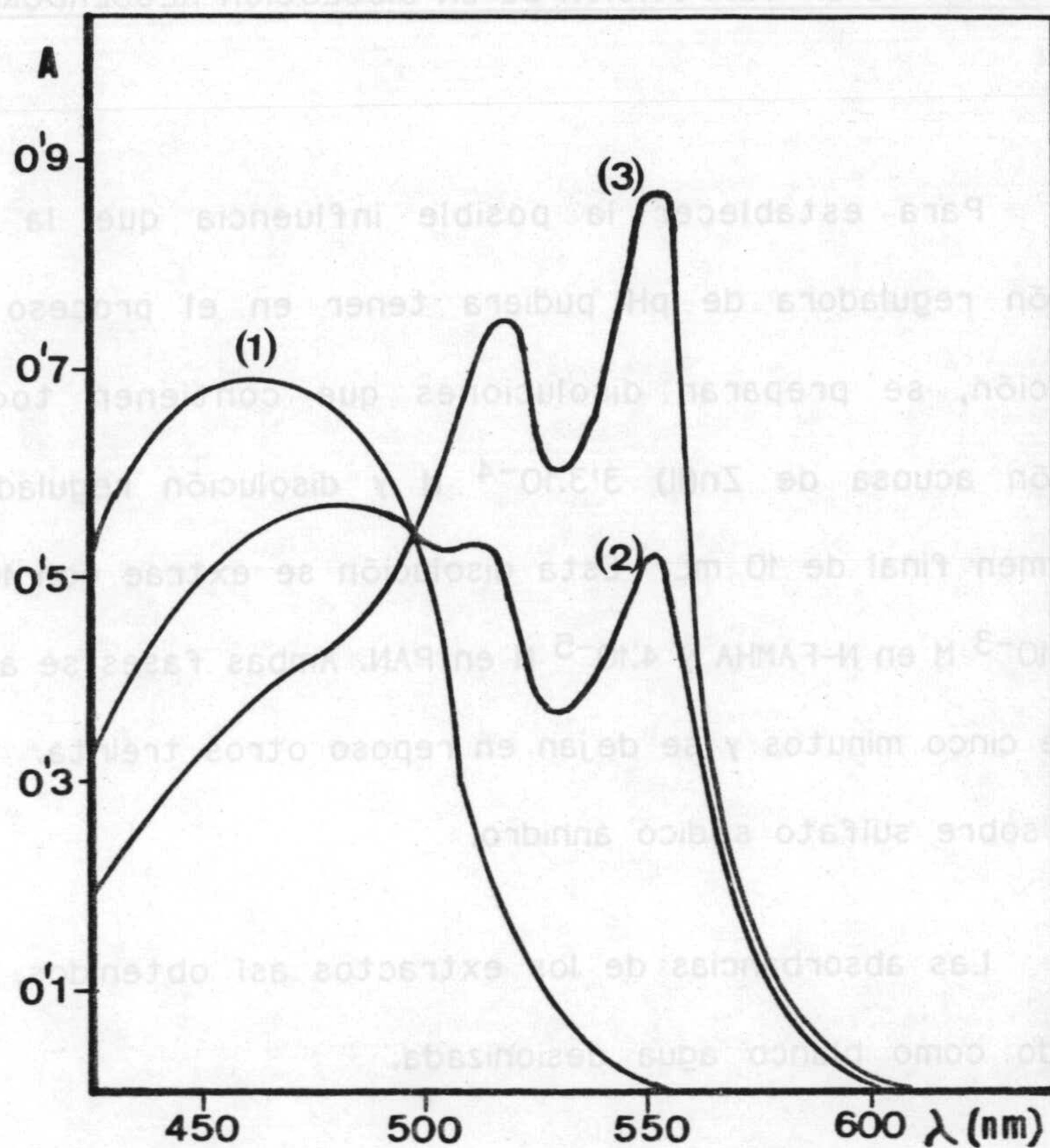


Figura X-3.- Espectros de absorción del extracto en cloroformo.

- 1) Sistema NFAMHA - PAN
- 2) Sistema PAN - Zn(II)
- 3) Sistema NFAMHA - PAN - Zn(II)

$[NFAMHA]=9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[PAN]=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[Zn(II)]=3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Puede observarse que la mezcla NFAMHA-PAN, en las condiciones operativas seguidas, presenta una ancha banda de absorción, con un máximo a 465 nm; mientras que el espectro de absorción del sistema PAN - Zn(II) indica máximos a 555 nm y 515 nm. En la misma figura se representa el espectro de absorción del sistema NFAMHA-PAN-Zn(II), en el que se observa dos máximos a las mismas longitudes de onda que el sistema Zn(II)-PAN, si bien de absorbancias superiores.



## 2.- INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA DISOLUCION REGULADORA DE pH.

Para establecer la posible influencia que la composición de la disolución reguladora de pH pudiera tener en el proceso de complejación - extracción, se preparan disoluciones que contienen todas ellas 1 mL de disolución acuosa de  $Zn(II)$   $3 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$  M y disolución reguladora de  $pH=10'4$ , en un volumen final de 10 mL. Esta disolución se extrae con 10 mL de cloroformo que es  $10^{-3}$  M en N-FAMHA y  $4 \cdot 10^{-5}$  M en PAN. Ambas fases se agitan vigorosamente durante cinco minutos y se dejan en reposo otros treinta. La fase orgánica se separa sobre sulfato sódico anhidro.

Las absorbancias de los extractos así obtenidos, se miden a 555 nm utilizando como blanco agua desionizada.

Los resultados se reúnen en la tabla X-1, en la que se observa que las absorbancias medidas utilizando la disolución reguladora  $NH_4^+ / NH_3$  son inferiores a las alcanzadas al ajustar el pH del medio por adición de HCl o NaOH, disminuyendo además conforme aumenta la concentración de la disolución reguladora. La presencia de diferentes cantidades de la disolución reguladora de composición  $HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$  no afecta apreciablemente a las absorbancias del extracto, por lo que optamos por utilizar 2 mL de esta disolución de concentración 0'5 M, por cada 10 mL de fase acuosa.



TABLA X-1

Influencia de la naturaleza y concentración de la disolución reguladora. pH=10'4.

[Zn(II)]=3'3.10<sup>-4</sup> M; [PAN]=4.10<sup>-5</sup> M ; [NFAMHA]=9.10<sup>-4</sup> M.

Disolución reguladora	C <sub>t</sub> (M)	V (mL)	A (555 nm)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NH <sub>3</sub>	1	2	0'662
"	"	4	0'420
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0'5	1	0'950
"	"	2	0'960
"	"	3	0'957
"	"	4	0'947
NaOH			0'875



### 3.- TIEMPO DE AGITACION.

1-X AJBAT

Se establece operando sobre disoluciones preparadas con diferentes relaciones molares PAN / Zn(II) y  $V_w / V_o = 1$ .

Las disoluciones contienen concentraciones constantes de Zn(II) iguales a  $4 \cdot 10^{-5}$  M y de N-FAMHA  $10^{-3}$  M, siendo las concentraciones de P.A.N. de  $4 \cdot 10^{-4}$  M en la primera experiencia y  $4 \cdot 10^{-5}$  M en la segunda.-Tabla X-2 -.

Asimismo se realiza otra experiencia en la que se mantiene una relación de fases igual a cinco ( $V_w / V_o = 5$ ).-Tabla X-3 -

Puede observarse como el aumento en la concentración de PAN supone un menor tiempo de agitación para que el extracto alcance absorbancias máximas. Por otra parte, el tiempo de agitación debe aumentar para conseguir el mismo objetivo conforme lo hace la razón de fases.

Para la realización de futuras experiencias optamos por un tiempo de agitación de cinco minutos.



TABLA X-2

Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 1$ .  
 $[PAN] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[Zn(II)] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} \text{ M}$ .

Tiempo (min)	0'5	1	5	10
A (555 nm)	2'370	2'372	2'368	2'375

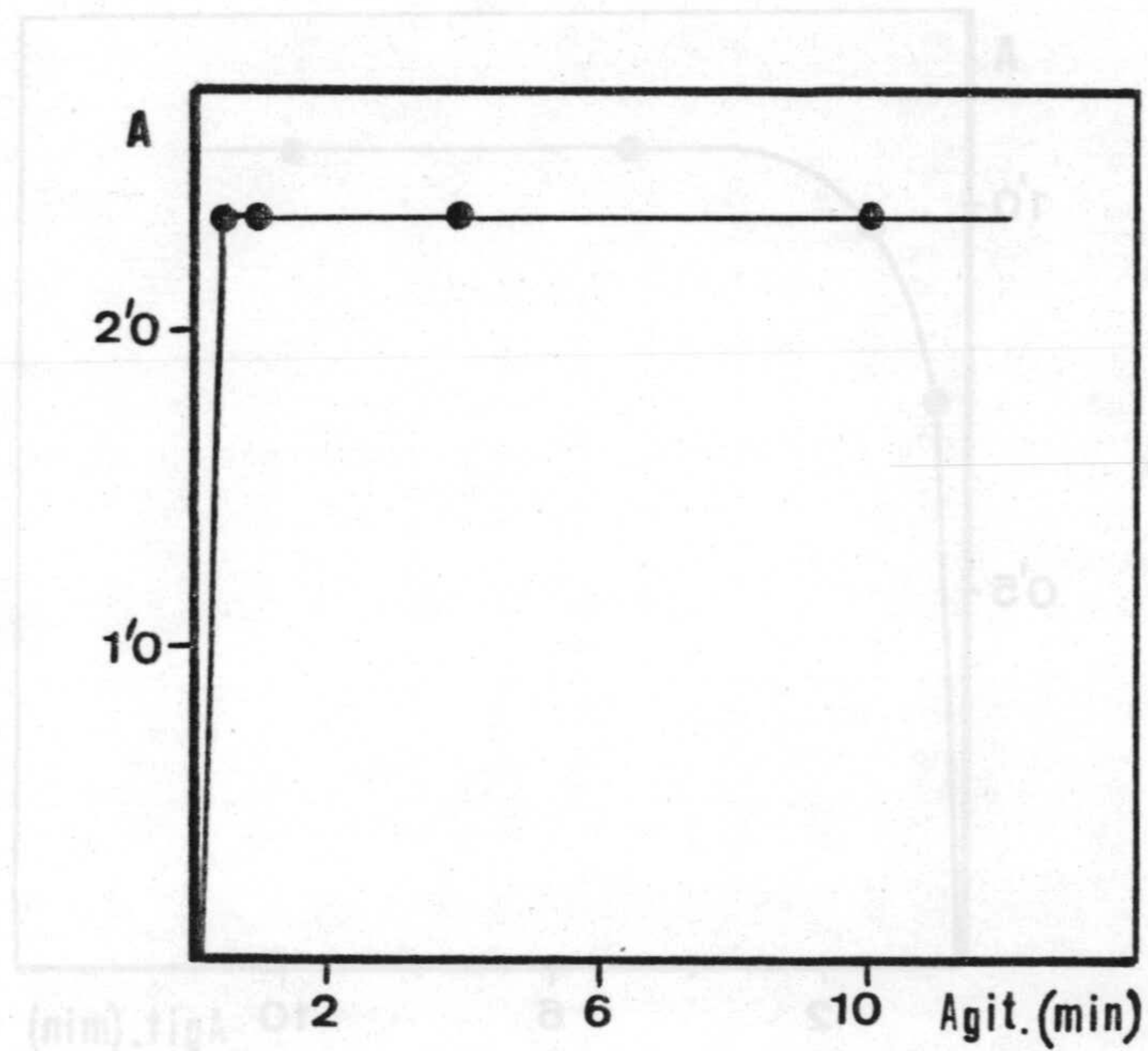


Figura X-4.- Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 1$ .  
 $[PAN]=4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[Zn(II)]=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA]=10^{-3} \text{ M}$ .  
 $\lambda = 555 \text{ nm}$ .



TABLA X-3

Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 1$ .

$[PAN] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[Zn(II)] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-3} \text{ M}$ .

Tiempo (min)	0'5	1'5	5	10
A (555 nm)	0'756	0'964	1'091	1'088

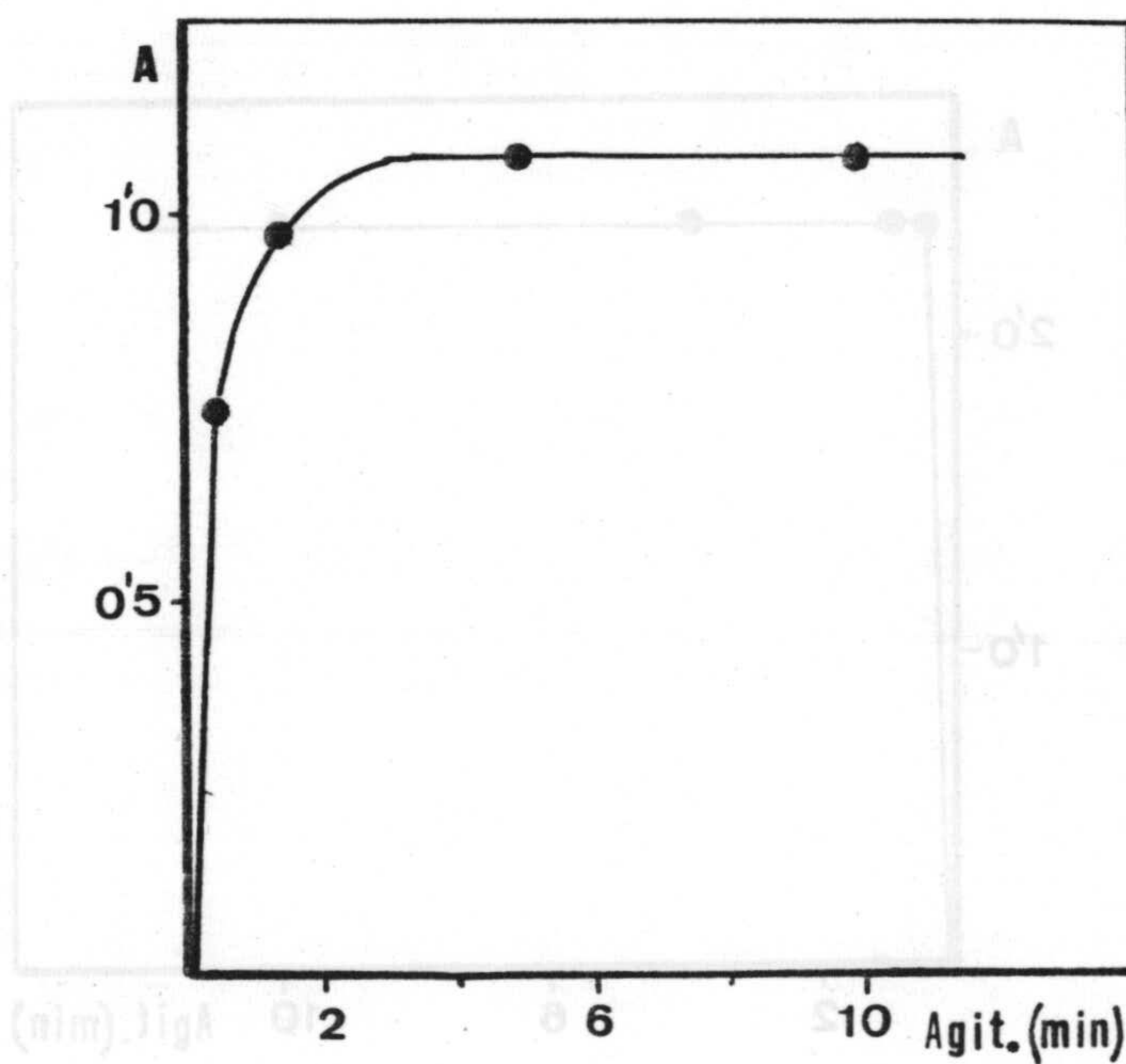


Figura X-5.- Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 1$ .

$[PAN]=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[Zn(II)]=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA]=10^{-3} \text{ M}$ .

$\lambda = 555 \text{ nm}$ .



TABLA X-4

Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 5$ .

$[PAN]=1.2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[Zn(II)]=2 \cdot 10^{-6}$  M;  $[NFAMHA]=4 \cdot 10^{-4}$  M.

Tiempo (min)	1	2	4	5	6	10
A (555 nm)	0'300	0'430	0'528	0'550	0'570	0'600

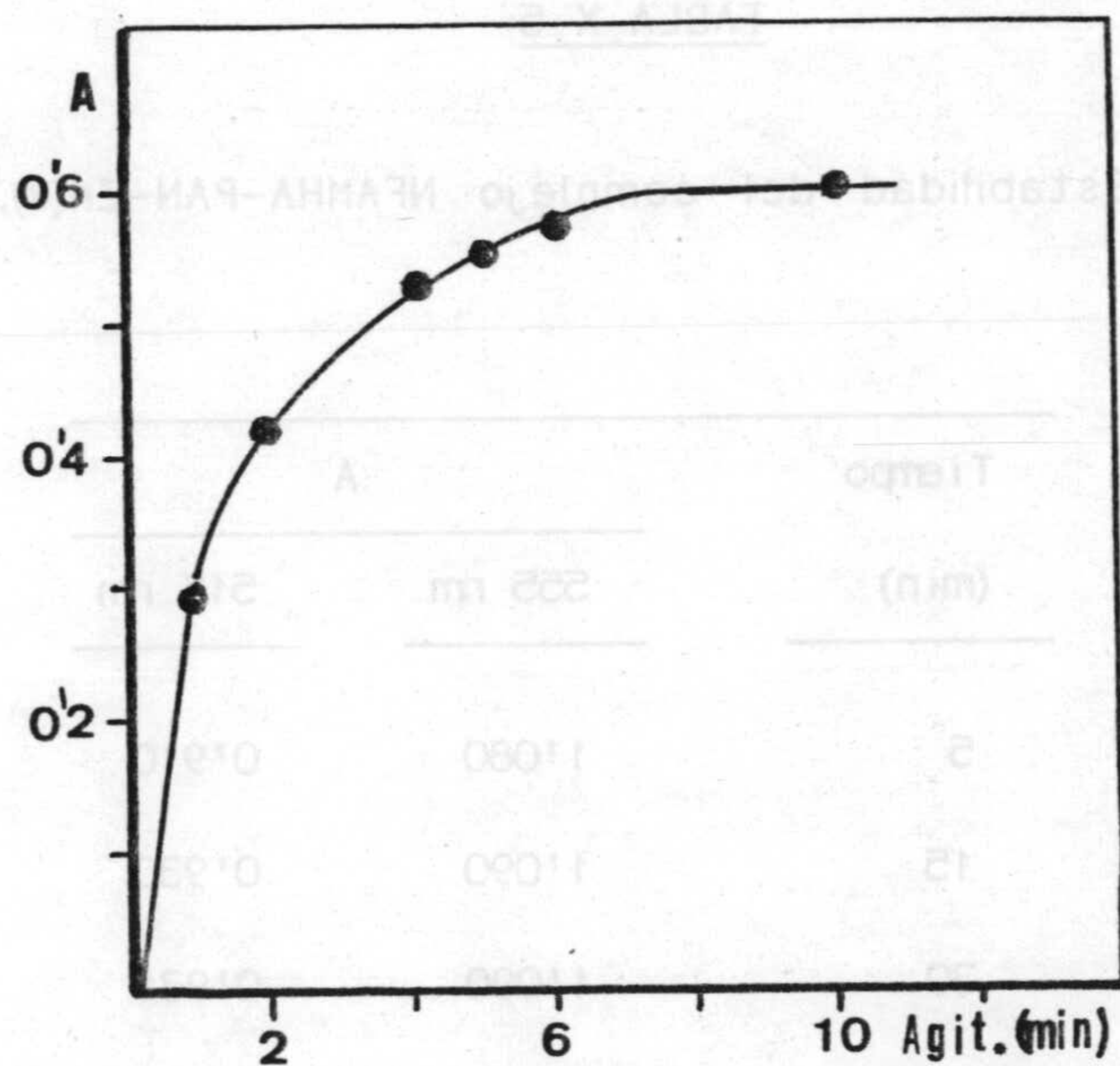


Figura X-6.- Influencia del tiempo de agitación.  $V_w / V_o = 5$ .

$[PAN]=1.2 \cdot 10^{-4}$  M;  $[Zn(II)]=2 \cdot 10^{-6}$  M;  $[NFAMHA]=4 \cdot 10^{-4}$  M

$\lambda = 555$  nm.



#### 4.- ESTABILIDAD DEL EXTRACTO.

En embudos de decantación de 100 mL se añaden 5 mL de disolución clorofórmica de N-FAMHA  $2 \cdot 10^{-3}$  M, 1 mL de disolución de PAN en cloroformo  $4 \cdot 10^{-4}$  M y 4 mL de cloroformo puro. La fase acuosa contiene 4 mL de Zn(II)  $10^{-4}$  M, 2 mL de disolución reguladora  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{OH}^-$  de pH 10'4 y 4 mL de agua desionizada.

En la tabla X-5 se reúnen las absorbancias medidas de los extractos a 555 nm en función del tiempo. Se observa que las absorbancias del extracto se mantienen constantes al menos durante dos horas.

TABLA X-5

Estabilidad del complejo NFAMHA-PAN-Zn(II).

Tiempo (min)	A	
	555 nm	515 nm
5	1'080	0'910
15	1'090	0'930
30	1'090	0'931
60	1'089	0'930
120	1'089	0'929



## 5.-INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION de PAN.

A fin de establecer la influencia que ejerce el orden de adición del PAN sobre las absorbancias del extracto, se opera sobre disoluciones preparadas en idénticas condiciones excepto en lo relativo a la adición de PAN.

En la primera de dichas disoluciones el PAN se adiciona a la disolución clorofórmica de N-FAMHA, previamente al proceso de extracción. En la segunda experiencia se realiza la extracción de Zn(II) con N-FAMHA en cloroformo y después de agitadas las fases se añade PAN y se vuelven a agitar durante cinco minutos más. Finalmente en la tercera experiencia se procede igual que en el caso anterior excepto que el PAN se adiciona sobre el extracto orgánico, previamente separado de la fase acuosa.

Las absorbancias de los tres extractos se miden a 555 nm frente a agua desionizada -Tabla X-6 -

A partir de los valores de las absorbancias medidas se deduce que el complejo que presenta un máximo de absorción a 555 nm solo se extrae en la capa orgánica si el proceso de agitación de ambas fases se realiza en presencia de PAN; no originando el N-FAMHA y el Zn(II) extractos coloreados en las presentes condiciones operatorias.



TABLA X-6

Influencia del orden de adición de PAN

$[Zn(II)] = 3.3 \cdot 10^{-5}$ ;  $[NFAMHA] = 9 \cdot 10^{-4}$  M;  $[PAN] = 4 \cdot 10^{-5}$  M.

Orden de adición de PAN	A (555 nm)
Junto al resto de reactivos .....	0'960
Después de agitar la fases sin separarlas .....	0'890
Después de agitar las fases y separarlas .....	0'016

6.- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO N-FAMHA - PAN - Zn(II)

6.1.- Estequiometría NFAMHA-Zn(II). Método de Yoe-Jones.

Para su aplicación se opera del siguiente modo. En embudos de decantación de 100 mL se mezclan volúmenes iguales a 10 mL, de fase orgánica y acuosa, conteniendo concentraciones constantes de N-FAMHA,  $8 \cdot 10^{-5}$  M y de PAN,  $4 \cdot 10^{-4}$  M; y concentraciones variables de catión entre  $1-8 \cdot 10^{-5}$  M.

Después de agitar las fases, se miden absorbancias del extracto orgánico a 555 nm frente a blanco cloroformo. Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla A-X-1 y se representan en la figura X-7. Puede observarse la formación de un complejo 2 NFAMHA : 1 Zn(II) en las condiciones operatorias seguidas.



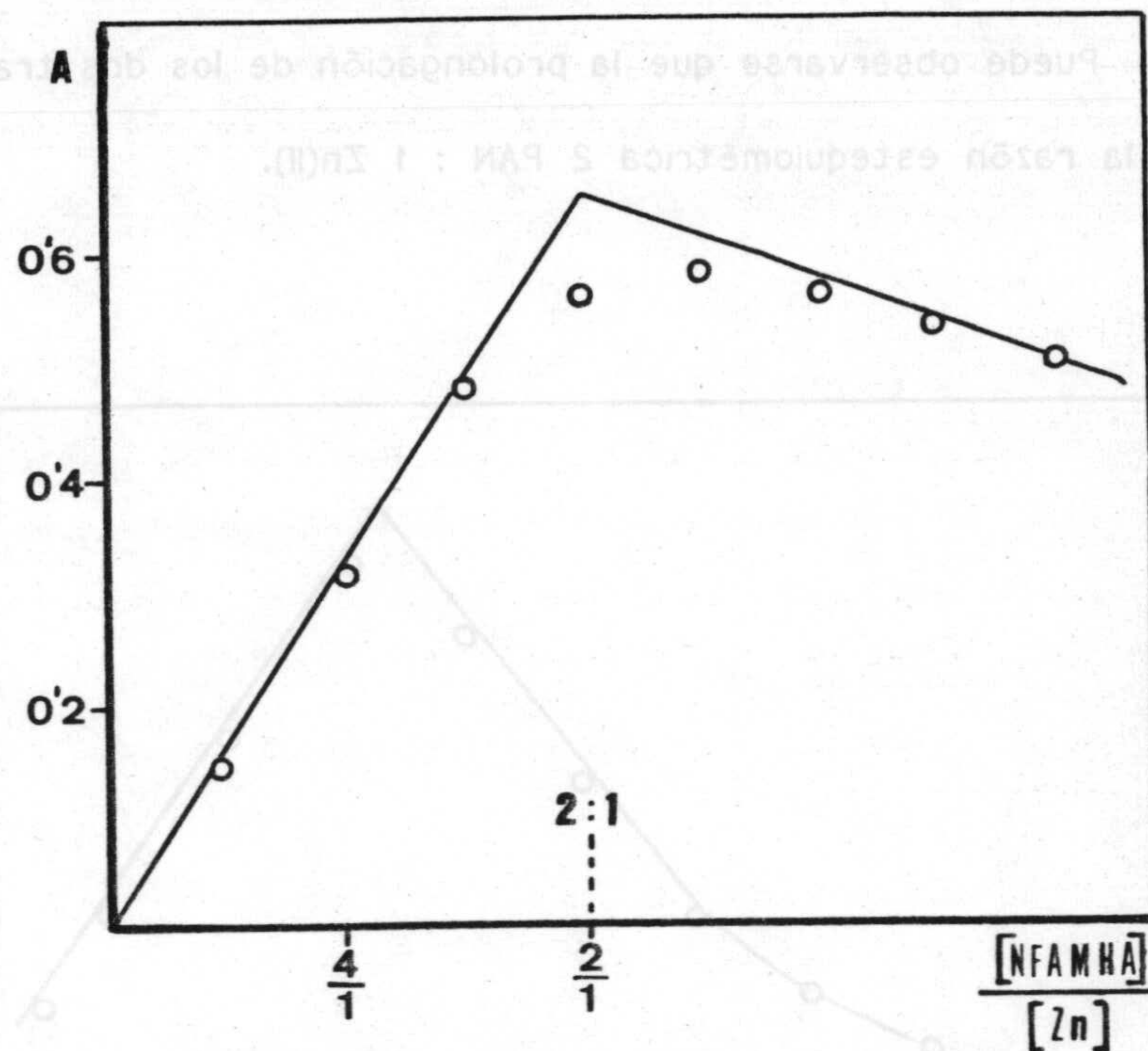


Figura X-7.- Complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). Estequiometría NFAMHA-Zn(II) Método de Yoe-Jones.  $\lambda=555$  nm.  $[NFAMHA]=cte=8.10^{-5}$  M.;  $[PAN]=cte=4.10^{-4}$  M.

### 6.2.-Estequiometría PAN - Zn(II). Método de Job.

Se opera sobre disoluciones en las que se mantiene constante la concentración de N-FAMHA,  $5.10^{-4}$  M, así como la suma de concentraciones  $[PAN] + [Zn(II)] = 1.10^{-4}$  M.

Las fases se agitan durante cinco minutos y se dejan reposar otros quince. Se miden las absorbancias a 555 nm frente a un blanco obtenido en las mismas condiciones, pero carente de N-FAMHA. La razón de fases es la unidad.



Los resultados se reúnen en la tabla A-X-2 y se representan en la figura X-8. Puede observarse que la prolongación de los dos tramos rectos se cortan en la razón estequiométrica 2 PAN : 1 Zn(II).

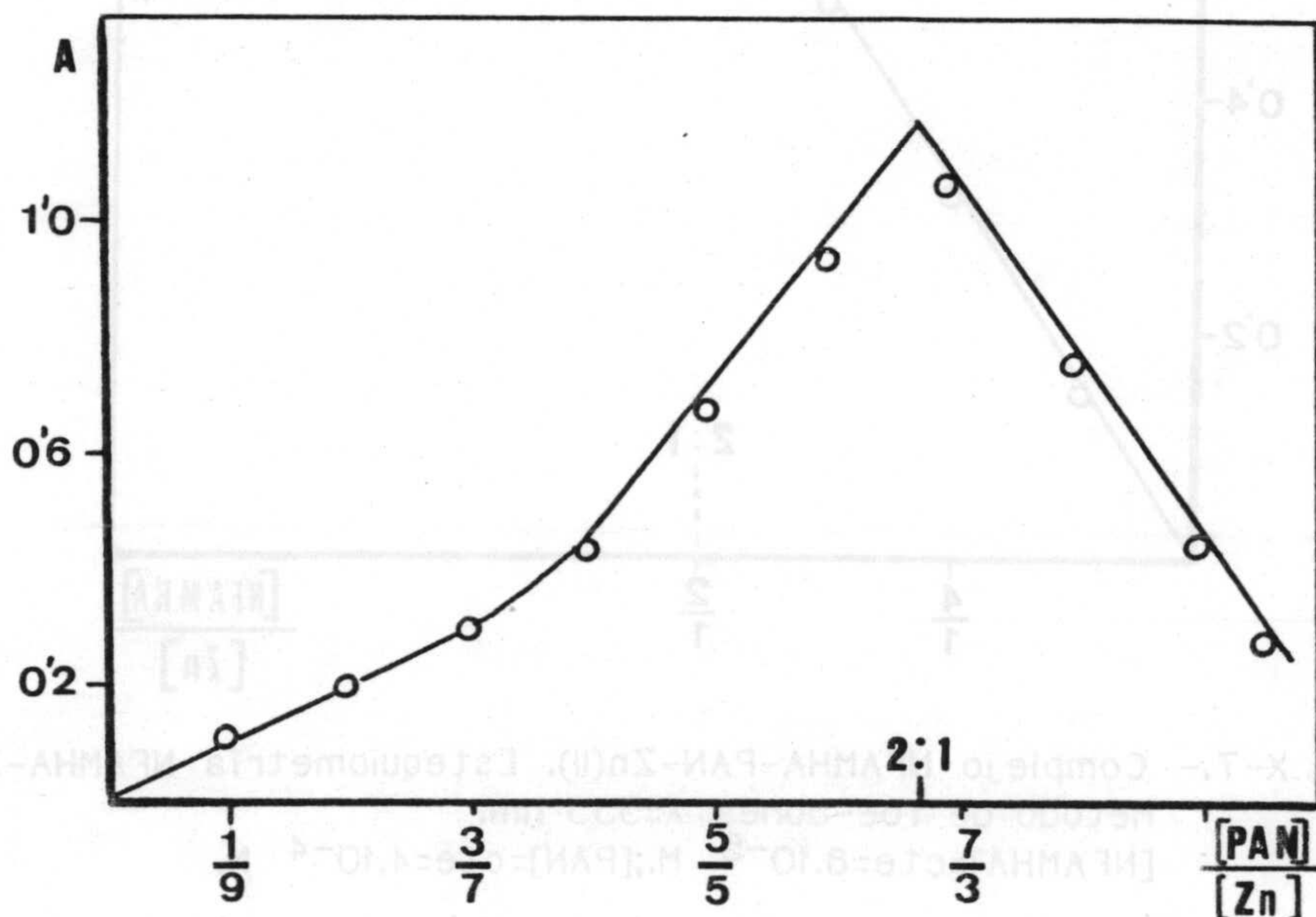


Figura X-8.- Complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). Estequiometría PAN-Zn(II).

$[NFAMHA]=5 \cdot 10^{-4}$  M.  $[PAN]+[Zn(II)]=1 \cdot 10^{-4}$  M.  $\lambda=555$  nm.

Las experiencias hasta aquí descritas indican, en las condiciones operatorias en que han sido realizadas, la formación de un complejo de ligando mixto NFAMHA-PAN-Zn(II) de estequiometría 2 : 2 : 1.

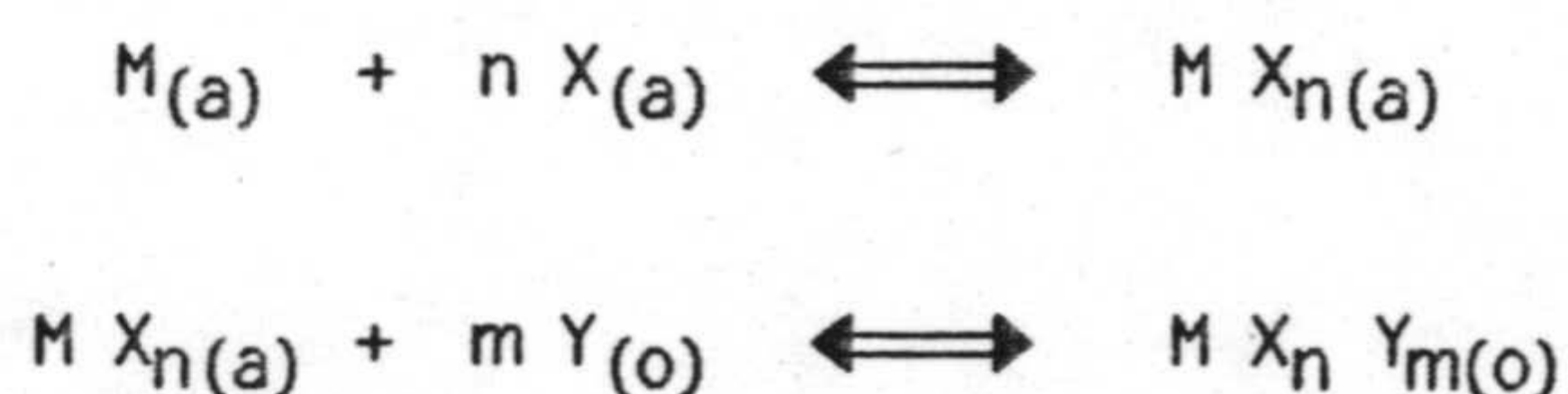
Otros autores han encontrado la formación de complejos análogos entre este catión, el PAN y otros ácidos hidroxámicos N-sustituídos (148,150).



## 7.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE EXTRACCION DEL COMPLEJO 2 NFAMHA -2 PAN -1 Zn(II)

La constante aparente de extracción del complejo NFAMHA-PAN-Zn(II) se ha determinado por aplicación del método espectrofotométrico propuesto por Arrebola, Gonzalez, Román Ceba y Román Galán (205) para el cálculo de las constantes de extracción de complejos metálicos.

Según estos autores, la formación y extracción de un complejo de mezcla de ligandos puede venir dada a través de los siguientes equilibrios:



La constante de extracción del segundo equilibrio, vendrá dada por la expresión:

$$K_e = \frac{[MX_n Y_m]_o}{[MX_n]_a + [Y]_o^m}$$

Consideremos que X es el ligando que forma con M los complejos binarios más estables y que operamos a razón de fases 1 : 1 con un exceso constante de este ligando de forma que  $C_X \gg C_Y, C_M$ , siendo  $m = C_Y / C_M$  y  $C_Y$  y  $C_M$  variables.

Operando adecuadamente se obtiene:



$$Y = \frac{(BA)^{1/m+1}}{(b_0/B)^{m/m+1}} = (m^m K_e^* A_{0(b_0)})^{1/m+1} \left(1 - \frac{BA}{A_{0(b_0)}}\right) \quad (1)$$

Representando el primer término de esta ecuación frente a BA se obtiene una recta. La intersección de dicha línea recta con el eje de abscisas proporciona el valor de  $A_{0(b_0)}$  y su pendiente:

$$\left(m^m K_e^* / A_{0(b_0)}^m\right)^{1/m+1} \quad (2)$$

permite el cálculo de la constante de extracción.

### Parte experimental

En embudos de decantación de 100 mL se agitan durante cinco minutos las siguientes disoluciones:

Fase orgánica: 10 mL de disolución clorofórmica, con una concentración en N-FAMHA constante e igual a  $5 \cdot 10^{-4}$  M y una concentración en PAN variable, tal que  $[PAN] / [Zn(II)] = 2$ .

Fase acuosa: Formada por 2 mL de disolución reguladora  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$  (pH = 10,4,  $C_t = 0,5$  M) y disolución de Zn(II) de concentración variable, en un volumen final de 10 mL.

Las absorbancias de los extractos así obtenidos se miden a 555 nm



frente a blanco exento de catión, a los quince minutos de realizada la extracción. Los resultados encontrados por aplicación del método se reúnen en la tabla A-X-3 y se representan en la figura X-9.

Puede observarse que los valores obtenidos siguen relaciones lineales al representar  $(\beta A)^{1/3} / (b_0/\beta)^{2/3}$  vs  $\beta A$ , lo que confirma la estequiometría hallada por los métodos de Job y Yoe-Jones.

La pendiente y el valor de la abscisa en el origen, permiten, por aplicación de las ecuaciones (1) y (2) calcular los valores de la absorptividad molar  $\epsilon = 57.750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  y de  $\log K_e^* = 9'2$ .

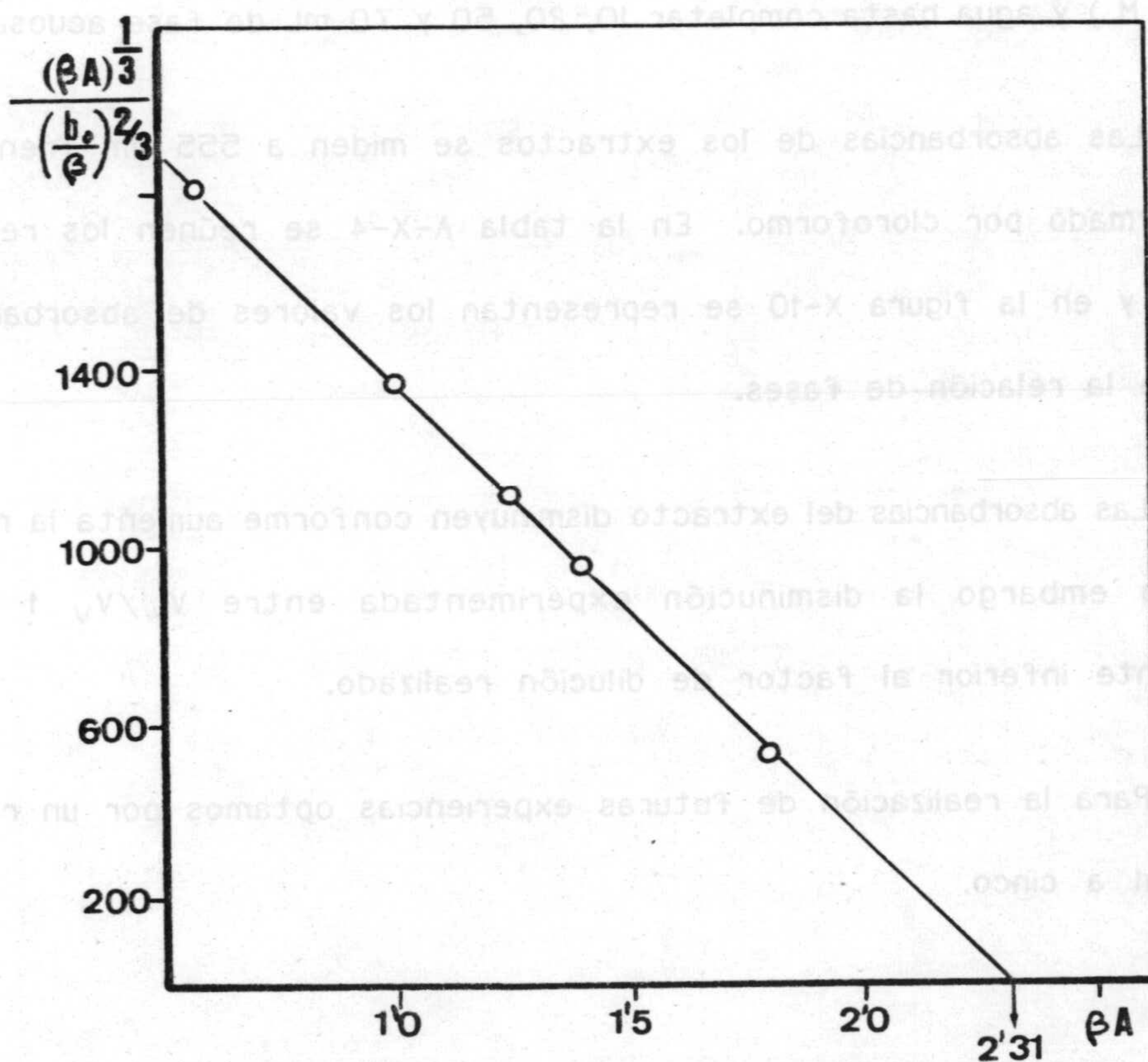


Figura X-9.- Determinación de la constante de extracción del complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). pH=10'4.  $b_0 = 4.10^{-5}$  M. Tabla A-X-3.



## 8.- INFLUENCIA DE LA RELACION DE VOLUMENES ENTRE FASES.

Para estudiar la influencia que ejerce la relación de volúmenes  $V_W/V_O$

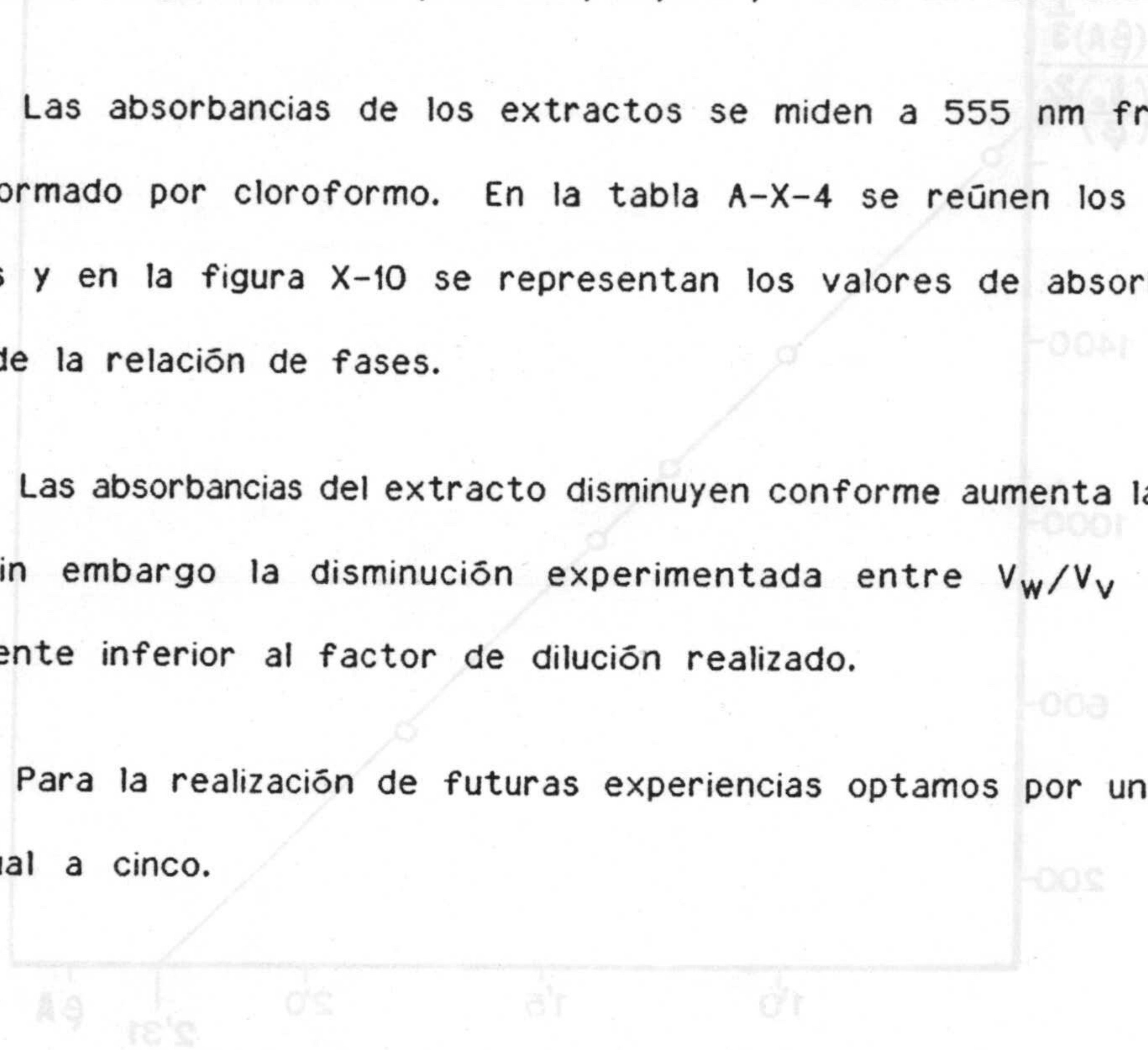
sobre el proceso de extracción, operamos de la siguiente forma:

En cuatro embudos de decantación de 100 mL, introducimos 10 mL de fase orgánica, constituida por disoluciones clorofórmicas de N-FAMHA y PAN de concentración final,  $4 \cdot 10^{-4}$  M y  $1'2 \cdot 10^{-4}$  M respectivamente. Las fases acuosas contienen todas ellas 2 mL de disolución de  $Zn(II)$   $10^{-4}$  M, un volumen de 2, 4, 10 y 14 mL, respectivamente, de disolución reguladora  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$  ( pH = 10'4 ;  $C_t = 0'5$  M ) y agua hasta completar 10, 20, 50 y 70 mL de fase acuosa.

Las absorbancias de los extractos se miden a 555 nm frente a un blanco formado por cloroformo. En la tabla A-X-4 se reúnen los resultados obtenidos y en la figura X-10 se representan los valores de absorbancias en función de la relación de fases.

Las absorbancias del extracto disminuyen conforme aumenta la razón de fases, sin embargo la disminución experimentada entre  $V_W/V_V$  1 y 5 es notablemente inferior al factor de dilución realizado.

Para la realización de futuras experiencias optamos por un razón de fases igual a cinco.





A fin de estudiar la influencia de la razón molar PAN / Zn(II) se procede de la siguiente forma. En embudos de decantación de 100 ml se añaden:

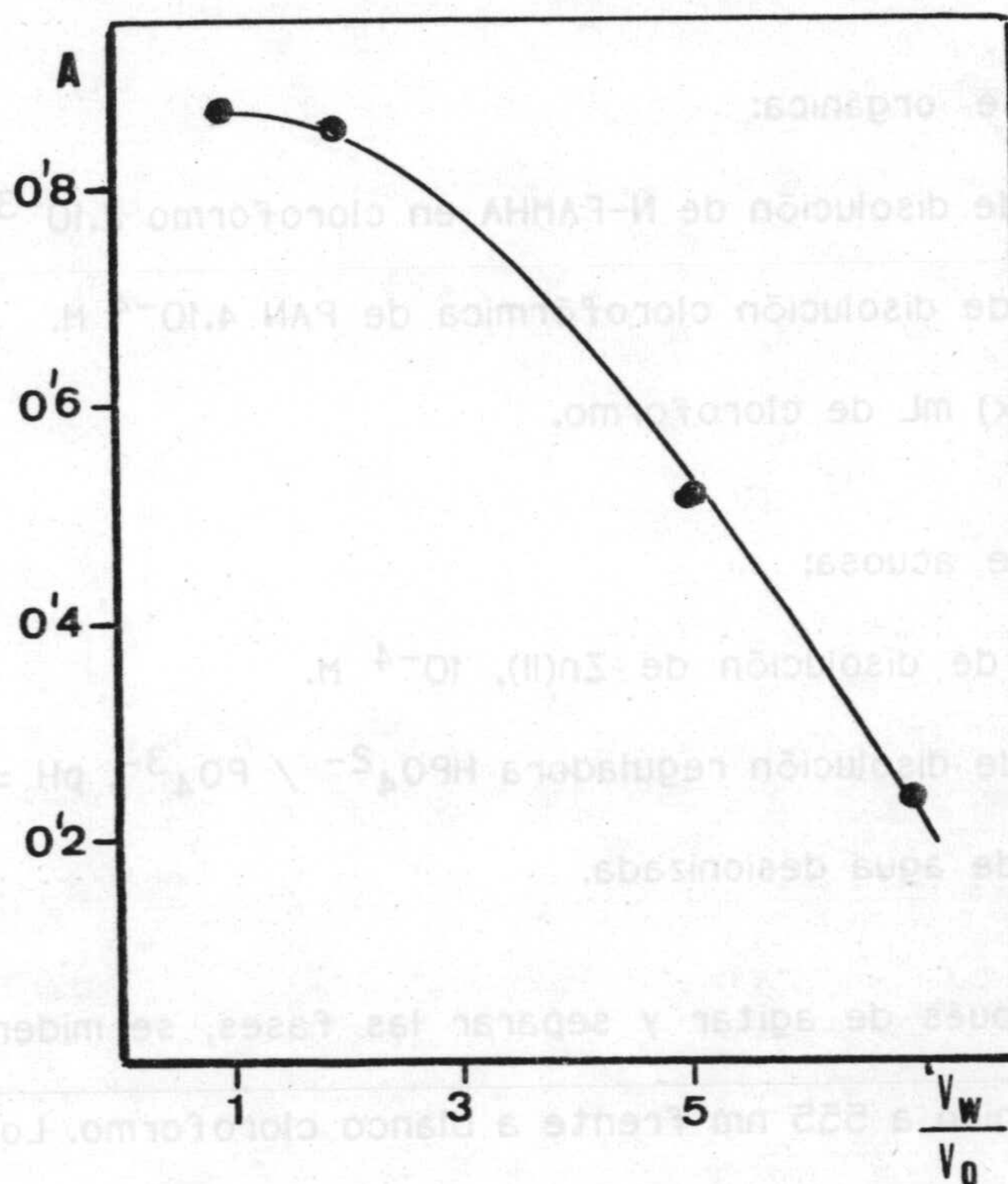


Figura X-10.- Complejo 2 NFAMHA - 2 PAN - 1 Zn(II). Influencia de la razón de fases ( $V_w / V_v$ ).

[NFAMHA]= $4 \cdot 10^{-4}$  M ; [PAN]= $1'2 \cdot 10^{-4}$  M;  $\lambda=555$  nm.



## 9.- INFLUENCIA DEL EXCESO DE PAN.

A fin de estudiar la influencia de la razón molar PAN / Zn(II) se procede de la siguiente forma. En embudos de decantación de 100 mL se añade:

Fase orgánica:

- 5 mL de disolución de N-FAMHA en cloroformo  $2 \cdot 10^{-3}$  M.
- x mL de disolución clorofórmica de PAN  $4 \cdot 10^{-4}$  M.
- (10 - x) mL de cloroformo.

Fase acuosa:

- 4 mL de disolución de Zn(II),  $10^{-4}$  M.
- 2 mL de disolución reguladora  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ , pH = 10.4.
- 4 mL de agua desionizada.

Después de agitar y separar las fases, se miden las absorbancias del extracto orgánico a 555 nm frente a blanco cloroformo. Los resultados se listan en la tabla X-7 y se representan en la figura X-11.

Se observa que a partir de una relación molar  $[\text{PAN}] / [\text{Zn(II)}] > 5$  las absorbancias alcanzan valores máximos.



TABLA X-7

Complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). Influencia de la razón  $[PAN]/[Zn(II)]$ .

$[Zn(II)] = 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $[NFAMHA] = 10^{-3}$  M;  $V_W/V_0 = 1$ .

$[PAN]$ (M)	$\frac{[PAN]}{[Zn(II)]}$	A (555 nm)
$4 \cdot 10^{-5}$	1	1'090
$1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$	3	1'942
$2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	5	2'260
$4 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	10	2'300

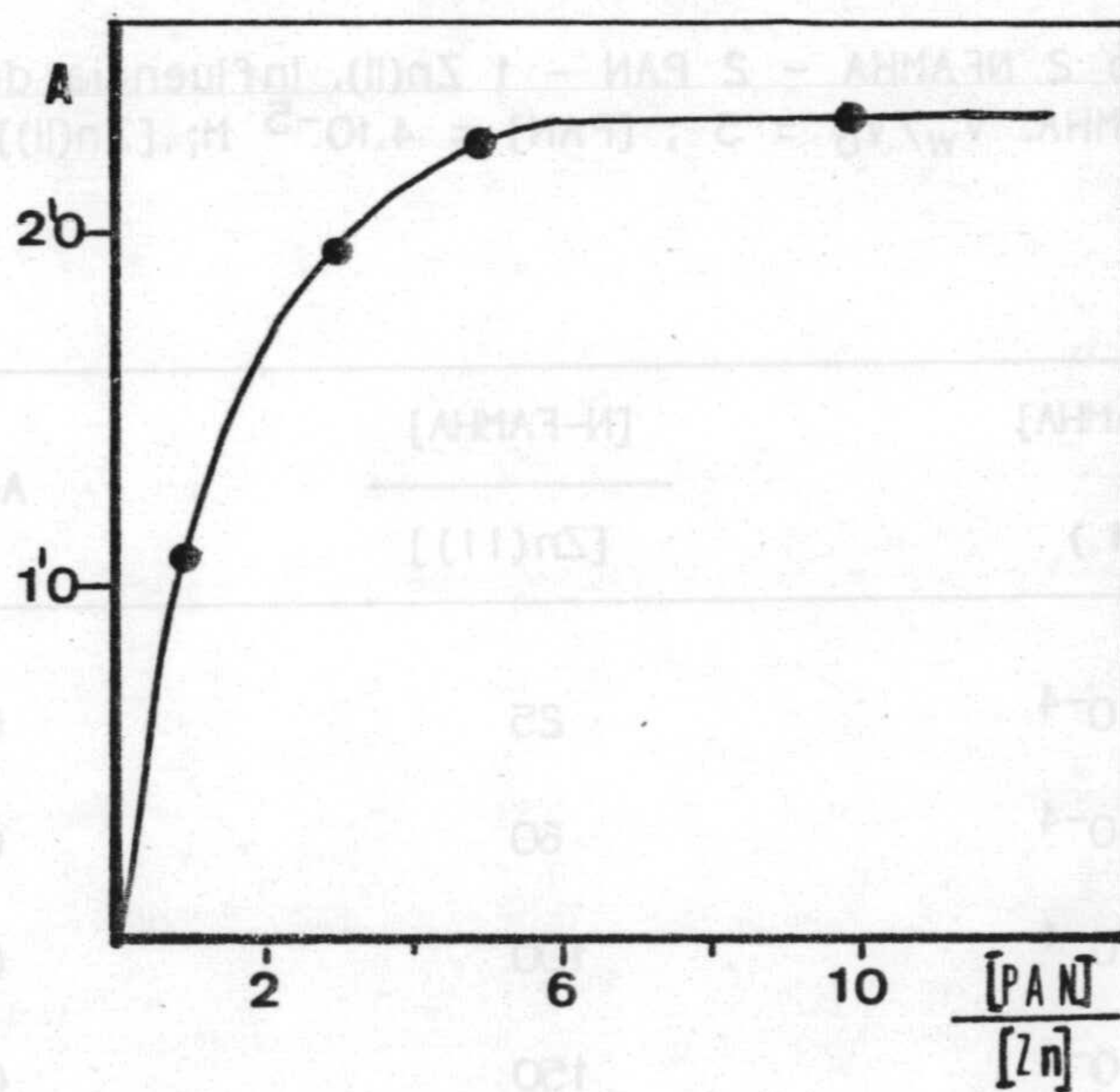


Figura X-11.- Complejo 2 NFAMHA - 2 PAN - 1 Zn(II).  
Influencia de la razón  $[PAN]/[Zn(II)]$ .



### 10.-INFLUENCIA DE LA RAZON N-FAMHA / Zn(II).

Se procede a determinar la influencia del exceso molar de N-FAMHA sobre el catión, operando sobre disoluciones con una relación de fases  $V_w/V_o$  igual a cinco, y concentración de PAN,  $4 \cdot 10^{-5}$  M y de Zn(II),  $4 \cdot 10^{-6}$  M. El tiempo de agitación fue de cinco minutos y el reposo de otros quince.

Las absorbancias del extracto orgánico, se miden a 555 nm frente a blanco cloroformo. Los resultados se listan en la tabla X-8 y se representan en la figura X-12. Puede observarse que las absorbancias del extracto aumentan conforme lo hace la razón molar N-FAMHA / Zn(II) hasta que ésta se hace igual o superior a 100.

TABLA X-8

Complejo 2 NFAMHA - 2 PAN - 1 Zn(II). Influencia del exceso de N-FAMHA.  $V_w/V_o = 5$  ; [PAN] =  $4 \cdot 10^{-5}$  M; [Zn(II)] =  $4 \cdot 10^{-6}$  M.

[N-FAMHA] ( M )	$\frac{[N-FAMHA]}{[Zn(II)]}$	A (555 nm)
$1 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	25	0'425
$2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$	60	0'583
$4 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	100	0'784
$6 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	150	0'760
$8 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	200	0'795



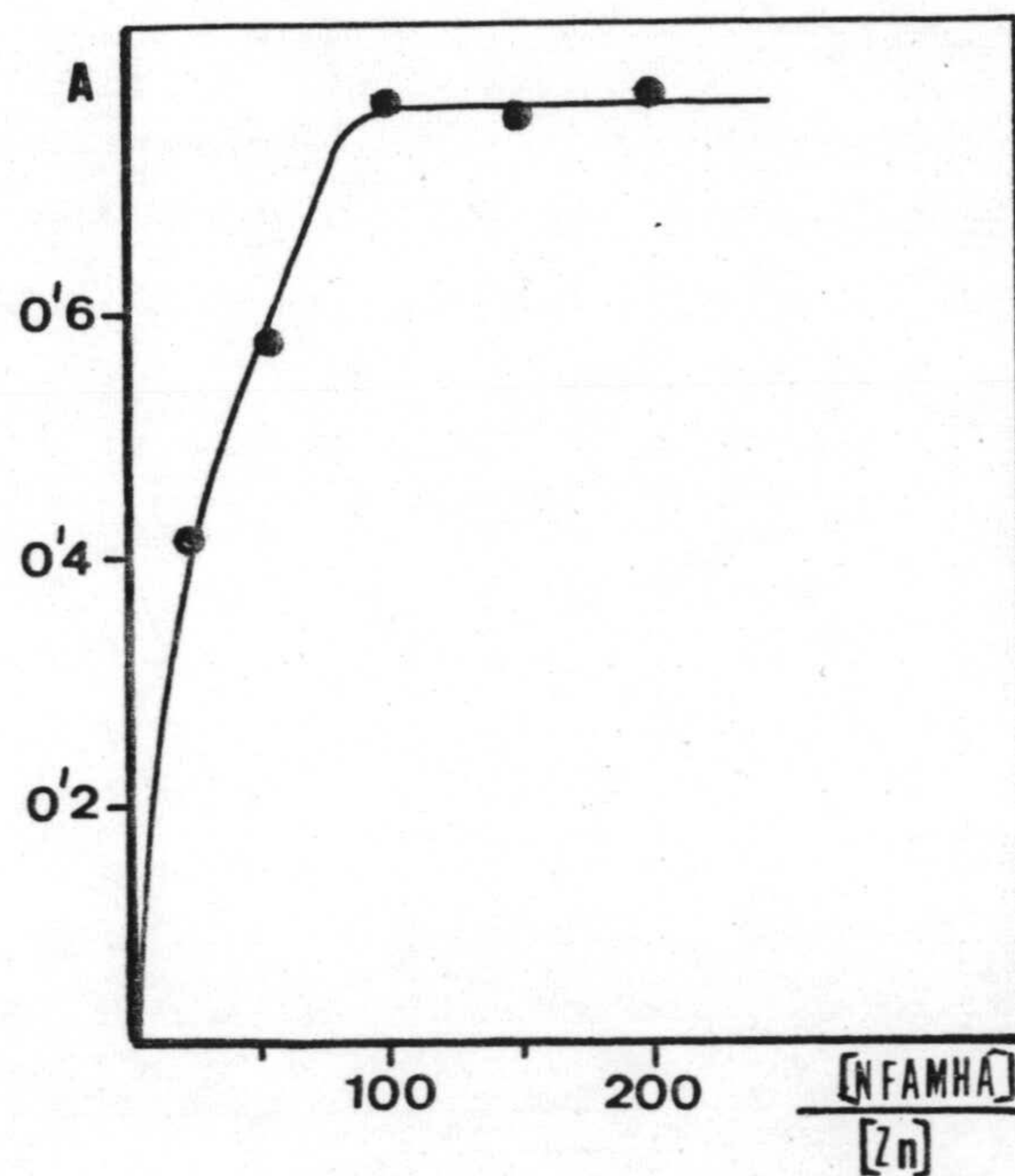


Figura X-12.- Influencia del exceso de N-FAMHA.  
Complejo 2 NFAMHA-2 PAN-1 Zn(II).

$V_w/V_0=5$  ;  $[PAN]=4 \cdot 10^{-5}$  M;  $[Zn(II)]=4 \cdot 10^{-6}$  M.







Capítulo XI :

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II)

A PARTIR DEL SISTEMA N-FAMHA - PAN - Zn(II)







## 1.- INTRODUCCION

En literatura se describen numerosos reactivos utilizados para determinar cinc espectrofotométricamente (279,287), pero presentan todos ellos gran número de interferencias. Se han estudiado algunos complejos de mezcla de ligandos del Zn(II) con naranja de xilenol y cambiadores líquidos de iones, tales como 9-(9-antraceni)fluorona y cloruro de cetilpiridinio, difenil guanidina y N,N'-bis(2-hidroxifenil)cianoformazan e hidroxiazodios y 1,10 fenantrolina, pero estos métodos carecen de sensibilidad o tienen numerosas interferencias de otros iones (288,292).

Thomas y Chamberlin (253) describen numerosos métodos de separación de Zn(II) de diversos materiales.

Los ácidos hidroxámicos son reactivos, que a pesar de su potencial analítico, han sido poco utilizados en la determinación extracto-fotométrica de Zn(II), excepto el N-m-clorofenilpalmitohidroxámico o el ácido N-o-clorofenilmetoxibenzohidroxámico que poseen una baja sensibilidad (293,294). Agrawal y otros (150) también emplean el ácido N-fenilcinamohidroxámico incrementando su sensibilidad con 1-(2-piridilazo)-2-naftol y stearylamine.

En el presente capítulo, se reúnen algunas de las experiencias realizadas a fin de proponer un nuevo método extracto-fotométrico de determinación de Zn(II) basado en las lecturas de las absorbancias del extracto en cloroformo del sistema Zn(II)-NFAMHA-PAN.



## 2.- CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

INTRODUCCION - 1

A partir de los datos encontrados en las experiencias hasta aquí realizadas, pasamos a estudiar el cumplimiento de la ley de Beer en las condiciones óptimas de formación del complejo, esto es:

- Razón de fases ( $V_W/V_O$ ) igual a cinco.
- Exceso molar [PAN] / [Zn(II)] superior a cinco.
- Exceso molar [NFAMHA] / [Zn(II)] superior a cien.
- 2 mL de disolución reguladora  $\text{HPO}_4^{2-}$  /  $\text{PO}_4^{3-}$  de pH = 10'4 y  $C_t = 0'5$  M por cada 10 mL de fase acuosa.
- Cinco minutos de agitación y quince minutos de reposo.

### Procedimiento operatorio:

Se estudia el cumplimiento de la ley de Beer operando sobre disoluciones acuosas y clorofórmicas que contienen:

#### Fase orgánica:

- 4 mL de disolución clorofórmica de N-FAMHA,  $10^{-3}$  M.
- 3 mL de disolución de PAN en cloroformo,  $4 \cdot 10^{-4}$  M.
- 3 mL de cloroformo.

#### Fase orgánica:

- 10 mL de disolución reguladora  $\text{HPO}_4^{2-}$  /  $\text{PO}_4^{3-}$  de pH = 10'4 y  $C_t = 0'5$  M.
- x mL de disolución acuosa de Zn(II),  $5 \cdot 10^{-5}$  M.
- (40-x) mL de agua desionizada.



El extracto orgánico se filtra a través de sulfato sódico anhidro. Las absorbancias se miden a 555 nm frente a un blanco que no contiene N-FAMHA. Los resultados encontrados se reúnen en la tabla A-XI-1 y se representan en la figura XI-1.

Puede comprobarse que la ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones estudiado, entre 0'03 y 0'4 ppm de Zn(II).

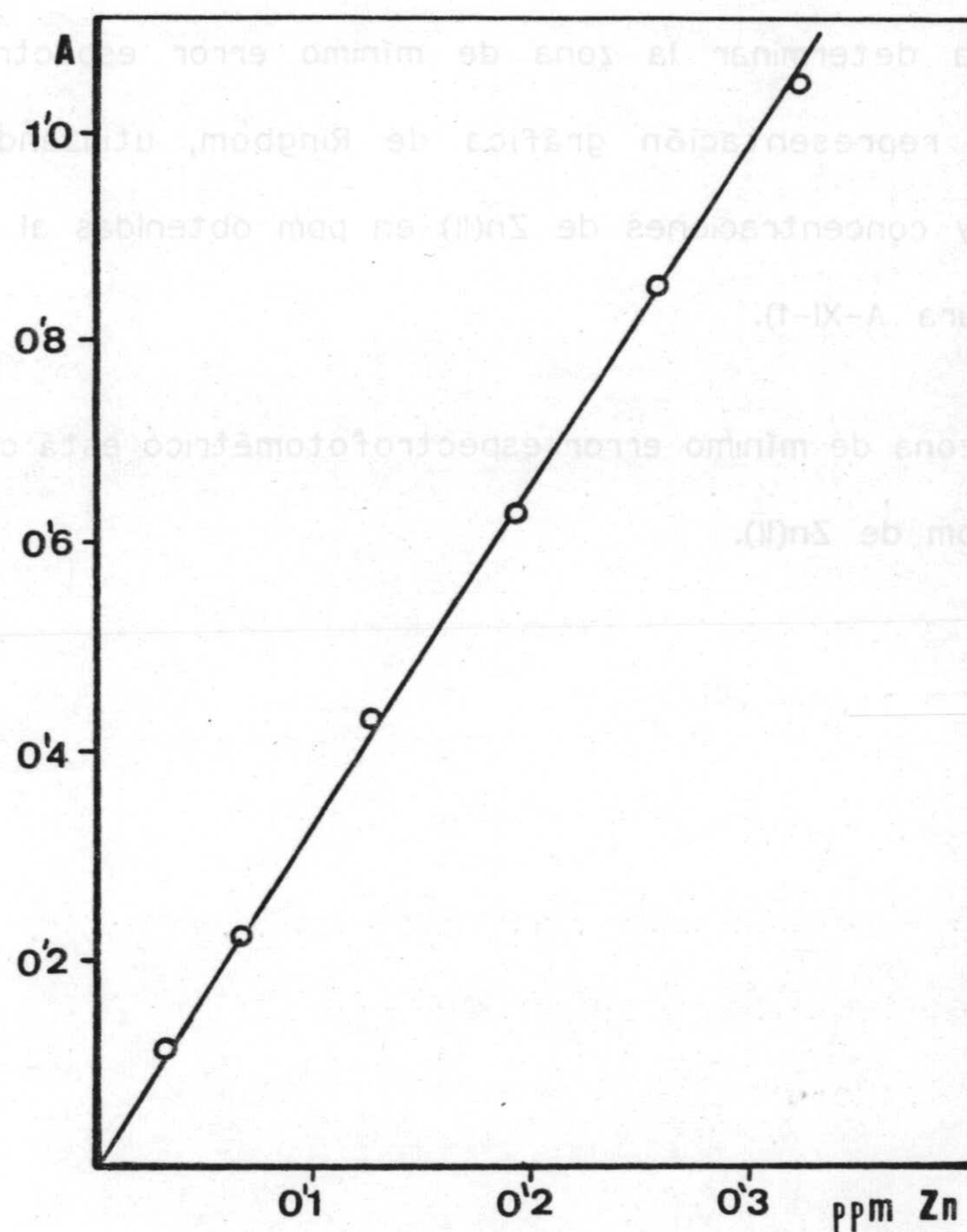


Figura XI-1.- Cumplimiento de la ley de Beer.  
Complejo 2 NFAMHA-2 PAN-1 Zn(II).

$[N-FAMHA]=4 \cdot 10^{-4}$  M;  $[PAN]=1'2 \cdot 10^{-4}$  M  
 $pH=10'4$ ;  $V_w/V_0=5$ ;  $\lambda=555$  nm.



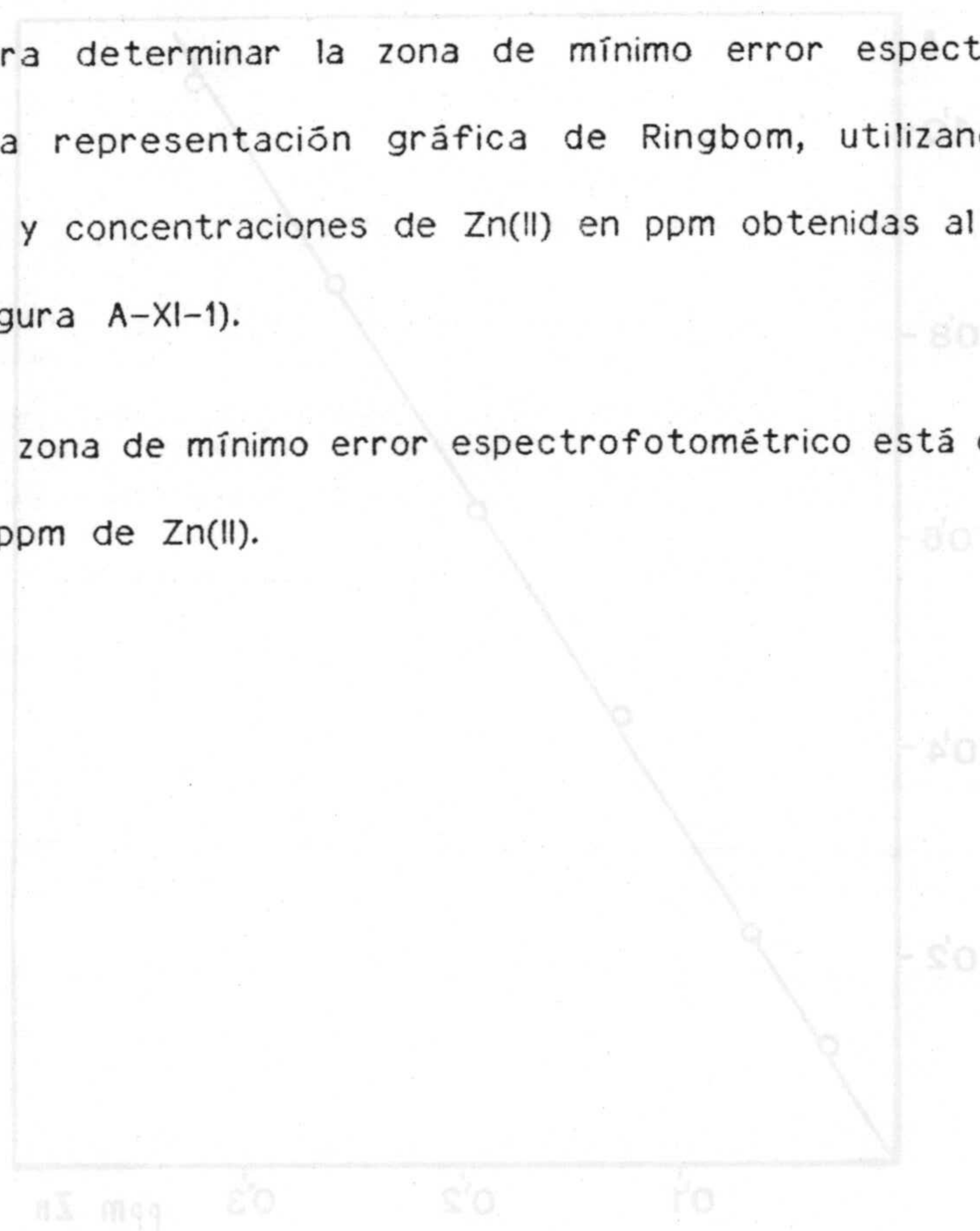
### 3.- CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR

A partir de los datos correspondientes a la ley de Beer, se calcula un valor para la absorptividad molar aparente de  $2'08 \cdot 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 4.- ZONA DE MINIMO ERROR ESPECTROFOTOMETRICO.REPRESENTACION DE RINGBOM.

Para determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico se construye la representación gráfica de Ringbom, utilizando los datos de absorbancias y concentraciones de Zn(II) en ppm obtenidas al establecer la ley de Beer (figura A-XI-1).

La zona de mínimo error espectrofotométrico está comprendida entre 0'05 y 0'3 ppm de Zn(II).





## 5.- METODO PROPUESTO.

En un embudo de decantación de 100 mL, introducir por este orden:

- 3 mL de disolución clorofórmica de PAN,  $4 \cdot 10^{-4}$  M.
- 4 mL de disolución clorofórmica de N-FAMHA,  $10^{-3}$  M.
- 3 mL de cloroformo.
- Un volumen de muestra cuyo contenido en Zn(II) esté comprendido entre 0'05 y 0'3 ppm, referido al volumen final de fase acuosa.
- 10 mL de disolución reguladora  $0'5$  M  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ , de pH=10 y  $C_t=0'5$  M
- Agua desionizada hasta completar 50 mL de fase acuosa.

Agitar la mezcla durante cinco minutos, dejar reposar otros quince. Separar la fase orgánica filtrando a través de sulfato sódico anhidro. Medir las absorbancias a 555 nm frente a un blanco preparado en las mismas condiciones, sustituyendo la disolución de N-FAMHA por cloroformo.



## 6.- ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

Con el fin de establecer la reproducibilidad del método, se aplica éste a diez muestras de Zn(II) que contienen 0'2 ppm del mismo, preparadas en idénticas condiciones.

En la tabla A-XI-2 se reúnen los resultados obtenidos. A partir de estos datos y por aplicación del procedimiento estadístico adecuado, calculamos que para un nivel de probabilidad del 90%, cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 0'15 y 0'25 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma t$ ) por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 90% de probabilidad de encontrarse entre 0'19 y 0'21 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma_m t$ ). El error relativo sobre el valor medio es del 7'5 %. El límite de detección del método es 0'02  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

## 7.- INTERFERENCIAS.

Para establecer la influencia que sobre la determinación de Zn(II), según el método propuesto, ejerce la presencia de iones extraños, se procede a la determinación de 0'2 ppm de Zn(II) en presencia de una concentración determinada de los iones cuyo efecto se quiere investigar. Como límite interferente, se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error fotométrico menor del 3%.



Los resultados encontrados se reúnen en la tabla XI-1. Se observan numerosas interferencias de los iones extraños. No interfieren 100 ppm de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{II})$ ,  $\text{W}(\text{VI})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Na}(\text{I})$ ,  $\text{K}(\text{I})$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$  y  $\text{Ba}(\text{II})$ . Tampoco lo hacen 5 ppm de  $\text{Ca}(\text{II})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Zr}(\text{IV})$  y EDTA. Interfieren 1 ppm de  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{Ti}(\text{IV})$ . El  $\text{Cr}(\text{III})$  interfiere desde 1 ppm, pero si se oxida a  $\text{CrO}_4^{2-}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio básico y eliminando el exceso de peróxido por ebullición, aumenta la tolerancia hasta más de 100 ppm.

TABLA XI-1

Interferencias de iones extraños en la determinación de 0'2 ppm de  $\text{Zn}(\text{II})$ . Complejo NFAMHA-PAN- $\text{Zn}(\text{II})$ .

Ión extraño	Tolerancia ppm
$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{UO}_2(\text{II})$ , $\text{W}(\text{VI})$ , $\text{Mn}(\text{II})$ , $\text{Na}(\text{I})$ , $\text{K}(\text{I})$ , $\text{Sr}(\text{II})$ , $\text{Ba}(\text{II})$ , $\text{Mg}(\text{II})$ . $\text{Cr}(\text{III})$ (*)	≤ 100
$\text{Ca}(\text{II})$ , $\text{Al}(\text{III})$ , $\text{Zr}(\text{IV})$ , EDTA.	≤ 5
$\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Ni}(\text{II})$ , $\text{Fe}(\text{III})$ , $\text{Ti}(\text{IV})$ .	≤ 1

( \* ) El  $\text{Cr}(\text{III})$  se oxida previamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$ , en medio básico con  $\text{H}_2\text{O}_2$







Capítulo XII :

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL

COMPLEJO N-FAMHA - Ce(IV).







## ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO N-FAMHA - Ce(IV)

En el estudio de la reaccionabilidad del N-FAMHA, comprobamos que este reactivo origina con el catión Ce(IV), a pH menor de 7 una disolución verde, y a pH mayor de 7 un precipitado naranja (  $pD = 4'3$  ). Al agitar estas disoluciones con cloroformo, observamos que se forman extractos de color verde (  $pH < 7$  ) y marrón-anaranjado (  $pH > 7$  ) con un  $pD = 4'7$ .

En el presente capítulo describiremos algunas de las experiencias realizadas a fin de estudiar la composición y las condiciones óptimas para la extracción del complejo Ce(IV) - N-FAMHA. Asimismo proponemos un nuevo método analítico de determinación de Ce(IV), basado en la medida de las absorbancias del complejo Ce(IV)-NFAMHA en cloroformo.



## Parte experimental

### Disoluciones empleadas:

- Disolución de Ce(IV)  $1'0 \cdot 10^{-2}$  M, preparada a partir de sulfato cérico del 98% disuelto en ácido sulfúrico 1 N. Se contrastó reductimétricamente con Fe(II) previamente valorado con dicromato potásico (247).

- Disolución  $10^{-2}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

- Disoluciones 1 N, 0'1 N y 0'01 N de HCl y NaOH.

- Disolución reguladora  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  de  $\text{pH}=10'5$  y  $C_t=1'5$  M.

### Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro Bausch-Lomb Spectronic 2000, provisto de cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

- pHmetro Methrom Herisau, mod. E-576, con electrodos de vidrio EA 109 y calomelanos EA-404.

- Agitador para embudos de decantación Selecta, mod. vibromatic 384.



## 1.- ESPECTROS DE ABSORCION EN FUNCION DEL pH.

Se establecen los espectros de absorción sobre disoluciones acuosas de Ce(IV),  $5 \cdot 10^{-4}$  M, preparadas a diferentes pH, y clorofórmicas de N-FAMHA  $10^{-2}$  M. La razón de fases es 1:1.

Después de agitar las fases durante cinco minutos, se dejan reposar y se separa la orgánica a través de sulfato sódico anhidro. Se registran los espectros de absorción frente a disolución  $10^{-2}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

En las figuras XII-1 y 2, donde se representan los espectros encontrados, puede observarse un máximo de absorción que se desplaza hacia regiones de mayor longitud de onda, conforme aumenta el pH de la disolución, hasta estabilizarse a 450 nm para pH superior a 6'9.

Por otra parte, las absorbancias, a la longitud de onda del máximo, aumentan asimismo con el pH hasta alcanzar su valor máximo a partir de pH 10'5 (figura XII-3).

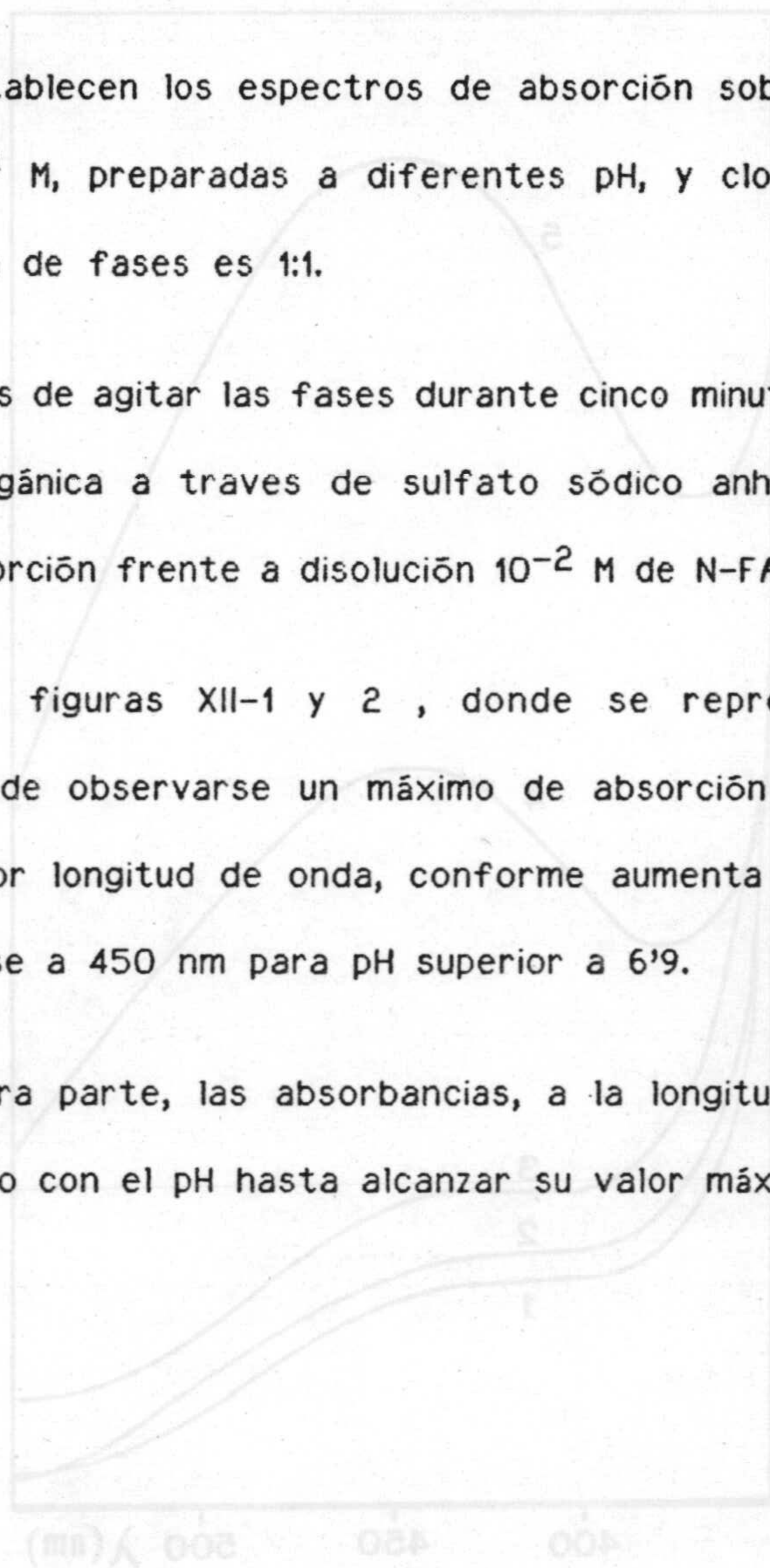


Figura XII-1.- Espectros de absorción del extracto Ce(IV)-N-FAMHA en función del pH de la fase acuosa.

[N-FAMHA] =  $10^{-2}$  M; [Ce(IV)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

(1) pH = 0'8; (2) pH = 5'2; (3) pH = 6'9.



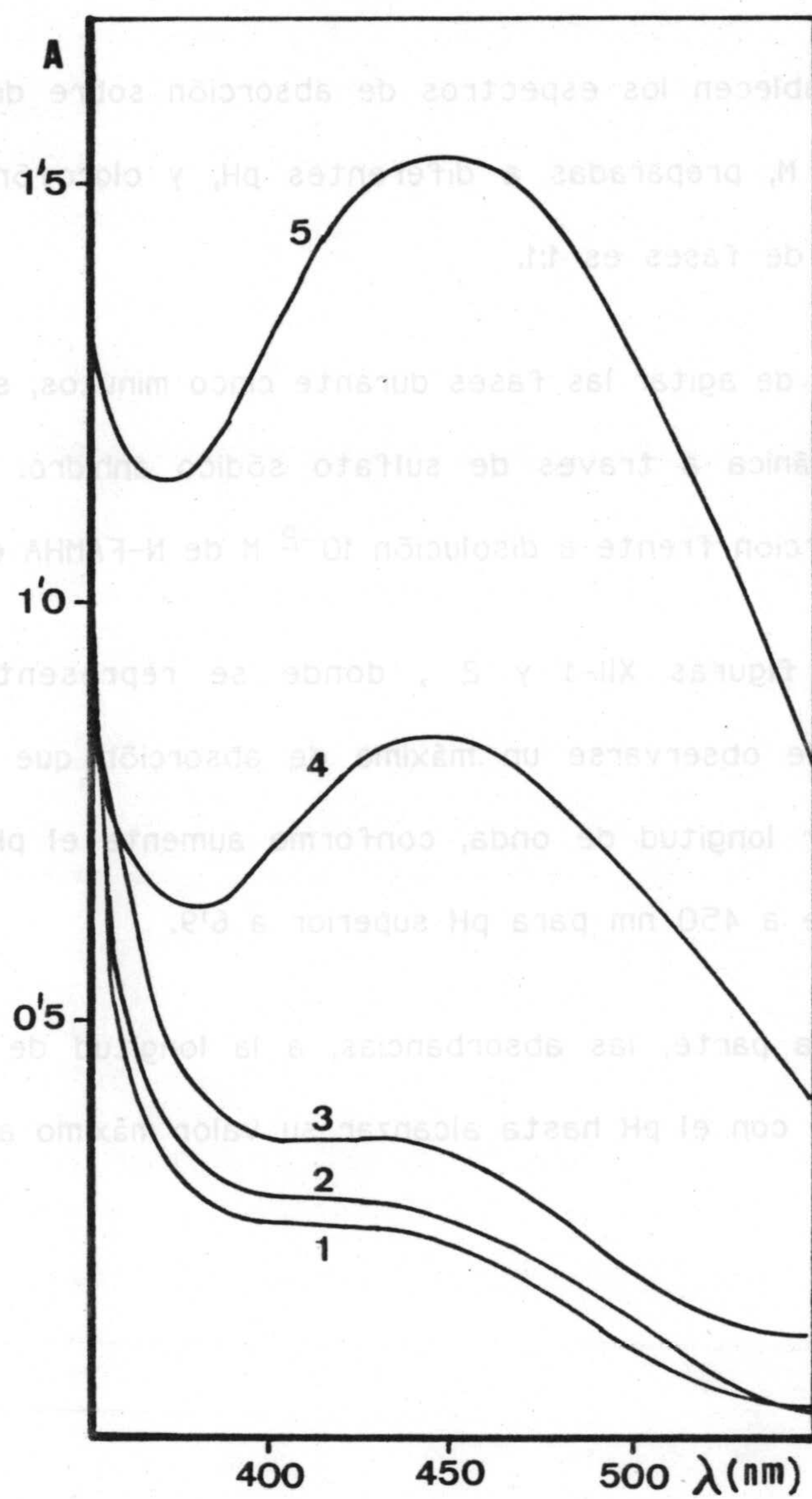


Figura XII-1.- Espectros de absorción del extracto Ce(IV)-NFAMHA en función del pH de la fase acuosa.

[N-FAMHA] =  $10^{-2}$  M; [Ce(IV)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

(1): pH = 0.5, 1.0, 1.5, 2.2. (2): pH = 3.6.  
 (3): pH = 5.6. (4): pH = 6.9. (5): pH = 8.9.



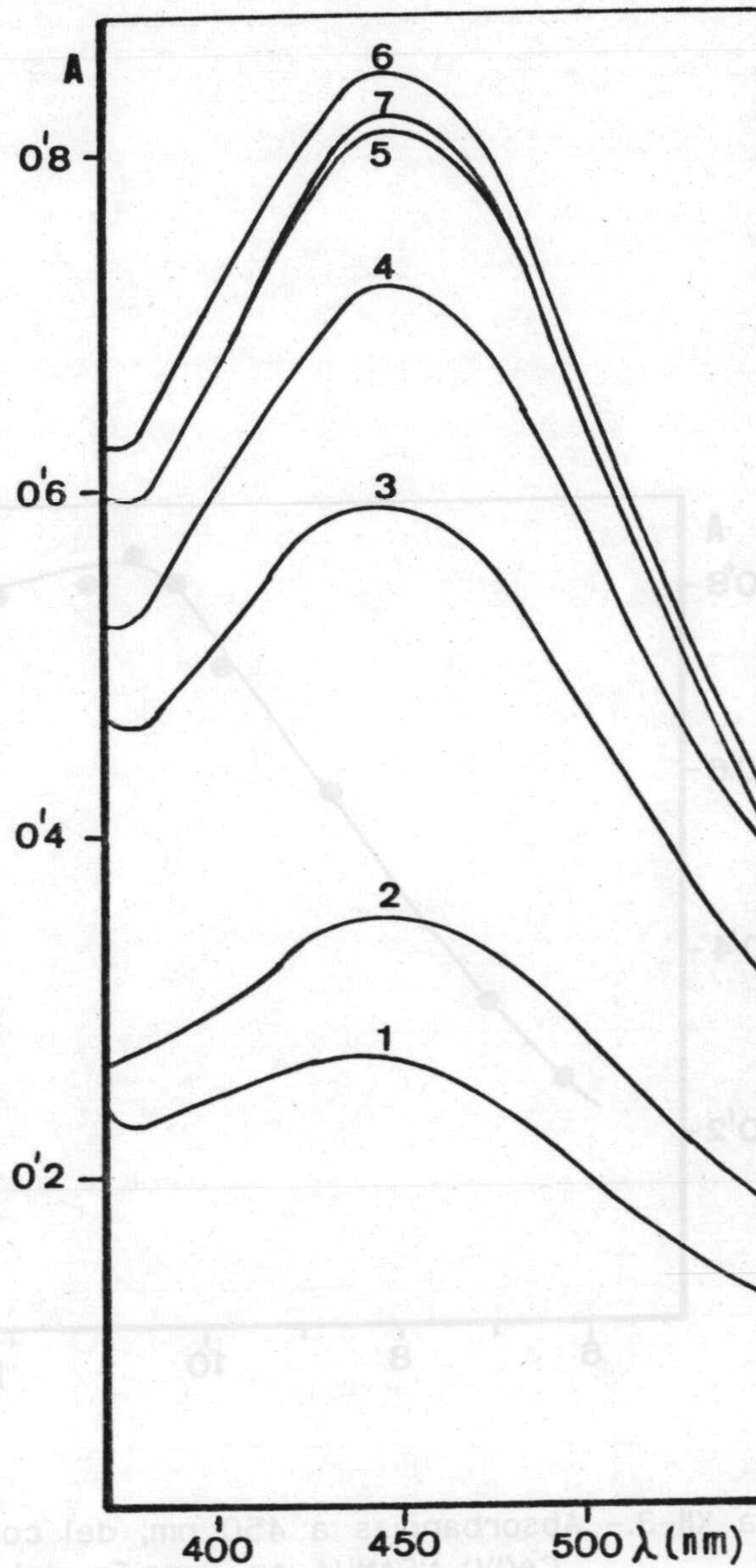


Figura XII-2.- Espectros de absorción del extracto del complejo Ce(IV)-NFAMHA en función del pH de la fase acuosa.

$[N-FAMHA] = 10^{-2}$  M.  $[Ce(IV)] = 2 \cdot 10^{-2}$  M.

(1): pH = 6'3. (2): pH = 7'1. (3): pH = 8'7.  
 (4): pH = 9'9. (5): pH = 10'3. (6): pH = 10'7.  
 (7): pH = 11'2.



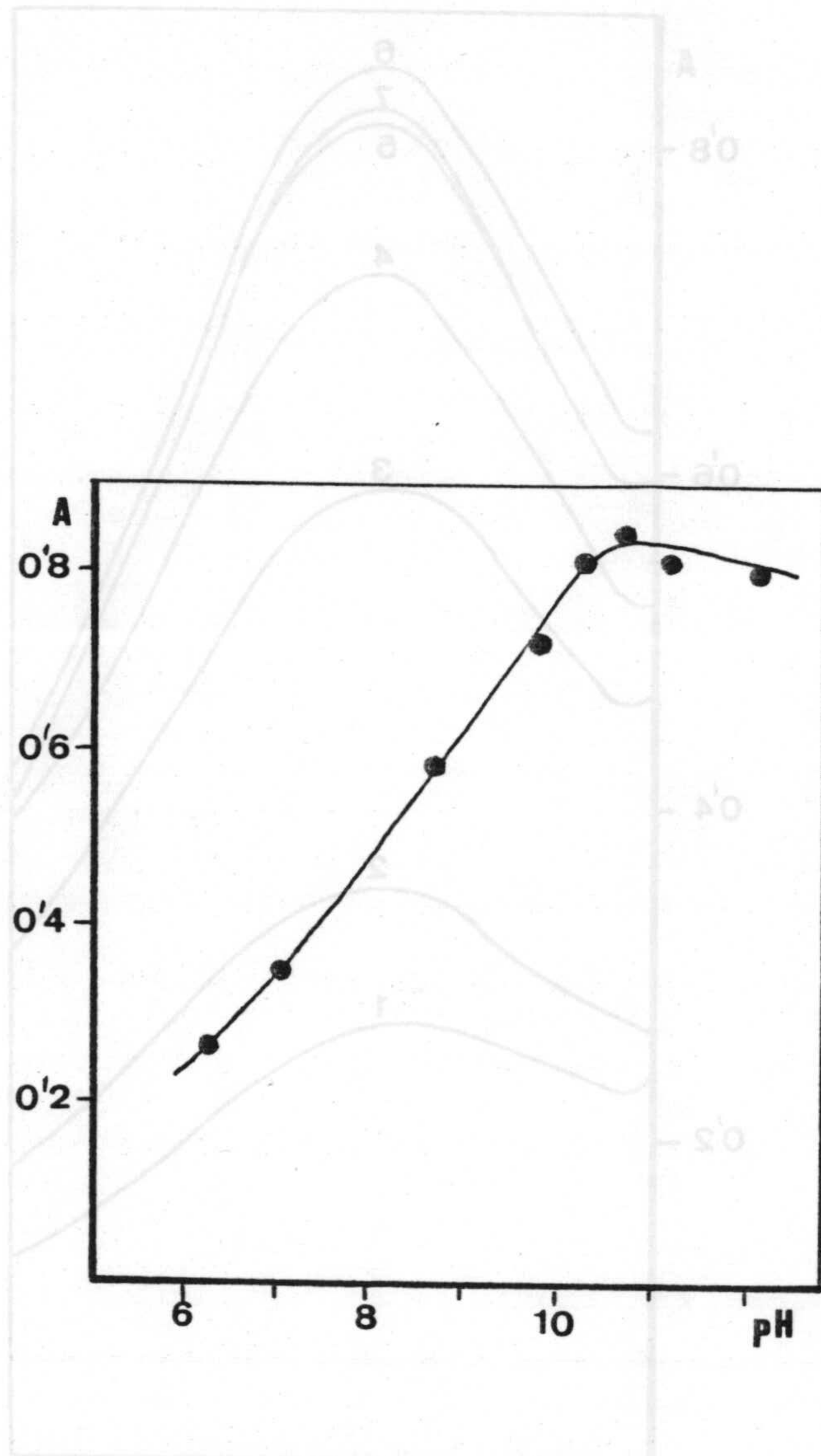


Figura XII-3.- Absorbancias a 450 nm, del complejo Ce(IV)-NFAMHA en función del pH.

$[Ce(IV)] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [N-FAMHA] = 10^{-2} \text{ M}.$

Figura XII-5.- Espectros de absorción del extracto del complejo Ce(IV)-NFAMHA en función del pH de la fase acuosa.

$[N-FAMHA] = 10^{-2} \text{ M}; [Ce(IV)] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$

(T): pH = 11.5  
 (A): pH = 9.3 (2); pH = 10.3 (3); pH = 10.7  
 (S): pH = 7.1 (3); pH = 8.7  
 (F): pH = 6.3 (2); pH = 7.1 (3); pH = 8.7



## 2.- INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION.

Experiencias realizadas con diferentes disoluciones reguladoras de pH demuestran que cuando se mezcla en la fase acuosa, disolución de Ce(IV) y la correspondiente disolución reguladora de pH 10'5, y posteriormente se procede a la extracción con N-FAMHA en cloroformo, no se obtienen extractos coloreados, probablemente debido a la precipitación del hidróxido de cerio (IV) en la fase acuosa.

Sin embargo, si se agitan disoluciones de Ce(IV) aciduladas con ácido sulfúrico 1 N ( pH = 1 ) con N-FAMHA, se produce un extracto verde. Si a continuación se vuelve a agitar con disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (pH=10'5,  $C_t=1'5$  M ) el extracto adquiere un color naranja característico, análogo al encontrado al establecer los espectros de absorción en función del pH, con idéntico máximo de absorción y absorbancias; por ello, para la realización de sucesivas experiencias, optamos por el siguiente método operatorio:

En un embudo de decantación se agitan 10 mL de la disolución clorofórmica de N-FAMHA con 5 mL de la disolución de Ce(IV) acidulada con ácido sulfúrico ( pH = 1 ). A continuación, se añaden otros 5 mL de la disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ( pH=10'5,  $C_t=1'5$  M ) y se vuelven a agitar las fases. Se separa el extracto y se miden sus absorbancias frente a N-FAMHA en cloroformo.



### 3.- INFLUENCIA DEL pH DEL MEDIO, EN LA PRIMERA EXTRACCION.

Se estudia esta influencia procediendo, como acabamos de exponer, sobre disoluciones acuosas que contienen Ce(IV) a diferentes pH conseguidos por adición de ácido sulfúrico 18 M.

En la tabla XII-1 se reúnen los resultados encontrados por lectura de las absorbancias efectuadas a 450 nm, tras una nueva extracción con disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de pH = 10'5.

Las absorbancias del extracto aumentan al disminuir el pH inicial hasta adquirir un valor máximo cuando el medio es aproximadamente 3'6 N en ácido sulfúrico (tabla XII-1), por lo que en lo sucesivo emplearemos esta acidez inicial.



Para estudiar los tiempos de agitación necesarios en cada fase de la

TABLA XII-1

extracción del complejo Ce(IV)-NFAMHA. En embudos

de disolución Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia de la acidez inicial del medio.

5.10<sup>-3</sup> M de reactivo en clorotorno, 5.0 ml de disolución acuosa de Ce(IV)

10<sup>-3</sup> M, 0.5 ml de ácido sulfúrico 18 M y 5.2 ml de extracto A

cada uno, durante

pH antes de la primera extracción	A (450 nm)
1'3	0'422
0'6	0'437
0'2	0'497
0'0	0'520
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	
0'7	0'525
1'1	0'564
1'4	0'634
1'8	0'685
2'2	0'527

Posteriormente se agregan al extracto 5 ml de disolución reguladora

de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> de pH = 10.5, se agitan ambas fases durante tiempos distintos y se

miden las absorbancias del nuevo extracto a 450 nm.

En ambos casos es suficiente agitar un minuto para alcanzar

absorbancias máximas.

TABLA XII-2

Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia de los tiempos de agitación.

Tiempo (min)	1	2	5	7.5	10
Primer extracto A (450 nm)	0'505	0'500	0'499	0'505	0'507
Extracto final A (450 nm)	0'690	0'490	0'498	0'504	0'505



#### 4.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION.

Para estudiar los tiempos de agitación necesarios en cada fase de la extracción del complejo Ce(IV)-NFAMHA procedemos del siguiente modo. En embudos de decantación de 100 mL introducimos en todos ellos, 10 mL de disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de reactivo en cloroformo, 2'0 mL de disolución acuosa de Ce(IV)  $10^{-3}$  M, 0'5 mL de ácido sulfúrico 18 M y 2'5 mL de agua desionizada. Agitamos cada uno, durante diferentes tiempos, dejamos reposar y medimos las absorbancias de los extractos a 430 nm.- Tabla XII-2 -.

Posteriormente se añaden al extracto 5 mL de disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de pH = 10'5, se agitan ambas fases durante tiempos distintos y se miden las absorbancias del nuevo extracto a 450 nm. - Tabla XII-2 -.

En ambos casos es suficiente agitar un minuto para alcanzar absorbancias máximas.

TABLA XII-2

Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia de los tiempos de agitación.

Tiempo (min)	1	2'5	5	7'5	10
Primer extracto A (430 nm)	0'205	0'200	0'199	0'205	0'207
Extracto final A (450 nm)	0'690	0'700	0'708	0'704	0'705



## 5.- ESTABILIDAD DEL EXTRACTO.

Se opera análogamente a lo indicado en experiencias anteriores, midiendo las absorbancias del extracto en función del tiempo. - Tabla XII-3 -.

Los resultados encontrados muestran que el complejo es estable durante 24 horas al menos.

TABLA XII-3

Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Estabilidad del extracto.

Tiempo	15 min	30 min	45 min	60 min	2 h	6 h	24 h
A (450 nm)	0'705	0'705	0'704	0'705	0'704	0'704	0'704

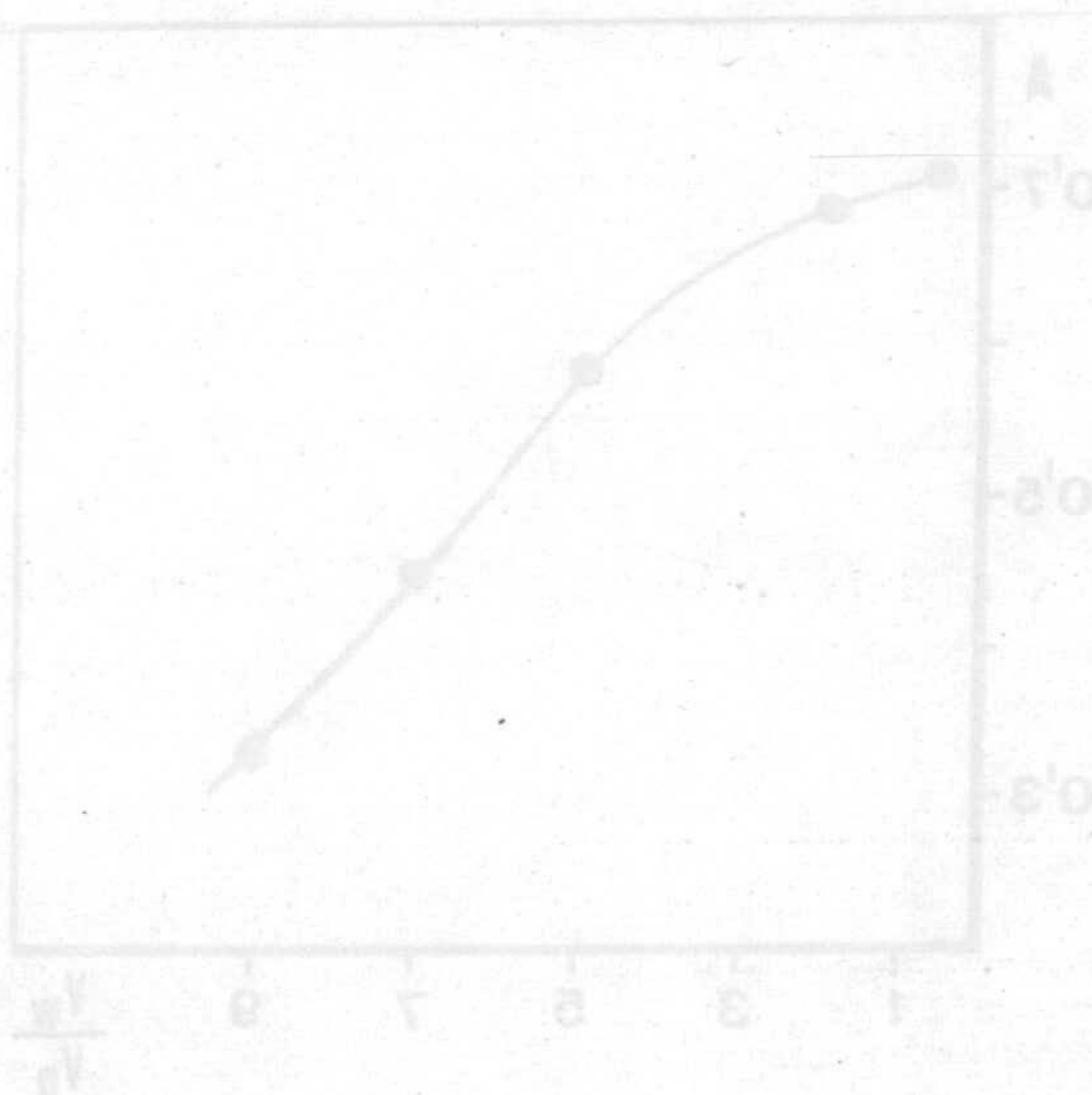


Figura XII-4.- Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia de la relación de volúmenes  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .



## 6.- INFLUENCIA DE LA RAZON DE FASES.

Se establece la influencia de la razón de fases sobre la primera extracción, operando como antes se ha indicado, sobre disoluciones que contienen 2 mL de  $\text{Ce(IV)} 10^{-3} \text{ M}$  en un volumen final de fase acuosa variable. Estas disoluciones se extraen con 10 mL de N-FAMHA  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en cloroformo.

En la tabla A-XII-1 se reúnen las absorbancias leídas, las cuales se representan en la figura XII-4, en las que puede observarse que las absorbancias del extracto disminuyen ligeramente hasta una razón de fases igual a 5, para hacerlo más rápidamente a continuación. Por ello elegimos esta razón de fases para el estudio de la ley de Beer.

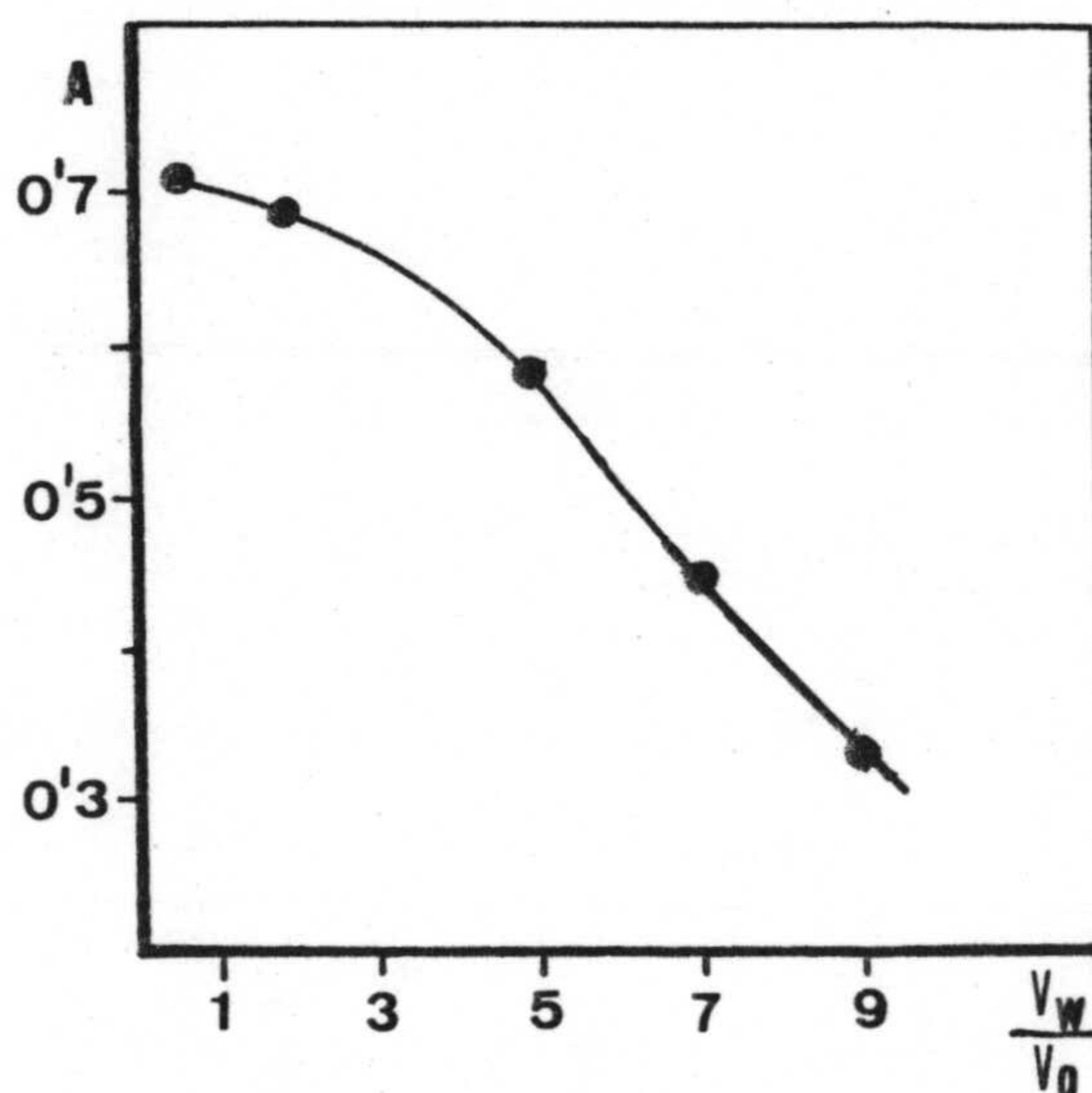


Figura XII-4.- Complejo  $\text{Ce(IV)-NFAMHA}$ . Influencia de la relación de volúmenes.  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .



## 7.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.

Para determinarla se preparan disoluciones acuosas formadas por 2 mL de disolución de Ce(IV)  $10^{-3}$  M, 2'5 mL de ácido sulfúrico 18 M y 20'5 mL de agua desionizada, las cuales se extraen con 10 mL de disolución de reactivo en cloroformo de concentraciones crecientes. Trás agitar durante 2 minutos, se añaden 25 mL de disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de pH = 10'5. Se vuelve a agitar durante cinco minutos, se deja reposar otros diez y se recoge el extracto orgánico previamente filtrado con sulfato sódico anhidro. Se miden absorbancias a 450 nm frente a un blanco preparado de idéntica forma pero exento de catión.

Los resultados encontrados se reúnen en la tabla A-XII-2 y se representan en la figura XII-5. Se observa que las absorbancias se estabilizan cuando la relación molar  $[\text{NFAMHA}]/[\text{Ce(IV)}]$  es igual o superior a 125.



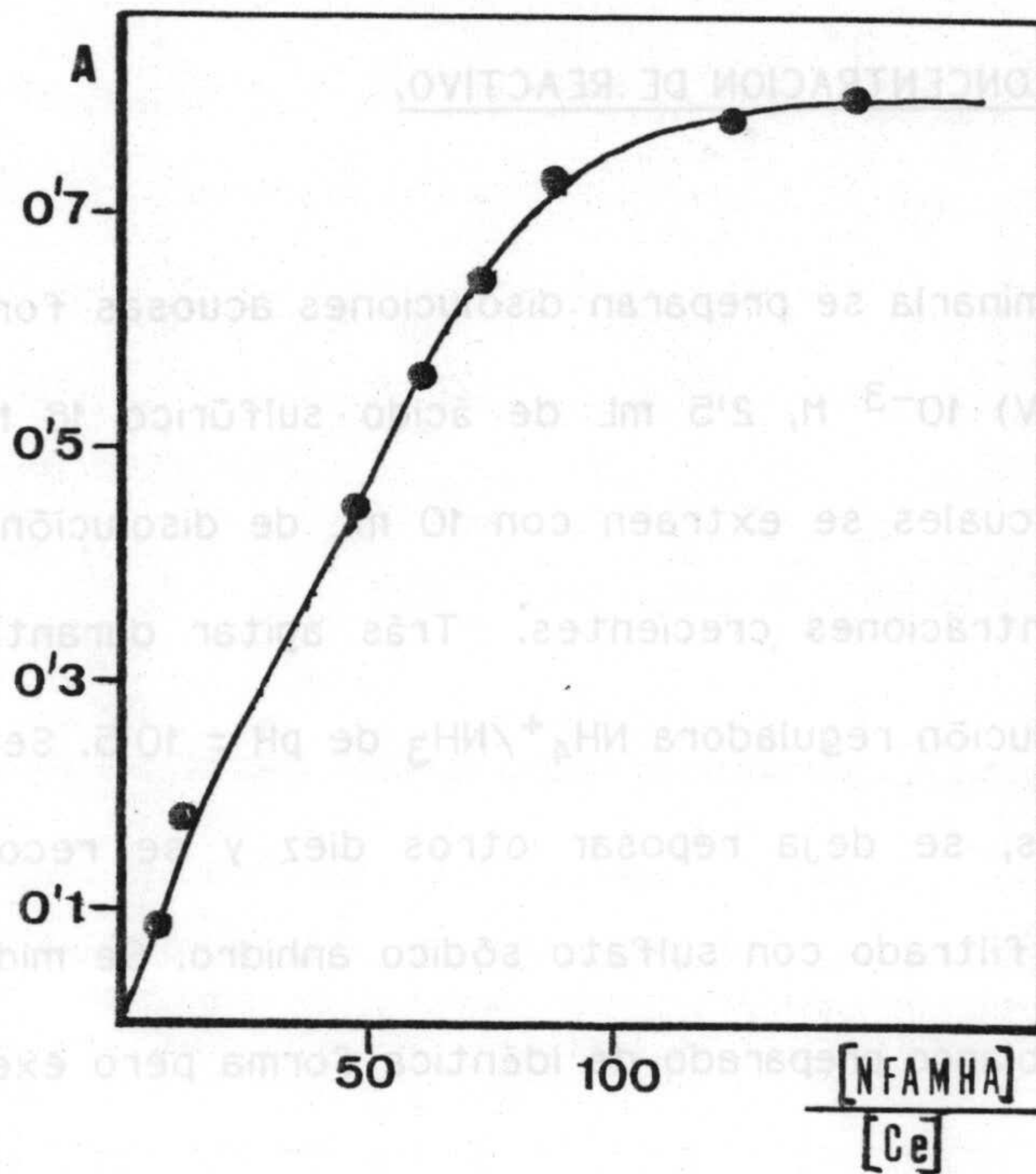


Figura XIV-5.- Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia del exceso molar de reactivo.  $V_w/V_o=5$ .  
 $\lambda = 450 \text{ nm}$ .  $[Ce(IV)] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

8.- DETERMINACION ETRACTO-ESPECTROFOTOMETRICA DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Ce(IV) - NFAMHA.

Método de Yoe-Jones

En embudos de decantación de 100 mL se introducen en cada uno 10 mL de una disolución  $10^{-3} \text{ M}$  de reactivo en cloroformo, volúmenes variables de disolución de Ce(IV)  $9'5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , 0'5 mL de ácido sulfúrico concentrado y agua desionizada hasta completar 10 mL de fase acuosa. Se agitan ambas fases durante



dos minutos y se dejan reposar otros diez. La fase orgánica se recoge, previamente filtrada a través de sulfato sódico anhidro, y se mide su absorbancia a 430 nm frente a un blanco carente de catión. Los resultados se reúnen en la tabla A-XII-3 y se representan en la figura XII-6.

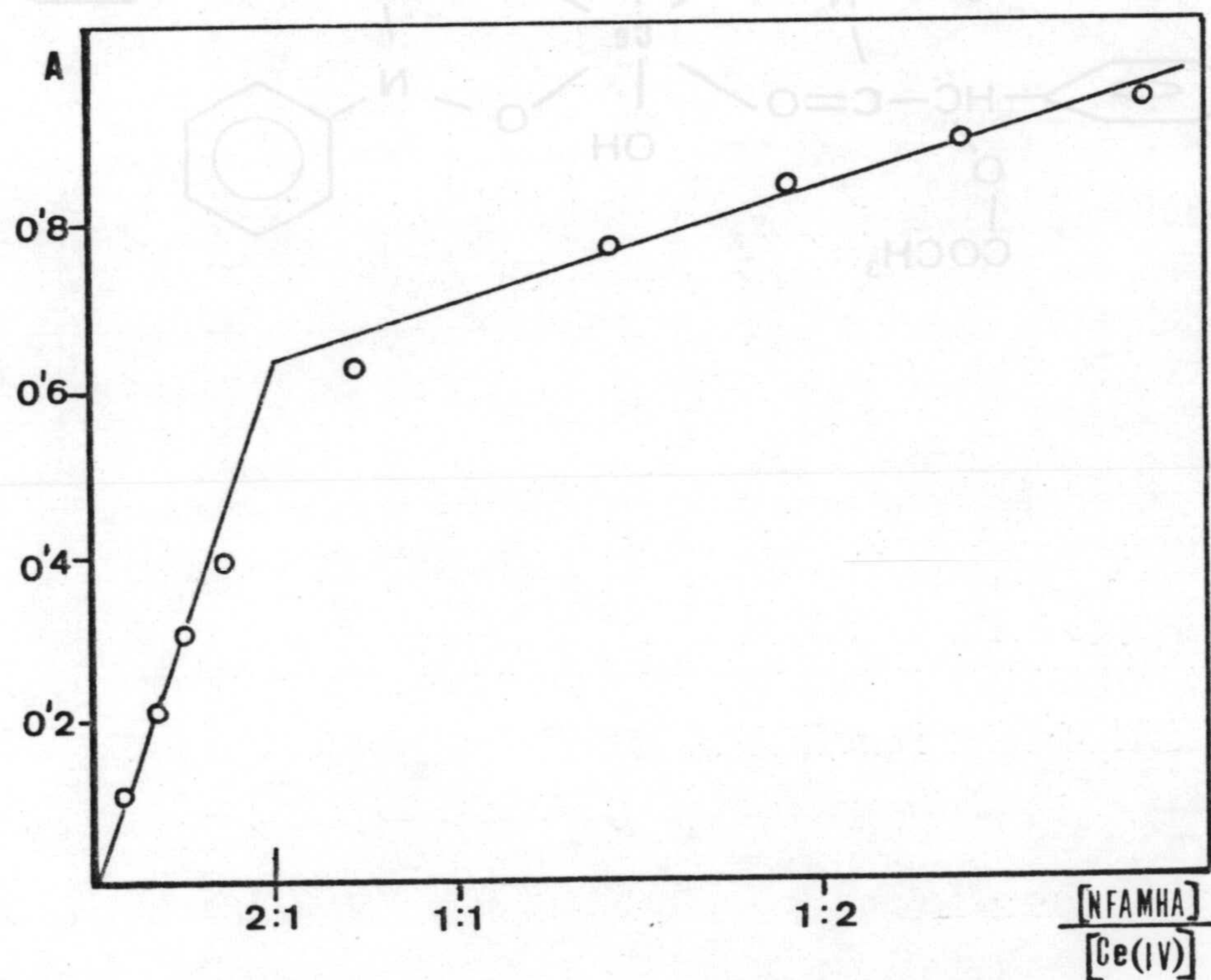


Figura XII-6.- Método de Yoe-Jones. Determinación extracto-espectrofotométrica de la estequiometría del complejo Ce(IV)-NFAMHA. pH=0'65.  $\lambda = 430$  nm.  $[NFAMHA] = 10^{-3}$  M.



El método señalado, aplicado a la determinación de la estequiometría del complejo que origina el catión Ce(IV) con el N-FAMHA indica la 2 NFAMHA : 1 Ce(IV). Dado que la especie predominante en disolución, al pH operatorio, es  $Ce(OH)_2^{++}$ , proponemos para el citado complejo la estructura:

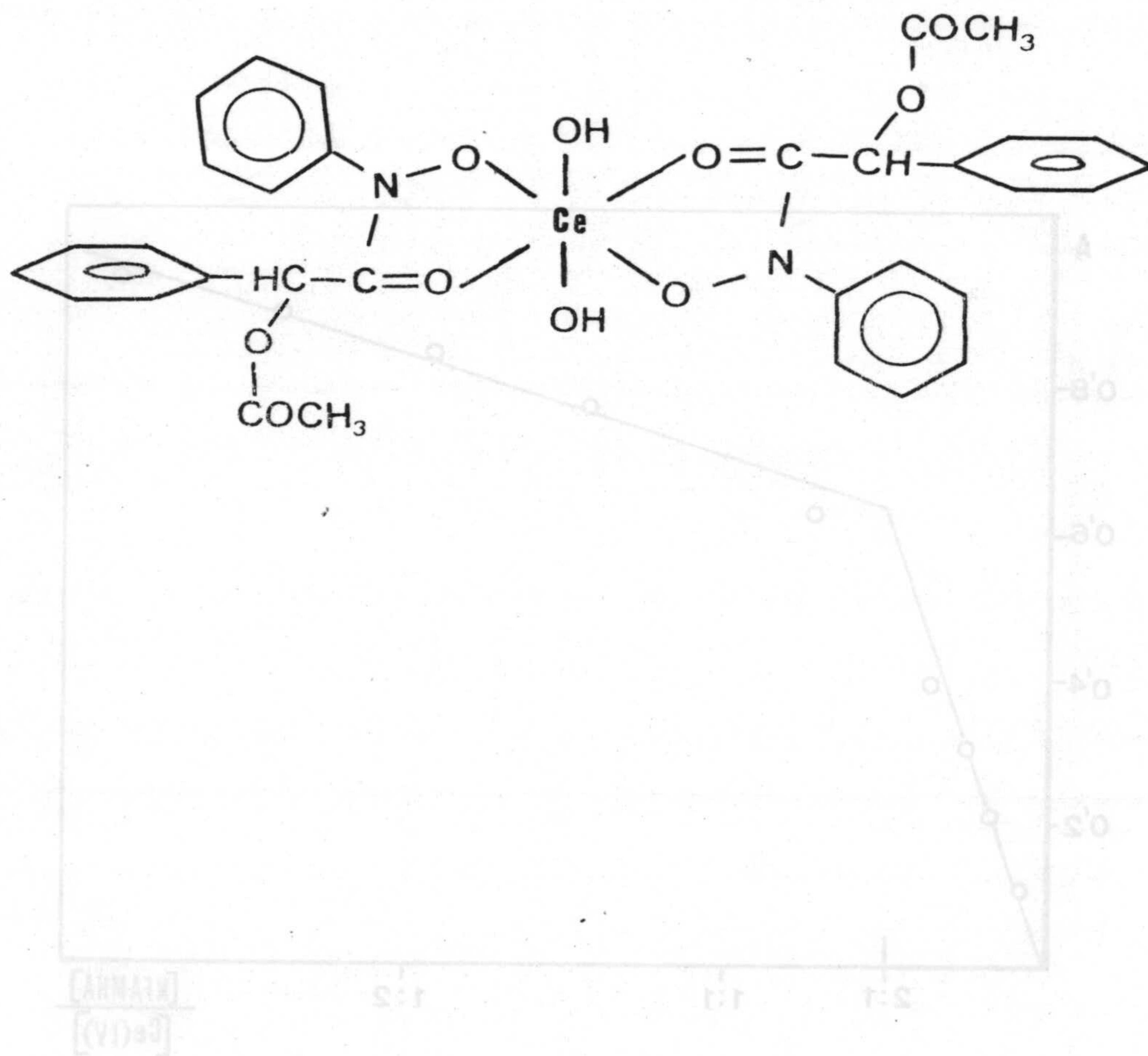


Figura XII-6.- Método de Job-Jones. Determinación estequiométrica del complejo Ce(IV)-N-FAMHA. pH=5.2,  $\lambda = 430 \text{ nm}$ . [N-FAMHA] =  $10^{-3} \text{ M}$ .



Capítulo XIII :

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ce(IV)

A PARTIR DEL SISTEMA Ce(IV) - N-FAMHA







## 1.- INTRODUCCION

Existen numerosos métodos fotométricos y extractofotométricos para determinar cerio. El cerio se distingue del resto de los elementos de su serie por su fácil oxidación a Ce(IV) en solución acuosa, dando un claro e intenso color amarillo en medio ácido. En dichas condiciones presenta un máximo de absorción a 320 nm y sus absorbancias cumplen la ley de Beer. Puede usarse persulfato potásico en medio ácido sulfúrico (236) o bien diversos oxidantes. De esta forma se determina cerio en aceros (295,297), aleaciones (298,299) y rocas (300). Las interferencias son numerosas.

Otros métodos de determinación de cerio, utilizan carbonato potásico o solución de peróxido-carbonato. Las absorbancias se miden en el ultravioleta y también presentan muchas interferencias (236,301).

Westwood y Mayer (302) determinan cerio en hierro fundido mediante la extracción en cloroformo del complejo que forma el cerio en estado Ce(III) con 8-Hidroxiquinolina desde una disolución acuosa de citrato amónico a pH 10. Al extracto orgánico se miden sus absorbancias a 505 nm y obedece la ley de Beer. La interferencia de hierro se elimina transformándolo en ferrocianuro.

El ión Ce(IV) oxida a ciertos compuestos orgánicos tales como brucina, ácido sulfanílico (303), ácido antranílico (304), bencidina (305), morfina, veratrol (306) etc., dando lugar a compuestos intensamente coloreados que permiten su determinación fotométrica (236).



Hagiwara (307) propone otro método de determinación de Ce(IV), extrayendolo como cupferrato en medio ácido, con isopentil o butil acetato.

Estos métodos han sido usados durante mucho tiempo, otros más recientes son:

Fokins y otros (308) determinan cerio en aleaciones refractarias mediante el empleo de Arsenazo I, midiendo las absorbancias a 655 nm y separando previamente los iones Fe(III), Ti(IV), Cu(II), Zr(IV), Ni(II), Al(III) y Mn(II) mediante el paso de la muestra por determinadas resinas cambiadoras de iones.

El ión Ce(IV) en solución de hidróxido sódico a pH 9'6 reacciona con azul de metileno. El complejo se extrae en benceno y se mide su absorbancia a 510 nm (309). Interfieren Fe(II), Fe(III), Cr(VI), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Al(III), Cu(II) y Mo(VI). Este método es empleado por Eremin (310) para determinar cerio en aceros, separando el hierro con tributil fosfato.

Tenoiltrifluoroacetona reacciona con Ce(IV) formando un complejo extraíble en xileno o benceno. La ley de Beer se cumple entre 3 y 40 ppm de cerio y las absorbancias se miden a 440 nm (311). La interferencia de hierro se elimina extrayendolo previamente en cloroformo como cupferron. Mo(VI) y Ti(IV) interfieren.

Otros autores (312,313) emplean o-tolidina para determinar cerio en aceros cuando éste se encuentra en cantidades comprendidas entre el 0'002% y 1%. Las absorbancias se miden a 435 nm.



El cerio forma también complejos con otras sustancias tales como: el rojo-alizarin (314) que se extrae en éter y se mide su absorbancia a 500 nm; con disolución de 4-aminoacetofenona en medio ácido (315); con disolución de 2-aminofenol (316) que da un complejo naranja cuyas absorbancias se miden a 470 nm; con disolución etanólica de N-(2-aminofenil)tolueno-4-sulfonamida (317) dando un complejo 2R : 1C que cumple la ley de Beer entre 2-20 ppm con lecturas a 480 nm; con disolución de p-anisidina (318) que da un complejo violeta-rojizo que se extrae en alcohol isoamílico y cumple la ley de Beer entre 0'5 y 20 ppm para 510 nm; también con benzocaina (319) a pH 6, dando un complejo violeta-rosaceo que se extrae en cloroformo; con violeta cristal (violeta basico 3) (320) que da un complejo 2R:1C midiendose sus absorbancias a 460 nm; con ácido 4-(4-dimetilaminofenil azo) bencenoarsénico (321) que da un complejo cuyas absorbancias se miden a 490 nm.

Otros reactivos que acomplejan al cerio son violeta-catecol , rojo pirogalol (322), azul metiltimol (323), hematoxilín (324), verde malaquita , naranja de xilenol (325) y agunos más que se relacionan en bibliografía (250).

Los ácidos hidroxámicos también se emplean en la determinación de cerio. En la introducción a esta Memoria se relacionan.

En el presente capítulo se describen algunas de las experiencias realizadas, a fin de proponer un nuevo método extracto-fotométrico de determinación de cerio, basado en las lecturas de las absorbancias del extracto en cloroformo del sistema Ce(IV)-NFAMHA.



## 2.- CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Con objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Beer se opera, añadiendo en embudos de decantación de 100 mL:

### Fase acuosa:

- 2'5 mL de ácido sulfúrico 18 M.
- x mL de disolución de Ce(IV)  $2 \cdot 10^{-4}$  M.
- Hasta 25 mL de agua desionizada.

### Fase orgánica:

- 10 mL de disolución clorofórmica,  $10^{-2}$  M en N-FAMHA.

Se agita esta mezcla durante dos minutos y se le deja reposar otro tanto. A continuación se añade a dicho embudo 25 mL de disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de pH = 10'5 y  $C_t = 1'5$  M. Se vuelve a agitar durante cinco minutos y se le deja reposar treinta. Al extracto orgánico así obtenido, previamente filtrado a través de sulfato sódico anhidro, se le mide la absorbancia a 450 nm frente a un blanco exento de catión y obtenido en idénticas condiciones.

Los resultados se reúnen en la tabla A-XIII-1 y se representan en la figura XIII-1.

Se observa un buen cumplimiento de la ley de Beer entre 1 y 16 ppm de Ce(IV), referidos a un volumen de 25 mL de fase acuosa.

El valor de la absortividad molar aparente resulta ser  $9410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .



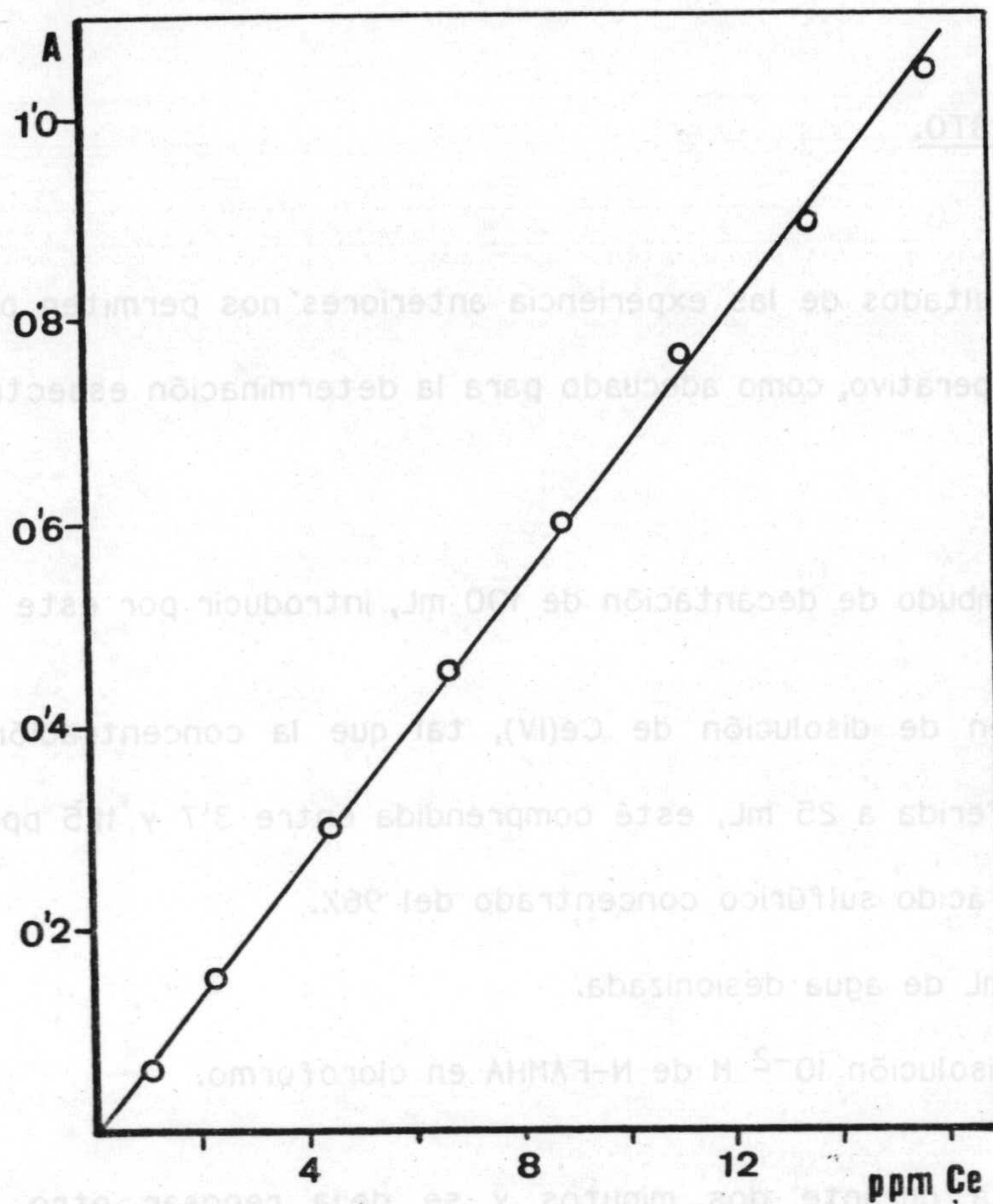


Figura XIII-1.- Cumplimiento de la ley de Beer.  
 Complejo 1 Ce(IV)- 2 NFAMHA.  
 $V_w/V_o = 5$ .  $\lambda = 450$  nm.

3.- ZONA DE MINIMO ERROR. REPRESENTACION DE RINGBOM.

Con el fin de determinar la zona de mínimo error espectrofotométrico, se realiza la representación gráfica de Ringbom a la longitud de onda de 450 nm. - Figura A-XIII-1-

La zona de mínimo error espectrofotométrico es la comprendida entre 3'7 ppm y 11'5 ppm.



#### 4.- METODO PROPUESTO.

Los resultados de las experiencias anteriores nos permiten proponer el siguiente método operativo, como adecuado para la determinación espectrofotométrica de Ce(IV).

En un embudo de decantación de 100 mL, introducir por este orden:

- Un volumen de disolución de Ce(IV), tal que la concentración final de catión, referida a 25 mL, esté comprendida entre 3'7 y 11'5 ppm.
- 2'5 mL de ácido sulfúrico concentrado del 96%.
- Hasta 25 mL de agua desionizada.
- 10 mL de disolución  $10^{-2}$  M de N-FAMHA en cloroformo.

Se agita durante dos minutos y se deja reposar otro tanto. A continuación se añaden 25 mL de disolución reguladora  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de pH=10'5 y  $C_t=1'5$  M. Se vuelve a agitar durante cinco minutos, se le deja reposar otros treinta y se leen las absorbancias del extracto orgánico a 450 nm, frente a un blanco obtenido de igual forma, sin catión.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Ce(IV) de concentraciones comprendidas entre 1 y 16 ppm, tratándola de manera análoga a la muestra problema.



## 5.- ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

Con el fin de establecer la reproducibilidad del método, se aplica éste a diez muestras que contienen 6'7 ppm de Ce(IV). En la tabla A-XIII-1 se reúnen los resultados obtenidos.

A partir de estos datos y por el procedimiento estadístico adecuado, calculamos que para un nivel de probabilidad del 95%, cualquiera de las determinaciones se encuentra comprendida entre 6'4 y 7'0 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma t$ ) por lo que ningún valor es rechazable.

El valor medio tiene el 95% de probabilidad de encontrarse entre 6'6 y 6'8 ppm ( $\bar{x} \pm \sigma_m t$ ). El error relativo sobre el valor medio es del 1'5%.

El límite de detección del método es 1'0  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

## 6.- INTERFERENCIAS.

Para establecer la influencia que sobre la determinación de Ce(IV) según el método propuesto, ejerce la presencia de iones extraños, se procede a la determinación de 6'7 ppm de Ce(IV) en presencia de una concentración determinada de los iones cuyo efecto se quiere investigar.



Como límite interferente se toma la máxima concentración de ión extraño que produce un error fotométrico menor del 3 %.

No interfieren hasta 100 ppm de Ti(IV), UO<sub>2</sub>(II), Na(I), K(I), Li(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Ba(II), cloruro, sulfato, nitrato y acetato; hasta 50 ppm de fluoruro, Fe(III), Cr(III), Ni(II) y Cu(II); 10 ppm de Cr(VI), Zr(IV), Al(III), EDTA y citrato, y pequeñas cantidades, 2 ppm, de Hf(IV).

TABLA XIII-2

Tolerancia de iones extraños ( E ≤ 3% ) en la determinación extracto-fotométrica de 6'7 ppm de Ce(IV) en N-FAMHA.

Ión extraño	Tolerancia ( ppm )
Cloruro, sulfato, nitrato, acetato, Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Ti(IV), UO <sub>2</sub> (II).	≤ 100
fluoruro, Fe(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II).	≤ 50
citrato, EDTA, Cr(VI), Zr(IV), Al(III).	≤ 10
Hf(IV)	≤ 2



Capítulo XIV :

COMPLEJOS SOLIDOS DEL N-FAMHA







Capítulo XIV - 1 : COMPLEJOS SOLIDOS DEL N-FAMHA CON CATIONES DIVALENTES







## ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SÓLIDOS QUE FORMA EL N-FAMHA CON IONES DIVALENTES

Son escasos los estudios encontrados en bibliografía referentes a complejos sólidos formados entre cationes metálicos y ácidos hidroxámicos; y la mayoría de ellos tratan de compuestos que no son N-derivados como el reactivo que estudiamos. Así, Gazquez (95), F. Alba (65), Perez-Alvarez (193), y Pino (202) estudian los sólidos formados por los ácidos 5,5' metilendisalicilhidroxámico, mandelohidroxámico y tiofenilhidroxámico.

En el presente capítulo se describe la síntesis y el estudio, mediante técnicas de análisis elemental, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja, de los complejos que forma el N-FAMHA con los iones divalentes: Mn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Ba(II) y Sr(II).

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Disoluciones empleadas:

- Disolución de reactivo 0'1 M en etanol-agua (1:1).
- Disoluciones de cationes 0'01 M, preparadas a partir de los correspondientes nitratos Merck (tabla XIV-1), todas ellas de calidad R.A.
- Disoluciones de ácidos y bases, de concentraciones 2 N y 1 N de NaOH, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH y HCl.



Aparatos utilizados:

- Espectrofotómetro IR Perkin-elmer mod. 297.
- pHmetro Metrohm Herisau mod. E-576, provisto de electrodos de vidrio y calomelanos, mod. EA-109 y mod. EA-404, respectivamente.
- Agitador Gallenkamp, con termostato.
- Equipo de termoanálisis Mettler TA-3000.

1.- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS.

Adicionar, sobre una alícuota de disolución de N-FAMHA 0'1 M, gota a gota y con agitación, disolución 0'01 M de catión hasta que su relación molar sea aproximadamente de 4 N-FAMHA : 1 Cation. Si transcurrida media hora no se observa precipitación, elevar el pH lentamente hasta la aparición de turbidez. Seguir agitando y digerir durante media hora a unos 50 °C. Enfriar, filtrar y lavar con porciones de 5 mL de etanol-agua (1:1) hasta que los líquidos de loción no den positiva la reacción con V(V), característica de hidroxámicos. Secar a vacío.

En la tabla XIV-1 se reúnen los valores de pH al que fue preciso llevar la disolución para la aparición de turbidez, así como el color del precipitado obtenido.



En la tabla XIV-5 se reúnen los valores correspondientes a

TABLA XIV-1

porcentajes experimentales y teóricos del análisis elemental realizado a cada

Síntesis de complejos sólidos del N-FAMHA con iones divalentes.

Sales empleadas en la preparación de las disoluciones de catión, concentración de las disoluciones utilizadas, pH al que aparecen y color de los precipitados.

Sal utilizada para el catión.	g de sal 20 mL de agua	N-FAMHA (32g/L) vol (mL)	pH al que aparece	Color
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0'157	20	7	marrón
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	0'114	17	6'5	verde
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0'137	16	7	blanco
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0'148	18	7'5	rosa
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0'148	18	7'5	verde
$Ba(NO_3)_2$	0'133	18	10	blanco
$Sr(NO_3)_2$	0'121	20	10	amarillo



2.-ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS COMPLEJOS SÓLIDOS.

En la tabla XIV-2 se reúnen los valores correspondientes a porcentajes experimentales y teóricos del análisis elemental realizado a cada uno de los sólidos obtenidos. Puede observarse buena concordancia entre ambos valores.

TABLA XIV-2

Análisis elemental de los complejos sólidos.

Fórmula propuesta	C %		H %		N %	
	Teor	Exp	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
Mn (NFAMHA) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	55'26	55'26	5'22	4'41	4'03	4'16
Cu (NFAMHA) <sub>2</sub>	60'80	60'80	4'46	4'34	4'43	4'45
Cd (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	55'00	56'34	4'33	4'36	4'01	4'29
Co (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	59'54	61'00	4'68	4'74	4'34	4'64
Ni (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	59'56	60'26	4'59	4'67	4'40	4'43
Ba (NFMHA) <sub>2</sub> * · ½H <sub>2</sub> O	53'30	53'55	3'97	3'98	4'44	4'50
SrOH (NFMHA)*	48'47	48'77	3'78	4'06	4'04	4'00

( \* ) NFMHA = N-fenil-mandelohidroxámico = C<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>12</sub>

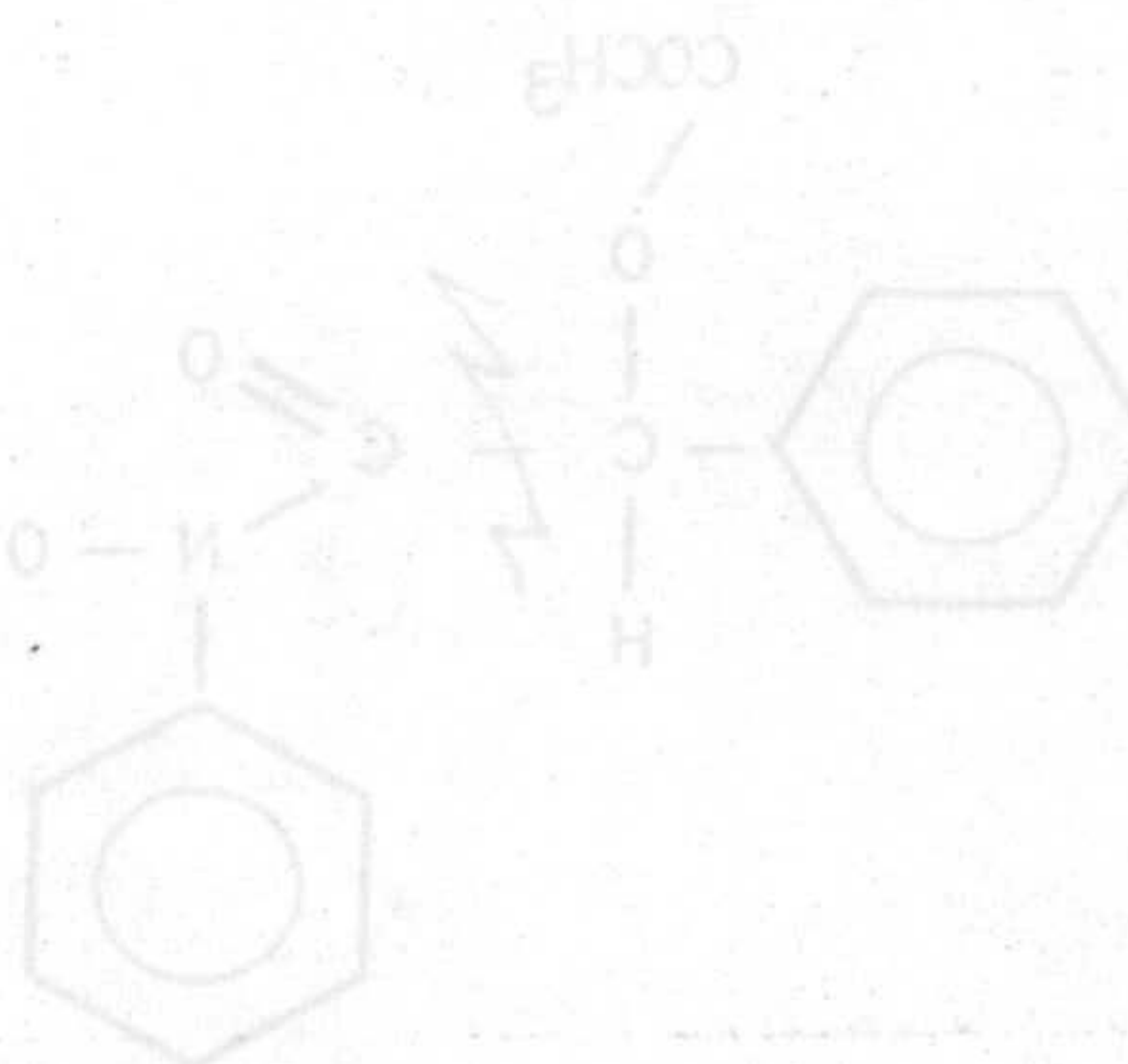


### 3.- ANALISIS TERMICOS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS Y DEL N-FAMHA.

Los estudios térmicos se realizan en atmósfera estática de aire y se emplea como material de referencia alúmina calcinada. Las curvas de análisis térmico y gravimétrico se han obtenido con una relación de calentamiento de 10 °C /min. Los pesos de muestra utilizados varían entre 7'04 y 17'92 mg. El rango de temperaturas estudiado es el de 35 °C - 990 °C en unos casos y 35 °C - 650 °C en otros.

#### Resultados y discusión:

En las figuras XIV-1 a 7 se representan las curvas correspondientes a los ATG y DTG realizados a estos complejos sólidos, y en la figura XIV-8 la del N-FAMHA. A continuación se discute por separado cada uno de ellos.



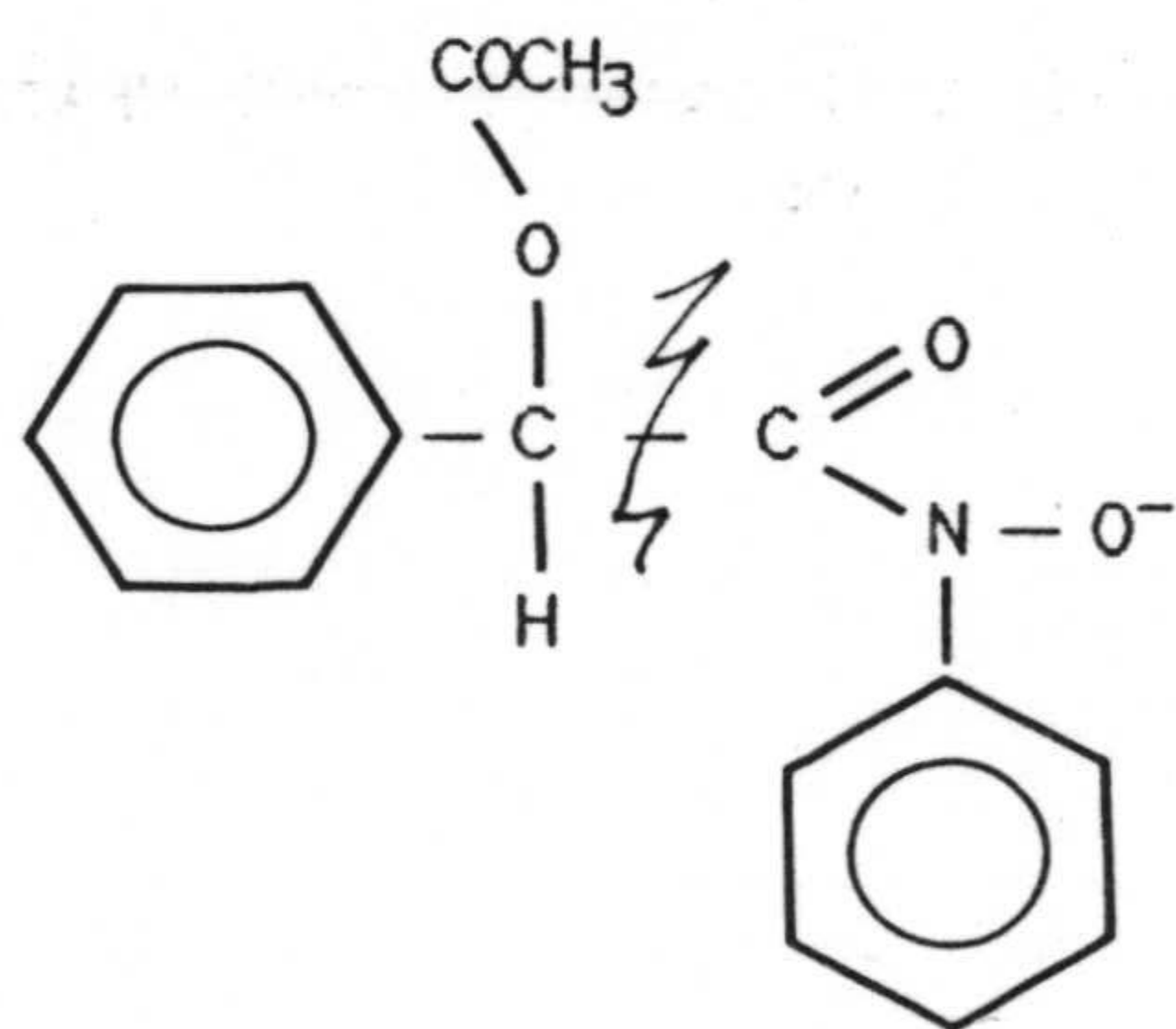


## Manganeso

Al complejo sólido que forma el N-FAMHA con el ión Mn(II) le hemos asignado la fórmula  $Mn (NFAMHA)_2 \cdot 4H_2O$  como resultado de los análisis efectuados. El proceso de deshidratación se da en un solo paso entre 85 °C y 110 °C ( porcentaje teórico de pérdida 10'4% ; experimental 11'4% ). A continuación se produce la descomposición del complejo en tres etapas; las dos primeras, que se solapan, entre 120 °C y 300 °C y la tercera entre 450 °C y 600 °C. Esta última conduce a la transformación en  $MnO_2$  (residuo teórico 12'5% ; experimental 12'4% ). Por otra parte, la pérdida de masa que tiene lugar entre 120 °C y 450 °C (experimental: 46'1%) coincide con la teórica (45'8%) para la transformación:



Sin embargo también cabría considerar la rotura de la molécula de reactivo por el carbono hidroxámico:



En cuyo caso, también se produce una coincidencia entre porcentaje teórico (47'8%) y experimental (46'1%).



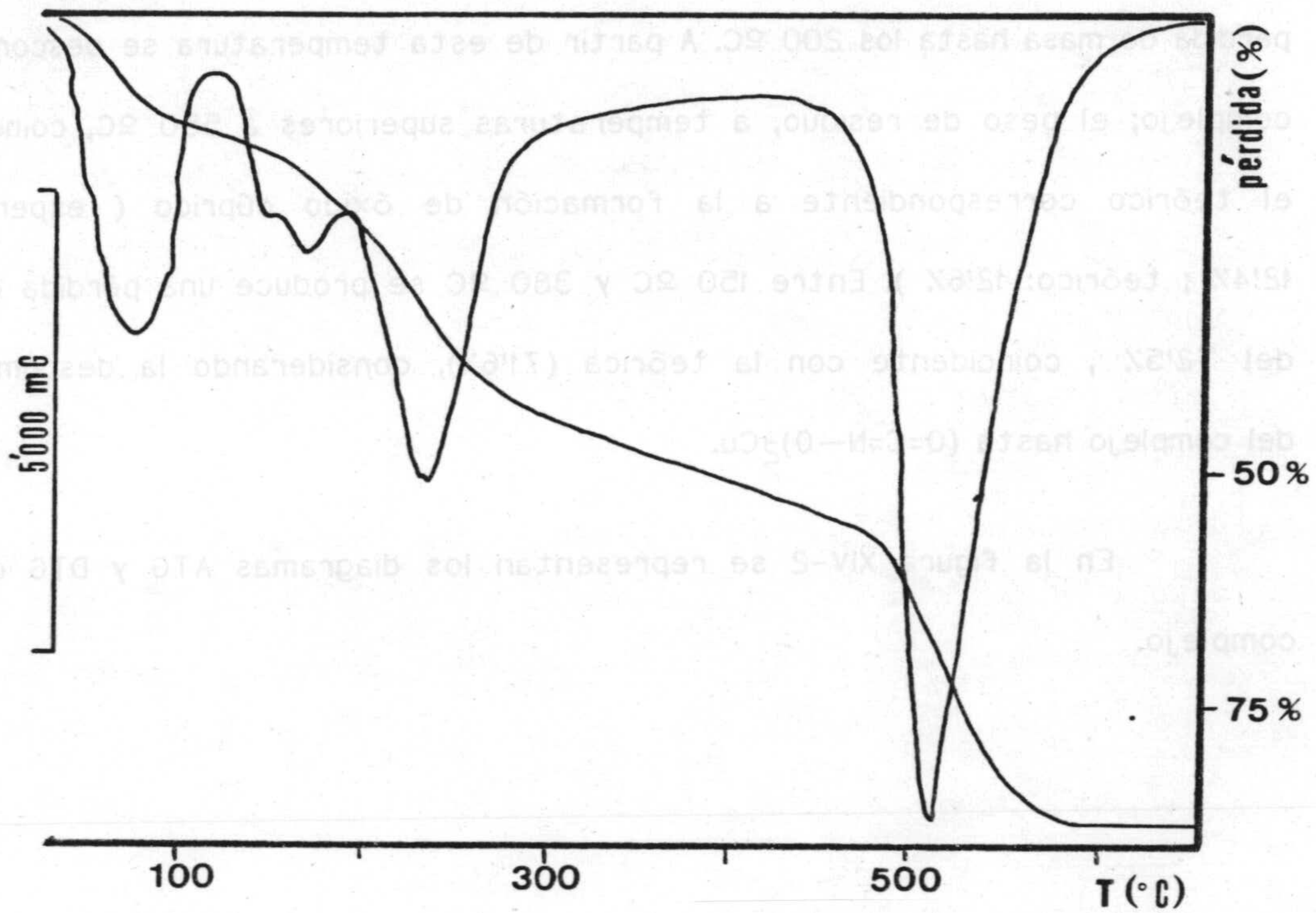


Figura XIV-1.- Diagramas ATG y DTG del complejo Mn(II)-NFAMHA.  
 Peso de la muestra, 10'000 mg.



## Cobre

En razón a los resultados encontrados en el análisis elemental del complejo, le hemos asignado la fórmula  $\text{Cu (NFAMHA)}_2$ .

Su carácter anhidro puede verificarse en ATD, en el que no se observa pérdida de masa hasta los  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta temperatura se descompone el complejo; el peso de residuo, a temperaturas superiores a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , coincide con el teórico correspondiente a la formación de óxido cúprico ( experimental:  $12'4\%$  ; teórico:  $12'6\%$  ). Entre  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y  $380\text{ }^\circ\text{C}$  se produce una pérdida de masa del  $72'5\%$  , coincidente con la teórica ( $71'6\%$ ), considerando la descomposición del complejo hasta  $(\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{O})_2\text{Cu}$ .

En la figura XIV-2 se representan los diagramas ATG y DTG de este complejo.



Figura XIV-1 - Diagramas ATG y DTG del complejo  $\text{Mn(III)-NFAMHA}$ .  
Peso de la muestra:  $10'009\text{ mg}$ .



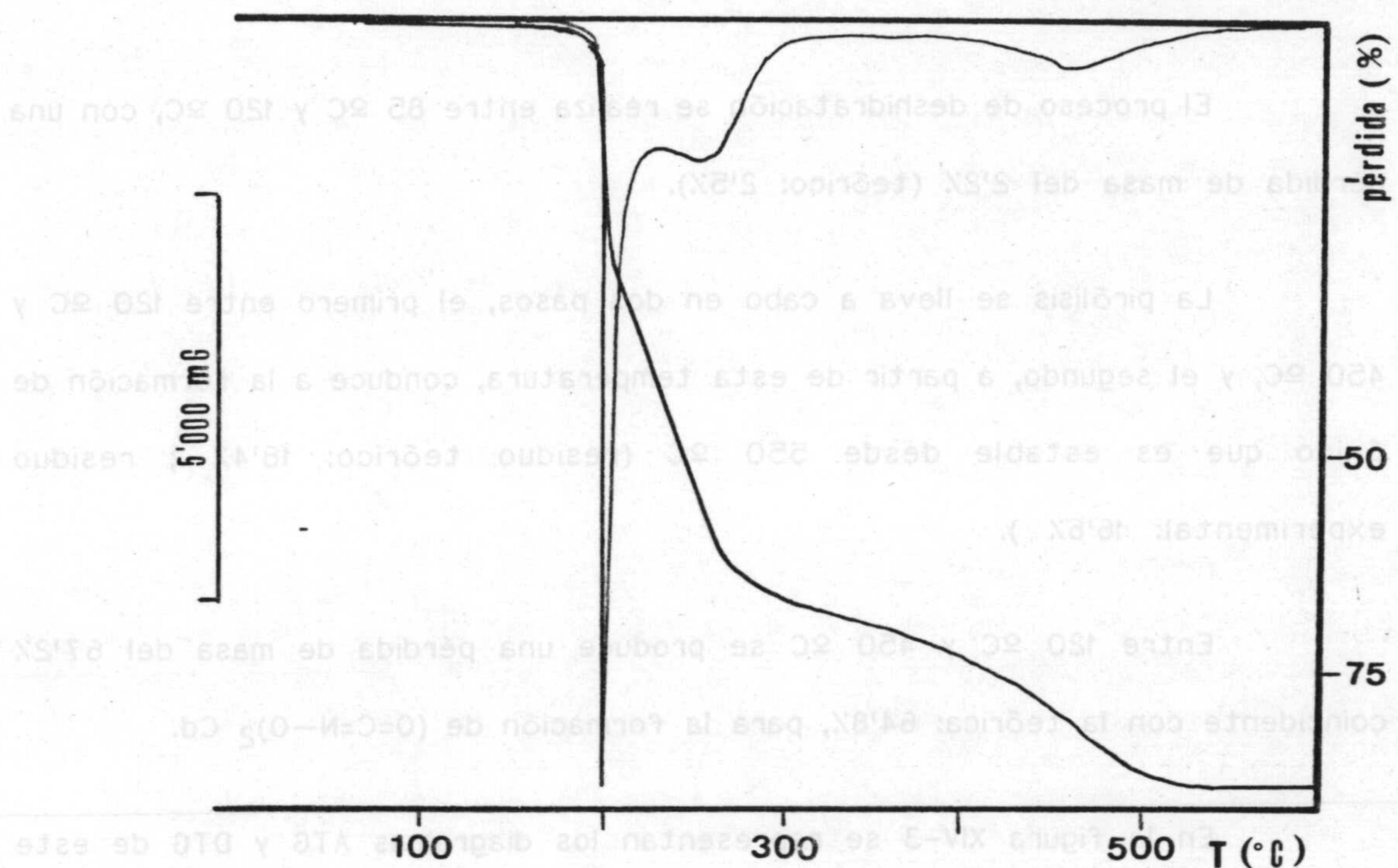


Figura XIV-2.- Diagramas ATG y DTG del complejo Cu(II)-NFAMHA.  
 Peso de la muestra, 10'565 mg.



## Cadmio

Al complejo formado entre el N-FAMHA y el Cd(II) le hemos asignado la fórmula  $\text{Cd (NFAMHA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en función de los resultados encontrados en el análisis elemental.

El proceso de deshidratación se realiza entre 85 °C y 120 °C, con una pérdida de masa del 2'2% (teórico: 2'5%).

La pirólisis se lleva a cabo en dos pasos, el primero entre 120 °C y 450 °C, y el segundo, a partir de esta temperatura, conduce a la formación de óxido que es estable desde 550 °C (residuo teórico: 18'4% ; residuo experimental: 16'6% ).

Entre 120 °C y 450 °C se produce una pérdida de masa del 67'2% coincidente con la teórica: 64'8%, para la formación de  $(\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{O})_2 \text{ Cd}$ .

En la figura XIV-3 se representan los diagramas ATG y DTG de este complejo.



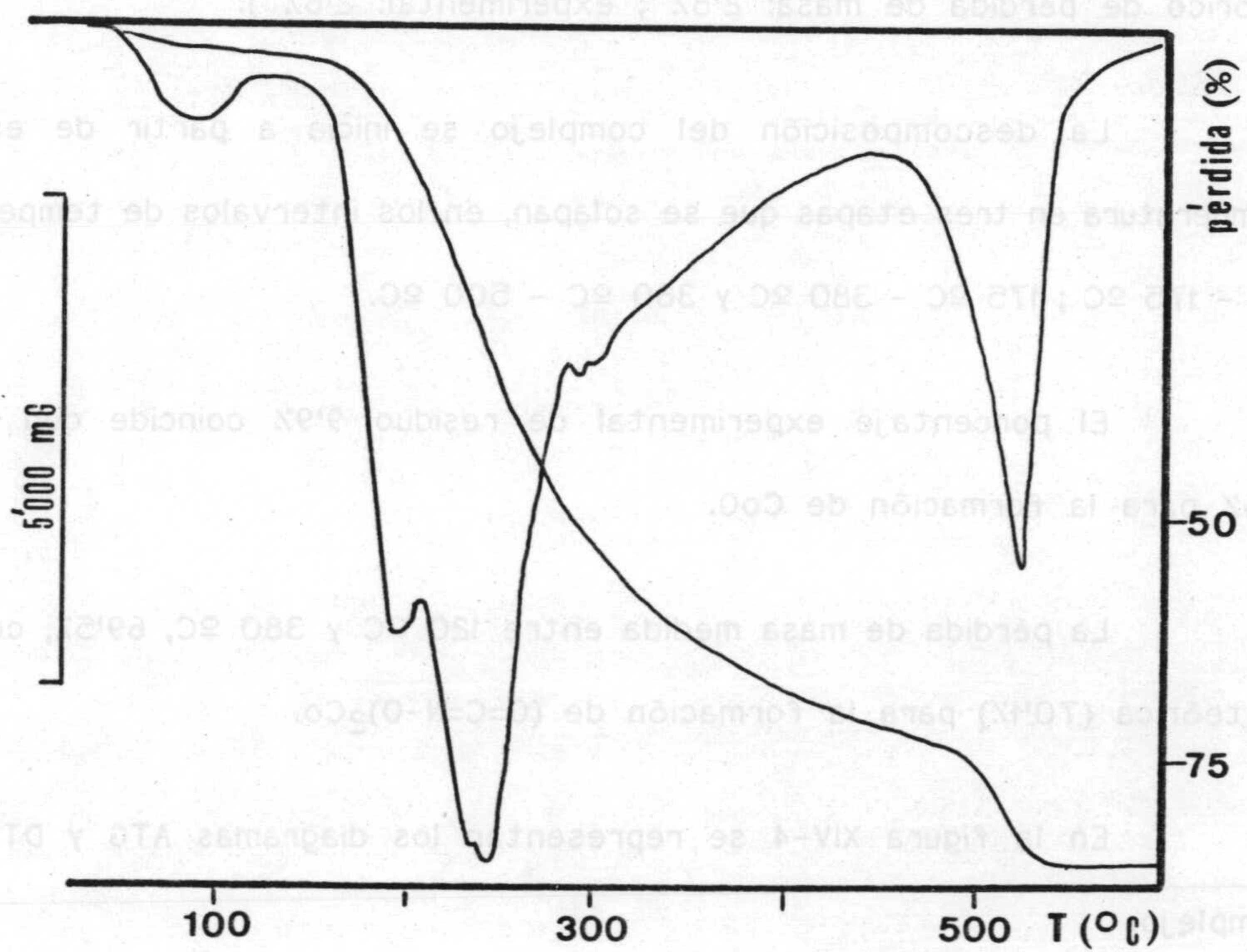


Figura XIV-3.- Diagramas ATG y DTG del complejo Cd(II)-NFAMHA.  
 Peso de la muestra, 10'072 mg.



## Cobalto

La fórmula propuesta para el complejo sólido es  $\text{Co}(\text{NFAMHA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El proceso de deshidratación se produce entre  $85\text{ }^\circ\text{C}$  y  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ( Porcentaje teórico de pérdida de masa:  $2'8\%$  ; experimental:  $2'6\%$  ).

La descomposición del complejo se inicia a partir de esta última temperatura en tres etapas que se solapan, en los intervalos de temperatura  $120\text{ }^\circ\text{C} - 175\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $175\text{ }^\circ\text{C} - 380\text{ }^\circ\text{C}$  y  $380\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$ .

El porcentaje experimental de residuo  $9'9\%$  coincide con el teórico  $11'6\%$  para la formación de  $\text{CoO}$ .

La pérdida de masa medida entre  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y  $380\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $69'5\%$ , coincide con la teórica ( $70'1\%$ ) para la formación de  $(\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{O})_2\text{Co}$ .

En la figura XIV-4 se representan los diagramas ATG y DTG de este complejo.

Figura XIV-3 - Diagramas ATG y DTG del complejo  $\text{Co}(\text{NFAMHA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Peso de la muestra:  $10'075\text{ mg}$ .



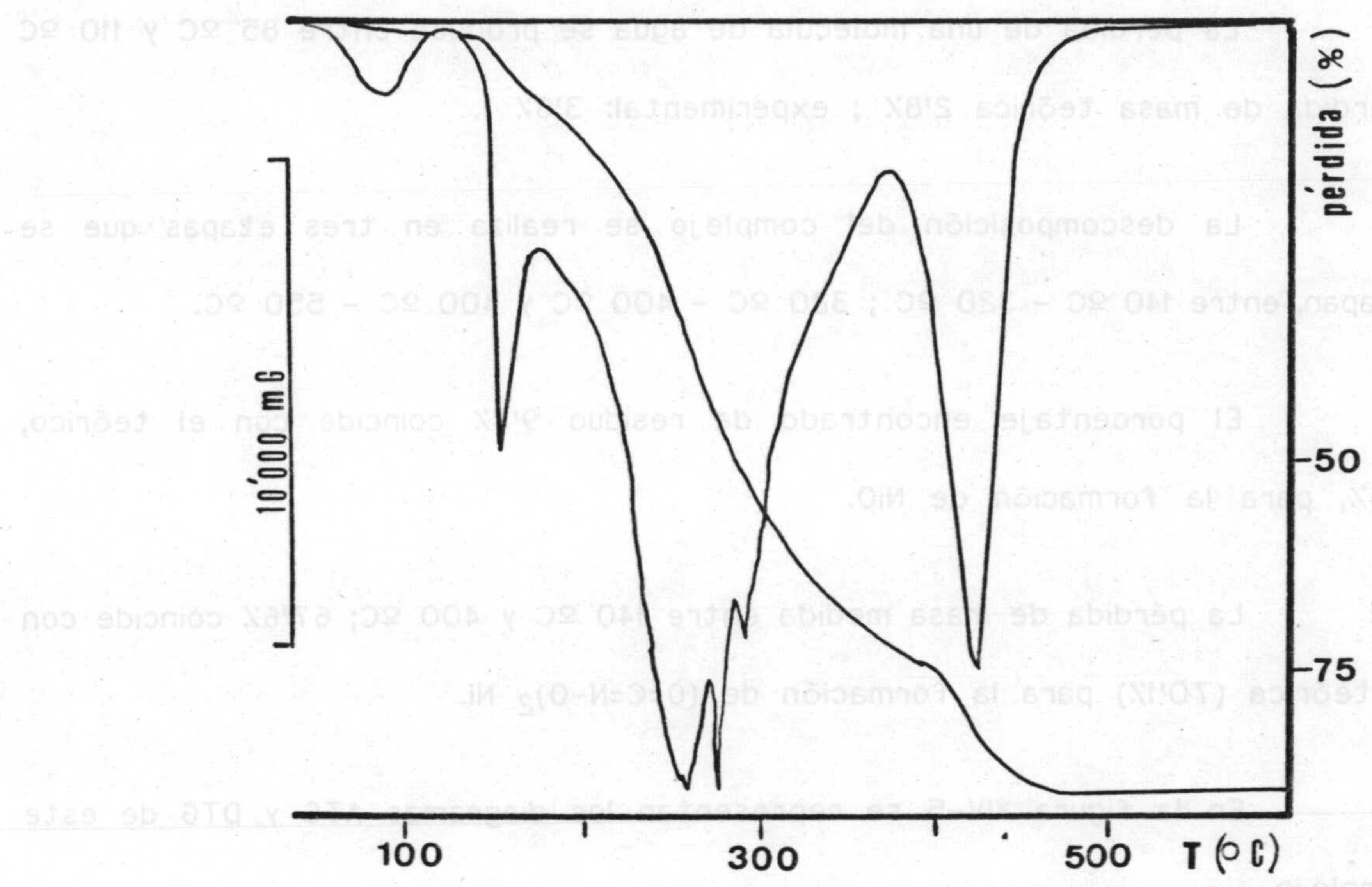


Figura XIV-4.- Diagramas ATG y DTG del complejo Co(II)-NFAMHA.  
 Peso de la muestra, 17'922 mg.



## Niquel

La fórmula propuesta para el complejo sólido formado entre este catión y el reactivo es  $\text{Ni}(\text{NFAMHA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La pérdida de una molécula de agua se produce entre 85 °C y 110 °C (pérdida de masa teórica 2'8% ; experimental: 3'6% ).

La descomposición del complejo se realiza en tres etapas que se solapan, entre 140 °C - 320 °C ; 320 °C - 400 °C y 400 °C - 550 °C.

El porcentaje encontrado de residuo 9'4% coincide con el teórico, 11'5%, para la formación de NiO.

La pérdida de masa medida entre 140 °C y 400 °C; 67'6% coincide con la teórica (70'1%) para la formación de  $(\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{O})_2 \text{Ni}$ .

En la figura XIV-5 se representan los diagramas ATG y DTG de este complejo.



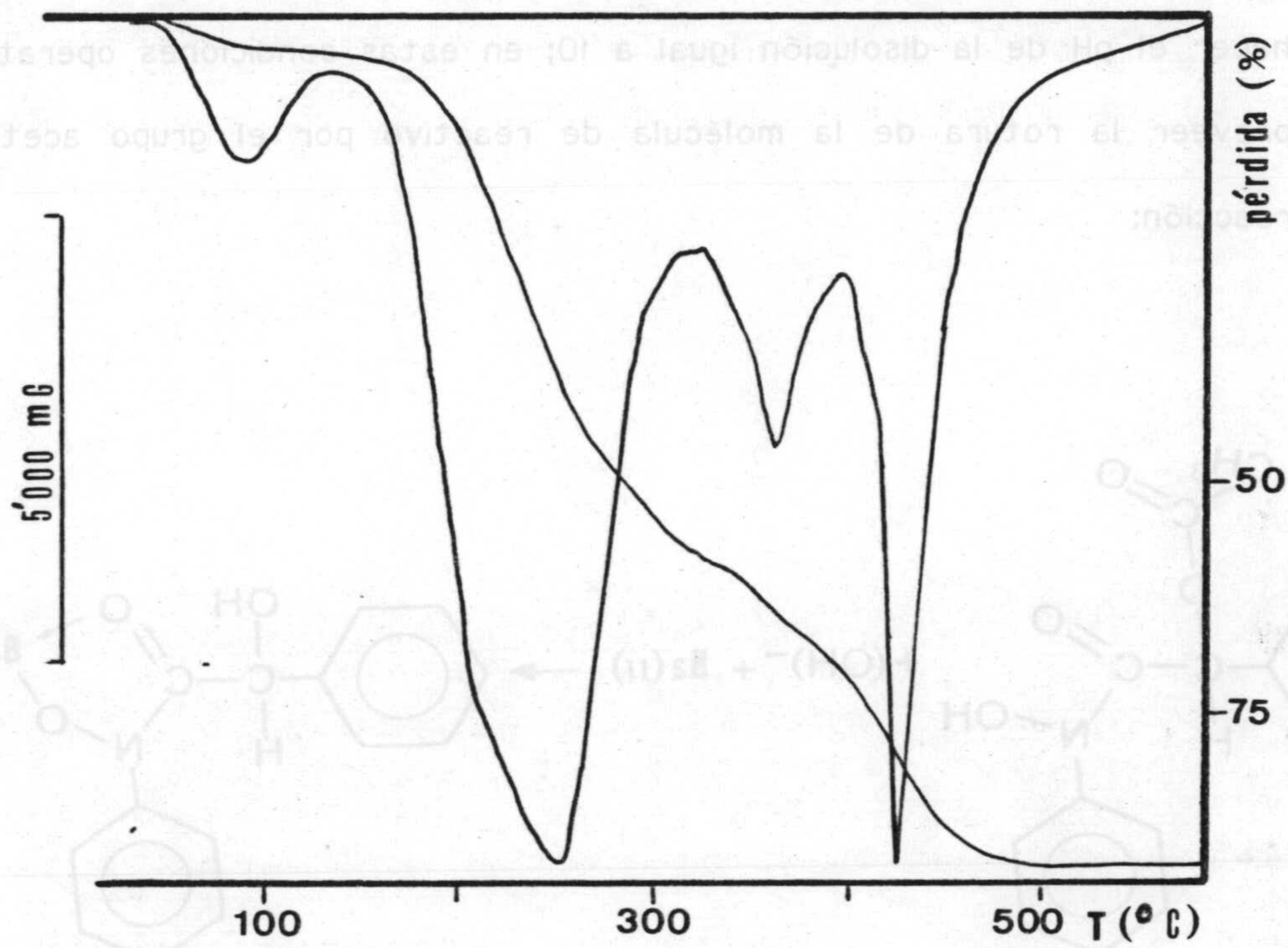
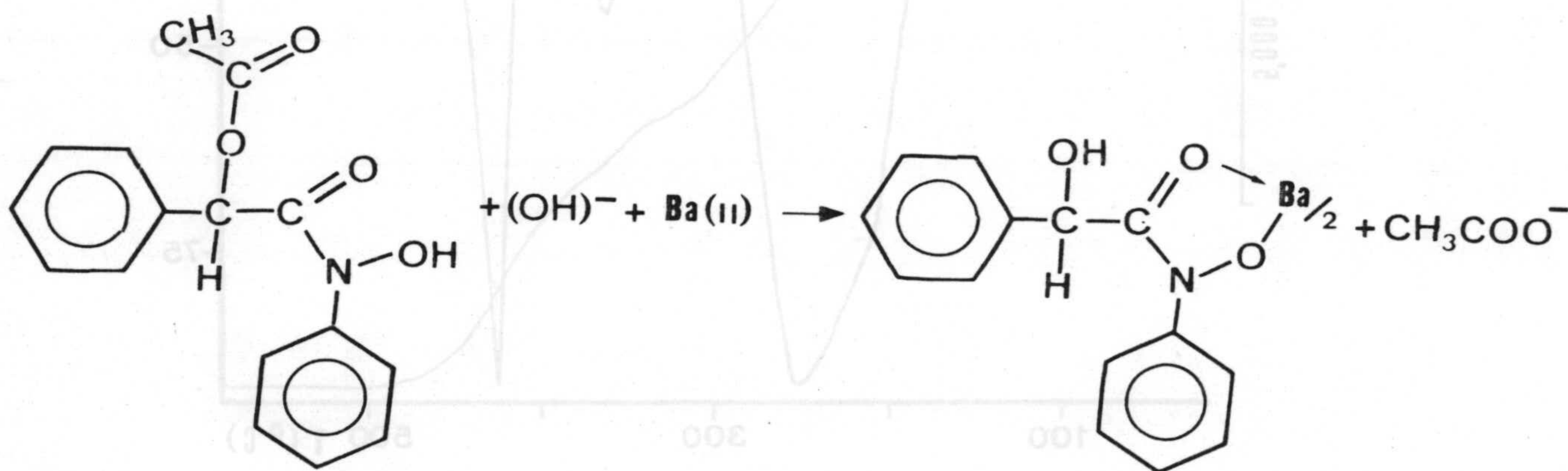


Figura XIV-5.- Diagramas ATG y DTG del complejo Ni(II)-MFAMHA.  
 Peso de la muestra, 10'394 mg.



## Bario

Los intentos realizados para asignar una fórmula al complejo sólido Ba(II)-NFAMHA no conducen a resultados concordantes entre los porcentajes teóricos y experimentales. Por otra parte, el complejo de Ba(II) se obtuvo tras hacer el pH de la disolución igual a 10; en estas condiciones operatorias es de preveer la rotura de la molécula de reactivo por el grupo acetyl, según la reacción:



Comportamiento que es genérico de los ésteres. Suponiendo esta composición para el complejo sólido  $(C_{14}NO_3H_{12})_2Ba \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , se encuentra una buena concordancia para el análisis elemental. (Teórico: C=53'30% ; N=4'44% ; H=3'97%; y experimental: C=53'55% ; N=4'50% ; H=3'98% ).Asimismo el espectro IR realizado al sólido, como veremos más adelante, confirma este supuesto.



Entre 85 °C y 120 °C se lleva a cabo el proceso de deshidratación del complejo (pérdida teórica 1'5%; experimental 1'6%). La descomposición se produce a partir de los 140 °C, teniendo lugar una pérdida de masa permanente hasta 900 °C, si bien se indica un escalón en el térmico, correspondiente a los 500 °C, que coincide con la transformación en BaCO<sub>3</sub> (pérdida de peso: teórica 68'2% ; experimental 72'4% ). Por encima de 900 °C el porcentaje de residuo experimental (21'8%) coincide con el teórico (24'3%) para su transformación en BaO.

En la figura XIV-6 se representan los diagramas ATG y DTG de este complejo.

### Estroncio

Por razones análogas a las expuestas para el complejo sólido de bario, proponemos para el complejo de Sr(II) la fórmula (C<sub>14</sub>N<sub>3</sub>H<sub>12</sub>) SrOH (porcentaje teórico: C=48'47% ; N=4'04% ; H=3'78% ; experimental: C=48'77% ; N=4'00% ; H=4'06% ).

El porcentaje experimental de residuo a 700 °C coincide con el teórico para la pirólisis del complejo hasta SrO.

En la figura XIV-7 se recogen los diagramas ATG y DTG de este complejo sólido.



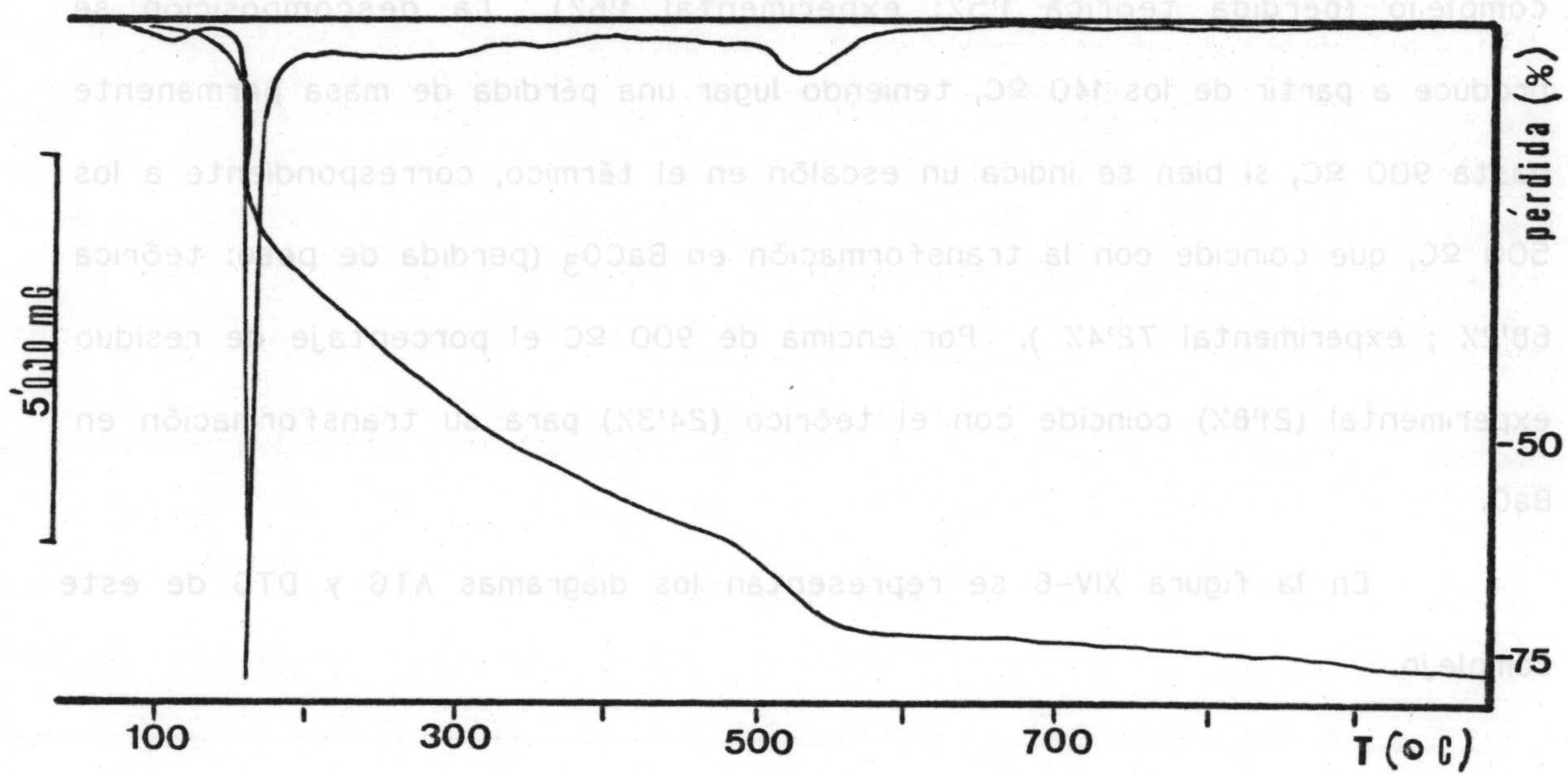


Figura XIV-6.- Diagramas ATG y DTG del complejo Ba(II)-NFAMHA.  
Peso de la muestra, 10'766 mg.

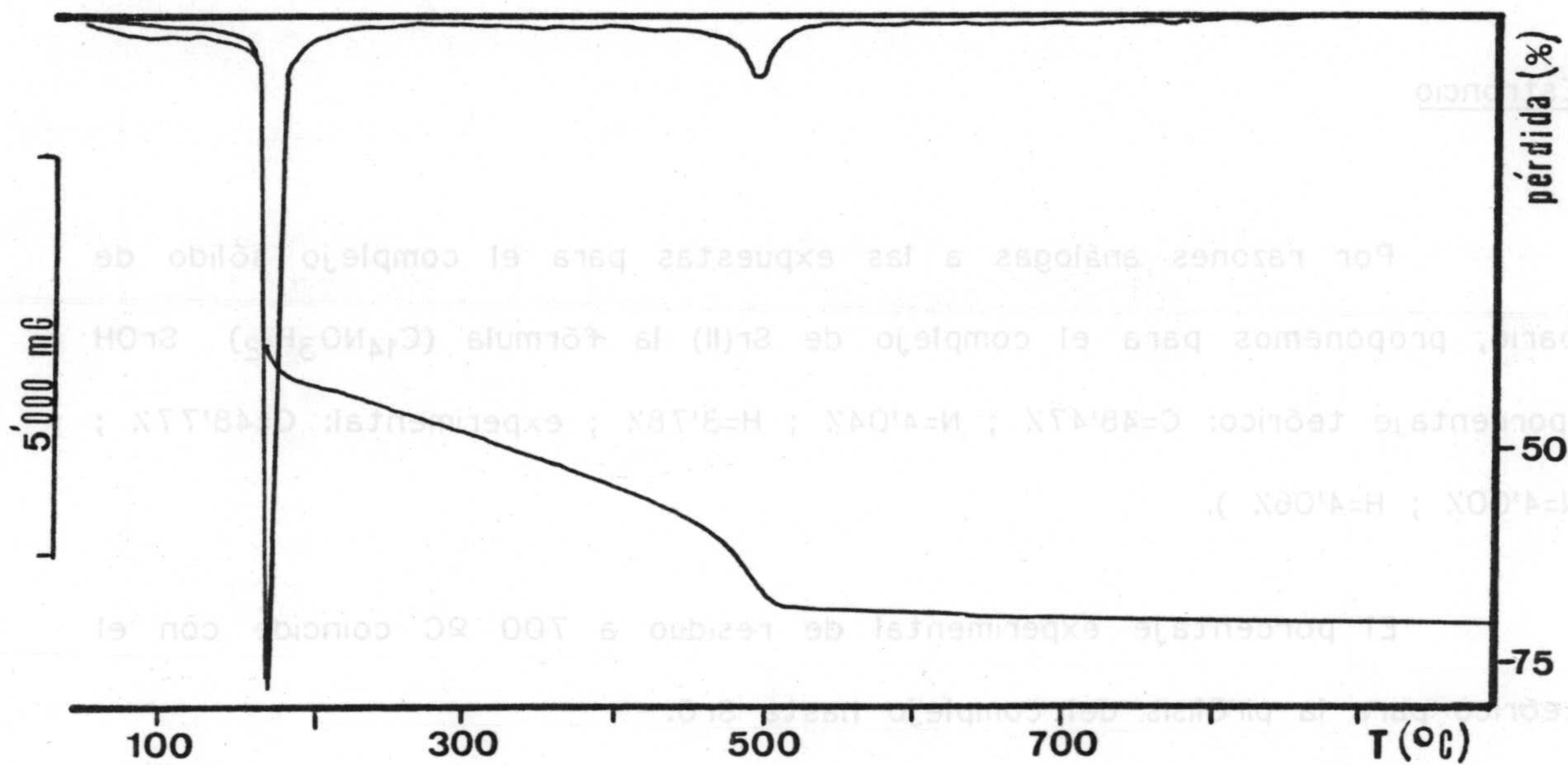


Figura XIV-7.- Diagramas ATG y DTG del complejo Sr(II)-NFAMHA.  
Peso de la muestra, 10'781 mg.



### Análisis térmico del N-FAMHA

En la figura XIV-8 se muestran los diagramas ATG y DTG del propio reactivo.

Su carácter anhidro puede verificarse en el ATG, en el que no se observa pérdida de masa hasta los 140 °C. Entre 140 °C y 380 °C se produce una pérdida de masa del 80'5 %, coincidente con la teórica (79,4 %) al considerar la descomposición hasta  $O = C = N - OH$ . Como era de esperar no se observa residuo.

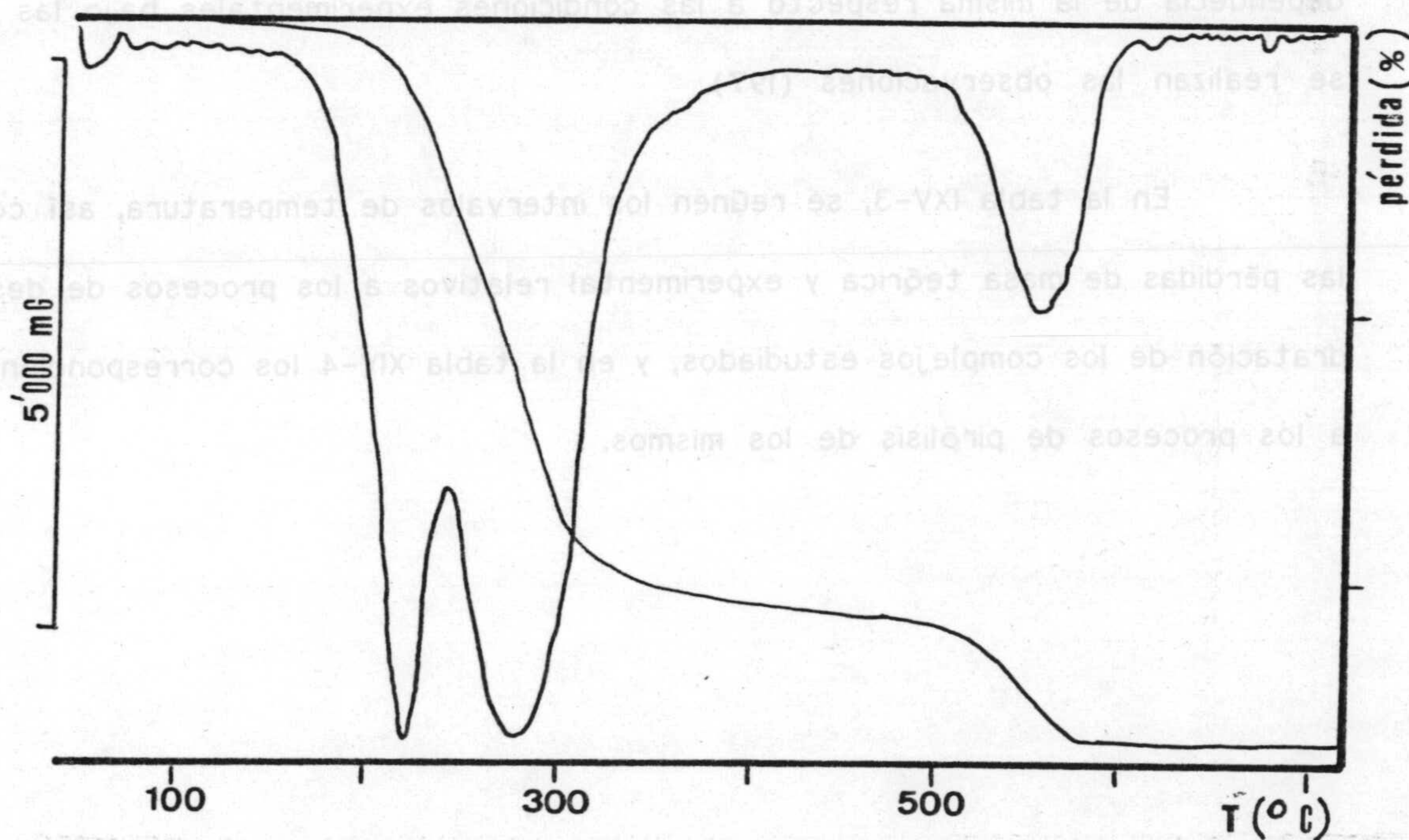


Figura XIV-8.- Diagramas ATG y DTG del N-FAMHA.  
Peso de la muestra 7'043 mG.



De la consideración de los resultados listados en la tabla XIV-4 puede constatarse que en función de los valores de temperaturas a las que comienzan los procesos de pirólisis, se ordenan los complejos de mayor a menor estabilidad térmica:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Sr}$ .

La estabilidad térmica de los complejos de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Mn(II)}$  siguen el orden de estabilidad indicado por Irving y Williams (191)  $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ . Este mismo orden es observado por Johnston (192), Gazquez (95) F. Alba (65) y Perez-Alvarez (193). Otros autores (194 a 196) encuentran ordenes diferentes a los señalados, y ponen de manifiesto la importancia que en la descomposición térmica tienen consideraciones sobre la reactividad más que estabilidad de los complejos, y como consecuencia, un cierto grado de dependencia de la misma respecto a las condiciones experimentales bajo las que se realizan las observaciones (197).

En la tabla IXV-3, se reúnen los intervalos de temperatura, así como las pérdidas de masa teórica y experimental relativos a los procesos de deshidratación de los complejos estudiados, y en la tabla XIV-4 los correspondientes a los procesos de pirólisis de los mismos.

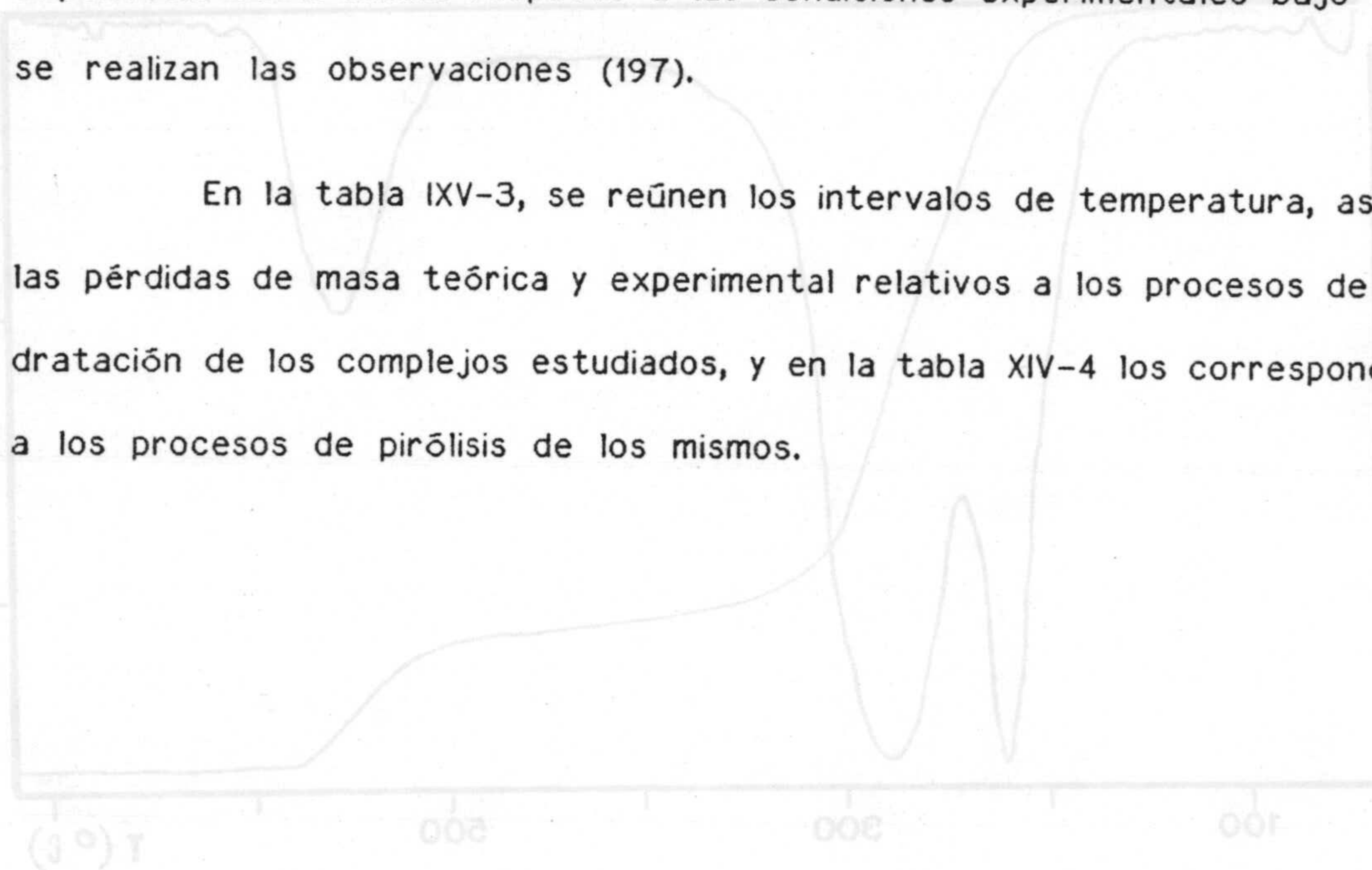


Figura XIV-8.- Diagramas ATG y DTG del N-FAMHA. Peso de la muestra: 7.043 mg.



TABLA XIV-3

Asignaciones de T.G. para los procesos de deshidratación.

PROCESO	Pérdida de peso (%)		Intervalo de temperatura
	Teor	Exp	
Mn(NFAMHA) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O — Mn(NFAMHA) <sub>2</sub>	10'4	11'4	85 - 110 °C
Cd(NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O — Cd(NFAMHA) <sub>2</sub>	2'5	2'2	85 - 120 °C
Co(NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O — Co(NFAMHA) <sub>2</sub>	2'8	2'6	85 - 120 °C
Ni(NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O — Ni(NFAMHA) <sub>2</sub>	2'8	3'6	85 - 110 °C
Ba(NFMHA) <sub>2</sub> * · ½H <sub>2</sub> O — Ba(NFMHA) <sub>2</sub> *	1'5	1'6	85 - 120 °C

( \* ) . NFMHA = N-fenil-mandelohidroxámico = C<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>H<sub>12</sub>



TABLA XIV-4

Asignaciones de T.G. para los procesos de pirólisis.

PROCESO	Intervalo de temperatura (°C).	Pérdida de peso (%)		Peso de residuo (%)	
		Teor	Exp	Teor	Exp
Mn(NFAMHA) <sub>2</sub> — Mn(NFAMHA)	120-450	45'8	46'1		
Mn(NFAMHA) — MnO <sub>2</sub>	450-600			12'5	12'4
Cu(NFAMHA) <sub>2</sub> — Cu(O=C=N-O) <sub>2</sub>	150-380	71'6	72'5		
Cu(O=C=N-O) <sub>2</sub> — CuO	380-550			12'6	12'4
Cd(NFAMHA) <sub>2</sub> — Cd(O=C=N-O) <sub>2</sub>	120-450	64'8	67'2		
Cd(O=C=N-O) <sub>2</sub> — CdO	450-550			18'4	16'6
Co(NFAMHA) <sub>2</sub> — Co(O=C=N-O) <sub>2</sub>	120-380	70'1	69'5		
Co(O=C=N-O) <sub>2</sub> — CoO	380-500			11'6	9'9
Ni(NFAMHA) <sub>2</sub> — Ni(O=C=N-O) <sub>2</sub>	140-400	70'1	67'6		
Ni(O=C=N-O) <sub>2</sub> — NiO	400-550			11'5	9'4
Ba(NFMHA) <sub>2</sub> * — BaCO <sub>3</sub>	120-580	68'2	72'4		
BaCO <sub>3</sub> — BaO	580-900	6'2	6'0	24'3	21'8
Sr(NFMHA) <sub>2</sub> *OH — SrO	120-900			29'9	30'0

( \* ) NFMHA = N-fenil-mandelohidroxámico = C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>



#### 4.- ESTUDIO DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS.

##### Condiciones operatorias y resultados obtenidos

Se registran dichos espectros en un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer mod. 297, en pastilla de KBr.

En las figuras XIV-9 a 15 se representan los IR obtenidos de los complejos sólidos sintetizados. En la tabla XIV-5 se reúnen las asignaciones realizadas por correlación de frecuencias características de grupo a las bandas más significativas desde el punto de vista de la complejación.

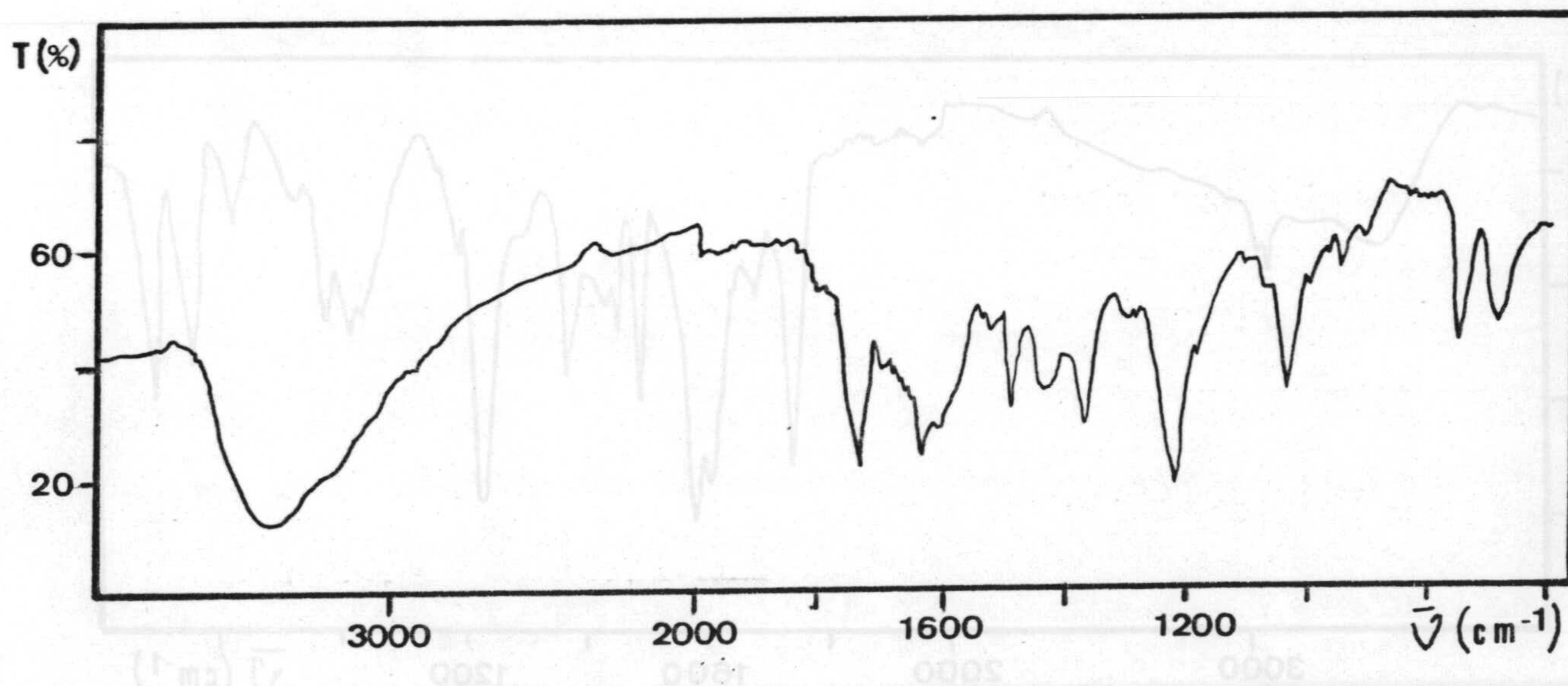


Figura XIV-9.- Espectro IR del complejo Mn(II)-NFAMHA.



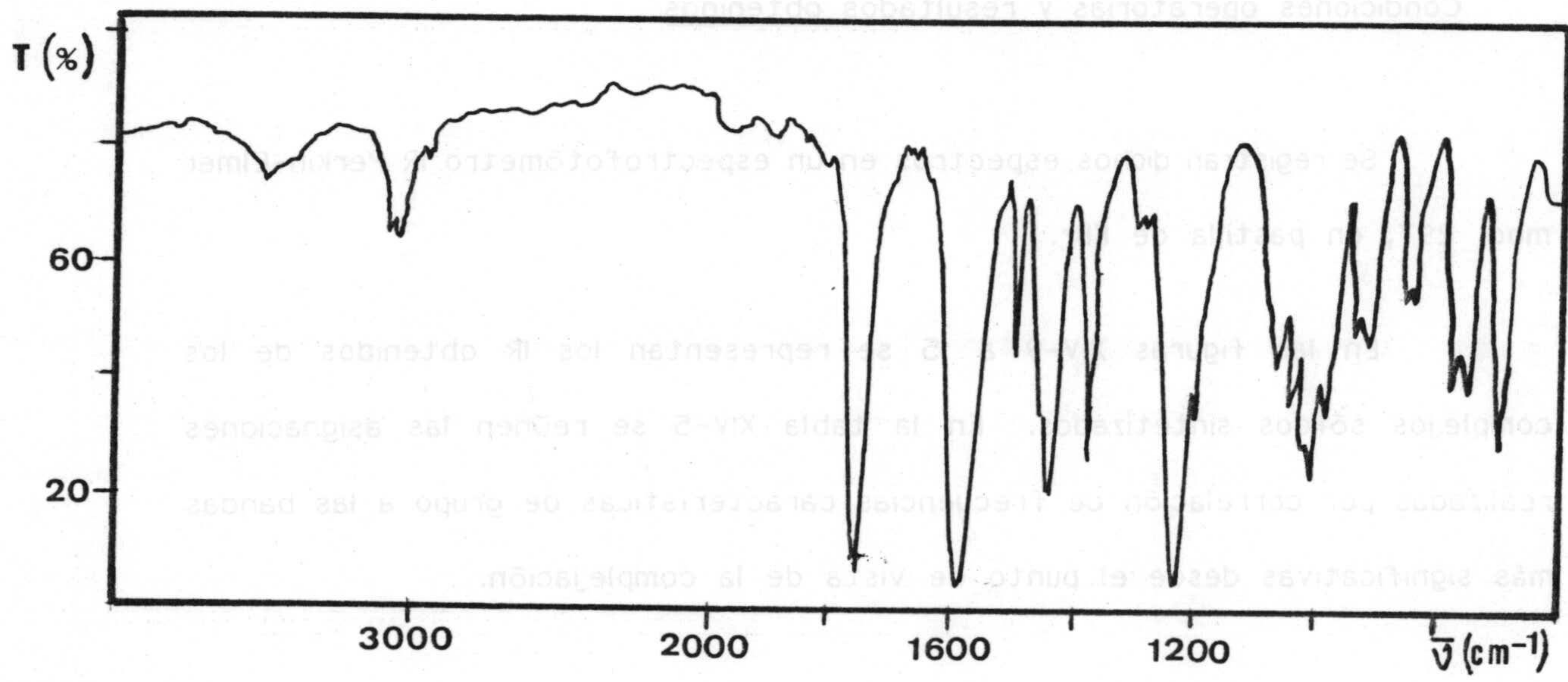


Figura XIV-10.- Espectro IR del complejo Cu(II)-NFAMHA.

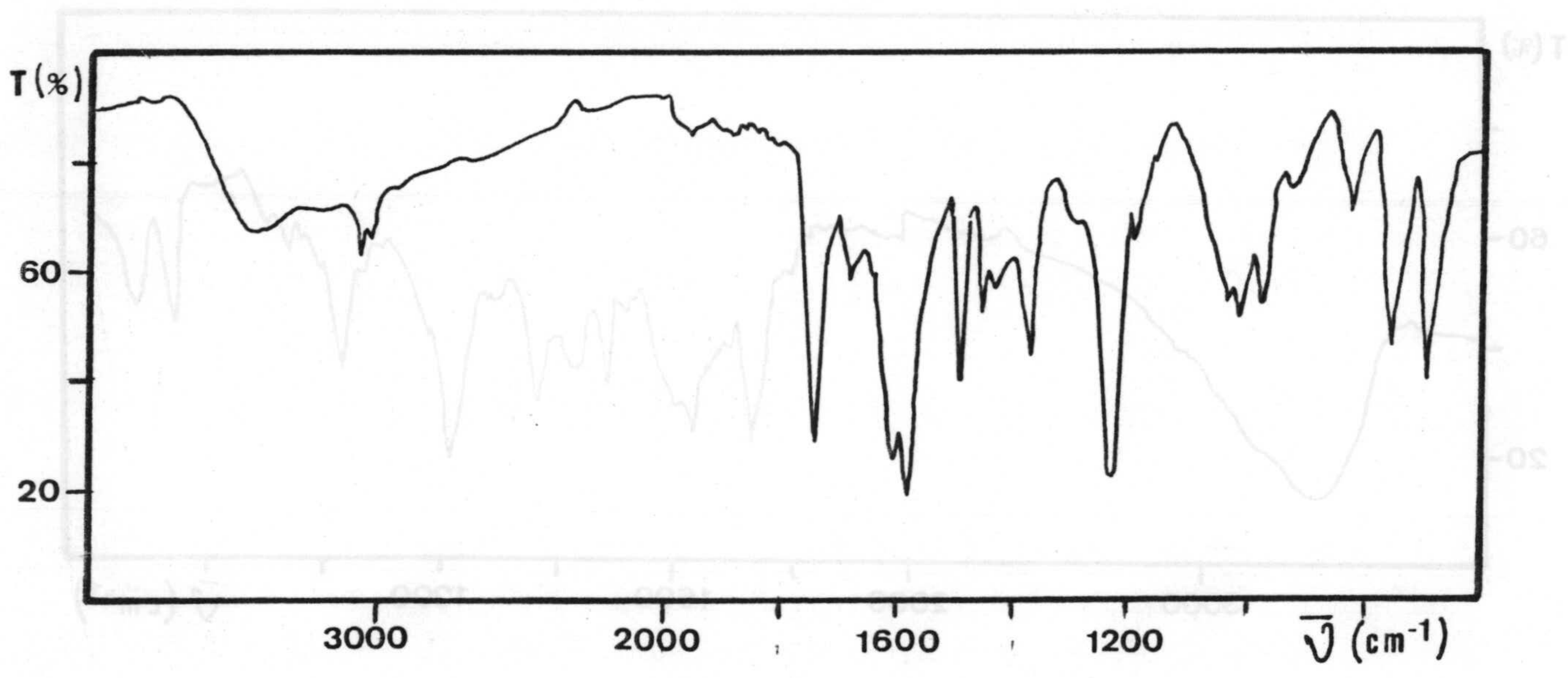


Figura XIV-11.- Espectro IR del complejo Cd(II)-NFAMHA.



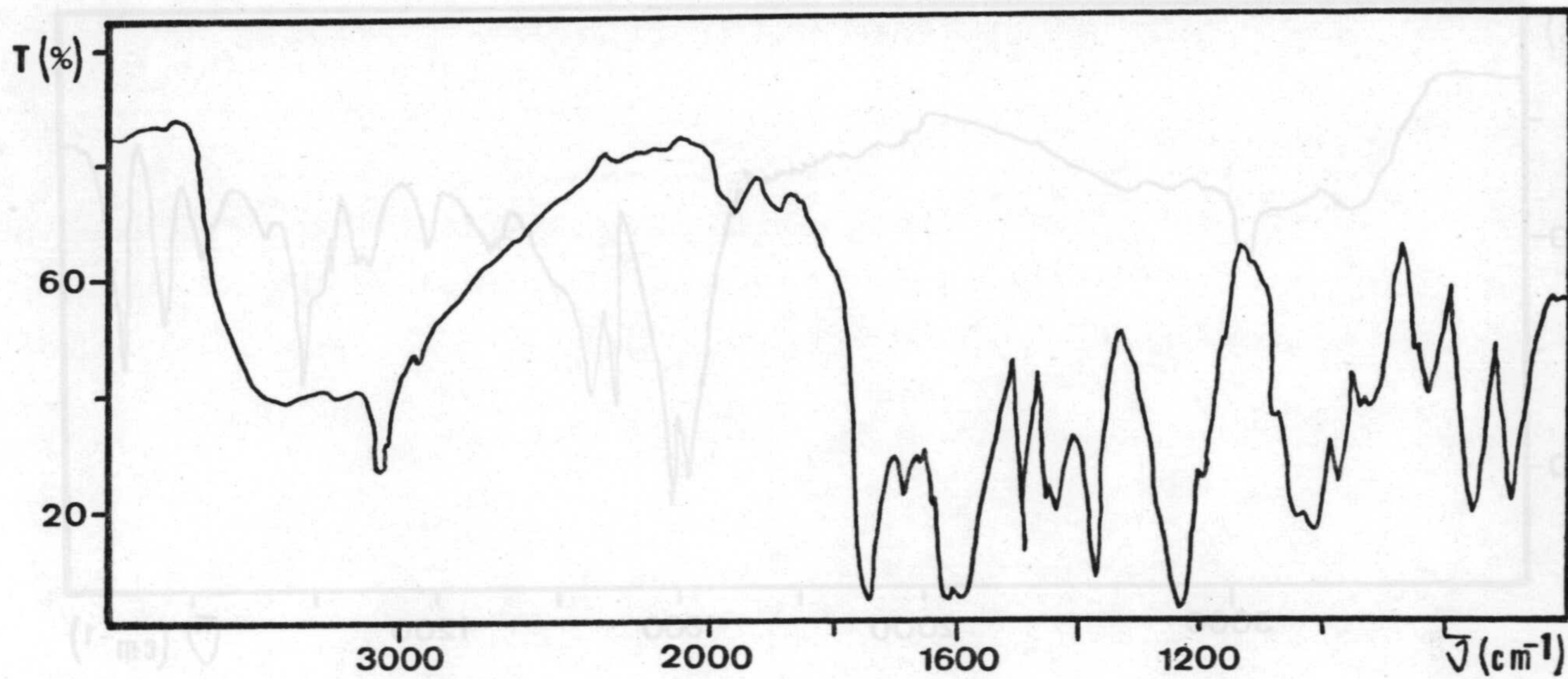


Figura XIV-12.- Espectro IR del complejo Ni(II)-NFAMHA.

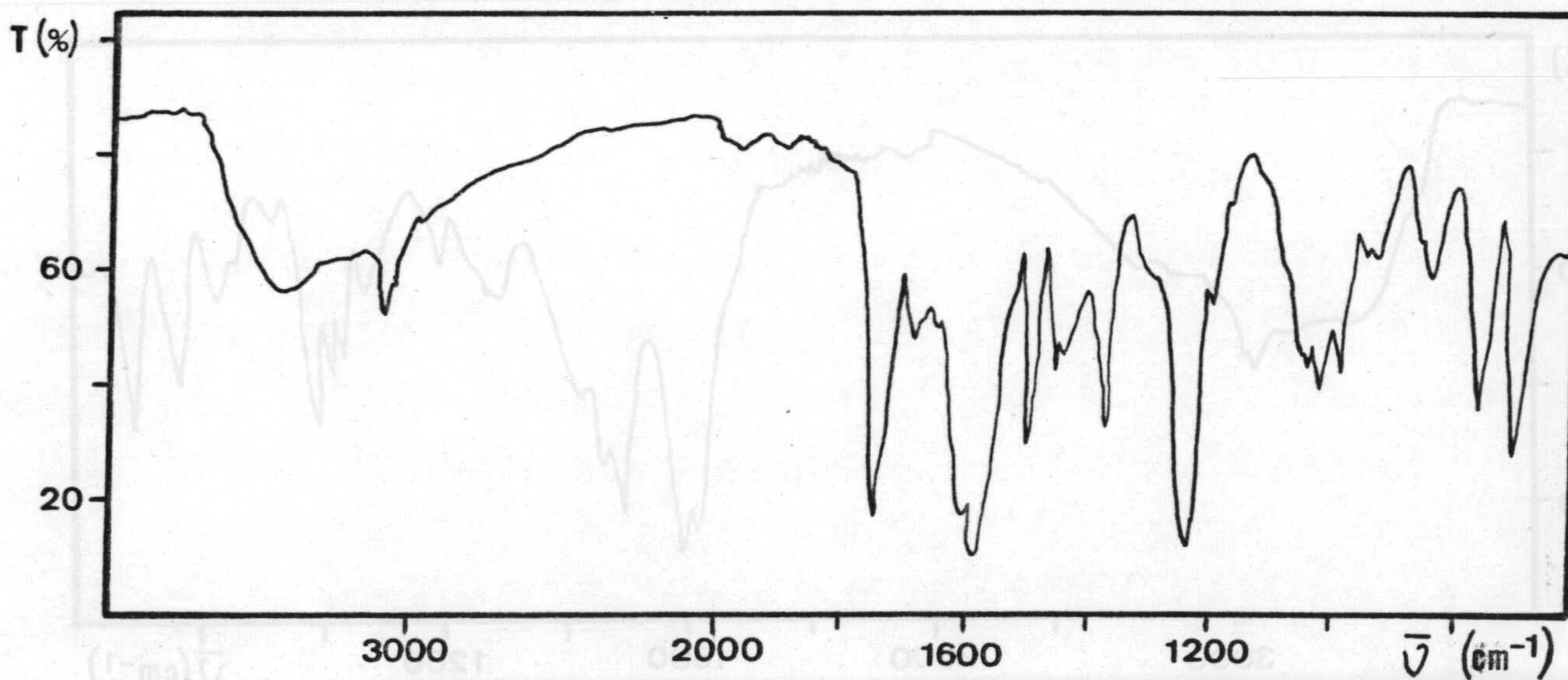


Figura XIV-13.- Espectro IR del complejo Co(II)-NFAMHA.



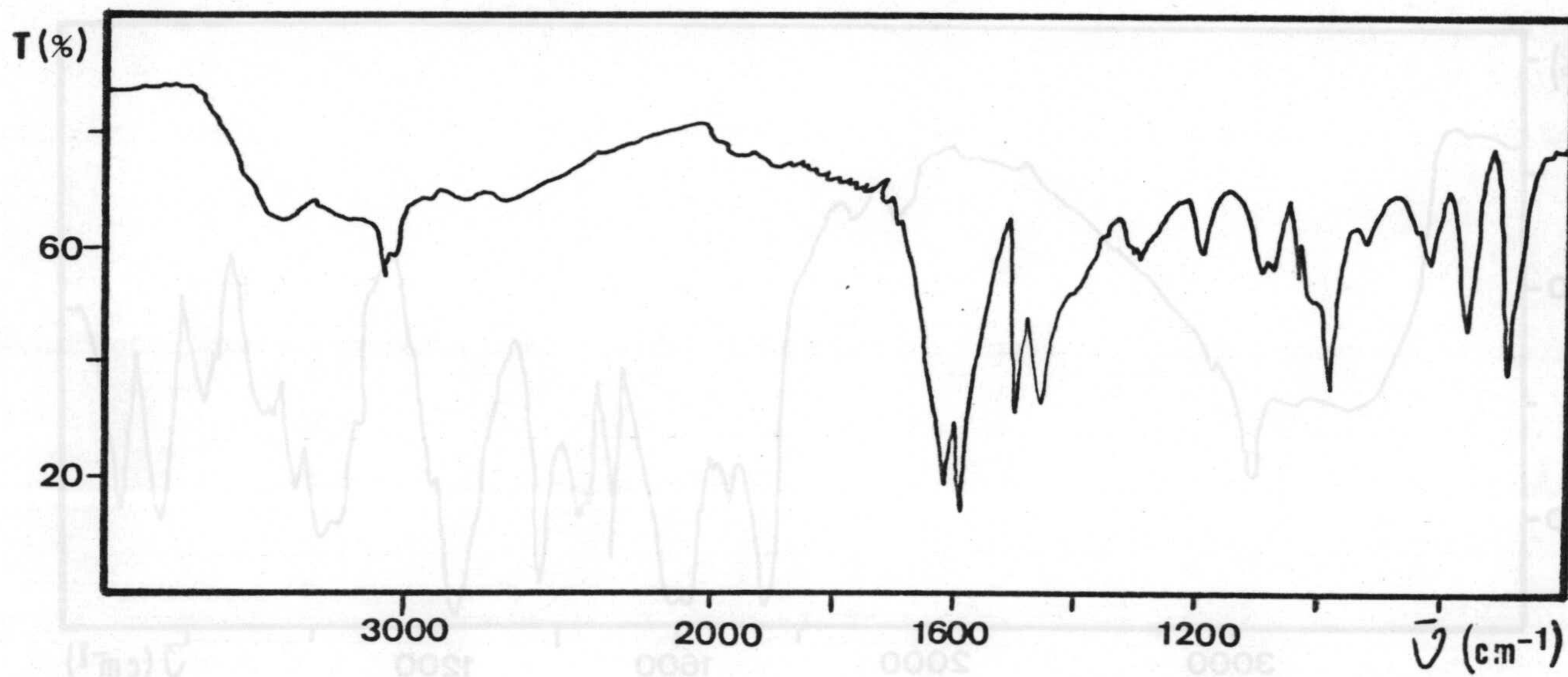


Figura XIV-14.- Espectro IR del complejo Ba(II)-NFAMHA.

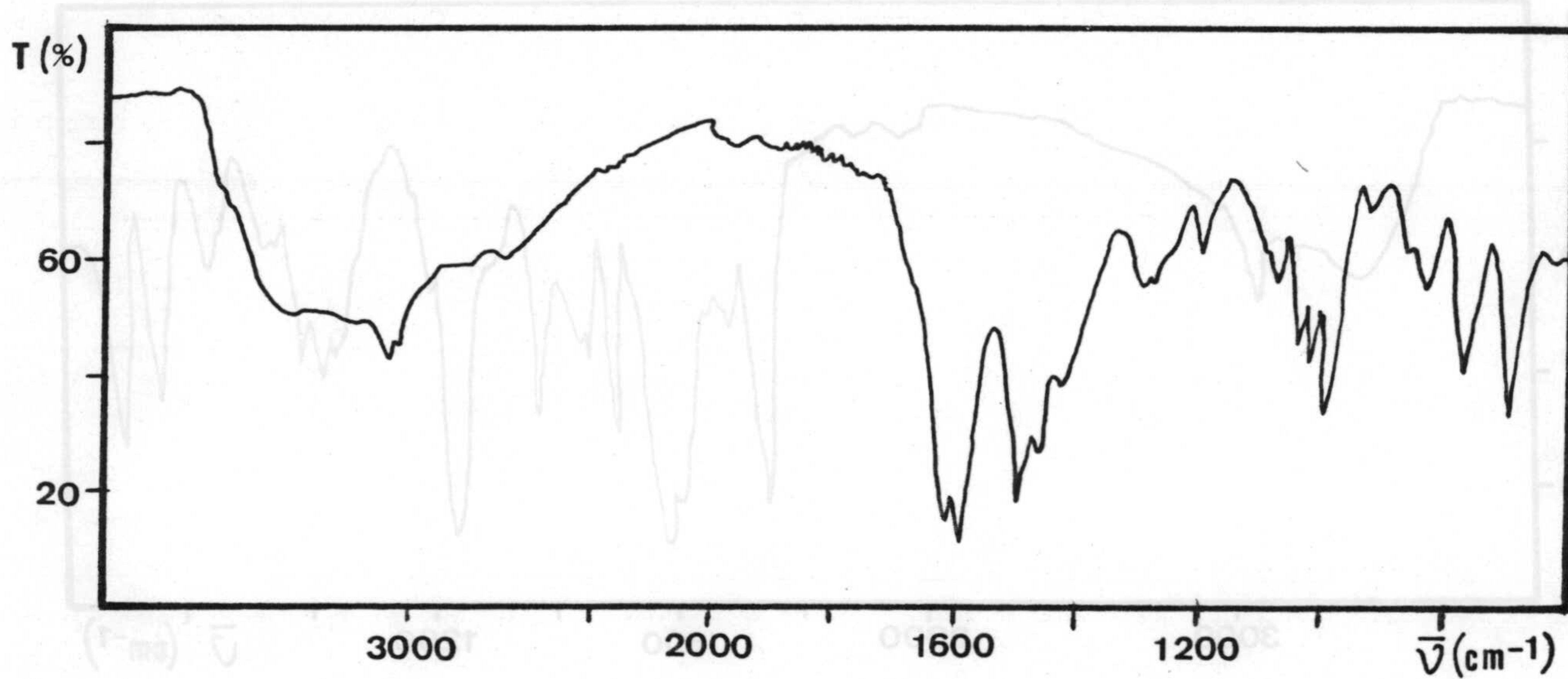


Figura XIV-15.- Espectro IR del complejo Sr(II)-NFAMHA.



TABLA XIV-5

Asignaciones de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los complejos sólidos - catión divalente : N-FAMHA.

Compuesto	OH	OH*	C=O acetato	C=O amida I	C-N	C-O-C	N-O
N-FAMHA		3180	1740	1640	1380	1225	1020-960
Mn (NFAMHA) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	3400		1740	1640	1370	1225	990
Cu (NFAMHA) <sub>2</sub>			1750	1610	1380	1230	1015-990
Cd (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	3420		1740	1610	1370	1230	1015-980
Ni (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	3400		1740	1610	1375	1230	1015-975
Co (NFAMHA) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	3420		1750	1610	1375	1235	1020-985
Ba (NFMHA) <sub>2</sub> * · ½ H <sub>2</sub> O	3420			1610			1010-985
SrOH (NFMHA)*	3420			1620			1025-990

OH\* = Hidroxámico.

(NFMHA)\* = N-fenil-mandelohidroxámico.



## Discusión de los resultados

Como consecuencia de la presencia de moléculas de agua en los complejos, se observa absorción en el intervalo de 3400–3600  $\text{cm}^{-1}$  (198). Igualmente se aprecia un ensanchamiento de las bandas que aparecen hacia 1600  $\text{cm}^{-1}$  por el mismo motivo.

La banda o bandas correspondientes a la vibración de tensión del OH hidroxámico, se presentan igualmente a frecuencia baja, debido a la formación de puentes de hidrógeno, siendo éstas fuertes y anchas, características del OH asociado. Se asigna a 3180  $\text{cm}^{-1}$  en el N-FAMHA. En todos los complejos sintetizados se observa la desaparición de dicha banda.

La banda correspondiente al acetato, grupo C = O, aparece a 1740  $\text{cm}^{-1}$  o un poco más elevada, excepto en los complejos de Ba(II) y de Sr(II) donde no se observan, debido probablemente a que dicho grupo desaparece en medio muy básico en el que se originan estos complejos, tal como se había indicado al estudiar el análisis elemental de los mismos. Por la misma razón la banda correspondiente al grupo C-O-C, que aparece entre 1225 y 1235  $\text{cm}^{-1}$ , no se observa para los complejos de alcalinotérreos.

La banda amida I, vibración de tensión C = O, está asignada a 1640  $\text{cm}^{-1}$  en el N-FAMHA. En todos los complejos se desplaza hacia menores valores de número de onda, lo que se puede interpretar en términos del grado de enlace covalente del Me-O (199), y que indica la participación de este grupo en la coordinación; esta interacción disminuye el carácter de doble enlace y por



consiguiente, éste absorbe a un número de onda más bajo (200). Todo ello confirma la estructura de ligando bidentado ya propuesta para el N-FAMHA.

La asignación a  $1380\text{ cm}^{-1}$  de la vibración de tensión C-N en el N-FAMHA, aparece en los complejos a análogos valores, excepto en los alcalinoterreos.

La vibración de tensión del enlace N-O se observa en el ligando libre en dos bandas a  $960$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  y experimentan pequeñas variaciones en los complejos, que pueden justificarse como consecuencia de la sustitución del protón del grupo oxima (201).

Lo expuesto anteriormente indica que la formación del quelato - para las estequiometrías 2 : 1 - es a través del grupo - C = O y el grupo - OH hidroxámico, previa desprotonación de éste.

Este proceso de complejación supone por lo tanto, la desaparición de alguna banda - tensión y deformación del OH hidroxámico - ; a la vez que el desplazamiento, variable según los complejos, de otras bandas, - tensión -C=O, tensión -C-N, tensión -N-O - como consecuencia de los desplazamientos electrónicos ocurridos en dicho proceso. ( Tabla XIV-5 ).







Capítulo XIV-2 :

COMPLEJOS SOLIDOS DE VANADIO







ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS VANADIO(V)-NFAMHA ; VANADIO(V)-NFAMHA-CLORURO;  
Y VANADIO(V)-NFAMHA-TIOCIANATO.

A continuación se describe la síntesis y el estudio mediante técnicas de análisis elemental, termogravimétrico e IR de los complejos que forma el reactivo con el ión vanadio(V) a pH 2'6 y de los complejos de ligando mixto vanadio(V)-NFAMHA-cloruro y vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.

1.-SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS DE VANADIO.

Se operó sobre tres disoluciones acuosas  $2 \cdot 10^{-2}$  M en vanadio(V), la primera preparada a pH 2'6 por adición de ácido clorhídrico, la segunda en medio 4'8 N en dicho ácido y la tercera en ácido sulfúrico 1'8 N y en presencia de una concentración en tiocianato  $10^{-3}$  M.

Dichas disoluciones se agitan con tres alícuotas de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M en cloroformo durante una hora. Transcurrido dicho tiempo se separa la fase orgánica, que se seca sobre sulfato sódico anhidro. Se destila a vacío el disolvente y el sólido se seca a vacío.



## 2.-ANÁLISIS ELEMENTAL, TÉRMICOS E INFRARROJOS.

Se procedió al análisis elemental, térmicos e IR de los sólidos obtenidos operando de manera idéntica a la descrita en el estudio realizado sobre los complejos formados entre el N-FAMHA y diversos cationes divalentes. En consecuencia prescindimos de relatar de nuevo el procedimiento operativo.

### Discusión de resultados

Los datos encontrados al realizar el análisis elemental a los sólidos obtenidos se reúnen en la tabla XIV-6. Los porcentajes teóricos indicados se refieren a la fórmula propuesta tras el estudio de cada complejo.

TABLA XIV-6

Análisis elemental de los complejos de vanadio(V)

Fórmula propuesta	C %		H %		N %	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$\text{VO}_2\text{H}-(\text{NFAMHA})_2 \cdot \text{HCl}$	55'78	54'78	4'39	4'47	4'07	3'99
$\text{VO}_2\text{H}-(\text{NFAMHA})_2 \cdot 2\text{HCl}$	52'98	54'01	4'31	4'39	3'86	3'80
$\text{VO}-(\text{NFAMHA})_2\text{-SCN}$	57'14	58.27	4'07	4'13	6'06	5'94



Los diagramas ATG y DTG del complejo vanadio(V)-NFAMHA obtenido a pH 2'6 (Figura XIV-16) presenta entre 100 °C y 160 °C una primera pérdida de masa que puede asignarse a la pérdida de un mol de ácido clorhídrico (teórico 5'6% ; experimental 4'4% ). Con posterioridad se observan otras dos pérdidas de masa; la primera entre 160 °C y 350 °C, con un porcentaje experimental de pérdida del 63'0% y la segunda entre 425 °C y 525 °C correspondiente a la pérdida de un 22'0% de la masa. El porcentaje de residuo es 10'6%, correspondiente a la formación de  $V_2O_5$  (teórico 13'4%).

El complejo Vanadio(V)-NFAMHA obtenido en medio 4'8 N en ácido clorhídrico presenta una primera pérdida de masa entre 120 °C y 150 °C correspondiente a un 11'0%, ( porcentaje teórico para la pérdida de dos moles de ácido clorhídrico 10'5%). A continuación la molécula experimenta un proceso de descomposición prácticamente constante para notar una última y más importante descomposición entre 450 °C y 525 °C (temperatura análoga a la correspondiente a la pirólisis del complejo obtenido a pH 2'6). El porcentaje de residuo es del 11'2%; el correspondiente a la formación del pentóxido de vanadio es del 13'1%.

Finalmente el complejo de ligando mixto originado con tiocianato presenta un térmico en el que se observan pérdidas entre 100 °C y 150 °C la primera, 200 °C y 350 °C la segunda y entre 450 °C y 525 °C la tercera; con porcentajes experimentales del 4'3, 54'0 y 38'8 %. El producto no deja residuo.

Son notorias, por otra parte, las diferencias observadas entre los complejos obtenidos y el reactivo.(Cap XIV-3).



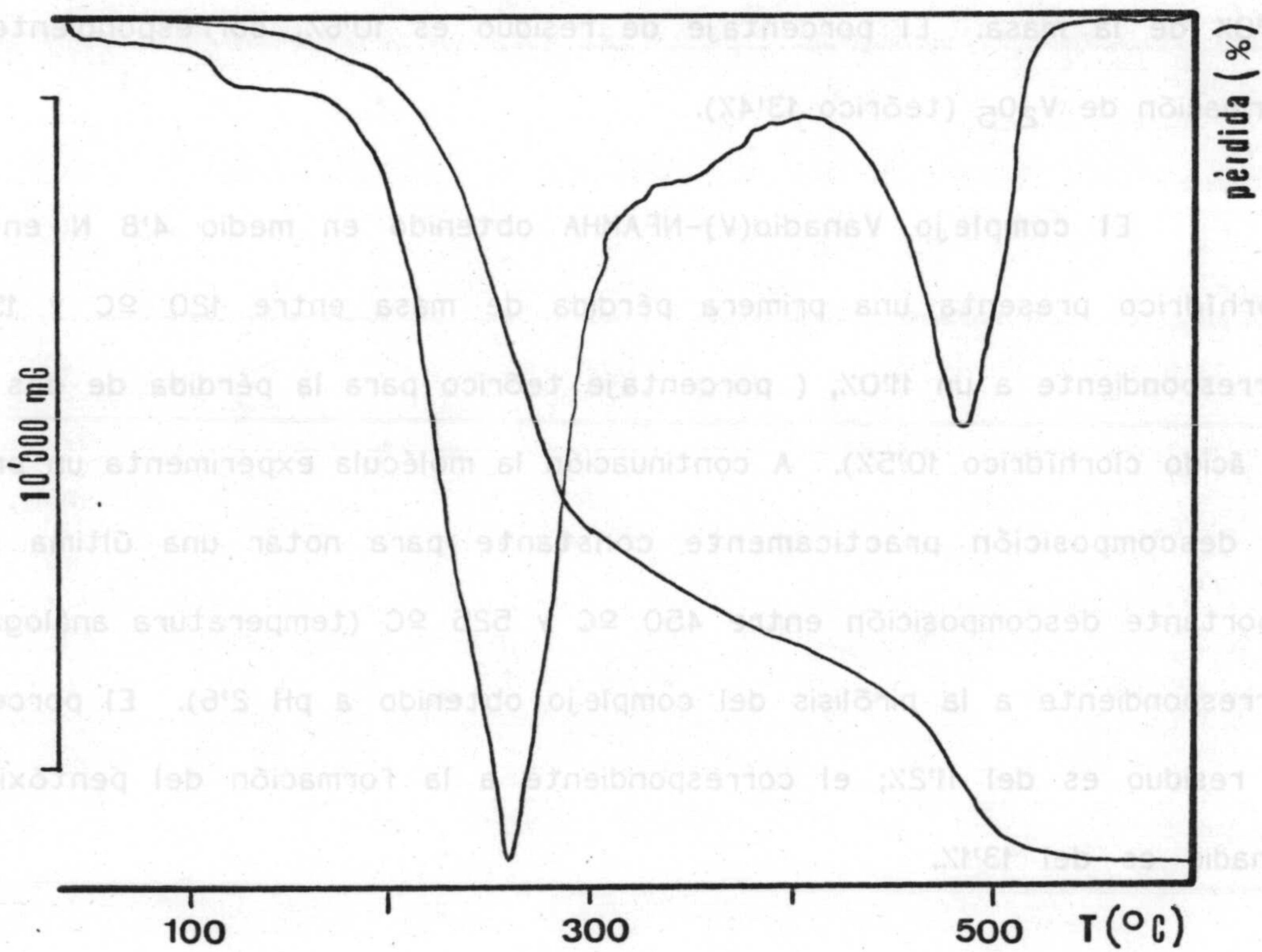


Figura XIV-16.- Diagramas ATG y DTG del complejo vanadio(V)-NFAMHA obtenido a pH 2'6. Peso de la muestra, 14'375 mg.



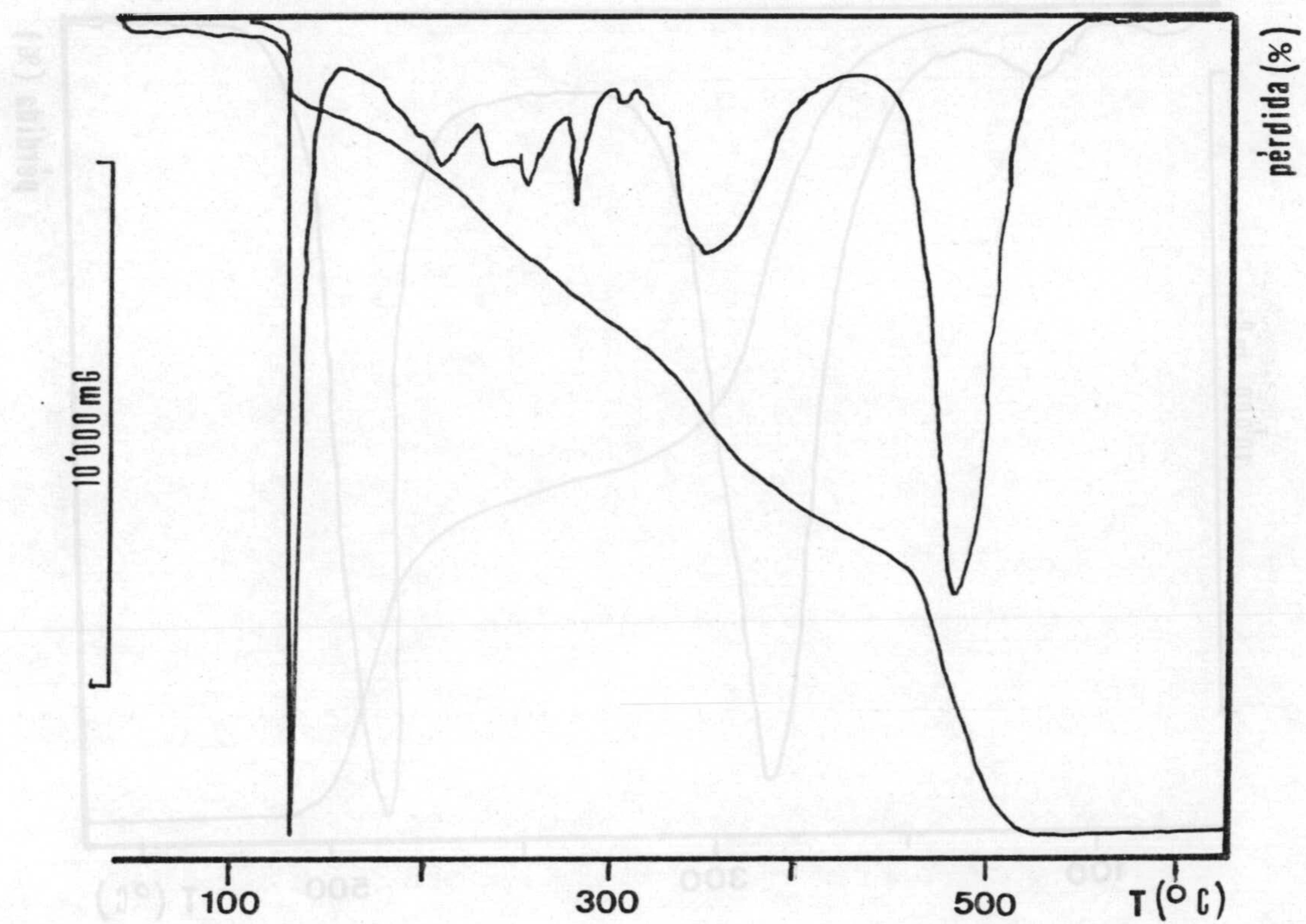


Figura XIV-17.- Diagramas ATG y DTG del complejo vanadio(V)-NFAMHA obtenido en medio HCl 4'8 N.  
 Peso de la muestra, 17'615 mg.



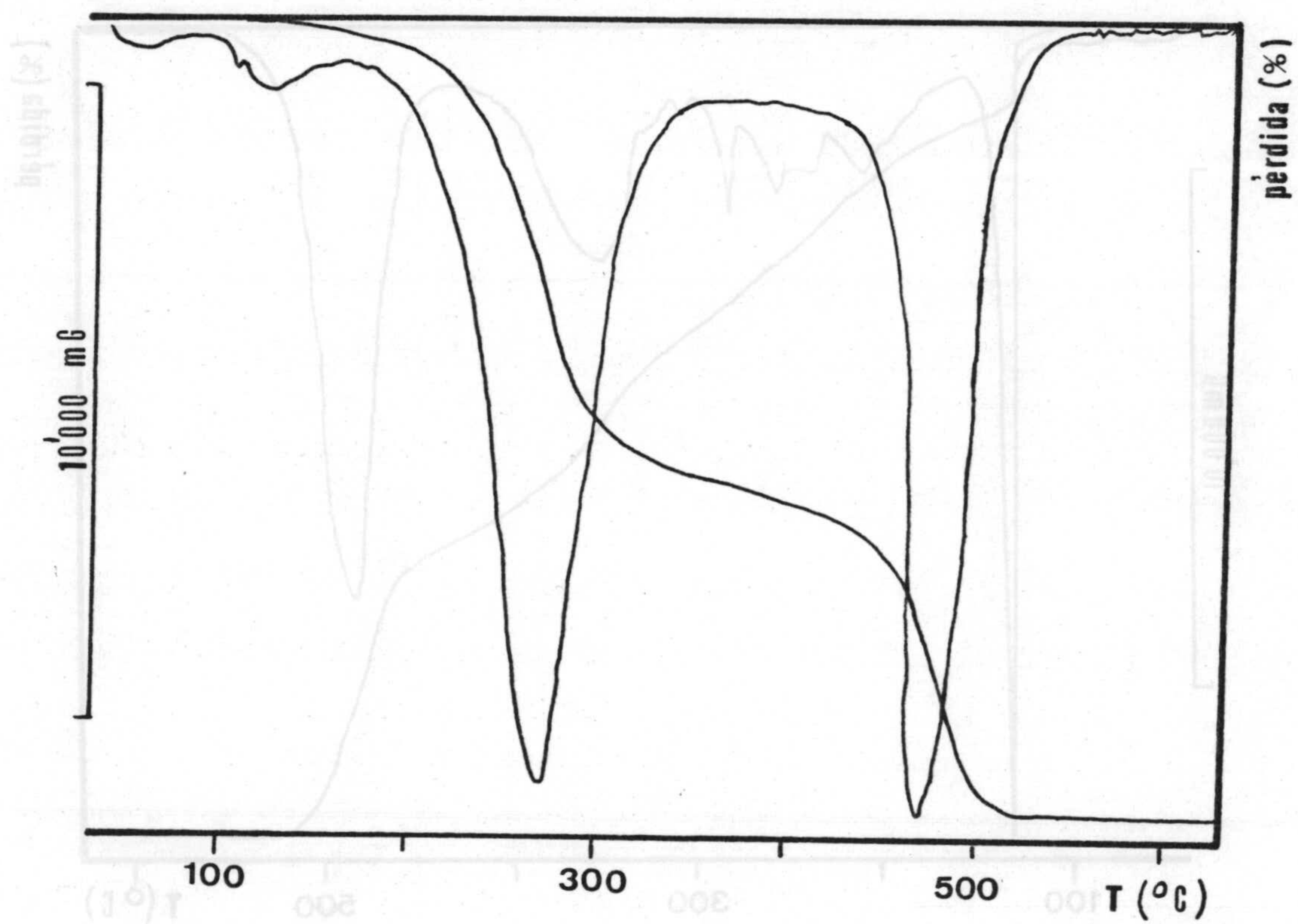


Figura XIV-18.- Diagramas ATG y DTG del complejo vanadio(V)-NFAMHA-tiocianato.  
 Peso de la muestra, 13'200 mg.



Los espectros IR obtenidos de los complejos sólidos de vanadio se representan en las figuras XIV-19,20,21.

Puede observarse para el complejo Vanadio(V)-NFAMHA obtenido a pH=2'6 (fig XIV-19) una banda alrededor de  $3350\text{ cm}^{-1}$ , asignable al OH sin asociar del enlace V-OH. Dicha banda se debilita y se ensancha en el complejo obtenido en medio ácido clorhídrico 4'8 N (fig XIV-20), debido a que la protonación hace que aumente considerablemente la asociación por puentes de hidrógeno. En el complejo de tiocianato (fig XIV-21) aparece alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  la banda asignable a los OH asociados.

A  $2040\text{ cm}^{-1}$  aparece en el complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato y no así en el resto, una banda que asignamos al  $\text{SCN}^{-1}$ , desplazada de la posición habitual (entre  $2135\text{ cm}^{-1}$  y  $2170\text{ cm}^{-1}$ ) a consecuencia de encontrarse en forma de ión.

La banda amida I, correspondiente a la vibración de tensión C=O, está desplazada en todos los complejos sólidos de vanadio hacia mayores valores del número de onda.

En los tres complejos sólidos, aparece entre  $930\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la tensión del enlace V=O. Dicha banda como era de esperar no aparece en el espectro IR del ácido libre.

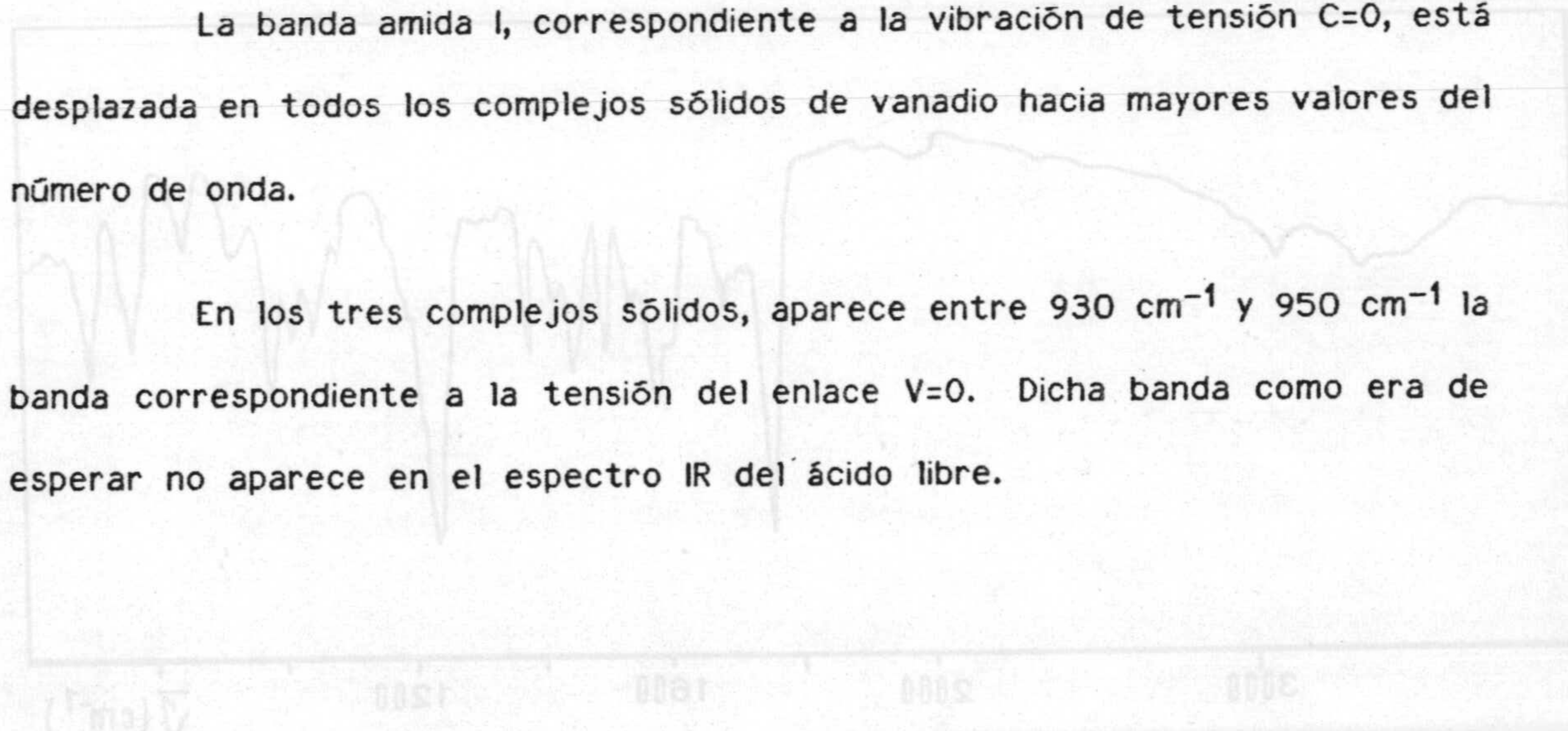


Figura XIV-20 - Espectro IR del complejo sólido Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato



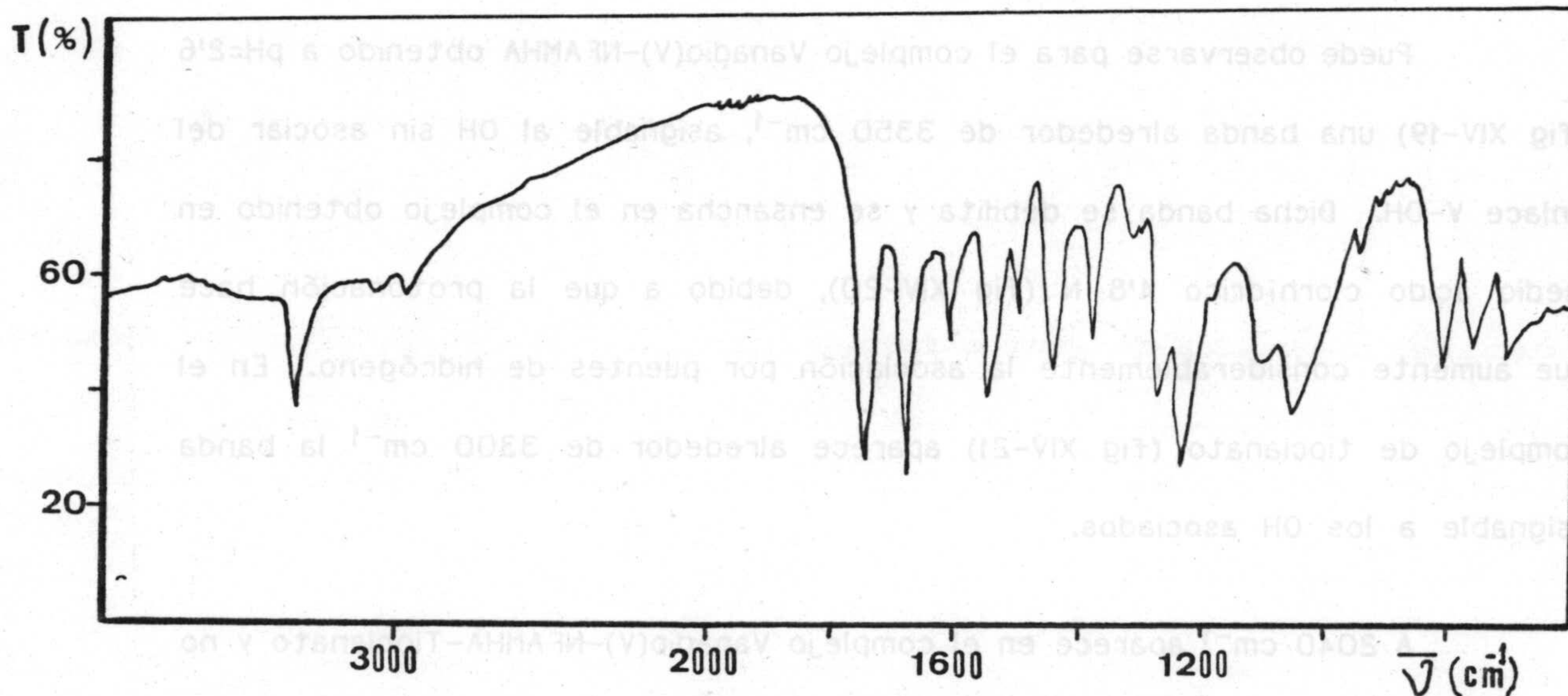


Figura XIV-19.- Espectro IR del complejo sólido Vanadio(V)-NFAMHA

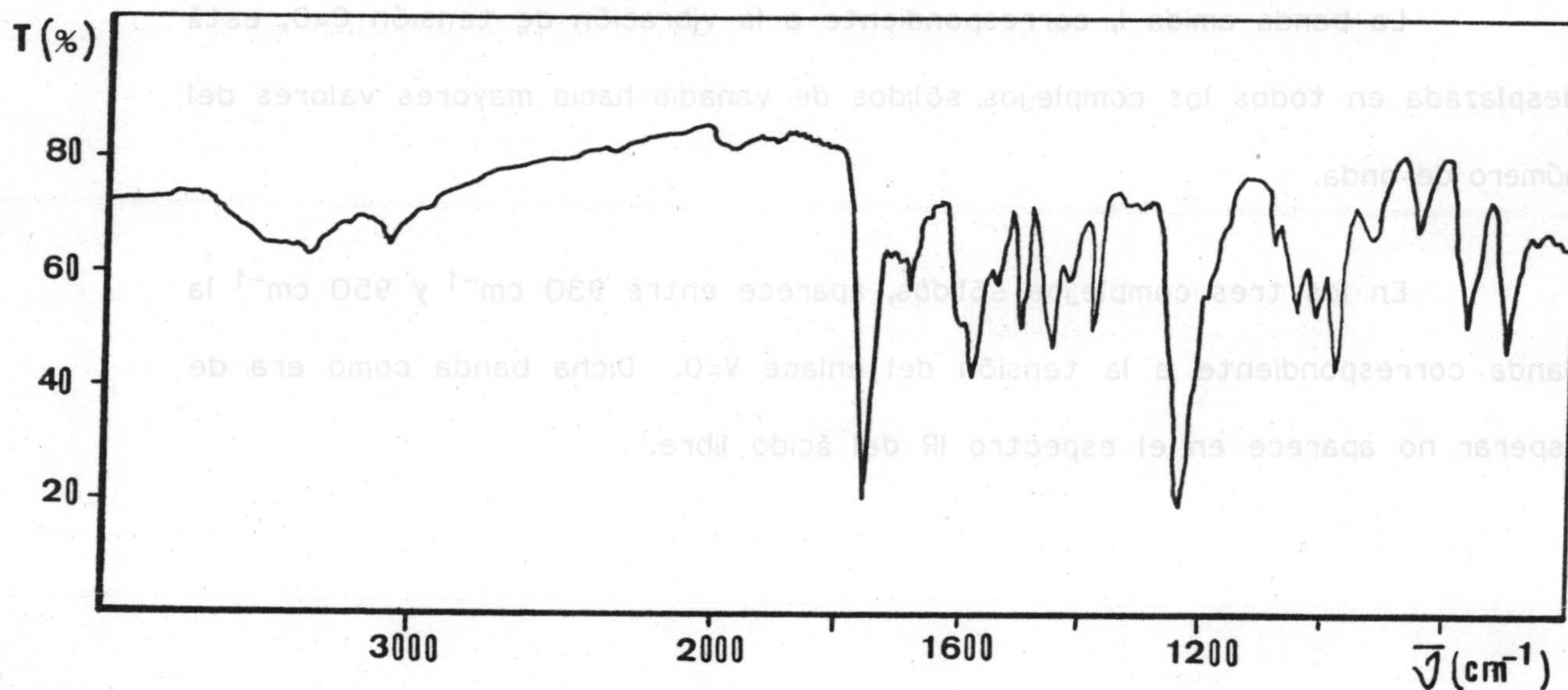


Figura XIV-20.- Espectro IR del complejo sólido Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro



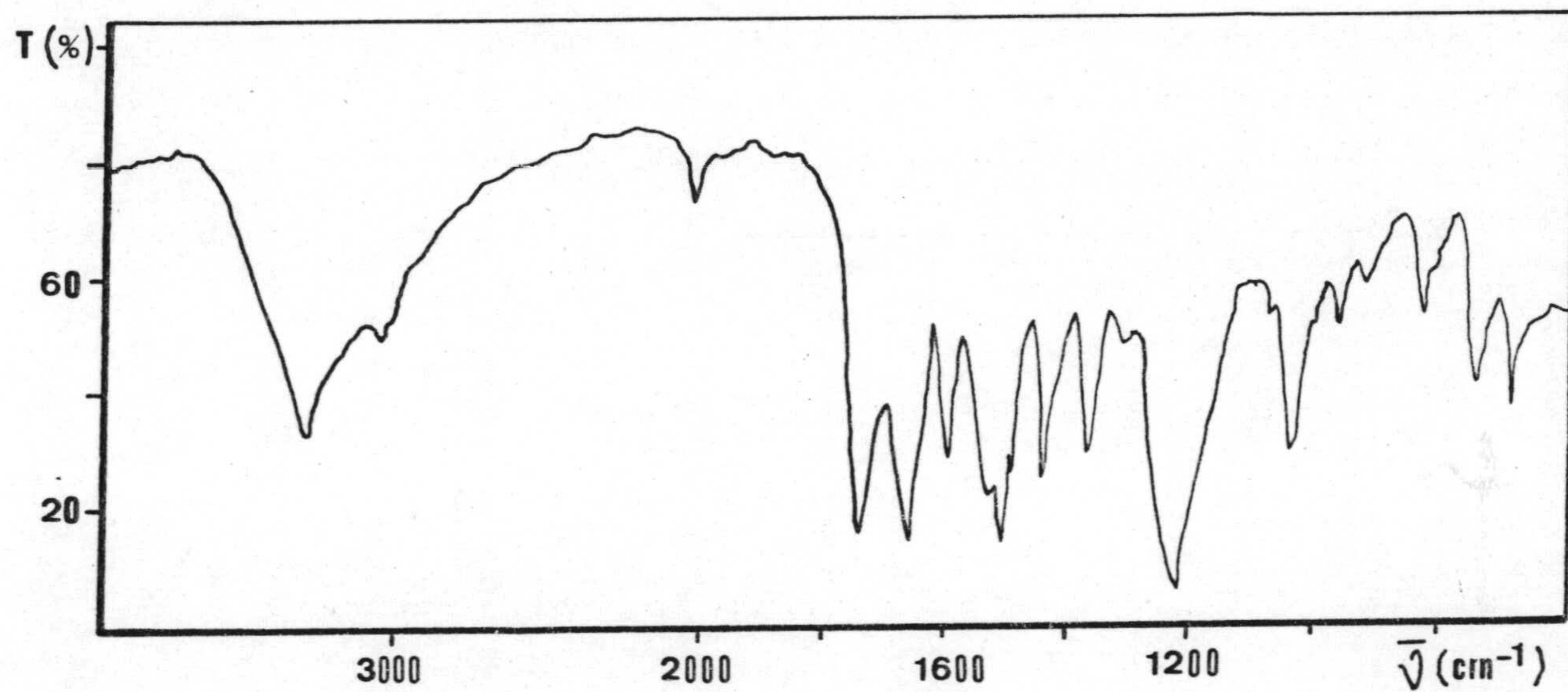


Figura XIV-21.- Espectro IR del complejo sólido Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.







CONCLUSIONES







## CONCLUSIONES

1.- Se sintetiza el ácido N-fenil-acetil-mandelohidroxámico (N-FAMHA) por condensación del cloruro de ácido acetilmandélico (obtenido a partir del ácido O-acetilmandélico) y de N-fenilhidroxilamina en medio bicarbonatado. Se utilizan como criterios de identificación y pureza análisis elemental e IR.

2.- Se establecen los espectros de absorción UV del NFAMHA en agua, cloroformo, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, agua saturada de cloroformo y cloroformo saturado de agua, encontrando los valores que se reúnen en la tabla siguiente, en la que se observa en todos los casos, la existencia de un máximo de absorción entre los 264 y 272 nm. Asimismo se proponen nuevos métodos de determinación de N-FAMHA en cada uno de estos disolventes.

Disolvente	Máximos de absorción $\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Zona de mínimo error (M)
Agua	266	4380	$5'5 \cdot 10^{-5}$ a $2'0 \cdot 10^{-4}$
Cloroformo	263	9400	$2'2 \cdot 10^{-5}$ a $1'0 \cdot 10^{-4}$
Etanol	266	9100	$2'5 \cdot 10^{-5}$ a $8'0 \cdot 10^{-5}$
Benceno	272	1900	$1'3 \cdot 10^{-4}$ a $4'0 \cdot 10^{-4}$
Tetracloruro de carbono	270	6130	$2'4 \cdot 10^{-5}$ a $1'6 \cdot 10^{-4}$
Agua saturada de cloroformo	265	4500	$5'0 \cdot 10^{-5}$ a $1'6 \cdot 10^{-4}$
Cloroformo saturado de agua	264	7490	$3'0 \cdot 10^{-5}$ a $1'1 \cdot 10^{-4}$



El pH ejerce una notable influencia sobre los espectros de absorción de N-FAMHA realizados en disolución acuosa a fuerzas iónicas 0'1 M, 0'05 M y 0'001 M. El máximo de absorción situado a 300 nm (que a fuerza iónica 0'001 M se transforma en un hombro) se desplaza hacia regiones de menor longitud de onda al tiempo que se observa un aumento en las absorbancias al incrementar el pH.

Los espectros UV obtenidos al operar sobre disoluciones de N-FAMHA preparadas al 10 %, 25 % y 50 % de dioxano en agua y fuerzas iónicas 0'1 M y 0'001 M, presentan variaciones con el pH análogas a las encontradas en disolución acuosa.

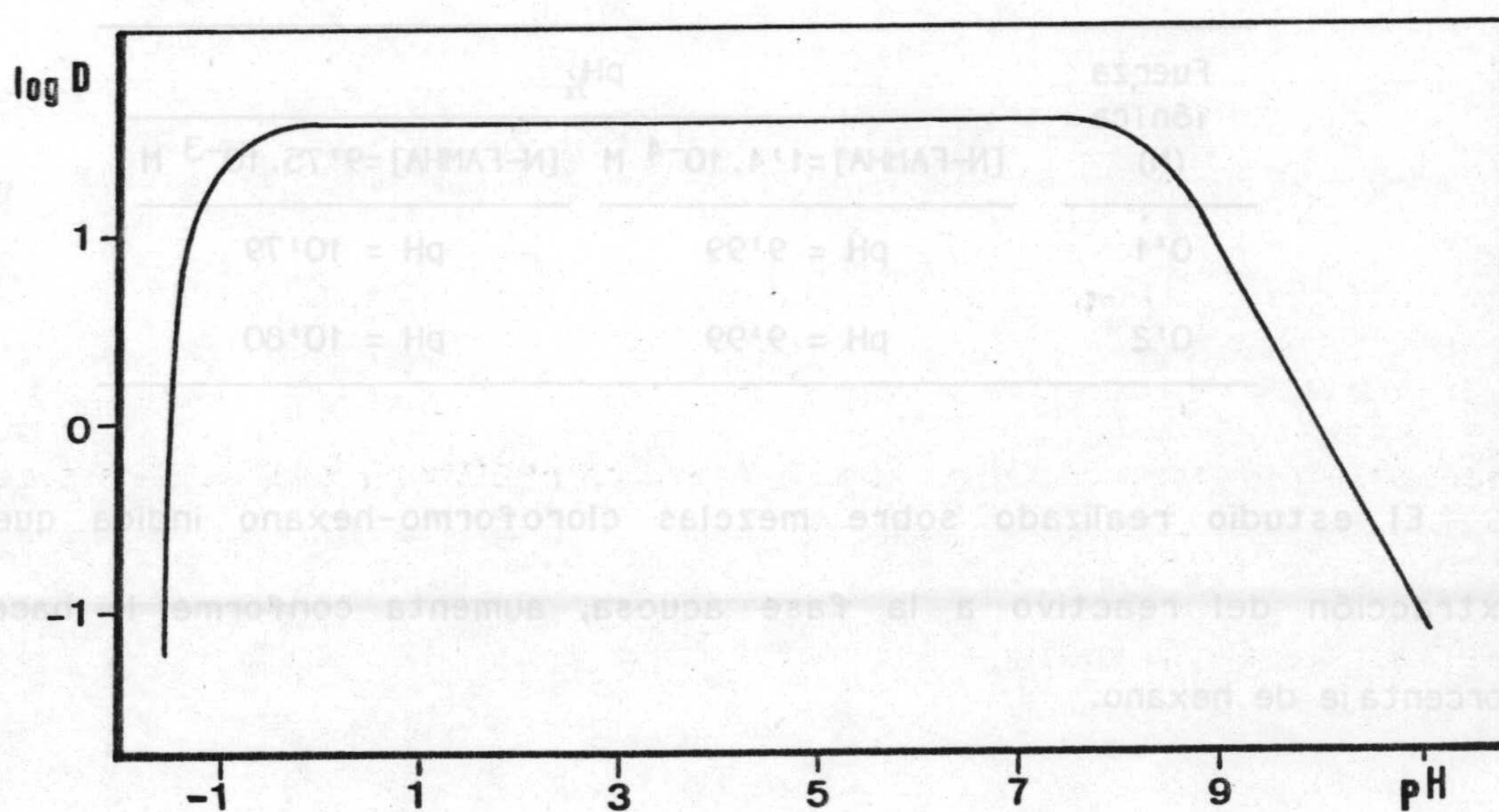
Las disoluciones de reactivo en agua muestran mayor estabilidad en medio ácido y neutro que en medio básico. En los primeros medios las absorbancias permanecen constantes durante un mes, mientras que en medio básico varían a partir de los diez días.

3.- Se determina la solubilidad del N-FAMHA en agua, agua saturada de cloroformo, cloroformo, cloroformo saturado de agua, etanol, benceno, tetracloruro de carbono y metil isobutil cetona; utilizando el método espectrofotométrico en todos ellos excepto en el último y además para aquellos en los que el reactivo es más soluble se aplica también el método de Rose. Los resultados encontrados se reúnen en la tabla siguiente:



Disolvente	T (°C)±1	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
Agua	22	0'13 ± 0'01
Agua saturada de cloroformo	20	0'20 ± 0'02
Cloroformo	22	103'57 ± 1'50
Cloroformo saturado de agua	20	83'92 ± 2'30
Etanol	24	91'33 ± 1'70
Benceno	24	7'70 ± 0'10
Tetracloruro de carbono	24	1'60 ± 0'01
Metil isobutil cetona	27	79'00 ± 2'00

4.- Por via espectrofotométrica se estudia la distribución del N-FAMHA entre agua y cloroformo en función del pH, encontrando un aumento en la extracción del reactivo en fase acuosa, en medios muy ácidos (  $E \approx 100\%$  para  $[H^+] > 30\text{ M}$  ) y básicos (  $E \approx 100\%$  para  $pH > 12$  ), mientras que entre  $pH < 8$  y  $[H^+] < 10\text{ M}$  el porcentaje de extracción es proximo a cero.



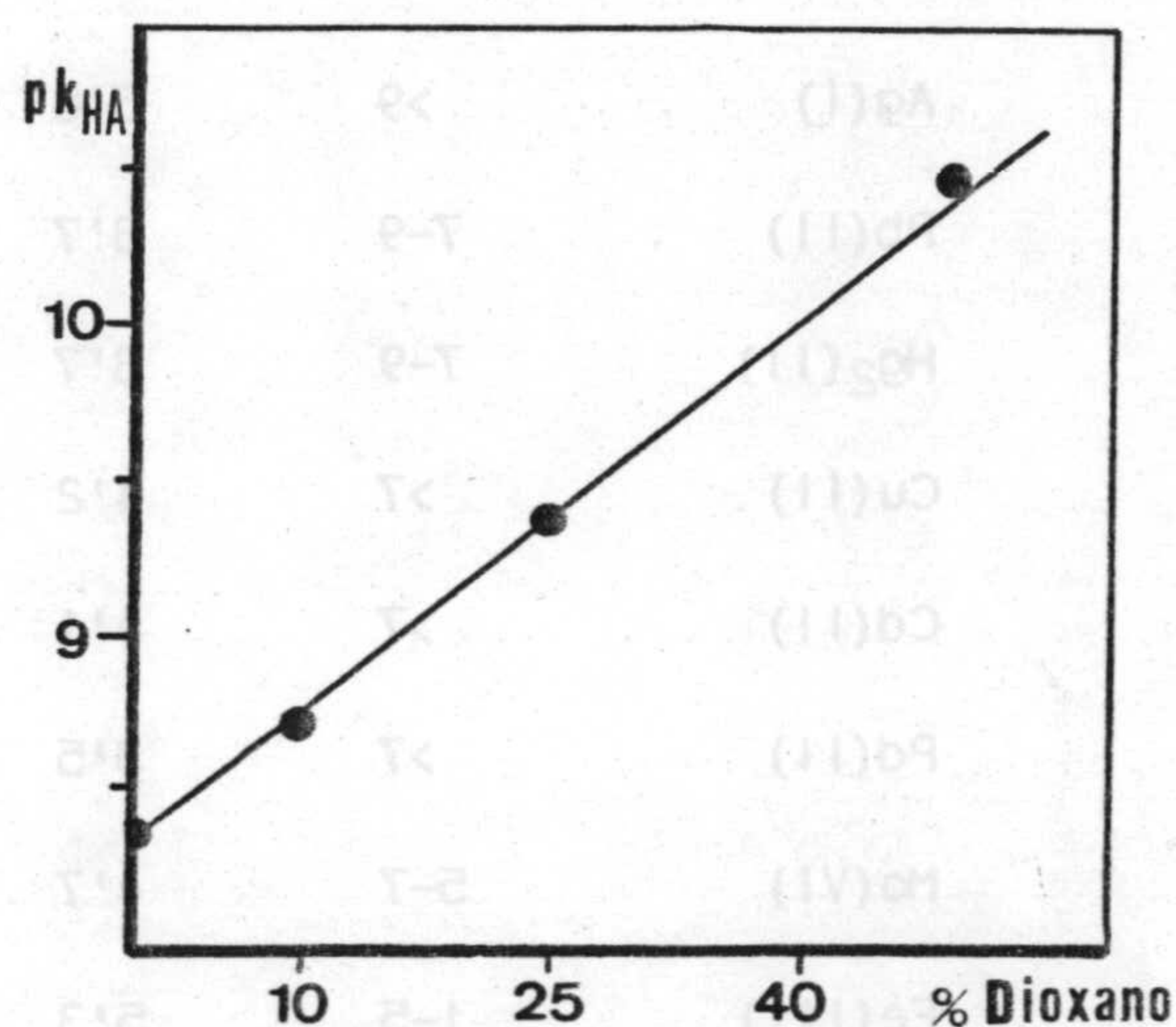






5.- Por aplicación del método espectrofotométrico de Pease y Williams en agua y en mezclas de dioxano-agua se determina el  $pK_{HA}$  del N-FAMHA, encontrando una disminución del mismo conforme aumenta la fuerza iónica del medio, así como una relación lineal entre el  $pK_{HA}$  y el tanto por ciento de dioxano en el disolvente.

Disolvente	Fuerza iónica (M)		
	0'1	0'05	0'001
Agua	8'35	8'45	8'70
Dioxano 10%	8'70	-	9'00
Dioxano 25%	9'40	-	9'60
Dioxano 50%	10'50	-	10'60



A partir de medidas de la distribución de N-FAMHA en agua y cloroformo se calcula:  $pK_H = 0'25$  y  $pK_{HA} = 8'35$ . ( $\mu = 0'1 M$ ).

6.- Se estudia la reaccionabilidad general colorimétrica y extracto - colorimétrica (por extracción en cloroformo) frente a 42 iones inorgánicos en distintos intervalos de pH. En el primer caso se observa reacción con 28 iones y en el segundo con 12. De ellos, alcanzan  $pD \geq 5'0$  cinco iones en medio homogéneo y tres por extracción.



5.- Por aplicación del método espectrofotométrico de Pease y Williams en agua y en mezclas de dioxano-agua se determina el pH del N-FAMHA, encontrando una disminución del mismo conforme aumenta la fuerza iónica del medio.

Ión	General		Extracto-colorimétrica	
	pH	pD	pH	pD
Ag(I)	>9	5'0	-	-
Pb(II)	7-9	3'7	-	-
Hg <sub>2</sub> (II)	7-9	3'7	-	-
Cu(II)	>7	4'2	7-9	4'2
Cd(II)	>7	4'1	-	-
Pd(II)	>7	3'5	7-9	3'7
Mo(VI)	5-7	4'7	5-7	4'7
Fe(III)	1-5	5'3	4-7	5'8
Fe(II)	1-7	5'7	6-8	6'0
Co(II)	>7	4'4	5-7	3'6
Ni(II)	>9	4'6	5-7	4'0
Mn(II)	7-9	4'7	-	-
Sn(II)	1-7	5'4	-	-
Al(III)	7-9	3'9	-	-

6.- Se estudia la reaccionabilidad general colorimétrica y extracto-colorimétrica (por extracción en cloroformo) frente a 45 iones inorgánicos en distintos intervalos de pH. En el primer caso se observa reacción con 58 iones y en el segundo con 15. De ellos, alcanzan pD 2'50 cinco iones en medio homogéneo y tres por extracción.

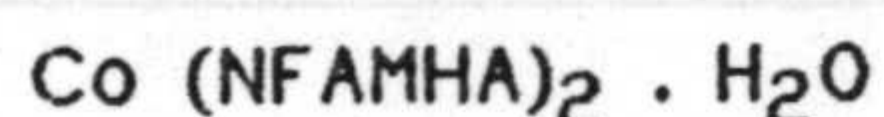
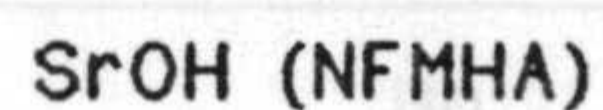
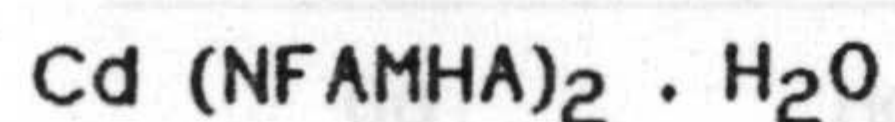
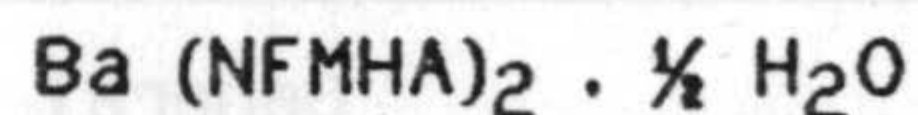
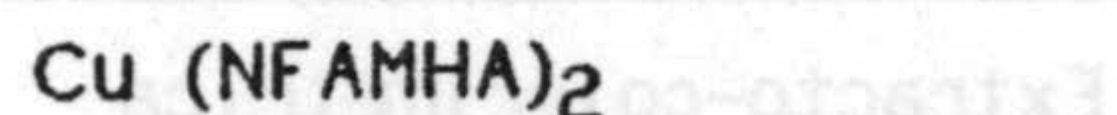
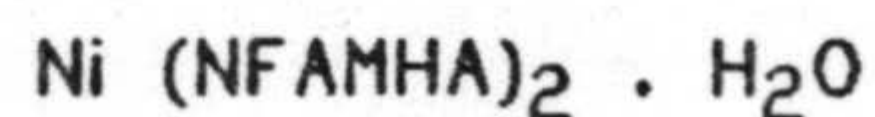


Ión	General		Extracto-colorimétrica	
	pH	pD	pH	pD
In(III)	4-6	3'0	-	-
V(V)	1-3	5'4	1-3	5'4
Nb(V)	1-6	4'3	-	-
U(VI)	7-9	3'7	-	-
Ti(IV)	1-5	4'6	1-5	4'3
Zr(IV)	3-7	4'6	-	-
Th(IV)	5-7	3'7	-	-
Ce(III)	7-9	4'0	<7	4'7
Ce(IV)	>9	4'3	<7	4'7
Y(III)	>7	4'3	1-7	4'3
Sr(II)	>9	3'2	-	-
Ba(II)	>9	3'2	-	-
Zn(II)	>7	3'2	-	-
Mg(II)	7-9	3'9	-	-

Se estudia la influencia que ejerce la presencia de agentes enmascarantes sobre la reaccionabilidad extracto-colorimétrica del N-FAMHA frente a iones inorgánicos.

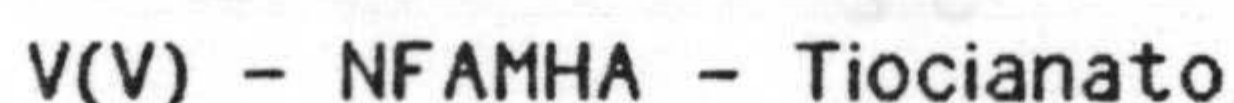
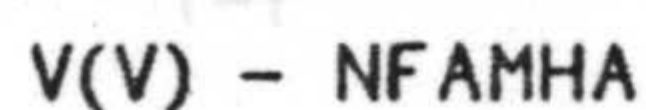


7.- Se sintetizan e identifican por análisis elemental, térmico e IR los siguientes complejos en estado sólido:



Del estudio realizado sobre los IR, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión del OH hidroxámico y el desplazamiento de la vibración de tensión C=O (situado a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  en el N-FAMHA) hacia menores valores de número de onda, lo que indica la formación del quelato (para los complejos 2:1, R:C) a través de los grupos C=O y OH hidroxámico previa desprotonación de éste.

Asimismo se sintetizan y caracterizan los complejos sólidos de vanadio:



los cuales se identifican por análisis elemental, térmico e IR.

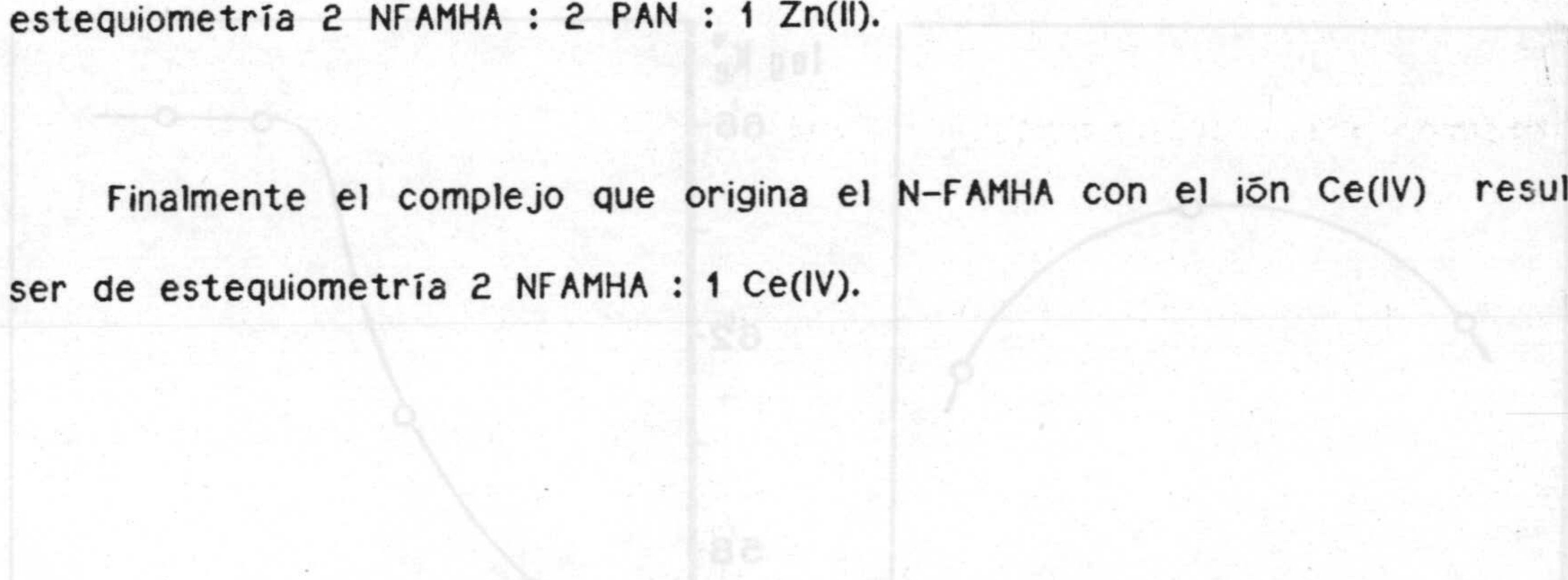
En los espectros IR de estos complejos aparece la banda de tensión correspondiente al enlace V=O entre  $930$  y  $950 \text{ cm}^{-1}$  inexistente en el ácido libre.



8.- Por métodos espectrofotométricos se determina la estequiometría del complejo que forma el N-FAMHA con el ión V(V) a pH = 2'6 , resultando ser la 2 R : 1 C. Asimismo se determina la estequiometría de los complejos de ligando mixto V(V)-NFAMHA-Cloruro y V(V)-NFAMHA-Tiocianato encontrando en el primero cuando  $[H^+] = 7'2 \text{ M}$  la 2 NFAMHA : 1 V(V) : 1 Cloruro y cuando la  $[H^+] = 5'0 \text{ M}$  , la 2 NFAMHA : 1 V(V) : 2 Cloruro. El complejo de ligando mixto de tiocianato responde a la estequiometría 2 NFAMHA : 1 V(V) : 1 Tiocianato para  $[H^+] = 1'8 \text{ M}$ .

Por otra parte, el complejo que forma el N-FAMHA con el ión Zn(II) en presencia de PAN y que se extrae en cloroformo a pH = 10'4 responde a una estequiometría 2 NFAMHA : 2 PAN : 1 Zn(II).

Finalmente el complejo que origina el N-FAMHA con el ión Ce(IV) resulta ser de estequiometría 2 NFAMHA : 1 Ce(IV).

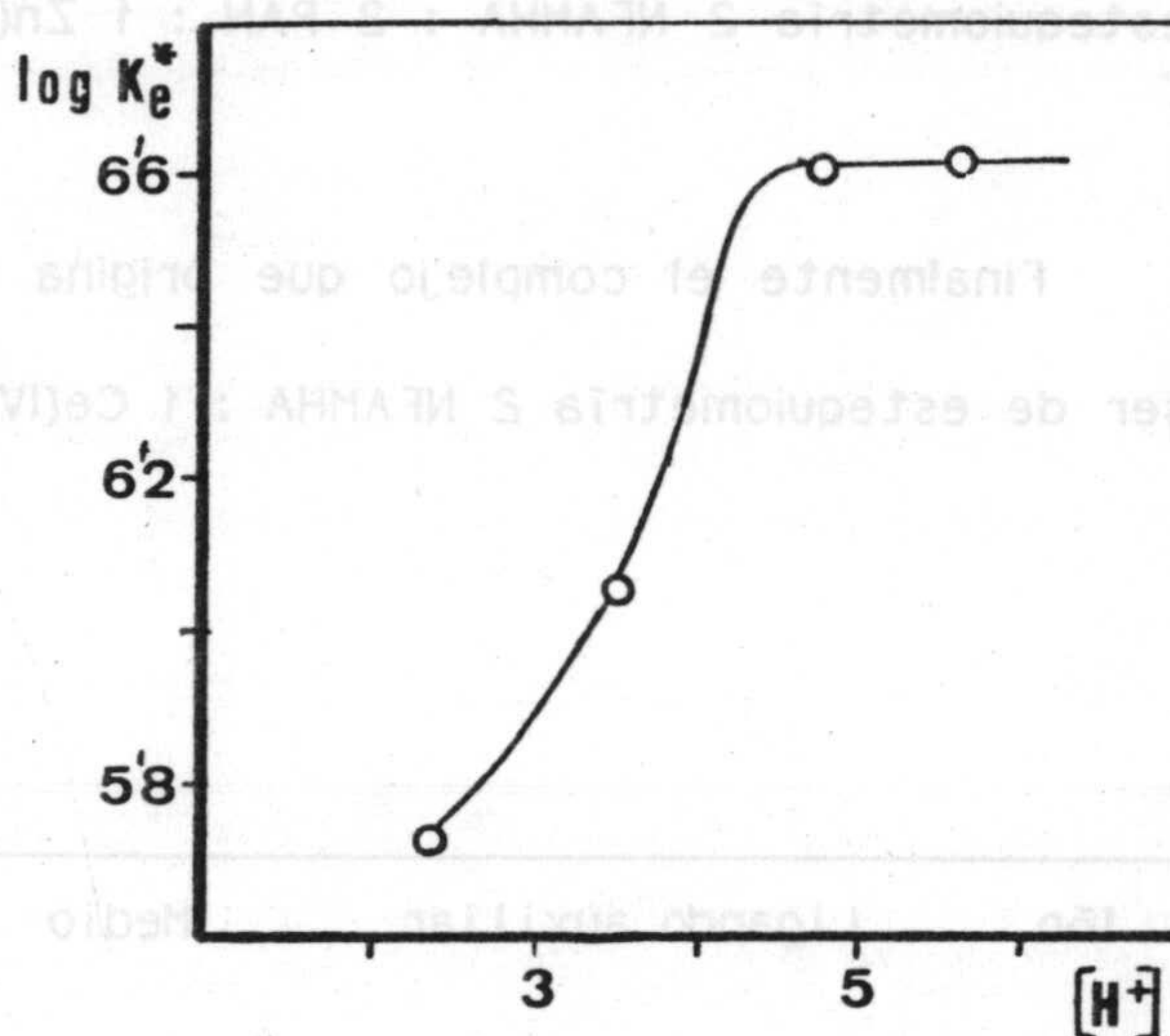
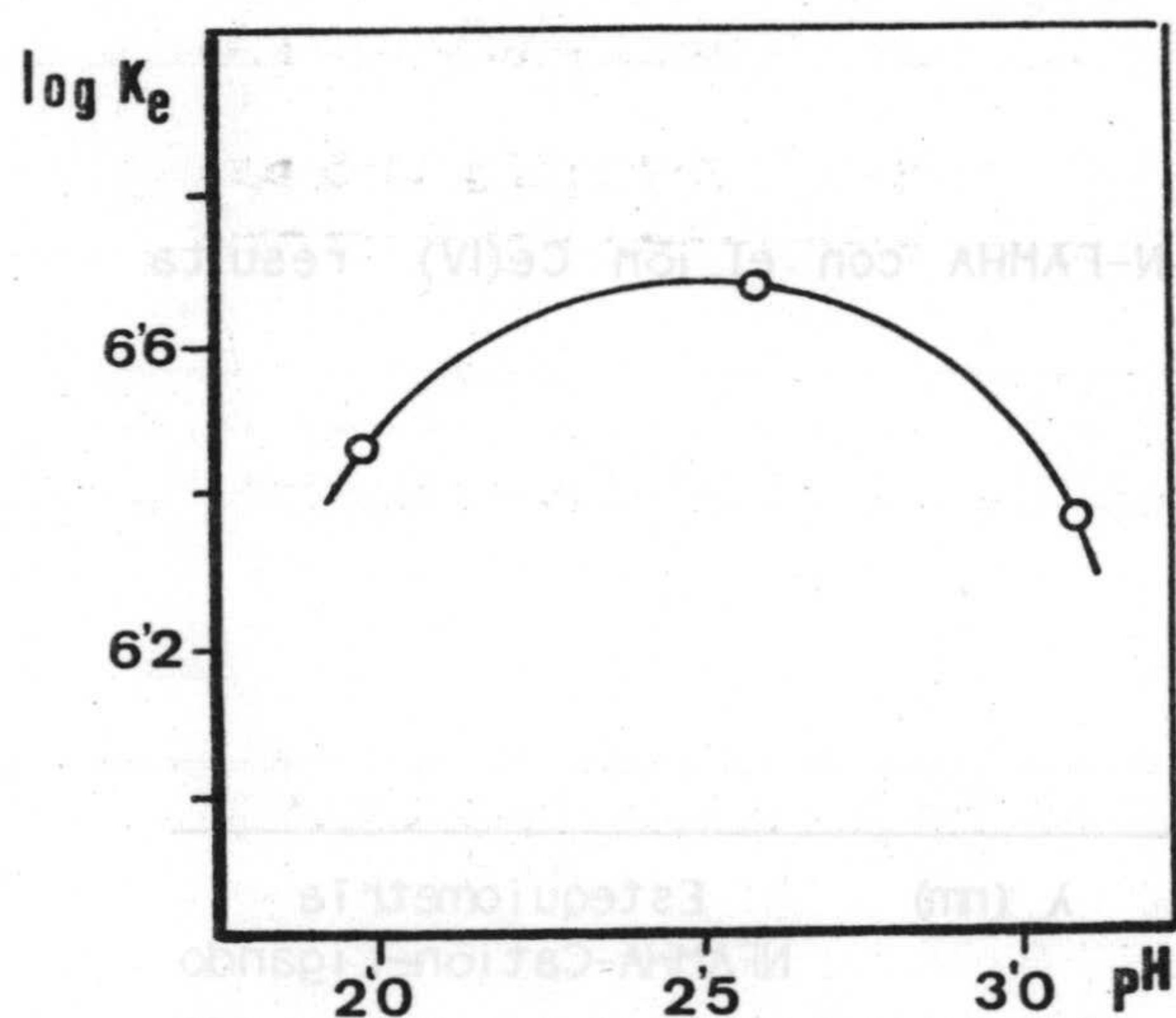


Ión	Ligando auxiliar	Medio	$\lambda$ (nm)	Estequiometría NFAMHA-Catión-Ligando
Vanadio (V)	-	pH = 2'6	430	2 : 1
Vanadio (V)	Cloruro	$[H^+] = 4'8 \text{ M}$	510	2 : 1 : 2
Vanadio (V)	Tiocianato	$[H_2SO_4] = 0'9 \text{ M}$	550	2 : 1 : 1
Cinc (II)	PAN	pH = 10'4	555	2 : 1 : 2
Cerio (IV)	-	pH = 10'5	450	2 : 1



9.- Por los métodos espectrofotométricos de Arrebola, Gonzalez, Román Ceba y Román Galán se calculan las constantes condicionales de extracción en cloroformo de los complejos formados en distintas condiciones operatorias:

El complejo 2 NFAMHA : 1 V(V) alcanza un valor máximo de  $\log K_e^* = 6'66$  para  $\text{pH} = 2.6$ , mientras que el complejo de ligando mixto 2 NFAMHA : 1 V(V) : Cloruro aumenta su extracción en fase orgánica conforme se incrementa la concentración de hidrogeniones hasta alcanzar un valor máximo de  $\log K_e^* = 6'61$  para  $[\text{H}^+] \geq 4'8 \text{ M}$  y hasta  $5'7 \text{ M}$  al menos.



Para el complejo 2 NFAMHA : 2 PAN : 1 Zn(II) se calcula, por aplicación del método de los autores anteriores, un valor de  $\log K_e^* = 9'2$  para  $\text{pH} = 10'4$ .



10.- Se proponen nuevos métodos extracto-espectrofotométricos de determinación de vanadio, tiocianato y cianuro. Las características fundamentales de dichos métodos se resumen en la siguiente tabla:

Ión	Medio	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$V_w/V_0$	Zona de error mínimo
V(V)	HCl 4'8 N	510	5560	1	2'0 ppm a 9'0 ppm
V(V)	HCl 4'8 N	510	18170	5	0'4 ppm a 2'7 ppm
V(V)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0'9 M	550	6220	1	1'8 ppm a 6'3 ppm
V(V)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0'9 M	550	19200	5	0'4 ppm a 2'0 ppm
SCN <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0'9 M	550	8510	5	1'4 ppm a 5'6 ppm
Zn(II)	pH = 10'4	555	208000	5	0'05 ppm a 0'3 ppm
Ce(IV)	pH = 10'5	450	9410	5	3'7 ppm a 11'5 ppm

En cada método se estudió la influencia originada por diversos iones extraños.

El método de determinación de vanadio se aplica con buenos resultados al análisis de este ión en petroleos. Los métodos que determinan los iones CN<sup>-</sup> y SCN<sup>-</sup> se aplican asimismo con aceptable resultado al análisis de los mismos en aguas residuales.







APENDICE DE TABLAS Y FIGURAS







TABLA A-11-1

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en agua. (Fig 11-5).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (266 nm)
5'5	0'243
5'8	0'258
11'0	0'486
11'5	0'527
16'5	0'725
17'3	0'772
21'9	0'960
23'0	1'034
27'4	1'185
28'8	1'276

TABLA A-11-2

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en cloroformo. (Fig 11-6).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (263 nm)
1'4	0'163
2'8	0'285
5'7	0'563
6'4	0'605
8'5	0'854
11'4	1'127
12'8	1'200

TABLA A-11-3

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en etanol. (Fig 11-7).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (266 nm)
1'7	0'180
3'4	0'325
5'2	0'470
6'9	0'679
10'3	0'958
13'8	1'279

TABLA A-11-4

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en benceno. (Fig 11-8).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-4</sup> M	A (272 nm)
1'04	0'190
1'38	0'239
1'73	0'320
2'65	0'504
3'46	0'675
5'19	1'008
6'92	1'283

TABLA A-11-5

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en tetracloruro de carbono. (Figura 11-9).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (270 nm)
2'2	0'135
3'7	0'238
7'4	0'469
11'1	0'689
14'8	0'919
18'5	1'138

TABLA A-11-6

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en cloroformo saturado de agua. (Figura 11-10).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (264 nm)
2'7	0'215
5'5	0'412
8'2	0'670
11'0	0'820
13'7	1'085
16'5	1'225



TABLA A-II-7

Cumplimiento de la ley de Beer de N-FAMHA en agua saturada de cloroformo. (Figura II-11).

[N-FAMHA] x 10 <sup>-5</sup> M	A (265 nm)
4'0	0'180
6'8	0'300
8'0	0'360
10'0	0'460
13'6	0'620
20'4	0'900
24'0	1'090

TABLA A-II-8

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en agua.  
 $\lambda = 266 \text{ nm}$  ;  $b = 1 \text{ cm}$  ;  $\epsilon = 4380 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

T (° C)	Factor de dilución.	A (266 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
22	6/25	0'477	10'9 . 10 <sup>-5</sup>	0'13
22	10/25	0'825	18'8 . 10 <sup>-5</sup>	0'13
30	6/25	0'675	15'4 . 10 <sup>-5</sup>	0'18
30	5/25	0'562	12'8 . 10 <sup>-5</sup>	0'18
35	6/25	0'835	19'1 . 10 <sup>-5</sup>	0'23
35	5/25	0'700	16'0 . 10 <sup>-5</sup>	0'23

TABLA A-II-9

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en cloroformo.  
 $\lambda = 263 \text{ nm}$  ;  $b = 1 \text{ cm}$  ;  $\epsilon = 9400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

T (° C)	Factor de dilución.	A (263 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
22	1/15625	0'218	2'3 . 10 <sup>-5</sup>	103'38
22	1/6250	0'547	5'8 . 10 <sup>-5</sup>	103'76
24	1/6250	0'590	6'3 . 10 <sup>-5</sup>	111'92
24	1/5000	0'753	8'0 . 10 <sup>-5</sup>	114'27
30	1/5000	0'920	9'8 . 10 <sup>-5</sup>	139'61
30	1/6250	0'753	8'0 . 10 <sup>-5</sup>	142'84
35	1/6250	0'880	9'4 . 10 <sup>-5</sup>	166'93
35	1/12500	0'434	4'6 . 10 <sup>-5</sup>	164'65



TABLA A-II-10

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en etanol.  
 $\lambda = 266 \text{ nm}$  ;  $b = 1 \text{ cm}$  ;  $\epsilon = 9100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

T (° C)	Factor de dilución.	A (266 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
24	1/6250	0'465	5'1 . 10 <sup>-5</sup>	91'12
24	1/5000	0'584	6'4 . 10 <sup>-5</sup>	91'55
30	1/6250	0'612	6'7 . 10 <sup>-5</sup>	119'92
30	1/12500	0'308	3'4 . 10 <sup>-5</sup>	120'70
35	1/12500	0'385	4'2 . 10 <sup>-5</sup>	150'88
35	3/25000	0'582	6'4 . 10 <sup>-5</sup>	152'06

TABLA A-II-11

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en benceno.  
 $\lambda = 272$  ;  $b = 1 \text{ cm}$  ;  $\epsilon = 1900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

T (° C)	Factor de dilución.	A (272 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
24	1/100	0'520	2'7 . 10 <sup>-4</sup>	7'81
24	1/200	0'253	1'3 . 10 <sup>-4</sup>	7'60
30	1/100	0'670	3'5 . 10 <sup>-4</sup>	10'06
30	1/200	0'336	1'8 . 10 <sup>-4</sup>	10'09
35	1/200	0'420	2'2 . 10 <sup>-4</sup>	12'61
35	1/125	0'652	3'4 . 10 <sup>-4</sup>	12'24

TABLA A-II-12

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en CCl<sub>4</sub>  
 $\lambda = 270 \text{ nm}$  ;  $b = 1 \text{ cm}$  ;  $\epsilon = 6130 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

T (° C)	Factor de dilución.	A (270 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
24	8/625	0'445	7'3 . 10 <sup>-5</sup>	1'62
24	10/625	0'542	8'8 . 10 <sup>-5</sup>	1'58
30	8/625	0'586	9'6 . 10 <sup>-5</sup>	2'13
30	10/625	0'732	11'9 . 10 <sup>-5</sup>	2'13
35	8/625	0'727	11'9 . 10 <sup>-5</sup>	2'64
35	10/625	0'866	14'2 . 10 <sup>-5</sup>	2'52



TABLA A-II-13

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en cloroformo saturado de agua a 20 °C.  $\lambda=264\text{nm}$ ;  $b=1\text{cm}$ ;  $\epsilon=7490 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Factor de dilución.	A (264 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
1/6250	0'360	4'8 . 10 <sup>-5</sup>	85'70
2/6250	0'690	9'2 . 10 <sup>-5</sup>	82'13

TABLA A-II-14

Determinación de la solubilidad del N-FAMHA en agua saturada de cloroformo a 20 °C.  $\lambda=265 \text{ nm}$ ;  $b=1 \text{ cm}$ ;  $\epsilon=4500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Factor de dilución.	A (265 nm)	C = A / $\epsilon.b$ (M)	Solubilidad (g.L <sup>-1</sup> )
1/4	0'828	18'4 . 10 <sup>-5</sup>	0'21
1/5	0'599	13'3 . 10 <sup>-5</sup>	0'19

TABLA A-II-15

Estabilidad de las disoluciones acuosas de N-FAMHA  
 $\lambda = 300 \text{ nm}$ .  $[\text{N-FAMHA}] = 1'6.10^{-4} \text{ M}$ .

MEDIO	A (300 nm)								
	10 m	1 h	1 dia	3 d.	8 d.	13 d.	17 d.	21 d.	1 mes
Acido (pH=2'7)	0'700	0'700	0'701	0'699	0'706	0'707	0'710	0'720	0'720
Neutro (pH=7'0)	0'732	0'729	0'728	0'725	0'735	0'734	0'734	0'743	0'738
Básico (pH=11'7)	1'008	1'006	1'005	1'007	1'000	0'970	0'965	0'960	0'950



TABLA A-II-16

Estabilidad de la disolución de N-FAMHA en cloroformo.  
 $\lambda = 263 \text{ nm}$ ;  $[N-FAMHA] = 1'36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Tiempo	10 m.	2 h.	24 h.	2 d.	5 d.	15 d.	30 d.
A (263 nm)	1'210	1'220	1'220	1'219	1'221	1'220	1'222

TABLA A-II-17

Coefficientes de reparto entre agua y cloroformo en función de la temperatura

T (°C)	$P_D$
22	797
30	785
35	721

TABLA A-II-18

Absorbancias de la fase orgánica. en función del pH de la fase acuosa.  
 $\lambda = 264 \text{ nm}$ ;  $A_0 = 1'100$ ;  $\mu = 0'1 \text{ M}$ ;  $[N-FAMHA] = 1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

pH	8'60	9'33	9'74	10'14	10'51	10'85
$A_m$	1'064	0'849	0'709	0'435	0'270	0'145

TABLA A-II-19

Absorbancias de la fase orgánica, en función de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa.  $\lambda=264 \text{ nm}$ ;  $A_0=1'100$ ;  $[N-FAMHA]=1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

$[H_2SO_4] \text{ (M)}$	2'4	3'6	4'8	6	9	10'8	12	12'6	14'4	16'2
$A_m$	1'065	1'065	1'070	1'050	0'955	0'765	0'570	0'460	0'060	0'005



**TABLA A-II-20**

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente aparente de reparto con el pH.

$\mu = 0'1 \text{ M}$ .  $C_0 = 1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

pH	E (%)	D	Log D
8'60	3'3	29'56	1'47
9'33	22'8	3'38	0'53
9'74	35'5	1'81	0'26
10'14	60'5	0'65	-0'18
10'51	75'5	0'33	-0'49
10'85	86'8	0'15	-0'82

**TABLA A-II-21**

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente aparente de reparto con la concentración de hidrogeniones.  $C_0 = 1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

[H <sup>+</sup> ]	E (%)	D	Log D
4'8	3'2	30'4	1'48
7'2	3'2	30'4	1'48
9'6	2'7	35'6	1'55
12'0	4'5	21'0	1'32
18'0	13'2	6'6	0'82
21'6	30'5	2'3	0'36
24'0	48'2	1'1	0'03
25'2	58'2	0'7	-0'14
28'8	94'5	0'06	-1'24
32'4	99'5	0'00	

**TABLA A-II-22**

Absorbancias de la fase orgánica, en función del pH de la fase acuosa  
 $\lambda = 264 \text{ nm}$ ;  $\mu = 0'2 \text{ M}$ ;  $A_0 = 1'030$ ;  $[N-FAMHA] = 1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

pH	8'60	8'84	9'16	9'32	9'82	10'24	11'09
$A_m$	0'997	0'954	0'929	0'817	0'691	0'322	0'060



TABLA A-II-23

Variación del porcentaje de extracción y de la razón de distribución con el pH.  $\mu = 0'2 \text{ M}$  ;  $[N\text{-FAMHA}] = 1'4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

pH	E (%)	D	Log D
8'60	3'2	30'21	1'48
8'84	7'4	12'55	1'10
9'16	9'8	9'20	0'96
9'32	20'7	3'84	0'58
9'82	32'9	2'04	0'31
10'24	68'7	0'45	-0'34
11'09	94'2	0'06	-1'21

TABLA A-II-24

Absorbancias a 264 nm de la fase orgánica (diluida en 1/100) en función del pH de la fase acuosa, en la extracción de una disolución  $9'75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de N-FAMHA en cloroformo.  $\mu = 0'1 \text{ M}$ .  
 $A_0 = 0'730$

pH	9'75	10'30	10'45	10'50	10'73	11'25
$A_m$	0'669	0'552	0'502	0'479	0'384	0'189

TABLA A-II-25

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente aparente de reparto con el pH.  $\mu = 0'1 \text{ M}$ ;  $C_0 = 9'75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

pH	E (%)	D	Log D
9'75	8'3	10'98	1'04
10'30	24'4	3'09	0'49
10'45	31'2	2'20	0'34
10'50	34'5	1'90	0'28
10'73	47'4	1'11	0'05
11'25	74'1	0'35	-0'46



TABLA A-II-26

Extracción de N-FAMHA en agua, desde mezclas cloroformo-hexano.  
 $A_0$  = Absorbancia de la fase acuosa a 264 nm, antes de extraer.  
 $A_m$  = Después de extraer.  $X_{\text{Hexano}}$  = Fracción molar de hexano.

$X_{\text{hexano}}$	$A_m$	$A_0$
0	1'143	1'466
0'2	0'834	1'425
0'4	0'502	1'476
0'6	0'275	1'460
0'8	0'108	1'460

TABLA A-II-27

Extracción de N-FAMHA en agua desde mezclas cloroformo-hexano.  
 Porcentaje de extracción y coeficiente aparente de reparto en  
 función de la fracción molar de hexano en la fase orgánica.

$X_{\text{hexano}}$	E (%)	D	Log D
0	22'0	3'54	0'55
0'2	41'5	1'41	0'15
0'4	66'0	0'52	-0'28
0'6	81'2	0'23	-0'63
0'8	92'6	0'08	-1'10

TABLA A-II-28

Variación del porcentaje de extracción y del coeficiente  
 aparente de reparto con el pH.  $p = 0'1$  M.  $C = 2'75 \cdot 10^{-3}$  M.

Log D	D	E (%)	pH
1'04	10'98	8'8	2'75
0'49	3'09	24'4	10'30
0'04	0'50	37'5	10'45
0'58	1'90	34'5	10'50
0'05	1'11	47'4	10'73
-0'46	0'32	74'1	11'52



TABLA A-IV-1

Influencia del exceso molar de reactivo sobre las absorbancias del complejo Vanadio(V)-NFAMHA. pH=2'0 .  $\lambda=430$  nm.

A (430 nm)	0'130	0'400	0'675	0'740	0'750	0'755	0'760
[NFAMHA] : [V(V)]	2	6	10	20	30	40	50

TABLA A-IV-2

Determinación de la estequiometría del complejo V(V)-NFAMHA. Método de Job. pH=2 ; [V(V)] + [NFAMHA] =  $2 \cdot 10^{-3}$  M;  $\lambda=430$  nm. (Figura V-4).

[V(V)] (M)	[NFAMHA] (M)	[V(V)] : [NFAMHA]	A (430 nm)
$0'2 \cdot 10^{-3}$	$1'8 \cdot 10^{-3}$	1 : 9	0'530
$0'4 \cdot 10^{-3}$	$1'6 \cdot 10^{-3}$	1 : 4	0'907
$0'6 \cdot 10^{-3}$	$1'4 \cdot 10^{-3}$	3 : 7	1'347
$0'8 \cdot 10^{-3}$	$1'2 \cdot 10^{-3}$	2 : 3	1'320
$1'0 \cdot 10^{-3}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	1 : 1	1'120
$1'2 \cdot 10^{-3}$	$0'8 \cdot 10^{-3}$	3 : 2	0'912
$1'4 \cdot 10^{-3}$	$0'6 \cdot 10^{-3}$	7 : 3	0'684
$1'6 \cdot 10^{-3}$	$0'4 \cdot 10^{-3}$	4 : 1	0'427
$1'8 \cdot 10^{-3}$	$0'2 \cdot 10^{-3}$	9 : 1	0'195

TABLA A-IV-3

Determinación de la constante de extracción del complejo 1 Vanadio(V) - 2 NFAMHA. pH=2'0 ;  $\lambda = 430$  nm.

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (430 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'5 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-3}$	0'070	0'350	166	730
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'250	0'625	86	673
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'455	0'758	50	554
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'660	0'825	32	456
$2'5 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-3}$	0'860	0'860	21	382



TABLA A-IV-4

Determinación de la constante de extracción del complejo  
1 Vanadio(V) - 2 NFAMHA. pH=2'6 ;  $\lambda=430$  nm.

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (430 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'5 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-3}$	0'090	0'450	223	948
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'285	0'712	101	774
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'491	0'818	55	600
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'690	0'863	33	478
$2'5 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-3}$	0'892	0'892	22	396

TABLA A-IV-5

Determinación de la constante de extracción del complejo  
1 Vanadio(V) - 2 NFAMHA. pH=3'1 ;  $\lambda=430$  nm.

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (430 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'5 \cdot 10^{-4}$	$0'5 \cdot 10^{-3}$	0'060	0'300	139	622
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'232	0'580	78	623
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'430	0'717	46	523
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'645	0'806	31	446
$2'5 \cdot 10^{-4}$	$2'5 \cdot 10^{-3}$	0'840	0'840	21	348

TABLA A-IV-6

Variación del logaritmo de la constante aparente  
de extracción con el pH. Complejo 1 V(V)-2 NFAMHA.

pH	$\log K_e^*$
2'0	6'45
2'6	6'66
3'1	6'34



TABLA A-IV-7

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo  
 1 V(V) - 2 NFAMHA. pH=2'6; [NFAMHA]=10<sup>-2</sup> M; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub>=1

Volumen (mL) de V(V) 10 <sup>-3</sup> M.	[V(V)] ppm	A (430 nm)
0'5	2'6	0'195
1'0	5'1	0'375
1'5	7'6	0'560
1'7	8'7	0'627
2'0	10'2	0'750
2'5	12'7	0'930

TABLA A-IV-8

Características espectrales del complejo 1 V(V)-2 NFAMHA en función de la concentración de ácido nítrico.

[HNO <sub>3</sub> ] (M)	En ausencia de NaCl			En presencia de NaCl		
	λ max	A max	Color	λ max	A max	Color
2'88	-	-	amarillo	-	-	-
4'33	0'434	0'235	amarillo	0'473	0'311	violeta
5'77	0'449	0'504	marrón	0'493	0'737	violeta
7'20	0'460	0'755	marrón	0'500	0'953	violeta

TABLA A-IV-9

Características espectrales del complejo 1 V(V)-2 NFAMHA en función de la concentración de ácido sulfúrico.

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (N)	En ausencia de NaCl			En presencia de NaCl		
	λ max	A max	Color	λ max	A max	Color
7'2	0'430	0'091	amarillo	0'510	0'509	violeta
10'8	0'430	0'191	amarillo	0'510	1'197	violeta
14'4	0'440	0'229	amarillo	0'510	1'744	violeta
18.0	0'480	0'327	violeta	-	-	-



TABLA A-IV-10

Complejo V(V)-NFAMHA-cloruro. Influencia de exceso molar de reactivo.  $[HCl]=4.8 \text{ M}$ ;  $[V(V)]=10^{-4} \text{ M}$ .

[N-FAMHA] (M)	[NFAMHA] : [V(V)]	A(510 nm)
$2 \cdot 10^{-4}$	2	0'047
$5 \cdot 10^{-4}$	5	0'300
$1 \cdot 10^{-3}$	10	0'405
$3 \cdot 10^{-3}$	30	0'535
$6 \cdot 10^{-3}$	60	0'545
$1 \cdot 10^{-2}$	100	0'540

TABLA A-IV-11

Complejo V(V)-NFAMHA-cloruro. Influencia de la concentración de cloruro.  $[V(V)]=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[NFAMHA]=10^{-2} \text{ M}$ ;  $[H^+]=5 \text{ M}$ .

[Cl <sup>-</sup> ] (M)	[Cl <sup>-</sup> ] : [V(V)]	A (510 nm)
0'2	1000	0'490
0'4	2000	0'683
0'6	3000	0'815
1'0	5000	0'965
1'2	6000	1'020
1'8	9000	1'080
2'0	10000	1'085
2'4	12000	1'092
2'7	13500	1'090



TABLA A-IV-12

Determinación de la estequiometría del complejo V(V):NFAMHA  
 Método de Job. [HCl]=4'8 M; [V(V)]+[NFAMHA] = 10<sup>-3</sup> M.

[V(V)] (M)	[NFAMHA] (M)	A (510 nm)
0'5.10 <sup>-4</sup>	9'5.10 <sup>-4</sup>	0'145
1'0.10 <sup>-4</sup>	9'0.10 <sup>-4</sup>	0'320
1'5.10 <sup>-4</sup>	8'5.10 <sup>-4</sup>	0'450
2'0.10 <sup>-4</sup>	8'0.10 <sup>-4</sup>	0'540
2'5.10 <sup>-4</sup>	7'5.10 <sup>-4</sup>	0'595
3'0.10 <sup>-4</sup>	7'0.10 <sup>-4</sup>	0'630
3'5.10 <sup>-4</sup>	6'5.10 <sup>-4</sup>	0'640
4'0.10 <sup>-4</sup>	6'0.10 <sup>-4</sup>	0'640
4'5.10 <sup>-4</sup>	5'5.10 <sup>-4</sup>	0'625
5'0.10 <sup>-4</sup>	5'0.10 <sup>-4</sup>	0'600
5'5.10 <sup>-4</sup>	4'5.10 <sup>-4</sup>	0'550
6'0.10 <sup>-4</sup>	4'0.10 <sup>-4</sup>	0'500
9'0.10 <sup>-4</sup>	1'0.10 <sup>-4</sup>	0'130

TABLA A-IV-13

Variación de la absorbancia en función de la concentración  
 de cloruro. Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
 [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 5 N ; [V(V)] = 5.10<sup>-4</sup> M ; [N-FAMHA] = 10<sup>-3</sup> M

[Cl <sup>-</sup> ] (M)	A (510 nm)	log [Cl <sup>-</sup> ]	log A
0'8	0'166	-0'10	-0'78
1'0	0'229	0'00	-0'64
1'2	0'302	0'08	-0'52
1'4	0'437	0'15	-0'36
1'6	0'501	0'20	-0'30



**TABLA A-IV-14**

Variación de la absorbancia en función de la concentración de cloruro. Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
 $[H_2SO_4] = 7'2 \text{ N}$  ;  $[V(V)] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[N-FAMHA] = 10^{-3} \text{ M}$

$[Cl^-]$ (M)	A (510 nm)	log $[Cl^-]$	log A
0'2	0'190	-0'70	-0'72
0'4	0'380	-0'40	-0'42
0'6	0'525	-0'22	-0'28
1'0	0'891	0'00	-0'05
1'5	1'096	0'11	0'04

**TABLA A-IV-15**

Variación de la absorbancia en función de la concentración de cloruro. Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  
 $[H_2SO_4] = 7'2 \text{ N}$  ;  $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[N-FAMHA] = 10^{-3} \text{ M}$

$[Cl^-]$ (M)	A (510 nm)	log $[Cl^-]$	log A
0'4	0'182	-0'40	-0'74
0'7	0'320	-0'15	-0'50
1'0	0'457	0'00	-0'34
1'3	0'575	0'11	-0'24
1'6	0'690	0'20	-0'16

**TABLA A-IV-16**

Determinación de la constante de extracción del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $[H^+] = 2'4 \text{ M}$  ;  $[Cl^-] = 4'8 \text{ M}$  ;  
 $[NFAMHA] / [V(V)] = 10$

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (510 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'7 \cdot 10^{-4}$	$0'7 \cdot 10^{-3}$	0'073	0'209	49	308
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'170	0'340	42	358
$1'2 \cdot 10^{-4}$	$1'2 \cdot 10^{-3}$	0'250	0'417	38	371
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'392	0'523	33	378
$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-3}$	0'491	0'578	29	372
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'665	0'665	25	369



TABLA A-IV-17

Determinación de la constante de extracción del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $[H^+] = 3'6 \text{ M}$ ;  $[Cl^-] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] / [V(V)] = 10$

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (510 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'7 \cdot 10^{-4}$	$0'7 \cdot 10^{-3}$	0'120	0'343	84	512
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'258	0'516	68	551
$1'2 \cdot 10^{-4}$	$1'2 \cdot 10^{-3}$	0'360	0'600	57	540
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'520	0'693	45	505
$1'7 \cdot 10^{-4}$	$1'7 \cdot 10^{-3}$	0'640	0'753	39	488
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'810	0'810	32	450

TABLA A-IV-18

Determinación de la constante de extracción del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $[H^+] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[Cl^-] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] / [V(V)] = 10$

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (510 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'50 \cdot 10^{-4}$	$0'50 \cdot 10^{-3}$	0'125	0'500	247	1053
$0'75 \cdot 10^{-4}$	$0'75 \cdot 10^{-3}$	0'258	0'690	165	989
$1'00 \cdot 10^{-4}$	$1'00 \cdot 10^{-3}$	0'405	0'810	116	882
$1'25 \cdot 10^{-4}$	$1'25 \cdot 10^{-3}$	0'551	0'882	83	774
$1'50 \cdot 10^{-4}$	$1'50 \cdot 10^{-3}$	0'703	0'937	63	690
$1'75 \cdot 10^{-4}$	$1'75 \cdot 10^{-3}$	0'849	0'970	49	614
$2'00 \cdot 10^{-4}$	$2'00 \cdot 10^{-3}$	0'993	0'993	39	552

TABLA A-IV-19

Determinación de la constante de extracción del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $[H^+] = 5'7 \text{ M}$ ;  $[Cl^-] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] / [V(V)] = 10$

$b_0/B$ [V(V)] (M)	[N-FAMHA] (M)	A (510 nm)	B.A	$Y_{R2V} \cdot 10^4$	$Y_{RV}$
$0'7 \cdot 10^{-4}$	$0'7 \cdot 10^{-3}$	0'230	0'657	178	1005
$1'0 \cdot 10^{-4}$	$1'0 \cdot 10^{-3}$	0'400	0'800	114	870
$1'2 \cdot 10^{-4}$	$1'2 \cdot 10^{-3}$	0'520	0'867	89	792
$1'5 \cdot 10^{-4}$	$1'5 \cdot 10^{-3}$	0'710	0'947	64	698
$2'0 \cdot 10^{-4}$	$2'0 \cdot 10^{-3}$	0'990	0'990	39	550



TABLA A-V-1

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  
Influencia del exceso molar de reactivo.  
[V(V)]= $2 \cdot 10^{-4}$  M; [SCN<sup>-</sup>]= $6 \cdot 10^{-3}$  M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0'9 M.

[N-FAMHA] (M)	[NFAMHA]/[V(V)]	A (550 nm)
$4'0 \cdot 10^{-4}$	2	0'055
$1'0 \cdot 10^{-3}$	5	0'205
$4'0 \cdot 10^{-3}$	20	0'820
$6'0 \cdot 10^{-3}$	30	1'050
$1'0 \cdot 10^{-2}$	50	1'250
$1'7 \cdot 10^{-2}$	83	1'205

TABLA A-V-2

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  
Influencia del exceso molar de tiocianato.  
[V(V)]= $2 \cdot 10^{-4}$  M; [NFAMHA]= $10^{-2}$  M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0'9 M.

[SCN <sup>-</sup> ] (M)	[SCN <sup>-</sup> ]/[V(V)]	A (550 nm)
$2 \cdot 10^{-4}$	1	0'372
$1 \cdot 10^{-3}$	5	0'870
$2 \cdot 10^{-3}$	10	1'110
$3 \cdot 10^{-3}$	15	1'215
$4 \cdot 10^{-3}$	20	1'260
$6 \cdot 10^{-3}$	30	1'250

TABLA A-V-3

Determinación de la estequiometría del complejo  
[1 Vanadio(V) - 2 NFAMHA] : [Tiocianato]  
Método de Bent-French.

[NFAMHA]= $2 \cdot 10^{-3}$  M; [V(V)]= $10^{-3}$  M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1'8 M.

[SCN <sup>-</sup> ] (M)	A (550 nm)	log [SCN <sup>-</sup> ]	log A
$2'0 \cdot 10^{-4}$	0'245	- 3'70	- 0'61
$2'5 \cdot 10^{-4}$	0'319	- 3'60	- 0'50
$4'0 \cdot 10^{-4}$	0'501	- 3'40	- 0'30
$5'0 \cdot 10^{-4}$	0'624	- 3'30	- 0'20
$6'0 \cdot 10^{-4}$	0'741	- 3'22	- 0'13
$7'5 \cdot 10^{-4}$	0'930	- 3'12	- 0'03



TABLA A-VI-1

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro. Influencia de la relación de fases.  $[HCl] = 4'8 \text{ M}$ .

$[V(V)] \text{ (M)}$	$V_w \text{ (mL)}$	$V_o \text{ (mL)}$	$V_w/V_o$	A (510 nm)
$1'5 \cdot 10^{-4}$	10	10	1	0'830
$7'5 \cdot 10^{-5}$	20	10	2	0'705
$3'0 \cdot 10^{-5}$	50	10	5	0'533

TABLA A-VI-2

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $V_w/V_o = 1$ .  
 $[HCl] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Volumen (mL) de $V(V) 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	ppm de V(V)	A (510 nm)
0'5	1'3	0'135
1'0	2'6	0'260
1'5	3'8	0'395
2'0	5'1	0'540
2'5	6'4	0'680
3'0	7'6	0'830
3'5	8'9	0'975
4'0	10'2	1'086

TABLA A-VI-3

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Cloruro.  $V_w/V_o = 5$ .  
 $[HCl] = 4'8 \text{ M}$ ;  $[NFAMHA] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Volumen (mL) de $V(V) 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	ppm de V(V)	A (510 nm)
0'5	0'25	0'080
1'0	0'51	0'170
2'0	1'02	0'352
3'0	1'53	0'533
4'0	2'04	0'719
5'0	2'55	0'901
6'0	3'06	1'075



TABLA A-VI-4

Error y reproducibilidad del método.  $V_w/V_0 = 1$

ppm de V(V) puestas	A (510 nm)	ppm de V(V) halladas	$(x-x)^2 \cdot 10^{-4}$
5'09	0'545	4'99	100
5'09	0'550	5'04	25
5'09	0'555	5'09	0
5'09	0'560	5'13	16
5'09	0'556	5'09	0
5'09	0'552	5'06	9
5'09	0'560	5'13	16
5'09	0'557	5'10	1
5'09	0'555	5'09	0
5'09	0'565	5'18	81

TABLA A-VI-5

Error y reproducibilidad del método.  $V_w/V_0 = 5$

ppm de V(V) puestas	A (510 nm)	ppm de V(V) halladas	$(x-x)^2 \cdot 10^{-4}$
2'04	0'725	2'03	1
2'04	0'738	2'07	9
2'04	0'740	2'08	16
2'04	0'732	2'05	1
2'04	0'720	2'02	4
2'04	0'725	2'03	1
2'04	0'752	2'11	9
2'04	0'774	2'17	169
2'04	0'715	2'00	16
2'04	0'721	2'02	4



TABLA A-VII-1

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato. Influencia de la relación de fases.  $[\text{SCN}^-]=2.10^{-3}$  M;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.9$  M.

$[\text{V(V)}]$ (M)	A (550 nm)	$V_w/V_0$
$1.10^{-4}$	0'655	1
$5.10^{-5}$	0'555	2
$2.10^{-5}$	0'410	5

TABLA A-VII-2

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w/V_0 = 1$ .  
 $[\text{NFAMHA}]=10^{-2}$  M;  $[\text{SCN}^-]=4.10^{-3}$  M;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.9$  M.

Volumen (mL) de V(V) $5.10^{-4}$ M	ppm de V(V)	A (550 nm)
0'5	1'27	0'180
1'0	2'55	0'320
1'5	3'82	0'480
2'0	5'09	0'640
2'5	6'37	0'789
3'0	7'64	0'955

TABLA A-VII-3

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w/V_0 = 5$ .  
 $[\text{NFAMHA}]=10^{-2}$  M;  $[\text{SCN}^-]=1.6.10^{-3}$  M;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.9$  M.

Volumen (mL) de V(V) $10^{-4}$ M	ppm de V(V)	A (550 nm)
0'25	0'25	0'088
0'50	0'51	0'185
0'75	0'76	0'245
1'25	1'27	0'450
1'50	1'53	0'550
1'75	1'78	0'700
2'50	2'55	0'930



TABLA A-VII-4

Error y reproducibilidad del método.  $V_w/V_0 = 1$

ppm de V(V) puestas	A (550 nm)	ppm de V(V) halladas	$(x-x)^2 \cdot 10^{-4}$
5'09	0'625	5'12	9
5'09	0'620	5'08	1
5'09	0'627	5'14	25
5'09	0'630	5'16	49
5'09	0'620	5'08	1
5'09	0'619	5'07	4
5'09	0'618	5'06	9
5'09	0'618	5'06	9
5'09	0'615	5'04	25
5'09	0'621	5'09	0

TABLA A-VII-5

Error y reproducibilidad del método.  $V_w/V_0 = 5$

ppm de V(V) puestas	A (550 nm)	ppm de V(V) halladas	$(x-x)^2 \cdot 10^{-4}$
1'00	0'385	1'02	4
1'00	0'377	1'00	0
1'00	0'371	0'98	4
1'00	0'374	0'99	1
1'00	0'377	1'00	0
1'00	0'376	1'00	0
1'00	0'373	0'99	1
1'00	0'377	1'00	0
1'00	0'386	1'02	4
1'00	0'377	1'00	0



TABLA A-VIII-1

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  
Influencia del exceso molar de vanadio(V).  
[SCN<sup>-</sup>]=2.10<sup>-4</sup> M; [NFAMHA]=5.10<sup>-3</sup> M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1'8 M.

[V(V)] (M)	[V(V)]/[SCN <sup>-</sup> ]	A(550 nm)
2.10 <sup>-4</sup>	1	0'090
5.10 <sup>-4</sup>	2'5	0'210
1.10 <sup>-3</sup>	5	0'330
2.10 <sup>-3</sup>	10	0'435
4.10 <sup>-3</sup>	20	0'515
5.10 <sup>-3</sup>	25	0'570
6.10 <sup>-3</sup>	30	0'560

TABLA A-VIII-2

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato.  
Influencia de la concentración de reactivo.  
[V(V)]=4.10<sup>-3</sup> M; [SCN<sup>-</sup>]=2.10<sup>-4</sup> M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1'8 N.

[NFAMHA] (M)	[NFAMHA]/[SCN <sup>-</sup> ]	A(550 nm)
1.10 <sup>-3</sup>	5	0'102
4.10 <sup>-3</sup>	20	0'431
5.10 <sup>-3</sup>	25	0'544
6.10 <sup>-3</sup>	30	0'575
8.10 <sup>-3</sup>	40	0'680
1.10 <sup>-2</sup>	50	0'670

TABLA A-VIII-3

Complejo Vanadio(V)-NFAMHA-Tiocianato. Influencia de la relación de fases, V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub>. [V(V)]=4.10<sup>-3</sup> M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1'8 N.

[SCN <sup>-</sup> ] (M)	V <sub>w</sub> (mL)	V <sub>o</sub> (mL)	V <sub>w</sub> /V <sub>o</sub>	A (550 nm)
2.10 <sup>-4</sup>	10	10	1	0'680
1.10 <sup>-4</sup>	20	10	2	0'537
4.10 <sup>-5</sup>	50	10	5	0'410



TABLA A-VIII-4

Cumplimiento de la ley de Beer. Determinación de Tiocianato. Complejo Vanadio-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w/V_0=5$ .  $[NFAMHA]=6 \cdot 10^{-3}$  M;  $[V(V)]=3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  M;  $[H_2SO_4]=1 \cdot 8$  N.

Volumen (mL) de $SCN^- 10^{-3}$ M	$[SCN^-]$ ppm	A (550 nm)
1	1'2	0'188
2	2'3	0'360
3	3'5	0'540
4	4'7	0'717
5	5'8	0'893
6	7'0	1'025

TABLA A-VIII-5

Error y reproducibilidad del método.

ppm de $SCN^-$ puestas	A (550 nm)	ppm de $SCN^-$ halladas	$(x-x)^2 \cdot 10^{-4}$
2'90	0'426	2'91	1
2'90	0'425	2'90	0
2'90	0'433	2'95	25
2'90	0'423	2'88	4
2'90	0'422	2'88	4
2'90	0'420	2'86	16
2'90	0'425	2'90	0
2'90	0'425	2'90	0
2'90	0'430	2'93	9
2'90	0'424	2'89	1

$[SCN^-]$ (M)	$V_w$ (mL)	$V_0$ (mL)	$V_w/V_0$	A (550 nm)
$5 \cdot 10^{-3}$	10	10	1	0'680
$1 \cdot 10^{-2}$	50	10	5	0'337
$4 \cdot 10^{-2}$	20	10	2	0'410



TABLA A-X-1

Determinación de la estequiometría del complejo  
 N-FAMHA : Zn(II). Método de Yoe-Jones.  
 $[NFAMHA]=8.10^{-5}$  M ;  $[PAN]=4.10^{-4}$  M.

[Zn(II)] (M)	[NFAMHA]:[Zn(II)]	A (555 nm)
$1.10^{-5}$	8:1	0'150
$2.10^{-5}$	8:2	0'320
$3.10^{-5}$	8:3	0'485
$4.10^{-5}$	8:4	0'565
$5.10^{-5}$	8:5	0'585
$6.10^{-5}$	8:6	0'565
$7.10^{-5}$	8:7	0'540
$8.10^{-5}$	8:8	0'505

TABLA A-X-2

Determinación de la estequiometría PAN : Zn(II).  
 Método de Job.  $[NFAMHA]=5.10^{-4}$  M;  $[PAN]+[Zn(II)]=10^{-4}$  M.

[PAN] (M)	[Zn(II)] (M)	[PAN]/[Zn(II)]	A (555 nm)
$1.10^{-5}$	$9.10^{-5}$	1:9	0'090
$2.10^{-5}$	$8.10^{-5}$	2:8	0'195
$3.10^{-5}$	$7.10^{-5}$	3:7	0'300
$4.10^{-5}$	$6.10^{-5}$	4:6	0'675
$5.10^{-5}$	$5.10^{-5}$	5:5	0'940
$6.10^{-5}$	$4.10^{-5}$	6:4	1'070
$7.10^{-5}$	$3.10^{-5}$	7:3	0'760
$8.10^{-5}$	$2.10^{-5}$	8:2	0'445
$9.10^{-5}$	$1.10^{-5}$	9:1	0'285

TABLA A-X-3

Determinación de la constante de extracción del complejo  
 NFAMHA-PAN-Zn(II). pH=10'4;  $[NFAMHA]=5.10^{-4}$  M.  $V_w/V_0=1$

$b_0/B$	[Zn(II)] (M)	[PAN] (M)	A(555 nm)	B.A	$(BA)^{1/3}/(b_0/B)^{2/3}$
$1.10^{-5}$	$2.10^{-5}$	$2.10^{-5}$	0'147	0'588	1805
$2.10^{-5}$	$4.10^{-5}$	$4.10^{-5}$	0'503	1'066	1360
$3.10^{-5}$	$6.10^{-5}$	$6.10^{-5}$	0'933	1'244	1114
$4.10^{-5}$	$8.10^{-5}$	$8.10^{-5}$	1'400	1'400	956



TABLA A-X-4

Complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). Influencia de la relación de volúmenes entre fases. [NFAMHA]= $4 \cdot 10^{-4}$  M; [PAN]= $12 \cdot 10^{-5}$  M; pH=10'4

[Zn(II)] (M)	V <sub>w</sub> (mL)	V <sub>o</sub> (mL)	V <sub>w</sub> /V <sub>o</sub>	A(555 nm)
$2 \cdot 10^{-5}$	10	10	1	0'868
$1 \cdot 10^{-5}$	20	10	2	0'860
$4 \cdot 10^{-6}$	50	10	5	0'516
$2 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$	70	10	7	0'232

TABLA A-XI-1

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo NFAMHA-PAN-Zn(II). pH=10'4; [NFAMHA]= $4 \cdot 10^{-4}$  M [PAN]= $12 \cdot 10^{-5}$  M; V<sub>w</sub>/V<sub>o</sub>=5.

Volumen (mL) de Zn(II) $5 \cdot 10^{-5}$ M	ppm de Zn(II)	A(555 nm)
0'5	0'03	0'115
1'0	0'065	0'225
2'0	0'13	0'430
3'0	0'20	0'630
4'0	0'26	0'855
5'0	0'33	1'050

TABLA A-XI-2

Error y reproducibilidad del método.

ppm de Zn(II) puestas	A (555 nm)	ppm de Zn(II) halladas
0'20	0'680	0'21
0'20	0'777	0'24
0'20	0'550	0'17
0'20	0'640	0'20
0'20	0'728	0'23
0'20	0'628	0'20
0'20	0'715	0'22
0'20	0'612	0'19
0'20	0'577	0'18
0'20	0'501	0'16



TABLA A-XII-1

Complejo NFAMHA-Ce(IV). Influencia de la relación de volúmenes. [NFAMHA]= $5 \cdot 10^{-3}$  M.

$V_w/V_0$ .....	1	2	5	7	9
mL de Ce(IV) $10^{-3}$ M....	2	2	2	2	2
mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.....	0'5	1	2'5	3'5	4'5
mL de agua.....	2'5	7	20'5	29'5	38'5
mL dis. reguladora.....	5	10	25	35	45
mL de fase acuosa.....	10	20	50	70	90
[Ce(IV)]. $10^{-4}$ (M).....	2	1	4	2'86	2'22
A (450 nm) .....	0'710	0'685	0'580	0'440	0'334

TABLA A-XII-2

Complejo Ce(IV)-NFAMHA. Influencia de la concentración de reactivo. [Ce(IV)]= $8 \cdot 10^{-5}$  M;  $V_w/V_0=5$ .

[N-FAMHA] (M)	[NFAMHA]/[Ce(IV)]	A(450 nm)
$1'0 \cdot 10^{-4}$	1'25	0'030
$5'0 \cdot 10^{-4}$	6'25	0'090
$1'0 \cdot 10^{-3}$	12'5	0'185
$4'0 \cdot 10^{-3}$	50	0'450
$5'0 \cdot 10^{-3}$	62'5	0'560
$7'5 \cdot 10^{-3}$	93'7	0'731
$1'0 \cdot 10^{-2}$	125	0'780
$1'2 \cdot 10^{-2}$	150	0'795



TABLA A-XII-3

Determinación de la estequiometría del complejo  
Ce(IV)-NFAMHA. Método de Yoe-Jones. [NFAMHA]= $10^{-3}$  M;  
pH=0'65

mL de Ce(IV) $9.5 \cdot 10^{-3}$ M	[Ce(IV)] (M)	[Ce(IV)]/[NFAMHA]	A (430 nm)
0'1	$9'5 \cdot 10^{-5}$	0'95: 10	0'110
0'2	$1'9 \cdot 10^{-4}$	1'9 : 10	0'212
0'4	$3'8 \cdot 10^{-4}$	3'8 : 10	0'380
0'8	$7'6 \cdot 10^{-4}$	7'6 : 10	0'615
1'5	$1'425 \cdot 10^{-4}$	1'425	0'777
2'0	$19 \cdot 10^{-4}$	1'9	0'845
2'5	$23'75 \cdot 10^{-4}$	2'375	0'903
3'0	$28'5 \cdot 10^{-4}$	2'85	0'950

TABLA A-XIII-1

Cumplimiento de la ley de Beer del complejo  
Ce(IV)-NFAMHA.  $V_w/V_0=5$  ; [NFAMHA]=10

Volumen (mL) de Ce(IV) $2 \cdot 10^{-4}$ M	ppm de Ce(IV)	A (450 nm)
1	1'1	0'060
2	2'2	0'155
4	4'5	0'304
6	6'7	0'455
8	9'0	0'600
10	11'2	0'770
12	13'4	0'895
14	15'7	1'045



TABLA A-XIII-2

Error y reproducibilidad del método.

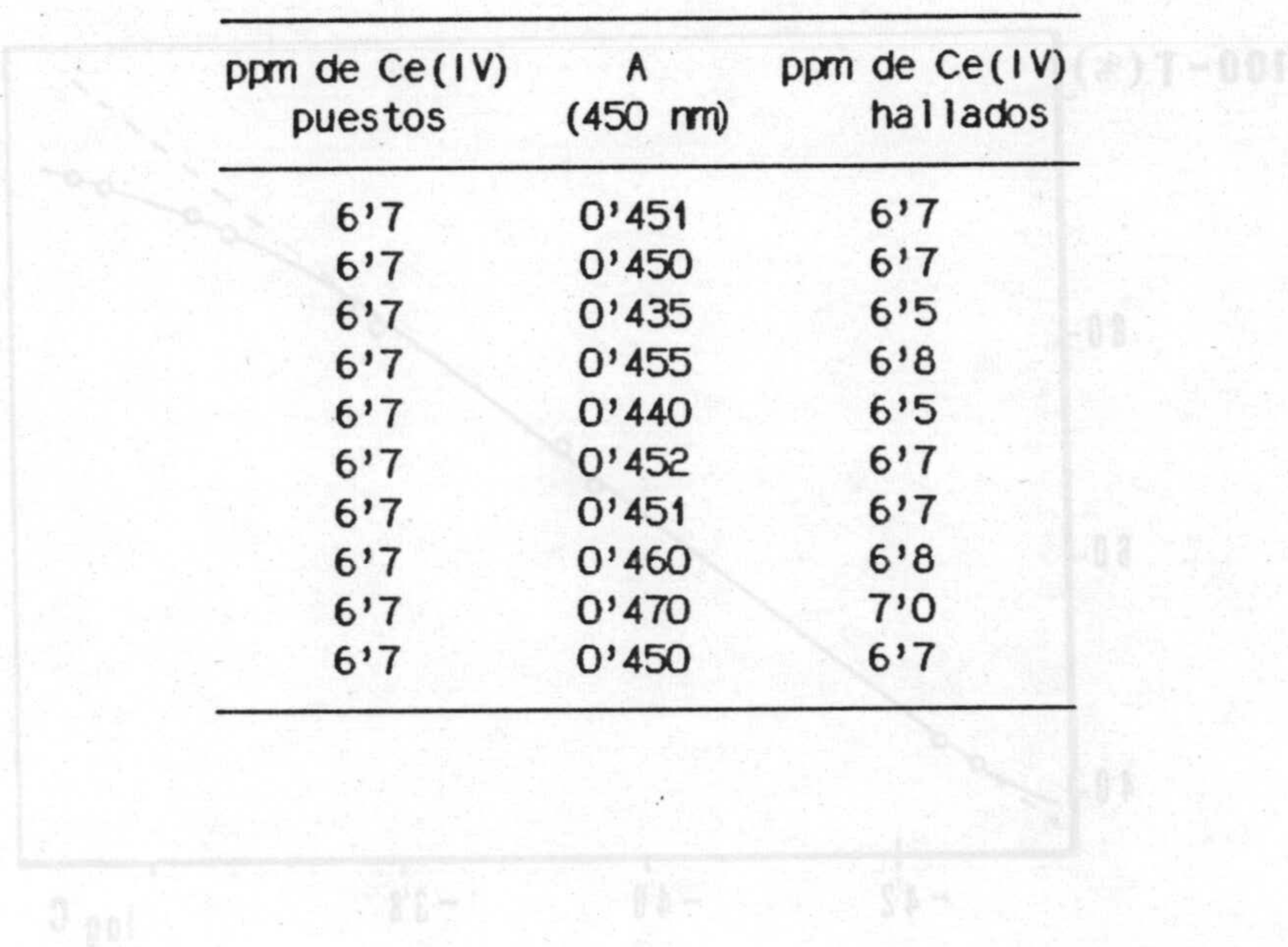


Figura A-II-1.- Disolución de N-FAMHA en agua. Representación de Ringbom.  $\lambda=566$  nm.

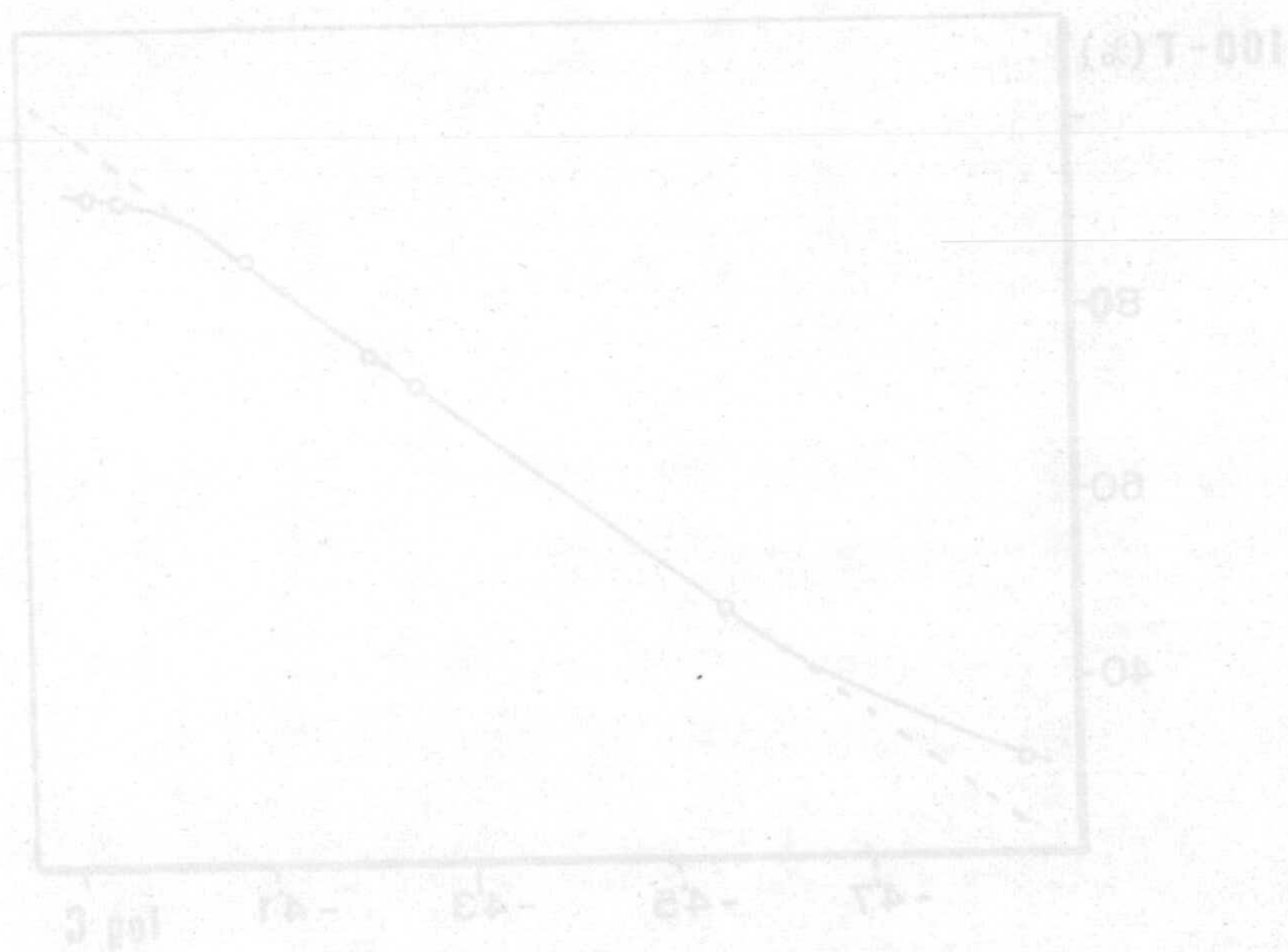


Figura A-II-2.- Disolución de N-FAMHA en cloroformo. Representación de Ringbom.  $\lambda=563$  nm.



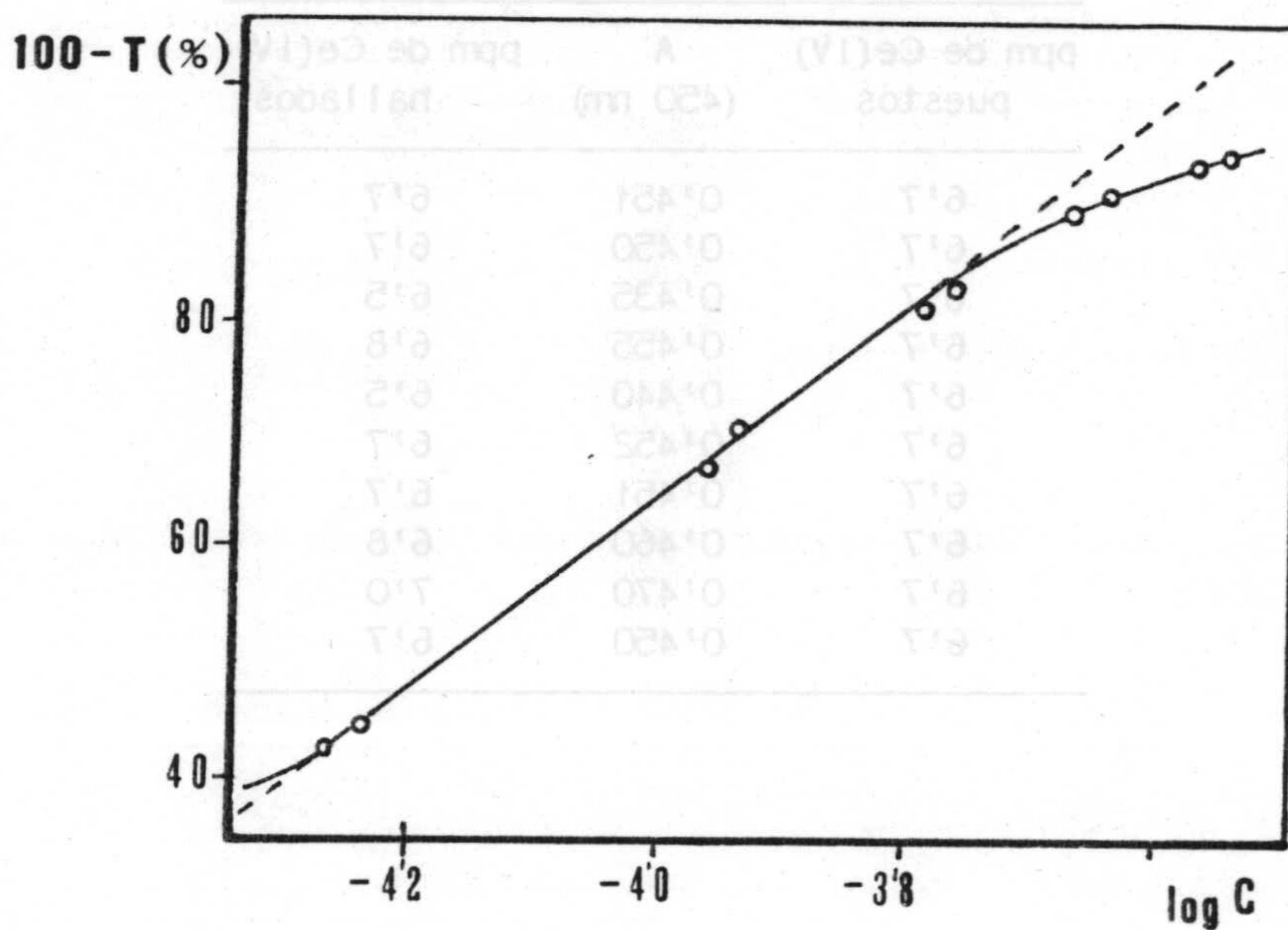


Figura A-II-1.- Disolución de N-FAMHA en agua.  
Representación de Ringbom.  $\lambda=266$  nm.

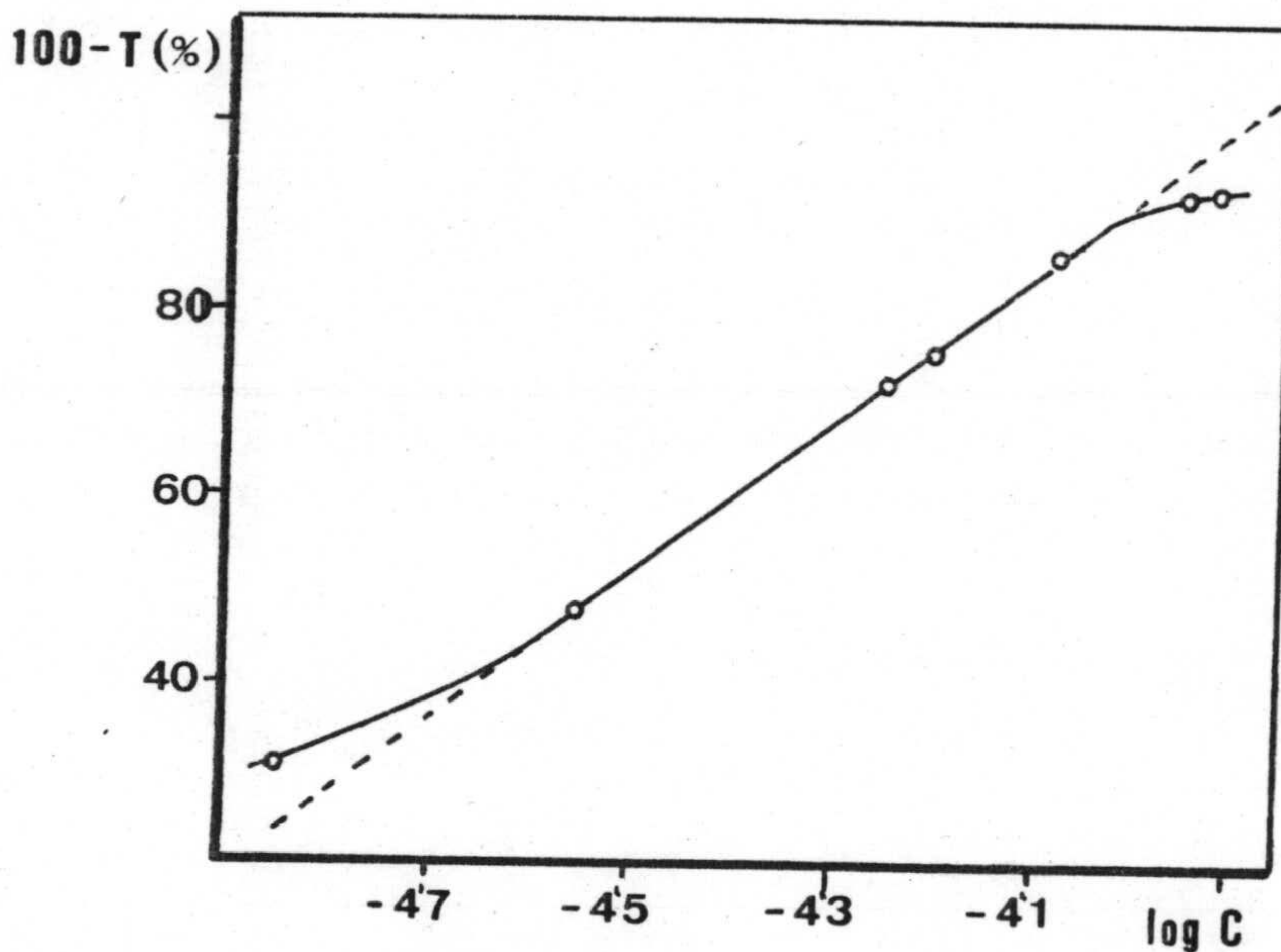


Figura A-II-2.- Disolución de N-FAMHA en cloroformo.  
Representación de Ringbom.  $\lambda=263$  nm.



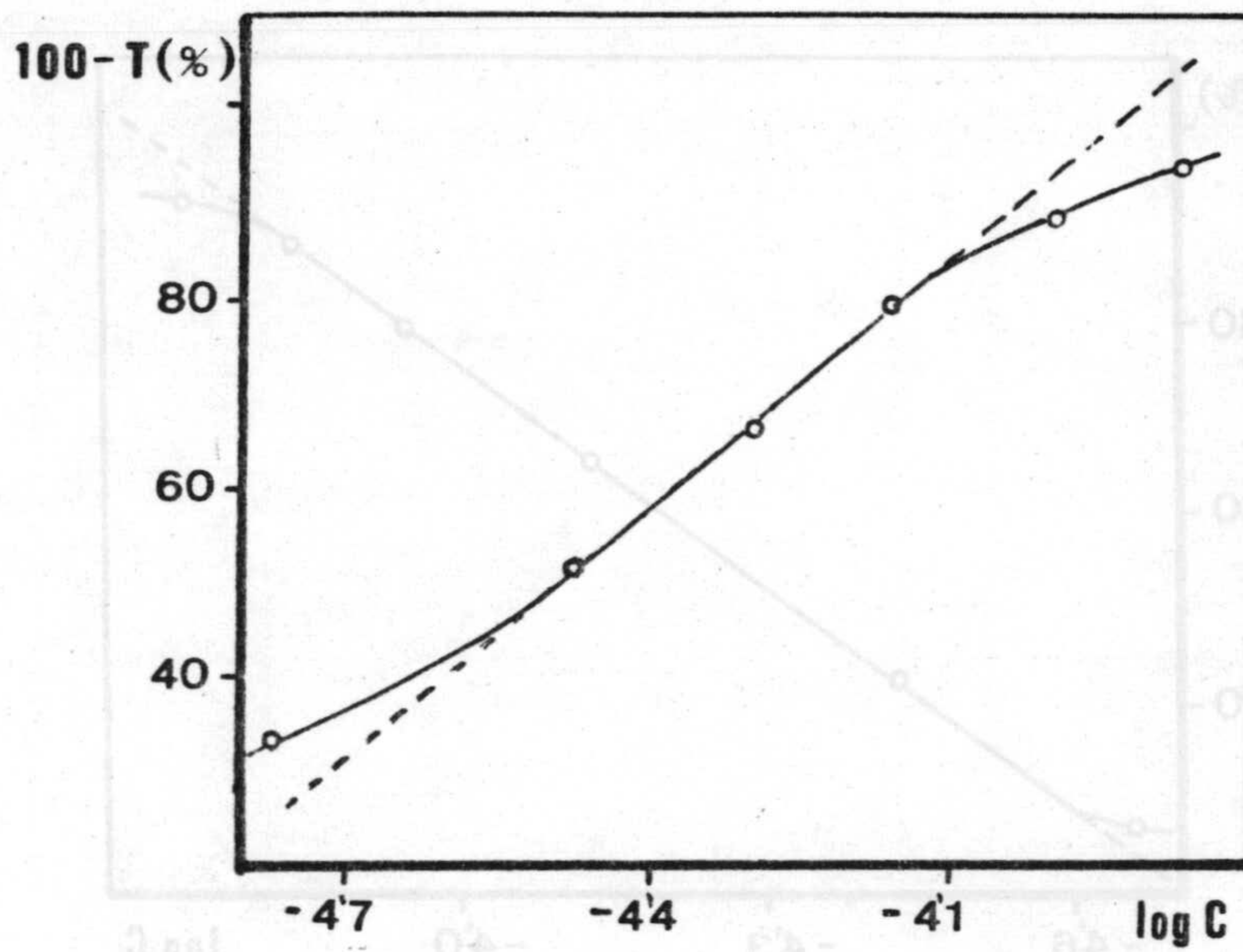


Figura A-II-3.- Disolución de N-FAMHA en etanol.  
Representación de Ringbom.

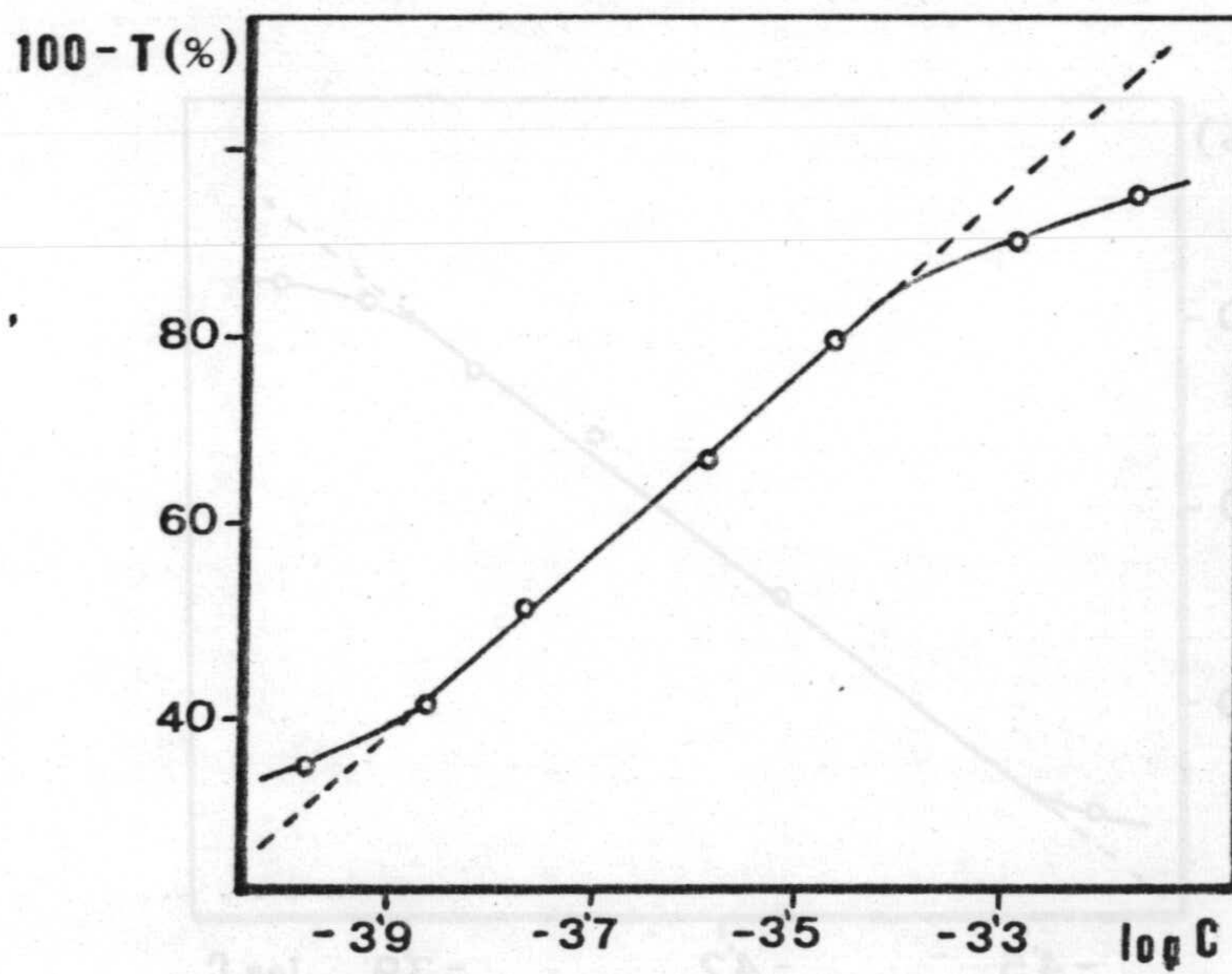


Figura A-II-4.- Disolución de N-FAMHA en benceno.  
Representación de Ringbom.  $\lambda=272$  nm.



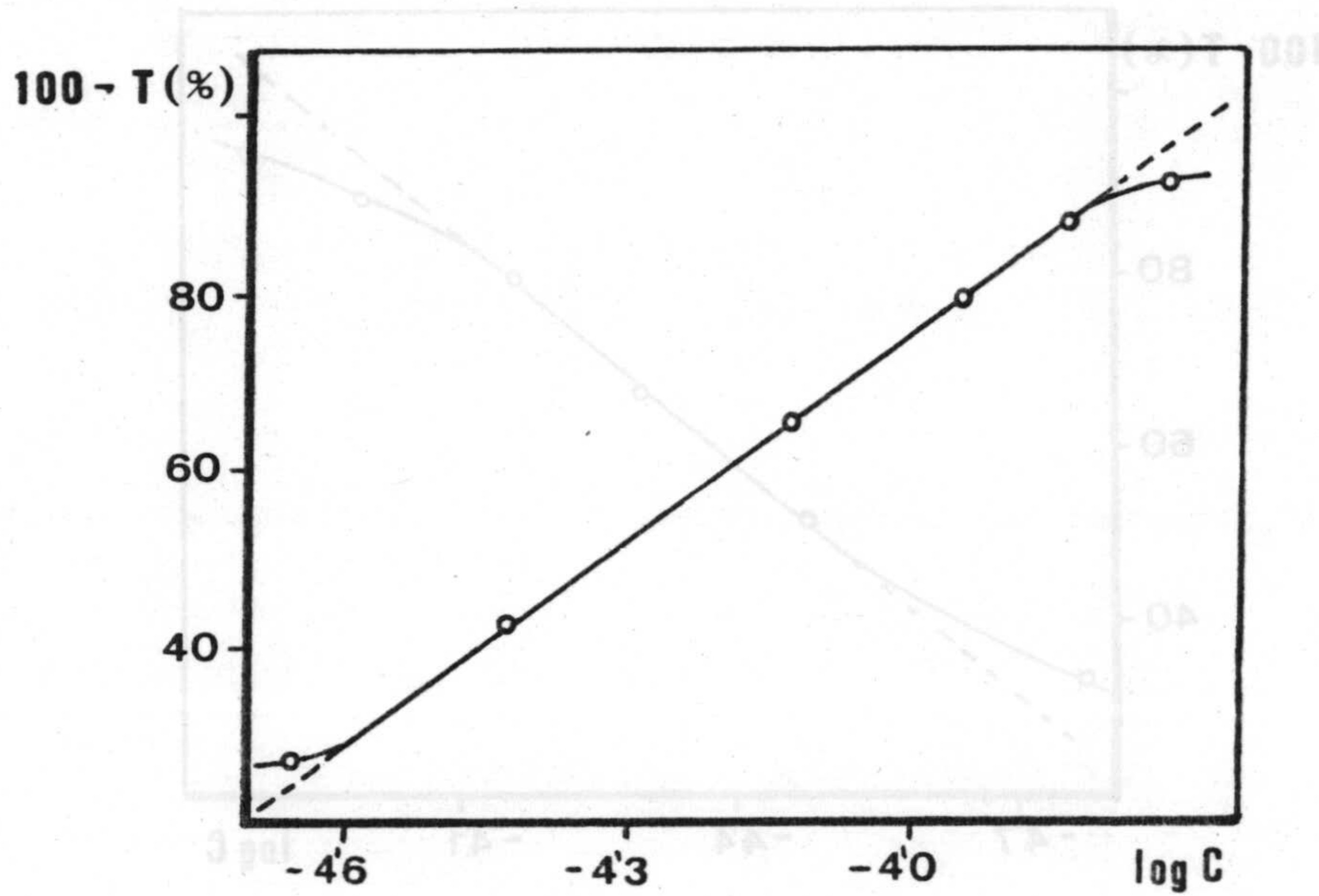


Figura A-II-5.- Disolución de N-FAMHA en  $\text{CCl}_4$ .  
Representación de Ringbom.  $\lambda=270$  nm.

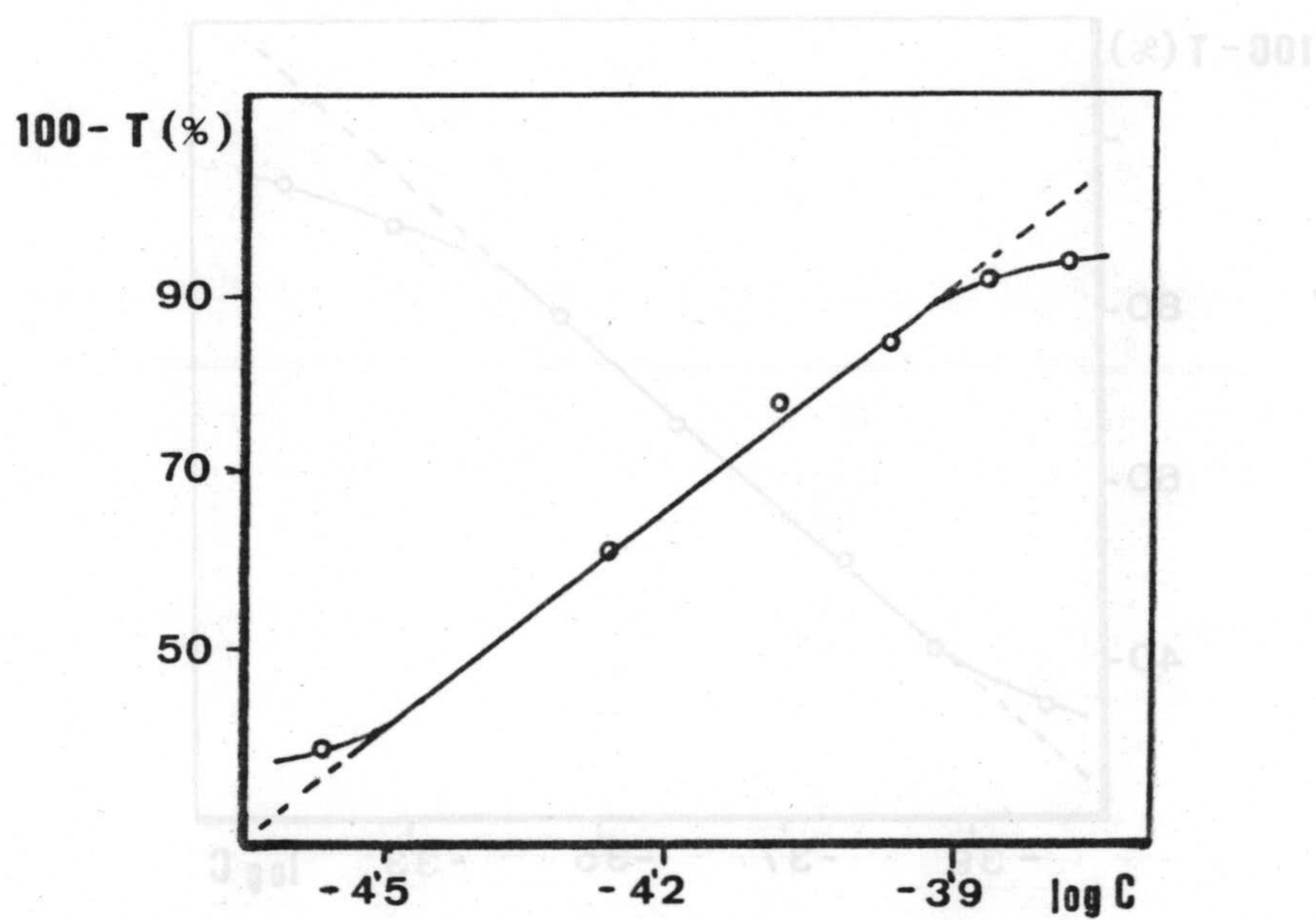


Figura A-II-6.- Disolución de N-FAMHA en cloroformo saturado de agua.  
Representación de Ringbom.  $\lambda = 264$  nm.



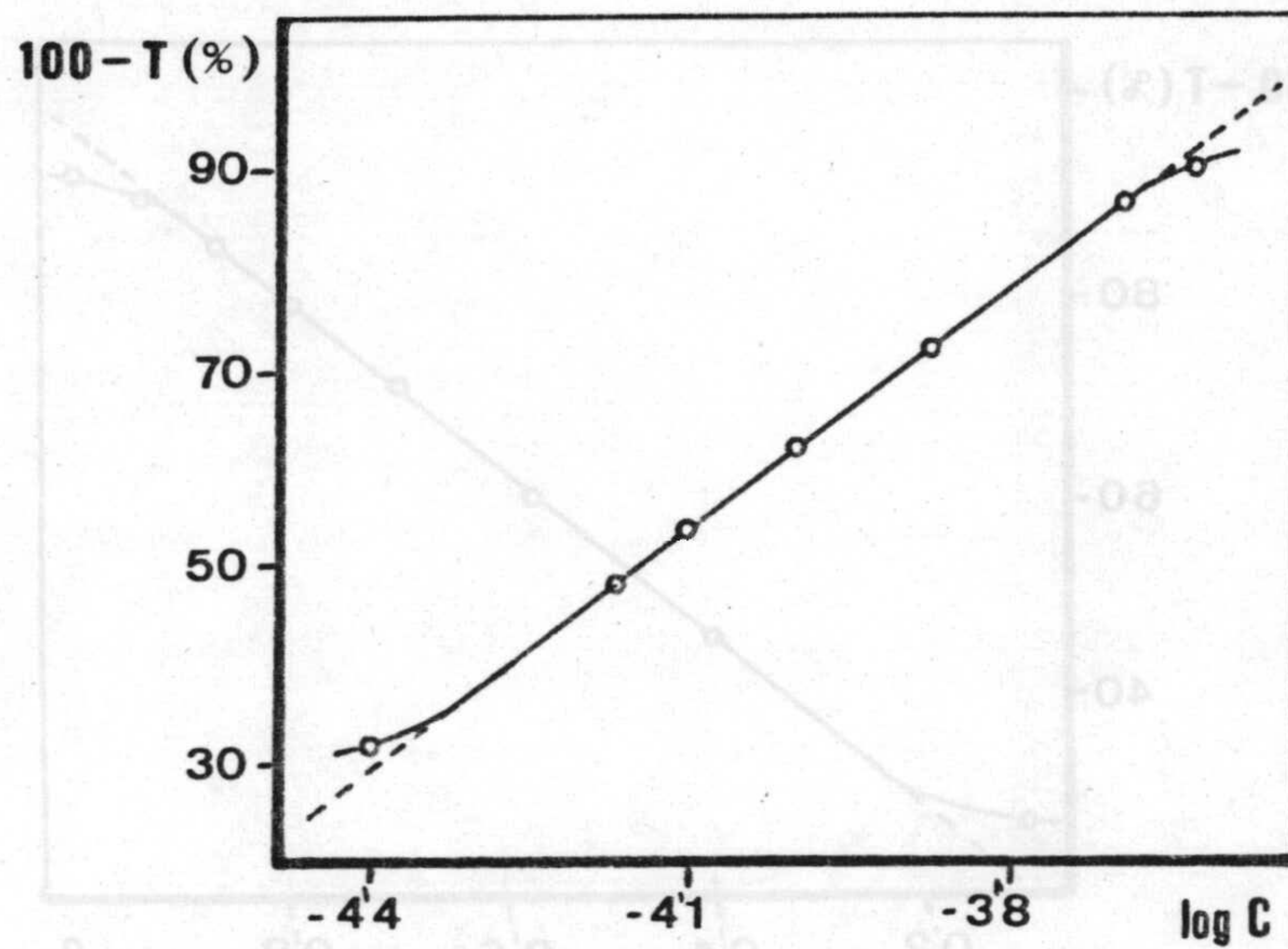


Figura A-II-7.- Disolución de N-FAMHA en agua saturada de cloroformo. Representación de Ringbom.  $\lambda = 265$  nm.

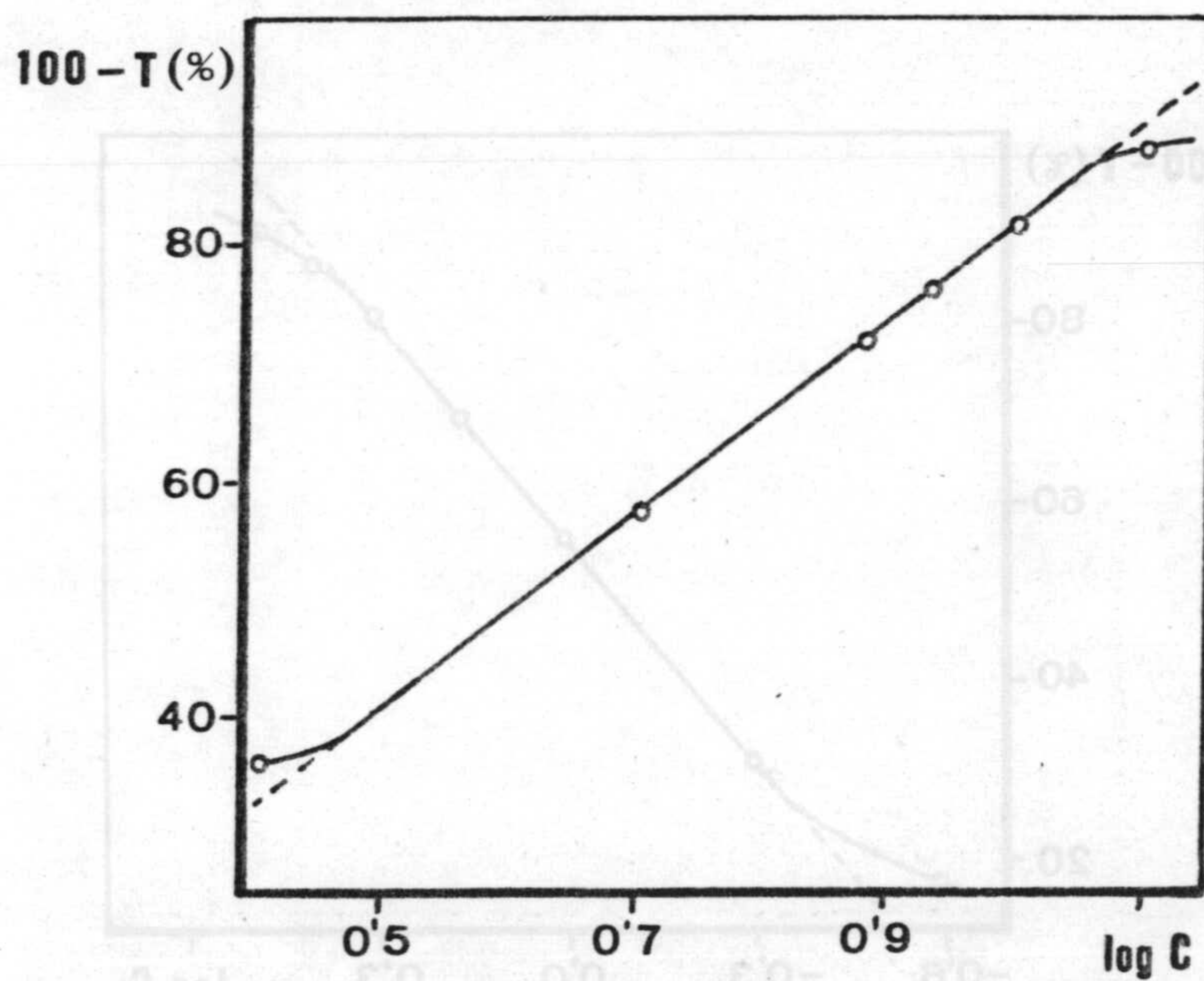


Figura A-IV-1.- Complejo V(V)-NFAMHA. pH = 2.0.  $V_w:V_o=1$ . Representación de Ringbom.  $\lambda = 430$  nm.





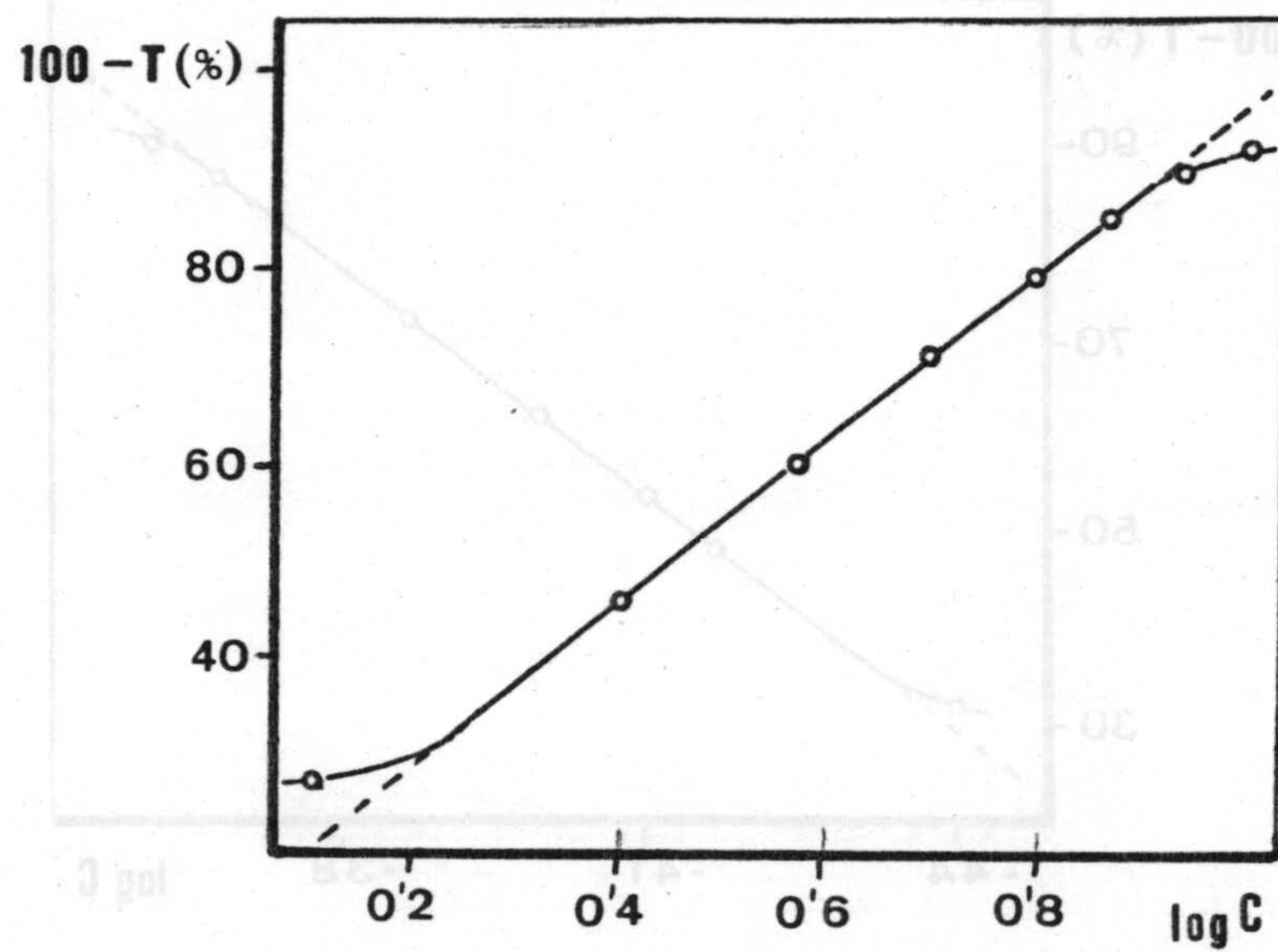


Figura A-VI-1.- Complejo V(V)-NFAMHA-Cloruro.  $V_w:V_o=1$ .  
Representación de Ringbom.  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .

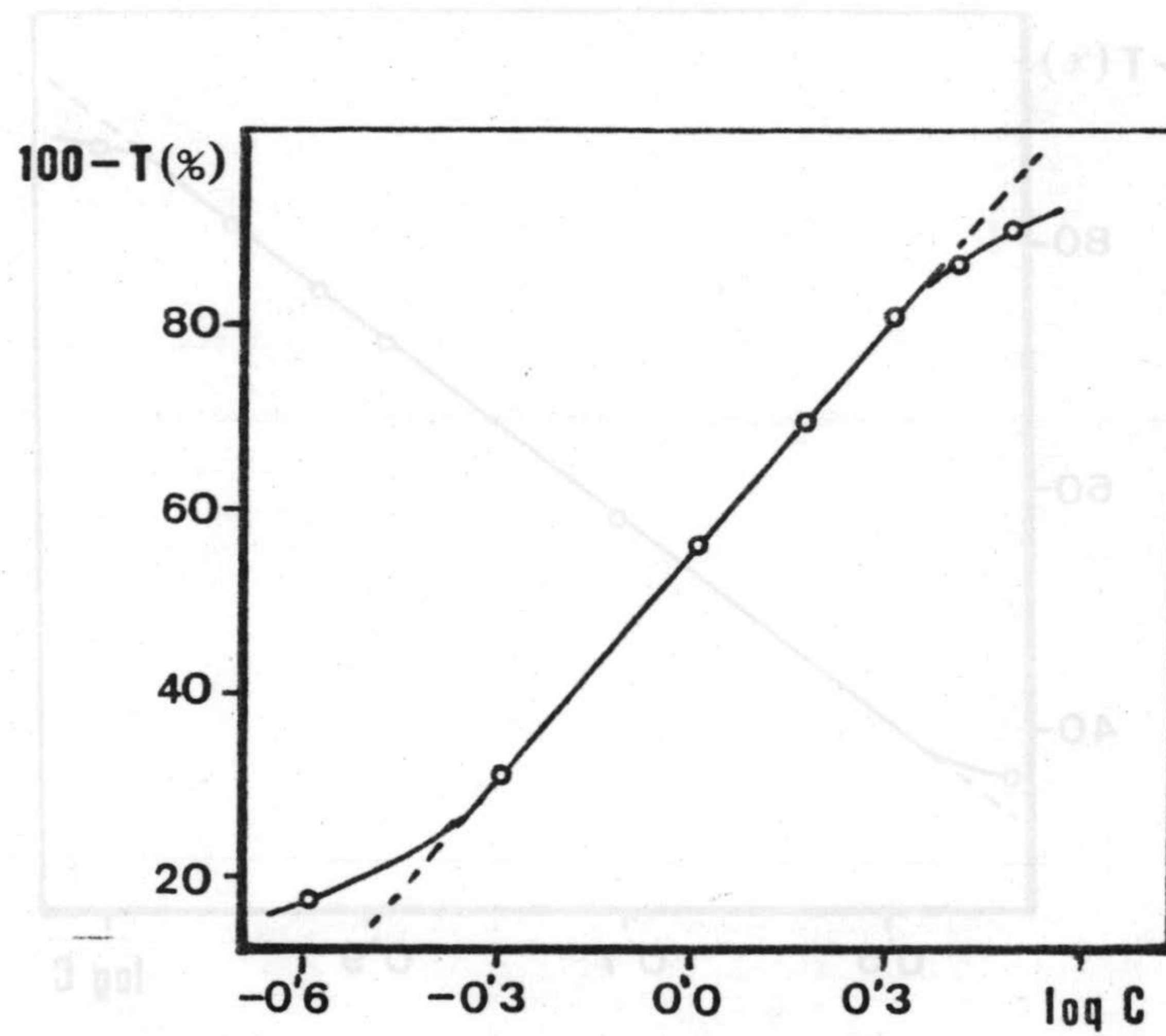


Figura A-VI-2.- Complejo V(V)-NFAMHA-Cloruro.  $V_w:V_o=5$ .  
Representación de Ringbom.  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .





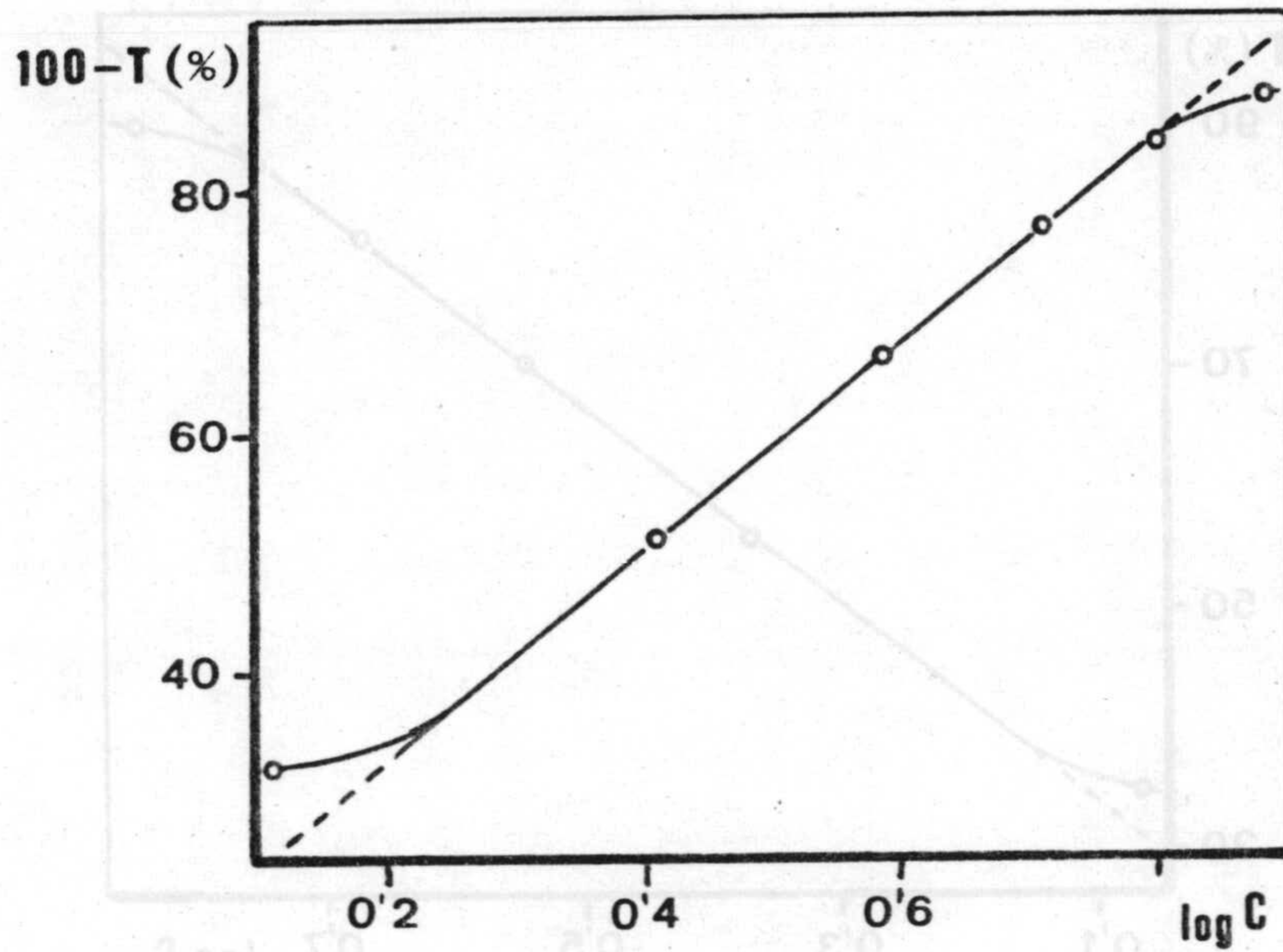


Figura A-VII-1.- Complejo V(V)-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w:V_o = 1$ .  
 Determinación de vanadio.  
 Representación de Ringbom.  $\lambda = 550$  nm.

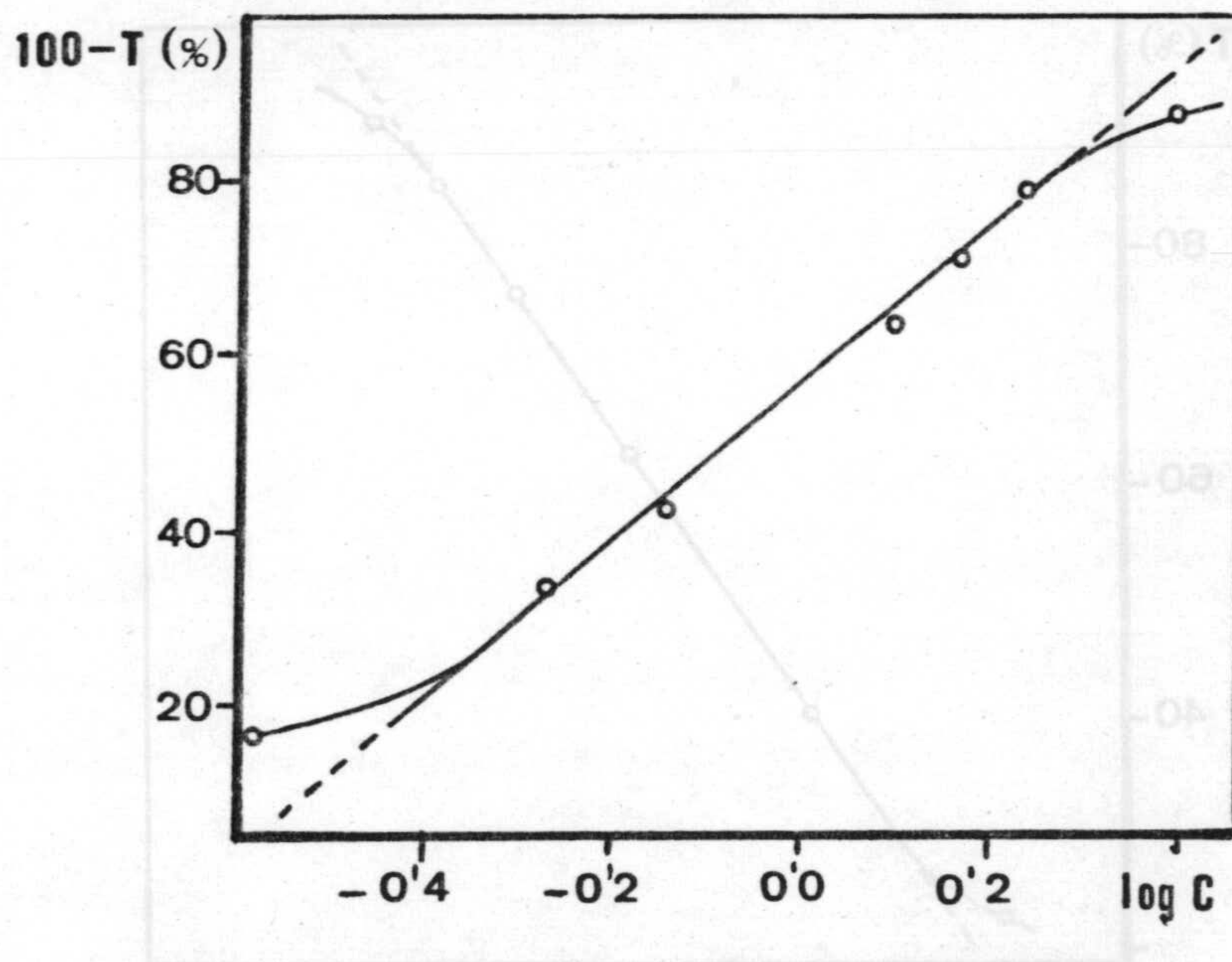


Figura A-VII-2.- Complejo V(V)-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w:V_o = 5$ .  
 Determinación de vanadio.  
 Representación de Ringbom.  $\lambda = 550$  nm.



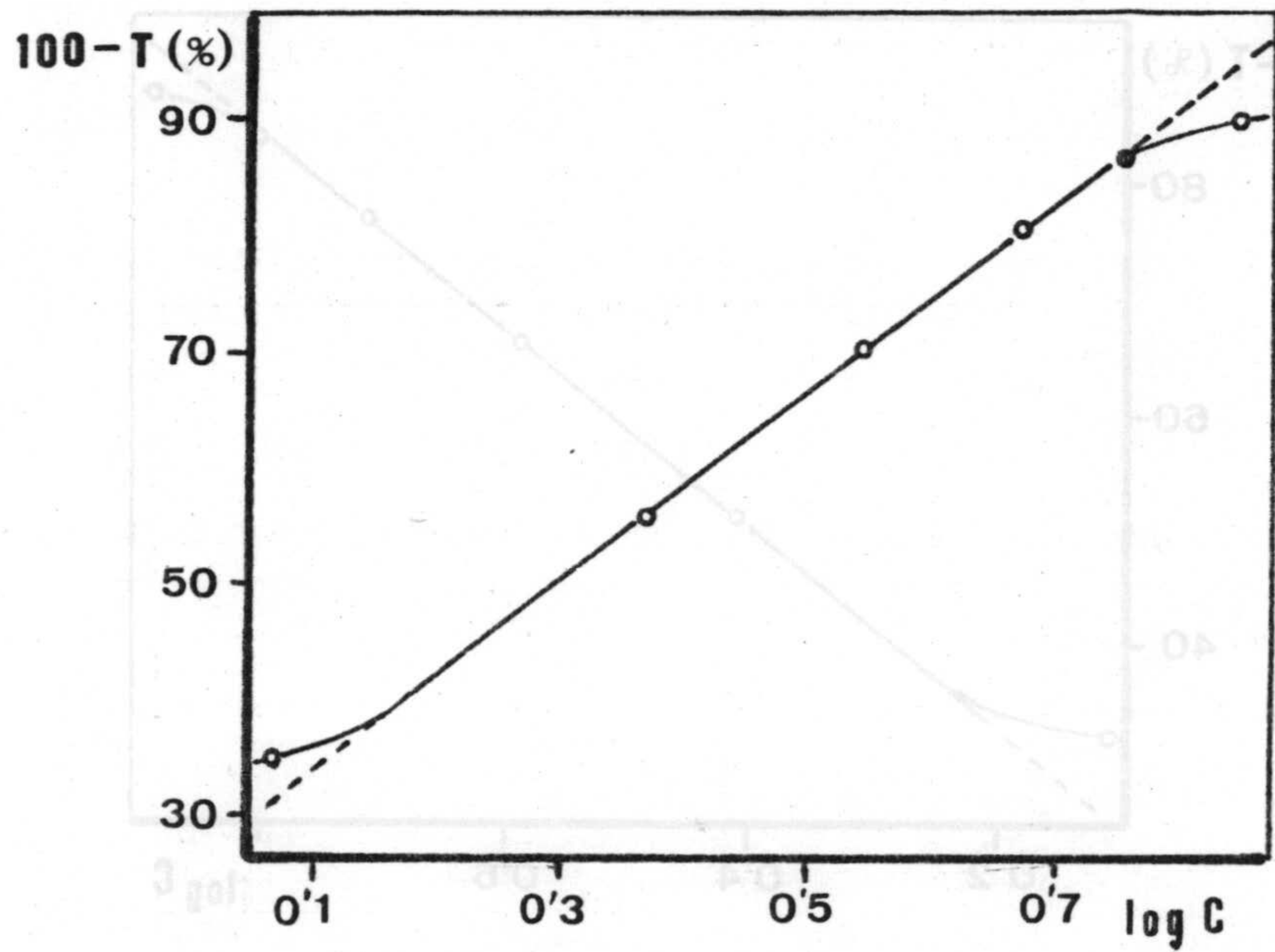


Figura A-VIII-1.- Complejo V(V)-NFAMHA-Tiocianato.  $V_w:V_o=5$ .  
 Determinación de tiocianato.  
 Representación de Ringbom.  $\lambda = 550$  nm.

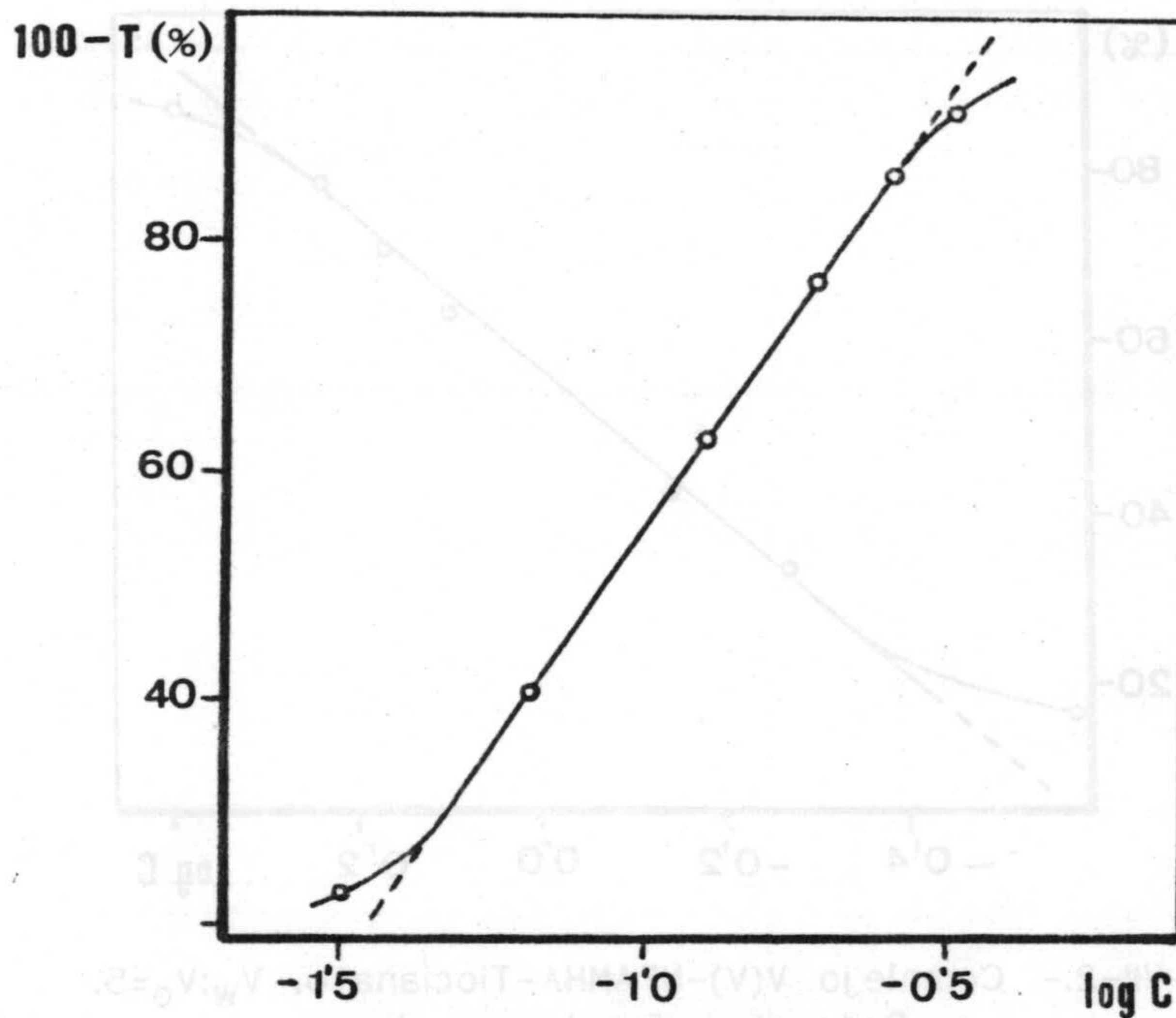


Figura A-XI-1.- Complejo Zn(II)-NFAMHA-PAN.  $V_w:V_o=5$ .  
 Representación de Ringbom.  $\lambda = 555$  nm.



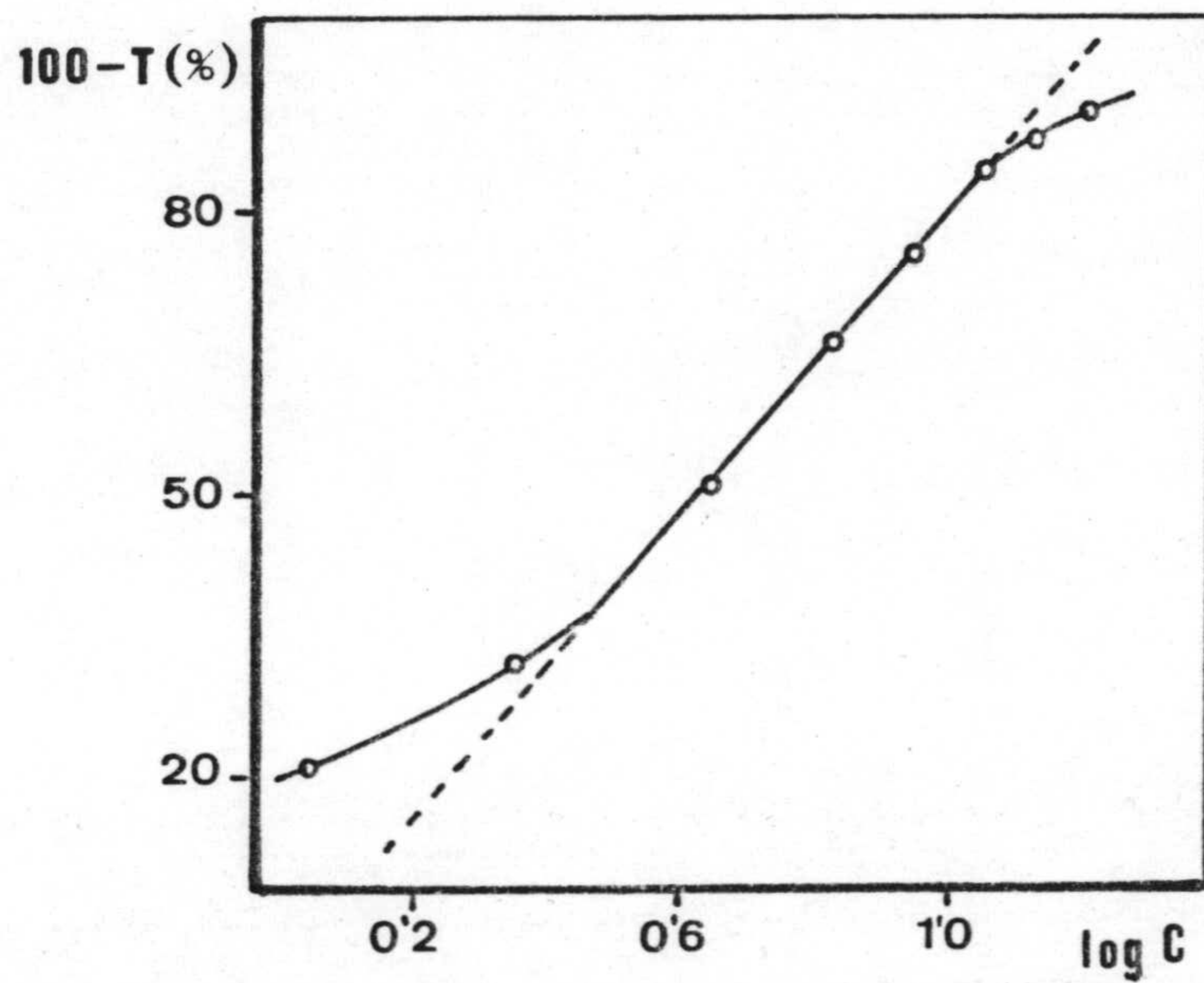


Figura A-XIII-1.- Complejo Ce(IV)-NFAMHA.  $\lambda = 450$  nm.  
Representación de Ringbom.







BIBLIOGRAFIA







## BIBLIOGRAFIA

1. Cremlym R.J.W. y Still R.H.-"Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry" , Heineman, London, p. 128, 1967.
2. Bamberger E., Chem. Ber., 52, 1111, 1919.
3. Ryan D.E., Canad. J., Chem., 28, 2488, 1960.
4. Priyadarashini U. y Tandon S.G.; J. Chem. Eng. Data, 12, 143 (1967).
5. Bhura D.C. y Tandon S.G.; J. Chem. Eng. Data, 14, 278, (1969).
6. Gupta H.K.L. y Sogani N.C.; J. Indian Chem. Soc. 40, 15 (1963).
7. Lossen H., Ann., 150, 314, (1869).
8. Bas V.C., Yoe J.H., Talanta, 13, 735 (1966).
9. Gupta H.K.L. y Sogani N.C.; J. Indian Chem. Soc., 37, 769 (1960).
10. Exner O.; Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1500 (1956); 28, 3145 (1963).
11. Oliver T.R. y Waters W.A.; J. Chem. Soc. (B), 677 (1971).
12. Minor D.F., Waters W.A. y Ramsbottom J.V.; J. Chem. Soc. (C), 180, (1967).
13. Gupta V.K. y Tandon S.G.; J. Indian Chem. Soc. 46, 9 (1961).
14. Jaiswal R.P. y Tandon S.G.; J. Indian Chem. Soc., 47(B), 755, (1970).
15. Tandon U. y Tandon S.G.; J. Chem. Eng. Data, 12, 143 (1963).
16. Shukla J.P. y Tandon S.G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1681-87 (1971).
17. Shukla J.P. y Tandon S.G.; J. Electroanal. Chem. and interfacial Electrochem. 68, 195 (1971).
18. Neunhoeffer O. y Ruske, E.; Ber., 94, 623 (1961).
19. Bhura D.C. y Tandon S.G.; Indian J. Chem., 8, 466 (1970).
20. Chatterjee B.; Coord. Chem. Rev., 26, 281 (1978).
21. Shukla J.P. y Tandon S.G.; Indian J. Chem., 9, 279 (1971).
22. Abbasi Sh. A. y Ahmed J.; Bull. Chem. Soc. of Japan, 49(7), 2013 (1976).



23. Boyland E. y Nery R.; J. Chem. Soc. (C), 354 (1966).
24. Shome S.C.; Analyst, 75,27 (1950).
25. Agrawal Y.K. y Tandon S.G.; J. Chem. Eng. Data,16,371 (1971).
26. Tandon S.G. y Bhattacharya S.C.; J. Chem. Eng. Data 7,553 (1963).
27. Agrawal Y.K. y Tandon S.G.; Electroanal.Chem.Interf.Electrochem.,43, 158 (1973).
28. Agrawal Y.K. y Gupta V.K.; J. Indian Chem.Soc. 56, 331 (1979).
29. Agrawal Y.K. y Kapoor H.L.; J. Inorg. Nucl. Chem.,39,479 (1977).
30. Stamey T.W. jr. y Christian R. jr.; Talanta, 13,144-151 (1966).
31. Grundmann G. y Fremmeld H.D.; J. Org. Chem.,31,157 (1966).
32. Gupta V.K.; Proc. Indian Science Congress, Roorkee.
33. Majundar A. K. y Das G.; Anal. Chim. Acta, 26,454 (1966).
34. Lucashevich V.O.; Ann., 521, 198 (1935).
35. Ghosh N.N. y Bhattacharya A.;J. Indian Chem.Soc.,41,4,311-312 (1964).
36. Ghosh N.N. y Mukherjee A.; Sci.and Cult. (India), 35(12),697 (1969).
37. Dutta R.L. y Chatterjee B.; J.Indian.Chem.Soc.,44(9),780-6 (1967).
38. Agrawal Y.K. y Kapoor H.P.; J.Chem.Eng.Data,22(2),159 (1977).
39. Agrawal Y.K. y Kapoor H.P.; Talanta, 23, 197 (1976).
40. Roshania R. y Agrawal Y.K.; J. Chem. Eng. Data vol 23, No 3 (1978).
41. Pande R. y Tandon S.G.; J. Chem. Eng. Data vol 24, No 1 (1979).
42. Agrawal Y.K.; J. Chem. Eng. Data vol 22 No 1 (1977).
43. Dutt N.K. y Seshadi T.; Bull.Inorg.Nucl.Chem.,31,2153 (1969).
44. Pande R. y Tandon S.G.; Croatica Chem. Acta,51(4),353-359 (1978).
45. Bauer O. y Exner O.; Agnew. Chem. Int. Edit.,13,376 (1974).
46. Larsen I.K. y Jersler B.; Acta Chem. Scand.,20,983 (1966).
47. Bracher B.H. y Small R.W.H.; Acta Crystallogr.,26 B,1705 (1970).



48. Exner O.; Coll.Czech.Chem.Commun.30,652 (1965).
49. Exner O.y Schindler O.; Helv. Chim. Acta, 52,577 (1969).
50. Hadzi D. y Prevorsek D.; Spectrochim. Acta, 10,38 (1957).
51. Davies M. y Spiers N.A.; Spectrochim.Acta, 15,487 (1959).
52. Freeman J.P.; J. Amer. Chem. Soc.,80,5954 (1958).
53. Exner O. y Horá K.M.; Coll.Czech.Chem.Commun.,24,968 (1959).
54. Coutts R.T.; Hindmarsh K.W.; Powell S.J.;Pound J.L.; Smith E.M.; Can. J. Pharm. Sci.,3,49 (1968).
55. Walter W. y Bode K.D.; Angew. Chem.,76,517 (1966); Angew.Chem. Internat.,5,447 (1966).
56. Walter W; Voss J. y Zabicky J; The Chemistry of Amidas, John Willey and sons, London, p. 383 (1970).
57. Sutton L.E.; Tables of Interatomic Distances and Configurations in Moleculas and ions. Special Publications Nos. 11 (1958) and 18 (1965) of the Chemical Society, Burlington House. London.
58. Price B.J. y Sutherland L.O.; Chem. Com. 1070 (1967).
59. Liebigs; Ann. Chem.,743,154 (1971).
60. Grambel F.; Mollin J. y Heisek M.; Monatsh. Chem.102,120 (1970).
61. Capuano L.; Exner W. y Schreper J.; Chem. Ber.,103,82 (1970).
62. Agrawal Y.K. y Tandon S.G.; Talanta 19,700 (1972).
63. Cohen W. y Erlanyer B.E.; J.Am.Chem.Soc. 82,3928 (1960).
64. Swidler R.; Plapinger R.E. y Steinberg G.M.; J.Am.Chem.Soc.81,3271 (1959).
65. Fernandez Alba, A.; Tesis Doctoral: "Síntesis y propiedades del ácido mandelohidroxámico. Aplicaciones analíticas." Pub. Univ. Granada (1986).
66. Martinez Galera María; Tesis Doctoral: "Aplicaciones analíticas de los ácidos tiosalicílico y 5,5'-metilenditiosalicílico". Pub. Univ. Granada (1987).
67. Herved H.S. y Owen B.B.; Chem. Rev.,25,31 (1939).



68. Dutt N.K. y Seshadri T.; Bull.Chem.Soc.Japan,40,2280 (1967).
69. Harned H.S. y Owen B.B.; The Physical Chemistry of Electrolytic Solution, Reinhold. New York (1958).
70. Van Utiert L.G.; The Solution Stability of Chelates Compounds, Pennsylvania State Univ., Ph.D. Dissert (1952).
71. Van Utiert L.G. y Hess C.G.; J. Am. Soc.,75, 451 (1953).
72. Agrawal Y.K. y Kharé V.P.; Bull. Soc. Chim. Fr.,9,875, (1977).
73. Agrawal Y.K. y Shukla J.P.; Aust. J. Chem., 26, 913 (1975).
74. Deshpande R.G. y Jahagirdar D.V.; J.Inorg.Nucl.Chem.,39,1385 (1977).
75. Gurnery R.W.; J. Chem. Phys. 6, 499 (1938).
76. Bangham; J. Chem. Phys. 7, 951 (1939).
77. Sager E.E.; Robinson R. y Bates R.;J.Res.Natl.Bur.Stand.Sect A,68,305 (1964).
78. Born M.; Z. Phys.,1,45 (1920).
79. Mandel M.; Bull. Soc. Chem. Belg. 64, 44 (1955).
80. Mandel M. y Jenard A.; Bull. Soc. Chem. Belg. 67, 575 (1958).
81. Bates R.; "Electrolites", Pesce.B.,Ed. Pergamon, London 1962.p.196.
82. Kilpate M.; Chem. Rev. 30, 159 (1942).
83. Lynch C.C. y Lamer V.; J. Am. Chem. Soc. 60,1252 (1938).
84. Shedlovsky T.;"Electrolites",Pesce.B.;Ed.Pergamon,London 1962.p.146.
85. Shukla J.P.; J.Electroanal Chem. 106, 405-408 (1980).
86. Agrawal Y.K. y Kapoor H.; J. Chem. Eng. Data, 22(2), 159-164 (1977).
87. Lahiri S.; Acta Ciencia Indica 4 ,No.2, 118 (1978).
88. Brink C.P. y Crumbliss A.L.; J. Org. Chem. 47, 1171-1176 (1982).
89. Agrawal Y.K.; Patel S.A.; Rev. Anal. Chem.,5,237 (1980).
90. Agrawal Y.K.; Rev. Anal. Chem., 4, (4) (1980).
91. Brandt W.W.; Record. Chem. Progress. 21, 159.



92. Gonzalez Parra J.; Tesis Doctoral: "Síntesis y propiedades del ácido ditiodisalicilhidroxámico. Aplicaciones analíticas". Pub. Univ. Granada (1983).
93. Gonzalez Murcia V.; Tesis Doctoral: "Estudio extracto-espectrofotométrico de los complejos que forma el ácido mandelohidroxámico con los iones  $UO_2(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Cu(II)$ , y  $V(V)$ . Aplicaciones analíticas". Pub. Univ. Granada (1985).
94. Martín Meiras I.D.; Tesis Doctoral: "Aplicaciones analíticas del ácido 2-Pirilideniminobenzohidroxámico". Pub. Univ. Extremadura (1985).
95. Gazquez Evangelista D.; Tesis Doctoral. " Síntesis, propiedades y aplicaciones analíticas del ácido 5, 5' metilendisalicilhidroxámico". Pub. Univ. Granada (1981).
96. March Isern J. G.; Tesis Doctoral. "Extracción en disolución toluénica de Adogen 464 de los complejos de  $V(V)$ ,  $Mo(VI)$  y  $Mn(II)$  con los ácidos benzohidroxámico y salicilhidroxámico. Aplicaciones analíticas". Pub. Univ. P. Mallorca (1983).
97. Estela Ripoll J.M.; Tesis Doctoral: "Aplicaciones analíticas del ácido ftalmonohidroxámico". Pub. Univ. P. Mallorca (1981).
98. Jimenez Arrabal M.; Tesis Doctoral: " Aplicaciones analíticas del ácido isoftaldihidroxámico". Pub. Univ. P.Mallorca (1982).
99. Forteza Coll R.; Tesis Doctoral: "Aplicaciones analíticas del ácido dipicolindihidroxámico". Pub. Univ. P.Mallorca (1982).
100. Garcia Martín J.P.; Tesis Doctoral: "Aplicaciones analíticas de los ácidos 2-bencilideniminobenzohidroxámico y 2-salicideniminobenzohidroxámico". Pub. Univ. Extremadura (1985).
101. Diaz Perceval C.; Tesina de Licenciatura: "Extracción del ácido o-aminobenzohidroxámico y de su complejo con  $V(V)$  en disolución bencénica de cloruro de trioctilmetilamonio". Pub. Univ. Granada (1984).
102. Llinás Salas M.; Tesina de Licenciatura: "Estudios de complejos con ácidos hidroxámicos. Determinación espectrofotométrica de  $Mn(II)$  con ácido o-aminobenzohidroxámico". Pub. Univ. P.Mallorca (1982).
103. Cantallops Socías J.; Tesina de Licenciatura: "Aplicaciones analíticas del ácido o-clorobenzohidroxámico". Pub. Univ. Mallorca (1982).
104. LLompart Amengual M.A.; Tesina de Licenciatura: "Estudio de la reaccionabilidad, propiedades y aplicaciones analíticas del ácido fenilacetohidroxámico. Determinación espectrofotométrica de  $Fe(III)$ ". Pub. Univ. Mallorca (1984)



105. March Isern J.G.; Tesina de Licenciatura: "Estudio extracto-fotométrico de Mn(II) con el ácido benzohidroxámico". Pub. Univ. P.Mallorca (1980).
106. Cueto Rejón A.F.; Tesina de Licenciatura: "Estudio térmico del ácido salicilhidroxámico y de sus complejos de Fe(II), Zn(II), Cd(II) y Sr(II)". Pub. Univ. Granada (1982).
107. Far Sanchez M.; Tesina de Licenciatura: "Estudio de los complejos que forma el Cu(II) con los ácidos benzohidroxámico y salicilhidroxámico. Determinación de Cu(II) mediante absorción atómica". Pub.Univ.P.Mallorca (1982).
108. Martín Meiras I.D.; Tesina de Licenciatura: "Nuevas aplicaciones analíticas del ácido isoftaldihidroxámico". Pub.Univ.Extremadura(1983).
109. Sanchez Casas J.J.; Tesina de Licenciatura: "Aplicaciones analíticas del ácido 2'tienilmetilen-2-iminobenzohidroxámico". Pub.Univ.Extremadura(1985).
110. Fdez Chavero M.F.; Tesina de Licenciatura: "Nuevas aplicaciones analíticas del ácido 2-salicilideniminobenzohidroxámico". Pub.Univ.Extremadura(1985).
111. Tandon U. y Tandon S.G.; J.Indian Chem. Soc., 46,11 (1969).
112. Shome S.C.; Anal. Chem. 23, 1186 (1951).
113. Ryan D.E.; Analyst 85, 569 (1960).
114. Zharovskii F.G. y Pilipenko A.T.; Ukrain. Khim. Zhur. 25, 230 (1959).
115. Priyadarshini U. y Tandon S.G.; Anal. Chem. 33, 435 (1961).
116. De Pool D.H. y Cadavieco R.D.; Acta Cient.Venezolana 13, 157 (1962); Anal. Abstr. 10, 3185 (1963).
117. Tomioka H.; Bunseki Kagaku 12,271 (1963);C.A.59,5768 (1963).
118. Antonijevich V.;Glas.Hem.Drus.Beograd31,305(1966);C.A.70,74003 (1969)
119. Patrovsky V.; Chem.Listy 60,1545 (1966); Anal. Abstr.15,739 (1968).
120. Baughman W.J. y Waterbury G.R.; U.S.At.Energy Comm. 1968; LA-3843,9p.
121. Iwasaki I.; Ozawa T. y Yoshida S.; Bunseki Kagaku 17,986 (1968); C.A. 70, 43843 (1969).
122. Pilkington E.S. y Wilson W.; Anal. Chim. Acta 47, 461 (1969).



123. Hofer A. y Heidinger R.; Z.Anal.Chem. 246, 125 (1969).
124. Vita O.A.; Mullins L.R. jr. y Trivisonno C.F.; GAT-T-1085 (1963).
125. Donaldson E.M.; Pergamon Press. vol 17, pp 583 Talanta (1970).
126. Doadrio A. y Frutos M.I.; An. Quim. 74(2) 1470 (1978).
127. Doadrio A. y Frutos M.I.; An. Quim. 78(3) 356 (1982).
128. Tandon S.G. y Bhattacharyya S.C.; Anal. Chem. 33, 1267 (1961).
129. Priyadarshini U. y Tandon S.G.; Analyst 86, 544 (1961).
130. Assefa M. y Chandravanshi B.S.; Annali Chim. 73 (1983).
131. Assefa M. y Chandravanshi B.S.; Mikrochim. Acta I (3-4) 255 (1983).
132. Zharovskii F.G. y Sukhomlin R.I.; Zhur. Anal. Khim. 21, 59 (1966).
133. Majumdar A.K. y Das Gayatri; Anal. Chim. Acta 31, 147 (1964).
134. Majumdar A.K. y Das Gayatri; J.Indian Chem.Soc. 42, 189 (1965).
135. Majumdar A.K. y Das Gayatri; Anal.Chim.Acta 36, 454 (1966).
136. Das Gayatri; Ph.D.Thesis, Jadavpur University (1967).
137. Jeffery P.G. y Kerr G.O.; Analyst 92, 763 (1967).
138. Majumdar A.K. y Bhowal S.K.; Analyst 96, 127 (1971).
139. Pilipenko A.T.; Shpak E.A. y Boiko Yu P.; Zavod. Lab. 31,151 (1965); C.A.62, 12438 (1965).
140. Pilipenko A.T.; Shpak E.A. y Kurbatova G.T.; Zhur.Anal.Khim.22,1014 (1967).
141. Bag S.P.; Chatterjee A.B.; Chakravarti A.K. y Chakravarti P.R.; I. Journal of chemistry 19A, 1200 (1980).
142. Bag S.P.; Chatterjee A.B.; Chakravarti A.K. y Chakravarti P.R.; J. Indian Chem. Soc. 59, 1085 (1982).
143. Murugaiyan P. y Sankar Das M.; Anal. Chim. Acta 48, 155 (1969).
144. Agrawal Y.K. y Kapoor H.L.; Ann. Quim.,66, 117-126 (1976).
145. Agrawal Y.K.; Microchim. Acta II, 595-601 (1976).



146. Agrawal Y.K.; Chem. Anal. 22, 215 (1977).
147. Chandravanshi B.S. y Gupta V.K.; Indian J. Chem.vol 16A (1978).
148. Agrawal Y.K. y Mehd G.D.; J. Indian Chem. Soc.61, 462 (1984).
149. Harvey A.E. y Manning D.L.; J.Am.Chem.Soc. 72, 4488 (1950).
150. Agrawal Y.K. y Desai T.A.; Analyst vol 110 (1985).
151. Chandravanshi B.S. y Gupta V.K.; Chem Anal. 21, 143 (1979).
152. Blatt G.;"Organic Synthesis Collective",II Ed.,vol 1,p.12.
153. Wise W.M. y Brandt W.W.; J.Am.Chem.Soc.,77, 1058 (1955).
154. Priyadarshini U. y Tandon S.G.; Chem. Ind. 931 (1960).
155. Bhura D.C. y Tandon S.G.; Anal. Chim. Acta, 53, 379 (1971).
156. Cassidy R.M. y Ryan D.F.; Can. J. Chem. 46, 327 (1968).
157. Sugawara K.E. y Yao-sinsu; Anal. Chim. Acta, 80, 143 (1975).
158. Gupta V.K. y Tandon S.G.; Anal. Chim. Acta, 66, 39 (1973).
159. Bhowal S.K.; Indian J. Chem. 12, 901 (1974).
160. Nelkhaenko T.M., Frumina N.S., Mustain I.S. y Vysokosova; Primen Org. Reaktivov. Anal., 126 (1967).
161. Tandon S.G. y Bhattacharyya S.C.;J.Indian Chem.Soc., 47,583 (1970).
162. Pal B.K., Mitra B. y Chattopadhyay S; Talanta, 23, 554 (1976).
163. Savariar C.P. y Joseph J.; J. Indian Chem. Soc. 50, 14 (1973).
164. Pande R. y Tandon S.G.; J. Indian Chem. Soc. 54, 990 (1977).
165. Agrawal Y.K.; Anal. Chem. 47, 940 (1975).
166. Abbasi S.A.; Anal. Letters, 9, 113 (1976).
167. Agrawal S.K. y Gupta V.K.; Indian J. Chem. 16 A, 92 (1978).
168. Agrawal Y.K.; J. Indian Chem. Soc. 54, 454 (1977).
169. Chakraborti D.; Indian J. Chem. 15 A,370 (1977).
170. Abbasi S.A.; Anal. Chem. 48, 714 (1976).



171. Agrawal Y.K.; Anal. Letters, 7, 729 (1974).
172. Chandravanshi B.S. y Gupta V.K.; J. Indian Chem.Soc. 56,180 (1979).
173. Nanewar R.R. y Tandon U.; talanta 25, 352 (1978).
174. Patel S.A. y Agrawal Y.K.; Bull. Soc. Chim. (Belg) (1980).
175. Gupta V.K., Tandon S.G.; J. Indian Chem. Soc. 48, 753 (1971).
176. Organic Syntheses Collective pp 445.
177. Dubini Peglia E., Ricca G., Bergigia G.; La Chimica e L'Industria  
47, 517 (1963).
178. Soler A., Bonmati M.G., Martínez Gómez; An.Quim. 78, 149 (1982).
179. Mathis F.; ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse; Sci. Math. Sci. Phys  
25, 125 (1961).
180. Fraser R.D.B., Price W.C.; Nature 170, 4325, 490 (1952).
181. Pauling L, Corey R.B., Bransen H.R.; Proc. Nat.Ac.Sci.37,205 (1951).
182. Orville-Thomas W.J.,Parsons A.E.; J.Mol.Spectroscopy 2, 203 (1958).
183. Buglass A.J., Hudson H.,Tillet J.G.;J.Chem.Soc.,B,123 (1971).
184. Berndt D.C.; Fuller R.L.; J. Org. chem. 31, 3312 (1966).
185. Munson J.W., Connors K.A.; J.Amer.Chem.Soc. 94, 1479 (1972).
186. Brendt D.C., Sharp J.K.; J.Org.Chem. 38, 396 (1973).
187. Brendt D.C., Ward I.E.; J.Org.Chem. 41, 3297 (1976).
188. Brendt D.C., Ward I.E.; J.Org.Chem. 39,841 (1974).
189. Ahawad A., Socha J., Vecera M.; Collect. Czech. Chem. Commun  
39,3293 (1974).
190. Rose J.; "Experiencias en Quim.Fis. Superior" Ed. Acribia 314(1965).
191. Irving W. y Williams R.J.; J.Chem.Soc. 3192 (1953).
192. Jonhnston W.D. y Freiser H.; Anal. Chim. Acta 301, 201 (1954).
193. Perez Alvarez I., Martínez Vidal J.L. y Fdez Alba A.; Thermochemica  
Acta 127, 285 (1988).



194. Charles R.G.; Anal. Chim. Acta 27, 474 (1962).
195. Wendlandt W.W., Horton G.R.; Analyst Chem. 34, 1098 (1962).
196. Wendlandt W.W., Van Tassel J.H., Horton G.R.; Anal Chim. Acta  
23, 332 (1960).
197. Mackenzie R.C.; Differential Thermal Analysis, Vol 1, 435. Academic  
Press (1970).
198. Fujita J., Nakamoto K., Kobayashi M.; J. Am. Chem. Soc., 78, 3963 (1956).
199. Rao C.N.R.; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy"  
Academic Press. New York pp 207, 369 (1967).
200. Vieles P., Israily N.; Bull. Soc. Chim. France 1, 139 (1967).
201. Pilipenko A.T., Schpak E.A. y Scherchenko L.L.; Zh. Neorg. Khim.  
12, 463 (1967).
202. Pino Osuna J.L.; Tesis Doctoral. Pub. Univ. Granada (1980).
203. Job P.; Ann. Chim., 9, 114 (1927).
204. Vosburg W.C. y Cooper G.R.; J. Amer. Chem. Soc., 63, 437 (1941).
205. Gonzalez D.V., Arrebola A. y Román M.; Talanta, 26, 215-218 (1979).
206. Román T., Arrebola A y Román M.; Talanta, 27 (6), 545-547 (1980).
207. Román M., Arrebola A. y Román T.; An. Quim., 79 B, 413 (1983).
208. American Society for Testing and Materials. "Annual Book ASTM Stan-  
dards".
209. Bent H, French C.; J. Amer. Chem. Soc., 63, 568 (1941).
210. Jaraczewska W. y Jakubowski M.; Analyt. Abs., 13, 999 (1966).
211. Nevoral V. y Okac A.; Analyt. Abs., 14, 5796 (1967).
212. Eschnauer Z.; Analyt. Abs., 7, 2469 (1960).
213. Arato Sugar E. y Falus V.K.; Analyt. Abs., 15, 3464 (1969).
214. Chan K.M. y Riley J.P.; Analyt. Abs., 14, 4333 (1967).
215. Nadalin R.J. y Brozda W.B.; Analyt. Chem. 32, 1141 (1960).
216. Rayner J.E.; Analyt. Abs., 12, 2289 (1965).



217. Skorko-Trybula Z.; *Analyt. Abs.*,14, 5505 (1967).
218. Buzas I.; *Analyt. Abs.*, 18, 2537 (1970).
219. Kreingol'd S.U.y Bozhevol'nov E.A.; *Analyt.Abs.*,13,6180 (1966).
220. Studenskaya T.S., Fedorova N.D., Stepin V.V. y Zolovatin V.L.; *Analyt. Abs.*, 13, 3393 (1966).
221. Zolovatin V.L. y Fedorova N.D.; *Analyt. Abs.*, 13, 6178 (1966).
222. Podchainova V.A., Dolgorev A.V. y Dergachev V.;*Analyt.Abs.*,  
13,6223 (1966).
223. Gol'tsberg I.M., Koval G.L. y Klemshov G.A.,*Analyt.Abs.*,14,161(1967)
224. Pilipenko A.T., Shpak E.A. y Kurbatova. *Analyt.Abs.* 16,1874, (1969).
225. Ashbrook A.W. y Conn K.; *Analyt. Abs.*,9, 667 (1962).
226. Grindly D.N., Burden E. y Zaki A.H.; *Analyst*, 79, 95 (1954).
227. Stolyarov K.P. y Agrest F.B.; *Analyt.Abs.*, 12, 3727, (1965).
228. Tarakhanova N.T.,Dzhiyanbaeva R. y Talipov Sh.T.;*Analyt.Abs.*,  
15,3295 (1968).
229. Fuge R.; *Analyt.Abs.*,15, 3296, (1968).
230. Smith A.J.; *Analyt. Abs.*,12, 4035 (1965).
231. Burriel-Marti F.,Herrero C.A. y Noriega F.;*Analyt.Abs.*,16,2432(1969).
232. Montequi R. y Gallego M.; *Anal.Soc.Esp.Fisiconium*, 32,134 (1934).
233. Bach J.M. y Trelles R.A.; *Anal.Soc.Quim.Argentina*, 28, 111 (1940).
234. Mulikovskaya E.P.; *Analyt. Abs.*, 12, 4887 (1965).
235. Riley J.P. y Taylor D.; *Analyt. Abs.*, 17, 1212 (1969).
236. Sandell E.B.; *Colorimetric determination of trace metals*. 3<sup>e</sup> Ed.  
Intersciencie. N.York (1959).
237. Official, Standerdised and Recommended Methods of Analysis, 2nd ed.  
(Compited and Edited by N.W. Hanson). The Society for Analytical  
Chemistry. London, 452 (1973).
238. Whiston T.G. y Cherry G.W.; *Analyst* 87, 819 (1962).



239. Charlot G. y Bezier D.; Quantitative Inorganic Analysis. Methuen, London 382 (1957).
240. Epstein J.; Anal. Chem. 19, 272 (1947).
241. Aldridge W.N.; Analyst; 70, 474 (1945).
242. Neas R.E. y Guyon J.C.; Anal. Chem., 41, 1470 (1969).
243. Einaga H., Ishi H. e Iwasaki I.; Talanta 20, 1017 (1973).
244. Yamamoto Y., Tarumoto T. y Hanamoto Y.; Analyst Abs.,15,3866 (1968).
245. Tsubouchi M.; Analytica Chim. Acta, 54, 143 (1971).
246. Koh T. e Iwasaki I.; Analyst Abs., 15, 3866 (1968).
247. Bermejo F.- Química Analítica General, Cuantitativa e instrumental. Imprenta del Seminario Conciliar de Santiago de Compostela. (1974).
248. Mariaud M. y Levillain P.; Talanta, Vol 34, No 6, pp 535 (1987).
249. Tekum Fonong. Analyst, Juy 1987, Vol 112.
250. Snell F.D.; "Photometric and Fluorometric Methods of Analysis (Non metals) J.Wiley and Sons. N.York 1981.
251. "Chemical Analysis of the environment and other modern techniques. Series in Analytical Chemistry." Vol 5. Ed. S. Ahuja, E.M. Cohen, J.J. Kneip, J.L. Lambert and G. Zweig. Plenum Press N.York 1973.
252. Am. Public Health Assoc., Standard Methods for the examination of water and Wastewater, 13 th Ed., p.404, Washington, D.C., 1971.
253. Thomas L.C. y Chamberlin G.J.; "Colorimetric Chemical Analytical Methods" The Tintometer Ltd, Salisbury, England, 1974.
254. Halig F.J.; Galvanotechnik, 66, 309 (1975).
255. Zuse M.; Galvanotechnik, 57, 500 (1966).
256. Aldridge W.N.; Analyst, 69, 262 (1944).
257. Kroller E.; Z. Lebensmittelunters, Forsch., 127 (3) 130 (1965).
258. Kroller E.; Z. Anal. Chem. 210, 34 (1965)
259. Ionescu C. y Nestorescu B. Rum. Med. Rev., 19 (4) 17 (1965).
260. Artho A.y Koch R., Beitr. Tabaktorsch, 51 (2) 58 (1969).



261. Grigorescu I. y Toba G.; *Revta. Chim.*, 15, 572 (1964).
262. Mirsch E. y Karsch V.; *Wasserwirtsch Wasslech*, 15, 207 (1965).
263. Deiber L. y Bardou P.; *Chim. Anal.* 48, 278 (1966).
264. Sluzewska L.; *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.* 22, 309 (1971).
265. Deibner L. y Heredia N.; *Chim. Anal.* 49, 90 (1967).
266. Gierschner K. y Baumann G.G.; *Lebensmittelunters-Forsch*, 139 (1969).
267. Schilt A.; *Anal. Chem.* 30, 1409 (1958).
268. Nomura J. *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 1619 (1968).
269. Keil R.; *Z. Anal. Chem.* 275, 265 (1975).
270. Ohlweiler O.A. y Meditsch J.O.; *Anal. Chem.*, 30, 450 (1958).
271. Humphrey R.E. y Hinze W.; *Anal. Chem.*, 43, 1100 (1971).
272. Hinze W.L. y Humphrey R.E.; *Anal. Chem.*, 45, 385 (1973).
273. Scoggins M.W.; *Anal. Chem.* 44, 1294 (1972).
274. Guibarlt G.G. y Kramer D.N.; *Anal. Chem.*, 38, 834 (1966).
275. Reilley D.A.; *Anal. Chem.*, 49, 322 (1977).
276. Lambert J.L. y Manzo D.L.; *Anal. Chem.*, 40, 1354 (1968).
277. Humphrey R.E. e Hinze W.; *Talanta*, 18, 491 (1971).
278. Dagnal R.M., El-Ghamry M.T. y West T.S.; *Talanta*, 15, 107 (1968).
279. Agrawal Y.K., y Mehd G.D., *Rev. Anal. Chem.*, 6, 185 (1983).
280. Morrison G.H. y Freiser H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry." Wiley, New York, 1957.
281. Khopkar A.K. y Chalmers R.A., "Solvent Extraction of Metals," Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
282. Govil P.K. y Banergi S.K., *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*, 24, 81 (1977).
283. Furukawa M., *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku*, 22, 233 (1978).
284. Nazarenko U.A., Biryuk E.A., Rubel A.P. y Ul'yanova T.N., *Zh. Anal. Khim.*, 33, 903 (1978).



285. Singh R.B., Jain P., Garg B.S. y Singh R.P., *Analyst* 104,1188 (1979).
286. Cacho Palomar J., y Nerindela Puertam, *Afinidad*, 37,488 (1980).
287. Majumdar A.K., "N-Benzoylphenylhydroxylamine and Its Analogues," Pergamon Press, Oxford, 1972.
288. Shevchuk A., Simonova T.N., Almason A.S. y Zadvirnyi V.N., *Zavod Lab.*, 22,197 (1981).
289. Rubel A.P., Biryuk E.A. y Vinarova L.I., *Ukr. Khim. Zh.*,47,549 (1981).
290. Tanalko M.M., Popovich N.V. y Ozerova N.L., *Ukr. Khim. Zh.*,48,505 (1982).
291. Mamyliya S.G., Pyatnitskii I.V. y Griagalashili K.I., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*6,110 (1980).
292. Shestidesyatnaya, N.L., Kotelyanskaya L.T. y Semenyuk V.V., *Zh. Anal. Khim.*,33,303 (1978).
293. Mehd G.D., Tesis Doctoral, Univ. de Baroda (1983).
294. Rathi B.N., Tesis Doctoral, Univ. de Baroda (1983).
295. Shakurov V.G. y Kharlamov I.P., *Zavod. Lab.* 36,925 (1970).
296. Lev I.E. y Kovtun M.S., *Zavod. Lab.*, 28, 273 (1962).
297. Takahari T., Yamamoto Y. y Nakamura M., *Jap. Anal.*22,383 (1973).
298. Mal'tsev V.F. y Mazan L.K., *Proizvod. Trubn. Khar'k, Sb.*3,149 (1960).
299. Merkulova K.S. y Bruile E.S., *Zh. Prikl. Khim.*, Leningr. 46,655 (1973).
300. Mohai M. y Upor E., *Magy. Kem. Foly.* 73,484 (1967).
301. Conca N. y Merritt C., *Anal. Chem.*,28,1264 (1956).
302. Westwood W. y Mayer A., *Analyst* 73,275 (1948).
303. Montignie E., *Bull. Soc. Chim. France*, 6,889 (1939).
304. Miller J.F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9,181 (1937).
305. Harry R.G. y Rudge E.A., *J. Soc. Chem. Ind.*,51,64T (1932).
306. Antoniades H.N., *Chemist Analyst*, 44,34 (1955).
307. Hagiwara Z., *Techol. Repts. Tohoku Univ.*, 18,16,32 (1953).



308. Fokins L.S., Fedorova N.D., Kurbatova V.I. y otros. Tr. Vses. Neuchno-Issled. Inst. Stand. Obrastsov Spektr. Etalonov 5, 118 (1969).
309. Hidehiro Goto y Kakita Y., J.Chem.Soc.Jap. 70,1524 (1958).
310. Eremin G., Romanov P. y Raevskaya V., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol 9, 990 (1966).
311. Hiroshi Onishi y Yukio Toita, Anal Chem. 36, 1867 (1964).
312. Bogovina V., Usatenko Y. y Mal'tsev V., Zavod Lab. 35,260 (1969).
313. Dagmar Blazejat-Ditges, Z.Anal.Chem. 251,11 (1970).
314. Serdyuk L. y Smirnaya V., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol 10,509 (1967).
315. Somidevamma G. y Sarma M.S., Talanta 14, 861 (1967).
316. Suteu A., Hodisan T y Naumescu A., Stud.Univ.Babes-Bolyai, Ser.Chem.15,23.
317. Malik W. y Sharma T., J.Indian. Chem.Soc. 47,167 (1970).
318. Sane R.T., Hanovar P.P. y Joshi S., Curr. Sci. 45,705 (1976).
319. Batalin A., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol 5, 845 (1962).
320. Malik W., Bembi R. y Singh R., Z.Anal. Chem. 272,364 (1974).
321. Elbeih I., Shawali A. y Abou-Tabl M., Z.Anal.Chem. 274, 31 (1975).
322. Sandu M.A., Poluektov N.S. y Lauer R.S., Ukr.Khim.Zh. 2,163 (1972).
323. Serdyuk L. y Smirnaya V., 20, 161 (1965).
324. Popa G., Croitoru V. y otros. Anal.Univ.Buchar., Ser.Stint.Natl. Chim.,12,19 (1963).
325. Cherkesov A. y Zhigalkina T., Zh.Anal.Khim., 16, 364 (1961).



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA DE GRANADA



900215946

FACULTAD DE CIENCIAS