

Mercedes Sánchez Viñas

APLICACIONES ANALITICAS DE LA 1, 2, 5, 8,
TETRAHIDROANTRAQUINONA-3-METILAMINO
NN DIACETICO



Biblioteca Universitaria de Granada



01146238

TESIS DOCTORALES DE LA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

174

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

B. 47. 297

CIENCIAS

~~POV. 55~~

T 9/71

APLICACIONES ANALITICAS DE LA 1, 2, 5, 8, TETRAHIDROANTRAQUINONA-
3-METILAMINO NN DIACETICO

MERCEDES SANCHEZ VIÑAS
Tesis doctoral

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	615035165
N.º Copia	1626826x

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
- GRANADA -	
Serie	C
Folios	101
Número	23

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1977

Tesis doctoral dirigida por el Prof. Dr. D. Fermin Capitán García, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y por el Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez profesor adjunto del mismo departamento. Fue leída el día 12 de noviembre de 1977 ante el tribunal formado por los Profesores: Buscarons Ubeda; Capitán García; Thomas Pérez; García Montelongo; Alvarez Manzaneda-Roldán. Obtuvo la calificación de sobresaliente "cum laude".

A mi hijo Miguel

INDICE

INDICE

	<u>Página</u>
<u>OBJETO</u>	3
<u>INTRODUCCION</u>	5
<u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	15
<u>CONSIDERACIONES GENERALES</u>	19
PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	29
<u>OBTENCION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA</u>	30
<u>CRITERIOS DE PUREZA E IDENTIFICACION</u>	33
1 - Cromatografía en capa fina sobre gel de sílice	33
2 - Análisis elemental	
3 - Espectro de resonancia magnética nuclear	34
4 - Espectro infrarrojo	35
<u>REACCIONABILIDAD DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA FRENTE A IONES INORGANICOS</u>	39
<u>ACCION ENMASCARANTE DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA SOBRE LAS REACCIONES GENERALES DE LOS CATIONES</u>	75
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA</u>	81
INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCION	84
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL pK ₂ y pK ₃ DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA	91
APLICACIONES COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA	95
UTILIZACION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA COMO INDICADOR EN VALORACIONES FOTOMETRICAS AUTOMATICAS	102
UTILIZACION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA COMO INDICADOR EN VALORACIONES COULOMBIME- TRICAS AUTOMATICAS	105

	<u>Página</u>
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA</u>	109
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ce(III) MEDIANTE QUINALIZARIN COMPLEXONA	110
METODO OPERATORIO PROPUESTO	124
INTERFERENCIAS	129
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOME- TRIA DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA	133
Método de Yoe y Jones	134
Método de Job	138
Método de Harvey y Manning	142
VALORACION FOTOMETRICA DE Ce(III) CON QUINALIZARIN COMPLEXONA	147
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Ce(III)- -QUINALIZARIN COMPLEXONA	156
Método de L. Meites y H. C. Tomas	156
Método de Holme y Langmyhr	158
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA-F⁻</u>	161
IDENTIFICACION DEL ION F ⁻	162
INTERFERENCIAS	166
ELIMINACION DE INTERFERENCIAS	168
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE F ⁻ MEDIANTE EL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA	170
METODO OPERATORIO PROPUESTO	189
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA</u>	196
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Y(III) MEDIANTE QUINALIZARIN COMPLEXONA	197
METODO OPERATORIO PROPUESTO	210
INTERFERENCIAS	215
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOME- TRIA DEL COMPLEJO Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA	218
Método de Job	218
Método de Harvey y Manning	224
Método de Yoe y Jones	229

	<u>Página</u>
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA	235
Método de Holme y Langmyhr	235
Método de Rose y Drago	239
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Ni(II)-QUINALIZARIN COMPLEXONA EN DOS ZONAS de pH.</u>	243
ESPECTROS EN FUNCION DEL pH	245
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II) MEDIANTE QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=5	253
METODO OPERATORIO PROPUESTO	257
INTERFERENCIAS	263
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOME- TRIA DEL COMPLEJO Ni(II)-QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=5	266
Método de Yoe y Jones	267
Método de Job	272
Método de Harvey y Manning	275
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Ni(II)-QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=5	279
Método de Holme y Langmyhr	279
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II) MEDIANTE QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=9	282
METODO OPERATORIO PROPUESTO	290
INTERFERENCIAS	294
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOME- TRIA DEL COMPLEJO Ni(II)-QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=9	297
Método de Yoe y Jones	298
CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Ni(II)- -QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=9	302
Método de Holme y Langmyhr	302
Método de Rose y Drago	305
<u>CONCLUSIONES</u>	309
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	317

MENCION DE AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas. Al Prof. Dr. D. F. CAPITAN GARCIA, Director del Departamento de Química Analítica, por la dirección de esta Memoria. Sus valiosas ideas y constante dedicación han permitido llevar a cabo el presente trabajo.

Con el Dr. A. GUIRAUM PEREZ, Profesor Adjunto del Departamento de Química Analítica, codirector de esta Memoria, he comentado ampliamente multitud de problemas planteados a lo largo de su realización. Su incondicional ayuda y válidos consejos han hecho posible la obtención de gran parte de los resultados.

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

A todos mis compañeros del Departamento y -especialmente- a mi amigo - J.L. ORTEGA TORO.

OBJETO DE LA TESIS

OBJETO DE LA TESIS.

Estudiar la reaccionabilidad y posibles aplicaciones analíticas de la Quinalizarin complexona (1, 2, 5, 8 Tetrahidroxiantraquinona-3 metilamino NN diacético), con objeto de aportar datos que permitan llegar a conocer el comportamiento analítico general, poco estudiado hasta la fecha, del grupo de compuestos que integran las hidroxiantraquinon complexonas.

INTRODUCCION

INTRODUCCION.

En 1958, Belcher, Leonard y West (1), obtienen por primera vez una serie de compuestos por introducción del grupo $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ en diferentes derivados hidroxiantraquinónicos, mediante una condensación de tipo Mannich en la que interviene además formaldehído y ácido iminodiacético.

Estos derivados antraquinónicos fueron: la 1,2 dihidroxiantraquinona (Alizarina), la 1,2,5, trihidroxiantraquinona (Alizarin Bordeaux), la 1,2,6 trihidroxiantraquinona (Flavopurpurina) y la 1,2,5,8 tetrahidroxiantraquinona (Quinalizarina). Señalan estos autores, que en todos los casos se obtienen productos monosustituidos y que la introducción del citado grupo tiene siempre lugar en la posición 3 de todas las hidroxiantraquinonas empleadas. También ensayaron la reacción con la 2-hidroxiantraquinona 1,4 -1,5 y 1,8 dihidroxiantraquinona, así como la 1,2,4 trihidroxiantraquinona y mezclas de derivados sulfónicos en posición 5 y 8 de la 1,2, dihidroxiantraquinona, pero con bajísimos rendimientos.

Los derivados preparados a partir de la Alizarina y del Alizarin Bordeaux fueron propuestos por los mismos autores como indicadores en valoraciones complexométricas, especialmente en la valoración con EDTA de Pb(II), Zn(II), Co(II) e In(III) en solución ácida, tras establecer los límites de pH y estudiar las interferencias de varios iones.

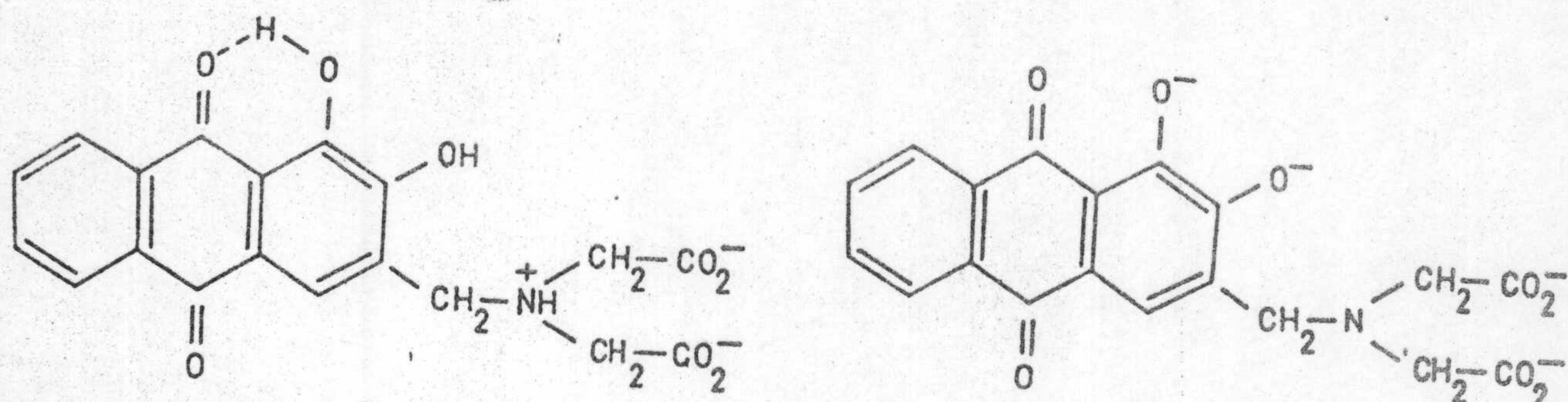
Consideran que estas sustancias constituyen una gran promesa como posibles reactivos colorimétricos para muchos cationes entre los que destacan el Th(IV) y el Ce(III).

En 1959 publican los mismos autores otro trabajo (2), en el que comunican una notable observación: el color rojo del complejo Alizarin complexona-Ce(III), se torna rojo lila en presencia del anión fluoruro, debido a la posible formación de un complejo doble. La reacción, una de las escasísimas coloreadas del ión fluoruro, la aplican a la detección del mismo.

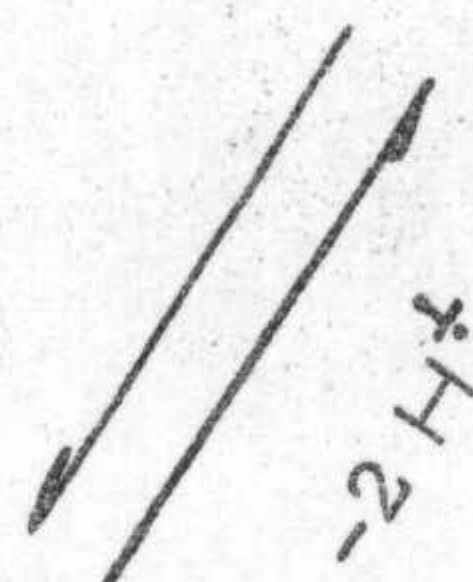
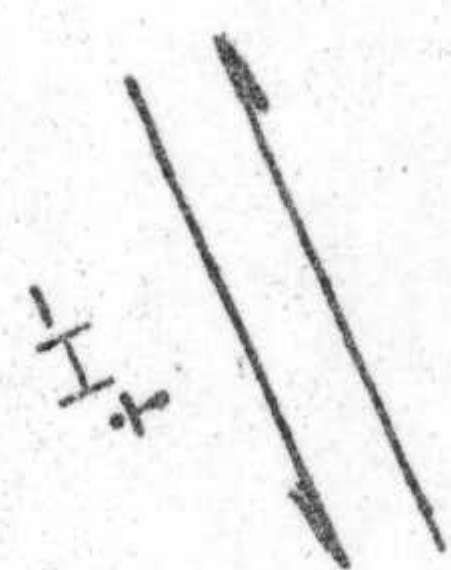
De nuevo estos mismos investigadores y en el mismo año (3), proponen un método para determinar fluoruros en sustancias orgánicas basándose en las conclusiones del trabajo anterior.

Leonard y West (4) en 1960, realizaron un estudio sistemático y detallado de la síntesis de la Alizarin complexona y compuestos similares. Mediante determinaciones de peso molecular basadas en valoraciones conductométricas y de radio frecuencia, confirmaron la semejanza existente entre estos compuestos.

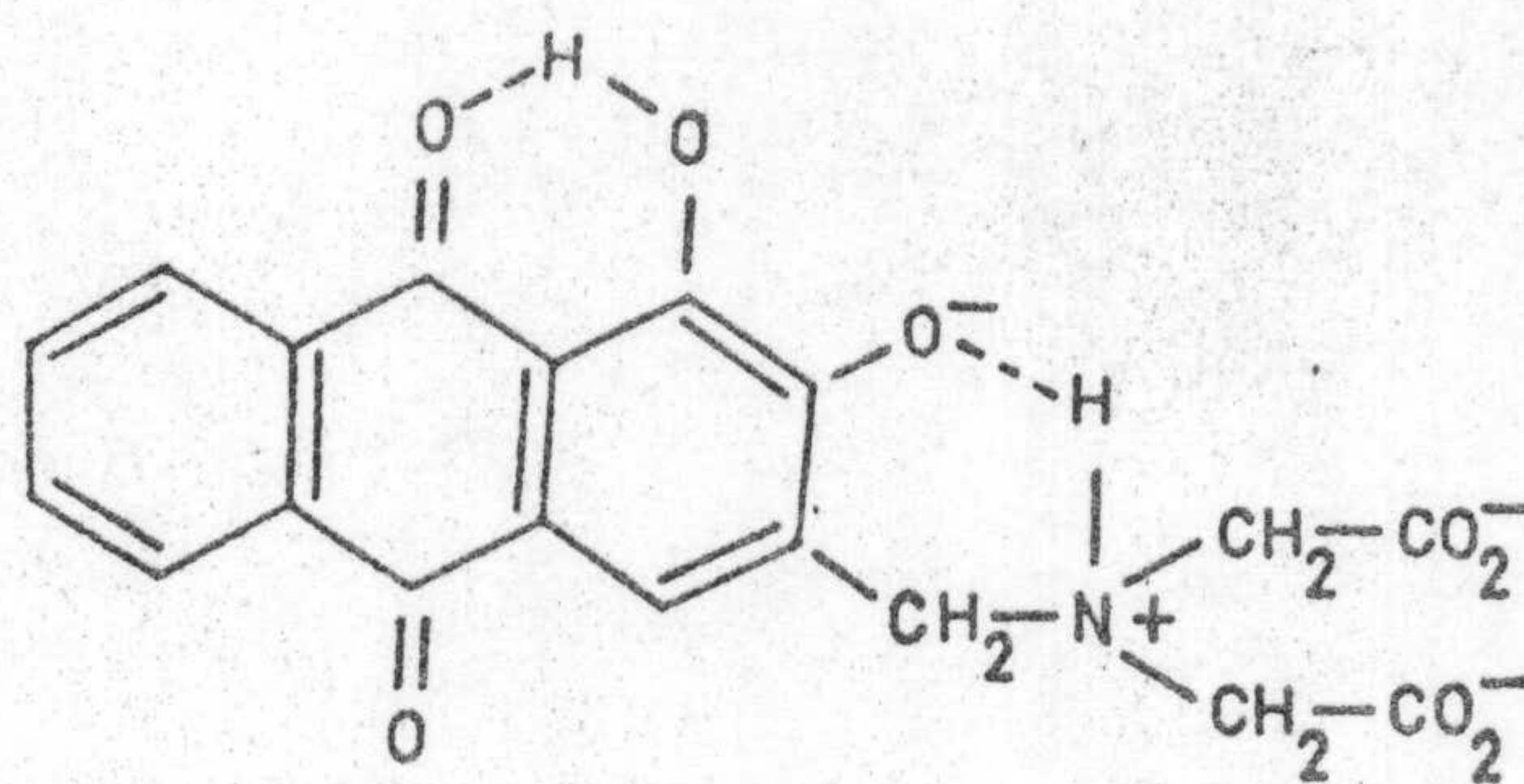
Establecen las curvas de absorción de la Alizarin complexona, y observan que la forma amarilla del reactivo tiene existencia a un pH menor que cinco con una $\lambda_{\text{máx.}} = 423 \text{ nm}$; entre pH de seis a diez, se desarrolla la forma de color rojo cuya $\lambda_{\text{máx.}} = 520 \text{ nm}$. y a pH mayor o igual a trece, empieza a aparecer la forma totalmente disociada de color azul.



Amarilla
 H_3I^- pH 4, 3



Azul I^{4-}
 pH 13



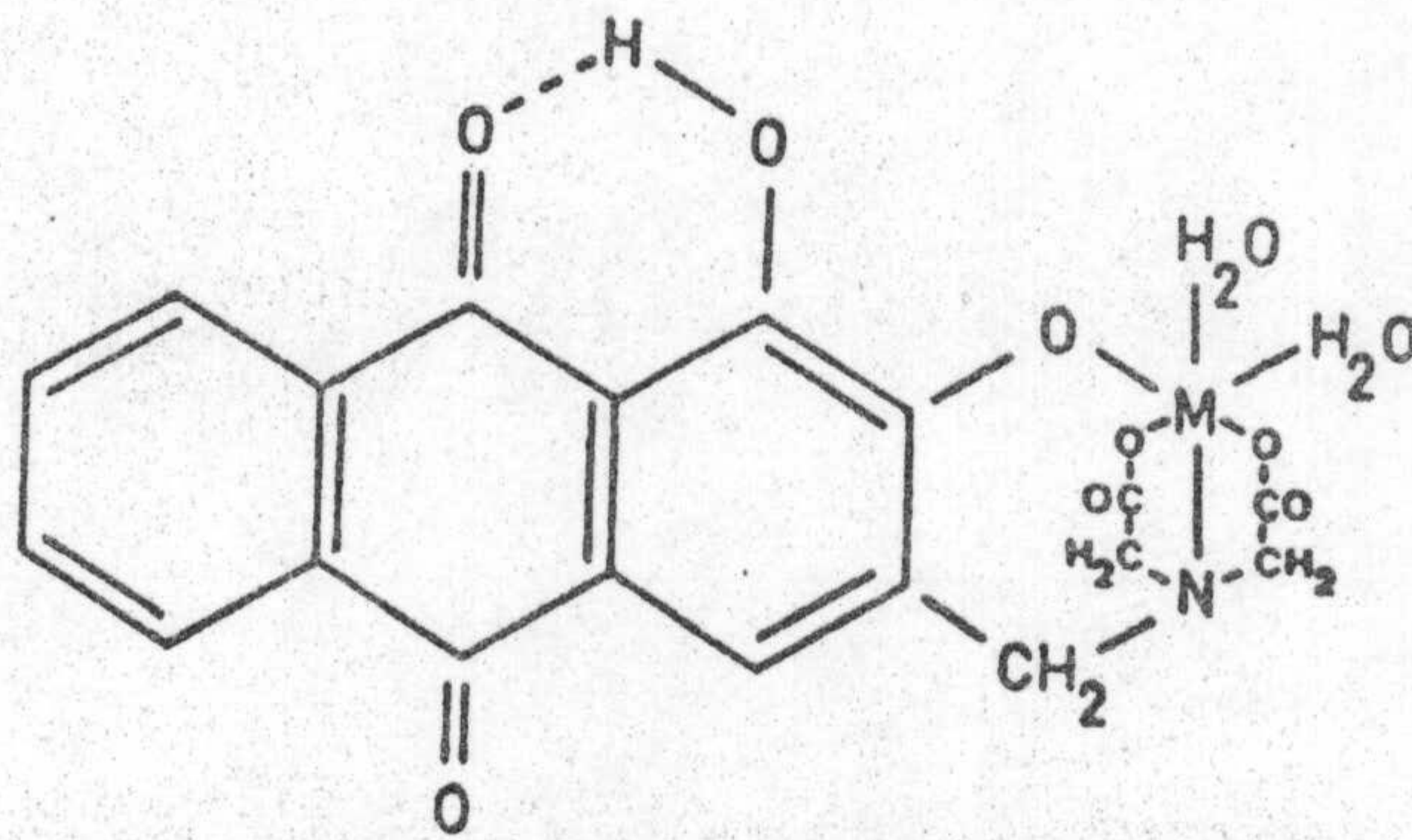
Roja H_2I^{2-} pH 6-10

Por otra parte, afirman, que cuando el reactivo se tampona en la zona de pH 4, 3-4, 6 (H_3I^- forma amarilla), reacciona con muchos iones metálicos formando productos de color rojo. En disolución alcalina, con el reactivo tamponado en la región de pH 10 (H_2I^{2-} forma roja), se forman quelatos solubles de color púrpura azulados. En ambas regiones de pH, la formación de complejo produce un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda del máximo de absorción, típico de la presencia de la próxima forma de disociación.

Posteriormente, examinan con detalle el espectro de absorción de los quelatos formados con Ni(II), Pb, Ce y Th. El espectro obtenido, muestra que la quelación produce un desplazamiento de la longitud de onda del máximo de absorción (490-510 nm), siempre que la forma del indicador es H_2I^{2-} , apreciándose también que los contornos de las curvas son similares entre ellas y las del reactivo en la zona de pH de siete a diez.

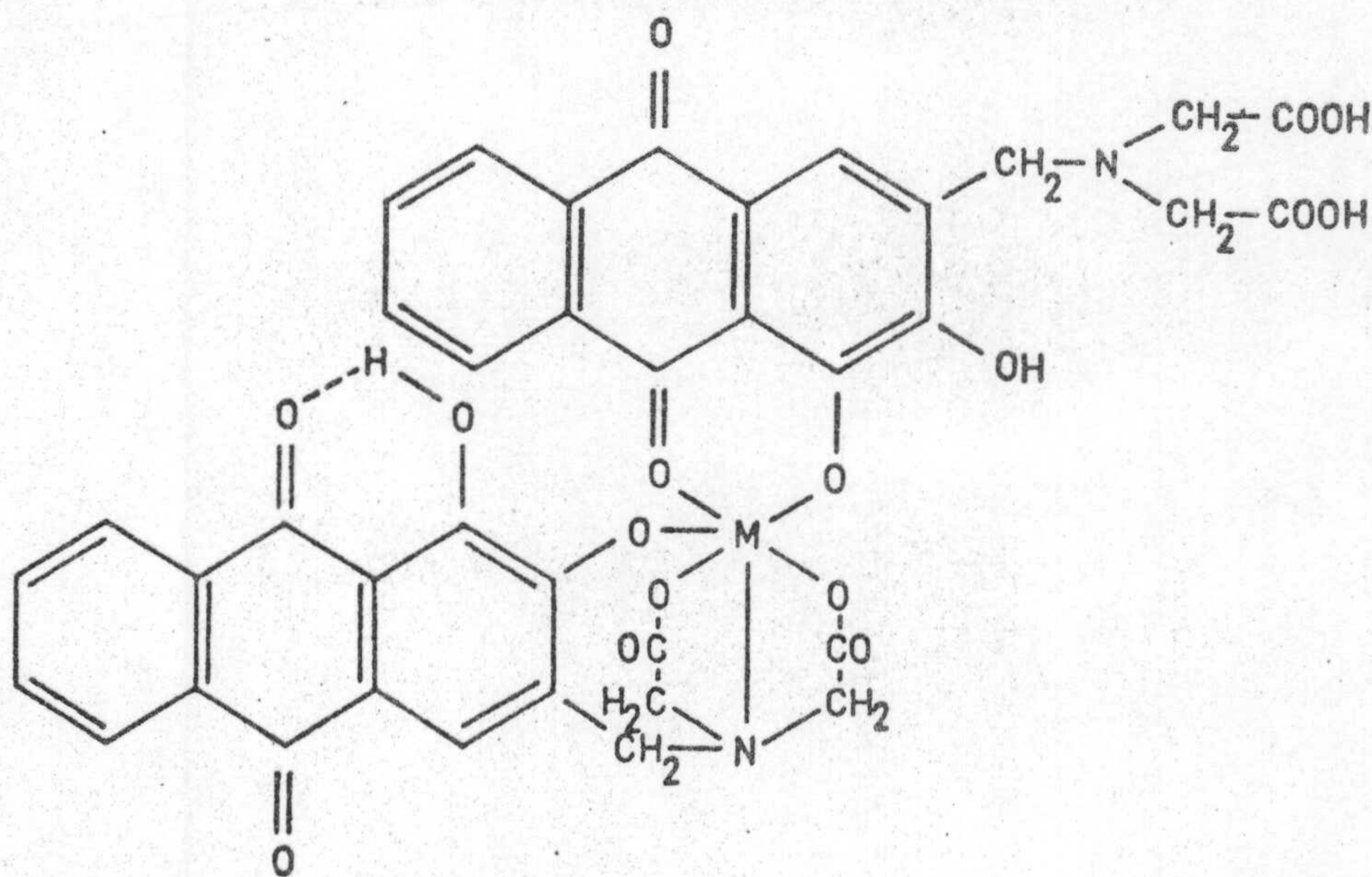
A dichos complejos se les aplica el método de las variaciones continuas comprobándose la formación de compuestos 1:1 reactivo:metal, excepto para el Th en que la relación es de 2:1.

Con los resultados obtenidos de estas experiencias, los citados autores atribuyen a los complejos formados de estequiometría 1:1, entre la Alizarin complexona e iones metálicos de orden de coordinación seis, la siguiente estructura:



La utilización del grupo hidroxilo en posición dos, para la formación de complejos, explicaría la similitud entre el espectro de absorción del quelato metálico y la forma H_2I^{2-} (pH=7) del reactivo.

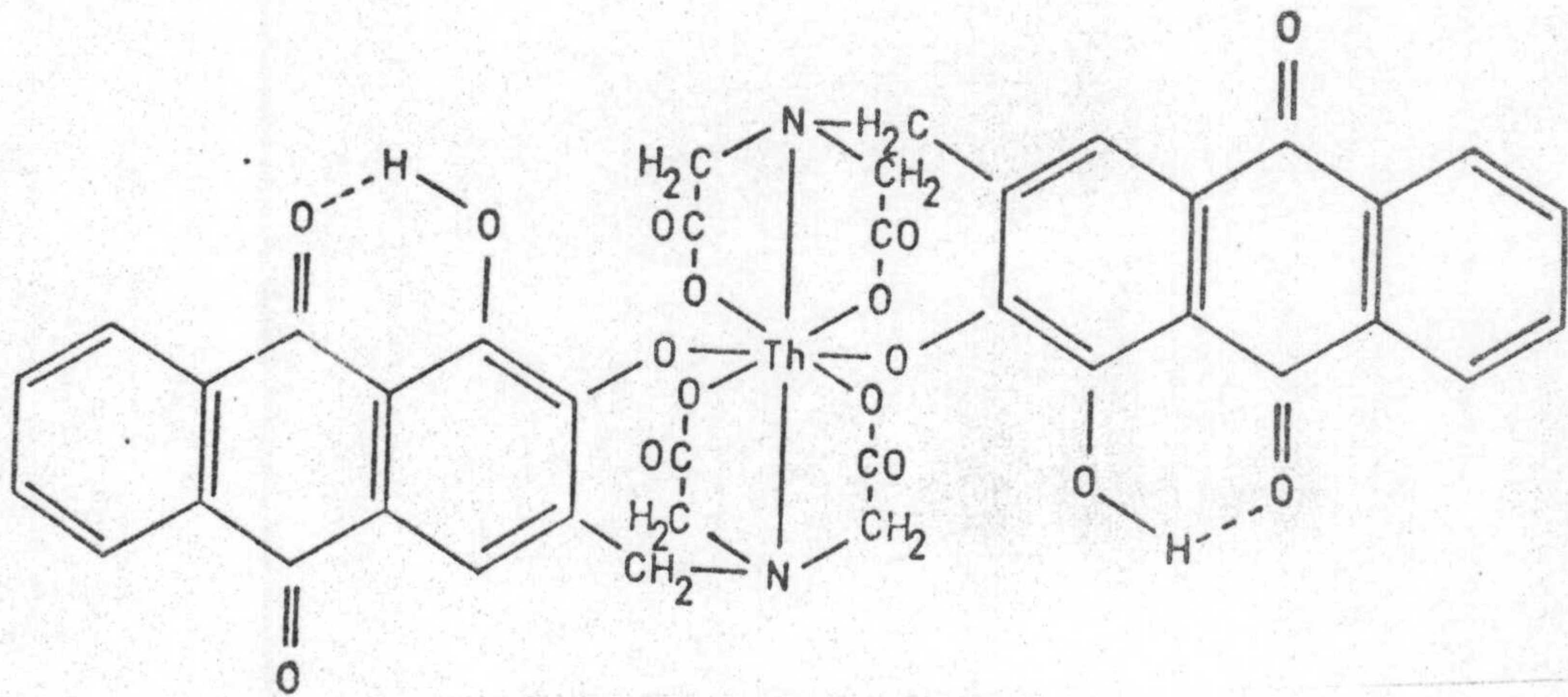
Stuart y Briegleb en comunicación privada a Leonard y West, proponen posibles modelos atómicos para complejos binucleares, afirmando que se pueden formar complejos 2:2 con metales hexacoordinados. En cada molécula, cada ión metálico puede enlazarse a través del átomo de Nitrógeno, de los grupos acéticos y el grupo oxhidrilo en posición dos de una molécula de Alizarin complexona, y a través del grupo OH en posición uno y del grupo C=O en posición 9 de otra molécula.



Estos enlaces producirían una estructura estéricamente apretada, en la que el ión metálico puede estar completamente coordinado con el reactivo, con eliminación de las moléculas de agua que normalmente van asociadas al metal. Sin embargo, existen ciertas dificultades asociadas a este modelo:

- a) Cabría esperar, que estos complejos fueran fácilmente extraíbles con disolventes inmiscibles con el agua, lo cual no se ha comprobado en la práctica.
- b) Puesto que ambos grupos OH están comprometidos en una molécula, se podría esperar que el color producido fuera característico de la forma completamente ionizada del reactivo (I^{4-}) antes que IH_2^- .
- c) Iones como el Cu(II), Ni(II) y Zn(II), que no forman complejos coloreados con la Alizarina, producen colores rojos característicos con la complexona.

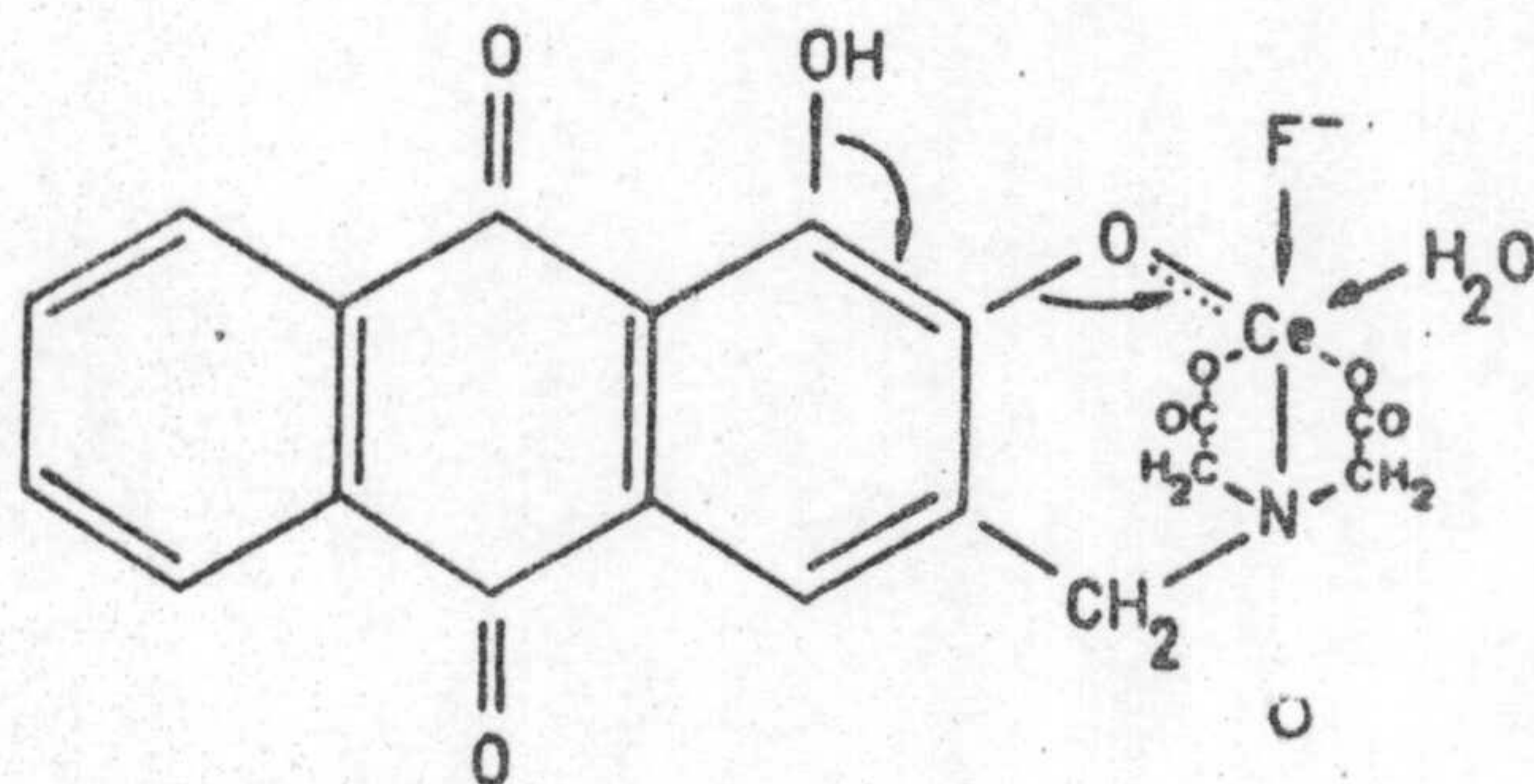
Por otra parte, el quelato formado entre el Th(IV) y la alizarín complexona, de estequiometría 2:1, se le podría atribuir la siguiente estructura:



Ratificando las anteriores investigaciones demuestran que el complejo Alizarin complexona-Ce(III) da una coloración azul cuando reacciona con fluoruros. Ningún otro anión da lugar a una reacción similar; sólo entre las tierras raras disponibles, el La y Pr dan la reacción. La formación de este complejo doble la aplican a la determinación espectrofotométrica del anión fluoruro, y comprueban por el método-

de las variaciones continuas que la estequiometría del complejo es 1:1 (1 Alizarín complexona-Ce(III): 1 Fluoruro).

Por último, concluyen, que el anión fluoruro desplaza una de las moléculas de agua coordinadas con el ión Ce(III). La entrada del ión fluoruro en la esfera de coordinación del Ce(III) causa la desprotonización del grupo OH en posición uno, debido al efecto electrofílico que produce el ión fluoruro, atrayendo electrones del anillo aromático con marcada deficiencia en posición uno. Si se le atribuye un cierto carácter parcial de doble enlace a la unión entre Ce(III) y el oxígeno en posición dos, la desprotonización del grupo OH en posición uno, queda claramente explicada en la figura:



Son, a nuestro juicio, los trabajos anteriormente citados los que introdujeron las hidroxiantraquinon complexonas como reactivos analíticos cuali y cuantitativos en Análisis Químico. A ellos siguieron otros que dieron a conocer la utilidad de otras hidroxiantraquinon complexonas o aplicaron las antes citadas a otros campos analíticos.

En la tabla que, para facilitar la lectura de esta Introducción damos como apéndice a continuación, hemos reunido las aplicaciones analíticas conocidas hasta el presente.

TABLA N° 1

Hidroxi-antraquinón complejona	Determinación cualitativa	Determinación cuantitativa	Indicador
- Alizarin complejona	Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), La(III), Hg(II), Cu(II) (1), Ce(III) (2), F ⁻ (2), Al, Cd, Co(III), Tierras raras, Co(II), Cu(II), Fe(II), Hg(II), In, Ga, La, Mn(II), Ni, Pb, Th, Ti(III y IV), Zn, y Zr (4), Ca, Ba, Sr, Cd, Ni, Mg y Mn(II) (4), Al, Fe(III), Co(III), Ni, Cu, Pb, Zr(IV), Th(IV), Cd, Mn(II), Zn(18), F ⁻ (32). ¹	F ⁻ (3), F ⁻ (4), Ce(III), Th(IV), Ga(III), La(III), Sr(4), F ⁻ (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (19), (23), (29), (35), Zn(II) (18), Ni(II) (20), UO ₂ (II) (21), Al(III) (25), Y(III) (34), Mn(II) (40), Cd(II) (42), Ca(II) (44)	Co(II), Pu(II), Zn(II) (1), Cu(II) (1), Ce(II), Ba(II), Cd(II) (1)
- Alizarin complejona 5-sulfúrico		F ⁻ (30)	
- Quinizarin complejona			Ca(II) (5)
- Antrapurpurin complejona	Mn(II) (38)	Mn(II) (39), Ca(II) (41), (45)	Ca(II) (45)
- 1 hidroxi-2 carboxi antraquinona 3 metil imino NN diacético			Acido-Base
- Quinalizarin complejona	F ⁻ (28)	F ⁻ (46)	
- Alizarin Bordeaux complejona			In(III) (1)

La consideración de esta Tabla demuestra que el empleo de las hidroxiantraquinon complexonas como reactivo colorimétrico para la determinación de iones se ha visto polarizado, primero hacia el uso exclusivo de la Alizarin complexona y segundo, dentro de esta línea, a la determinación de fluoruros.

Fue precisamente este hecho el que nos indujo a emprender los trabajos que se resumen en esta Memoria con los que no hemos pretenido llegar a dominar exhaustivamente el tema, sino iniciar el aporte de datos que habrán de ser complementados con ulteriores investigaciones, para poder llegar a conocer el valor de las hidroxiantraquinon complexonas como reactivos en Análisis Químico.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Son muy escasos los antecedentes bibliográficos relativos a la Quinalizarin complexona, siendo prácticamente inexistentes, los que se refieren a sus aplicaciones como reactivo para el Análisis Cualitativo o Cuantitativo de iones inorgánicos. A continuación resumimos tales antecedentes ordenados cronológicamente.

Como anteriormente dijimos, en 1958, Leonard, Belcher y West (1), obtienen por primera vez una serie de compuestos por introducción del grupo $-\text{CH}_2 \text{ N} (\text{CH}_2 - \text{COOH})_2$ en diferentes derivados hidroxiantraquinónicos, entre los que se encuentra la Quinalizarina (1, 2, 5, 8 Tetrahidroxiantraquinona). La obtención se realiza mediante una condensación tipo Mannich en la que interviene además formaldehído y ácido iminodiacético.

En todos los casos obtienen productos monosustituídos y la introducción del citado grupo, tiene siempre lugar en la posición tres de todas las hidroxiantraquinonas empleadas.

Con respecto a la obtención del derivado de la Quinalizarina señalan estos autores que se realiza con rendimiento mediano, que tiene un punto de fusión indefinido y que es difícil de purificar.

En un trabajo posterior, estos mismos autores (4), modifican algo las condiciones específicas de obtención de la Quinalizarin complexona, con lo cual aumenta el rendimiento de la reacción. Por ejemplo, reducen el tiempo de reacción a 3 horas y la cantidad que ponen de ácido iminodiacético es cuatro veces la de Quinalizarin complexona.

En el año 1973, Minin, Barmina y Cheremukhina (28) publican un trabajo -

en el que estudian la formación de complejos ternarios entre Quinalizarin complexona- $m-F^-$, siendo m Ce(III), La(III), Sm, Pr y Nd. Las disoluciones de los complejos que forma la Quinalizarin complexona con estos cationes, tiene coloración rojo violeta, cambiando su coloración a azul en presencia de F^- .

Las investigaciones llevadas a cabo demuestra que, en condiciones de determinación fotométrica de F^- (disolución acuosa al 30% de dimetilformamida conteniendo disolución reguladora ácido acético-acetato sódico de $pH=3,9 - 4,2$) se forman complejos triples con las proporciones de Quinalizarin complexona-elemento raro-ión F^- iguales a 2:2:1.

Previamente, por vía espectrofotométrica había sido establecido, que los elementos citados arriba, forman con la Quinalizarin complexona complejos en la relación molar 1:1.

Los complejos triples de los elementos arriba nombrados fueron obtenidos por un método preparativo, conservándose las condiciones que se utilizaron para el estudio de los complejos por vía espectrofotométrica, pero aumentando considerablemente las concentraciones de los compuestos participantes. Estas sustancias se presentan en forma de agujas de color azul violeta, insolubles en agua, cloroformo, acetona y benceno. Poco solubles en dimetilformamida y dimetil sulfóxido. Para la determinación de la composición de las sustancias obtenidas se utilizaron métodos especialmente desarrollados para este fin.

En 1975, Minin, Barmina y Khalkhalkina (46), publican un trabajo, en el que obtienen la Quinalizarin complexona, mediante síntesis de Mannich y según el trabajo de Belcher, Leonard y West (1), utilizan la Quinalizarin

complexona para la determinación de ión F^- y realizan una comparación entre los resultados obtenidos por este método y el que utiliza Alizarin complexona.

En disolución ácida, la Quinalizarin complexona forma complejos coloreados con las tierras raras, siendo estos de color rojo violeta, y con una estequiometría 1R:1C. Los complejos formados con La, Ce, Sm y Pr, - producen una coloración azul cuando se les agrega ión F^- .

En las curvas de absorción se observa la aparición de dos nuevos máximos a 605 y 655 nm, cuando los reactivos se encuentran en proporción - 2 (Tierras raras-Quinalizarin complexona) : 1 F^- , produciéndose la máxima diferencia de absorbancia entre los complejos de dos y tres componentes a una $\lambda = 660$ nm.

Los autores indican que el cambio en la proporción entre las tierras raras y la Quinalizarin complexona, produce un descenso en la intensidad del color.

Debido a la poca solubilidad de la Quinalizarin complexona y sus complejos en disoluciones acuosas ácidas se realizaron una serie de experiencias en presencia de disolventes miscibles con el agua, encontrando que el más adecuado es la Dimetilformamida en proporción 30%.

La mayor sensibilidad para la determinación de F^- se consigue con la utilización del complejo La(III)-Quinalizarin complexona pues es el que tiene mayor coeficiente de extinción molar. Con las demás tierras raras hay menor sensibilidad y es más lento el proceso de formación del complejo triple.

CONSIDERACIONES GENERALES



CONSIDERACIONES GENERALES.

De acuerdo con lo expresado en el objeto de esta Tesis, con ella pretendemos contribuir a un mejor conocimiento de la reaccionabilidad de la Quinalizarin complexona, con el fin de ampliar el campo de sus aplicaciones como reactivo en Análisis Inorgánico.

Para conseguir este fin, iniciamos nuestra tarea tratando de preparar el reactivo de acuerdo con el método propuesto por Belcher, Leonard y West (1) y (4). Conseguida la obtención, se purificó el producto obtenido según se expresa en la parte experimental.

Nuestras primeras experiencias las encaminamos a conocer la reaccionabilidad cualitativa del compuesto en cuestión, frente a disoluciones de los cationes que nos fueron asequibles. Tal como era de esperar, por ser característico de este tipo de compuestos, se pudo apreciar la gran influencia que ejerce el pH del medio sobre la reaccionabilidad, lo que nos obligó a un cuidadoso estudio de este en medios de pH definidos. A continuación, resumimos brevemente los datos obtenidos.

En medio clorhídrico, reaccionan 17 cationes de los 49 ensayados, produciendo generalmente precipitados de color rojo o anaranjado. Destacan por su sensibilidad las reacciones producidas con Bi(III), V(V), Mo(VI), Al(III), Y(III) y Ni(II) cuyos respectivos pD oscilan entre 5,39 y 6,39.

En medio acético (pH comprendido entre 4 y 6) reaccionan 28 cationes de los 49 ensayados, de los cuales 16 ya reaccionaban en un medio de mayor acidez. Destacan por su sensibilidad las reacciones producidas con Bi(III), Sn(II), Al(III), Be(II), Ga(III), Y(III) y Ni(II) cuyos respectivos pD oscilan entre 5,70 y 6,39. Reaccionan en medio neutro a pH -

6-7, 20 de los cationes ensayados, de los cuales 4 lo hacen por primera vez. Señalamos la elevada sensibilidad de la reacción con Sn(II) cuyo $pD = 6,3$.

En medio amoniacal ($pH=7-9$), reaccionan 30 de los 49 cationes ensayados, produciéndose, en numerosos casos, precipitados de color rojo violeta o violáceos que pueden ser lacas, o -acaso- hidróxidos de los cationes que lleven simplemente absorbido el reactivo que, en medio amoniacal, presenta color rojo-violáceo. Las reacciones más sensibles en este medio, son las producidas con Sn(II) y Ga(III) siendo sus pD , 6.39 y 6 respectivamente.

Por último, en medio alcalino ($pH=9-12$) reaccionan 25 cationes, produciéndose en gran parte reacciones de precipitación del tipo de las que comentábamos en medio amoniacal. Es de destacar la elevada sensibilidad de la reacción originada con Be(II) cuyo $pD=6,18$.

Se comprueba, en resumen, que a semejanza de lo que ya se sabía por otros reactivos hidroxiantraquinon complexona, la Quinalizarin complexona origina reacciones poco selectivas pero bastante sensibles.

Una vez estudiado el comportamiento del compuesto como reactivo cualitativo, procedimos a la determinación espectrofotométrica de los pK del reactivo, mediante el método de Pease y Williams (47), siendo los valores hallados de $pK_1 = 5,6$ y $pK_2 = 10,25$. Del estudio de los pK , pudimos deducir que podría ser válida la aplicación del reactivo como indicador en valoraciones ácido-base.

Se utilizó, en primer lugar, como indicador para valorar ácido clorhídrico con hidróxido sódico, siendo bastante nítido el viraje del indica-

dor (de amarillo-anaranjado a azul-violáceo) y obteniéndose una buena reproducibilidad y un error pequeño.

Se utilizó asimismo, para la valoración de ClH con NaOH en valoraciones fotométricas automáticas, empleando un Espectro Electro Valorador Sargent modelo 29700, y a una longitud de onda de 575 nm. El método es reproducible y el error cometido es de 0,16%.

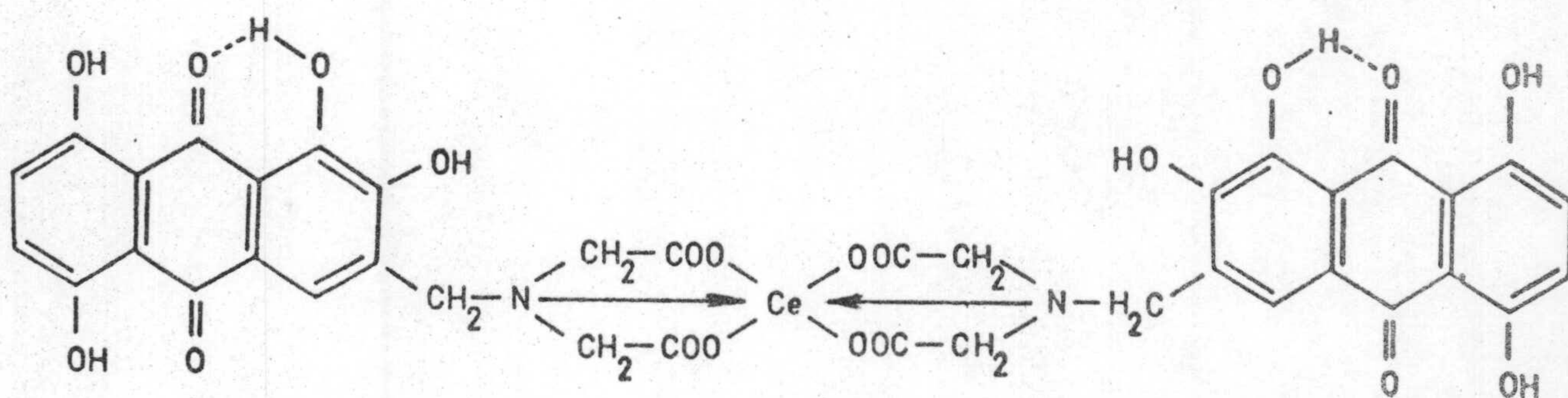
Por último, se utilizó para la valoración de ClH en valoraciones Coulombimétricas, utilizando electrodos de Pt y de Pt-Rh, a una longitud de onda de 575 nm. La reproducibilidad es buena y el error cometido es del 0,28%.

Teniendo en cuenta la elevada sensibilidad comprobada para algunas de sus reacciones, pensamos en la posibilidad de emplearlo con fines cuantitativos.

Los estudios realizados acerca de la reacción del Ce(III) con el reactivo, los iniciamos estableciendo tanto los espectros de absorción del complejo, como del complejo frente al reactivo, pudiéndose comprobar que a 575 nm. existe una apreciable diferencia de absorbancia. Estudiamos el efecto del pH sobre la absorción de reactivo y complejo, llegando a la conclusión, tras numerosas experiencias, de que el pH adecuado para trabajar es el de 5, obtenido mediante disolución reguladora Acido acético-Acetato sódico.

Estudiamos, asimismo, la estabilidad del complejo y el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, llegando a establecer con los datos adquiridos un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Ce(III), que permite determinar cantidades de este ión comprendidas entre 2 y 20 ppm con excelente reproducibilidad y error pequeño, especialmente si se opera entre 6 y 18 ppm.

Posteriormente determinamos la estequiometría del complejo, por los métodos espectrofotométricos de Yoe y Jones (48), Job (49) y Harvey y Manning (51). Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que en las condiciones que se citan, el complejo tiene la estequiometría de 2 Reactivo:1 Ce(III), por lo que cabría asignar a este complejo la fórmula:



Con los datos adquiridos en las experiencias precedentes hemos podido establecer un nuevo método para valorar Ce(III) fotométricamente mediante Quinalizarin complexona, pudiéndose determinar entre 0,025 y 0,200 mg. de Ce(III) con errores iguales o menores del 1%.

Por los métodos espectrofotométricos de L. Meites y H. C. Tomas (53) y Holme y Langmyhr (54), se determinaron las constantes de estabilidad de dicho complejo, siendo su valor por el primer método $(2 \pm 0,27) \cdot 10^9$ y por el segundo de $(2,982 \pm 0,46) \cdot 10^9$, observándose una perfecta concordancia entre los valores obtenidos por ambos métodos.

En la minuciosa revisión bibliográfica realizada por nosotros, hemos podido comprobar que la mayor aplicación que presentan este tipo de compuestos, está dirigida fundamentalmente a la determinación del ión F^- mediante un complejo ternario formado por el reactivo, un catión de las tierras raras, preferentemente La y Ce y el ión F^- .

Este hecho, junto con los datos aportados por Minin y col. (28) nos indujo a ensayar la posibilidad de identificar pequeñas cantidades de ión F^- , mediante el complejo Quinalizarin complexona - Ce(III), que ya hemos estudiado previamente. En primer lugar, procedimos a determinar la sensibilidad de la reacción, que, en concentración límite, es 1:15.000.000, teniendo que trabajar en medio acuoso con un 30% de Dimetil formamida, estudiando asimismo el orden de adición de los reactivos.

Del estudio de la influencia producida por la presencia de iones extraños, podemos deducir que las interferencias más graves son causadas por Bi(III), Cu(II), V(V), Tl(III), Ga(III), In(III), Tl(IV), Zr(IV), Co(II) y Ni(II), pudiendo ser algunas de ellas eliminadas mediante la acción de algunos agentes enmascarantes. Los iones $SO_4^{=}$ no causan interferencia alguna.

Proseguimos nuestro estudio, estableciendo los espectros de absorción del complejo de F^- , y del complejo frente a reactivo, en una zona de pH -pH aparente ya que trabajamos en medio de DMF- comprendida entre 3,7 y 4,8 siendo esta la única zona donde se forma el complejo.

Estudiamos, así mismo, la estabilidad del complejo trabajando con disolución reguladora de pH 3,3 pudiéndose comprobar que no sólo no se estabiliza el complejo, sino que no existe cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Se realizó a continuación un estudio de dicha estabilidad trabajando con disolución reguladora de pH=4,1 formada por ácido acético y acetato sódico comprobándose que en estas condiciones se producía un -

perfecto cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, aunque el complejo no se llegaba a estabilizar.

Para conseguir dicha estabilidad, se realizaron varias experiencias, calentando los matraces antes de efectuar las medidas durante 15, 30 y 45 minutos respectivamente a temperatura de ebullición del agua. Dichas experiencias nos mostraron que el tiempo de calefacción adecuado para conseguir una total estabilidad fue de 45 minutos.

Se realizó posteriormente el estudio de la influencia que ejerce la concentración de reactivo y el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, llegando a establecer con los datos adquiridos un nuevo método de determinación espectrofotométrica de F^- , que permite determinar cantidades de este ión comprendidas entre 76 y 1134 ppb, con excelente reproducibilidad y error pequeño.

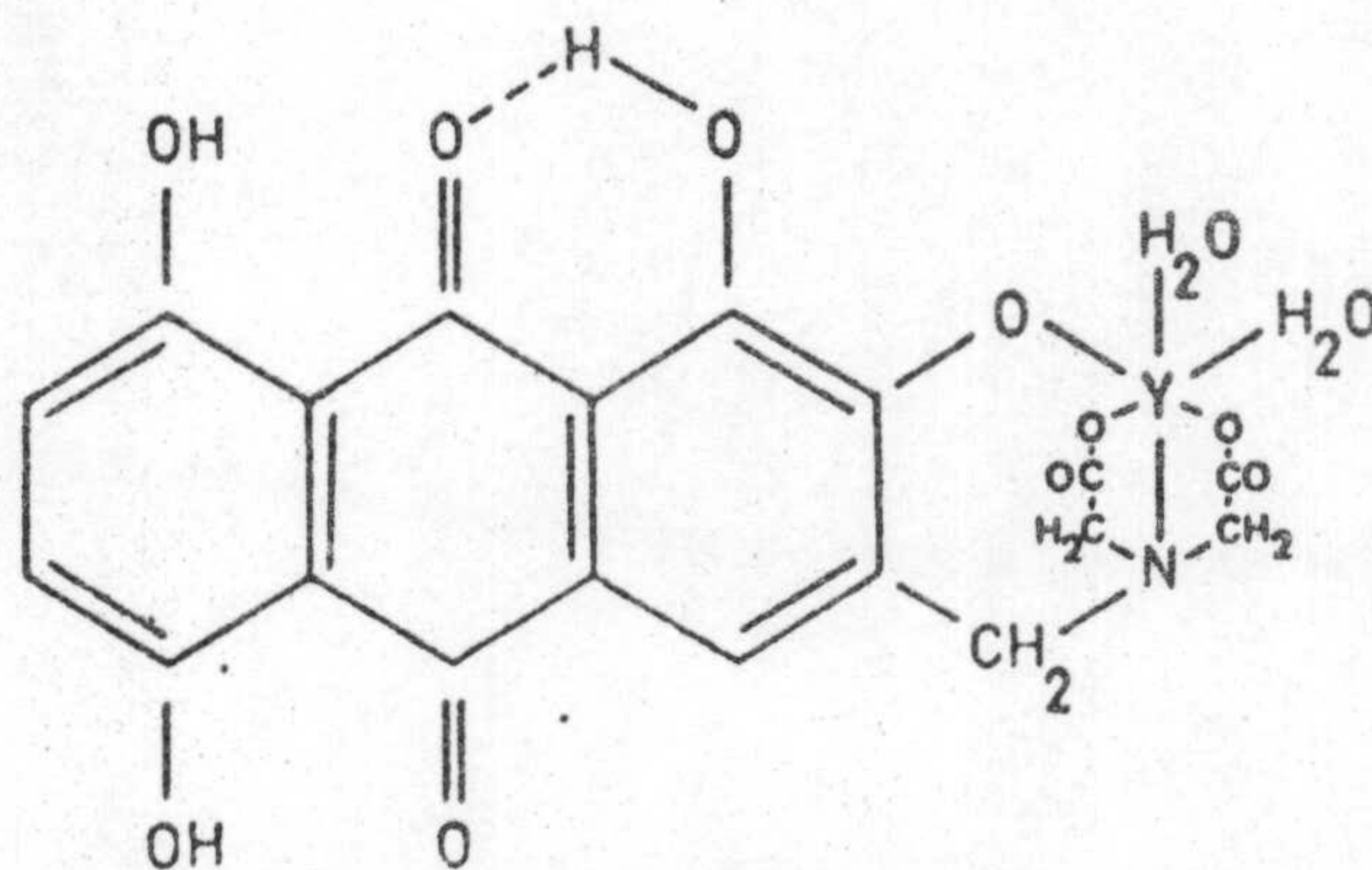
Para continuar nuestro estudio, elegimos la reacción producida entre el ión Y(III) y la Quinalizarin complexona por su elevada sensibilidad ya que en medio de acidez acética es 1:1, $1 \cdot 10^6$.

Se realizaron en primer lugar, los espectros de absorción en función del pH, tanto del complejo como del reactivo, pudiéndose comprobar que es a pH=5 y a una longitud de onda de 575 nm, donde se produce la mayor diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, siendo estas por tanto las condiciones de trabajo utilizadas para experiencias posteriores.

Asimismo, estudiamos la estabilidad del complejo, la influencia de la concentración de reactivo y el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, estableciendo un nuevo método de determinación espectrofoto-

métrica de Y(III) mediante Quinalizarin complexona, válido para el intervalo de concentraciones de 2 a 12 ppm, con un error mínimo cuando se opera entre 4 y 12 ppm.

Por los métodos espectrofotométricos de Job (49), Yoe y Jones (48), y Harvey y Manning, determinamos la estequiometría del complejo, permitiéndonos afirmar, con los datos obtenidos, que en las condiciones que se citan, el complejo presenta una estequiometría 1 Reactivo: 1 Cation, por lo que cabría asignar a este complejo la fórmula:



Por los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr (54) y de Rose y Drago se realizó el cálculo de la constante de estabilidad del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona, obteniéndose un valor de $(3,96 \pm 0,48) \cdot 10^4$ por el primer método y $1,63 \cdot 10^4$ por el segundo.

De acuerdo con lo expresado al tratar de la aplicación de la Quinalizarin complexona con fines cualitativos, una de las reacciones más sensibles entre las observadas, fue la que tiene lugar con el cation-Ni(II) en dos zonas de pH. En medio ácido débil, el complejo formado

presenta color rojo-violáceo y una sensibilidad de $1:2,5 \cdot 10^6$ mientras que en medio básico, el complejo toma una intensa coloración azul y tiene una sensibilidad de $1:3,3 \cdot 10^5$.

Creemos -por ello- conveniente proseguir nuestro estudio tratando de llegar a conocer la posibilidad de aplicar tal reacción a la determinación espectrofotométrica de Ni(II).

Para ello, establecimos en primer lugar, los espectros de absorción de complejo y reactivo. Los datos obtenidos nos muestran la existencia de dos intervalos de pH claramente definidos, para los que existe diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo. En el primer intervalo, se produce la máxima diferencia de absorbancia a $\text{pH} = 4,5$ y a la longitud de onda de 550 nm. En el segundo intervalo, las condiciones óptimas de trabajo se producen a $\text{pH} = 9$ y a una longitud de onda de 625-650 nm.

Procedimos, en primer lugar, al estudio del complejo en la zona de pH ácida, trabajando a $\text{pH} = 5$ para evitar la precipitación del reactivo y del complejo que se produce en la zona de pH de mayor acidez.

Estudiamos seguidamente la estabilidad del complejo, la influencia de la concentración de reactivo y el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Con los datos obtenidos hemos propuesto un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Ni(II), útil para concentraciones de este catión comprendidas entre 1 y 8 ppm, reproducible y de error bajo.

Posteriormente fue establecida la estequiometría del complejo por los métodos espectrofotométricos de Job (49), Yoe y Jones (48) y Harvey y Manning (51). Los tres métodos dan resultados concordantes y per

miten afirmar que, en las condiciones operatorias empleadas, tal estequiometría es 3 Reactivo: 2 Cation.

Asimismo, por el método de Holme y Langmyhr (54) se determinó la constante de estabilidad de dicho complejo obteniéndose un valor de $(5,32 \pm 0,26) \cdot 10^7$.

Continuamos nuestro estudio del complejo en la zona de pH básica, estableciendo en primer lugar la estabilidad del complejo, la influencia de la concentración de reactivo y el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Los datos obtenidos nos permiten proponer un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Ni(II), válido para el intervalo de concentraciones de 2 a 12 ppm. con una buena reproducibilidad y error pequeño.

Por el método de Yoe y Jones (48), establecimos la estequiometría del complejo. Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que esta es 1 R: 1 C.

La aplicación de los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr (54) y Rose y Drago (55), nos permite calcular la constante de estabilidad del complejo, obteniéndose por el primer método un valor de $(1,54 \pm 0,69) \cdot 10^3$ y, por el segundo, de $1,66 \cdot 10^3$ siendo ambos perfectamente concordantes.

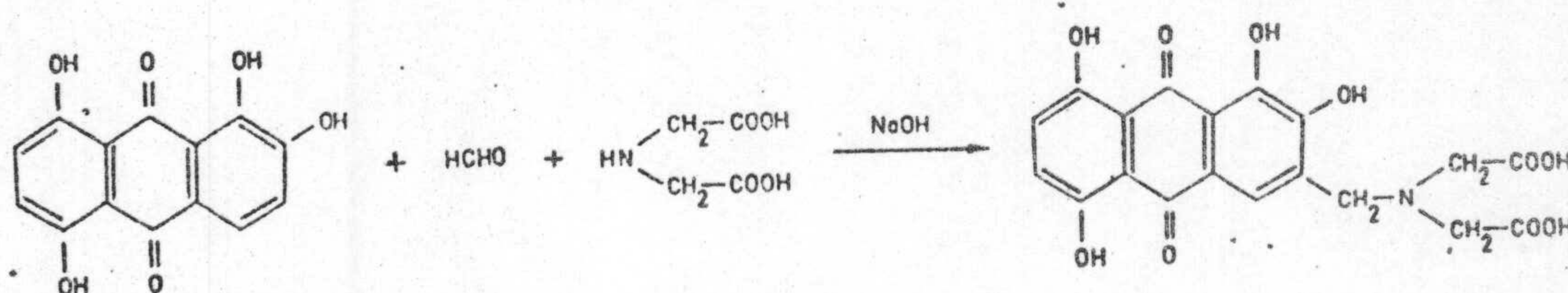
PARTE EXPERIMENTAL

OBTENCION DE LA

QUINALIZARIN COMPLEXONA

OBTENCION DE LA 1,2,5,8 TETRAHIDROXIANTRAQUINONA 3 METILAMINO NN DIACETICO.

La obtención se realizó mediante una condensación de tipo Mannich, utilizando Formaldehído y ácido iminodiacético. El proceso sería representable por la ecuación:



Productos utilizados.

- Quinalizarina (1,2,5,8 tetrahidroxiantraquinona) Merck R. A.
- Acido Iminodiacético B. D. H.
- Formaldehído 37% Merck R. A.
- Disolución de NaOH 2N.
- Disolución de ClH 5N.
- Alcohol Etílico 95%.
- Eter Etílico.

Técnica operatoria.

Fue -en líneas generales- la propuesta por Belcher, Leonard y West, (4).

Se partió de 10 gr. de Quinalizarina que se trataron con 40 gr. de ácido iminodiacético (suspendido en agua) y formaldehído en exceso (9 ml.), todo ello en medio básico de NaOH y en el menor volumen posible de disolución total.

La mezcla se dejó reaccionar durante 3 horas a 70° C, agregándose durante dicho tiempo cierta cantidad de iminodiacético, formaldehído e hidróxido sódico.

Una vez pasado el tiempo de reacción, se diluyó y se trató a 45° C con ClH 5 N, hasta total precipitación, tomando entonces la disolución y el precipitado color rojo oscuro, mientras que al principio de la reacción el color era azul intenso.

Una vez filtrado el precipitado -después de reposar toda la noche- se puso en agua con la menor cantidad posible de NaOH 2N, para mantener el producto en solución, y una vez disuelto, se volvió a precipitar a 45° C con ClH 5N dejándose en reposo durante 24 horas.

Después de filtrar nuevamente el precipitado, se lavó la torta obtenida con agua clorhídrica y una pequeña cantidad de eter:etanol, 1:1, poniéndose a continuación la torta en agua tamponada a pH 5, durante dos horas y a la temperatura de 45° C.

Posteriormente se filtró, y el líquido obtenido de color rojo oscuro, -

se extrajo con eter. En la parte acuosa se precipitó la complexona por adición de ClH 5N.

El producto obtenido, se secó a unos 70° C en presencia de P₂O₅ - siendo una vez molido un polvo de color rojo oscuro.

CRITERIOS DE PUREZA E IDENTIFICACION.

1. - Cromatografía en capa fina sobre gel de sílice.

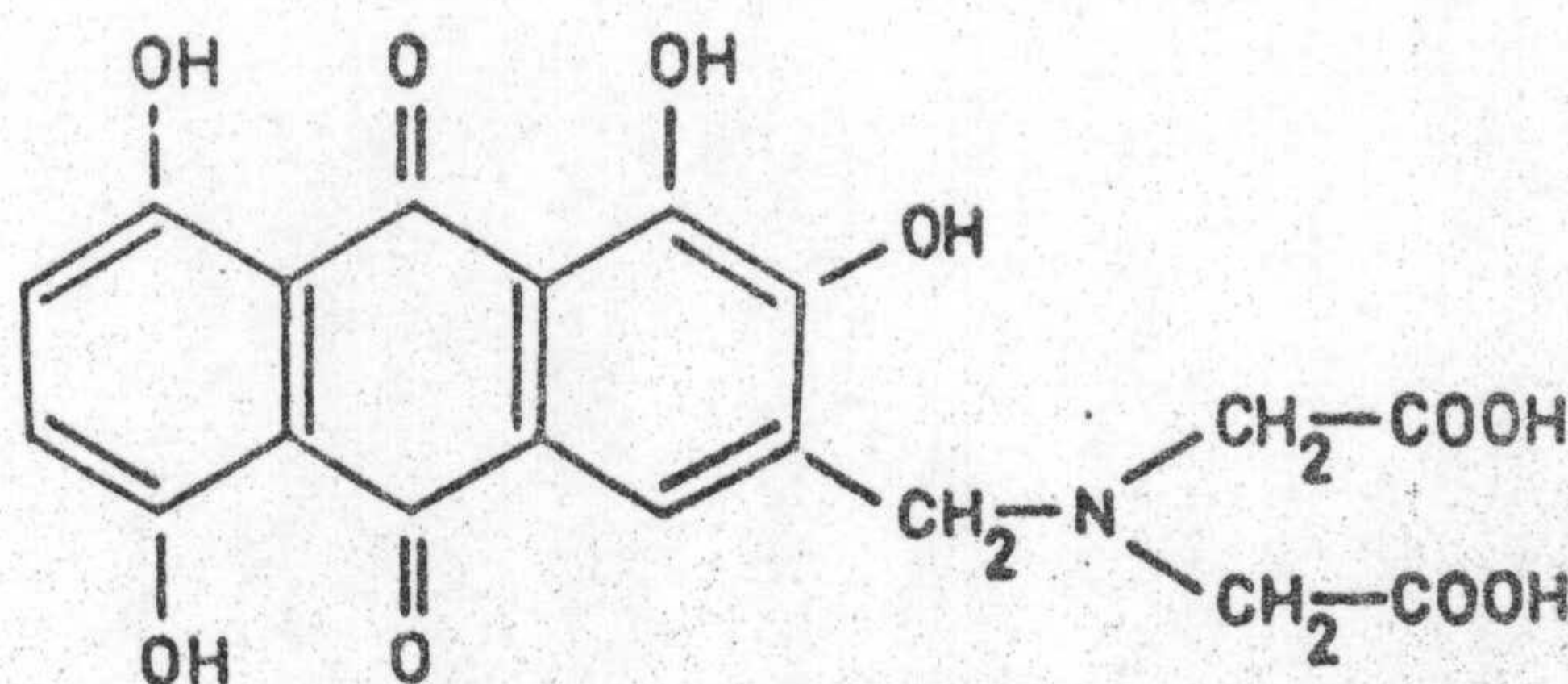
El producto obtenido fue sometido a una cromatografía en capa fina - sobre gel de sílice, con objeto de establecer si le acompañan impurezas visibles mediante esta técnica.

Se utilizó una disolución de Quinalizarin complexona de concentración 10⁻⁴ M, disuelta en alcohol. Como disolvente se utilizaron eter:etanol, 1:1 y agua.

En ambos casos, se obtuvieron manchas rojo violáceas perfectamente delimitadas y sin colas.

2. - Análisis elemental.

En la Tabla siguiente nº 2 se reúnen los datos relativos al análisis elemental practicado, frente a los porcentajes teóricos correspondientes a la forma



observándose que los resultados experimentales concuerdan con los datos teóricos correspondientes.

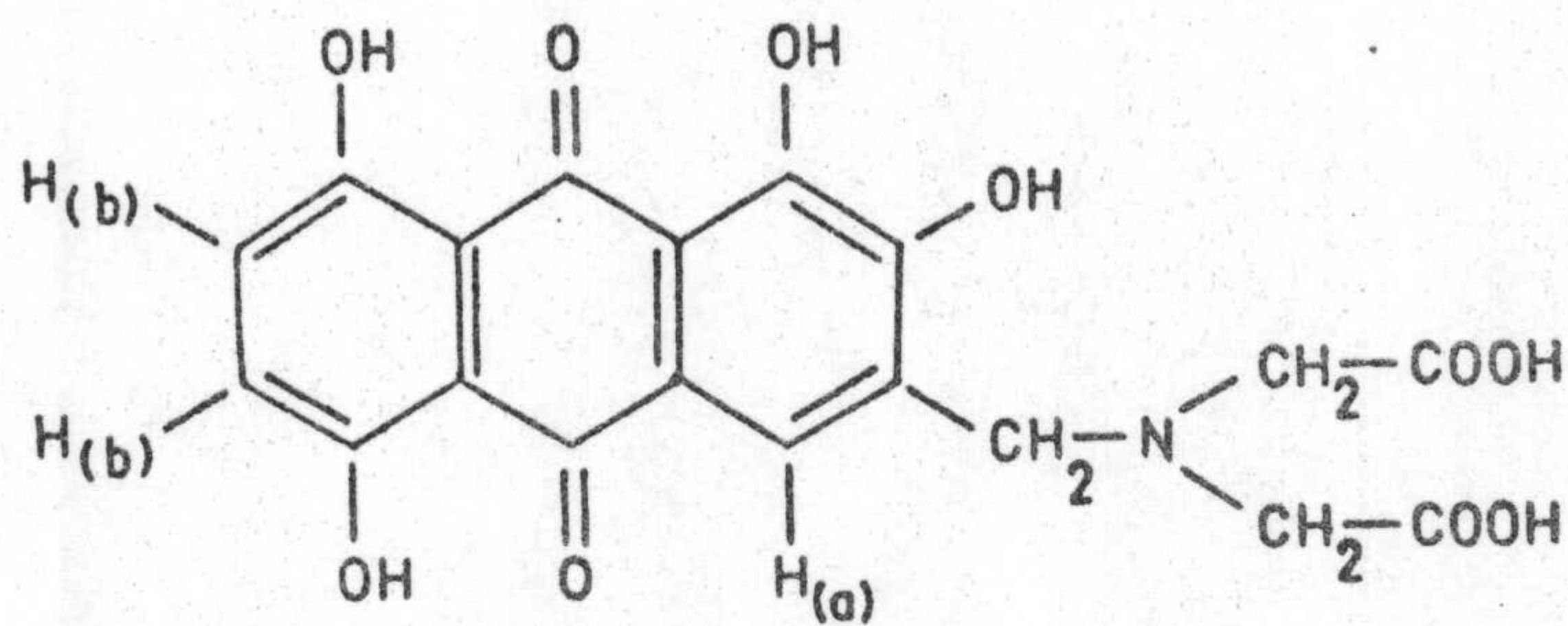
TABLA Nº 2

	%		
	C	N	H
Experimental	54, 58	3, 33	3, 75
Teórico	54, 68	3, 35	3, 62

3. - Espectro de Resonancia Magnética Nuclear.

Se registró el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la Quinizarin complexona en un equipo Hitachi, Perkin Elmer R-20, empleando como disolvente D_2O NaOH y como referencia interna DSS.

Los resultados obtenidos, Gráfica nº 1, permiten aceptar para el compuesto obtenido la fórmula:



ya que:

- Aparece una señal a 7,2 ppm, equivalente a 1 H y asignable al H_a.

- Asimismo, a 6,5 ppm aparece otra señal, que equivale a dos protones debida a los protones señalados con H (b).
- Por último, en la región comprendida entre 3,2 y 3,6 ppm. aparecen dos señales poco resueltas, que son asignables a los tres grupos metileno.

A pesar de la poca resolución del espectro, las posiciones de las bandas así como la integración de las mismas, están totalmente de acuerdo con la estructura propuesta.

4. - Espectro Infrarrojo.

Se ha registrado el espectro infrarrojo (IR) de la Quinalizarin complejona en pastilla de BrK, en la región de $4000 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ en un equipo Perkin Elmer modelo 337 Infracord.

La figura nº 2 corresponde al espectro obtenido.

En la Tabla nº 3 se ha resumido las bandas observadas, así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.

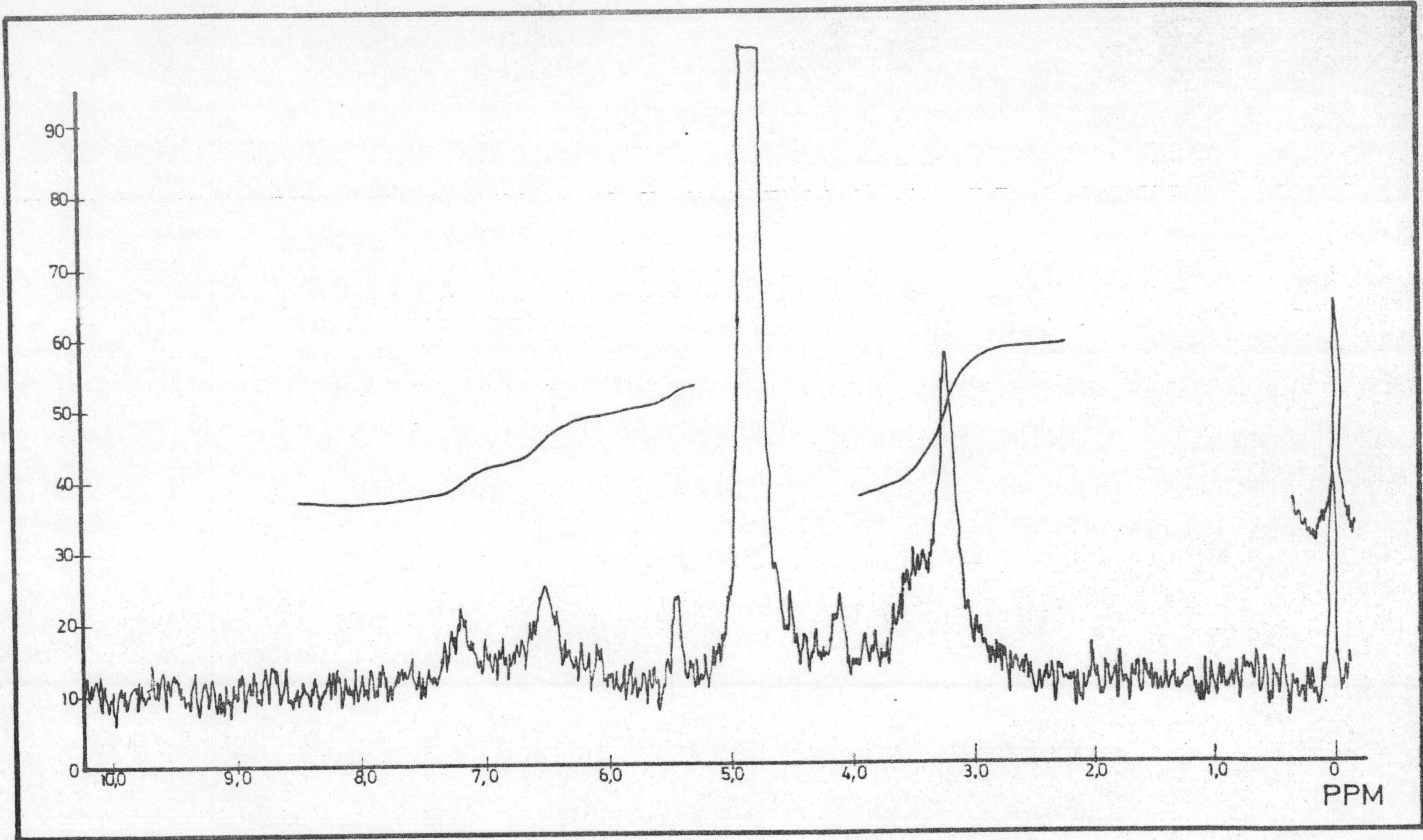
TABLA Nº 3

<u>Bandas de absorción en cm^{-1}</u>	<u>Asignación</u>
1575 -----	C = O aromático. Vibraciones del esqueleto en el plano.
3450 -----	Banda de combinación característica del OH de grupo ácido.

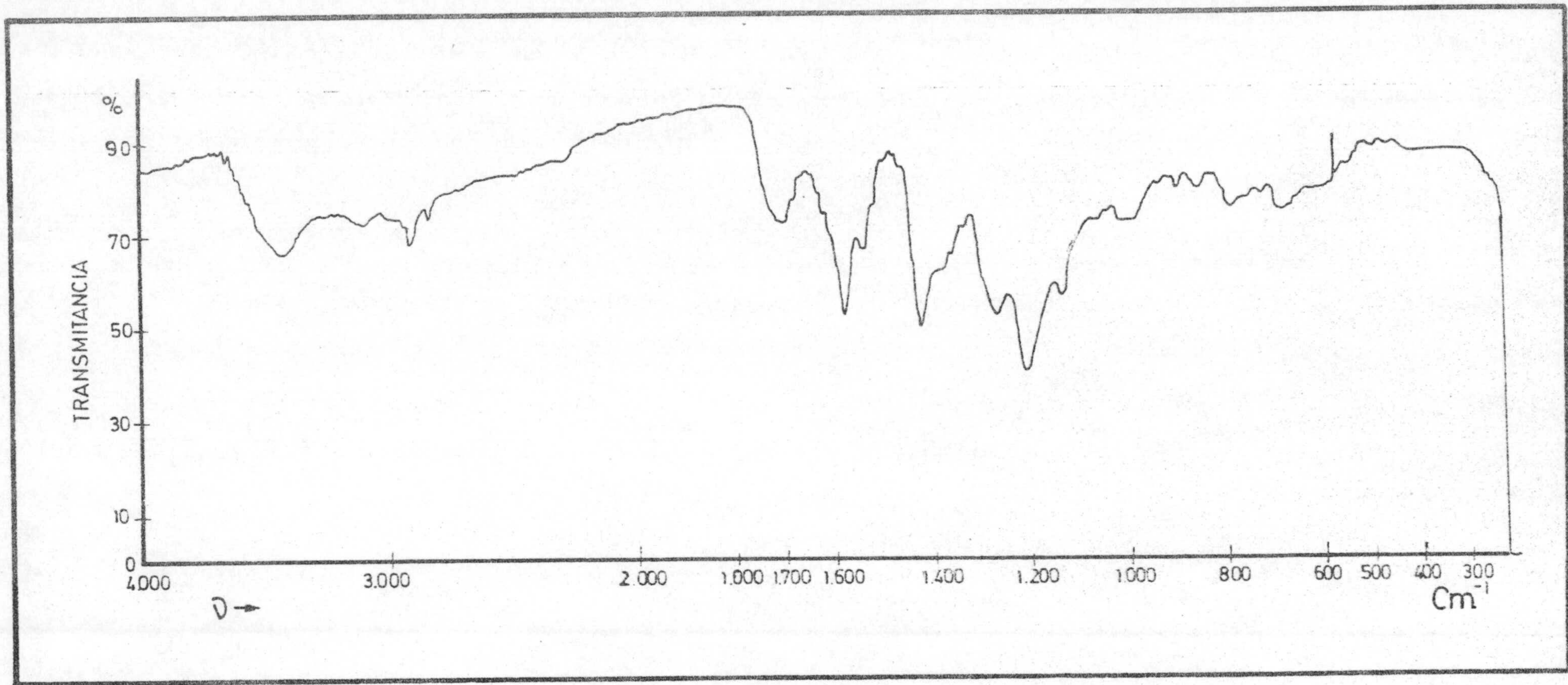
TABLA Nº 3 (continuación)

<u>Bandas de absorción en cm^{-1}</u>	<u>Asignación</u>
2850 -----	CH- tensión simétrica.
1730 -----	COOH tensión C = O de ácido.
2926, 2853 -----	-CH ₂ -
1000 -----	C - H aromático Flexión en el plano.

Los datos adquiridos mediante los criterios de identificación aplicados, análisis elemental, espectro de R.M.N. y espectro infrarrojo, nos permiten afirmar que el compuesto obtenido es la 1, 2, 5, 8 Tetrahidroxiantraquinona - 3 metilimino NN diacético (Quinalizarin complexona).



Gráfica nº 1. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de la Quinalizarin complexona



Gráfica nº 2. Espectro infrarrojo de la Quinalizarin complexona

REACCIONABILIDAD DE LA
QUINALIZARIN COMPLEXONA
FRENTE A
IONES INORGANICOS

APLICACIONES CUALITATIVAS.

No se conoce ningún antecedente bibliográfico acerca del comportamiento de la 1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona, 3 metilimino NN diacético, como reactivo destinado a la identificación de iones inorgánicos.

Por esta razón, hemos creído conveniente emprender un estudio sistemático de la acción del compuesto sobre numerosos cationes y en diversos medios, lo que nos ha permitido llegar a conocer la selectividad -escasa como es característico de las polihidroxiantraquinon complexonas- así - como la sensibilidad de las reacciones estudiadas que, como veremos, es, en muchos casos, bastante elevada.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Quinalizarin complexona.

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, por disolución de 0,418 g. del producto en agua desionizada, añadiendo la cantidad estequiométrica de NaOH, para formar la sal disódica y enrasando con agua desionizada, hasta 1 litro.

También se emplearon las siguientes disoluciones:

Hidróxido amónico 1N; Hidróxido sódico 1N; Acido clorhídrico 1N y Acido acético 1N.

Soluciones de cationes y aniones.

Se prepararon disolviendo en agua desionizada, las sales que se indican en la Tabla Nº 4. La concentración, en cada caso, era de 1 g/l.

Para la medida del pH se utilizaron papeles indicadores ácido-base Carlo-Erba de intervalo 1-10.

TECNICA EMPLEADA EN LOS ENSAYOS REALIZADOS.

Se utilizaron tubos de ensayo de 1,5cm. de diámetro y 16 cm. de longitud.- En todos los ensayos se tomaron 3 gotas de la disolución del catión en estudio y se agregaron 10 gotas (0.43 ml.) de la del reactivo y agua desionizada hasta que el volumen fue de 2 ml. Observado el ensayo en una determinada condición, se repitió variando el pH por adición de gotas de ClH, NaOH, NH_4 OH y CH_3 COOH de las concentraciones antes mencionadas, pero siempre diluyendo después con agua hasta 2 ml.

En cada ocasión se midió el pH aproximadamente mediante papel indicador.

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

Si el ensayo resultó positivo, se repitió utilizando disolución más diluída del catión, pero en idénticas condiciones operatorias.

Se anotó como límite de dilución provisional, el correspondiente a la disolución más diluída que producía una diferencia perceptible frente al blanco. Finalmente se confirmó el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces, con la disolución de mayor dilución para la que se había obtenido un resultado positivo, en la primera serie de ensayos. Sólo en el caso de que toda esta serie de ensayos hubieran dado resultado positivo se tomó el límite de dilución como definitivo.

A continuación se resumen -brevemente- los principales datos observados en las reacciones ensayadas. Queremos advertir, que el pH que se cita, es el más alto para el que se observó reacción o -en otros términos- que cuando indicamos "que a pH=6 se obtiene un complejo de color definido", -queremos decir que a pH menor de 6 no se produce la reacción.

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS.

Ag (I).	No se aprecia reacción visible.
Pb(II).	A pH aproximadamente igual a 4, se obtiene un precipitado de color rojo-violáceo, que permanece en medio neutro y se disuelve en medio básico, tomando la disolución una coloración azul violácea.
Hg ₂ (II).	No reacciona en ningún medio.
Tl(I).	No reacciona en ningún medio.
Hg(II).	No se aprecia reacción visible.
Bi(III).	En medio clorhídrico (pH \approx 1) aparece un precipitado de color rosa, el cual se torna violáceo al ir aumentando el pH del medio.
Cu(II).	En medio de ácido acético (pH \approx 4) aparece un precipitado de color rojo que vira en medio básico (débil y fuerte) a color azul.
Cd(II).	A pH aproximadamente igual a 8 se origina un precipitado de color azul-violáceo que en medio de NaOH toma color violeta.
Pd(II).	En medio acético, se obtiene un precipitado de color rojo anaranjado que toma color rojo al aumentar el pH.
As(III).	No se aprecia reacción visible.
As(V).	En medio neutro la disolución toma color rojo-violáceo, ligeramente diferente al del reactivo.
Sb(III).	En medio ácido fuerte de clorhídrico, aparece un precipitado rojo que es menos apreciable en medio amoniacal, tomando la disolución un color rosa-violáceo en medio de NaOH.
Sn(II).	En medio ácido fuerte de ClH, aparece un precipitado de color amarillo anaranjado que pasa sucesivamente a naranja rojizo (medio acético), rojo claro (medio neutro) y rojo violáceo (medio amoniacal).

- Au(III). En medio clorhídrico se origina una coloración anaranjada, que -en medio acético- pasa a marrón anaranjado.
- Se(IV). En medio amoniacal, la solución toma una coloración rojo -violáceo.
- Ru(III). En medio acético, la disolución toma color pardo-amarillento y en medio neutro, color violáceo.
- Os(VIII). En medio ácido débil de acético, la disolución toma color rojo y en medio básico débil de hidróxido amónico, color violeta azulado.
- W(VI). En medio ácido fuerte de clorhídrico, la disolución toma color rojo, que se mantiene al variar el pH hasta medio neutro, siendo en medio básico débil, de hidróxido amónico, de color violáceo.
- V(V). A pH 1-2 aparece un precipitado marrón, que a pH comprendido entre 4 y 5 es rojo-amarillento. En medio neutro, se obtiene una coloración roja que pasa a rojo-violáceo en medio amoniacal.
- Mo(VI). En medio ácido (débil o fuerte), se obtiene un precipitado rojo que en medio amoniacal se disuelve, originando una coloración rojo-violácea.
- Al(III). En medio ácido de ClH, se obtiene un precipitado rojo que vira a rojo-violáceo en medio básico.
- Fe(III). En medio ácido fuerte (pH, 1-2) se obtiene un precipitado rojo, el cual se torna pardo-rojizo a pH=3.
- Cr(III). A pH aproximadamente igual a 6, aparece un precipitado de color pardo, que vira a rojo-violáceo en medio amoniacal.
- Ti(III). En medio acético se obtiene un precipitado rojo anaranjado que pasa a rojo-violáceo en medio alcalino fuerte.
- Be(II). En medio ácido fuerte de clorhídrico, aparece un precipitado de color rojo que al ir aumentando el pH, va tomando los siguientes colores: medio acético y neutro, color rojo-violáceo; medio amoniacal, violáceo y medio NaOH, color azul-violáceo.

- Ce(III). En medio ácido fuerte, aparece un precipitado rojo-pardo que pasa a rojo-violáceo en medio acético. Se disuelve y vira a color violeta azulado en medio básico.
- Ce(IV). En medio ácido débil de acético, la disolución toma color rosa salmón, que pasa a rojo-violáceo y violeta al aumentar el pH hasta medio básico.
- Ga(IV). En medio acético se obtiene un precipitado de color rojo-violáceo que se mantiene al aumentar el pH, virando a violeta-azulado en medio de NaOH.
- In(III). En medio ClH (pH=1-2) aparece un precipitado de color naranja, que al ir aumentando el pH va tomando los siguientes colores: rojo-anaranjado (pH=3-5), rojo (pH=5-7) y rojo violáceo (pH=7).
- La(III). En medio ácido débil y fuerte, se obtiene un precipitado de color rojizo, disolviéndose en medio básico (débil y fuerte) tomando la disolución color azul-violáceo.
- Y(III). En medio ácido a pH comprendido entre 1 y 5, aparece un precipitado de color rojo violáceo, que vira en medio básico a pH mayor de 8 a azul-violáceo.
- Th(IV). A pH=1-2 aparece un precipitado de color rojo que vira a violáceo a partir de pH=3 y se torna violeta en medio neutro.
- Ti(IV). A partir de pH=4 aparece un precipitado rojo que vira a rojo-violáceo al añadir NaOH.
- Zr(IV). En cualquiera de los medios ensayados, se produce un precipitado de color rojo-violáceo.
- UO₂(II). En medio acético, se produce un precipitado de color pardo-violáceo, que se disuelve en medio amoniacal, tomando la disolución color rojo-violáceo y violeta azulado en medio alcalino fuerte.
- Mn(II). En medio neutro aparece en la disolución una coloración violeta-rojiza. En medio amoniacal aparece un precipitado azul que vira a violeta parduzco en medio NaOH.
- Co(II). En medio acético, la disolución tiene color rojo intenso, que vira a azul oscuro en medio amoniacal. Al añadir NaOH aparece un precipitado de color azul oscuro.

- Ni(II). En medio ClH (pH=1-2) aparece un precipitado pardo-amarillento que se disuelve al añadir acético, dando una coloración rosa violácea. En medio amoniacal la disolución tiene color azul oscuro, apareciendo un precipitado del mismo color al añadir NaOH.
- Zn(II). En medio acético se observa una coloración rojo anaranjada, apareciendo un precipitado azul-violáceo al añadir amoníaco, el cual se disuelve al agregar NaOH tomando la disolución una coloración violácea.
- Ca(II). A pH=8 se origina un complejo de color azul violáceo obteniéndose en medio NaOH un precipitado del mismo color.
- Sr(II). En medio básico, la disolución toma color azul oscuro.
- Ba(II). A pH=8 la disolución toma color azul-violáceo.
- Mg(II). En medio básico se obtiene un precipitado de color azul-violáceo.
- Rb(I). No reacciona en ningún medio.
- Cs(I). No reacciona en ningún medio.
- Li(I). No reacciona en ningún medio.

Los resultados obtenidos, anteriormente expuestos, se han resumido aún más, para mayor facilidad de lectura, en las siguientes tablas, en las que se han consignado -por otra parte- los valores de las sensibilidades de las reacciones observadas, expresándolas en concentración lfmite de las mismas.

En la Tabla Nº 4 se consignan las sales de los iones empleados en los ensayos cualitativos y en las Tablas nºs.5, 6 y 7 , se indican los resultados de los cationes ensayados en "medio acético", en "medio clorhídrico", en "medio neutro" y en "medio básico" (amoniacal y de NaOH) respectivamente.

Debemos aclarar que la expresión "solución neutra", significa que la solución de catión o anión correspondiente se ensayó a un pH de 6 a 7 para lo que -de ser preciso- se agregaron las cantidades de ClH o NH_4OH necesarias para ello.

Debe hacerse constar, que la determinación de la sensibilidad de las correspondientes reacciones, viene afectada por la variación de color que muestra el reactivo en determinadas zonas de pH debido al carácter de indicador ácido-base que posee y del que trataremos en otro lugar. Por ello, es necesaria una cuidadosa comparación de cada ensayo, con un blanco conteniendo el reactivo en el mismo medio en que se está operando.

TABLA N° 4

<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>
Ag(I)	NO_3Ag	Tl(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{TI}$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Be(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Hg}_2(\text{II})$	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ce(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tl(I)	NO_3TI	Ce(IV)	$(\text{SO}_4)_4\text{Ce} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ga(III)	Cl_3Ga
Bi(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	In(III)	Cl_3In
Cu(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	La(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cd(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	Y(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pd(II)	Cl_2Pd	Th(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
As(III)	Cl_3As	Zr(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Zr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
As(V)	$\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ti(IV)	Cl_4TI
Sb(III)	Cl_3Sb	$\text{UO}_2(\text{II})$	$(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sn(II)	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Au(III)	Cl_3Au	Mn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Se(IV)	$\text{SeO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ge(IV)	GeO_2	Zn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ru(III)	Cl_3Ru	Ca(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Os(VIII)	OsO_4	Sr(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$
W(VI)	$\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ba(II)	$\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
V(V)	VO_3NH_4	Mg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rb(I)	NO_3Rb
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cs(I)	NO_3Cs
Fe(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Fe} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Li(I)	NO_3Li
Cr(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	K(I)	NO_3K

TABLA Nº 5

Cación	<u>Medio clorhídrico</u>		<u>Medio acético</u>	
	Reacción pH (1-3)	Sensibilidad	Reacción pH (3-5)	Sensibilidad
Ag(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Pb(II)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Hg ₂ (II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Tl(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Hg(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Bi(III)	pp. rosa	1:3, 3. 10 ⁵	pp. rosa viol.	1:2, 2. 10 ⁵
Cu(II)	no reacciona	-----	pp. rojo	1:2. 10 ⁵
Cd(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Pd(II)	no reacciona	-----	pp. rojo amar.	1:2, 5. 10 ⁵
As(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
As(V)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Sb(III)	pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:7, 5. 10 ⁴
Sn(II)	pp. amar. anar.	1:1. 10 ⁵	pp. naran. roj.	1:1, 7. 10 ⁶
Au(III)	col. anar.	1:5. 10 ⁴	col. marrón anar.	1:5. 10 ⁴

TABLA Nº 5 (continuación)

Cación	<u>Medio clorhídrico</u>		<u>Medio acético</u>	
	Reacción pH (1-3)	Sensibilidad	Reacción pH (3-5)	Sensibilidad
Se(IV)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Ru(III)	no reacciona	-----	col. pardo amar.	1:1. 10 ⁵
Os(VIII)	no reacciona	-----	col. rojo	1:5. 10 ⁴
W(VI)	col. rojo	1:2. 10 ⁵	col. rojo	1:2. 10 ⁵
V(V)	pp. marrón	1:5. 10 ⁵	pp. rojo amar.	1:2, 5. 10 ⁵
Mo(VI)	pp. rojo	1:3, 3. 10 ⁵	pp. rojo	1:5. 10 ⁵
Al(III)	pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁶	pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁶
Fe(III)	pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵	pp. pardo roj.	1:2, 5. 10 ⁵
Cr(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Tl(III)	no reacciona	-----	pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵
Be(II)	pp. rojo	1:5. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:1, 1. 10 ⁶
Ce(IV)	no reacciona	-----	col. rosa salmón	1:3, 3. 10 ⁵
Ce(III)	pp. rojo pardo	1:2, 5. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:1, 2. 10 ⁶
Ga(III)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:1. 10 ⁶
In(III)	pp. naranja	1:2. 10 ⁵	pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵
La(III)	pp. rojizo	1:3, 3. 10 ⁵	pp. rosa viol.	1:2. 10 ⁵

TABLA N^o 5 (continuación)

Cación	<u>Medio clorhídrico</u>		<u>Medio acético</u>	
	Reacción pH (1-3)	Sensibilidad	Reacción pH (3-5)	Sensibilidad
Y(III)	pp. rojo	1:1. 10 ⁶	pp. rojo viol.	1:1, 1. 10 ⁶
Th(IV)	pp. rojo	1:2. 10 ⁵	col. violáceo	1:2, 5. 10 ⁵
Ti(IV)	no reacciona	-----	pp. rojo	1:2. 10 ⁵
Zr(IV)	pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵	col. rojo viol.	1:1. 10 ⁴
UO ₂ (II)	no reacciona	-----	pp. pardo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Mn(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Co(II)	no reacciona	-----	col. rojo	1:5. 10 ⁵
Ni(II)	pp. pardo amar.	1:2, 5. 10 ⁵	col. rosa viol.	1:2, 5. 10 ⁶
Zn(II)	no reacciona	-----	col. rojo anar.	1:2. 10 ⁴
Ca(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Sr(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Ba(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Mg(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Rb(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Cs(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----

TABLA Nº 5 (continuación)

Cati3n	<u>Medio clorh3drico</u>		<u>Medio ac3tico</u>	
	Reacci3n	Sensibilidad	Reacci3n	Sensibilidad
	pH (1-3)		pH (3-5)	
Li(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
NH ₄ (I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
K(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Na(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----

TABLA N^o 6

Cati3n	<u>Medio neutro</u>		<u>Medio amoniaca</u>	
	Reacci3n pH (5-7)	Sensibilidad	Reacci3n pH (7-9)	Sensibilidad
Ag(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Pb(II)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴	col. azul viol.	1:7, 5. 10 ⁴
Hg ₂ (II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Tl(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Hg(II)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Bi(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Cu(II)	col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴	pp. azul	1:1. 10 ⁵
Cd(II)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:2. 10 ⁵
Pd(II)	col. rojo	1:1. 10 ⁵	col. rojo	1:1. 10 ⁵
As(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
As(V)	col. rojo viol.	1:1. 10 ⁵	no reacciona	-----
Sb(III)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴	pp. rosa viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Sn(II)	col. rojo claro	1:2. 10 ⁶	col. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁶

TABLA Nº 6 (continuación)

Cati3n	<u>Medio neutro</u>		<u>Medio amoniaca</u>	
	Reacci3n	Sensibilidad	Reacci3n	Sensibilidad
	pH(5-7)		pH(7-9)	
Au(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Se(IV)	no reacciona	-----	col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Ru(III)	col. viol3ceo	1:7, 5. 10 ⁴	no reacciona	-----
Os(VIII)	no reacciona	-----	col. viol. azul	1:5. 10 ⁴
W(VI)	col. rojo	1:5. 10 ⁴	col. viol3ceo	1:5. 10 ⁴
V(V)	col. rojo	1:5. 10 ⁴	col. rojo viol.	1:2. 10 ⁵
Mo(VI)	no reacciona	-----	col. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Al(III)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Fe(III)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Cr(III)	pp. pardo	1:2. 10 ⁴	pp. rojo viol.	1:2. 10 ⁵
Tl(III)	col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴	no reacciona	-----
Be(II)	pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵	pp. viol3ceo	1:3, 3. 10 ⁵
Ce(IV)	col. viol3ceo	1:1. 10 ⁵	pp. viol. azul	1:2. 10 ⁵
Ce(III)	col. viol3ceo	1:7, 5. 10 ⁴	col. azul viol.	1:1. 10 ⁵

TABLA N° 6

(continuación)

Cati3n	<u>Medio neutro</u>		<u>Medio amoniaca</u>	
	Reacci3n pH(5-7)	Sensibilidad	Reacci3n pH(7-9)	Sensibilidad
Ga(III)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵	col. rojo viol.	1:1. 10 ⁶
In(III)	pp. rojo	1:5. 10 ⁴	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
La(III)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:1. 10 ⁵
Y(III)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:3. 10 ⁴
Th(IV)	pp. violáceo	1:5. 10 ⁴	no reacciona	-----
Ti(IV)	pp. rojo	1:1. 10 ⁵	pp. rojo	1:1. 10 ⁵
Zr(IV)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴	pp. rojo viol.	1:7, 5. 10 ⁴
UO ₂ (II)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Mn(II)	col. viol. rojizo	1:2. 10 ⁵	col. azul viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Co(II)	no reacciona	-----	col. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵
Ni(II)	no reacciona	-----	col. azul oscuro	1:2, 5. 10 ⁵
Zn(II)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Ca(II)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:2. 10 ⁵
Sr(II)	no reacciona	-----	col. azul oscuro	1:5. 10 ⁵

TABLA Nº 6 (continuación)

Cati3n	<u>Medio neutro</u>		<u>Medio amoniaca</u>	
	Reacci3n pH(5-7)	Sensibilidad	Reacci3n pH(7-9)	Sensibilidad
Ba(II)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Mg(II)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Rb(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Cs(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Li(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
NH ₄ (I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
K(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----
Na(I)	no reacciona	-----	no reacciona	-----

TABLA N^o 7

Cati3n	<u>Medio NaOH</u>	
	Reacci3n	Sensibilidad
	pH (9-12)	
Ag(I)	no reacciona	-----
Pb(II)	col. azul viol.	1:7, 5. 10 ⁴
Hg ₂ (II)	no reacciona	-----
Tl(I)	no reacciona	-----
Hg(II)	no reacciona	-----
Bi(III)	col. viol3ceo	1:1. 10 ⁵
Cu(II)	pp. azul	1:2, 5. 10 ⁵
Cd(II)	pp. viol3ceo	1:5. 10 ⁴
Pd(II)	no reacciona	-----
As(III)	no reacciona	-----
As(V)	no reacciona	-----
Sb(III)	no reacciona	-----
Sn(II)	no reacciona	-----
Au(III)	no reacciona	-----
Se(IV)	no reacciona	-----
Ru(III)	no reacciona	-----
Os(VIII)	no reacciona	-----
W(VI)	no reacciona	-----
V(V)	no reacciona	-----
Mo(VI)	no reacciona	-----
Al(III)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵
Fe(III)	no reacciona	-----
Cr(III)	no reacciona	-----
Tl(III)	col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Be(II)	pp. azul viol.	1:1, 5. 10 ⁶

TABLA Nº 7 (continuación)

Cación	Medio NaOH	
	Reacción pH (9-12)	Sensibilidad
Ce(IV)	col. violáceo	1:2, 5. 10 ⁵
Ce(III)	col. azul viol.	1:5. 10 ⁵
Ga(III)	col. violáceo	1:5. 10 ⁴
In(III)	pp. rojo viol.	1:1. 10 ⁵
La(III)	col. azul viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Y(III)	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Th(IV)	no reacciona	-----
Ti(IV)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Zr(IV)	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵
UO ₂ (II)	pp. violeta azul.	1:5. 10 ⁴
Mn(II)	pp. viol. pardo	1:1. 10 ⁵
Co(II)	pp. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵
Ni(II)	pp. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵
Zn(II)	col. violáceo	1:5. 10 ⁴
Ca(II)	pp. azul viol.	1:2. 10 ⁵
Sr(II)	col. azul oscuro	1:2, 5. 10 ⁵
Ba(II)	col. azul oscuro	1:1. 10 ⁵
Mg(II)	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Rb(I)	no reacciona	-----
Cs(I)	no reacciona	-----
Li(I)	no reacciona	-----
NH ₄ (I)	no reacciona	-----
K (I)	no reacciona	-----
Na (I)	no reacciona	-----

OBSERVACIONES DEDUCIBLES DE LOS DATOS QUE ANTECEDEN.

A. - No reaccionan -en ninguno de los medios ensayados- los siguientes cationes:

Ag(I), Tl (I), Rb(I), Cs(I), Li(I), NH_4 (I), K(I) y Na(I).

B. - Reaccionan en medio clorhídrico:

Bi(III), Sb(III), Sn(II), Au(III), W(VI), V(V), Mo(VI), Al(III), - Fe(III), Be(II), Ce(III), In(III), La(III), Y(III), Th(IV), Zr(IV) y Ni(II).

Es decir, 17 de los 49 cationes ensayados. De estos 17 cationes, 16 originan precipitados, siendo estos -generalmente- de color rojo o anaranjado y solamente dos -Au(III) y W(VI)- dan lugar a coloraciones rojo anaranjadas.

Entre las reacciones más sensibles se encuentran las que producen los cationes Bi(III), V(V), Mo(VI), Al(III), Y(III) y Ni(II) cuyos pD respectivos son: 5, 52; 5, 70; 5, 52; 6, 39; 6, 00 y 5, 39.

C. - Reaccionan en "medio acético" (a pH comprendido entre 4 y 6):

Pb(II), Bi(III), Cu(II), Pd(II), Sn(II), Au(III), Ru(III), Os(VIII), - W(VI), V(V), Mo(VI), Al(III), Fe(III), Tl(III), Be(II), Ce(IV), - Ce(III), Ga(III), In(III), La(III), Y(III), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV), - UO_2 (II), Co(II), Ni(II) y Zn(II).

Es decir 28 de los 49 cationes ensayados, de los cuales 16 ya reaccionaban en un medio de mayor acidez y además Pb, Cu, Pd, Ru, Os, Tl(III), Ce(IV), Ga(III), Ti(IV), UO_2 (II), Co(II) y Zn(II).

Destacamos la elevada sensibilidad de las reacciones con Bi, - Sn, Al, Be, Ga, Y y Ni cuyos pD respectivos son: 5, 70; 6, 23; - 6, 39; 6, 04; 6, 04; 6, 04; 6, 39.

D. - Reaccionan en medio neutro a pH 6-7.:

Pb(II), Hg₂(II), Cu(II), Pd(II), As(V), Sn(II), Ru(III), W(VI), V(V), Cr(III), Tl(III), Be(II), Ce(IV), Ce(III), Ga(III), In(III), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV) y Mn(II).

Es decir 20 de los cationes ensayados. De los 20 iones que reaccionan en este medio, 4 lo hacen por primera vez -Hg(II), As(V), Cr(III) y Mn(II)- no haciéndolo ahora los cationes - Bi(III), Au(III), Os(VIII), Mo(VI), Al(III), Fe(III), La(III), - Y(III), UO₂(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) que reaccionaban en medio acético.

Dan coloración todos, salvo Pb(II), Hg₂(II), Cr(III), Be(II), - Ga(III), In(III), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV) que dan precipitados - de color rojo o rojo violáceo. Es de señalar la elevada sensibilidad de la reacción con Sn(II) cuyo pD=6, 3.

E. - En medio amoniacal (pH =7-9):

Reaccionan todos los cationes ensayados a excepción de - Ag(I), Hg₂(II), Tl(I), Hg(II), Bi(III), As(III), As(V), Au(III), Ru(III), Fe(III), Tl(III), Th(IV), Zr(IV), Rb(I), Cs(I), Li(I), - K(I), Na(I). Es decir, reacciona con 30 de los 49 cationes - ensayados.

Dan coloración: Cd(II), Pd(II), Sb(III), Sn(II), Se(IV), Os(VIII), W(VI), V(V), Mo(VI), Ce(III), Ga(III), La(III), Mn(II), Co(II)- Ni(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II).

Los restantes originan precipitados que pueden ser lacas - en muchas ocasiones o acaso simplemente hidróxidos de los - cationes que lleven adsorbido el compuesto, que, en medio - amoniacal, presenta color rojo violáceo. Esta última suposición

ción vendría corroborada por la observación de que todos los precipitados obtenidos son de color rojo violáceo o violetas, - a excepción de los que originan In(III) y Ti(IV) (precipitados rojos).

Es importante señalar que el Pb(II), As(V), Tl(III), Th(IV), - y Zr(IV) que reaccionaban en medio neutro no lo hacen ahora en "medio amoniacal" y reaccionan por primera vez, como - era de suponer, los cationes Ca(II), Sr(II), Ba(II) y Mg(II).

Presentan elevada sensibilidad las reacciones producidas en este medio con los iones Sn(II) (pD=6, 39) y Ga(III) (pD=6).

F. - Reaccionan en medio NaOH (pH= 9-12).

Hg₂(II), Cu(II), Bi(III), Cd(II), As(III), Al(III), Tl(III), Be(II) Ce(IV), Ce(III), Ga(III), In(III), La(III), Y(III), Ti(IV), Zr(IV), UO₂(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), - Mg(II). Es decir 25 de los cationes ensayados.

Dan coloración: As(III), Tl(III), Ce(IV), Ce(III), Ga(III), La(III), Zn(II), Sr(II) y Ba(II).

Los restantes originan precipitados que pueden ser lacas en muchas ocasiones como ya apuntábamos en el apartado E.

Dejan de reaccionar en este medio, los cationes Pd(II), Sb(III), Sn(II), Se(IV), Os(VIII), W(VI), V(V), Mo(VI), Cr(III), que - ya lo hacían en "medio amoniacal".

Es de destacar en este medio de NaOH la elevada sensibilidad de la reacción originada con el Be cuyo pD=6, 18.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REACCIONABILIDAD DE LA
1, 2, 5, 8 TETRAHIDROXIANTRAQUINONA Y LA 1, 2, 5, 8 TETRA-
HIDROXIANTRAQUINONA, 3 METIL IMINO NN DIACETICO.

Dado que la influencia del grupo metilimino NN diacético sobre la reaccionabilidad del compuesto antraquinónico, en el que se introduce, no queda perfectamente establecida en los trabajos que conocemos, hemos tratado de realizar un estudio comparativo entre la reaccionabilidad de la Quinalizarina (1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona) y de su correspondiente derivado metilimino NN diacético en posición 3.

Para tal estudio, hemos operado con los datos obtenidos en este Departamento (56) y en la forma indicada en la página 40, en diferentes medios obteniéndose los resultados que se resumen en las Tablas N^os. 8, 9, 10, 11 y 12.

TABLA Nº 8

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio CLORHIDRICO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Hg(II)	pp. amarillento	1:3, 3. 10 ⁵
Bi(III)	no reacciona	-----
Sb(III)	no reacciona	-----
Sn(II)	no reacciona	-----
Au(III)	pp. amar. sucio	1:2. 10 ⁵
W(VI)	no reacciona	-----
V(V)	no reacciona	-----
Mo(VI)	col. fresa	1:2. 10 ⁵
Al(III)	pp. fresa	1:1. 10 ⁶
Fe(III)	no reacciona	-----
In(III)	no reacciona	-----
La(III)	no reacciona	-----
Y'(III)	no reacciona	-----

<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
no reacciona	-----
pp. rosa	1:3, 3. 10 ⁵
pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵
pp. amar. anar.	1:1. 10 ⁵
col. anar.	1:5. 10 ⁴
col. rojo	1:2. 10 ⁵
pp. marrón	1:5. 10 ⁵
pp. rojo	1:3, 3. 10 ⁵
pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁶
pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵
pp. naranja	1:2. 10 ⁵
pp. rojizo	1:3, 3. 10 ⁵
pp. rojo	1:1. 10 ⁶

Tabla Nº 8 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio CLORHIDRICO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Th(IV)	no reacciona	-----	pp. rosa	1:2. 10 ⁵
Zr(IV)	pp. viol. sucio	1:1. 10 ⁶	pp. rojo	1:2, 5. 10 ⁵
Be(II)	pp. fresa	1:1. 10 ⁵	pp. rojo	1:5. 10 ⁵
Ce(IV)	col. gris oscuro	1:1. 10 ⁵	no reacciona	-----
Ce(III)	no reacciona	-----	pp. rojo pardo	1:2, 5. 10 ⁵
Ga(III)	col. fresa	1:5. 10 ⁴	no reacciona	-----
Ni(II)	no reacciona	-----	pp. pardo amar.	1:2, 5. 10 ⁵
Mn(II)	pp. amar. sucio	1:2. 10 ⁵	no reacciona	-----

TABLA Nº 9

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio ALCALINO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Pb(II)	pp. azul intenso	1:5. 10 ⁶
Bi(III)	no reacciona	-----
Cu(II)	no reacciona	-----
Cd(II)	no reacciona	-----
Sn(II)	pp. azul intenso	1:2, 5. 10 ⁶
Au(III)	col. azul intenso	1:6, 6. 10 ⁴
Ru(III)	col. azul intenso	1:2. 10 ⁵
Al(III)	no reacciona	-----
Ta(III)	pp. marrón	1:1. 10 ⁵
Be(II)	col. azul	1:5. 10 ⁶
Ce(IV)	pp. azul oscuro	1:1. 10 ⁶
Ce(III)	no reacciona	-----
Ga(III)	no reacciona	-----
In(III)	no reacciona	-----
La(III)	no reacciona	-----

<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
col. azul viol.	1:7, 5. 10 ⁴
col. violáceo	1:1. 10 ⁵
pp. azul	1:2, 5. 10 ⁵
pp. violáceo	1:5. 10 ⁴
no reacciona	-----
no reacciona	-----
no reacciona	-----
pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵
col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
pp. azul viol.	1:1, 5. 10 ⁶
col. violeta	1:2, 5. 10 ⁵
col. azul viol.	1:5. 10 ⁵
col. violeta	1:5. 10 ⁴
pp. rojo viol.	1:1. 10 ⁵
pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴

TABLA Nº 9 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio ALCALINO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Y(III)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Zr(IV)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵
Ti(IV)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
UO ₂ (II)	no reacciona	-----	pp. violeta azul	1:5. 10 ⁴
Mn(II)	no reacciona	-----	pp. viol. pardo	1:1. 10 ⁵
Co(II)	no reacciona	-----	pp. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵
Ni(II)	no reacciona	-----	pp. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵
Zn(II)	no reacciona	-----	col. violáceo	1:5. 10 ⁴
Ca(II)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:2. 10 ⁵
Sr(II)	no reacciona	-----	col. azul oscuro	1:2, 5. 10 ⁵
Ba(II)	no reacciona	-----	col. azul oscuro	1:1. 10 ⁵
Mg(II)	pp. azul	1:5. 10 ⁵	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴

TABLA No 10

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio AMONIACAL

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Pb(II)	no reacciona	-----
Cu(II)	pp. azul	1:3, 3. 10 ⁵
Cd(II)	no reacciona	-----
Pd(II)	no reacciona	-----
As(III)	pp. morado	1:6, 6. 10 ⁴
Sb(III)	col. mora. viol.	1:3, 3. 10 ⁴
Sn(II)	no reacciona	-----
Se(IV)	no reacciona	-----
Ru(III)	pp. azul	1:2, 5. 10 ⁵
Os(VIII)	col. mora. claro	1:1. 10 ⁵
W(VI)	no reacciona	-----
V(V)	pp. mora. sucio	1:4. 10 ⁴
Mo(VI)	no reacciona	-----
Al(III)	pp. fresa	1:2. 10 ⁶

<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
col. azul viol.	1:7, 5. 10 ⁴
pp. azul	1:1. 10 ⁵
col. azul viol.	1:2. 10 ⁵
col. rojo	1:1. 10 ⁵
no reacciona	-----
pp. rosa viol.	1:2, 5. 10 ⁵
col. rosa viol.	1:2, 5. 10 ⁶
col. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
no reacciona	-----
col. viol. azul	1:5. 10 ⁴
col. violáceo	1:5. 10 ⁴
col. rojo viol.	1:2. 10 ⁵
col. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵

TABLA Nº 10 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio AMONIACAL

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Cr(III)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:2. 10 ⁵
Ti(III)	pp. marrón	1:2, 5. 10 ⁵	no reacciona	-----
Be(II)	no reacciona	-----	pp. violáceo	1:3, 3. 10 ⁵
Ce(IV)	no reacciona	-----	pp. violeta azul	1:2. 10 ⁵
Ce(III)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:1. 10 ⁵
Ga(III)	pp. morado claro	1:5. 10 ⁵	col. rojo viol.	1:1. 10 ⁶
In(III)	pp. morado claro	1:6, 6. 10 ⁴	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
La(III)	pp. azul	1:2, 5. 10 ⁶	col. azul viol.	1:1. 10 ⁵
Y(III)	pp. azul	1:2. 10 ⁶	pp. azul viol.	1:3. 10 ⁴
Ti(IV)	pp. morado sucio	1:2, 5. 10 ⁵	pp. rojo	1:1. 10 ⁵
Zr(IV)	pp. morado	1:1. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:7, 5. 10 ⁴
UO ₂ (II)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Mn(II)	pp. azul	1:1. 10 ⁶	col. azul viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Co(II)	pp. azul oscuro	1:2. 10 ⁶	col. azul oscuro	1:3, 3. 10 ⁵

TABLA Nº 10 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxi-antraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxi-antraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio AMONIACAL

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Ni(II)	pp. azul	1:2. 10 ⁶	col. azul oscuro	1:2, 5. 10 ⁵
Zn(II)	pp. morado	1:1. 10 ⁶	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Ca(II)	pp. azul	1:1. 10 ⁶	col. azul viol.	1:2. 10 ⁵
Sr(II)	pp. morado	1:1. 10 ⁵	col. azul oscuro	1:5. 10 ⁵
Ba(II)	no reacciona	-----	col. azul viol.	1:5. 10 ⁴
Mg(II)	no reacciona	-----	pp. azul viol.	1:5. 10 ⁴

TABLA Nº 11

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio NEUTRO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Pb(II)	pp. morado sucio	$1:5 \cdot 10^6$
Hg(II)	col. morado	$1:1 \cdot 10^5$
Cu(II)	pp. morado	$1:3, 3 \cdot 10^5$
Pd(II)	no reacciona	-----
As(V)	col. morado	$1:5 \cdot 10^4$
Sb(III)	col. fresa	$1:2 \cdot 10^6$
Sn(II)	pp. azul	$1:2, 5 \cdot 10^6$
Au(III)	pp. negro	$1:5 \cdot 10^4$
Ru(III)	no reacciona	-----
W(VI)	no reacciona	-----
V(V)	col. morado sucio	$1:1 \cdot 10^6$
Al(III)	pp. fresa	$1:1 \cdot 10^6$
Fe(III)	pp. azul negro	$1:5 \cdot 10^6$
Cr(III)	pp. morado	$1:4 \cdot 10^4$
Tl(III)	pp. marrón	$1:3, 3 \cdot 10^5$

<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
pp. rojo viol.	$1:5 \cdot 10^4$
no reacciona	-----
col. rojo viol.	$1:5 \cdot 10^4$
col. rojo	$1:1 \cdot 10^5$
col. rojo viol.	$1:1 \cdot 10^5$
pp. rojo viol.	$1:5 \cdot 10^4$
col. rojo claro	$1:2 \cdot 10^6$
no reacciona	-----
col. violáceo	$1:7, 5 \cdot 10^4$
col. rojo	$1:5 \cdot 10^4$
col. rojo	$1:5 \cdot 10^4$
no reacciona	-----
no reacciona	-----
pp. pardo	$1:2 \cdot 10^4$
col. rojo viol.	$1:5 \cdot 10^4$

TABLA Nº 11 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio NEUTRO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Be(II)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Ce(IV)	pp. azul	1:1. 10 ⁶	col. violáceo	1:1. 10 ⁵
Ce(III)	no reacciona	-----	col. violáceo	1:7, 5. 10 ⁴
Ga(III)	pp. morado claro	1:1. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁵
In(III)	pp. morado claro	1:1. 10 ⁶	pp. rojo	1:5. 10 ⁴
Y(III)	pp. azul	1:3, 3. 10 ⁶	no reacciona	-----
Th(IV)	no reacciona	-----	pp. violeta	1:5. 10 ⁴
Zr(IV)	pp. azul oscuro	1:2. 10 ⁶	pp. rojo viol.	1:5. 10 ⁴
Ti(IV)	pp. fresa	1:1. 10 ⁶	pp. rojo	1:1. 10 ⁵
La(III)	pp. azul intenso	1:2, 5. 10 ⁵	no reacciona	-----
Mn(II)	no reacciona	-----	col. violeta rojizo	1:2. 10 ⁵
Ni(II)	pp. azul	1:1. 10 ⁶	no reacciona	-----
Mg(II)	pp. azul	1:1. 10 ⁶	no reacciona	-----

TABLA Nº 12

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio ACETICO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Pb(II)	pp. rosa sucio	1:1. 10 ⁵
Bi(III)	col. rosa claro	1:5. 10 ⁵
Cu(II)	no reacciona	-----
Pd(II)	no reacciona	-----
Sb(III)	col. fresa	1:1. 10 ⁵
Sn(II)	pp. fresa	1:1. 10 ⁶
Au(III)	col. grfs oscuro	1:1. 10 ⁵
Ru(III)	no reacciona	-----
Os(VIII)	no reacciona	-----
W(VI)	col. fresa	1:1. 10 ⁵
V(V)	col. marrón claro	1:2, 5. 10 ⁵
Mo(VI)	col. fresa	1:5. 10 ⁵
Al(III)	pp. fresa	1:1. 10 ⁶
Fe(III)	pp. marrón claro	1:2. 10 ⁵
Tl(III)	pp. marrón	1:3, 3. 10 ⁴

<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
pp. rosa viol.	1:2, 2. 10 ⁶
pp. rojo	1:2. 10 ⁵
pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵
pp. rojo viol.	1:7, 5. 10 ⁴
pp. naranja rojizo	1:1, 7. 10 ⁶
col. marrón anar.	1:5. 10 ⁴
col. pardo amar.	1:1. 10 ⁵
col. rojo	1:5. 10 ⁴
col. rojo	1:2. 10 ⁵
pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵
pp. ro-jo	1:5. 10 ⁵
pp. rojo viol.	1:2, 5. 10 ⁶
pp. pardo rojizo	1:2, 5. 10 ⁵
pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵

TABLA Nº 12 (continuación)

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiانtraquinona

1, 2, 5, 8 tetrahidroxiانtraquinona 3 metilimino
NN diacético

Medio ACETICO

<u>Catión</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>	<u>Reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
Be(II)	pp. fresa	1:5. 10 ⁶	pp. rojo viol.	1:1, 1. 10 ⁶
Ce(IV)	pp. marrón claro	1:1. 10 ⁶	col. rosa salmón	1:3, 3. 10 ⁵
Ce(III)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:1, 2. 10 ⁶
Ga(III)	pp. rosa claro	1:5. 10 ⁵	pp. rojo viol.	1:1. 10 ⁶
In(III)	no reacciona	-----	pp. rojo anar.	1:2, 5. 10 ⁵
La(III)	no reacciona	-----	pp. rosa viol.	1:2. 10 ⁵
Y(III)	no reacciona	-----	pp. rojo viol.	1:1, 1. 10 ⁶
Th(IV)	no reacciona	-----	col. violáceo	1:2, 5. 10 ⁵
Zr(IV)	pp. fresa	1:5. 10 ⁵	col. rojo viol.	1:1. 10 ⁴
Ti(IV)	pp. fresa	1:2. 10 ⁶	pp. rojo	1:2. 10 ⁵
UO ₂ (II)	no reacciona	-----	pp. pardo viol.	1:2, 5. 10 ⁵
Co(II)	no reacciona	-----	col. rojo	1:5. 10 ⁵
Ni(II)	no reacciona	-----	col. rosa viol.	1:2, 5. 10 ⁶
Zn(II)	no reacciona	-----	col. rojo anar.	1:2. 10 ⁴
Mn(II)	col. amar. claro	1:2, 5. 10 ⁵	no reacciona	-----

Comparando los datos obtenidos en las anteriores Tablas N^{os} 8, 9, 10, 11 y 12 podemos deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- Ninguno de los reactivos origina reacciones con los cationes de los elementos alcalinos: Li(I), Na(I), K(I), Rb(I), y Cs(I).
- 2.- En todos los medios ensayados, la Quinalizarina se comporta más selectivamente que la Quinalizarin complexona, reaccionando esta última en medio amoniacal con 31 cationes.

La Quinalizarina, muestra la mayor selectividad en medio alcalino dando reacción con 8 de los cationes ensayados.

- 3.- Excepto en medio alcalino y amoniacal, las reacciones que origina la Quinalizarin complexona, son más sensibles que las correspondientes a la Quinalizarina, apareciendo en los diferentes medios reacciones de elevada sensibilidad.
- 4.- La Quinalizarin complexona produce un mayor número de reacciones coloreadas principalmente azules violáceas y amarillas de diversas tonalidades.

La Quinalizarina - sin embargo- produce un mayor número de reacciones de precipitación.

ACCION ENMASCARANTE DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA SOBRE
LAS REACCIONES GENERALES DE LOS CATIONES.

Aunque la aplicación fundamental de las complexonas es, sin duda, su utilización como reactivo en la determinación volumétrica de gran número de iones, también tiene interés su uso como agentes enmascarantes en muy diversos tipos de reacciones.

Existen en la bibliografía universal ejemplos aislados de este tipo de aplicación, pero no son muy numerosos -en cambio- los estudios sistemáticos sobre la acción enmascarante que ejercen las complexonas sobre las reacciones de los iones inorgánicos con los reactivos generales. El primer estudio de este tipo que conocemos se debe a PRIBIL (57) que investigó la acción enmascarante del EDTA. Mucho más recientemente, han aparecido otros trabajos, que citaremos aquí, por juzgarlos fundamentales: los de CHENG (58), también sobre la acción enmascarante del EDTA; HOYLE, SANDERSON y WEST (59), que investigaron la acción enmascarante del EDTA y S. VICENTE-PEREZ, L. HERNANDEZ y J. HERNANDEZ MENDEZ (60) sobre la del PTDA (ácido propilendiaminotetraacético).

En este capítulo, resumimos nuestro estudio sobre la capacidad enmascarante de la Quinalizarin complexona, sobre las reacciones de los iones inorgánicos con los reactivos generales que se utilizan más frecuentemente en análisis cualitativo.

Los reactivos ensayados han sido los siguientes: hidróxido sódico, hidróxido amónico, carbonato sódico, sulfuro sódico, cromato potásico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, cianuro potásico, ioduro potásico, ferrocianuro potásico y sulfocianuro potásico,

PARTE EXPERIMENTAL.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Quinalizarin complexona.

Se preparó una disolución acuosa de concentración 10^{-3} M. (0,418 g/l.).

Disoluciones de cationes.

Se emplearon las mismas disoluciones consignadas en la Tabla N^o 4 , (página 48) cuyos contenidos en catión eran de 1 g/l.

Disoluciones de reactivos generales.

NaOH, 2M; NH₄OH, 2M; CO₃Na₂, disolución saturada; SNa₂, 2M; CrO₄K₂, 0,5 N; ClH, 2M; SO₄H₂, 2M; CNK, 0,5N; IK, 0,5N; SCNK, 0,5N y - Fe(CN)₆K₄, 2N.

METODO OPERATORIO.

Los ensayos se realizaron en tubo de ensayo, en los que se ponían 10-gotas (0,5 ml.) de la disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M. Sobre estas disoluciones se añadía el reactivo general a ensayar, en cantidad tal que estuviera en exceso, observándose finalmente los fenómenos originados.

Todos los ensayos se realizaron comparando en cada caso con un blanco que contenía el catión y el medio, en los que la Quinalizarin complexona se sustituye por la cantidad correspondiente de agua desionizada, añadiendo a continuación el reactivo general a ensayar.

RESULTADOS OBTENIDOS.

Los resultados que obtuvimos se resumen - a continuación- en las Ta - blas N^{as}. 13 y 14 .

TABLA N° 13

Catión	NaOH 2M	NH ₄ OH 2M	SNa ₂ 2M	CO ₃ Na ₂ sat.
Ag(I)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Pb(II)	E.	E.	E. P.	E.
Hg ₂ (II)	E.	E. P.	N. E.	N. E.
Tl (I)	---	---	N. E.	---
Hg(II)	N. E.	E.	N. E.	N. E.
Bi(III)	E.	N. E.	N. E.	N. E.
Cu(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Pd(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Sb(III)	N. E.	---	N. E.	---
Sn(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Fe(III)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Cr(III)	N. E.	N. E.	N. E.	E.
Al(III)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Tl (III)	N. E.	---	N. E.	---
Zr(IV)	N. E.	N. E.	N. E.	E. P.
U(VI)	N. E.	---	N. E.	---
La(III)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Th(IV)	N. E.	N. E.	N. E.	---
Be(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Ce(III)	N. E.	N. E.	N. E.	---
Ni(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Co(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Zn(II)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Mn(II)	N. E.	---	N. E.	N. E.
Ca(II)	N. E.	N. E.	---	---
Sr(II)	---	---	---	N. E.
Ba(II)	---	---	---	N. E.
Mg(II)	N. E.	---	---	N. E.

N. E. : no enmascara

E. P. : enmascara parcialmente

E. : enmascara

TABLA N° 14

Reacciones de los cationes con diversos reactivos generales en presencia de Quinalizarin complexona.

Reactivos		Fenómenos originados
ClH	2M	Se ensayaron Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II) y TI (I). En todos los casos precipitaron los correspondientes cloruros.
SO ₄ H ₂	2M	Se ensayaron Pb(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II). Precipitaron todos los sulfatos.
CrO ₄ K ₂	0,5 N	Se ensayaron Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II), TI (I), Hg(II), Bi(III), Ca(II), Sr(II) y Ba(II). Precipitaron todos los cromatos, salvo el de plomo que, incluso en medio acético, se inhibe y el de Hg ₂ (II) que desaparece en parte.
SCNK	0,5 N	Se ensayaron Cu(II) y Fe(III). No se enmascara ninguna de las reacciones.
Fe(CN) ₆ K ₄	2N	Se ensayaron Cu(II), Fe(III), Zn(II), U(VI), Th(IV), Mo(VI), Ti(IV), Co(II) y Ni(II). Se enmascaran totalmente las reacciones con Co(II) y Ni(II). En exceso de reactivo no precipita el Cu(II). El resto de los cationes producen precipitado.
IK	0,5 N	Se ensayaron Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II), TI (I), Hg(II), Cu(II), Pd(II), As(V), Sb(V), Pt(IV), Se(IV), Fe(III), y TI (III). No se enmascara ninguna de las reacciones.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

De los datos agrupados en la Tabla nº 13, en la que se resume el comportamiento de los cationes en presencia de Quinalizarin complexona, frente a los reactivos generales, podemos deducir:

1. - Reacciones con Hidróxido sódico.

Solamente son enmascaradas las reacciones con $Pb(II)$, $Hg_2(II)$ y $Bi(III)$. Esto nos indica que sus complejos con la Quinalizarin complexona son suficientemente estables para impedir la precipitación de los hidróxidos correspondientes.

2. - Reacciones con Hidróxido amónico.

A pesar de la menor basicidad de este, no aumenta la acción enmascarante de la Quinalizarin complexona, impidiendo solamente las reacciones del $Pb(II)$, $Hg(II)$ y -parcialmente- la del $Hg_2(II)$.

3. - Reacciones con Sulfuro sódico.

En las condiciones en que se realizaron los ensayos no se enmascara ninguna reacción de precipitación de los cationes con sulfuro sódico.

4. - Reacciones con Carbonato sódico.

En las condiciones ensayadas sólo se produce enmascaramiento de las reacciones del $Pb(II)$, $Cr(III)$ y, parcialmente, la del $Zr(IV)$.

5. - Otras reacciones.

De los datos resumidos en la Tabla nº 14 se pueden deducir

que son muy escasas las reacciones enmascaradas con los reactivos que se ensayaron, salvo en el caso del cromato y ferrrocianuro potásicos donde se inhiben algunas.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

DE LA

QUINALIZARIN COMPLEXONA

EMPLEO DE LA 1, 2, 5, 8 TETRAHIDROXIANTRAQUINONA 3-METILIMINO NN DIACETICO COMO INDICADOR ACIDO-BASE.

Por simple observación visual, puede comprobarse que el color que presenta la disolución acuosa de la Quinalizarin complexona, varía con el pH.

En la Tabla Nº 15 se reúnen datos suficientes para demostrar la anterior afirmación.

TABLA Nº 15

pH	color observado	pH	color observado
> 5	amarillo	> 7	violeta rojizo
5	anaranjado	≥ 8	azul violáceo
> 5,5	rojo	≥ 12	azul
7	rojo violáceo		

El hecho apuntado nos indujo a estudiar la posible aplicación de este reactivo como indicador ácido-base. A continuación resumimos algunos de los datos que en tal sentido hemos obtenido.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de NaOH.

Se preparó por disolución de la cantidad necesaria de hidróxido sódico Merck R. A. en agua desionizada y hervida para que su concentración resultase aproximadamente 0,1 N. Dicha disolución fue contrastada mediante ftalato ácido de potasio, utilizando fenolftaleina como indicador.

Disolución de reactivo.

Se utilizó una disolución de Quinalizarin complexona de concentración 10^{-4} M, preparada por dilución a partir de la disolución madre de concentración 10^{-3} M (página 41).

Otras disoluciones empleadas.

- Acido Clorhídrico 2N y 0,1 N
- Hidróxido sódico 2N y 0,1 N
- Ftalato ácido de potasio
- Fenolftaleina, disolución alcohólica al 1%

APARATOS UTILIZADOS.

- Espectrofotómetro Beckman DB-GT
- pH-metro Beckman, modelo Research

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN.

Se estudió operando con disoluciones de reactivo de concentración 10^{-4} M, sobre las que se añaden cantidades variables de NaOH o ClH para ajustar el pH dentro de la zona comprendida entre 3,5 y 12,8.

Antes de proceder a la medida de la absorbancia de tales disoluciones se comprobó su exacto pH mediante el pH-metro Beckman, modelo Research. Las medidas de la absorbancia se realizaron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm. y 700 nm. y usando como blanco agua desionizada, ClH o NaOH en idéntica cantidad que la añadida al reactivo.

En la Tabla Nº 16 hemos recogido los valores de las longitudes de onda a las que se observan máximos en los espectros de absorción para los valores de pH ensayados.

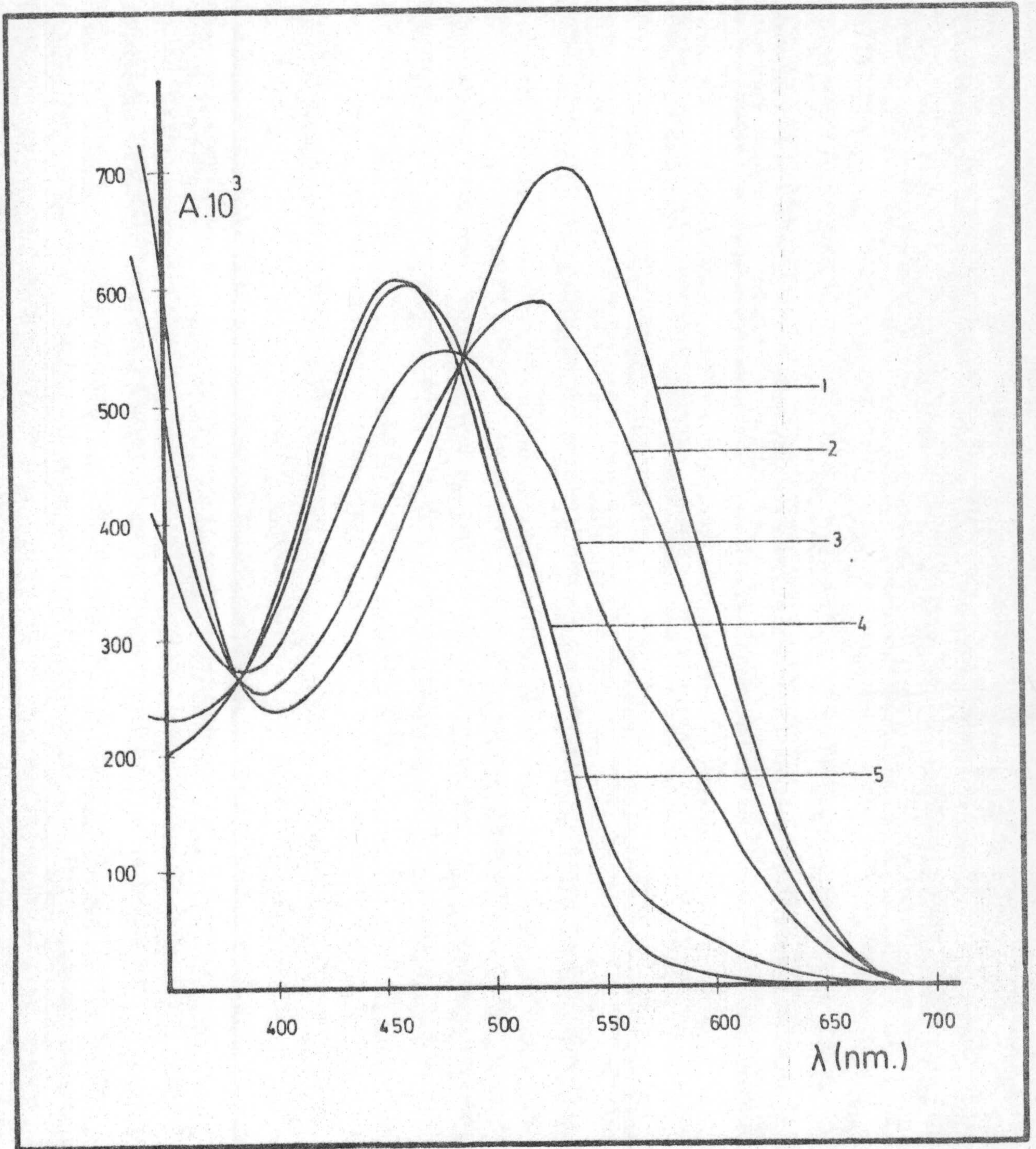
TABLA Nº 16

pH	λ máx.	pH	λ máx.
3,54	455-460	8,23	530-540
4,52	455-460	9,22	530-540
5,44	475-480	10,34	540-545-570-575
6,19	515-520	11,20	545-550-574-580
7,29	530-540	12,06	550-570-580
7,35	530-540	12,75	570-580

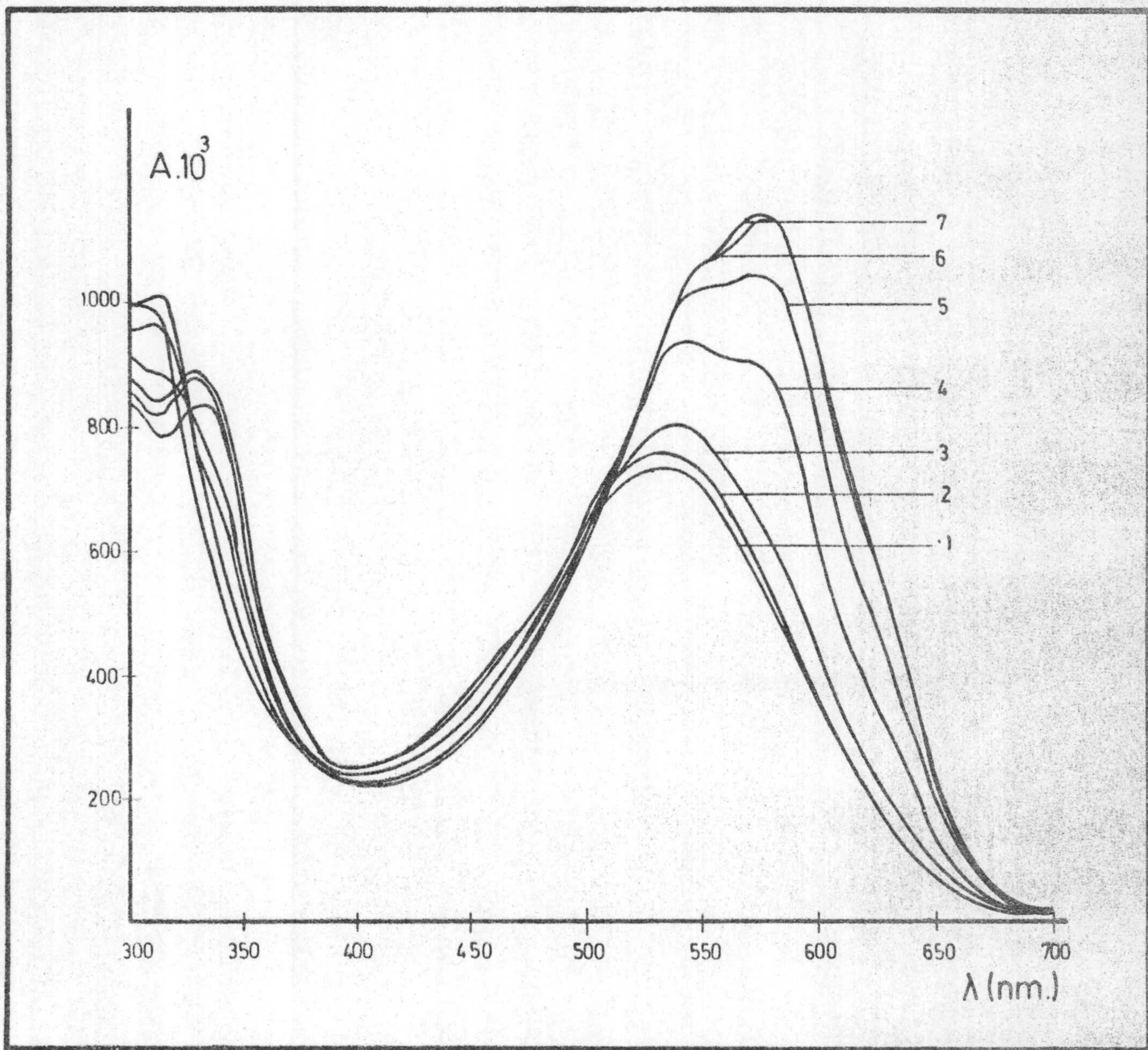
De la observación de esta Tabla, destacamos los siguientes puntos:

1. - Para valores de pH inferiores a 4,52 el espectro de absorción presenta un sólo máximo a una longitud de onda de 455-460 nm.
2. - A partir de pH=4,52 y hasta pH=7,29, el máximo de absorción se va desplazando hacia longitudes de onda más largas (530-540 nm). Se da pues, en ese intervalo, un efecto batocrómico al aumentar los valores de pH.
3. - En el intervalo de pH comprendido entre 7,29 y 9,22, el espectro de absorción presenta un sólo máximo a una longitud de onda de 530-540 nm.
4. - A pH=10,34 se insinúa y a pH=11,20 ya claramente se observa -aunque subsista el máximo a 530-540 nm- otro máximo a una longitud de onda de 570-580 nm, que es el único que subsiste a pH superiores.
5. - Respecto a los mínimos, cabe destacar que en todo el intervalo de pH estudiado, sólo aparece uno de longitud de onda prácticamente invariable (395-405 nm).
6. - La observación visual parece indicar la existencia de cinco formas coloreadas: amarilla, naranja, roja, violeta y azul. Sin embargo, el estudio espectrofotométrico, teniendo en cuenta los datos de la Tabla Nº 16, sólo permite apreciar tres formas: amarilla anaranjada (máx. a 455-460 nm), roja (máx. a 515-520 nm) y violeta (máx. a 570-580 nm). Queda dudosa la posibilidad de que el color naranja observado "de visu" sea una forma concre

ta o una mezcla de la forma amarilla y roja. Tampoco el espectrofotómetro nos da clara evidencia de la existencia de la forma azul, forma que existe indudablemente, - pero que acaso no nos permite detectar la inestabilidad del reactivo a los altos valores de pH a que es preciso operar.



Gráfica nº 3. Espectros de absorción de la Quinalizarin complexona en función del pH.



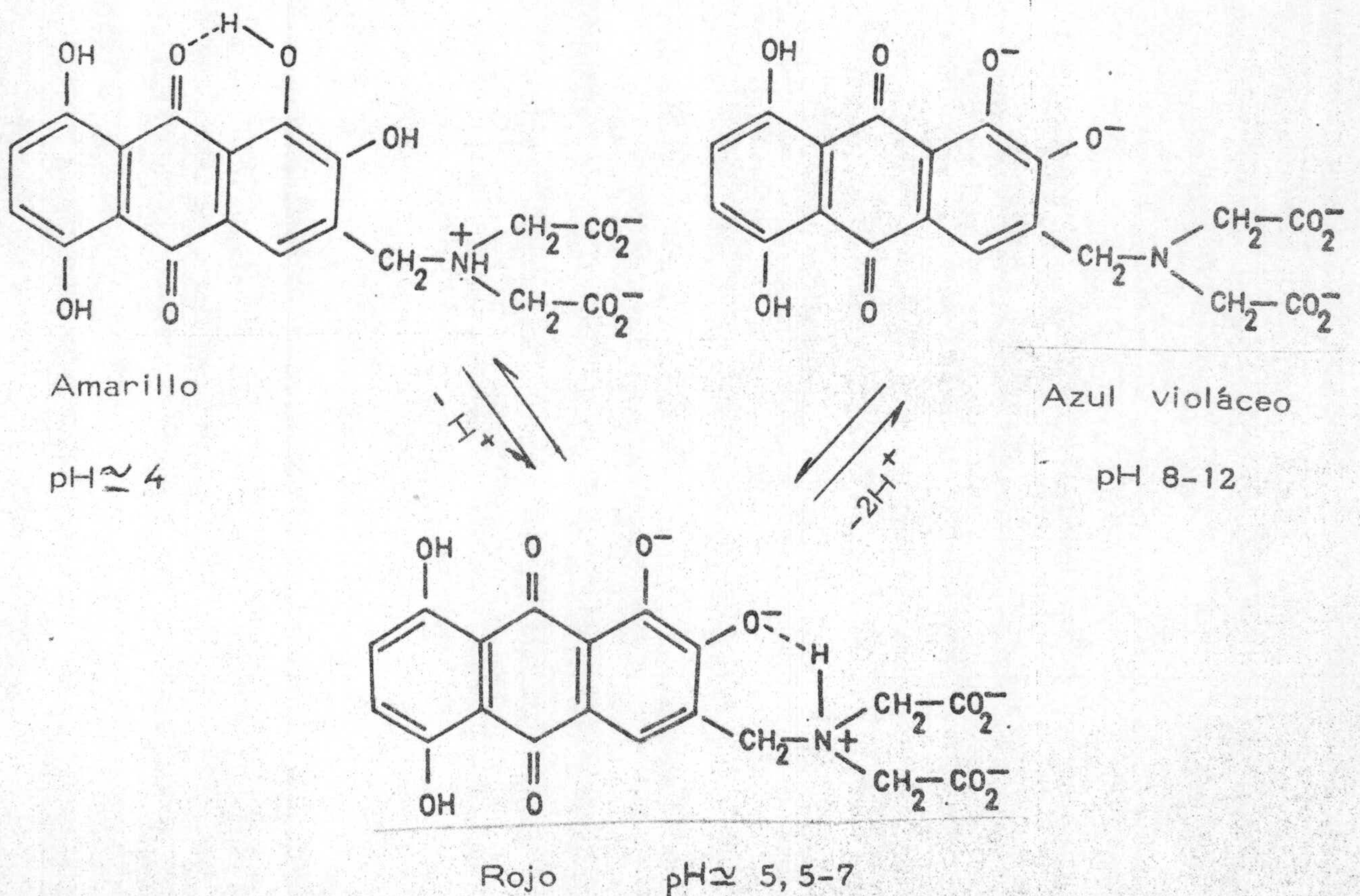
Gráfica nº 4. Espectros de absorción de la Quinalizarin complexona en función del pH.

En la figura Nº 3 se representan los espectros de absorción de la Quinalizarín complexona a pH=3, 54; 4, 52; 5, 44; 6, 19 y 7, 29 y en la figura Nº 4 los espectros de absorción de dicho compuesto a pH=7, 36; 8, 23; 9, 22; 10, 34; 11, 20; 12, 06 y 12, 75. Aparecen dos puntos isobéuticos a 380-385 nm. y 485-490 nm. y -quizá- otro a 320-325 nm. Los dos primeros, que son los únicos que aparecen claramente establecidos, implicarían la existencia de tres formas en equilibrio, que serían posiblemente:

- 1º. La de una forma amarilla con la roja y
- 2º. La de una forma roja con la violeta.

Cabría la posibilidad, teniendo en cuenta el punto isobéutico que se insinúa a 380-385 nm. de la existencia de una forma incolora de longitud de onda máxima en el ultravioleta, que, acaso, corresponde al reactivo indisociado en equilibrio con la forma amarilla.

Estos equilibrios cabe interpretarlos atribuyendo a la Quinalizarín complexona las siguientes formas:



Equilibrios que se hallarian en concordancia con los establecidos por M. A. Leonard (30) para la disociación de la Alizarin comple_xona (1, 2, dihidroxiantraquinona-3 metilamina-N, N-diacético) con un grupo SO_3H -AFBS.

Por todo lo anteriormente expuesto, es evidente que se requieren estudios adicionales para explicar por otras vías, incluida la espectrofotometría lo que la observación visual indica.

CALCULO DEL pK_2 y pK_3 DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Utilizando el método de Pease y Williams (47) y operando a una fuerza iónica de 0,1 conseguida por adición de ClK y a las longitudes de onda de 350 nm, 550 nm y 575 nm, obtuvimos el valor del pK_2 y pK_3 .

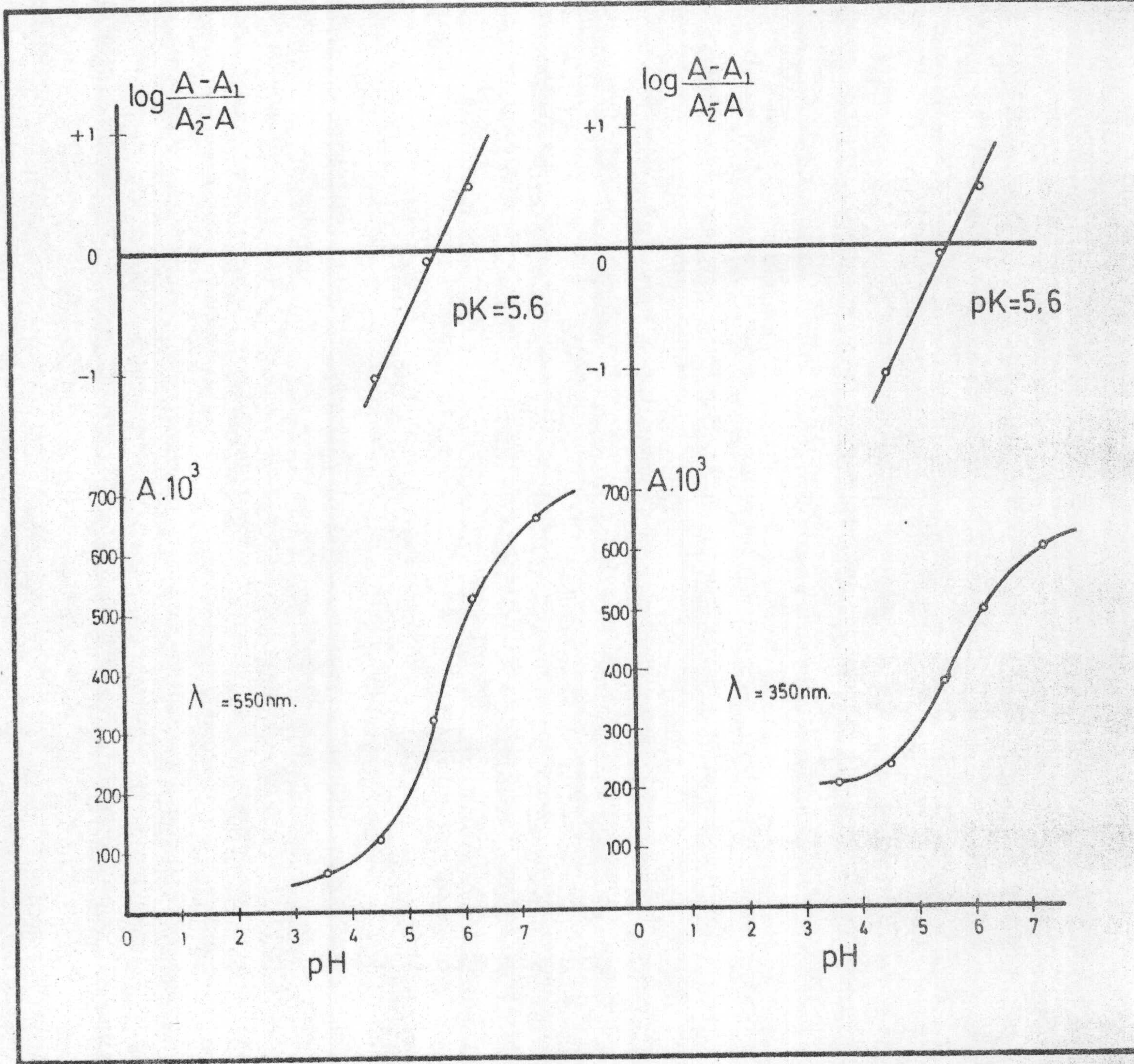
Los datos obtenidos con este fin se resumen en las Tablas N^os 17 y 18 y representan en las Gráficas N^os 5 y 6 .

TABLA N^o 17

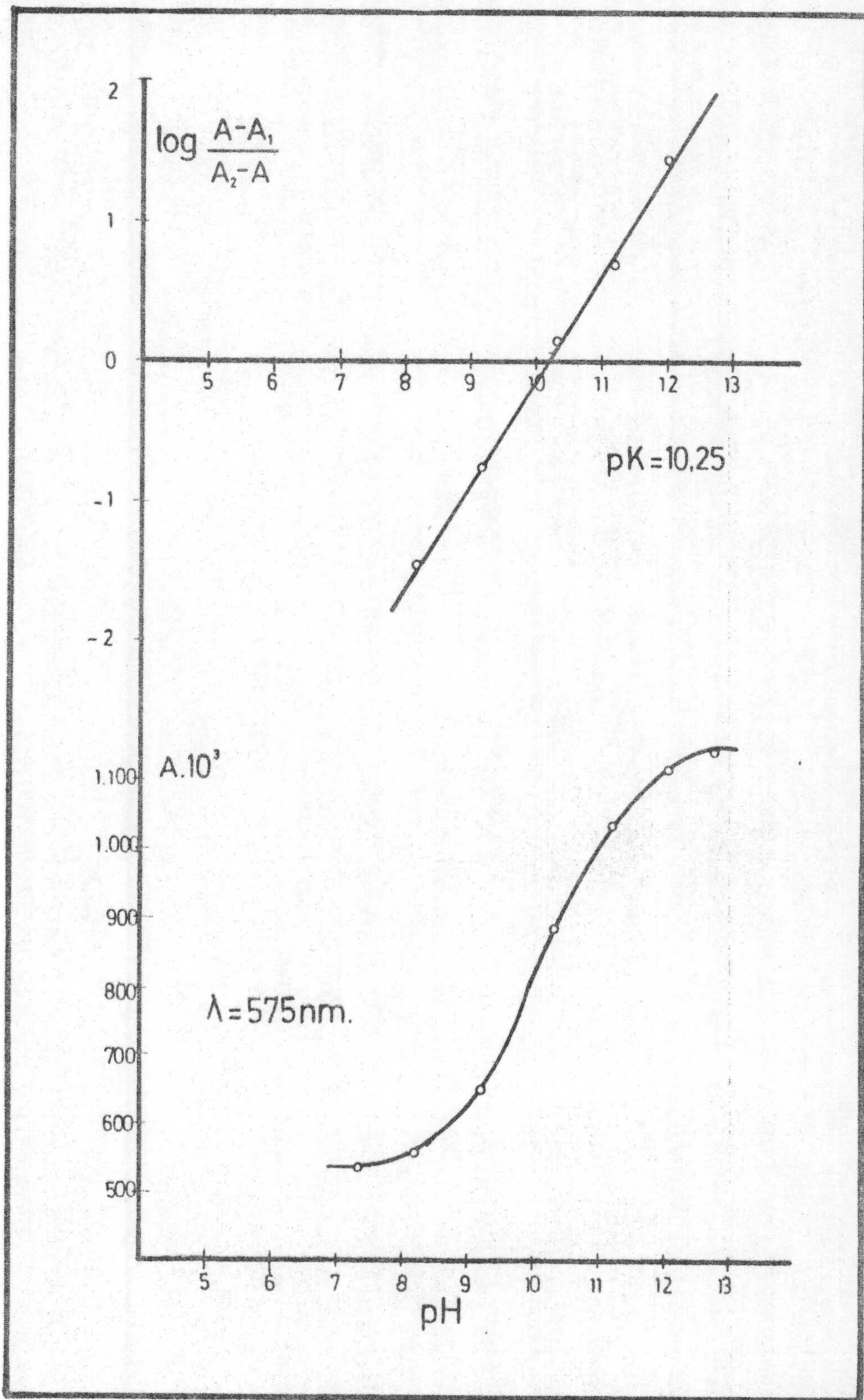
λ nm	pH				
	7,29	6,18	5,43	4,51	3,54
350	600	500	380	235	200
550	660	525	320	120	70
$A. 10^3$					

TABLA N^o 18

λ nm	pH						
	7,35	8,22	9,21	10,34	11,20	12,06	12,74
575	540	560	650	890	1040	1120	1140
$A. 10^3$							



Gráfica nº 5. Determinación del pK de la Quinalizarin complexona.



Gráfica nº 6. Determinación del pK de la Quinalizarin complexona

La observación de las gráficas que anteceden llevan a la conclusión de que el valor del pK_2 y pK_3 , a la fuerza iónica indicada, es de 5, 6 y 10, 25 respectivamente.

APLICACIONES COMO INDICADOR DE NEUTRALIZACION DE LA
QUINALIZARIN COMPLEXONA.

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

Existe una forma amarilla, otra roja y otra violeta. Las dos primeras (amarilla y roja) son las correspondientes al $pK_2 = 5,60$ y la segunda y tercera (roja y violeta) son las formas en equilibrio en el $pK_3 = 10,25$.

Con objeto de estudiar las posibles aplicaciones de la Quinalizarin complexona, como indicador en valoraciones de neutralización, realizamos una serie de experiencias, algunas de las cuales resumimos a continuación.

Valoraciones efectuadas tomando como viraje el correspondiente al pK_2 .

Tras una serie de experiencias orientadoras, que omitimos aquí por razón de brevedad, pudimos observar que el viraje de la Quinalizarin complexona es mucho más nítido cuando se utiliza en disolución etanólica que en disolución acuosa. Este hecho nos decidió a utilizar el reactivo disuelto en etanol para posteriores experiencias.

Intervalo de viraje del indicador.

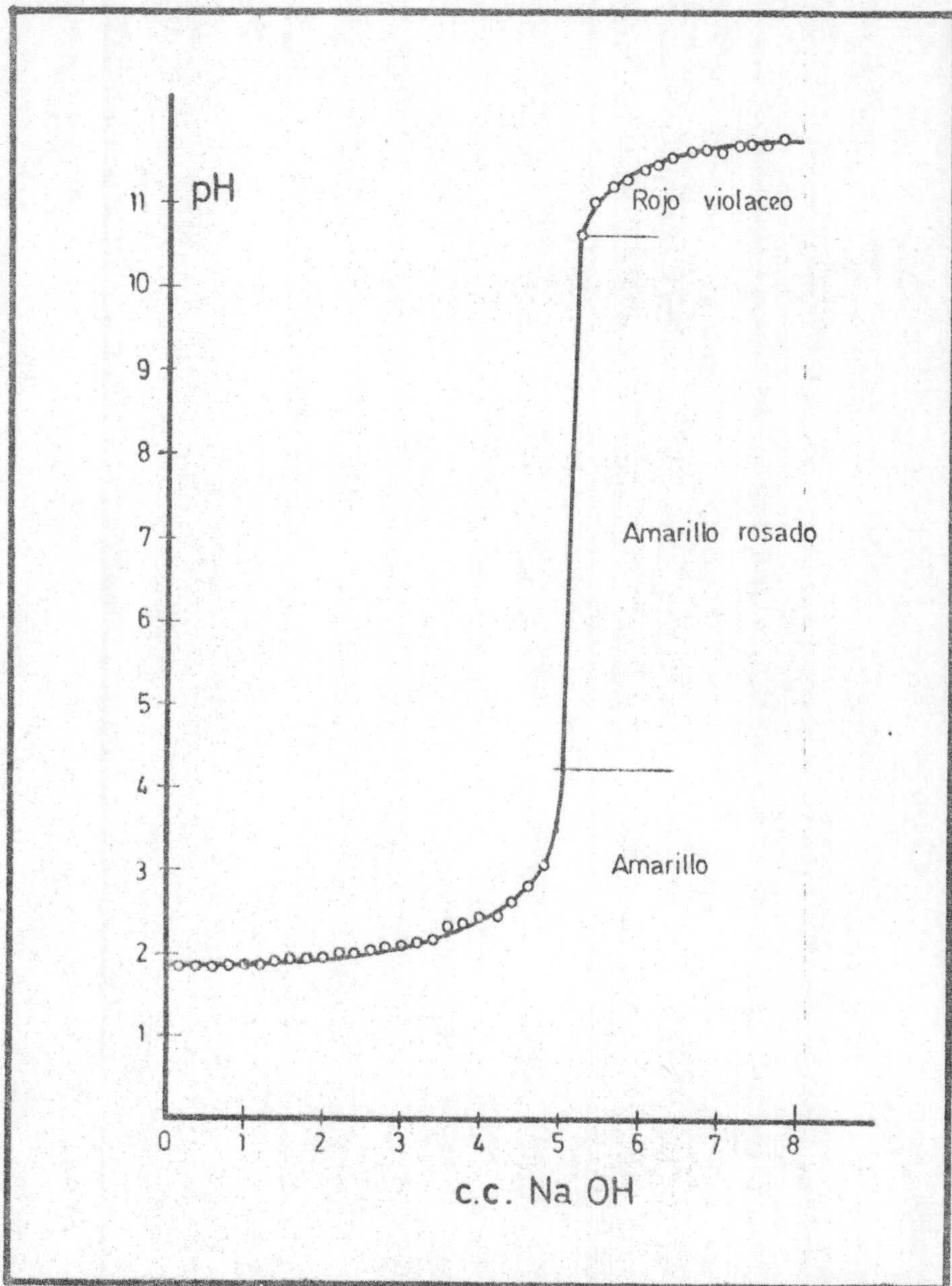
Iniciamos el estudio realizando una serie de experiencias con objeto de determinar el intervalo de viraje visualmente, para lo cual se valo

raron 20 ml. de una disolución de ClH 0, 1 N; $f=1,008$ mediante NaOH, 0, 1 N, $f= 1,002$, empleando como indicador 0, 5 ml. de una disolución saturada de Quinalizarin complexona, disuelta en alcohol Probus del - 99%. Tras cada adición de NaOH se midió el pH de la disolución mediante un potenciómetro.

En la siguiente Tabla Nº 19 resumimos algunos de los datos obtenidos en tres de las experiencias realizadas.

TABLA Nº 19

ml. de NaOH 0, 1 N añadidos	pH	Color observado
1	1, 89	Amarillo
2	1, 98	Amarillo
3	2, 14	Amarillo
4	2, 42	Amarillo
4, 6	2, 83	Amarillo
4, 8	3, 09	Amarillo
5	4, 23	Amarillo rosado
5, 1	7, 5	Rosa violáceo
5, 2	10, 65	Rojo violáceo
5, 4	11, 04	Rojo violáceo
5, 6	11, 21	Rojo violáceo
6	11, 41	Rojo violáceo
7	11, 68	Rojo violáceo



Gráfica nº 7. Quinalizarin complexona.
Intervalo de viraje.

De los datos consignados en la Tabla anterior comprobamos que el intervalo de viraje del indicador se halla comprendido entre los valores 4,6 y 6,4 de pH.

Cantidad de indicador a utilizar.

En erlenmeyer de 250 ml. se pipetearon 10 ml. de la disolución de CIH 0,1 N, $f=1,008$, agua desionizada hasta 100 ml. y 0,25; 0,50; - 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 ml. de la disolución del indicador, respectivamente, y se valoró la disolución amarilla con NaOH 0,1 N, $f=1,002$ hasta el viraje al rojo violáceo.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla Nº 20 .

TABLA Nº 20

ml. CIH	ml. indicador	ml. NaOH 0,1 N, $f=1,002$ gastados	ml. teóricos NaOH, 0,1 N $f=1,002$	viraje
10	0,25	9,86	10,05	malo
10	0,50	9,93	10,05	muy bueno
10	0,75	9,9	10,05	bueno
10	1,00	9,9	10,05	bueno
10	1,25	9,9	10,05	bueno
10	1,50	9,9	10,05	bueno
10	1,75	9,9	10,05	regular
10	2,00	9,9	10,05	regular

De la Tabla anterior se deduce que la cantidad de indicador a utilizar como más adecuada, es la de 0,50 ml. de la disolución saturada de Quinalizarin complexona en etanol.

Para comprobar la actuación de este indicador, lo empleamos en diversas valoraciones ácido-base, comparando los resultados con los que obtuvimos con otros indicadores.

En la Tabla Nº 21 se resumen algunos resultados.

TABLA Nº 21

Indicador utilizado	Volumen de NaOH 0,1 N, f= 0,982 gastados en la valoración de			
	20 ml. ClH 0,1 N	20 ml. CH ₃ -COOH 0,1 N	20 ml. Ftalato ácido de K 0,1 N	50 ml. Benzóico 0,01 N
Fenolftaleina	21,33	21,06	20,23	5,26
Anaranjado de metilo	20,96	-----	-----	-----
Quinalizarin complexona	21,13	21,10	20,33	5,33
Rojo metilo	21,23	20,73	19,10	5,16
Púrpura de Bromocresol	21,26	20,73	20,03	5,13
Azul de Timol	-----	21,16	20,43	5,20

Cada dato es promedio de tres valoraciones

Estos datos demuestran que por uso de este indicador, se obtienen resultados iguales a los conseguidos con otros indicadores clásicos tales como fenolftaleína, anaranjado de metilo, rojo de metilo o azul de timol. Podemos afirmar, por otra parte, que el viraje de este indicador es mucho más nítido y acusado que el correspondiente al anaranjado de metilo, pues por ser el tránsito de amarillo a rojo violáceo, se hace más perceptible el viraje.

UTILIZACION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA COMO INDICADOR EN VALORACIONES FOTOMETRICAS AUTOMATICAS.

Se realizaron experiencias encaminadas a conocer la posibilidad de emplear la Quinalizarin complexona como indicador en valoraciones fotométricas automáticas.

Para la realización de estas experiencias, se empleó el Espectro-electro valorador Sargent Modelo S-29700, cuyo fundamento se halla en los trabajos de Malmstadt y colaboradores (61) y (62).

Prescindimos de reseñar aquí, por razones de brevedad, las experiencias que realizamos para seleccionar el filtro de interferencia más adecuado al viraje del indicador -y que resultó ser el correspondiente a la longitud de onda de 575 nm- o las que hubimos de emprender para establecer las condiciones de polaridad, agitación, etc. convenientes, o las precisas para ajustar el potenciómetro regulador del cierre de la válvula que controla el flujo del reactivo, haciendo que este cese en el momento en que se origina el viraje del indicador, o las que nos condujeron a fijar las condiciones precisas para regular el potenciómetro que discrimina eléctricamente entre pulsaciones ocasionales de bajo voltaje y las de mayor duración que son las que realmente se corresponden con la señal que indica el verdadero punto final.

Operando en las condiciones convenientes, procedimos a determinar cual es la cantidad de indicador más adecuado.

Determinación de la cantidad de indicador.

Para establecerla se realizaron una serie de experiencias encaminadas a determinar la cantidad de indicador más adecuada. Para ello

se valoraron 10 ml. de CIH 0,1 N, $f=0,99$ con NaOH 0,1 N, $f=0,99$ y variando -en cada caso- las cantidades de indicador añadido desde 1 a 3 ml.

Los resultados obtenidos se representan en la Tabla Nº 22. De la observación de dicha tabla podemos deducir que la cantidad de indicador más adecuada para utilizar es 2,5 ml. de disolución etanólica -de Quinalizarin complexona.

TABLA Nº 22

ml. Indicador	mg. CIH puestos	mg. CIH hallados	Error (%)
3	36,88	36,74	0,39
2,5	36,88	36,88	0,00
2	36,88	36,99	-0,29
1,5	36,88	36,99	-0,29
1	36,88	37,10	-0,59

Error del método.

Para establecerlo se realizaron 12 valoraciones de cantidades variables de CIH 0,1 N, $f=0,99$ desde 1 a 40 ml. La cantidad de indicador-añadida fue 2,5 ml. de la disolución etanólica del mismo. Los resultados obtenidos se representan en la Tabla Nº 23.

TABLA Nº 23

ml. CIH	mg. CIH puestos	mg. CIH hallados	Error (%)
1	3,68	3,72	-1,08
2	7,37	7,56	-2,60
3	11,06	11,03	0,26
4	14,75	14,65	0,68
5	18,44	18,83	-2,09
10	36,88	36,39	1,33
15	55,33	54,81	0,92
20	73,77	73,30	0,63
25	92,21	91,57	0,69
30	110,66	110,22	0,39
35	129,10	129,12	-0,01
40	147,54	147,77	-0,15

Seguidamente se realizaron en las condiciones antes citadas una serie de 10 valoraciones de 20 ml. de CIH 0,1 N, $f=0,99$ y aplicando el cálculo de errores a los datos de ellas obtenidos, se obtienen los siguientes resultados:

Varianza	$V = 0,0347$
Desviación típica	$\sigma = 0,1862$
Desviación media	$\sigma_m = 0,0538$

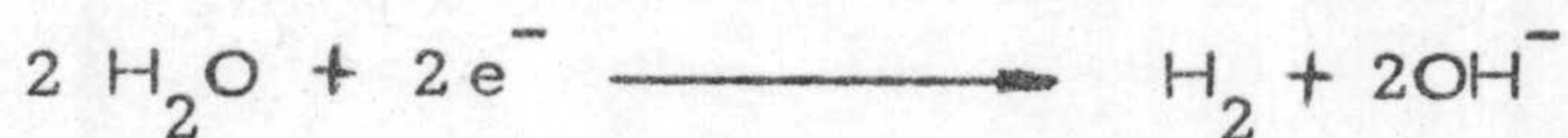
El error relativo sobre el valor medio obtenido es de 0,16 %.

UTILIZACION DE LA QUINALIZARIN COMPLEXONA COMO INDICADOR EN VALORACIONES COULOMBIMETRICAS AUTOMATICAS.

Se realizaron experiencias preliminares encaminadas a conocer la posibilidad de emplear la Quinalizarin complexona como indicador en valoraciones coulombimétricas automáticas.

Para la realización de estas experiencias, se empleó el Espectro-Electro valorador Sargent modelo S-29700, al que se le acopló la fuente coulombimétrica de corriente de la casa Sargent modelo IV.

Los iones hidróxidos fueron generados eléctricamente en un cátodo de platino situado en el seno de la disolución de ácido.

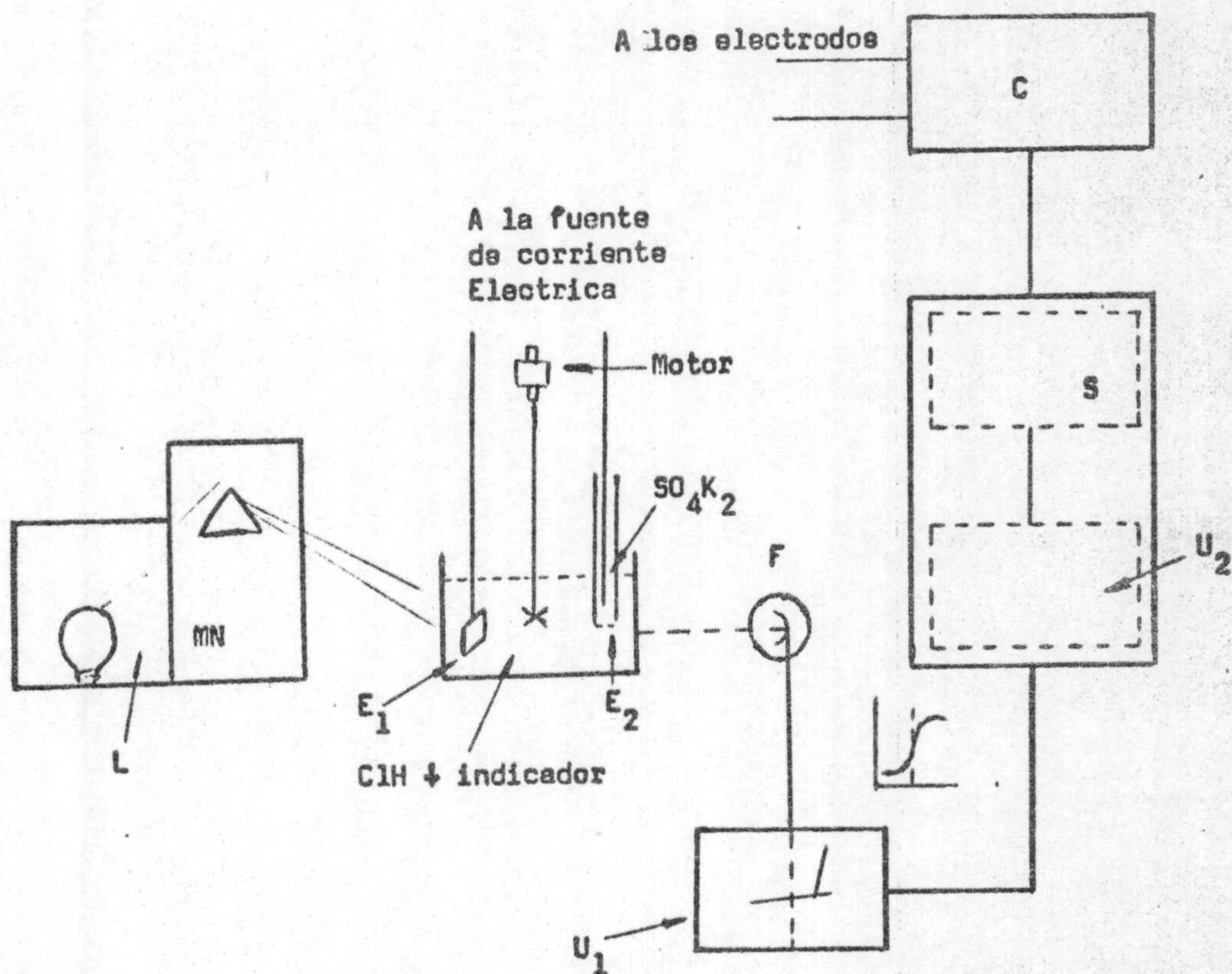


Como ánodo se utilizó un alambre de platino aislado de la disolución (para eliminar la interferencia potencial de los iones hidrógenos producidos) mediante un tubo de vidrio en el que, en su parte inferior, se le soldó un disco de vidrio sinterizado.

Para cerrar el circuito electroquímicamente se introdujo en el tubo de vidrio una disolución de Agar-Agar SO_4Na_2 , 1N como electrolito.

Esquemáticamente, el sistema experimental se representa en las Figuras N^os. 8 para una mejor comprensión del mismo.

Una vez puesto el aparato a punto, se procedió a la valoración coulombimétrica de disoluciones de ClH utilizando como indicador la Quinalizarin complexona a la longitud de onda de 575 nm.



- L: Fuente luminosa
- MN: Monocromador
- E₁: Electrodo de trabajo
- E₂: Electrodo auxiliar
- U₂: Unidad 2ª y 3ª derivada

- S: Sistema de corte automático del flujo de corriente
- F: Fotocélula
- C: Fuente Coulombimétrica
- U₁: Unidad 1ª derivada

Gráfica nº 8 . ESPECTRO-ELECTRO VALORADOR SARGENT. Modelo S-29700.

En principio se procedió al estudio de la cantidad de indicador.

Influencia de la cantidad de indicador.

Para estudiar dicha influencia se tomaron vasos de 100 ml. en los que se introdujeron 3 ml. de CIH 0,1 N, $f=1,0746$, agua desionizada hasta un volumen final de 50 ml. y cantidades variables de la disolución etanólica de Quinalizarin complexona. Los resultados obtenidos se representan en la Tabla Nº 24 .

TABLA Nº 24

ml. Indic.	microeq. puestos	microeq. hallados	error (%)
1	322,38	321,06	0,40
1,5	322,28	320,53	0,57
2	322,38	319,8	0,8
2,5	322,38	318,26	1,27
3	322,38	320,8	0,49
3,5	322,38	316,96	1,68
4	322,38	316,93	1,69

De los datos resumidos en la Tabla Nº 24 podemos deducir que la cantidad más adecuada de indicador a utilizar es 1 ml. de la disolución etanólica del mismo.

Error del método.

Para establecerlo, se valoraron de 1 a 10 ml. de CIH 0,1 N, $f=1,0746$

en las mismas condiciones antes indicadas y utilizando 1 ml. de indicador. Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla N° 25 .

TABLA N° 25

ml. CIH	microeq. puestos	microeq. hallados	Error (%)
1	107,46	107,96	-0,55
2	214,92	211,6	1,54
3	322,38	319,0	1,04
4	429,84	423,66	1,43
5	537,30	525,06	2,27
6	644,76	641,46	0,51
7	752,22	741,4	1,43
8	859,68	865,2	-0,64
9	967,14	952,66	1,49
10	1074,6	1058,4	1,50

A continuación se realizó una serie de 10 valoraciones de 3 ml. de CIH 0,1 N, $f = 1,0476$ en las condiciones experimentales antes indicadas. Aplicando el cálculo de errores estadístico a los resultados obtenidos podemos obtener los siguientes datos:

Varianza $V = 1,4933$

Desviación típica $\sigma = 1,222$

Desviación media $\sigma_m = 0,3867$

El error relativo sobre el valor medio obtenido fué 0,28 %.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

DEL COMPLEJO

Ce(III) - QUINALIZARIN COMPLEXONA

DE TERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ce(III) CON
QUINALIZARIN COMPLEXONA.

El estudio de la reaccionabilidad cualitativa de la Quinalizarin comple-xona, que figura en la primera parte de esta Tesis, nos dió a conocer la elevada sensibilidad de la reacción con Ce(III), pues su concentra -ción límite, en medio de acidez acética, es 1:1, 2. 10⁶. Conocida esta -sensibilidad, pensamos en la posibilidad de utilizar la Quinalizarin com-plexona en la determinación espectrofotométrica de muy pequeñas canti -dades de Ce(III).

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

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Ce(III).

Se preparó a partir de $(\text{NO}_3)_3 \text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck R. A. por disolución en agua desionizada. Su concentración exacta en Ce(III) se determinó volumétricamente mediante EDTA y usando como indicador Naranja de Xilenol, según el método descrito en (69).

La solución resultó ser de una concentración en Ce(III) de 1,5517 g/l. (promedio de tres determinaciones).

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

Disolución de reactivo.

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, siguiendo el mismo método descrito en la página 41 .

Disoluciones reguladoras.

Se prepararon a partir de ácido acético, acetato sódico, ácido clorhídrico e hidróxido amónico.

APARATOS UTILIZADOS.

- pH metro, modelo Radiometer, pH Meter.
- Espectrofotómetro Beckman DU. provisto de fotomultiplicador.
- Espectrofotómetro Beckman Modelo D. B. G. T. provisto de registrador.

INFLUENCIA QUE EJERCE EL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Para conocer esta influencia se establecieron numerosos espectros de absorción a diferentes pH en las condiciones que, a continuación, se citan:

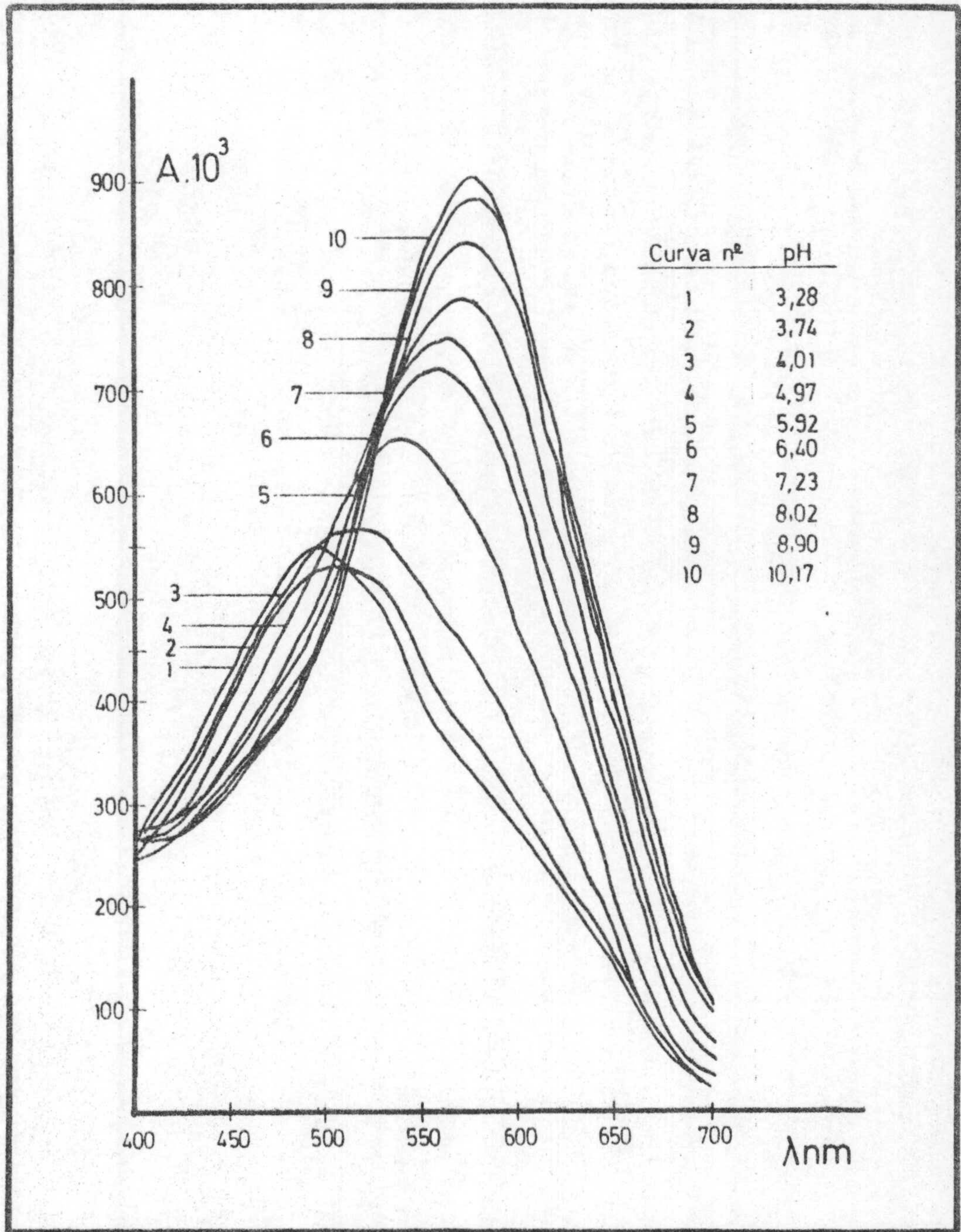
Disolución del complejo.

En un volumen final de 25 ml. se introdujeron 2,5 ml. de disolución de Ce(III) $7,136 \cdot 10^{-4}$ M, 3,6 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase. La proporción molar de reactivo a Ce(III) fue, por tanto, 2:1.

Para cada disolución de complejo se realizaron dos espectros:

- 1.- Tomando como blanco una disolución constituida por 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada, hasta un volumen final de 25 ml.
- 2.- Frente a un blanco formado por 3,6 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada, hasta un volumen final de 25 ml.

Los resultados obtenidos de la primera experiencia se representan en la gráfica nº 9, mientras que en las gráficas nºs. 10, 11 y 12 se representan los resultados obtenidos de la segunda experiencia, en las que, además, se han representado, para mayor claridad, los espectros del reactivo en idénticas condiciones a las descritas para el complejo.



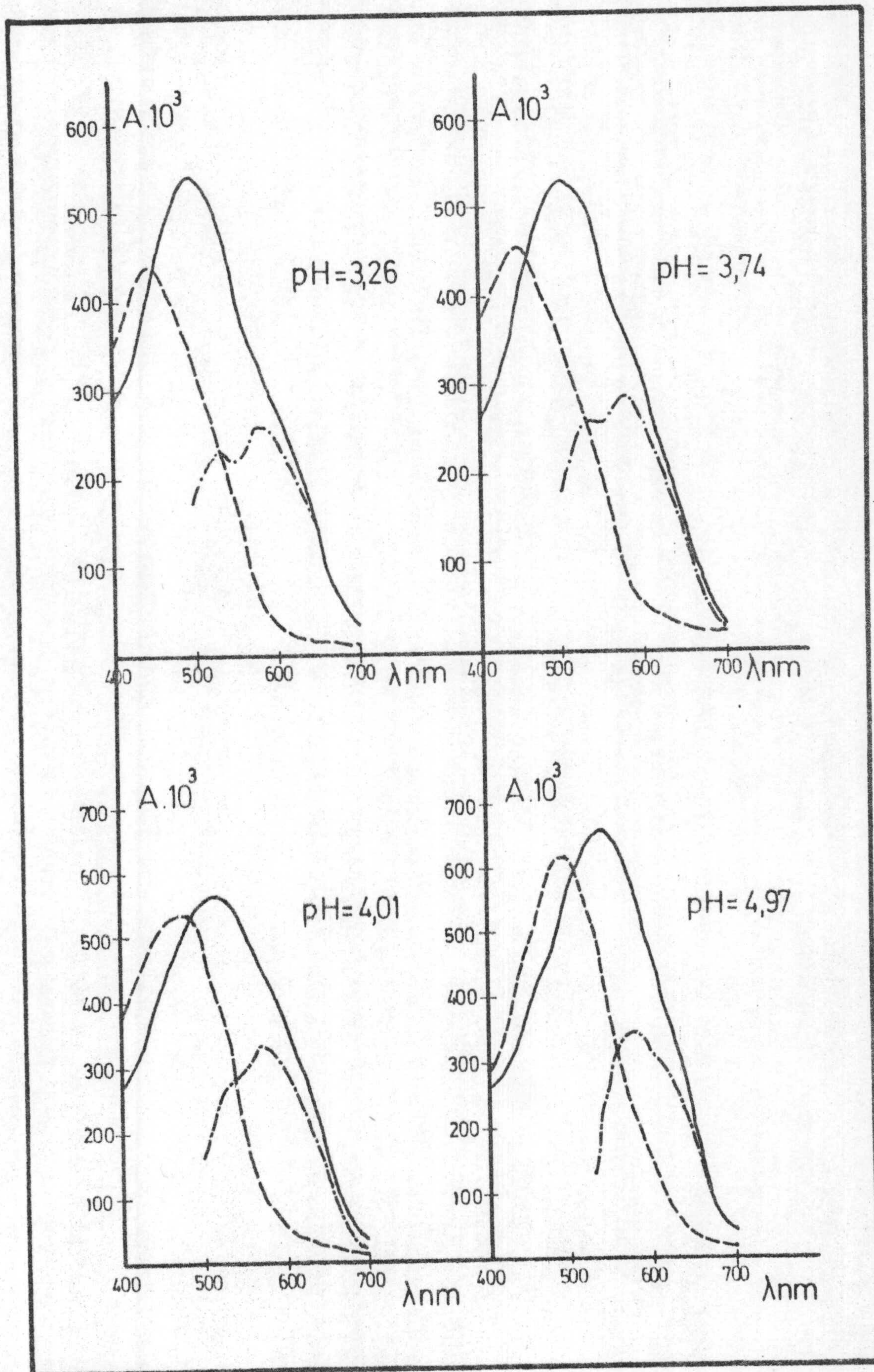
Gráfica nº 9. Espectros de absorción de la mezcla Ce(III)-Quinalizarin complexona en función del pH.

La observación de la gráfica nº 9 demuestra que el pH ejerce una influencia muy apreciable sobre el complejo en estudio. Es observable que, en el intervalo de pH comprendido entre 3,26 y 8,09, aumenta la absorbancia del complejo, al mismo tiempo que el máximo de absorción se desplaza paulatinamente hacia longitudes de onda más largas (desde 495 nm a pH 3,26 hasta 575 nm a pH 8,09). Se da pues, en ese intervalo, un efecto batocrómico, al aumentar los valores de pH.

A partir de pH 8,09 y hasta un pH 10,11, los valores de las absorbancias del complejo son prácticamente idénticas entre sí, conservándose, así mismo, el máximo de absorción a la longitud de onda de 575 nm.

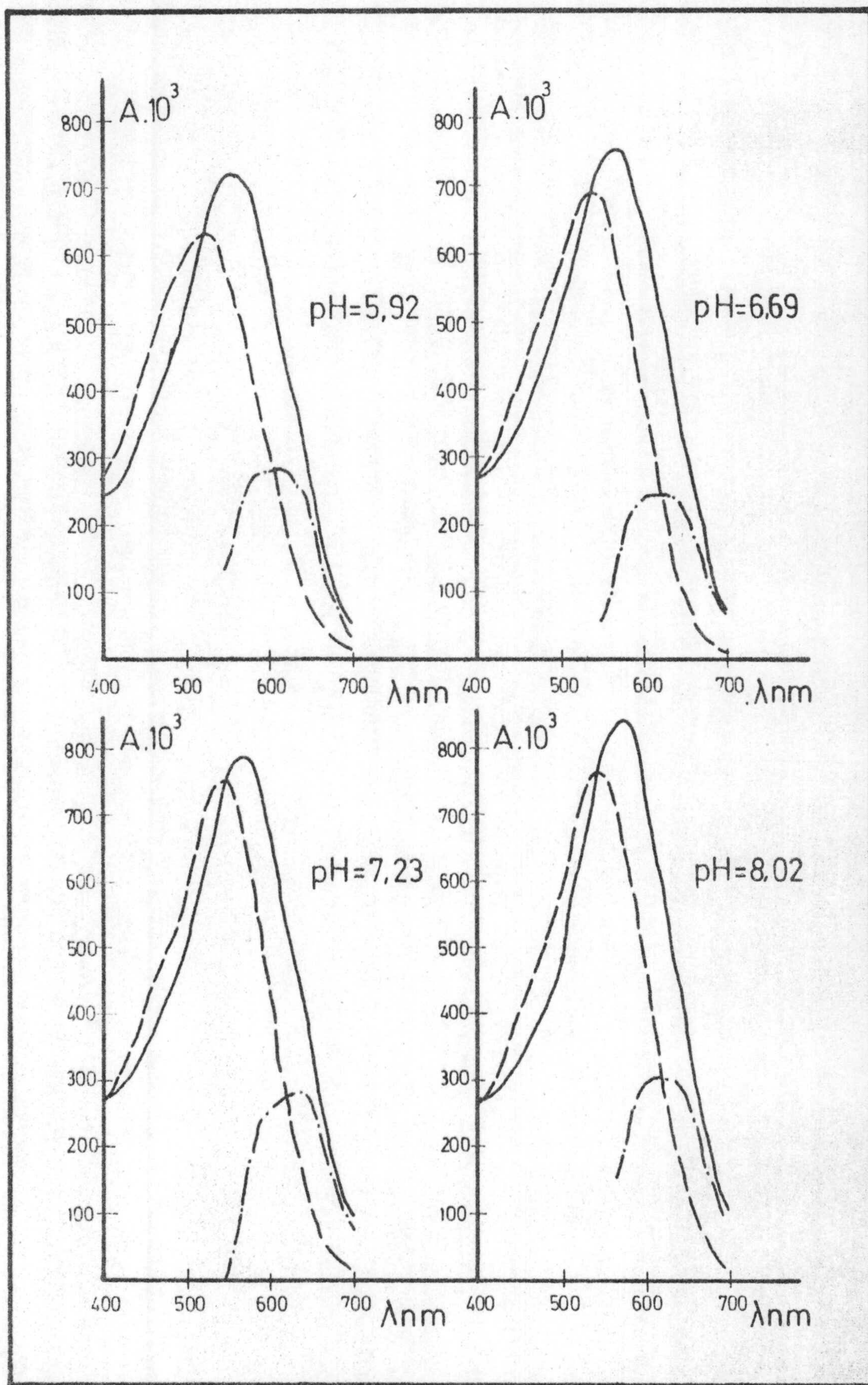
Parece, por tanto:

- 1.- Que dentro de los valores estudiados, el complejo muestra su mejor estabilidad para el intervalo de pH comprendido entre 8,09 y 10,11.
- 2.- Que la estabilidad del complejo decrece en cuanto el valor del pH se hace inferior a 3.



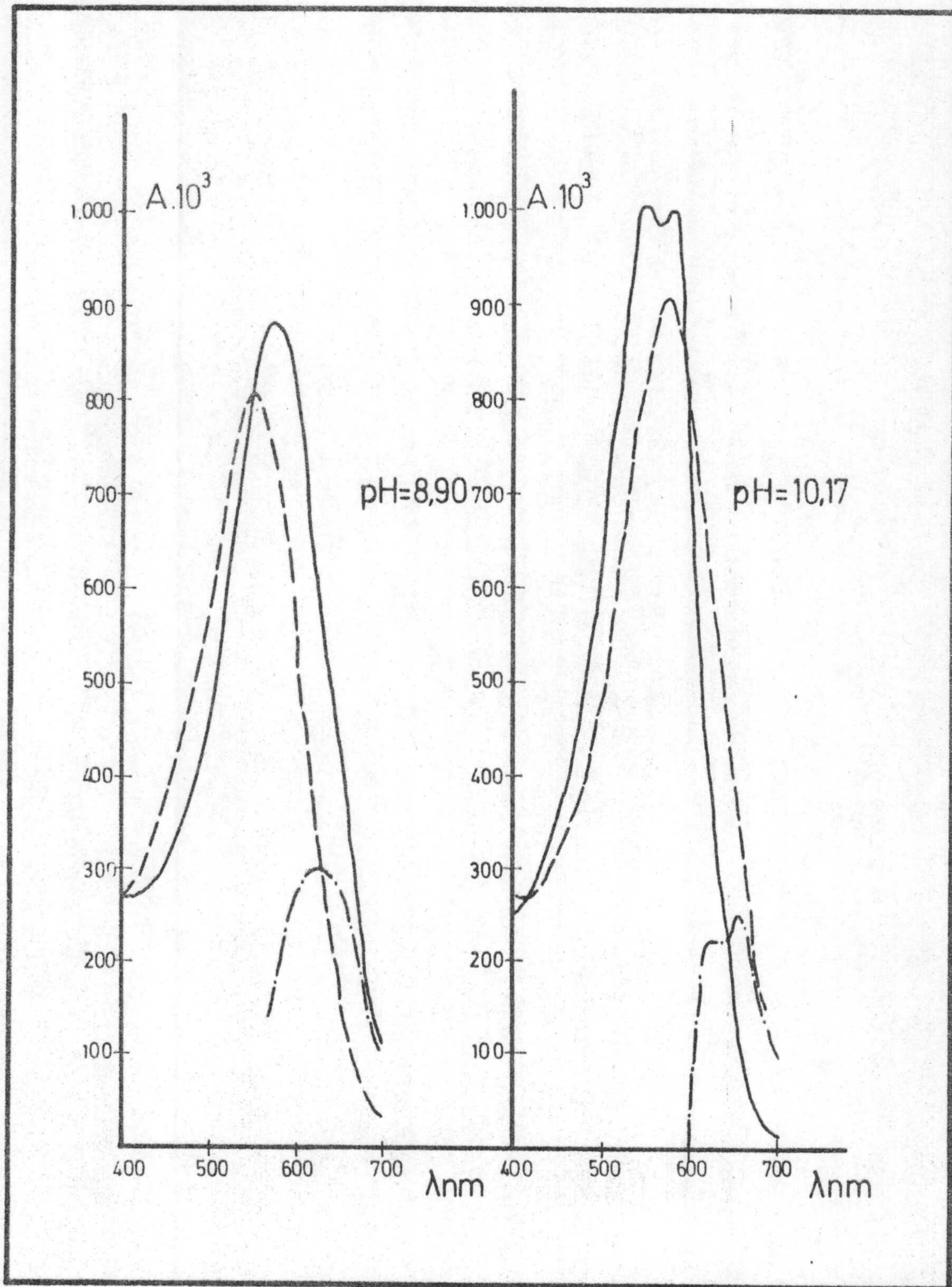
Gráfica nº 10. Espectros de absorción del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

———— complejo
----- reactivo



Gráfica nº 11. Espectros de absorción del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

———— complejo
----- reactivo



Gráfica nº 12. Espectros de absorción del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

— complejo
- - - reactivo

El estudio de las anteriores gráficas n^{os}. 10 , 11 y 12 demuestra la existencia de dos intervalos de pH, en donde es máxima la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

El primer intervalo comprende la zona de pH de 4,01 a 4,97 siendo la longitud de onda de 575 nm la correspondiente a la máxima diferencia de absorbancias, mientras que al segundo intervalo le corresponden los pH comprendidos entre 8,09 y 8,91, observándose la máxima diferencia de absorbancia a 625 nm.

La longitud de onda de 575 nm y el pH de 5, fueron los elegidos, por conveniencia, para posteriores experiencias.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Para conocerla, se realizaron diversas experiencias de las que sólo daremos cuenta, aquí, de la siguiente:

Se introdujeron -en matraces de 25 ml. - la cantidad de Ce(III) para que contuviese 10, 12 y 14 ppm. de Ce(III), cantidades variables de reactivo (3, 6, 4 y 5 ml. de la disolución 10^{-3} M), 10 ml. de la disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

La medida de las absorbancias se llevó a cabo a las longitudes de onda de 560, 575 y 600 nm, midiendo en función del tiempo y empleando como disolución de referencia reactivo en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla Nº 26 .

De dichos resultados se deduce que el complejo es estable, al menos, durante dos horas y media.

TABLA Nº 26

Tiempo en minutos	A. 10 ³								
	$\lambda = 560 \text{ nm}$			$\lambda = 575 \text{ nm}$			$\lambda = 600 \text{ nm}$		
	<u>Ce(III)</u>			<u>Ce(III)</u>			<u>Ce(III)</u>		
	10 ppm	12 ppm	14 ppm	10 ppm	12 ppm	14 ppm	10 ppm	12 ppm	14 ppm
0	625	715	880	595	680	835	490	560	700
25	640	720	880	610	690	835	505	570	700
50	640	720	880	605	690	840	500	575	700
100	640	720	880	610	690	845	510	575	710
150	640	720	880	610	690	845	510	580	710

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ce(III) MEDIANTE QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Las disoluciones a utilizar, se prepararon de la misma manera que las que se describen en la parte experimental, siendo las condiciones operativas idénticas a las citadas anteriormente.

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

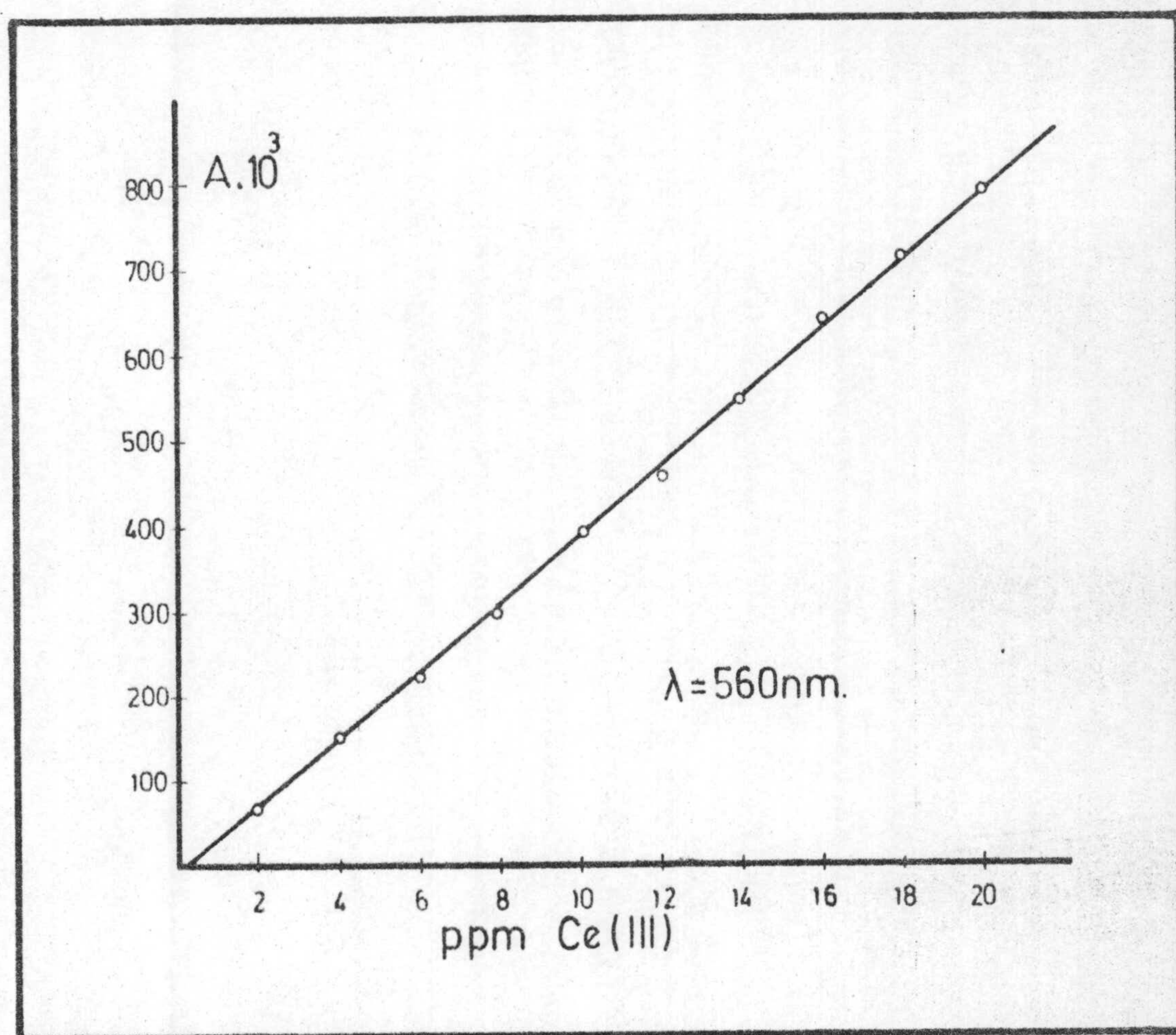
Se operó, agregando sobre las disoluciones de Ce(III), 9 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 10 ml. de la disolución reguladora de pH 5, y agua desionizada hasta 25 ml.

Las absorbancias de las disoluciones se midieron a las longitudes de onda de 560 y 575 nm.

Los datos obtenidos se indican en la Tabla nº 27 y se representan en las gráficas nºs 13 y 14 .

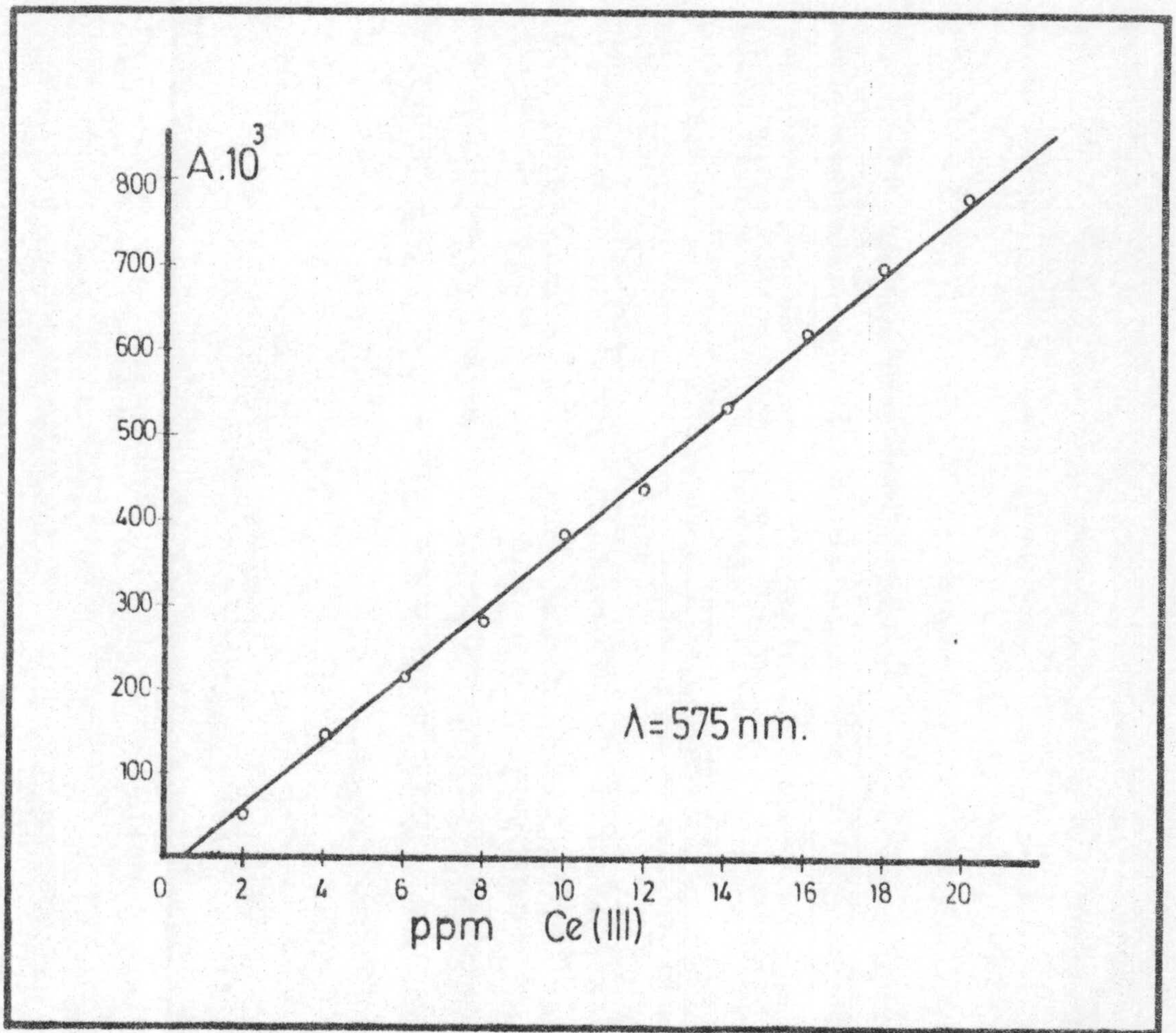
TABLA Nº 27

ppm Ce(III)	A. 10^3	
	$\lambda = 560$ nm	$\lambda = 575$ nm
2	65	63
4	150	147
6	225	215
8	300	290
10	395	385
12	460	440
14	550	535
16	640	625
18	720	705
20	790	780



Gráfica nº 13. Determinación espectrofotométrica de Ce(III) mediante Quinalizarin complexona.

Ley de Lambert-Beer.



Gráfica nº 14. Determinación espectrofotométrica de Ce(III) mediante Quinalizarin complexona.

Ley de Lambert-Beer.

De los datos obtenidos en la Tabla nº 27 y de las representaciones gráficas nºs 13 y 14 se deduce que el complejo Ce(III)-Quinalizarín complexona, cumple con la ley de Lambert-Beer desde 2 ppm. hasta 20 ppm, cuando se opera en las condiciones indicadas.

Las múltiples experiencias realizadas, nos permiten aconsejar como más recomendable el siguiente:

Método.

Se introducen en un matraz aforado de 25 ml, el volumen necesario de la disolución de Ce(III), para que su concentración en ión Ce(III) esté comprendida entre 2 y 20 ppm. Se le agregan 9 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M en agua, 10 ml. de la disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase. Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 560 nm., frente a una disolución de referencia conteniendo reactivo y disolución reguladora en idénticas concentraciones que las utilizadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de Ce(III) de concentración comprendida entre 2 y 20 ppm, tratadas de forma idéntica a la muestra problema.

Error y reproducibilidad del método.Error. -

Para establecerlo se operó en las mismas condiciones que las establecidas para el método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón, se utilizaron disoluciones con -
teniendo 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 ppm. de Ce(III) para las que -
se observaron absorbancias de $(A \cdot 10^3)$ 65, 150, 225, 300, 395, 460, 550,
640, 720, 790 respectivamente.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron en las mismas condicioo
nes los resultados que se resumen en la Tabla nº 28 .

TABLA Nº 28

Ce(III) puesto ppm	Absorbancias observadas ($A \cdot 10^3$)	Ce (III) hallado ppm	Diferencias Ce(III) ppm	Error %
2	55	1,69	0,31	15,5
4	137	3,65	0,35	8,75
6	230	6,13	0,13	2,17
8	300	8,00	0,00	0,01
10	390	9,87	0,13	1,3
12	480	12,25	0,25	2,08
14	550	14,00 [^]	0,00	0,02
16	635	15,87	0,13	0,81
18	730	18,25	0,25	1,39
20	785	19,87	0,13	0,65

Reproducibilidad. -

Para determinar la reproducibilidad, se prepararon 10 disoluciones que contenían 14 ppm. de Ce(III).

Operando en idénticas condiciones a las del método operatorio, se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla nº 29 .

TABLA Nº 29

Ce(III) puesto ppm	Absorbancias observadas (A. 10 ³)	Ce(III) hallado ppm (x)	x. 10 ²	x - \bar{x}		(x - \bar{x}) ²
				+	-	
14	545	13,87	1387		0,1	0,01
14	535	13,61	1361		0,36	0,1296
14	555	14,12	1412	0,15		0,0225
14	555	14,12	1412	0,15		0,0225
14	545	13,87	1387		0,1	0,01
14	560	14,25	1425	0,28		0,0784
14	550	14	1400	0,03		0,0009
14	545	13,87	1387		0,1	0,01
14	555	14,12	1412	0,15		0,0225
14	545	13,87	1387		0,1	0,01
		139,70	13970	0,76	0,76	0,3164
\bar{x} media		13,97	1397			

De estos datos se deducen los siguientes valores:

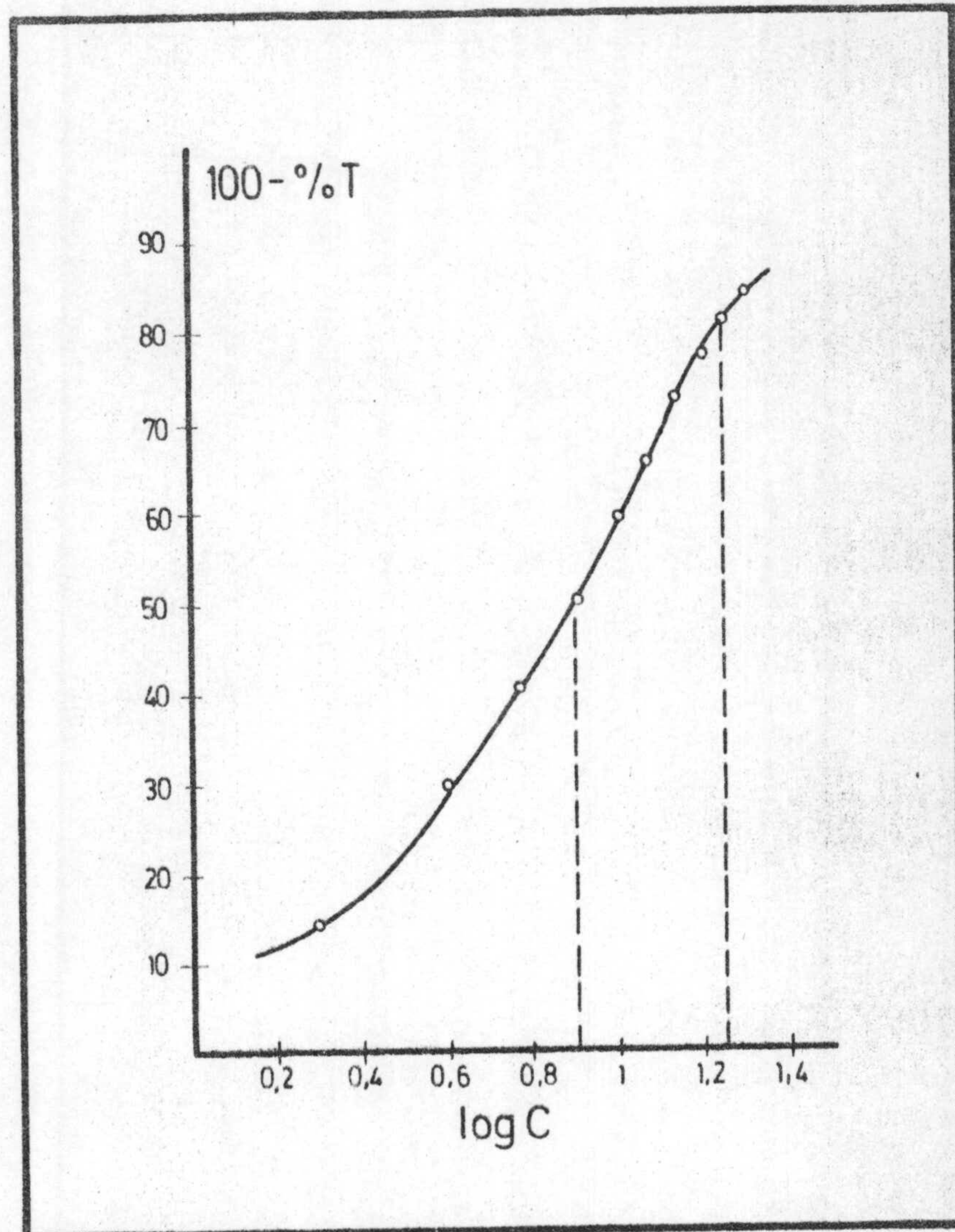
Varianza	0,0351
Desviación típica	$\pm 0,18$
Desviación media	$\pm 0,056$

Teniendo en cuenta que, en la tabla de Fischer, se da para $P=0,05$ y $N=9$ un valor de $t=2,262$, resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendidas entre los límites $\bar{x} \pm \sigma t$, es decir entre $13,97 \pm 0,18 \cdot 2,262$ o sea entre 14,377 y 13,563.

Así, el valor medio tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{x} \pm \sigma_M t$, es decir entre $13,97 \pm 0,056 \cdot 2,262$, o sea entre 14,096 y 13,844.

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser 0,9%.

La representación gráfica de Ringbom, gráfica nº 15 (Absorbancia frente a $\log c$) permite deducir que el intervalo de concentración de Ce(III) para el que el error es mínimo, operando en las condiciones antes descritas, es el comprendido entre 6 y 18 ppm.



Gráfica nº 15. Determinación espectrofotométrica de Ce(III) mediante Quinalizarin complexona.

Curva de Ringbom.

INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE Ce(III) CON QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Con el fin de establecer la influencia que, sobre la determinación de Ce(III), ejerce la presencia de algunos iones, se prepararon una serie de matraces introduciendo junto a 16 ppm. de Ce(III), el ión cuya interferencia queremos estudiar, procediendo entonces a la determinación de Ce(III) siguiendo el método por nosotros propuesto.

En la Tabla nº 30 se recoge un resumen de los resultados obtenidos. De ellos se deduce que, de los iones estudiados Ag(I), Pb(II), Hg₂(II), Cu(II), Bi(III), As(III), Sb(III), Sn(II), Ru(III), W(VI), V(V), Mo(VI), Al(III), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV), Y(III), Co(II), Be(II), In(III), Fe(III), Ni(II), interfieren en la determinación de Ce(III) incluso en concentraciones bajas (1 ppm.).

Aparte de los iones estudiados, gran número de ellos causan interferencia en la determinación de Ce(III) cuando se encuentran presentes en concentraciones que oscilan entre 10 y 50 ppm., mientras que el resto no causan interferencias notables.

TABLA Nº 30

(Ce) = 16 ppm.		(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M $A \cdot 10^3 = 640$ (560 nm)	
Ión extraño ppm	Límite concentr. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ 560 nm	Error %
Ag(I)	1	pp.	
Pb(II)	1	pp.	
Hg ₂ (II)	1	475	- 25, 87
Tl (I)	50	630	- 1, 56
Cu(II)	1	705	10, 15
Bi(III)	1	pp.	
Cd(II)	50	pp.	
Pd(II)	50	pp.	
As(III)	1	pp.	
As(V)	20	645	0, 78
Sb(III)	1	pp.	
Sn(II)	1	pp.	
Se(IV)	50	545	- 14, 84
Ru(III)	1	pp.	
Os(VIII)	50	670	4, 68
W(VI)	1	740	15, 62
V(V)	1	pp.	
Mo(VI)	1	750	17, 18
Al (III)	1	765	19, 53
Th(IV)	1	755	17, 96
Ti(IV)	1	pp.	
Zr(IV)	1	720	12, 50
Mn(II)	50	800	25, 00

TABLA N^o 30 (continuación)

(Ce) = 16 ppm

(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M

$A \cdot 10^3 = 640$ (560 nm)

Ión extraño ppm	Límite concentr. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ 560 nm	Error %
Zn(II)	50	pp.	
Y(III)	1	800	25
La(III)	50	pp.	
Co(II)	10	820	28, 12
Be(II)	1	880	37, 5
In(III)	1	700	9, 37
Fe(III)	1	690	7, 81
Ni(II)	1	740	15, 62
Ca(II)	50	630	- 1, 56
Sr(II)	50	640	0, 00
Mg(II)	50	635	- 0, 78
Ba(II)	50	645	0, 78

TABLA N^o 31

(Ce) = 16 ppm		(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M	
		A. 10^3	
Ión extraño ppm	Límite concentr. interferente ppm	A. 10^3 560 nm	Error %
$C_2O_4^{=}$	50	630	- 1,56
IO_3^-	50	640	0,00
AsO_3^{3-}	50	645	0,78
$Fe(CN)_6^{4+}$	20	645	0,78
SCN^-	50	660	3,12
$S_2O_3^{=}$	20	650	1,56
Br^-	50	655	2,34
I^-	50	625	- 2,34
NO_2^-	50	665	3,90
$SO_4^{=}$	50	650	1,56
$CrO_4^{=}$	10	690	7,81
$S^{=}$	20	570	-10,39
$SO_3^{=}$	50	630	- 1,56
ClO_3^-	50	640	0,00
BO_3^-	50	650	1,56
NO_3^-	50	610	- 4,68
F^-	50	pp.	

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

La estequiometría del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona, fue determinada por los métodos de Joe y Jones (o de la razón molar (48), de Job (o de las variaciones continuas) (49) y de Harvey y Manning (o de la razón de pendientes) (51).

En todas las experiencias se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para la determinación de Ce(III).

Las experiencias fueron realizadas con disoluciones de Quinalizarin complexona y Ce(III) de una concentración igual a 10^{-3} M, y a un pH de cinco.

Método de Joe y Jones.

Se realizaron dos experiencias. En la primera de ellas, se introdujeron en matraces aforados de 25 ml. , 2 ml. de disolución de Ce(III), 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 ml. de disolución 10^{-3} M), 10 ml. de disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase. Para la medida de las absorbancias de esta serie, se utilizó como blanco una mezcla de 10 ml. de la disolución reguladora, diluída a 25 ml.

Las absorbancias de las disoluciones del reactivo se reúnen en la Tabla nº 32.

Para la segunda experiencia, se pusieron en matraces de 25 ml. cantidades variables de la disolución de Ce(III) 10^{-3} M (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, 5, 6 y 7 ml.), 5 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 10 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase. El blanco utilizado para las medidas de las absorbancias contenía 5 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M y 10 ml. de disolución reguladora diluídos a 25 ml.

Las medidas para ambas series se realizaron a las longitudes de onda de 560, 575 y 600 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas nº 32, 33, y se representan en las gráficas nºs. 16.

T A B L A N º 32

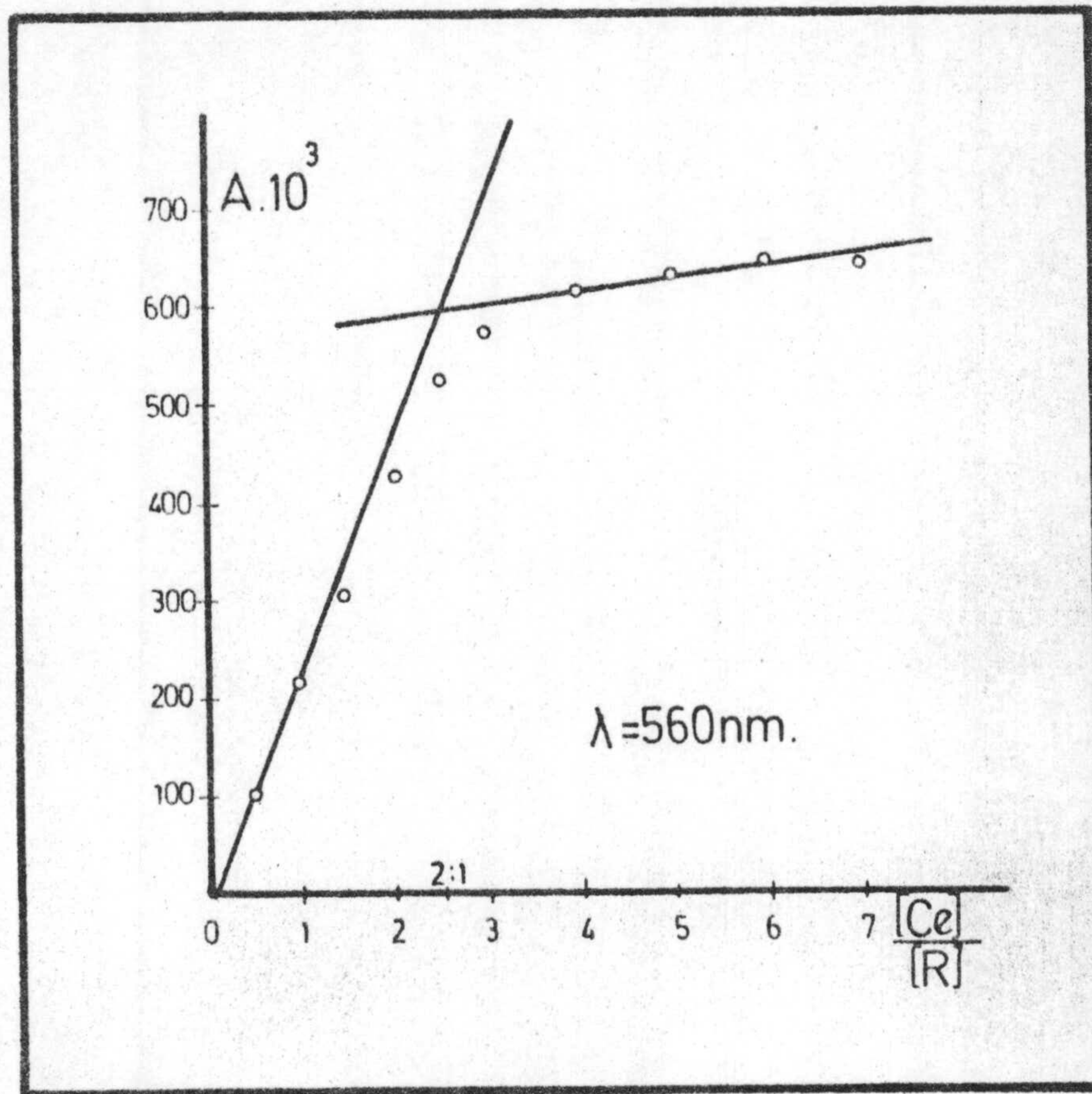
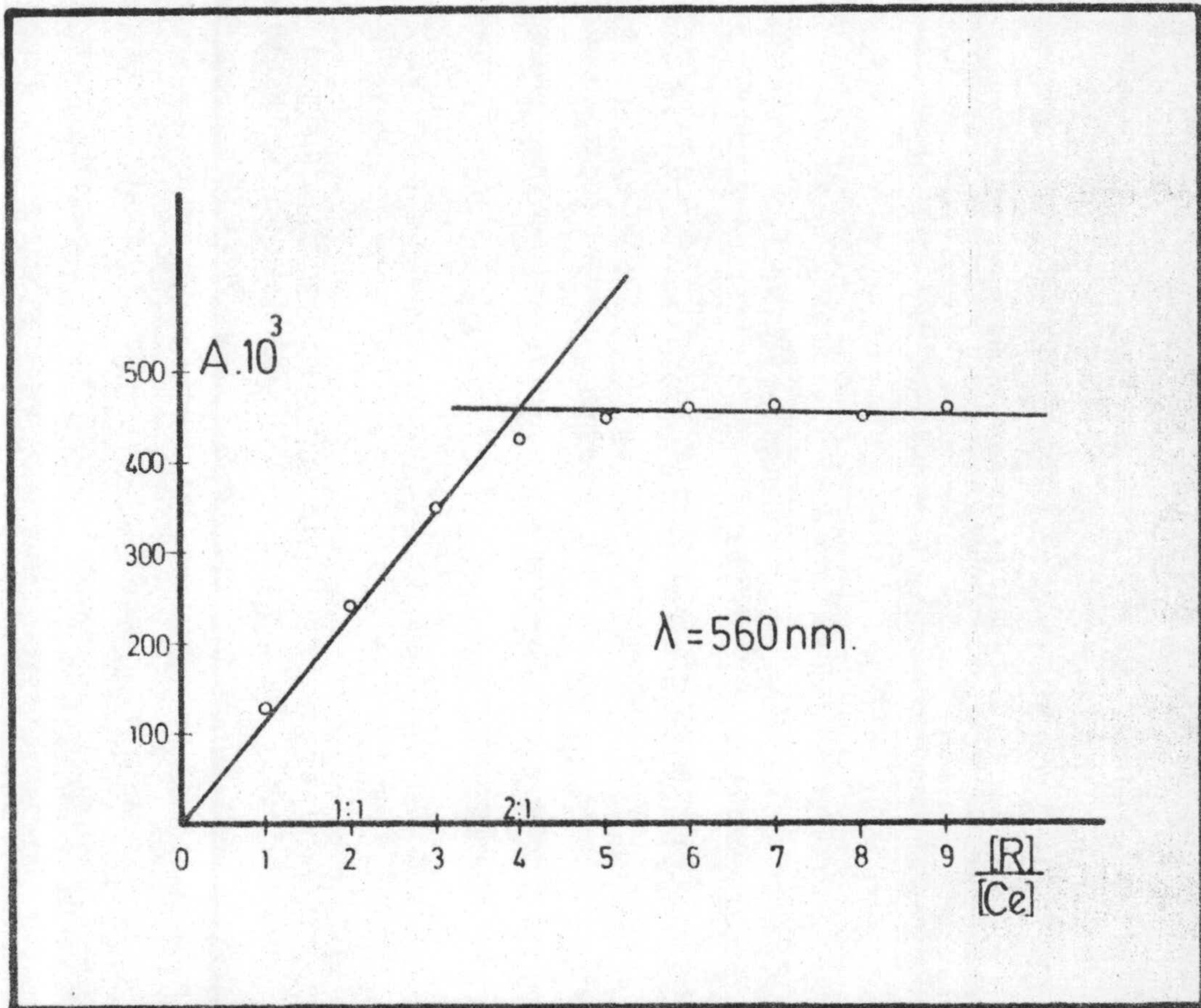
ml. R 10^{-3} M	A. 10^3								
	560 nm			575 nm			600 nm		
	R-Ce(III)	R	Δ	R-Ce(III)	R	Δ	R-Ce(III)	R	Δ
1	170	40	130	167	30	137	135	10	125
2	340	100	240	317	80	237	260	43	217
3	508	155	353	475	125	350	380	73	307
4	625	200	425	580	163	417	465	100	365
5	700	255	455	640	207	433	500	125	375
6	770	310	460	695	260	435	540	160	380
7	820	360	460	730	300	430	555	195	360
8	860	410	450	765	335	430	575	225	350
9	930	475	455	830	390	440	625	255	370

Ce(III) constante: 2 ml. de 10^{-3} M.

TABLA Nº 33

Ce(III) . 10^{-3}	R. 10^{-3}	λ (nm)		
		560	575	600
0,5	5	100	100	85
1	5	213	210	175
1,5	5	307	313	270
2	5	430	425	368
2,5	5	520	510	447
3	5	570	565	500
4	5	618	625	570
5	5	630	640	595
6	5	645	650	610
7	5	640	640	610

$A. 10^3$



Gráfica nº 16. Método de Yoe y Jones para el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona.

Método de Job o de las variaciones continuas. (49)

Modificación de Vosburgh y Cooper. (50)

Se operó con concentración total y constante de Quinalizarin complexona y de Ce(III) igual a $4 \cdot 10^{-4}$ M, realizándose las medidas espectrofotométricas a las longitudes de onda de 560, 575 y 600 nm.

En matraces de 25 ml. se pusieron los ml. de Quinalizarin complexona y Ce(III), que se indican en la Tabla nº 33, 10 ml. de la disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

Las absorbancias fueron medidas frente a un blanco que contenía las mismas cantidades de reactivo y disolución reguladora que se agregan a cada matraz de complejo, diluidas con agua desionizada hasta 25 ml.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla nº 33 .

En la gráfica nº 17 se representan las absorbancias multiplicadas por 1000, en función del cociente:

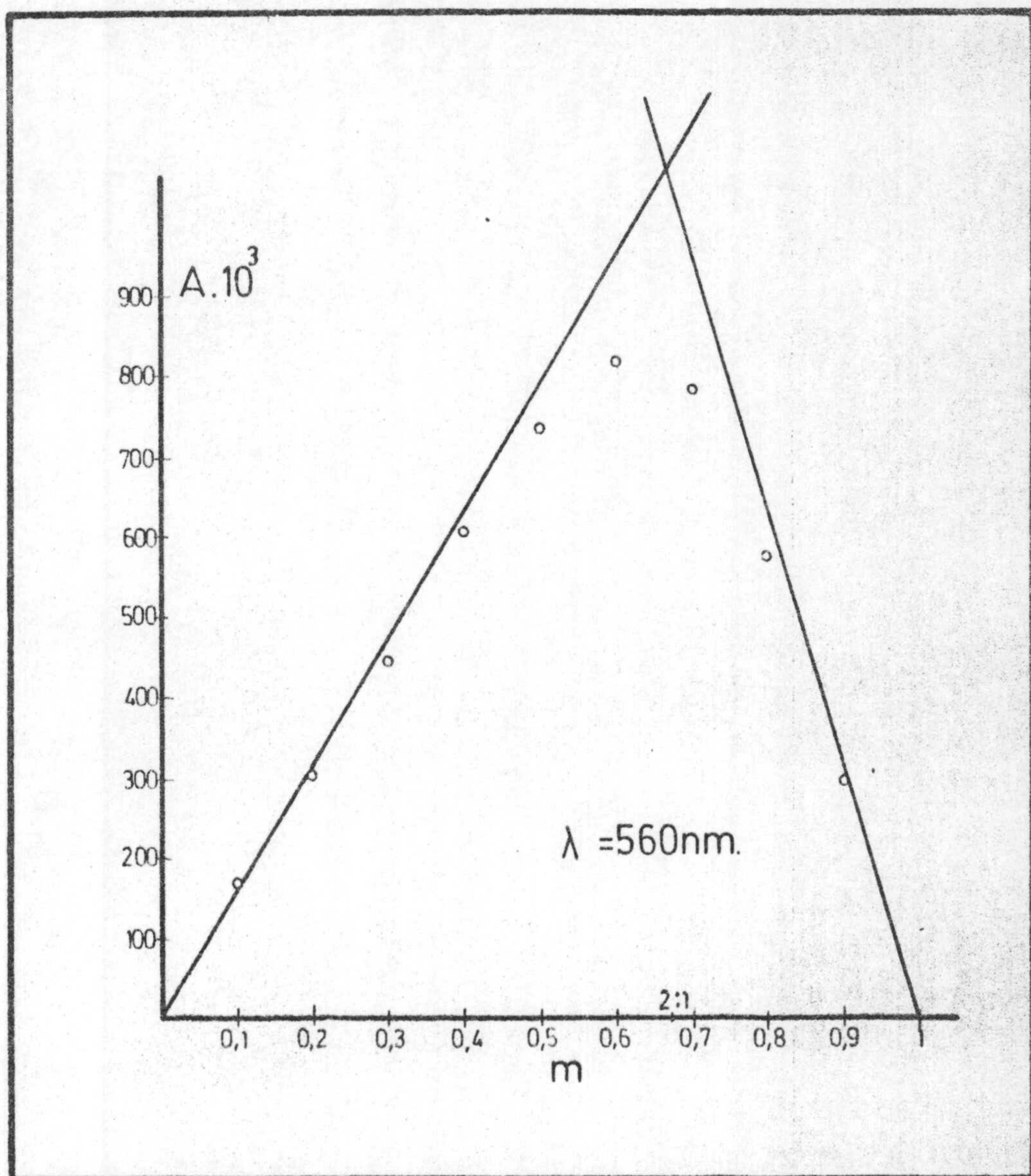
$$m = \frac{x}{x + y}$$

siendo x = ml. de reactivo e y = ml. de Ce(III) de igual concentración.

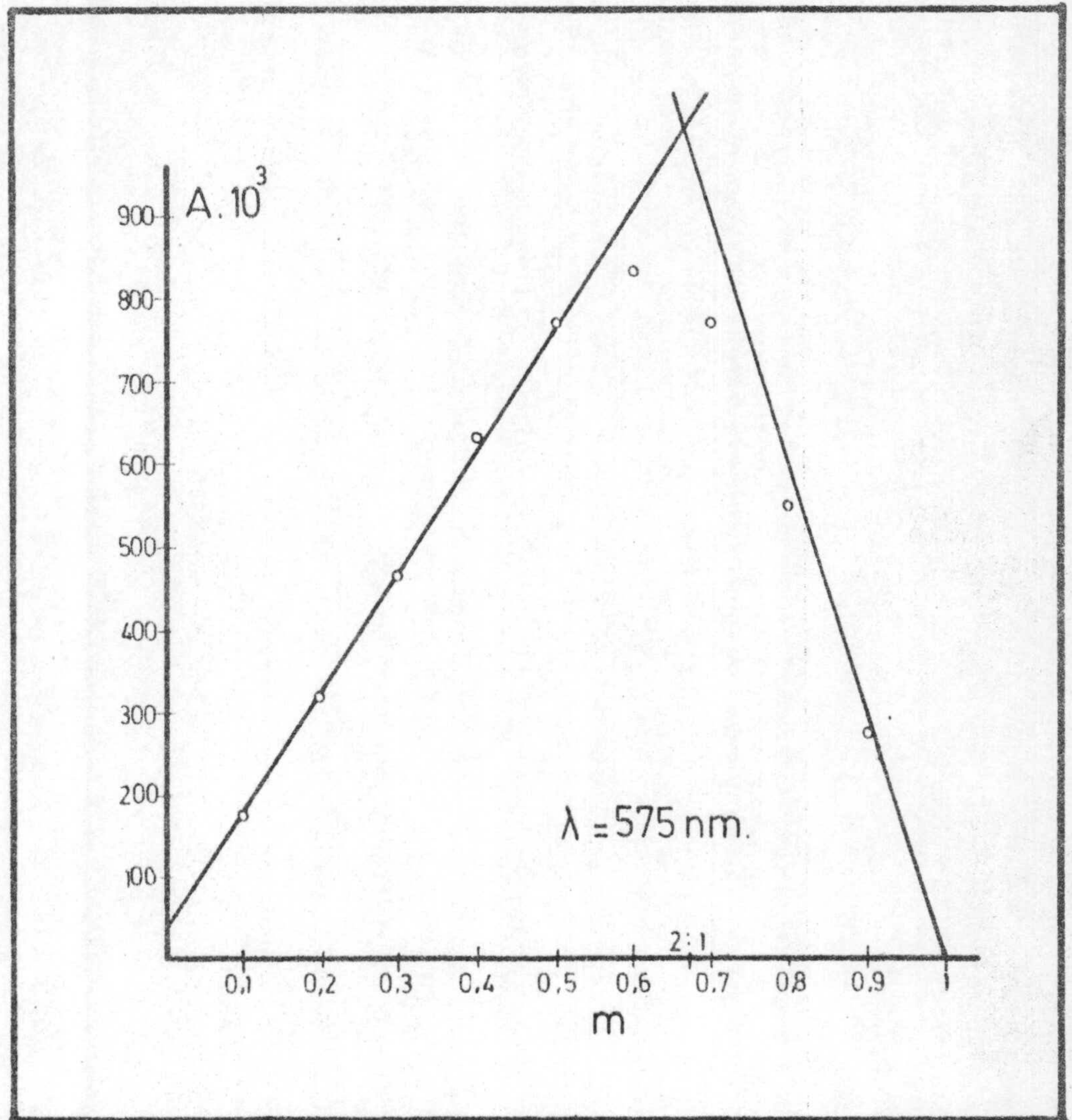
El hecho observable en la figura nº 17 - de que todos los máximos obtenidos en un amplio intervalo de longitudes de onda coinciden en el valor de m igual a 0,67, nos induce a afirmar que, en las condiciones operatorias, se forma un sólo complejo y que a este le corresponde la estequiometría 2Reactivo: 1Ce(III).

TABLA N^o 33

ml. de R. 10^{-3} M	ml. de Ce(III). 10^{-3} M	λ (nm)		
		560	575	600
9	1	300	275	280
8	2	580	555	455
7	3	780	775	665
6	4	815	834	750
5	5	735	773	720
4	6	610	637	600
3	7	445	470	427
2	8	308	320	312
1	9	172	178	175
		A. 10^3		



Gráfica nº 17. Método de Job para el complejo Ce(III) - Quinalizarin complexona.



Gráfica nº 18. Método de Job para el complejo Ce(III) - Quinalizarin complexona.

Método de Harvey y Manning. (51)

Modificación de Venkatesvarlu y Rao. (52)

Se prepararon dos series de matraces aforados de 25 ml. cada una, manteniéndose en la primera de ellas un exceso constante de catión - y en la segunda un exceso constante de reactivo.

En la primera serie, se introdujeron en los matraces, 6 ml. de disolución de Ce(III) 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (0, 5, 1, - 1, 5, 2, 2, 5, y 3 ml. de disolución 10^{-3} M), 10 ml. de disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

La absorbancia de cada una de las disoluciones así preparadas, se - midió frente a blancos constituidos por reactivo y tampón en idéntica proporción que las establecidas para cada disolución de muestra.

En la segunda serie, se pusieron en todos los matraces, 6 ml. de - la disolución de reactivo 10^{-3} M, cantidades variables de Ce(III), - (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5 y 3 ml. de disolución 10^{-3} M), 10 ml. de disolución reguladora y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Las absorbancias de las disoluciones de esta segunda serie se mi - dieron frente a un blanco formado por 6 ml. de disolución de reac - tivo 10^{-3} M, 10 ml. de disolución reguladora de pH 5 y agua desio - nizada hasta un volumen final de 25 ml.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en ambas series a - las longitudes de onda de 560, 575 y 600 nm.

Los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla nº 34 y se han representado en la gráfica nº 19, la cual está formada por dos ramas; en la primera de ella se representan las absorbancias -

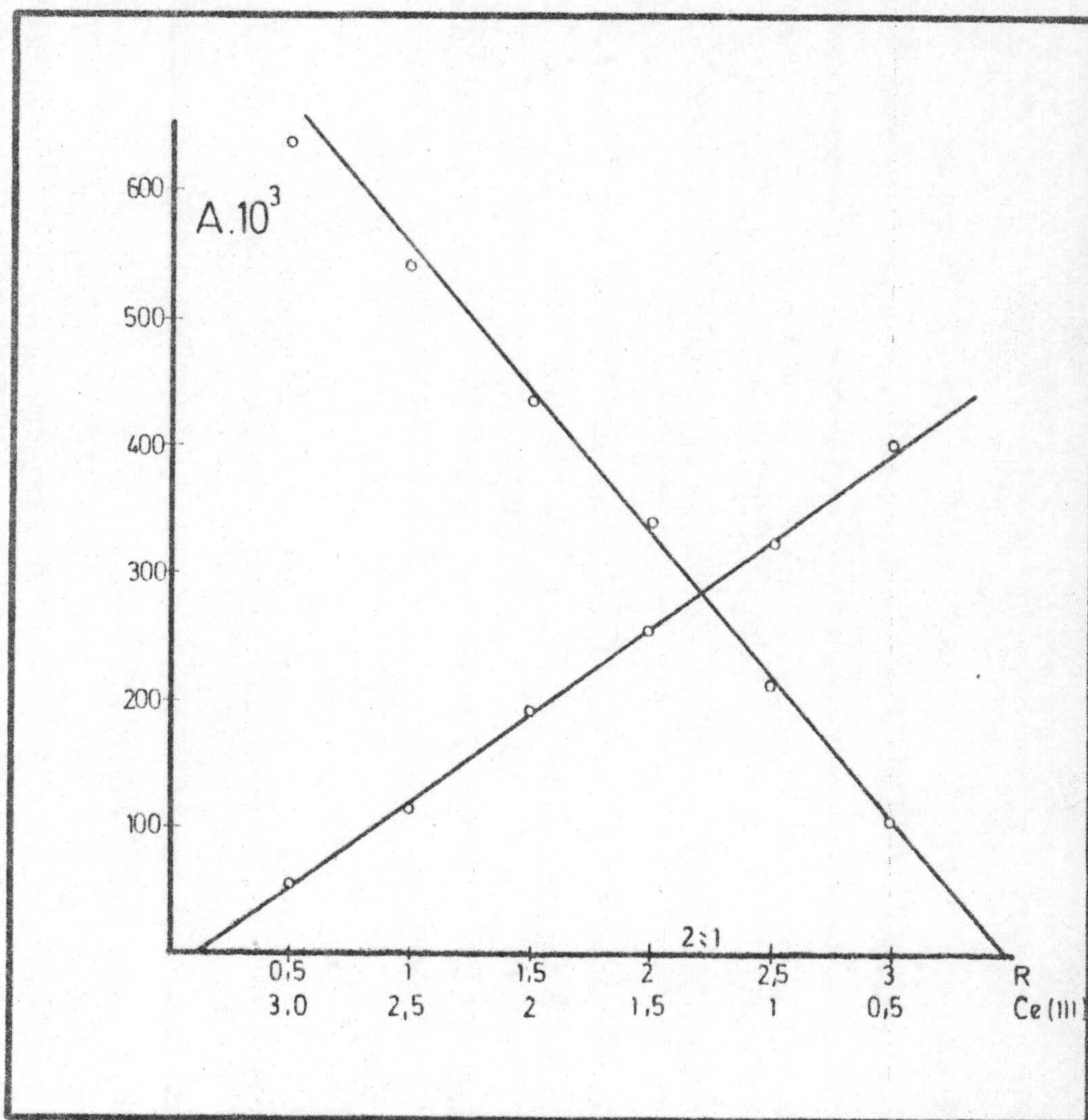
medidas en la experiencia en que se mantiene constante la concentración de reactivo, frente a las relaciones molares indicadas.

En la segunda rama, se han representado las absorbancias obtenidas en la experiencia en que se mantiene constante la concentración de Ce(III) , frente a las relaciones molares indicadas.

TABLA Nº 34

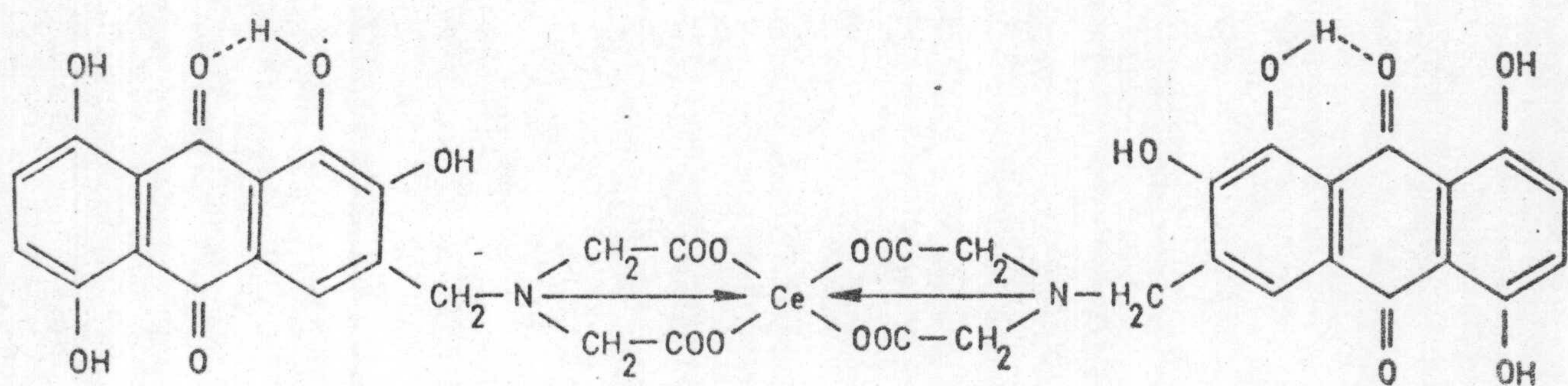
ml. R 10^{-3} M	A. 10^3		
	560 nm	575 nm	600 nm
0,5	55	60	62
1	115	123	132
1,5	190	203	195
2	255	250	245
2,5	325	325	305
3	400	395	375
Ce(III) constante: 6ml. de 10^{-3} M			

ml. Ce(III) 10^{-3} M	A. 10^3		
	560 nm	575 nm	600 nm
0,5	107	100	90
1	210	200	170
1,5	340	320	278
2	435	417	365
2,5	545	530	460
3	635	620	545
R constante: 6 ml. de 10^{-3} M			



Gráfica nº 19. Método de Harvey y Manning para el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona.

De acuerdo con los datos obtenidos podemos afirmar que la estequiometría del complejo en estudio es 2R:1C, al cual cabría la posibilidad de asignarle la siguiente estructura.



VALORACION FOTOMETRICA DE Ce(III) CON QUINALIZARIN COMPLEXONA.

En el estudio espectrofotométrico del complejo que forma el ión Ce(III) con la Quinalizarin complexona, expuesto anteriormente, se puso de manifiesto la aparición de un intenso color violáceo al añadir el reactivo sobre las disoluciones de Ce(III).

En este capítulo se aplica este hecho para la valoración fotométrica de Ce(III) con Quinalizarin complexona.

En las valoraciones fotométricas se representa la absorbancia de la disolución que se está valorando, frente al volumen de reactivo adicionado y el punto final se determina a partir de dicha representación, por la intersección de dos líneas rectas.

Dichas valoraciones han sido aplicadas a numerosos tipos de reacciones; los trabajos sobre el tema son muy abundantes; seleccionamos de entre ellos, debido a su importancia, los de J. B. HEADRIDGE (64) y (65) y el de H. FLASCHKA y P. SAWYER (66) en los que tratan de los aspectos más interesantes concernientes a este tipo de valoraciones.

Los mecanismos de indicación del punto final de las valoraciones fotométricas son muy variados. El utilizado por nosotros es el llamado de autoindicación, en el que no es necesaria la utilización del indicador, ya que el curso de la valoración puede seguirse por los cambios de absorbancia que experimenta una o más de las especies que toman parte en la valoración.

Este tipo de indicación es muy útil en las valoraciones complexométricas de los cationes de transición y de transición interna que forman

complejos coloreados, ya que los acuo o -amino- complejos de los cationes presentes en la disolución antes de comenzar la valoración, poseen un espectro de absorción diferente del que aparece durante la valoración. De esta forma es fácil encontrar una longitud de onda a la que se detecta el cambio de absorbancia durante la valoración, la cual aumenta o disminuye, mientras se está adicionando el reactivo hasta llegar al punto final, a partir del cual permanece constante.

PARTE EXPERIMENTAL.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M.

Se preparó por pesada de 0,418 g. de reactivo que se disolvieron en agua desionizada con la cantidad estequiométrica de NaOH para formar la sal disódica, enrasando con agua desionizada hasta un litro.

Disolución de Ce(III) $7,136 \cdot 10^{-4}$ M.

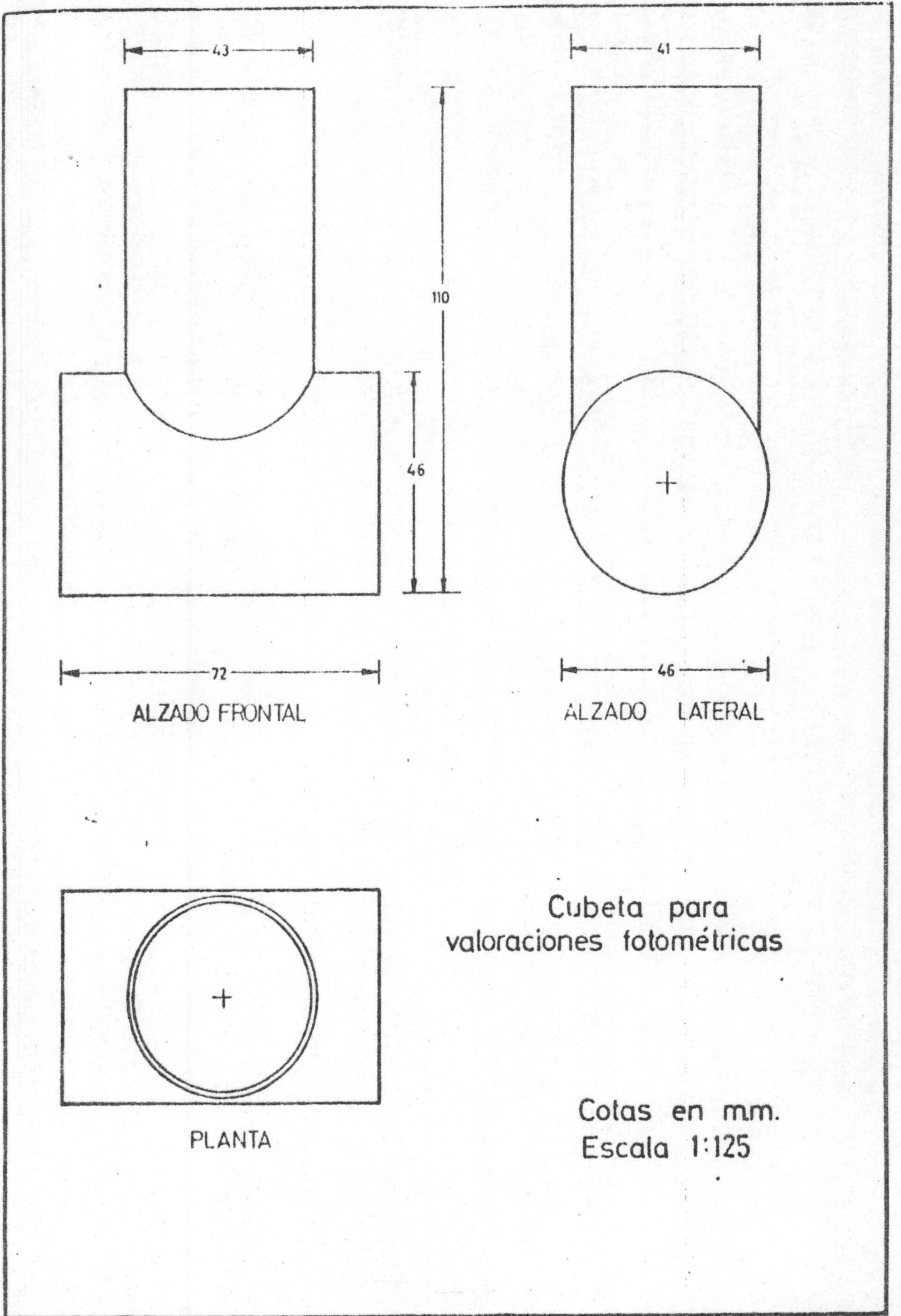
Se preparó por dilución de otra más concentrada $1,108 \cdot 10^{-2}$ M. contrastada volumétricamente.

APARATOS UTILIZADOS.

- Espectrofotómetro Beckman, modelo B, adaptado para valoraciones fotométricas, siguiendo las indicaciones de Sweetser y Bricker (67).

- La cubeta para las valoraciones que mandamos construir para este fin, tiene la forma y las dimensiones que se indican en la gráfica nº 20 .

- Microbureta Afora clase A de 5 ml. graduada en 0,1 ml.



Gráfica nº 20.

Método operatorio.

Para la determinación de las curvas de valoración fotométrica, se introdujeron en la cubeta los ml. de disolución de Ce(III) de concentración $7,136 \cdot 10^{-4}$ M a valorar, diluyéndose aproximadamente con agua desionizada hasta 100 ml. A continuación, se iniciaba la valoración con la Quinalizarin complexona, midiéndose la absorbancia de la disolución después de cada adición de reactivo a la longitud de onda de 540 nm ($\lambda_{\text{máx.}}$ del complejo).

El ajuste del cero del aparato se hacia previamente a la valoración, con la misma cubeta conteniendo agua desionizada.

Estudio del error.

Para establecer el error del método se valoraron -según la técnica descrita anteriormente- diferentes disoluciones de ión Ce(III) con un contenido comprendido en el intervalo de 0,200 y 0,025 mg. de Ce(III).

Los resultados obtenidos se han reunido, junto a sus respectivos errores, en la tabla nº 35. De ellos puede deducirse que se pueden valorar fotométricamente, en las condiciones ensayadas, cantidades de ión Ce(III) comprendidas entre 0,200 y 0,025 mg. con errores iguales o menores del 1%.

TABLA Nº 35

<u>mg de Ce(III)</u>			
<u>Puestos</u>	<u>Encontrados</u>	<u>Error</u>	<u>Error medio (%)</u>
	0, 196	2, 0	
0, 200	0, 200	0, 0	0, 66
	0, 200	0, 0	
	0, 150	0, 0	
0, 150	0, 154	2, 66	0, 88
	0, 150	0, 0	
	0, 101	1, 0	
0, 100	0, 101	1, 0	0, 66
	0, 100	0, 0	
	0, 075	0, 0	
0, 075	0, 076	1, 33	0, 44
	0, 075	0, 0	
	0, 049	2, 0	
0, 050	0, 050	0, 0	1, 0
	0, 0495	1, 0	
	0, 0252	0, 8	
0, 025	0, 0252	0, 8	0, 53
	0, 025	0, 0	

Reproducibilidad de los resultados.

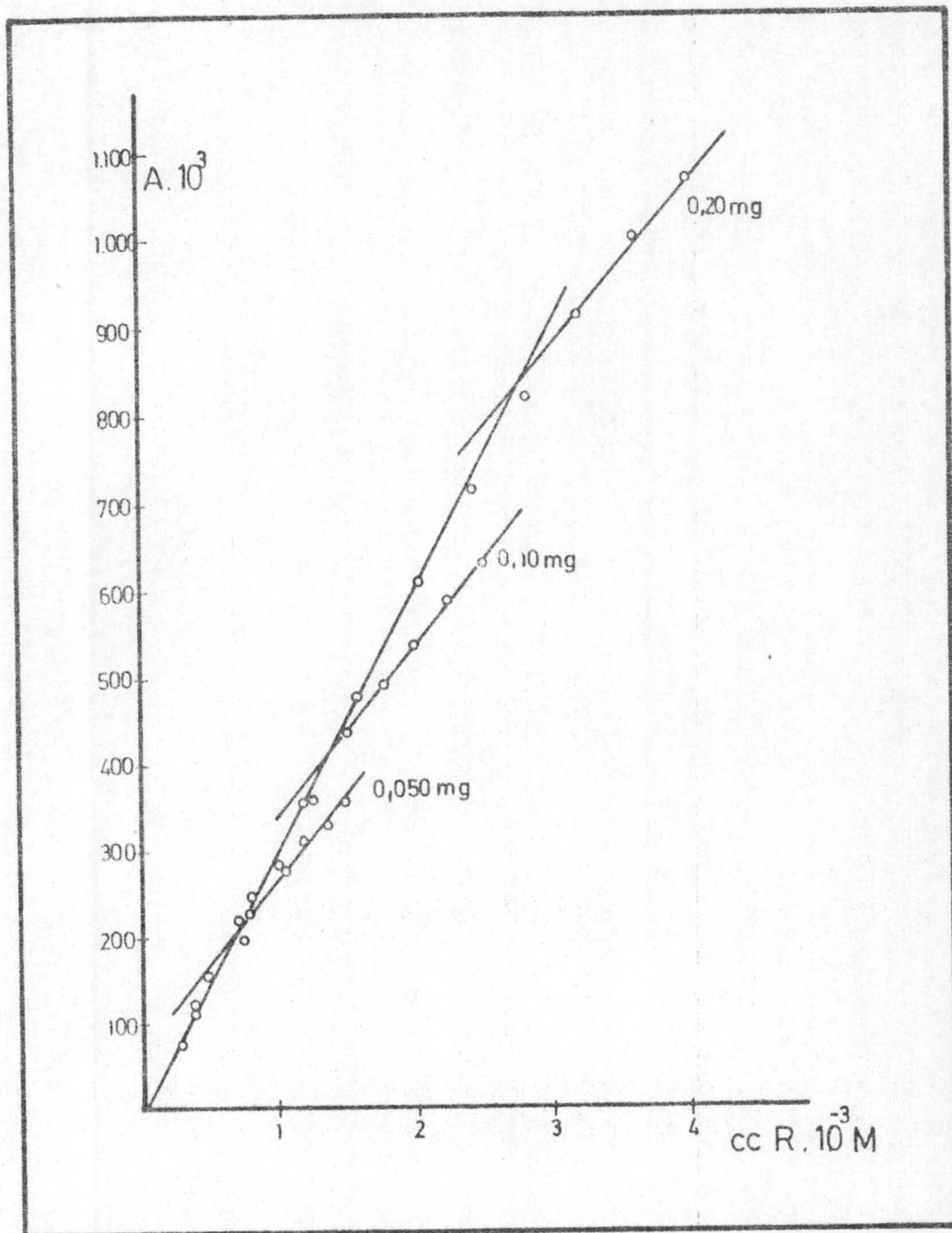
Para establecer la reproducibilidad del método de valoración fotométrica propuesto, se operó de la forma anteriormente indicada, sobre una serie de seis muestras conteniendo cada una 0,100 mg. de Ce(III). Los valores de absorbancia medidos en las distintas valoraciones, se reúnen en la Tabla nº 36 .

TABLA Nº 36

ml. de R. añadidos	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª
0,25	55	65	75	50	70	70
0,50	145	130	145	130	150	150
0,75	210	220	230	220	225	210
1,00	275	300	310	310	290	295
1,25	350	360	375	390	380	365
1,50	420	435	445	445	440	430
1,75	470	485	510	500	510	500
2,00	520	540	560	540	560	550
2,25	565	580	600	580	600	600
2,50	600	620	645	620	640	640
	A. 10 ³					

Las cantidades determinadas fueron las siguientes:

0,101; 0,102; 0,100; 0,100; 0,101 y 0,103 mg. de Ce(III). A partir de estos datos se dedujo -mediante cálculo estadístico adecuado- que para el 95% de probabilidades, el error relativo sobre el valor -medio resulta ser de 1,009 % , no existiendo ningún resultado rechazable.



Gráfica nº 21. Curvas de valoración fotométrica de Ce(III) con Quinalizarin complexona

Interpretación de las curvas de valoración fotométricas.

En principio cabría esperar que las curvas de valoración fotométricas se iniciaran con un fuerte incremento de la absorbancia y -una vez alcanzado el punto final- esta absorbancia debería mantenerse prácticamente - constante.

Pero, debido a que el reactivo es coloreado, esto no ocurre así y - una vez alcanzado el punto final, las absorbancias siguen aumentando aunque en menor grado que antes de llegar a dicho punto final, debido a que sigue aumentando la cantidad de reactivo y también a que la disolución no se mide frente a un blanco.

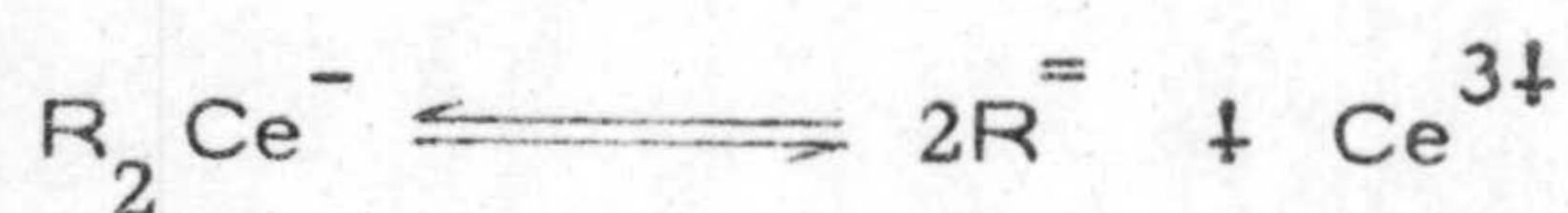
En dichas curvas de valoración, se aprecia perfectamente el punto - final, que corresponde al complejo de estequiometría 1:2 (Cación:reactivo), determinado espectrofotométricamente con anterioridad y confirmando la existencia de un sólo complejo, en nuestras condiciones operativas.



CALCULO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO
Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Se han utilizado los métodos de L. MEITES y H. C. TOMAS (53) y de
HOLME y LANGMYHR (54).

Según L. MEITES y H. C. TOMAS, la disociación del complejo puede re-
presentarse:



$$K_{inest.} = \frac{(R^-)^2 (Ce^{3+})}{R_2 Ce}$$

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

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

$$(R) = 2c$$

$$(Ce^{3+}) = c$$

$$(R_2 Ce) = c(1-\alpha)$$

c: concentración molar del ión Ce^{3+}
para la relación molar conside-
rada.

A partir del método de Job:

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

En la siguiente Tabla nº 37 se reúnen los datos y los cálculos reali-
zados para llegar a conocer α y $K_{inestabilidad}$.

TABLA Nº 37

	λ (nm)	
	990	1000
Absorb. máx. teórica	990	1000
Absorb. máx. experim.	810	820
$3 \cdot 10^{-3}$	0,181	0,180
1-	5,92	5,83
$c \cdot 10^{-4}$	0,819	0,820
$c^2 \cdot 10^{-8}$	1,32	1,32
$K_{inest.}$	1,74	1,74
$K_{est.}$	$5,03 \cdot 10^{-10}$	$4,948 \cdot 10^{-10}$
	$1,98 \cdot 10^9$	$2,02 \cdot 10^9$

La constante de estabilidad, tras el correspondiente cálculo estadístico (70), resulta ser de $2,027 \cdot 10^9$, totalmente de acuerdo con la calculada por el método anterior.

El complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona es -en consecuencia- de estabilidad notable.

Método de Holme y Langmyhr.

En este método, la constante se obtiene a través de:

$$K = \frac{E_a / E_o \cdot m}{\left(b - \frac{n E_a}{m E_o} \right) \left(a - E / E_o \cdot a \right)}$$

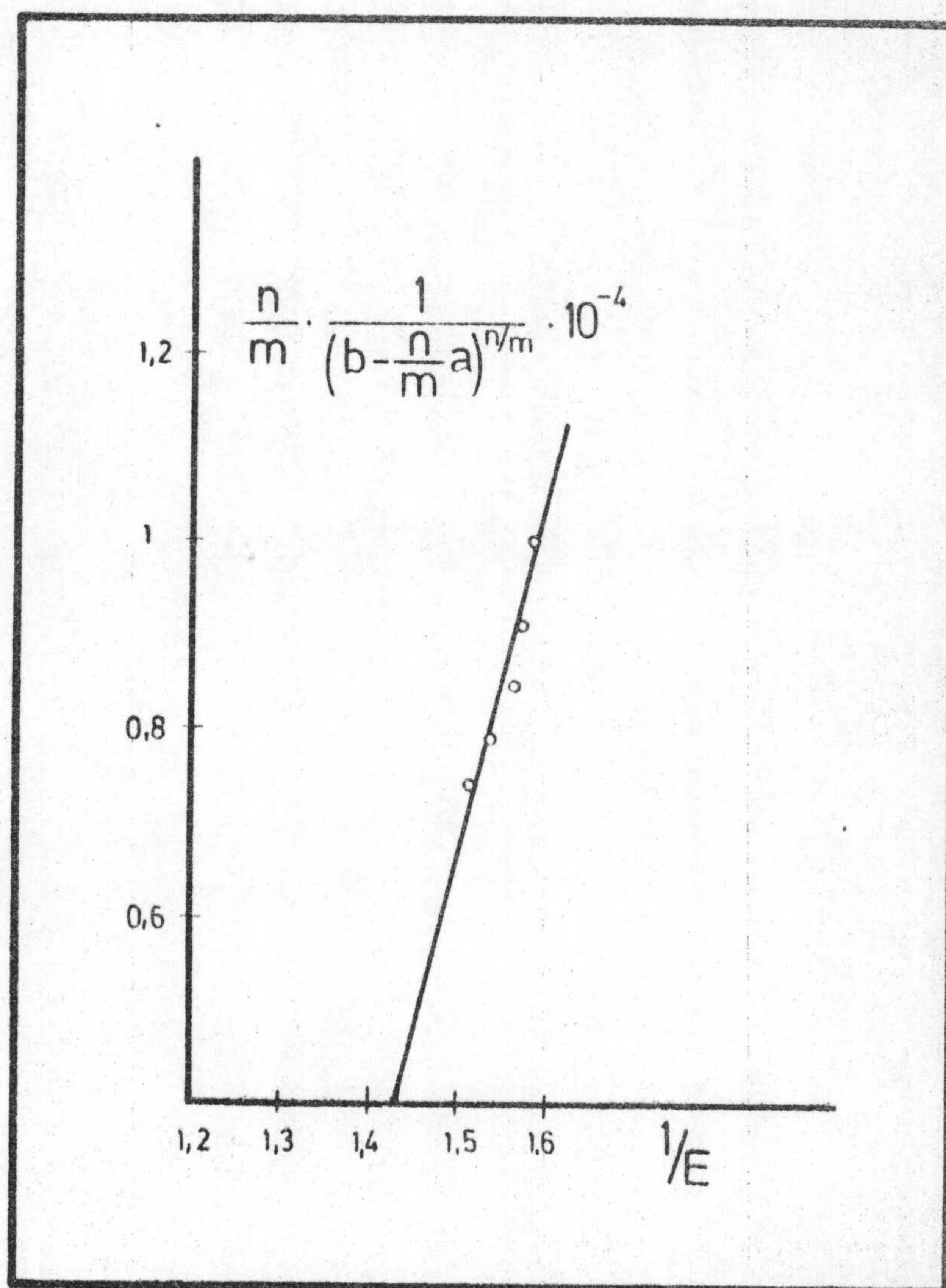
Como en el caso del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona, $n=1$ y $m=2$ la expresión queda:

$$K = \frac{E_a / 2E_o}{\left(b - \frac{1}{2} \frac{E}{E_o} \right) \left(a - \frac{E}{E_o} a \right)}$$

En esta expresión, a es la concentración de reactivo y b la concentración de Ce(III). E es la absorbancia experimental y E_o la absorbancia límite.

En la Tabla nº 38 se indican las condiciones experimentales empleadas y los valores encontrados para la constante de estabilidad del sistema Ce(III)-Quinalizarin complexona. Se ha mantenido constante la concentración de Quinalizarin complexona ($a = 2 \cdot 10^{-4}$ M) y variable la concentración de Ce(III) (valores de b).

Las absorbancias de las diferentes disoluciones han sido leídas a una longitud de onda de 560 nm, utilizando como blanco una disolución de reactivo de concentración $2 \cdot 10^{-4}$ M, en las mismas condiciones experimentales.



Gráfica nº 22. Método de Holme y Langmyhr para el complejo Ce(III)-Quinizarin complexona

TABLA Nº 38

<u>Solución</u>	<u>conc. Ce(III)</u>	<u>A. 10³ a 560 nm</u>	<u>Constantes</u>
1	2 . 10 ⁻⁴	630	2,38 . 10 ⁹
2	2,2 . 10 ⁻⁴	635	2,29 . 10 ⁹
3	2,4 . 10 ⁻⁴	640	2,36 . 10 ⁹
4	2,6 . 10 ⁻⁴	650	3,12 . 10 ⁹
5	2,8 . 10 ⁻⁴	660	4,73 . 10 ⁹

Los valores de \underline{b} empleados han sido 2; 2,2; 2,4; 2,6 y 2,8 . 10⁻⁴ M respectivamente.

El cálculo de E_o se ha realizado gráficamente (Gráfica nº 22) de acuerdo con el método seguido por los mismos autores. En las condiciones experimentales utilizadas, E_o resulta ser 0,696.

Aplicando el correspondiente cálculo estadístico, el valor de la constante de estabilidad, obtenido por este método, resulta ser (2,982 ± 0,46 . 10⁹).

Comparando los datos obtenidos por el método de L. Meites (2 ± 0,27) 10⁹ y el de Holme y Langmyhr (2,982 ± 0,46) . 10⁹ se puede comprobar la perfecta concordancia entre los valores resultantes por ambos métodos.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

DEL COMPLEJO

Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA - F⁻

ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL COMPLEJO Ce(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA Y EL ANION FLUORURO.

MININ, BARNINA y CHEREMUKHINA, en un trabajo publicado en 1. 973 (28), estudian la formación y propiedades de los complejos ternarios que forma la Quinalizarin complexona con algunos elementos de las tierras raras (Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio y Samario) y el ión fluoruro.

Los estudios llevados a cabo por los citados autores demuestran que las condiciones óptimas de formación de estos complejos son: disolución acuosa con un 30% de Dimetilformamida y un pH aparente de 3,9 a 4,2, conseguido mediante disolución reguladora de ácido acético-acetato sódico. La estequiometría hallada en estas condiciones es de 2 Quinalizarin complexona, 2 elemento raro y 1 ión fluoruro.

Ensayado el método, en numerosas ocasiones, para la identificación de pequeñas cantidades de ión fluoruro, hemos podido comprobar que los resultados que se obtienen son muy satisfactorios; por ello, nos interesó establecer las interferencias producidas por iones extraños en la identificación de pequeñas cantidades de ión fluoruro, así como la forma de evitarlas.

A continuación resumimos algunos de los datos obtenidos en las numerosas experiencias que -con tal fin- realizamos.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

REACTIVOS UTILIZADOS.

Disolución de Quinalizarin complexona.

Se utilizó una disolución de concentración 10^{-3} M, preparada tal como se ha expuesto en la página nº 41 .

Disolución de Ce(III).

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, por dilución de la - disolución madre preparada tal como se indica en la página nº 111 .

Disolución de Fluoruros.

Por pesada de la cantidad necesaria de FNa Merck R. A., se preparó una disolución de concentración $1,641 \cdot 10^{-2}$ M, a partir de la cual se prepararon posteriormente otras más diluídas.

Disolución reguladora.

Se preparó una disolución reguladora de pH 4,1 a partir de ácido acético 0,2 M y acetato sódico 0,2 M.

N,N Dimetilformamida Merck, R. A.

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION.

Para conocer tal influencia, se realizaron las siguientes experiencias variando el orden de adición de los reactivos, en la forma que se indica seguidamente:

1. - Reactivo + DMF + Tampón + F⁻
2. - F⁻ + DMF + Reactivo + Tampón
3. - F⁻ + Reactivo + DMF + Tampón
4. - F⁻ + Reactivo + Tampón + DMF

Los resultados obtenidos fueron:

- a) Operando en la forma primera, el complejo se forma instantáneamente, aunque, cuando disminuye la cantidad de fluoruros, lo hace con más lentitud, pero siempre en un tiempo no superior a 10 minutos.
- b) En el segundo caso no se forma el complejo, aún después de transcurridas 3 horas de su preparación.
- c) En los casos tercero y cuarto, inicialmente no se forma el complejo, pero sí lo hace al cabo de 1 hora de su preparación.
- d) En los tres últimos casos, se repitió la experiencia preparando el complejo y calentando a la temperatura de ebullición del agua con lo que se pudo comprobar, que, en las tres experiencias en estas condiciones, se formaba el complejo instantáneamente.

Parece lógico, por tanto, operar en la forma primera; es decir, Reactivo + Dimetilformamida + Tampón + Fluoruros, orden de adición que seguiremos para posteriores experiencias.

SENSIBILIDAD DE LA REACCION.

Para la determinación de la sensibilidad de la reacción se operó siguiendo el orden de adición anteriormente expuesto e introduciendo en tubo de ensayo graduado, 1 ml. de disolución de Ce(III) de concentración 10^{-3} M; 1 ml. de disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M; 1,5 ml. de Dimetilformamida; 1 ml. de disolución reguladora de pH 4,1 y cantidades decrecientes de disolución de fluoruros, siempre frente a un blanco que contenía todo igual excepto los fluoruros.

De esta forma, se pudo determinar la concentración límite que resultó ser de 1:15.000.000 con un pD de 7,19 siendo este el límite máximo en que se aprecia diferencia entre el blanco y el complejo.

INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR IONES EXTRAÑOS.

Debido a la alta sensibilidad de la reacción se pensó estudiar las posibles interferencias producidas por la presencia de iones extraños en la determinación de F^- .

Para ello, se operó de la siguiente forma:

- En tubo de ensayo graduado, se pusieron -por este orden y en las mismas concentraciones que se especifican en el estudio de la sensibilidad- $Ce(III)$, Quinalizarin complexona, DMF, Tampón, catión interferente -en concentración correspondiente a la determinación realizada- y, por último, la disolución de F^- .

- Se comprobó con un blanco compuesto por las mismas concentraciones de cada reactivo que lleva la muestra, excepto el catión interferente.

En la Tabla Nº 39 se recoge un resumen de los resultados obtenidos, de los cuales podemos deducir los siguientes datos:

1) No producen interferencia alguna los iones $Tl(I)$, $Hg(II)$, $As(V)$, $Au(III)$, $Pt(IV)$, $Os(VIII)$, $Cr(III)$, $UO_2(II)$, $Mn(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$, $Mg(II)$, $Rb(I)$, $Cs(I)$, $Li(I)$ y el anión $SO_4^{=}$.

2) Los iones $Bi(III)$, $Cu(II)$, $V(V)$, $Tl(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$, $Tl(IV)$, $Zr(IV)$, $Co(II)$ y $Ni(II)$, producen serias interferencias incluso a concentraciones bajas, del orden de 1 a 5 ppm.

El resto de los cationes estudiados producen interferencias cuando están en concentraciones que oscilan entre 10 y 100 ppm.

TABLA Nº 39

Ión extraño	Límite de conc. interf. ppm.	Ión extraño	Límite de conc. interf. ppm.
Ag(I)	50	Tl (III)	5
Pb(II)	20	Be(II)	20
Hg ₂ (II)	100	Ce(IV)	50
Tl (I)	no interf.	Ga(III)	1
Hg(II)	no interf.	In(III)	1
Bi(III)	5	La(III)	100
Cu(II)	5	Y(III)	20
Cd(II)	100	Th(IV)	10
Pd(II)	50	Ti (IV)	1
As(III)	100	Zr(IV)	1
As(V)	no interf.	UO ₂ (II)	no interf.
Sb(III)	50	Mn(II)	no interf.
Sn(II)	10	Co(II)	5
Au(III)	no interf.	Ni(II)	5
Se(IV)	100	Zn(II)	10
Ru(III)	50	Ca(II)	no interf.
Pt(IV)	no interf.	Sr(II)	no interf.
Os(VIII)	no interf.	Ba(II)	no interf.
W(VI)	10	Mg(II)	no interf.
V(V)	5	Rb(I)	no interf.
Mo(VI)	10	Cs(I)	no interf.
Al(III)	10	Li(I)	no interf.
Fe(III)	20	SO ₄ ⁼	no interf.
Cr(III)	no interf.		

ELIMINACION DE INTERFERENCIAS.

A la vista de la gran cantidad de cationes que causan interferencia en esta reacción, se pensó en la posibilidad de eliminar parte de estas interferencias con algunos reactivos que pueden actuar como agentes enmascarantes para, de esa forma, hacer la reacción más selectiva.

El procedimiento utilizado fue el mismo que en casos anteriores, comprobándose -experimentalmente- que si el agente enmascarante se agregaba después del ión extraño y los fluoruros, no se producía alteración alguna, mientras que si el agente enmascarante se agregaba antes que el ión extraño y los fluoruros (aunque estos se agregaran juntos), en ciertos casos, se eliminaba la interferencia.

Los reactivos utilizados como agentes enmascarantes fueron:

1. - EDTA (Acido etilen diamino tetraacético).

El EDTA no ejerce ninguna acción enmascarante en este caso, ya que, al agregarlo sobre el reactivo, este se decolora (probablemente debido a la formación de un complejo Ce(III)-EDTA) y después no se forma el complejo con F^- .

Sin embargo, también se comprobó que si el EDTA se agregaba aún en gran exceso sobre el complejo de F^- una vez formado, este no se decolora en absoluto, lo que nos da una idea de la estabilidad del complejo.

También se comprobó que si cualquiera de los iones que producen interferencia se agrega una vez formado el complejo de F^- , dicha interferencia no se produce.

2. - CN⁻ (Disolución de CNK 0,5 N).

En este caso, se consiguieron eliminar algunas de las interferencias producidas por cationes que forman complejos cianurados.

El resultado obtenido fue el siguiente:

- Se eliminaron totalmente las interferencias producidas por los cationes: Ni(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II) y Pd(II).
- Se redujo a 50 ppm. la interferencia de W(VI).
- Se redujeron a 20 ppm. las interferencias producidas por Zn(II) y V(V).
- Se redujo a 10 ppm. la interferencia producida por Co(II).

3. - SCN⁻ (Disolución de SCNK 0,5 N).

En este caso, sólo se consiguió reducir a 50 ppm. la interferencia producida por Mo(VI).

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Ce(III).

Se preparó a partir de $(\text{NO}_3)_3 \text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck R. A., según la forma descrita en la página 111 .

Disolución de Quinalizarincomplexona.

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, siguiendo el método descrito en la página 41 .

NN, Dimetil formamida Merck R. A.

Disoluciones reguladoras.

Se prepararon a partir de ácido acético 0,2 N y acetato sódico 0,2 N.

Disolución de Fluoruros.

Se preparó a partir de FNa Merck R. A., por pesada de 0,5640 g. del producto, disolviéndolo en agua desionizada y enrasando a un volumen final de 1 litro.

Su concentración resultó ser de $5,36 \cdot 10^{-2}$ M.

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

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN.

Para conocer esta influencia, se establecieron numerosos espectros de absorción a diferentes pH en las condiciones que, a continuación, se citan.

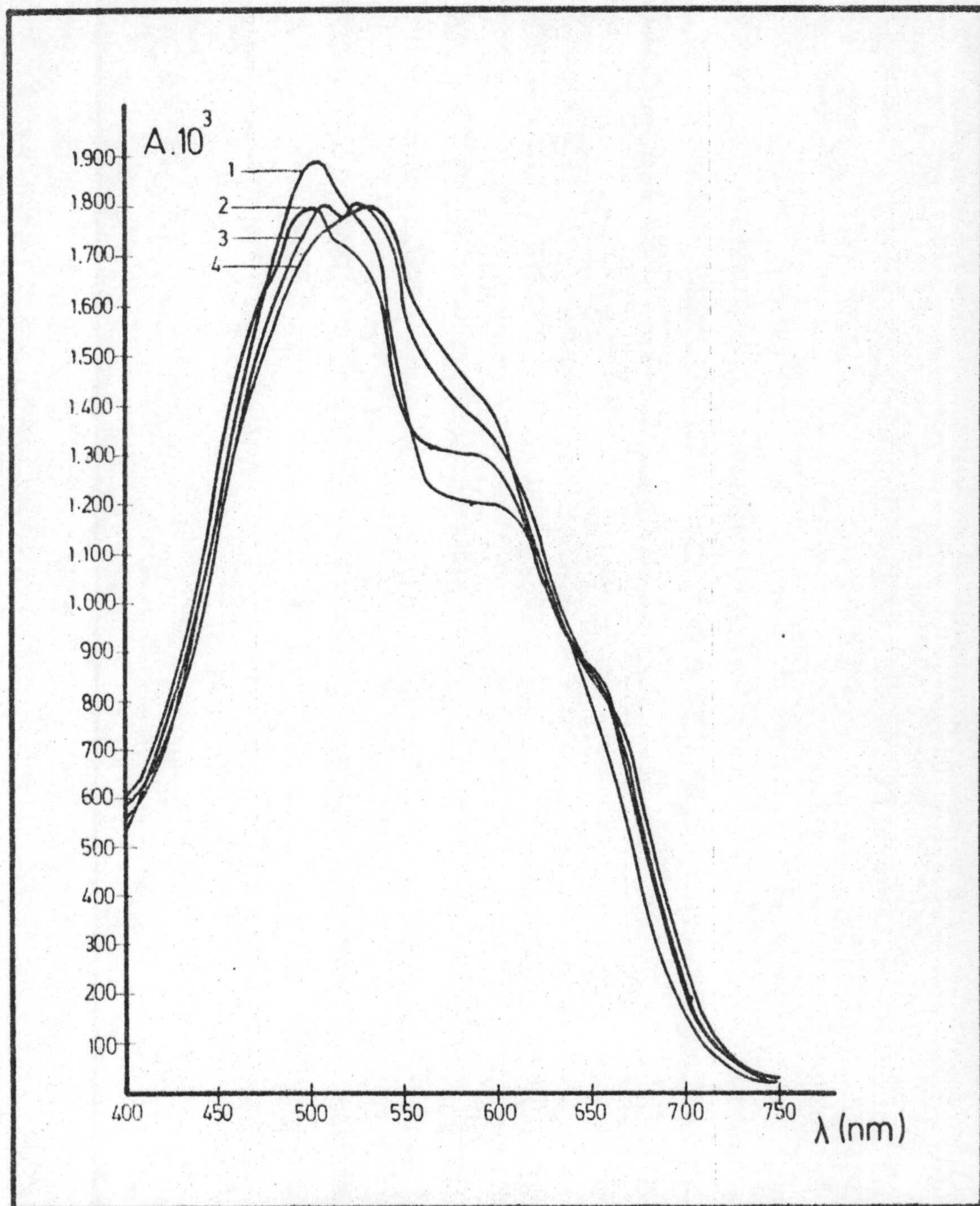
Disolución del complejo.

En un volumen final de 25 ml. se introdujeron 3 ml. de disolución de Ce(III) de concentración 10^{-3} M, 6 ml. de disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 7,5 ml. de Dimetil formamida, 5 ml. de disolución reguladora correspondiente, 1 ml. de disolución de Fluoruros 10^{-3} M y agua desionizada hasta el enrase.

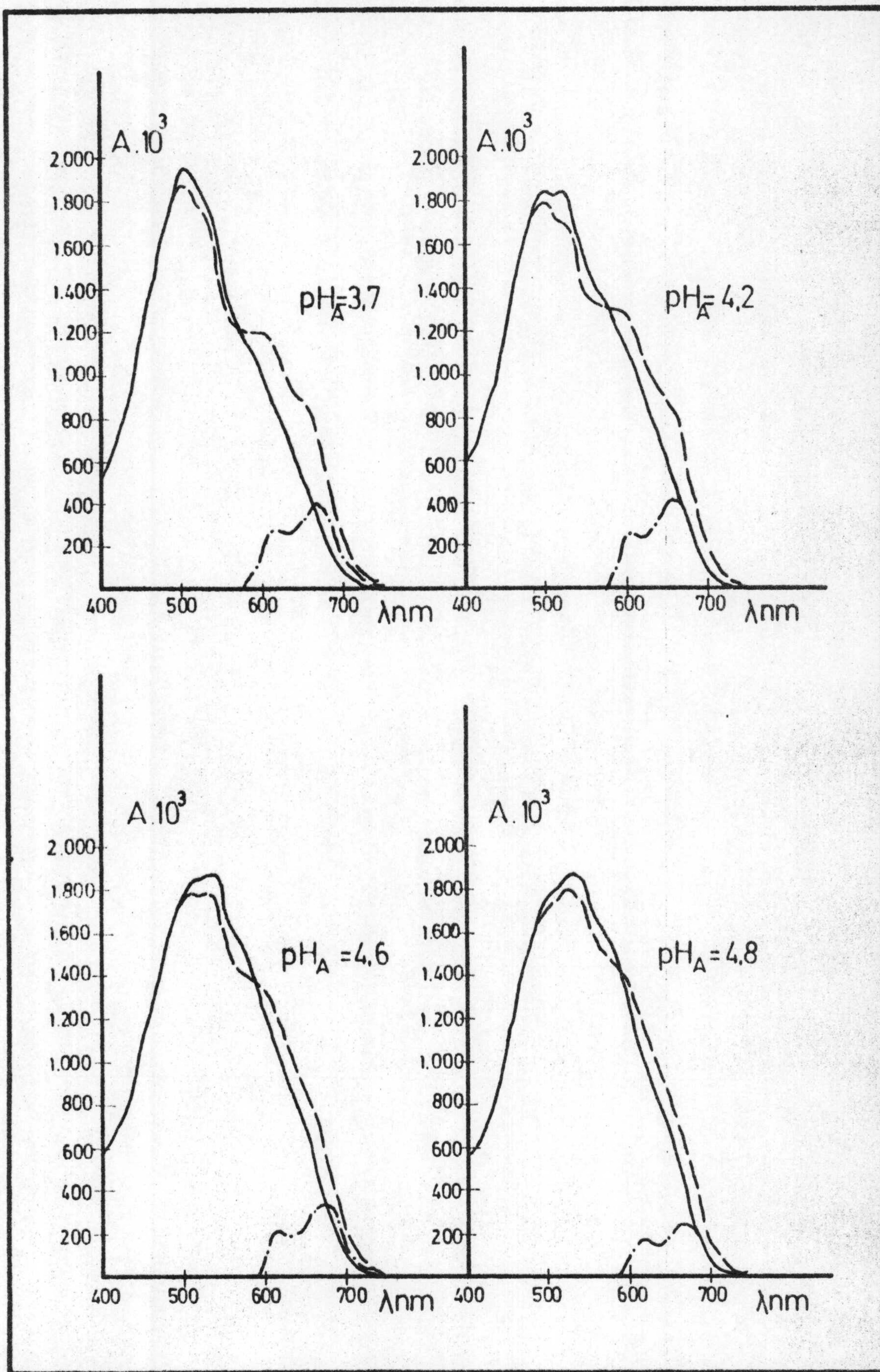
Para cada disolución de complejo se realizaron los espectros:

1. Tomando como blanco una disolución constituida por 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente, 7,5 ml. de Dimetil formamida y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.
2. Frente a un blanco formado por 3 ml. de la disolución de Ce(III) 10^{-3} M, 6 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 7,5 ml. de Dimetil formamida, 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase.

Los resultados obtenidos de la primera experiencia, se representan en la Gráfica nº 23, mientras que en las Gráficas nºs 24 se representan los resultados obtenidos en la segunda experiencia, en las que -además- se han representado, para mayor claridad, los espectros del reactivo en idénticas condiciones a las descritas para el complejo.



Gráfica nº 23. Espectros de absorción del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona- F^- en función del pH.



Gráfica nº 24. Espectros de absorción del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona- F^- frente a reactivo.

— complejo
- - - reactivo

El estudio de las anteriores Gráficas nºs 23 y 24 nos permite deducir que la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se produce a pH aparente = 4,2 y a la longitud de onda de 660 nm.

Por tanto, estas serán las condiciones que emplearemos para experiencias posteriores.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO.

Para conocer dicha estabilidad, se realizaron numerosas experiencias, algunas de las cuales resumimos a continuación.

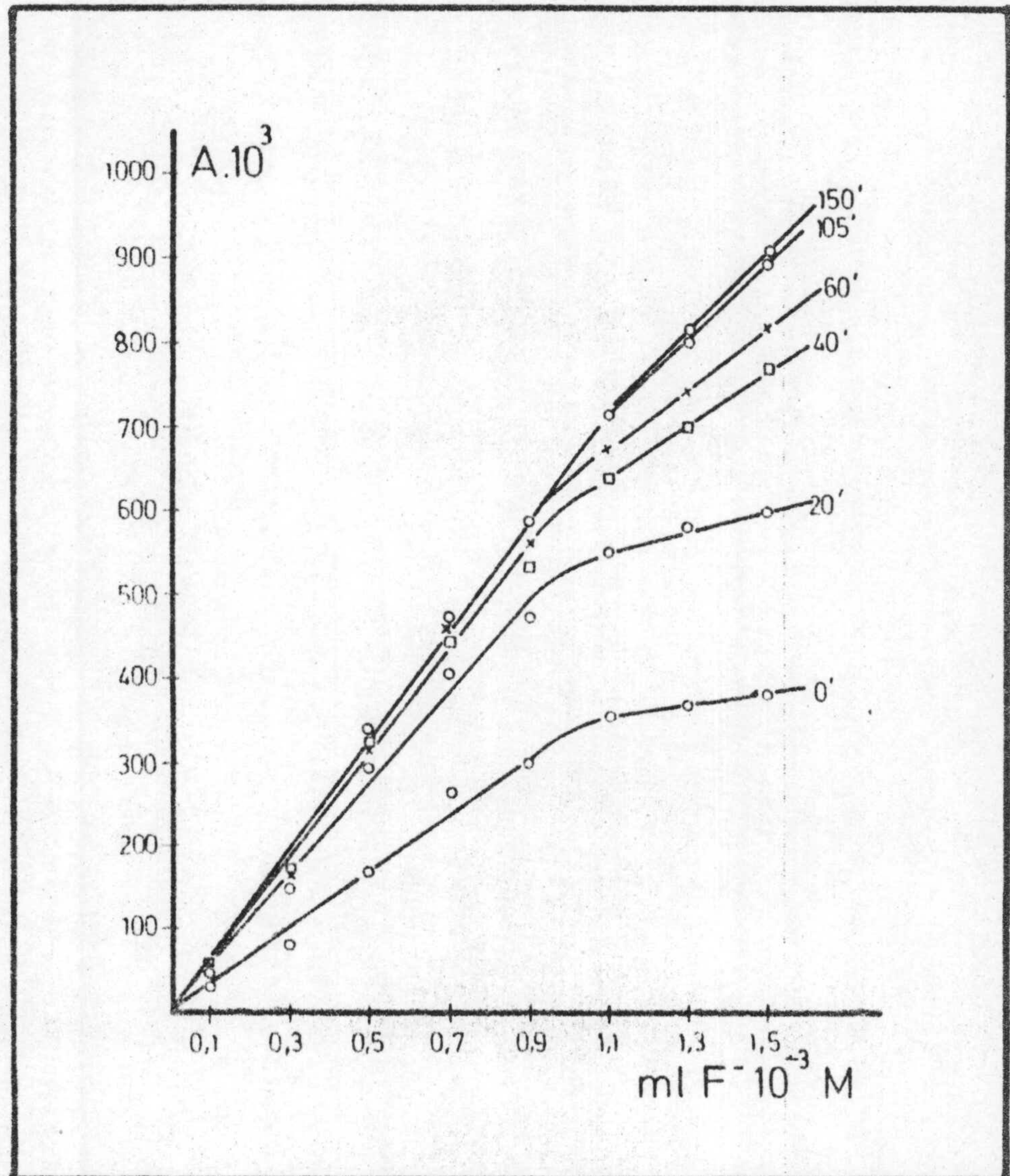
En matraces de 25 ml. se introdujeron 0,29 ml. de disolución de Ce(III) $1,56 \cdot 10^{-2}$ M, 9 ml. de disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, - 7,5 ml. de Dimetil formamida, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 3,35., cantidades variables de F^{-} (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,3 - y 1,5 ml. de la disolución 10^{-3} M) enrasando a continuación con agua desionizada.

Las absorbancias de las disoluciones se midieron a la longitud de onda de 660 nm y frente a un blanco formado por todos los reactivos mencionados anteriormente excepto los fluoruros.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla nº 40 y se representan en la Gráfica nº 25 .

TABLA Nº 40

Tiempo en minutos	A. 10^3							
	ml F^{-}							
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5
0	30	80	170	265	300	355	370	385
20	50	150	300	410	470	550	580	600
40	60	170	325	448	535	640	700	770
60	60	165	323	465	560	675	740	820
105	58	165	325	475	585	715	805	895
150	72	175	330	470	575	715	815	910



Gráfica nº 25. Estabilidad, en función del tiempo, del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona- F^- a pH = 3, 35.

De la observación de la Tabla nº 40 y de la Gráfica nº 25 podemos deducir que el complejo no es estable ni aún transcurridas dos horas y media de su preparación, ya que continúa aumentando la absorbancia.

A la vista de la lentitud con que se forma el complejo, nos decidimos a realizar varias experiencias en las que se estudiará la influencia - del tiempo de calefacción sobre la estabilidad del complejo.

De los resultados obtenidos después de calentar los matraces durante 15, 30, 45 y 60 minutos, podemos deducir que, en ninguno de los casos, se llega a la estabilización total del complejo.

Por tanto, aún a pesar de ser esas las condiciones en que se produce la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, decidimos realizar las mismas experiencias pero con disolución reguladora de pH 4, 1 para ver si, en esas condiciones, el complejo alcanzaba la estabilidad en menor tiempo.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO A pH = 4, 1.

Se realizaron numerosas experiencias, algunas de las cuales resumimos a continuación.

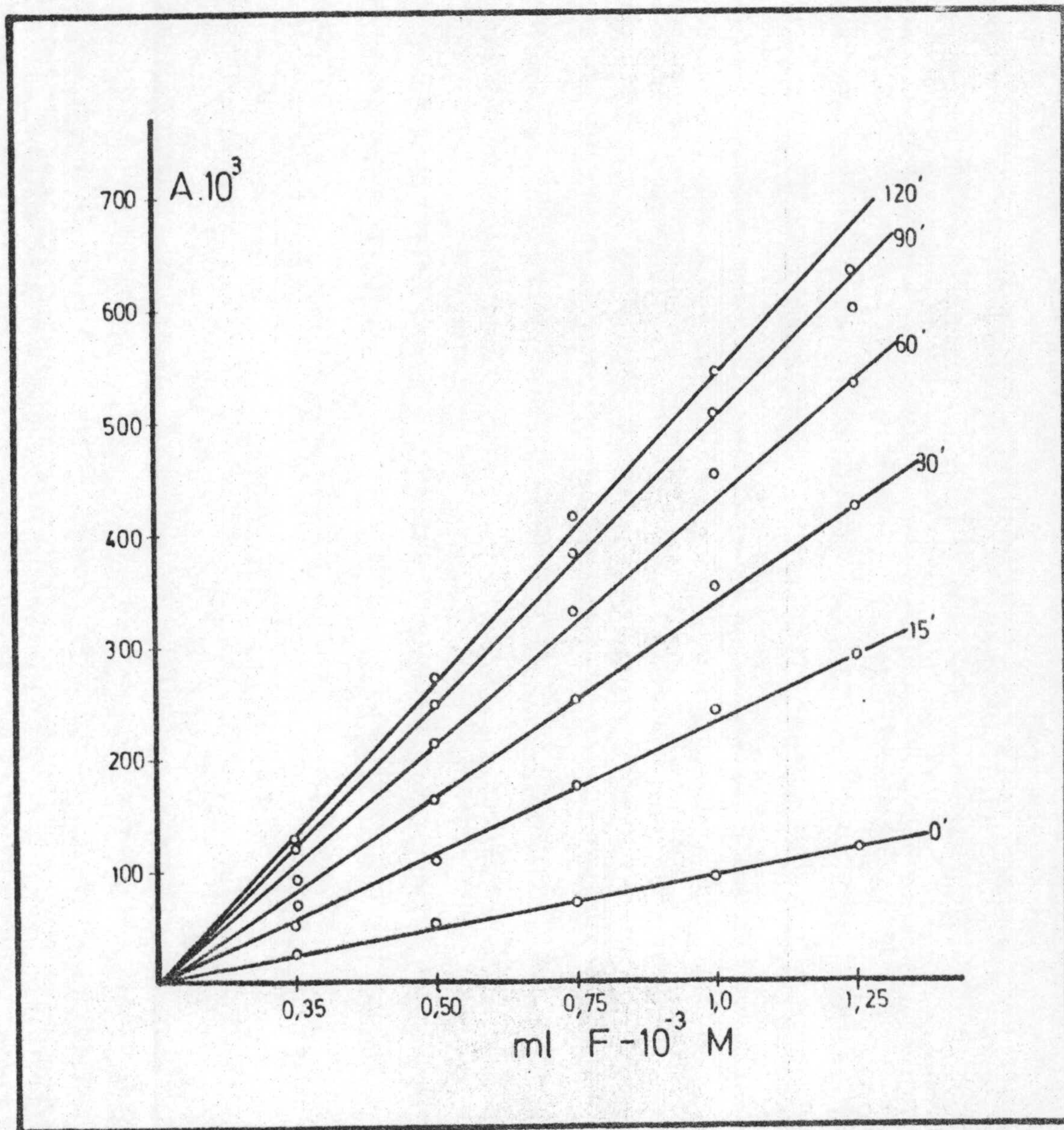
En matraces de 25 ml. se introdujeron 3 ml. de disolución de Ce(III) - 10^{-3} M, 6 ml. de disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 7,5 ml. de Dimetilformamida, 5 ml. de disolución reguladora de pH = 4, 1, las cantidades necesarias de F^{-} para que contuviese 0, 189, 0, 378, 0, 567, 0, 756 y 0, 945 ppm., enrasando a continuación con agua desionizada.

La medida de las absorbancias se llevó a cabo a la longitud de onda - de 660 nm midiendo en función del tiempo y empleando como disolución de referencia reactivo en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla Nº 41 :

TABLA Nº 41

Tiempo en minutos	A. 10^3				
	F^{-} (ppm)				
	0, 189	0, 378	0, 567	0, 756	0, 945
0	28	52	72	94	120
15	57	112	177	246	290
30	70	160	255	357	420
60	92	215	335	455	530
90	115	250	384	508	600
120	130	275	415	548	630



Gráfica nº 26. Estabilidad, en función del tiempo, del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona-F⁻ a pH = 4, 1.

Para mayor claridad, los datos obtenidos en la Tabla N^o 41 , se han resumido también en la Gráfica N^o 26 de cuya representación- podemos deducir:

- 1.- El complejo presenta un desarrollo muy lento, puesto - que a lo largo del tiempo en que se realizó la experiencia, aumenta constantemente sin llegar a estabilizarse.
- 2.- En dicha gráfica, se observa -también- que , en cual - quier caso, aún aumentando la absorbancia constante - mente, se cumple la ley de Lambert-Beer.

De estos datos deducimos la necesidad de calentar los matraces antes de realizar las medidas de la absorbancia para ver si se acelera el desarrollo del complejo y se alcanza la estabilidad.

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALEFACCION.

Para conocer dicha influencia, se realizaron diversas experiencias variando el tiempo de calefacción y las condiciones experimentales que, a continuación, señalamos para cada una de ellas.

1. - En matraces de 25 ml. se introdujeron 3 ml. de disolución de Ce(III) 10^{-3} M, 6 ml. de disolución acuosa de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, 7,5 ml. de DMF, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 4,1 y cantidades variables de F^{-} (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 y 1,2 ml. de la disolución 10^{-3} M), enrasando con agua desionizada hasta el final.
2. - En matraces de 25 ml. se introdujeron 3,5 ml. de disolución de Ce(III) 10^{-3} M, 7 ml. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3} M, 7,5 ml. de DMF, 5 ml. de la disolución reguladora y cantidades variables de F^{-} (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 y 1,6 ml. de la disolución 10^{-3} M) - enrasando con agua desionizada hasta el volumen final.
3. - En matraces de 25 ml. se introdujeron 3,5 ml. de disolución de Ce(III) de concentración 10^{-3} M, 7 ml. de la disolución acuosa de reactivo, 7,5 ml. de DMF, 5 ml. de la disolución reguladora y cantidades variables de F^{-} (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1 y 1,3 ml. de la disolución 10^{-3} M) enrasando hasta el volumen final con agua desionizada.

En todos los casos, las medidas de la absorbancia se realizaron después de enfriar los matraces a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 660 nm.

Los datos obtenidos se resumen en la Tabla Nº 42 .

TABLA Nº 42

15 min. a 100° C				30 min. a 100° C			45 min. a 100° C		
ml. F ⁻	Tiempo min.			ml. F ⁻	Tiempo min.		ml. F ⁻	Tiempo min.	
	0	15	45		0	240		0	30
0,2	70	75	82	0,2	100	137	0,1	66	62
0,4	188	195	210	0,4	200	255	0,3	194	194
0,6	310	318	337	0,6	310	380	0,5	307	306
0,8	410	417	432	0,8	450	545	0,7	420	420
1,0	510	530	530	1,0	570	665	0,9	540	540
1,2	605	635	638	1,2	665	760	1,1	635	640
				1,4	720	820	1,3	710	710
				1,6	805	870			

A. 10³

A. 10³

A. 10³

De los datos resumidos en la Tabla Nº 42 podemos deducir que:

1. - Tanto en la primera experiencia como en la segunda, aunque disminuye la inestabilidad, no se llega a alcanzar una estabilidad aceptable, por lo que continuamos aumentando el tiempo de calefacción.
2. - En esta tercera experiencia se observa claramente, que se alcanza la total estabilidad del complejo.

Por lo tanto, esta será la temperatura y el tiempo de calefacción empleados para posteriores experiencias.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO.

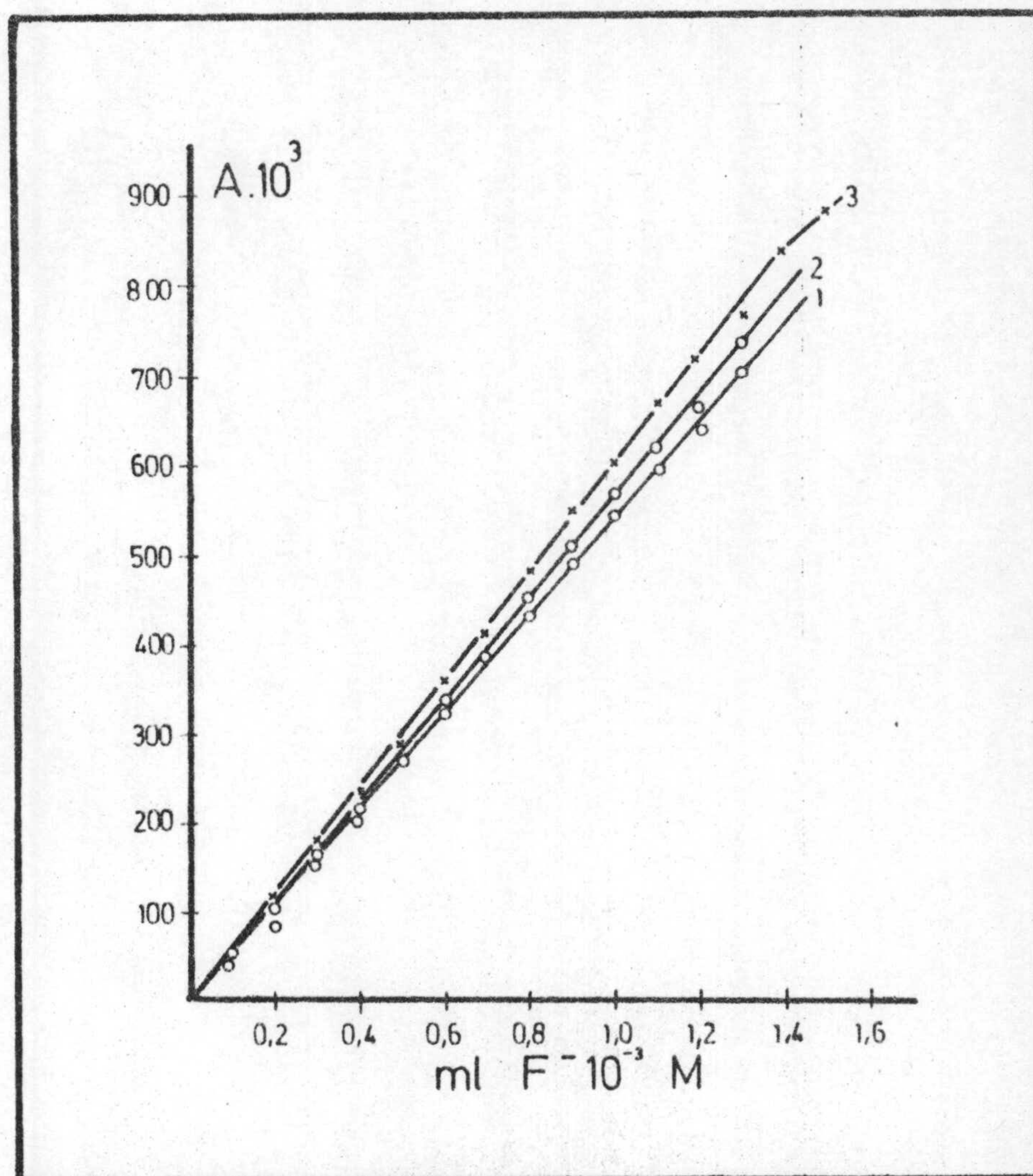
Se realizaron diversas experiencias para conocer la influencia de la concentración de reactivo, las cuales -para mayor claridad- se resumen en la Tabla Nº 43 .

De los datos resumidos en la Tabla Nº 43 se deduce claramente, que al aumentar la cantidad de reactivo aumenta la absorbancia del complejo, sobre todo en los puntos en los que la concentración de ión F^- es mayor, con lo cual se obtiene un mejor cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

TABLA N^o 43

ml. Reactivo	ml. F ⁻ 10 ⁻³ M															
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
3 ml. Ce(III) + + 6 ml. Q. C.	55	82	165	210	270	337	380	432	490	545	595	638	705			
3,5 ml. Ce(III)+ + 7 ml. Q. C.	40	100	155	200	270	325	385	450	505	570	620	665	735	720		805
4,5 ml. Ce(III)+ + 9 ml. Q. C.	44	120	175	240	290	360	418	485	550	600	675	720	765	840	880	

A. 10³



Gráfica nº 27. Influencia de la concentración de reactivo sobre el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona-F⁻

1. 3 ml. Ce(III) + 6 ml. Quinalizarin complexona
2. 3,5 ml. Ce(III) + 7 ml. Quinalizarin complexona
3. 4,5 ml. Ce(III) + 9 ml. Quinalizarin complexona

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE F^- MEDIANTE EL COMPLEJO Ce(III)- QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Las disoluciones a utilizar se prepararon de la misma forma que las que se describen en la parte experimental, siendo las condiciones operatorias las mismas que las empleadas anteriormente.

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.

Se operó de la siguiente forma:

En matraces de 25 ml. se introdujeron 0,29 ml. de disolución de Ce(III) de concentración $1,56 \cdot 10^{-2}$ M, 9 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona, 7,5 ml. de Dimetil formamida, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 4,1 y la cantidad necesaria de fluoruros para que su concentración fuera desde 76, 226, 378, 529, 680, 831, 982, 1134 ppb. de ión F^- , enrasando a continuación con agua desionizada.

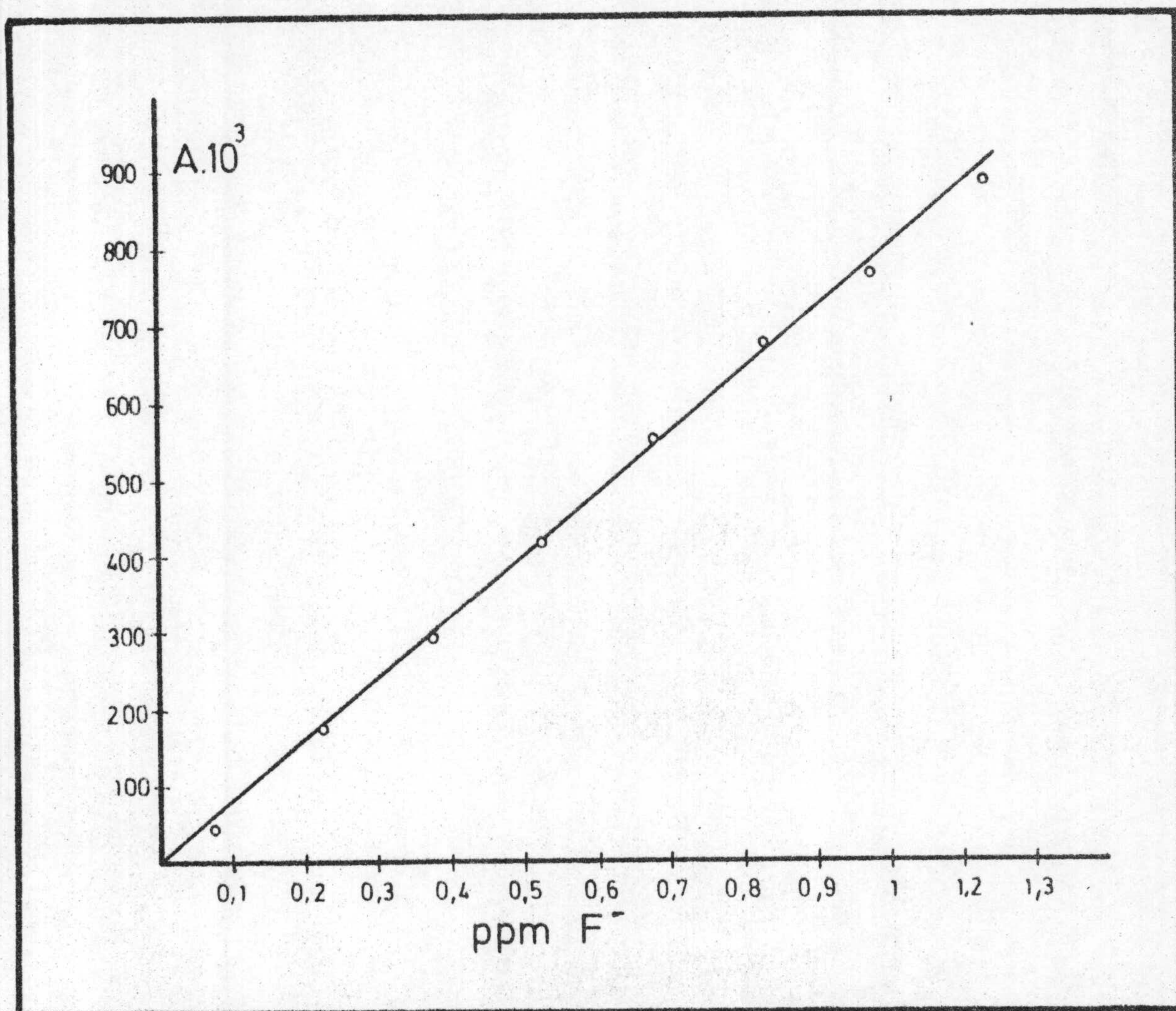
Los matraces se calentaron en baño de agua durante 45 minutos a la temperatura de ebullición del agua, enfriándose posteriormente a temperatura ambiente.

Las medidas de absorbancia se realizaron a la longitud de onda de 660 nm.

Los datos obtenidos se reúnen en la Tabla Nº 44 y se representan en la Gráfica nº 28 .

TABLA Nº 44

A. 10 ³	F ⁻ ppb.							
		76	226	378	529	680	831	982
	44	175	290	418	550	675	765	880



Gráfica nº 28. Determinación espectrofotométrica de F⁻ mediante el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona. Ley de Lambert-Beer.

De los datos resumidos en la Tabla Nº 44 y de la representación gráfica Nº 28 se deduce el excelente cumplimiento de la ley de Lambert-Beer - del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona-F⁻, en el intervalo de concentraciones de 76 a 1.134 ppb cuando se opera en las condiciones indicadas.

Las múltiples experiencias realizadas, nos permiten aconsejar como más recomendable el siguiente:

Método.

En matraces aforados de 25 ml. se introduce la cantidad necesaria de - Ce(III) para que su concentración en el matraz sea de $1,8 \cdot 10^{-4}$ M. Se le agregan 9 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona en agua 10^{-3} M 7,5 ml. de Dimetil formamida, 5 ml. de la disolución reguladora de pH-4,1 y el volumen necesario de la disolución de Fluoruros, para que su - concentración esté comprendida entre 76 y 1.134 ppb enrasando con agua desionizada.

Se calientan los matraces en baño de agua durante 45 minutos a temperatura de ebullición del agua, enfriándose posteriormente a temperatura - ambiente.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 660 nm frente a una disolución de referencia conteniendo reactivo, Dimetil formamida y disolución reguladora en idéntica concentración que las utilizadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de F⁻ de concentración - comprendida entre 76 y 1134 ppb. tratadas de forma idéntica a la muestra problema.

Error y reproducibilidad del método.Error. -

Para establecerlo, se operó en las mismas condiciones que las utilizadas para el método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón, se utilizaron disoluciones conteniendo 76, 226, 378, 529, 680, 831, 982 y 1134 ppb. de F^- para las que se observaron absorbancias de ($A \cdot 10^3$) 44, 175, 290, 418, 550, 675, 765 y 880 respectivamente.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron en las mismas condiciones los resultados que se resumen en la Tabla Nº 45.

TABLA Nº 45

F^- puesto ppb	Absorb. observ. $A \cdot 10^3$	F^- hallados ppb	Diferencias F^- ppb	Error %
76	25	43	33	43,4
226	140	180	46	20,35
378	288	375	3	0,79
529	415	525	4	0,75
680	530	655	25	3,67
831	660	812	19	2,28
982	775	994	12	1,22
1134	860	1108	26	2,29

Reproducibilidad. -

Para determinar la reproducibilidad, se prepararon 10 disoluciones que contenían 680 ppb. de ión Fluoruro.

Operando en idénticas condiciones que las del método operatorio, - se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla Nº 46 .

TABLA Nº 46

F ⁻ puesto ppb	A. 10 ³	F ⁻ hallado ppb	x - \bar{x}		(x - \bar{x}) ²
680	545	673		5, 2	27, 04
680	545	673		5, 2	27, 04
680	560	692	13, 8		190, 44
680	540	667		11, 2	125, 44
680	565	698	19, 8		392, 04
680	550	680	1, 8		3, 24
680	535	661		17, 2	295, 84
680	540	667		11, 2	125, 44
680	565	698	19, 8		392, 04
680	545	673		5, 2	27, 04
			55, 2	55, 2	1605, 60
\bar{x}	678, 2				

De estos datos, se deducen los siguientes valores:

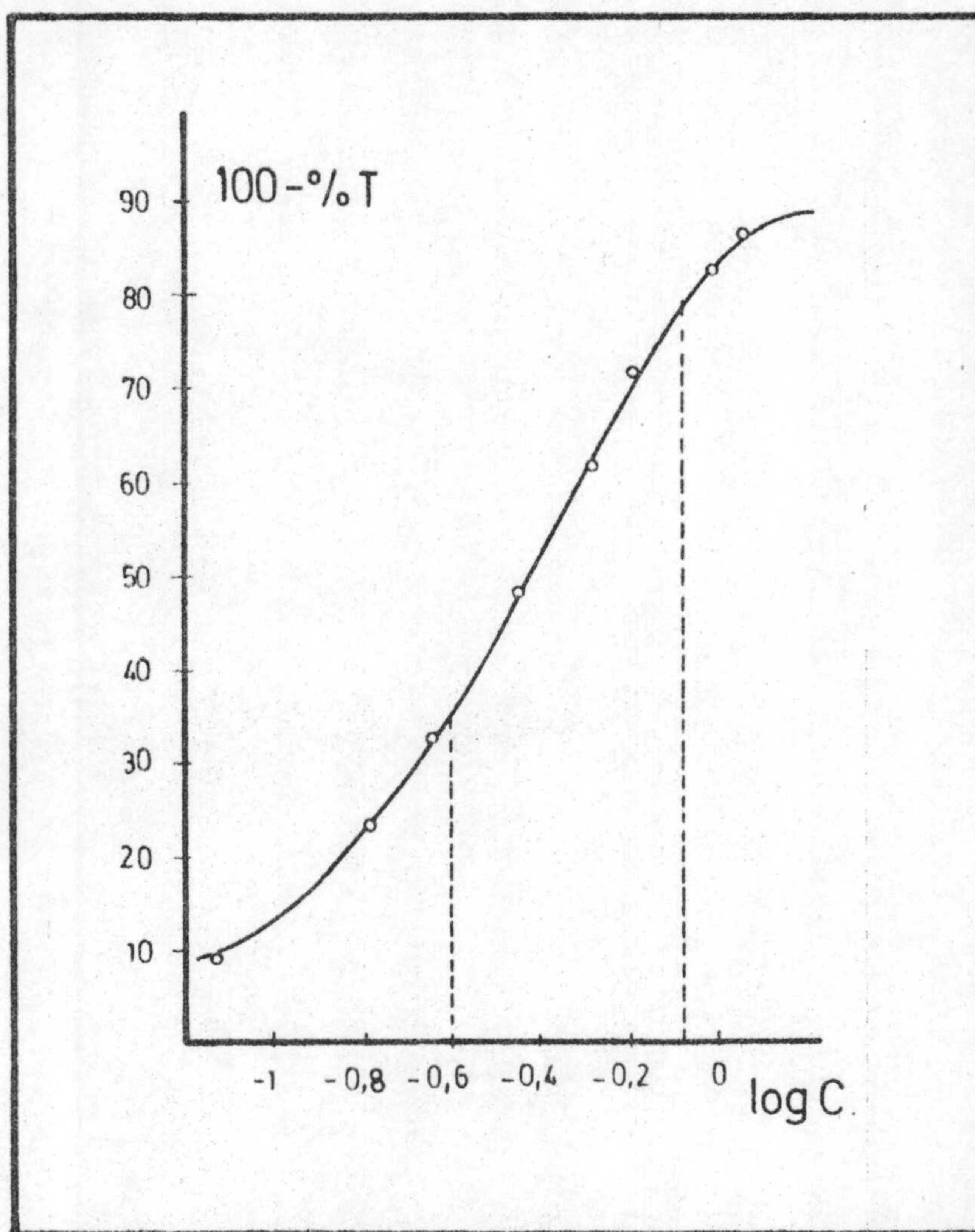
VARIANZA	0,0001783
DESVIACION TIPICA	$\pm 0,0133$
DESVIACION MEDIA	$\pm 0,0042$

Teniendo en cuenta que la tabla de Fischer da para $P=0,05$ y $N=9$ un valor de $t= 2,262$, resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites $\bar{x} \pm \sigma t$, es decir, entre $0,678 \pm 0,0133 \cdot 2,262$ o sea, entre 0,708 y 0,648.

Así, el valor medio, tiene el 95% de probabilidades de hallarse entre los límites $\bar{x} \pm \bar{\sigma}_m t$, es decir, entre $0,678 \pm 0,0042 \cdot 2,262$, o sea, entre 0,6875 y 0,6685.

El error relativo sobre el valor medio resulta ser 1,40%.

La representación gráfica de Ringbom, Gráfica Nº 29 (Absorbancia frente a $\log c$) permite deducir que el intervalo de concentración de F^- para el que el error es mínimo, operando en las condiciones descritas anteriormente es el comprendido entre 0,378 y 0,831 ppm.



Gráfica nº 29. Determinación espectrofotométrica de F^- mediante el complejo $Ce(III)-Q. C.$
Curva de Ringbom.

Propuesto este nuevo método para la determinación espectrofotométrica de F^- , nos parece conveniente comparar los datos fundamentales obtenidos con los de otros métodos que utilizan como reactivo Alizarin complexona. Tal comparación la resumimos en la Tabla Nº 47 .

De los datos resumidos en la Tabla nº 47 podemos deducir que la determinación espectrofotométrica de F^- mediante el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona es totalmente comparable a la realizada utilizando Alizarin complexona, puesto que:

1. - El intervalo de pH óptimo en el que se desarrolla el método es prácticamente el mismo en todos los casos.
2. - El método aumenta de sensibilidad cuando se utiliza un disolvente orgánico como en este caso Dimetil formamida.
3. - El intervalo de concentraciones para el que es válido el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer es similar al determinado por otros métodos, siendo el error relativo sobre el valor medio cometido de 1,40%, menor incluso que para el complejo La(III)-Quinalizarin complexona.

TABLA Nº 47

Reactivo	Determin. cualitativa	Determin. cuantitativa	λ de trabajo	pH (AcH-AcNa)	Disolvente	Intervalo de concentraciones	Interferencias	Error	Estequiometría
AIC-Ce(III)	Identificación				Agua	0,2 ppb F^-	Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}		
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.	610 m	4,3	Agua	8-35 ppb F^-		0,5 %	
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.	610 m	4,3	Agua	5-30 ppb F^-		0,27 %	AIC-Ce(III): F^- 1:1
AIC-La(III)		Espectrofotom.	615 m	5,4	Agua	0,25 ppb F^-			
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.	610 m	5,0 - 5,2	Agua	0,1-160 ppm F^-			
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.	580 m		Extracción con: tribencilamina+ Alc. pentílico y sec. butílico	0,25-7 ppb F^- en 150 ml. H_2O		0,39 %	
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.	610 m			10-30 ppb F^-	Al^{3+} , Fe^{3+}		
AIC-La(III)		Espectrofotom.		4,50	Acetona 16% v/v	25 ppb F^-	Al^{3+}		
AIC-Ce(III)		Espectrofotom.		4,1 - 4,6 4,0 - 4,2	Acetonitrilo 30% v/v				AIC: Ce(III) 1:1 AIC:Ce(III) 1:2, 5
AIC-La(III)		Espectrofotom.	623 m	4,6 - 5,6	4 ml. DMF/25 ml.	0,1-1,25 ppm F^-	NO_2^- , VO_2^- , PO_4^{3-} , MoO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, S^{2-}		AIC:La(III) 1:1
AIC-La(III)		Espectrofotom.	570 m		Isobutanol y Cl^- hidroxilamina	0,1-1 ppb F^-	Ni(II), Co(II)		
QC-Ce(III)		Espectrofotom.	660 m	4,1	DMF 30%	0,07-1,1 ppm		1,40%	
QC-La(III)		Espectrofotom.	660 m	4,0	DMF 30%			5 %	QC-La(III): F^- 2:2:1

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

DEL COMPLEJO

Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Y(III) MEDIANTE
QUINALIZARINCOMPLEXONA.

Siguiendo el propósito antes apuntado, al tratar la determinación espectrofotométrica de Ce(III), de estudiar la aplicabilidad de la Quinalizarin complexona como reactivo para la determinación cuantitativa - de aquellos iones con los que la sensibilidad de la reacción cualitativa es más elevada, tratamos de conocer tal posibilidad aplicada a la determinación de Y(III), para el que la mencionada sensibilidad, expresada en concentración límite es de $1:1, 1 \cdot 10^6$.

A continuación, se resumen algunos de los resultados obtenidos en las numerosas experiencias que, con tal fin, hemos realizado.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

DISOLUCIONES EMPLEADAS.

Disolución de Y(III).

Se preparó disolviendo en agua desionizada $(\text{NO}_3)_3 \text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck R. A. Su exacta concentración se determinó volumétricamente mediante EDTA a pH 8-9, con tartrato en el medio para evitar la precipitación del hidróxido, en caliente y utilizando NET como indicador, según se describe en (68).

El promedio de tres determinaciones dió como valor de tal concentración $6,43 \cdot 10^{-2}$ M. Las diferentes disoluciones empleadas, se prepararon por dilución adecuada de la anterior, con agua desionizada.

Disolución de reactivo.

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, disolviendo 0,418 g. de Quinalizarin complexona, en agua con la cantidad estequiométrica de NaOH para formar la sal disódica, enrasando con agua desionizada hasta un litro.

Disoluciones reguladoras.

Se prepararon a partir de ácido acético, acetato sódico, ácido clorhídrico e hidróxido amónico Merck R. A.

En todos los casos, se comprobó el pH de las disoluciones por uso del pH-metro.

Aparatos utilizados.

- pH-metro modelo Radiometer, pH meter-4, tipo PHM. 4.
- Espectrofotómetro Beckman modelo D. B. G. T. provisto de registrador.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE COMPLEJO Y REACTIVO.

Para conocer dicha influencia, se establecieron numerosos espectros de absorción a diferentes pH, utilizando las siguientes condiciones operativas:

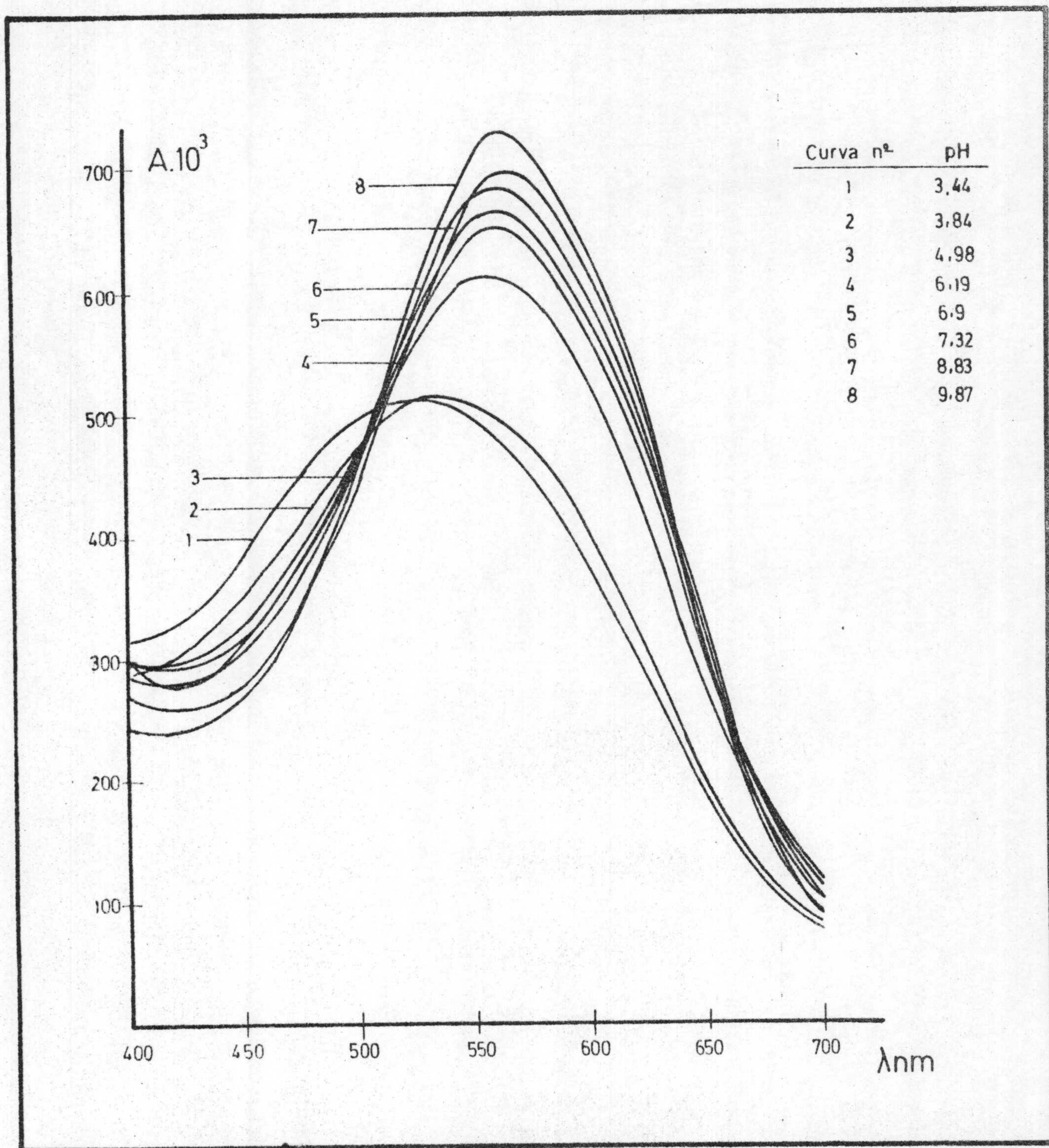
Disolución del complejo.

En un volumen final de 50 ml. se introdujeron 6,9 ml. de disolución de Y(III) $8,13 \cdot 10^{-4}$ M, 22,5 ml. de disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase. La proporción molar de Reactivo a Y(III) fue, por tanto, 1:1.

Para cada disolución de complejo se realizaron dos espectros:

1. - Tomando como blanco una disolución constituida por 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente, y agua desionizada hasta un volumen final de 50 ml.
2. - Frente a un blanco formado por 22,5 ml. de la disolución de reactivo $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta un volumen final de 50 ml.

Los resultados obtenidos en la primera experiencia se representan en la Gráfica nº 30, mientras que en las Gráficas nºs. 31 y 32 se representan los resultados obtenidos en la segunda experiencia, en las que además -para mayor claridad- se han representado los espectros del reactivo en idénticas condiciones a las descritas anteriormente para el complejo.



Gráfica nº 30. Espectros de absorción del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona en función del pH.

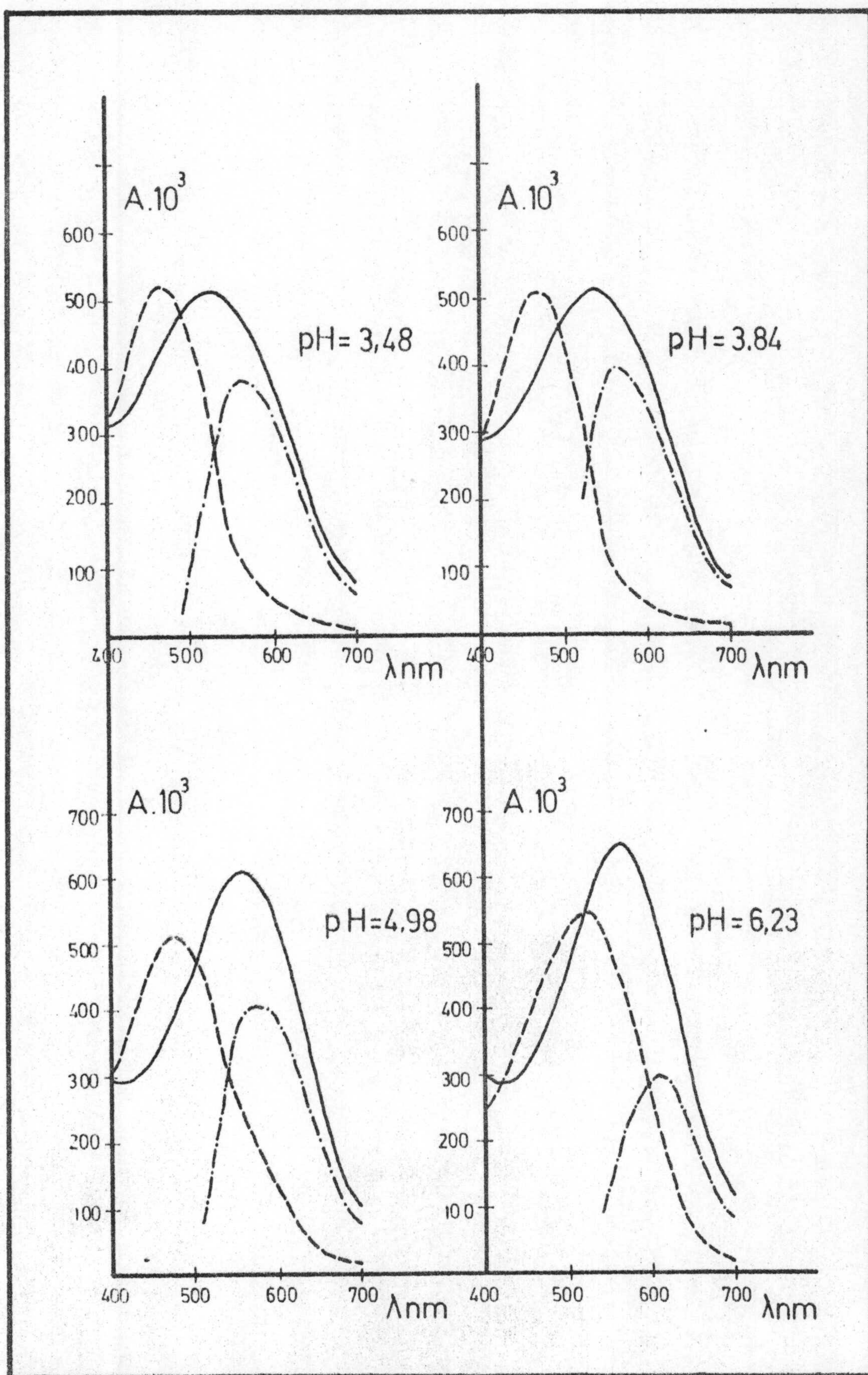
La observación de la Gráfica Nº 30 demuestra que el pH ejerce una influencia apreciable sobre el complejo en estudio.

Se observa, que en el intervalo de pH comprendido entre 3,44 y 6,19- aumenta la absorbancia del complejo, al mismo tiempo que el máximo - de absorción se va desplazando hacia longitudes de onda más largas - (desde 525 nm a pH =3,44 hasta 560 nm a pH=6,19). Por lo tanto, en - ese intervalo de pH, se da un efecto batocrómico.

A partir de pH=6,9 hasta pH=9,87 continua aumentando la absorbancia- del complejo -aunque en menor grado- pero, se conserva el máximo de- absorción a la longitud de onda de 560-565 nm.

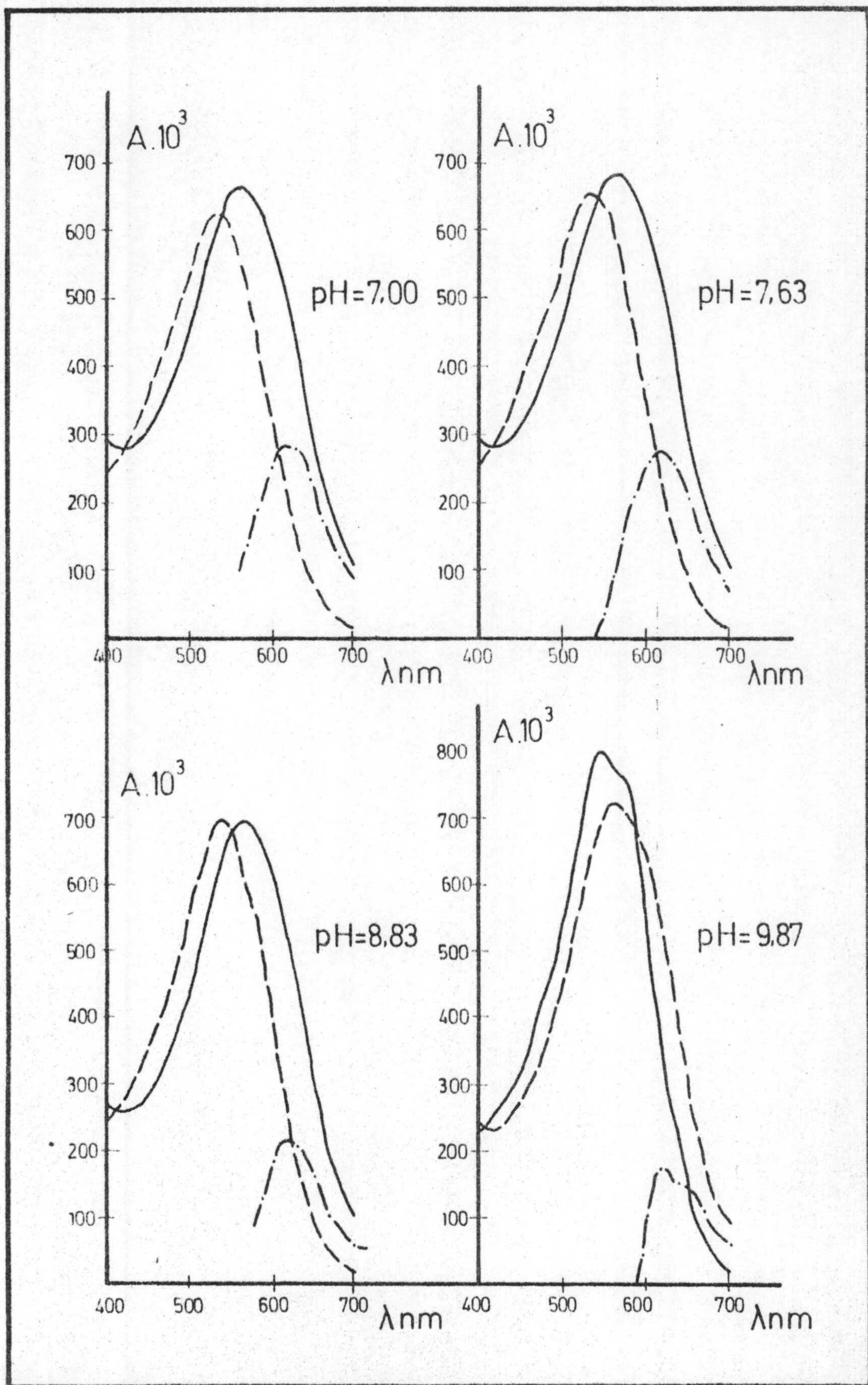
De aquí podemos deducir:

1. - Dentro de los valores estudiados, el complejo se muestra - más estable para el intervalo de pH comprendido entre 6,9 y 9,87.
2. - La estabilidad del complejo decrece en cuanto el valor del pH es menor de 3.



Gráfica nº 31. Espectros de absorción del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

— complejo
- - - reactivo



Gráfica nº 32. Espectros de absorción del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

— complejo - - - - reactivo

El estudio de las anteriores Gráficas N^{os} 31 y 32 demuestra que existe un sólo intervalo de pH, donde es máxima la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, correspondiendo esta para un - pH=5 y una longitud de onda de 575 nm.

Por lo tanto, para posteriores experiencias, elegimos las condiciones de pH y longitud de onda anteriormente citadas.

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.

Se realizaron varias experiencias, operando en todas ellas de la forma siguiente:

En matraces de 25 ml. se introdujeron por este orden: los ml. de Y(III) para que contuviese 2, 4, 6, 8, 10 y 12 ppm. de Y(III), 5 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M y 5 ml. de la disolución reguladora de pH = 5, diluyendo hasta 25 ml. con agua desionizada.

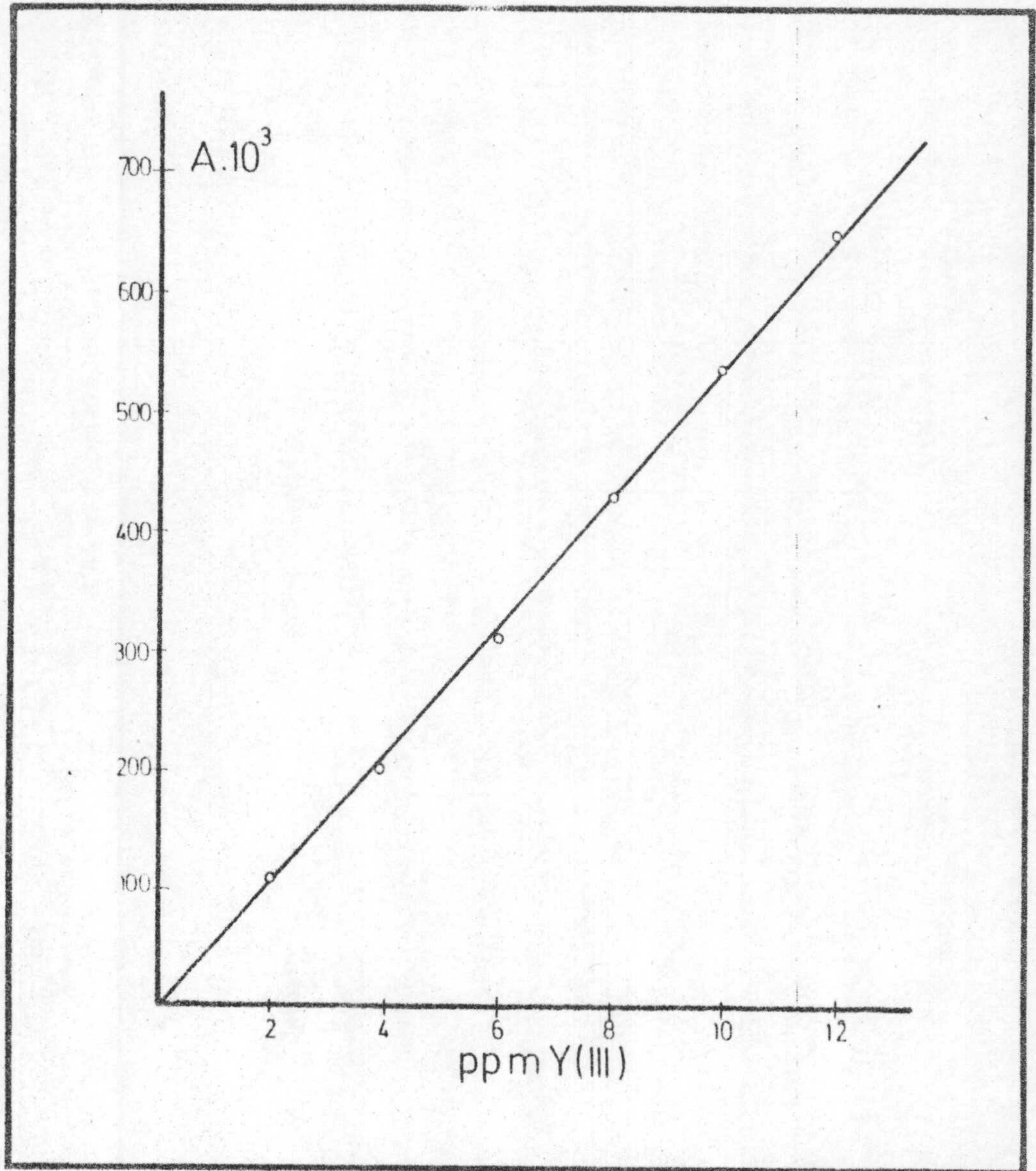
Las absorbancias se midieron a una longitud de onda de 575 nm. frente a un blanco que contenía, 5 ml. de la disolución de reactivo, 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta 25 ml.

Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla Nº 48 .

TABLA Nº 48

Tiempo (minutos)	Y(III) 2 ppm	Y(III) 4 ppm	Y(III) 6 ppm	Y(III) 8 ppm	Y(III) 10 ppm	Y(III) 12 ppm
0	95	180	290	420	535	640
15	95	180	290	420	535	640
30	95	185	300	425	540	640
60	105	195	300	430	540	640
90	105	200	310	430	540	650

A. 10^3



Gráfica nº 33. Determinación espectrofotométrica de Y(III) mediante Quinalizarin complexona.
Ley de Lambert-Beer.

De los datos reunidos en la Tabla Nº 48 podemos deducir:

1. - En las condiciones experimentales empleadas, el complejo es estable al menos durante 1 hora, tiempo suficiente para realizar experiencias posteriores.
2. - Operando en las condiciones antes indicadas, se cumple la ley de Lambert-Beer, por lo menos, en el intervalo de concentraciones estudiado; es decir, de 2 a 12 ppm. de Y(III).

Influencia de la cantidad de reactivo.

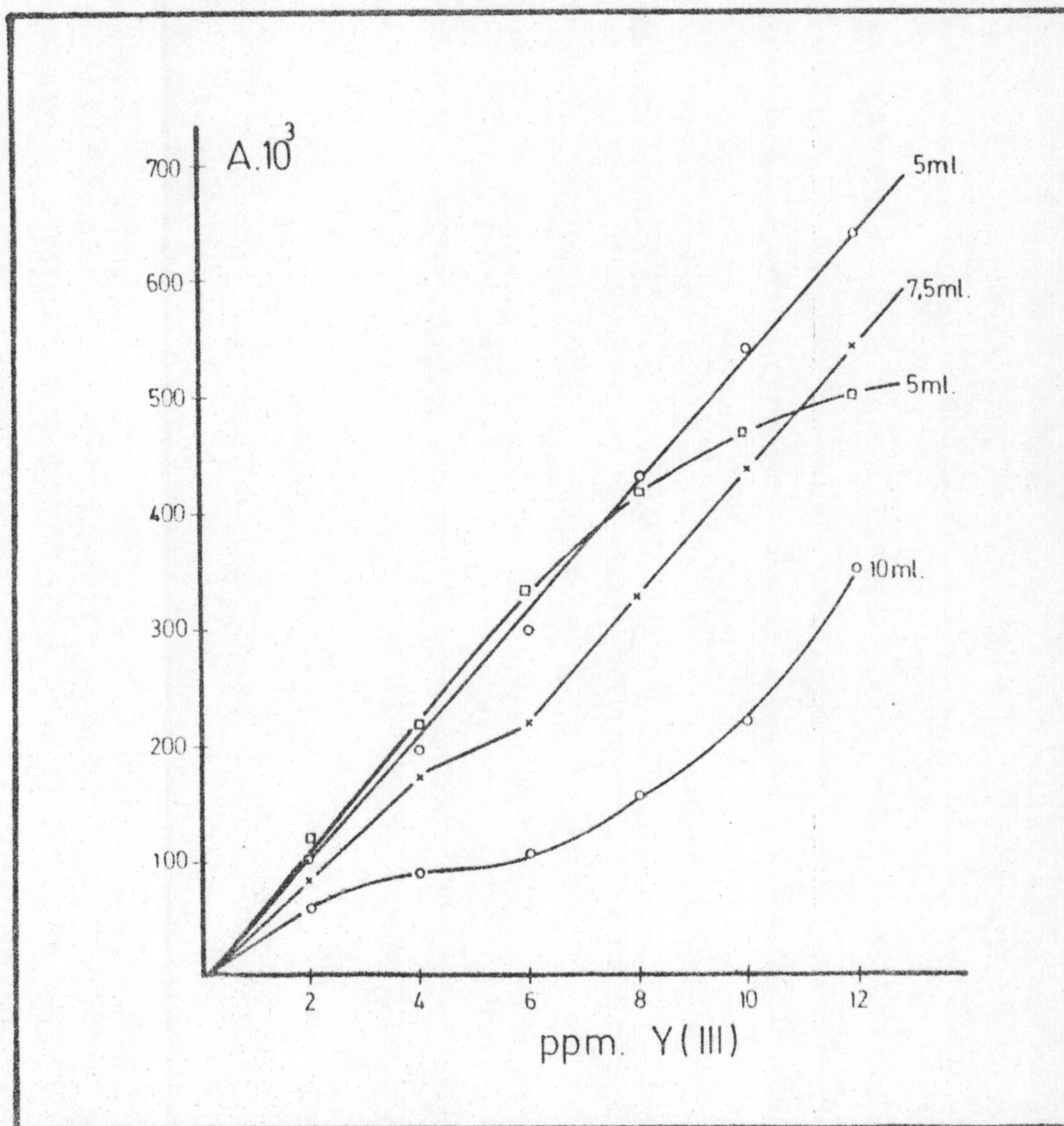
Para conocer dicha influencia, se realizaron numerosas experiencias. En ellas se operó agregando sobre la disolución de Y(III), cantidades crecientes de reactivo, utilizando disoluciones 10^{-3} M del mismo, y la misma cantidad de disolución reguladora de pH = 5. Las absorban-
cias se midieron a una longitud de onda de 575 nm. frente a disolucio-
nes conteniendo las mismas concentraciones de reactivo y tampón.

Los datos obtenidos se reúnen en la Tabla Nº 49 y se representan en la Gráfica Nº 34 .

TABLA Nº 49

ml. de Reactivo 10^{-3} M	ppm					
	2	4	6	8	10	12
2,5	120	220	335	420	470	500
5	105	195	300	430	540	640
7,5	85	175	220	330	440	540
10	60	90	105	155	220	350

A. 10^3



Gráfica nº 34. Influencia de la concentración de reactivo sobre el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona

De los datos de la Tabla Nº 49 y de la Gráfica Nº 34 se deduce:

1. - Que solamente se cumple la Ley de Lambert-Beer, cuando la cantidad de reactivo empleado es de 5 ml. de la disolución 10^{-3} M.
2. - Que al aumentar la concentración de reactivo, se produce una disminución de las absorbancias de la disolución de complejo. Por lo tanto, para utilizar el método, es conveniente no agregar un gran exceso de reactivo.

Tras el estudio efectuado, creemos poder afirmar que es recomendable el siguiente método operatorio.

Método.

Se introduce en un matraz aforado de 25 ml. el volumen de la disolución de Y(III) necesario, para que su contenido en ión Y(III), esté comprendido entre 2 y 12 ppm. Se le agregan 5 ml. de la disolución acuosa de reactivo de concentración 10^{-3} M y 5 ml. de la disolución reguladora de pH=5, enrasando con agua desionizada.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 575 nm frente a una disolución de referencia que contenga idénticas cantidades de reactivo y tampón que las empleadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de Y(III) de concentración comprendida entre 2 y 12 ppm. tratadas de forma idéntica a la muestra problema.

Error y reproducibilidad del método.Error. -

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

Para el trazado de la línea patrón, se emplearon disoluciones conteniendo 2, 4, 6, 8, 10 y 12 ppm. de Y(III), para las que se observaron absorbancias de ($A \cdot 10^3$), 105, 200, 310, 430, 540 y 650 respectivamente.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron en las mismas condiciones los resultados que se resumen en la Tabla Nº 50 .

TABLA Nº 50

Y(III) puesto ppm	Absorbancias observadas	Y(III) hallado	Diferencia Y(III) ppm	Error %
1	55	1, 01	0, 01	1
2	90	1, 66	0, 34	17
3	135	2, 50	0, 50	16, 6
4	190	3, 51	0, 49	12, 5
5	235	4, 35	0, 65	13
6	300	5, 55	0, 45	7, 5
7	360	6, 66	0, 34	4, 8
8	410	7, 59	0, 41	5, 1
9	470	8, 70	0, 30	3, 3
10	540	10	0	0
11	580	10, 74	0, 26	2, 3
12	640	11, 85	0, 15	1, 2

Reproducibilidad.

Para determinar la reproducibilidad, se prepararon 10 disoluciones que contenian 10 ppm. de Y(III) cada una.

Operando en idénticas condiciones que las indicadas anteriormente, se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla Nº 51 .

TABLA Nº 51

Y(III) puesto ppm	A. 10^3 observ.	Y(III) hallado x	$10^2 \cdot x$	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	
10	550	10, 15	1015	6, 5	42, 25	
10	540	10	1000	8, 5	72, 25	
10	545	10, 1	1010	1, 5	2, 25	
10	550	10, 15	1015	6, 5	42, 25	
10	540	10	1000	8, 5	72, 25	
10	550	10, 15	1015	6, 5	42, 25	
10	550	10, 15	1015	6, 5	42, 25	
10	540	10	1000	8, 5	72, 25	
10	540	10	1000	8, 5	72, 25	
10	550	10, 15	1015	6, 5	42, 25	
		100, 85	10085	34, 0	34, 0	522, 50
x media	10, 085		1008, 5			

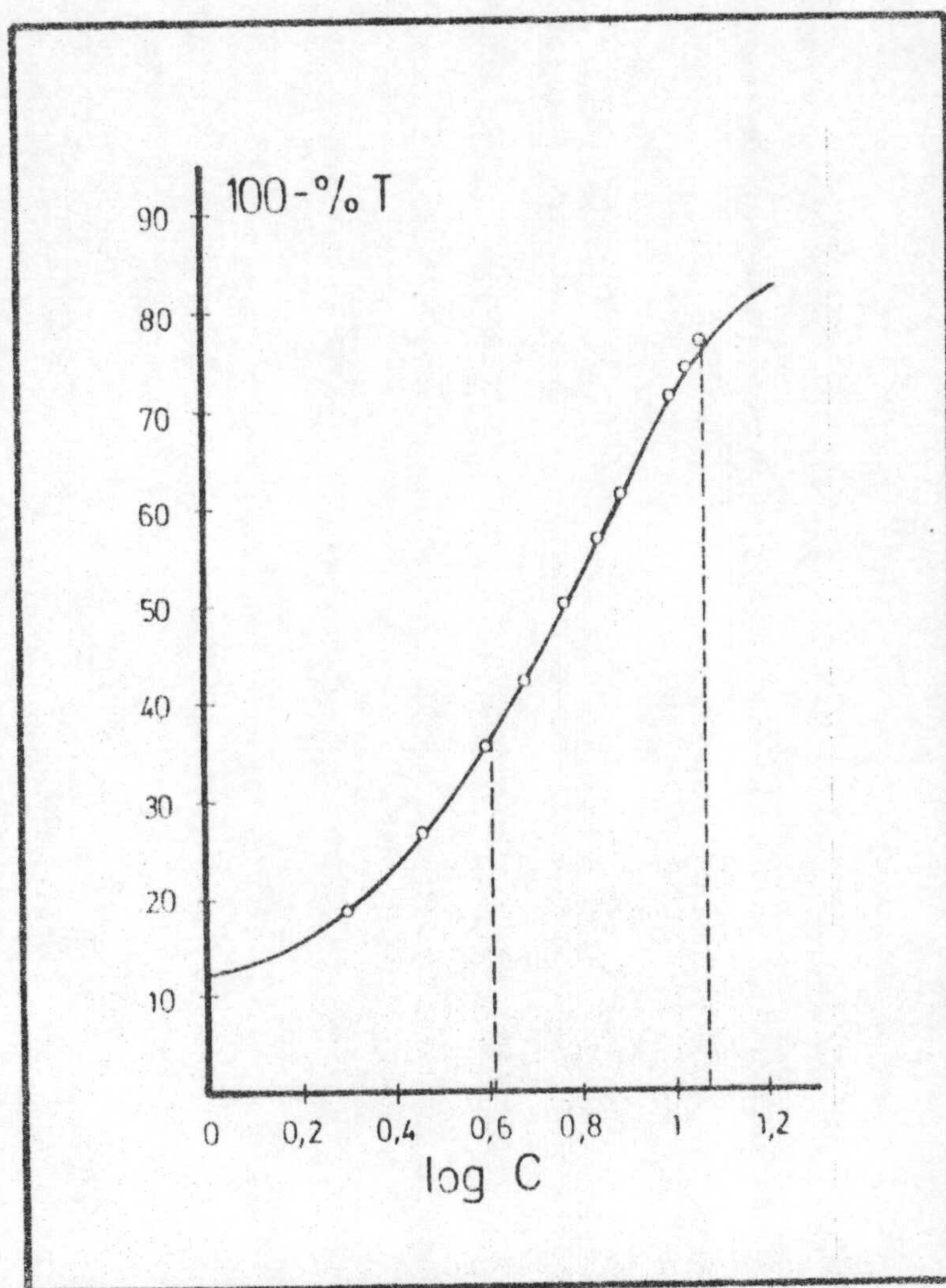
De estos datos se deducen los siguientes valores:

Varianza	0,005805
Desviación típica	$\pm 0,07619$
Desviación media	$\pm 0,0244$

Teniendo en cuenta que en la Tabla de Fischer, se da para $P=0,05$ y $N=9$ un valor de $t=2,262$ resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas, tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{t}$, es decir, entre $10,085 \pm 2,263 \cdot 0,07619$ ó sea entre 9,912 y 10,257. Asimismo el valor medio tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendido entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{mt}$, es decir, entre $10,085 \pm 0,0244 \cdot 2,262$ ó sea, entre 10,029 y 10,140.

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser: 0,54%

La representación gráfica de Ringbom, Gráfica Nº 35 (Absortancia frente a $\log C$) permite deducir que el intervalo de concentración de Y(III) para el que el error es mínimo, operando en las condiciones descritas anteriormente, es el comprendido entre 4 y 12 ppm.



Gráfica nº 35. - Determinación espectrofotométrica de Y(III) mediante Quinalizarin complexona.
Curva de Ringbom.

INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACION DE Y(III) CON QUI- NALIZARIN COMPLEXONA.

Con el fin de establecer la influencia que, sobre la determinación de Y(III), ejerce la presencia de algunos iones, se prepararon una serie de matraces introduciendo junto a 10 ppm de Y(III), el ión cuya inter-
ferencia queremos estudiar, procediendo -entonces- a la determina-
ción de Y(III) siguiendo el método por nosotros propuesto.

En la Tabla Nº 52 se recoge un resumen de los resultados obtenidos.

De ellos se deduce que los iones Hg(II), Hg₂(II), Cu(II), Bi(III), -
Cd(II), Pd(II), Sb(III), Fe(III), As(III), Au(III), Mo(VI), Ce(IV), Be(III),
Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Ba(II), Ca(II) y PO₄³⁻, interfieren en la
determinación de Y(III) incluso en concentraciones bajas (1 ppm).

Aparte de los iones estudiados, gran número de ellos causan inter-
ferencia en la determinación de Y(III) cuando se encuentran presen-
tes en concentraciones que oscilan entre 10 y 50 ppm.

Y(III) = 10 ppm

(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M

$A \cdot 10^3 = 540$ (575 nm)

Ion extraño	Límite conc. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ 575 nm	Error %
Pb(II)	10	650	20, 37
Tl (I)	10	600	11, 11
Hg(II)	1	585	8, 33
Hg ₂ (II)	1	590	9, 25
Cu(II)	1	625	15, 74
Bi(III)	1	595	10, 18
Cd(II)	1	710	31, 48
Pd(II)	1	645	19, 44
W(VI)	10	427	20, 92
Sb(III)	1	585	8, 33
Fe(III)	1	760	40, 74
As(III)	1	605	12, 03
Au(III)	1	655	21, 29
Mo(VI)	1	615	13, 88
Sn(II)	20	645	19, 44
Cr(III)	20	735	36, 11
UO ₂ (II)	10	685	26, 85
Zr(IV)	10	pp.	-----
Ce(IV)	1	585	8, 33
Al(III)	10	pp.	-----
Be(II)	1	970	79, 62
Ni(II)	1	695	28, 70
Co(II)	1	650	20, 37
Mn(II)	1	605	12, 03

TABLA Nº 52 (continuación)

Y(III) = 10 ppm		(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M	
		A. $10^3 = 540$ (575 nm)	
Ion extraño	Límite conc. interferente ppm	A. 10^3 575 nm	Error %
Zn(II)	1	600	11, 11
La(III)	10	pp.	-----
Rh(III)	50	605	12, 03
Tl(III)	10	605	12, 03
Ba(II)	1	595	10, 18
Sr(II)	50	570	5, 55
Ca(II)	1	580	7, 40
Mg(II)	20	590	9, 25
F ⁻	20	605	12, 03
C ₂ O ₄ ⁼	20	610	12, 96
PO ₄ ³⁻	1	580	7, 40
CO ₃ ⁼	20	605	12, 03
IO ₃ ⁻	20	615	13, 88
B ₄ O ₇ ⁼	20	610	12, 96
S ₂ O ₃ ⁼	20	630	16, 66

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Y(III)-QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Se determinó dicha estequiometría, por los siguientes métodos espectrofotométricos:

Método de Job (o de las variaciones continuas), método de Harvey y Manning (o de la razón de pendientes) y método de Yoe y Jones (o de la razón molar).

En todas las experiencias, se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para la determinación de Y(III).

Las disoluciones utilizadas para realizar dichas experiencias, tanto de Quinalizarin complexona como de Y(III), eran de una concentración 10^{-3} M, y la disolución reguladora de pH=5.

Método de Job o de las variaciones continuas.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 550, 575 y 600 nm, siendo la concentración total y constante de Quinalizarin complexona e Y(III) igual a $4 \cdot 10^{-4}$ M.

En matraces aforados de 25 cc. se pusieron los ml. de reactivo e Y(III) necesarios para que sus concentraciones fueran las que se indican en la Tabla Nº 53 añadiendo además a cada matraz 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el volumen final de 25 ml.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla Nº 53 .

En la Gráfica Nº 36 se representan las absorbancias multiplicadas

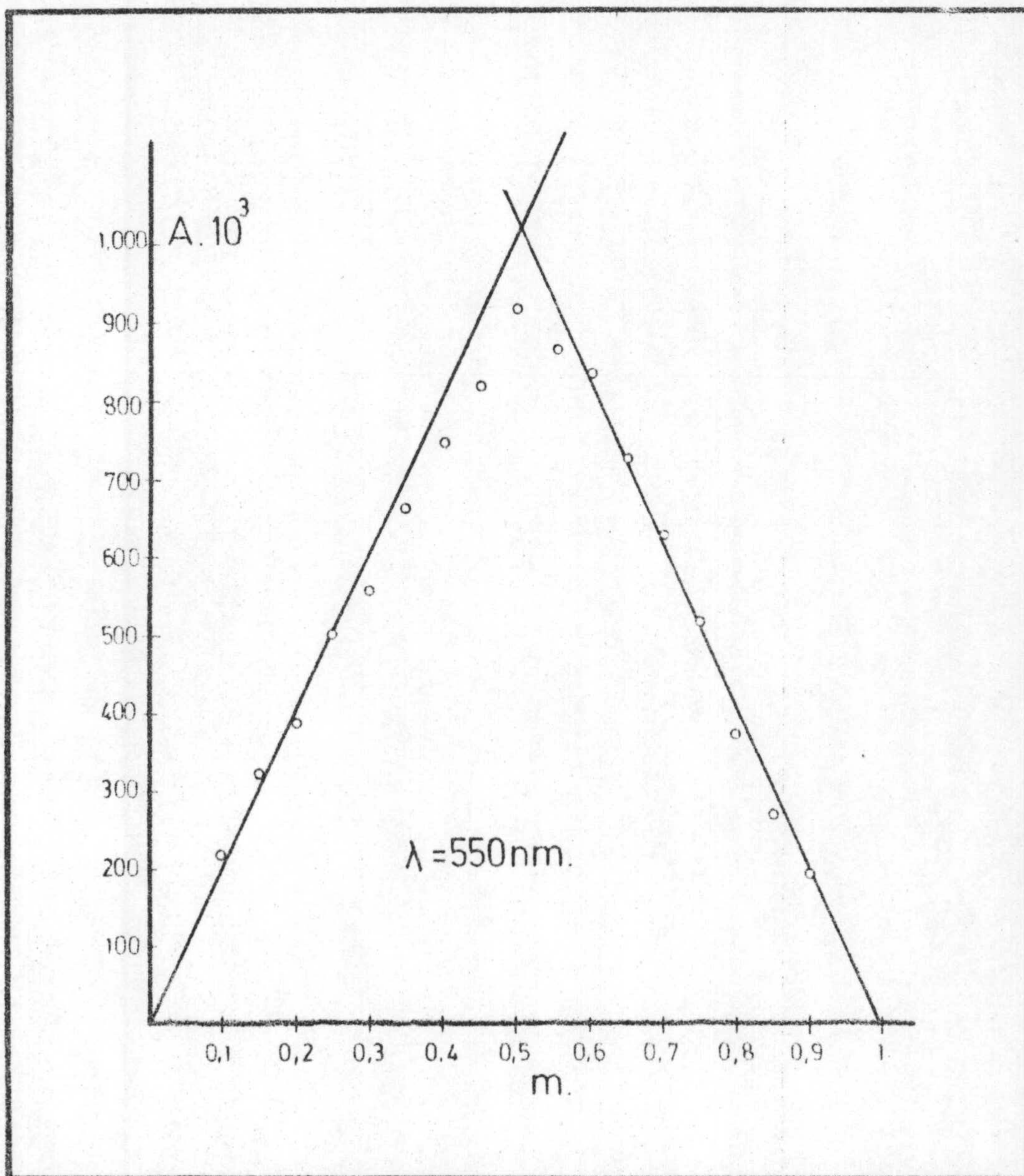
por 100, en función del cociente:

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

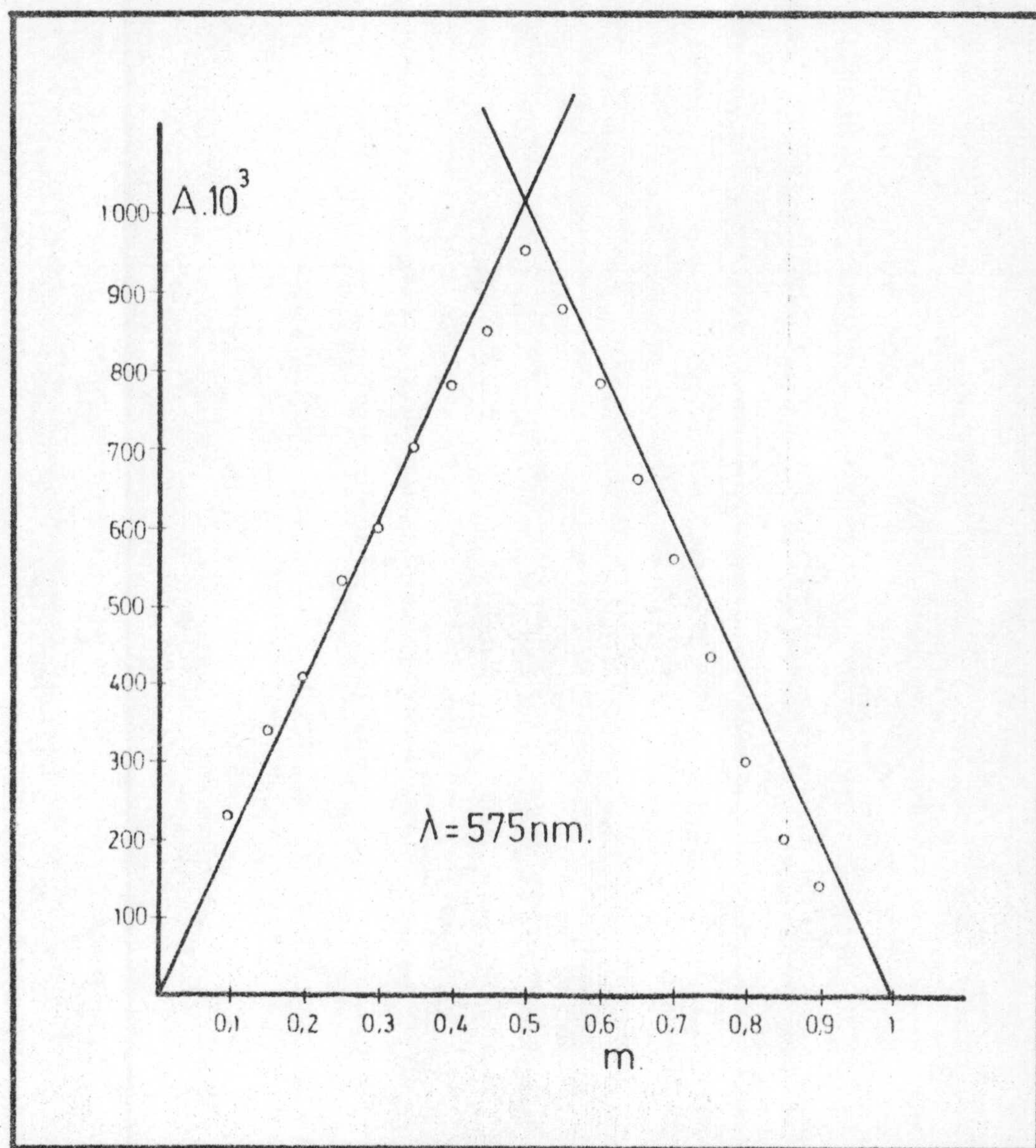
siendo X= ml. de reactivo e Y= ml. de Y(III) de igual concentración.

TABLA Nº 53

ml. puesto React. 10^{-3} M	ml. puesto Y(III) 10^{-3} M	conc. React. 10^{-5} M resul- tante	conc. Y(III) 10^{-5} M resultante	A. 10^3		
				550 nm	575 nm	600 nm
1	9	4	36	220	230	200
1,5	8,5	6	34	325	340	290
2	8	8	32	385	415	350
2,5	7,5	10	30	500	530	460
3	7	12	28	560	600	525
3,5	6,5	14	26	670	700	610
4	6	16	24	750	780	670
4,5	5,5	18	22	820	850	730
5	5	20	20	920	950	800
5,5	4,5	22	18	870	880	680
6	4	24	16	840	780	600
6,5	3,5	26	14	730	660	510
7	3	28	12	630	560	420
7,5	2,5	30	10	515	435	300
8	2	32	8	375	300	180
8,5	1,5	34	6	270	200	105
9	1	36	4	195	140	65



Gráfica nº 36. Método de Job para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona.



Gráfica nº 37. Método de Job para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona

En la Gráfica anterior, podemos observar que todos los máximos obtenidos a las longitudes de onda utilizadas, coinciden para el valor de $m = 0,5$.

Esto nos permite afirmar que en las condiciones operatorias empleadas se forma un sólo complejo, y que a este le corresponde la estequiometría 1R:1C.

Método de Harvey y Manning. (51)

Modificación de Venkatesvarlu y Rao. (52)

Se realizaron dos experiencias, manteniéndose en una de ellas un exceso constante de catión y en la otra un exceso constante de re_ activo.

En la primera, se introdujeron en matraces aforados de 25 ml., - 5 ml. de disolución de Y(III) 10^{-3} M, cantidades variables de reac_ tivo (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, ml. de disolución 10^{-3} M), - 5 ml. de disolución reguladora a pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

Las absorbancias de cada una de estas disoluciones, se midieron frente a blancos constituidos por las mismas cantidades de reacti_ vo y disolución reguladora que las establecidas para cada disolu_ ción de complejo.

En la segunda experiencia, se pusieron en cada matraz cantida - des variables de Y(III) (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5 y 4 ml. de - la disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

En esta segunda experiencia, las absorbancias se midieron fren_ te a un blanco formado por 5 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de disolución reguladora y agua desionizada hasta el enra_ se.

En ambas experiencias las medidas espectrofotométricas se reali_ zaron a las longitudes de onda de 575 nm.

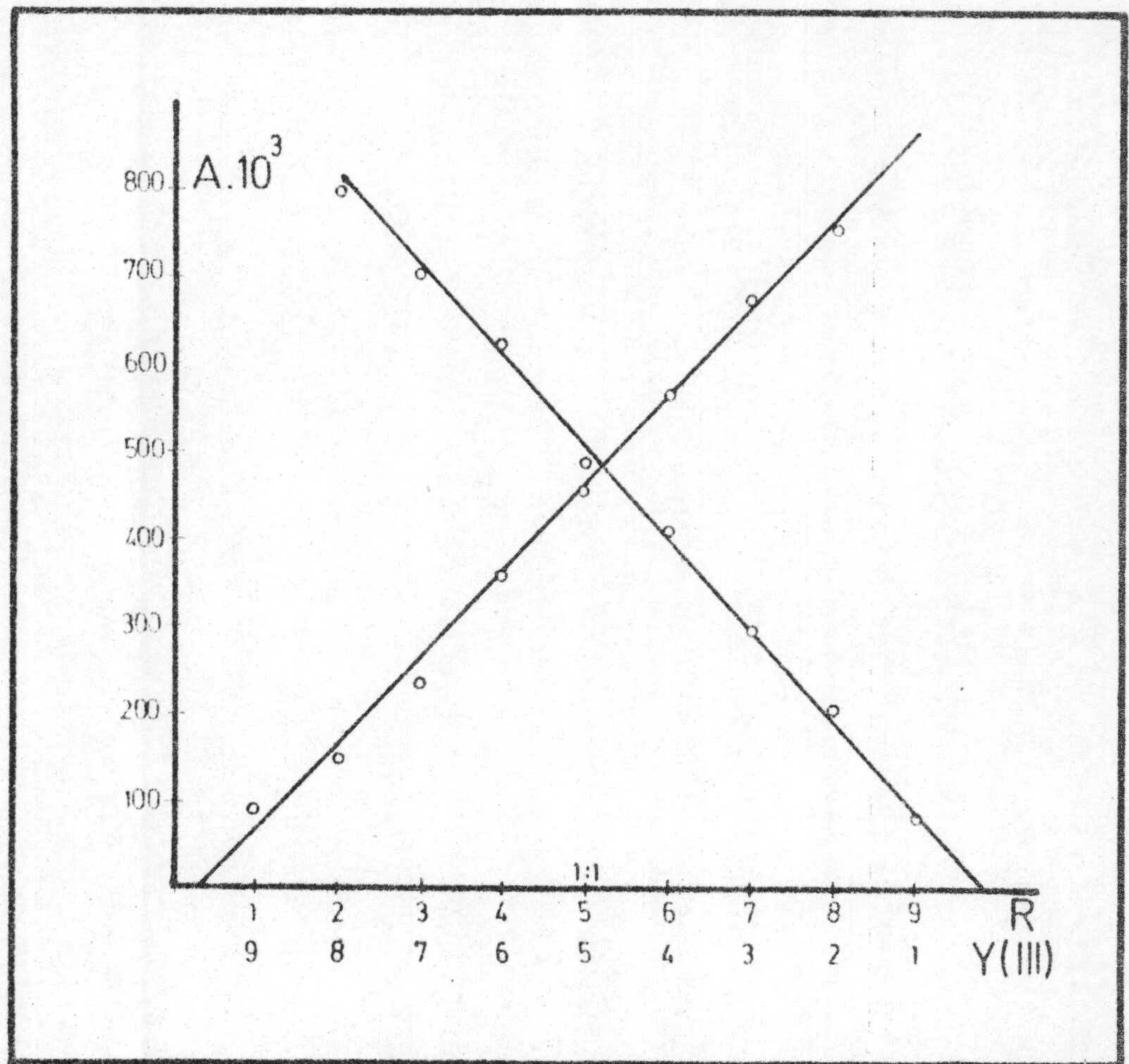
Los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla Nº 54 y se han representado en la Gráfica Nº 38 , la cual está formada por dos ramas.

En la primera de ellas, se representan las absorbancias medidas en la experiencia en que se mantiene constante la concentración de reactivo, frente a las relaciones molares indicadas.

En la segunda rama, se han representado las absorbancias obtenidas en la experiencia en que se mantiene constante la concentración de Y(III).

TABLA Nº 54

Concentración Y(III) 10^{-5} M	λ nm	Concentración React. 10^{-5} M	λ nm
	575		575
2	90	2	80
4	150	4	200
6	240	6	290
8	365	8	410
10	455	10	490
12	560	12	620
14	670	14	700
16	750	16	790
React. =cte. $2 \cdot 10^{-4}$ M	$A \cdot 10^3$	Y(III)= cte. $2 \cdot 10^{-4}$ M	$A \cdot 10^3$



Gráfica nº 38. Método de Harvey y Manning para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona

La Gráfica anterior indica que las dos rectas se cortan para una relación molar de $5 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-5}$, lo que permite afirmar, aceptando el obligado error experimental, que el complejo en estudio, posee la estequiometría 1 Reactivo: 1 Y(III).

Método de Yoe y Jones.

Se realizaron dos experiencias. En la primera, se introdujeron en matraces aforados de 25 ml. cantidades variables de Y(III) (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, 4, 5, 5, 6, 7, y 8 ml. de la disolución 10^{-3} M), 4 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

La medida de la absorbancia se realizó frente a un blanco que contenía las mismas cantidades de reactivo y tampón que la muestra.

Para la segunda experiencia, se introdujeron en matraces de 25 ml. 5 ml. de la disolución de Y(III) 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo de Y(III) 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, 5, 6, 7 y 8 ml. de la disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas para ambas series, se realizaron a las longitudes de onda de 575 nm.

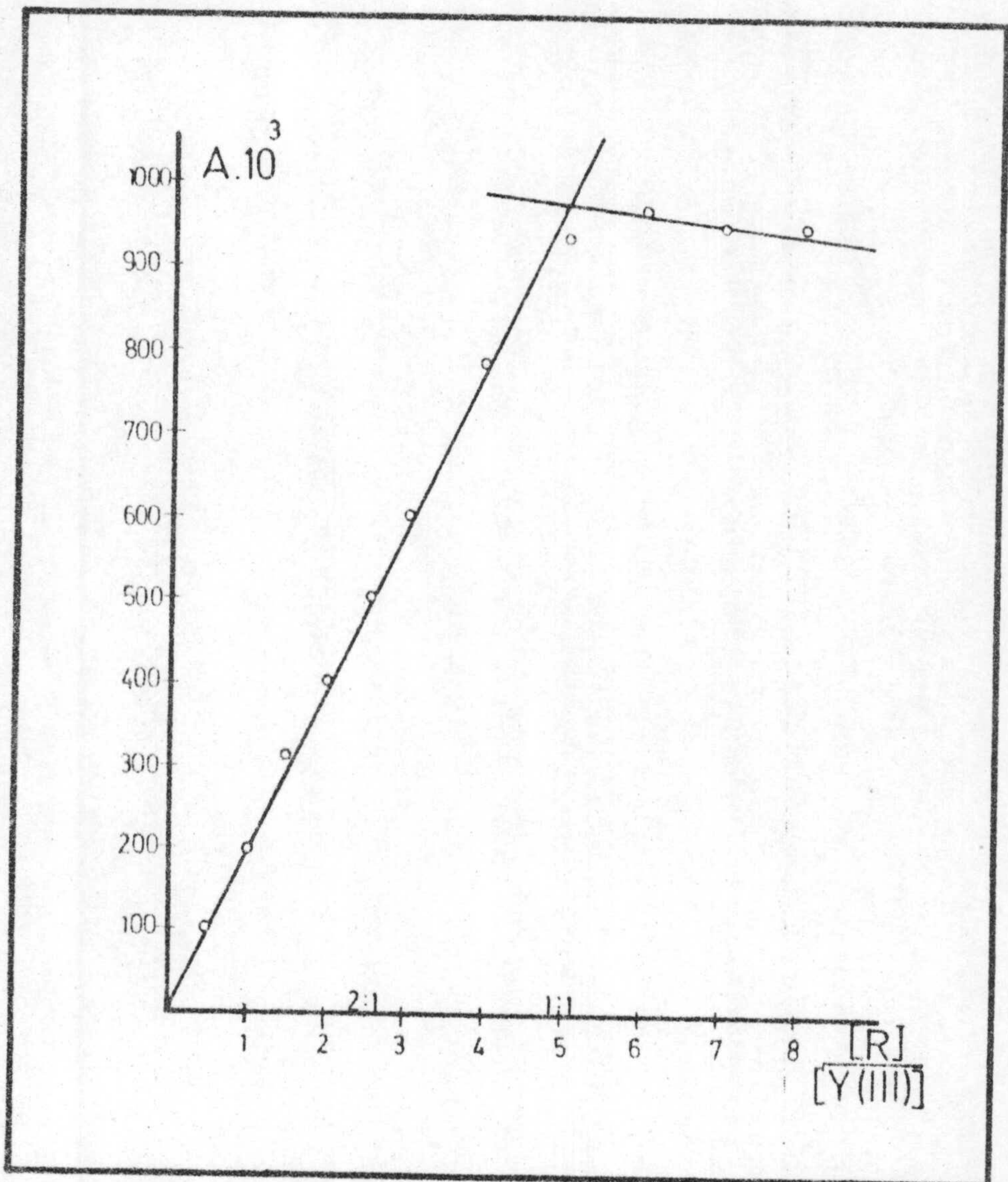
Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas N^os. 55, 56 y en las correspondientes Gráficas N^os. 39 y 40 .

TABLA Nº 55

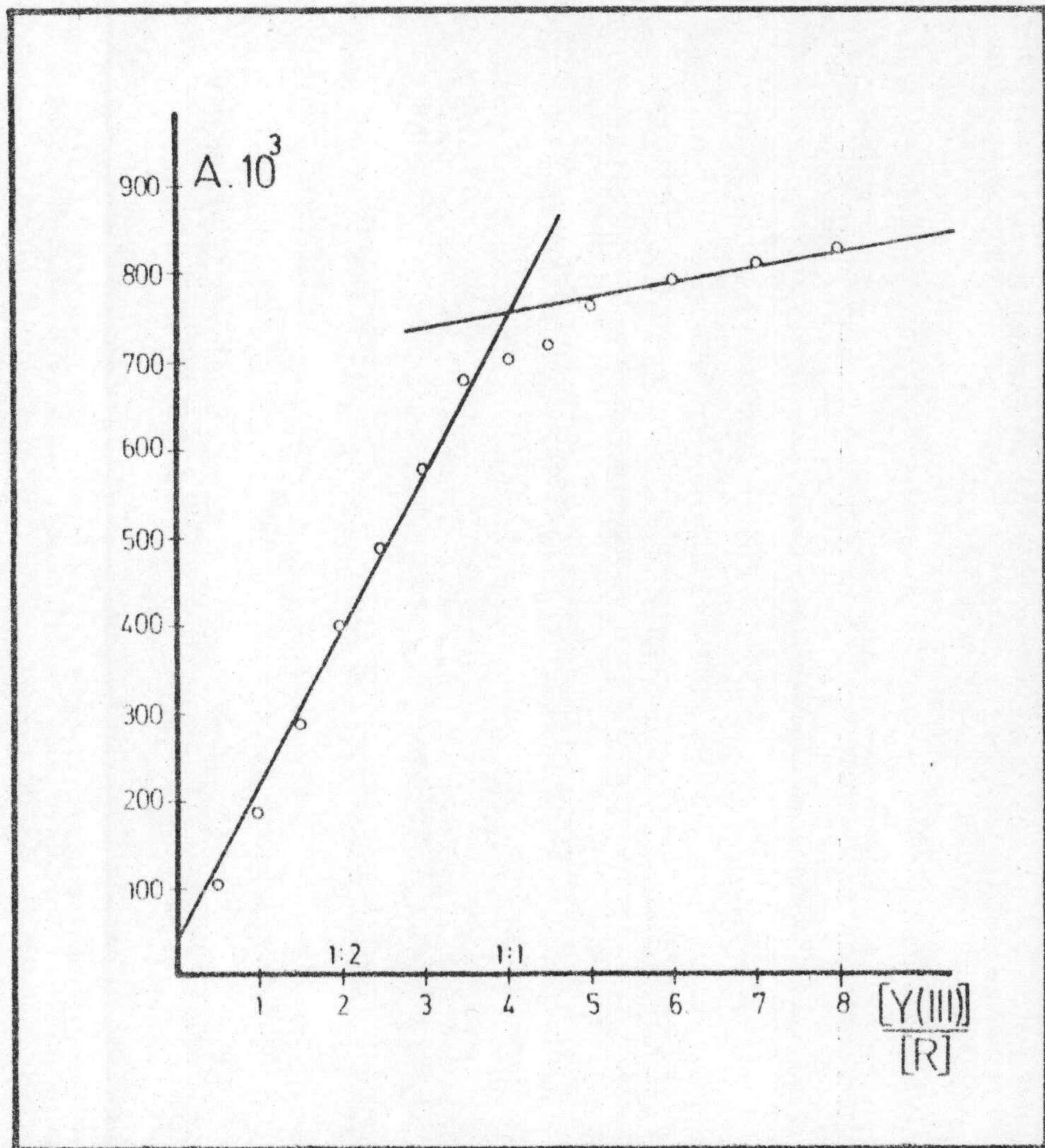
Reactivo 10^{-4} M	Y(III) 10^{-5} M	A. 10^3 575 nm
1,6	2	105
1,6	4	185
1,6	6	290
1,6	8	400
1,6	10	490
1,6	12	580
1,6	14	680
1,6	16	700
1,6	18	720
1,6	20	760
1,6	24	790
1,6	28	810
1,6	32	825

TABLA Nº 56

Y(III) 10^{-4} M	Reactivo 10^{-5} M	A. 10^3 575 nm
2	2	100
2	4	200
2	6	310
2	8	400
2	10	500
2	12	600
2	16	785
2	20	935
2	24	970
2	28	950
2	32	950



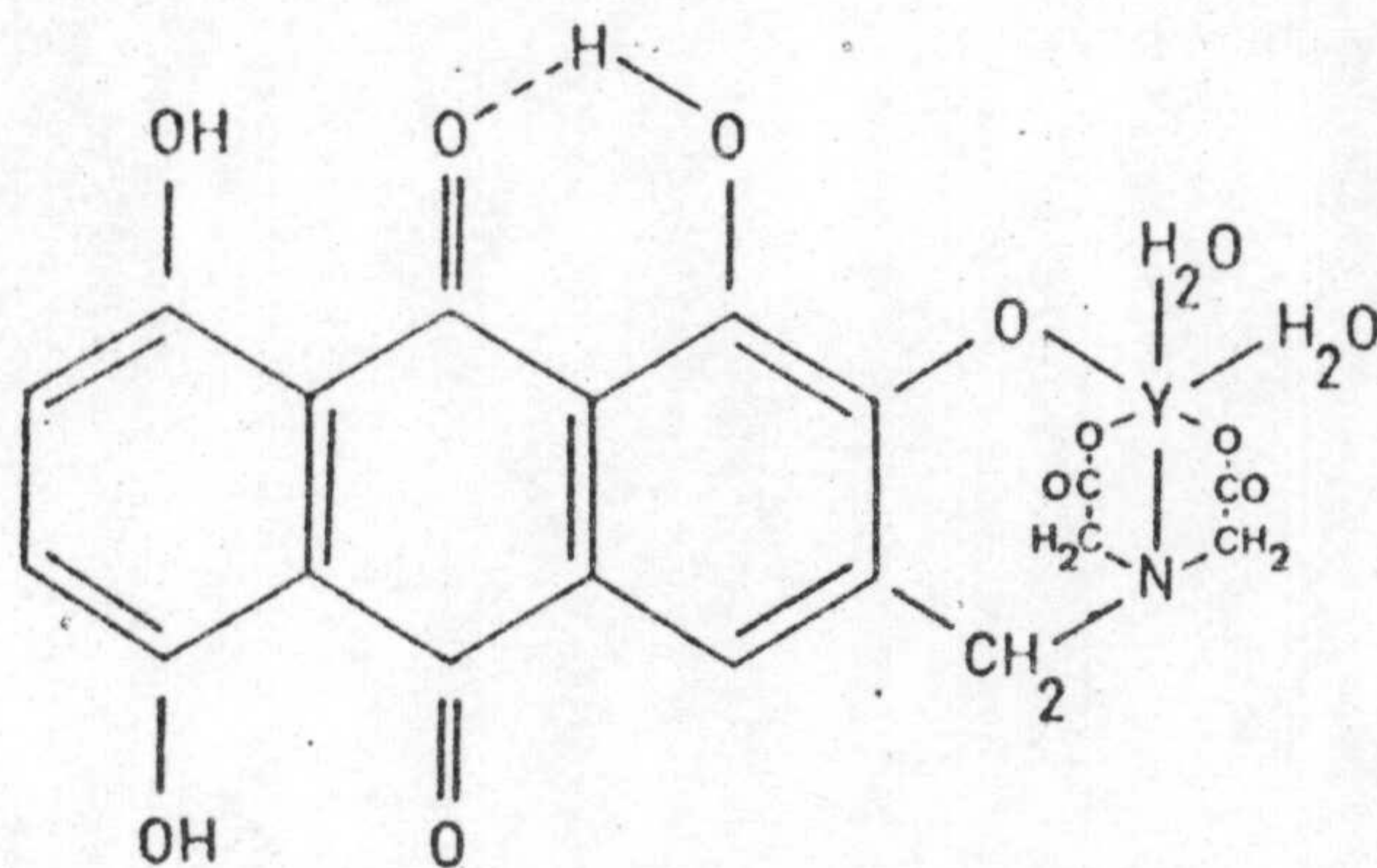
Gráfica nº 39. Método de Yoe y Jones para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona.



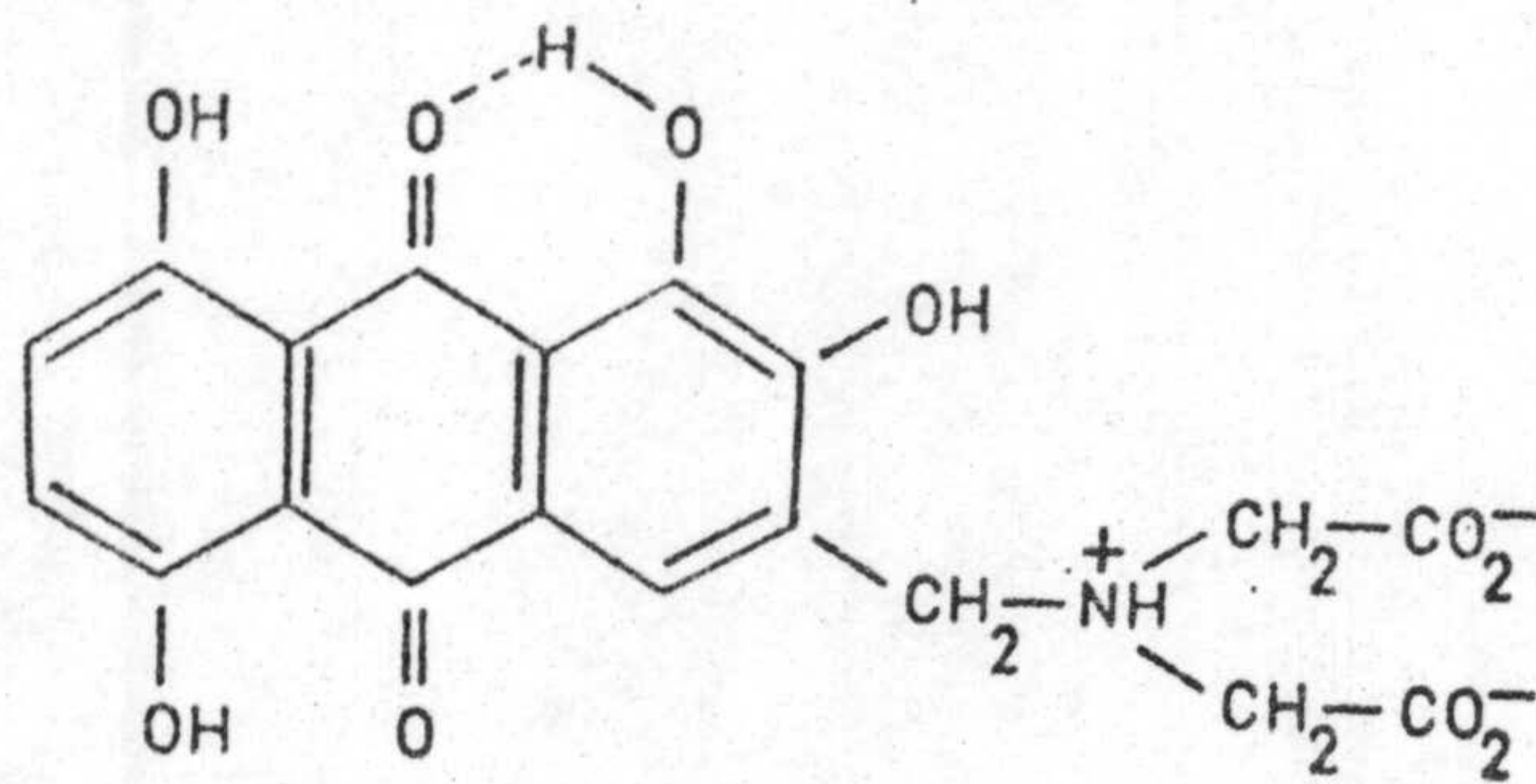
Gráfica nº 40. Método de Yoe y Jones para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona

De cuya gráfica se deduce que, coincidiendo con los resultados obtenidos mediante los anteriores métodos, la estequiometría del complejo es: 1 Reactivo: 1 Y(III).

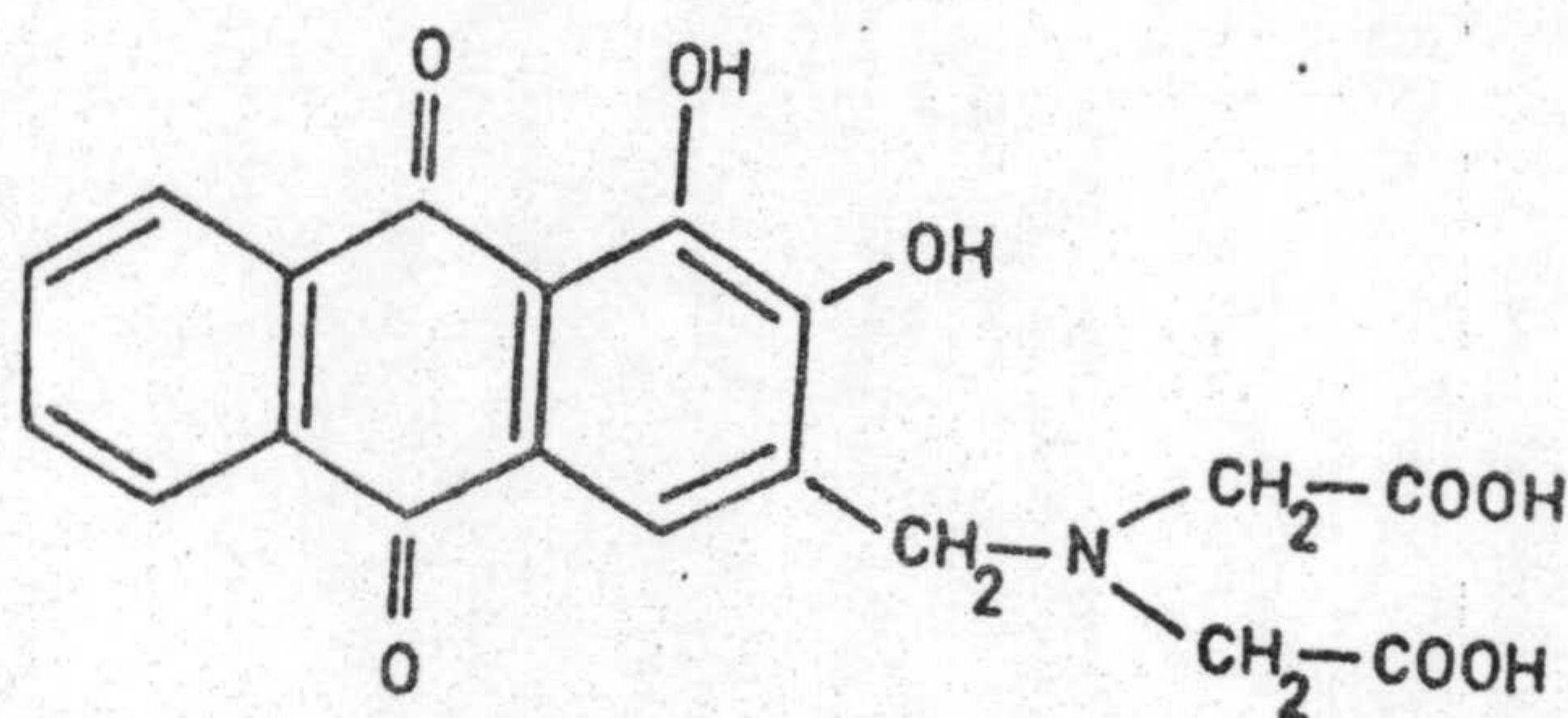
Teniendo en cuenta estos resultados, cabe atribuir a este complejo la estructura:



Estructura que estaría de acuerdo con el hecho de que a pH próximo a 5, al que se determinó la estequiometría, la forma predominante del reactivo sería la indisociada.

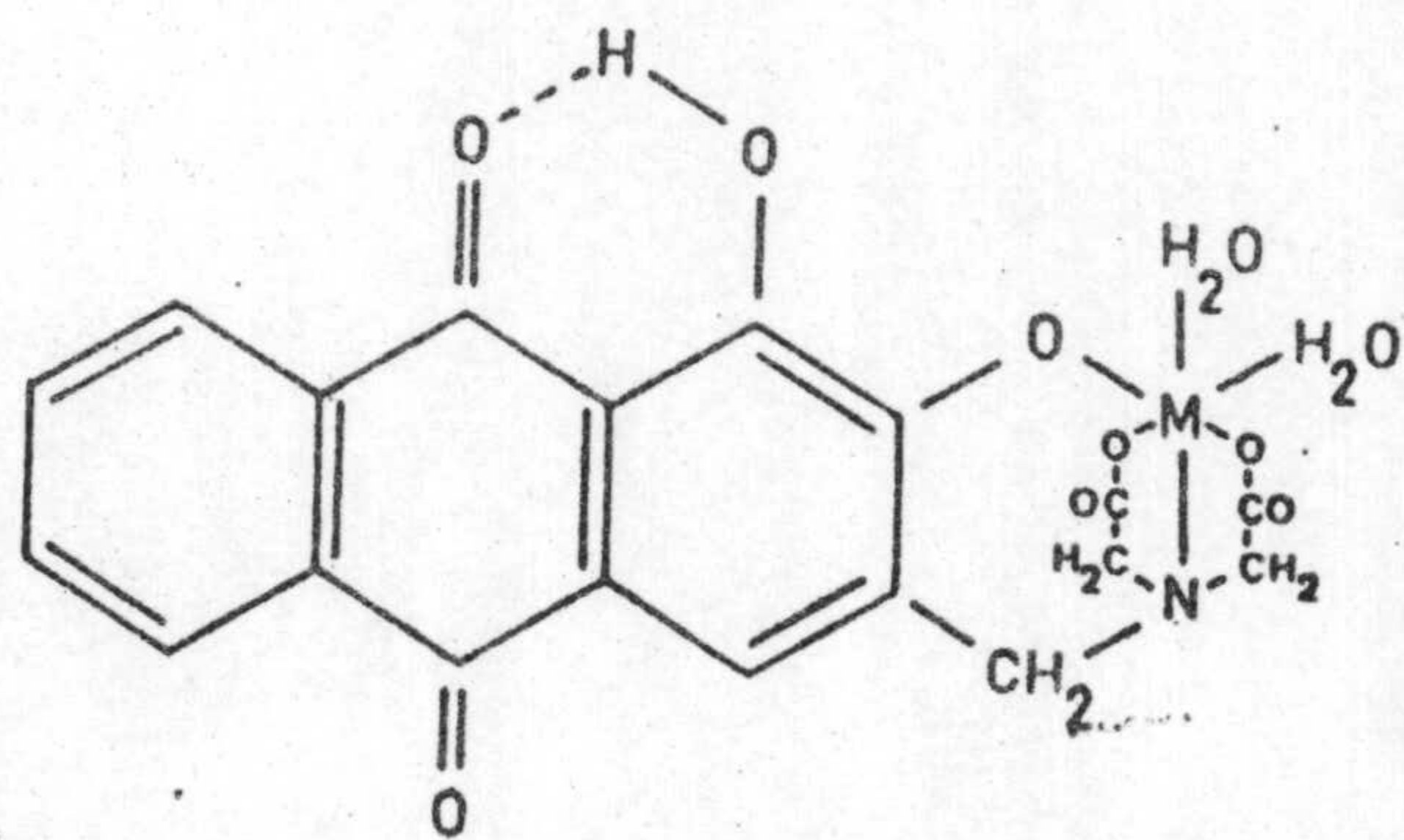


Esta estructura es semejante, por otra parte, a las propuestas para los complejos que forman ciertos reactivos de constitución parecida, como la Alizarin complexona (1, 2, dihidroxiantraquinona-3-metilamina-N, N-diacético),



a algunos de cuyos complejos asignan Leonard y West (4) la estruc-

tura:



CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Y(III) -QUINALIZARIN COMPLEXONA.

Para el cálculo de dicha constante, se han utilizado dos métodos.

Método de Holme y Langmyhr (54).

En este caso, la constante se obtiene a través de la siguiente ecuación:

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

Como en el caso del complejo Quinalizarin complexona-Y(III), n=m=1, la anterior expresión queda como sigue:

$$K = \frac{E/E_o}{\left(b - E/E_o \cdot a \right) \left(1 - E/E_o \right)}$$

En esta expresión, a es la concentración de Reactivo y b la concentración de Y(III). E es la absorbancia experimental y E_o la absorbancia límite.

En la siguiente tabla, se indican las condiciones experimentales empleadas.

<u>Solución</u>	<u>conc. Y(III)</u>	<u>A. 10³ a 575 nm</u>
1	3. 10 ⁻⁴	392
2	4. 10 ⁻⁴	406
3	5. 10 ⁻⁴	420
4	6. 10 ⁻⁴	430
5	7. 10 ⁻⁴	425

La concentración de la disolución de reactivo era 0,8. 10⁻⁴ M que también se utilizó para el blanco.

El cálculo de E_o se ha realizado gráficamente según el método seguido por los mismos autores.

$$\left(\frac{n}{m} \frac{1}{(b - n/m \cdot a)^{n/m}} \cdot 10^{-4} \right)$$

		<u>1/E</u>
1	0,454	2,55
2	0,312	2,46
3	0,238	2,38
4	0,192	2,32
5	0,161	2,35

De la representación gráfica se deduce que:

$$1/E_o = 2,25$$

$$E_o = 1/2,25 = 0,444$$

Con esta absorbancia límite nos vamos a la ecuación de la constante. Los valores obtenidos para K son:

$$3,26 \cdot 10^4$$

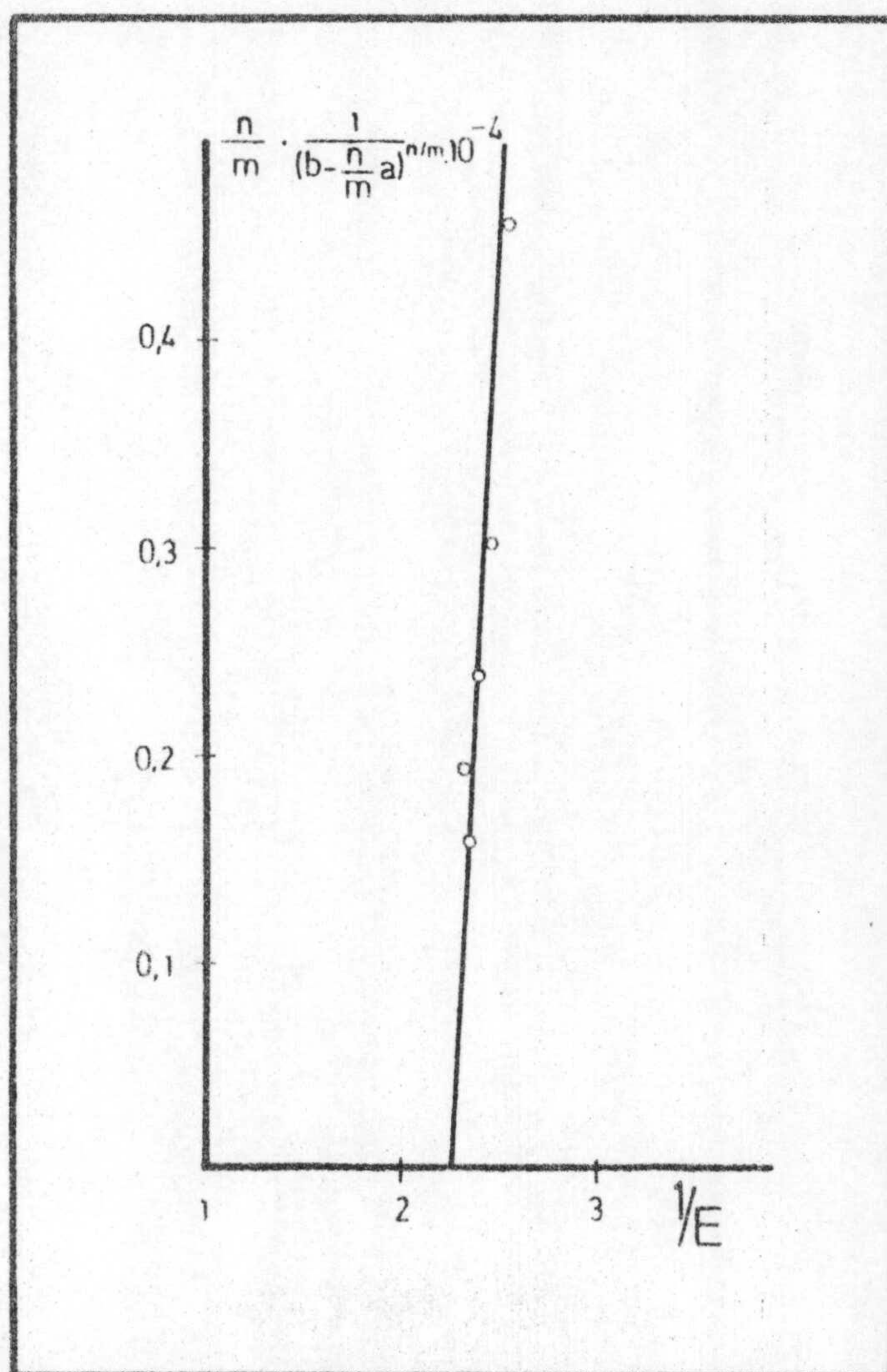
$$3,13 \cdot 10^4$$

$$4,05 \cdot 10^4$$

$$5,79 \cdot 10^4$$

$$3,57 \cdot 10^4$$

$$\text{Media K} = (3,96 \pm 0,48) \cdot 10^4$$



Gráfica nº 41. Método de Holme y Langmyhr para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona.

Método de Rose y Drago (55).

Este método, requiere un valor para el índice de absorbanza molar ϵ_r del reactivo, suponiendo que no se conoce el índice de absorbanza molar ϵ_c del complejo.

En las mismas condiciones en que se mide el complejo, el reactivo tiene una absorbanza $A = 0,180$.

$$A = \epsilon bc \qquad 0,180 = 0,8 \cdot 10^{-4}$$

$$r = 0,180 / 0,8 \cdot 10^{-4} = 0,225 \cdot 10^4 = \underline{2250}$$

Asignamos una serie de valores ϵ_c , y utilizando la siguiente ecuación:

$$K^{-1} = \frac{A}{\epsilon_c - \epsilon_r} - b - a \dagger \frac{ab(\epsilon_c - \epsilon_r)}{A}$$

Entonces, calculamos el valor de K^{-1} para los distintos valores de ϵ_c , con lo cual obtenemos una línea recta. Utilizando una serie de valores de concentración, todas las líneas rectas obtenidas, se cortan para los valores de ϵ_c y K^{-1} .

En la siguiente tabla se encuentran reunidos todos los datos necesarios para realizar la representación gráfica correspondiente.

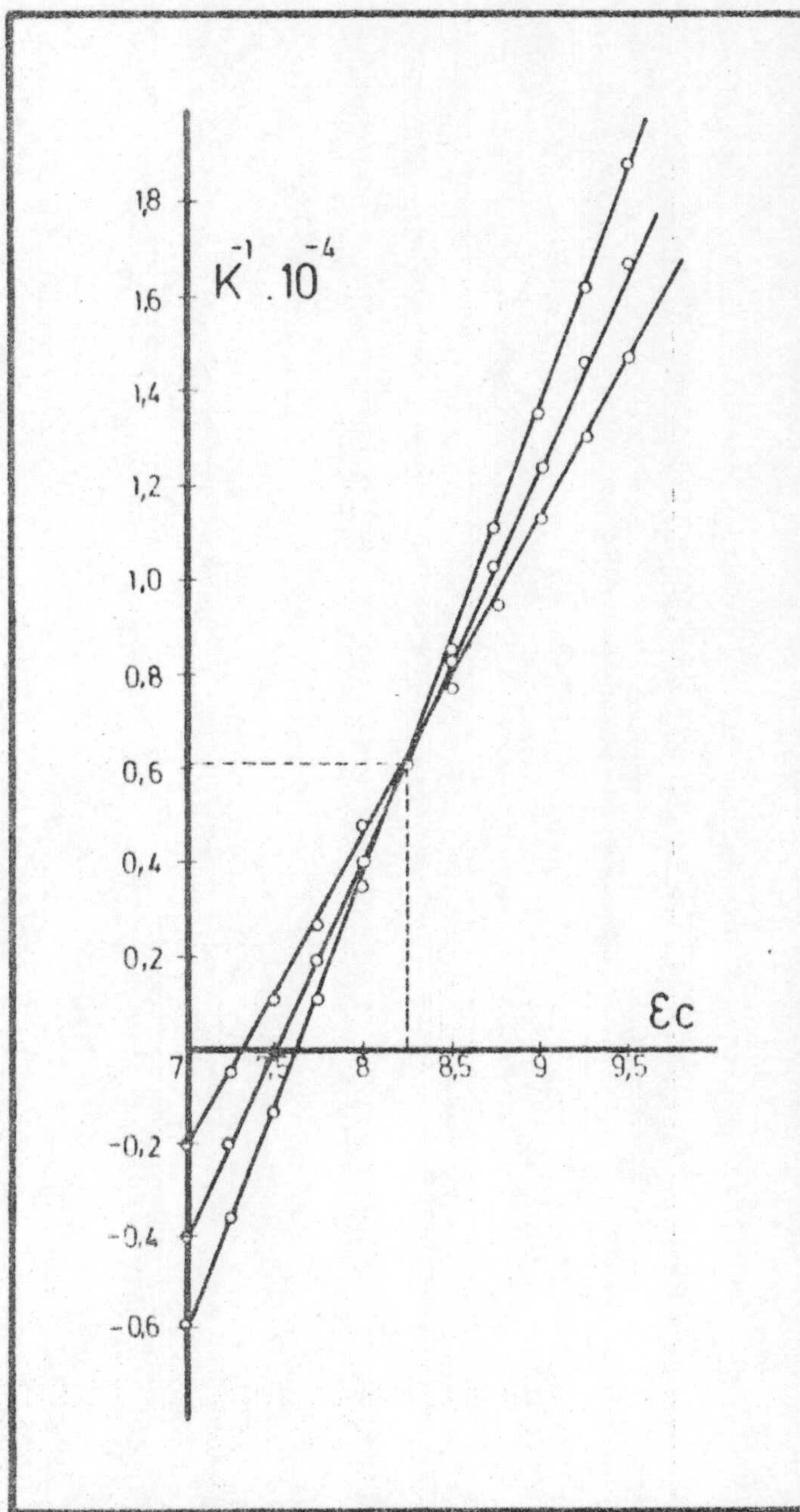
De dicha representación gráfica, se deduce que las rectas se cortan en un punto para el cual:

$$K^{-1} \cdot 10^4 = 0,61 \qquad K = 1,63 \cdot 10^4$$

$$\epsilon_c = 8250$$

TABLA № 57

ε_c	$E = 0,405$ $b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $a = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$E = 0,420$ $b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $a = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$E = 0,430$ $b = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $a = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
	$K^{-1} \cdot 10^4$	$K^{-1} \cdot 10^4$	$K^{-1} \cdot 10^4$
7000	-0,2	-0,4	-0,6
7250	-0,04	-0,2	-0,36
7500	0,11	0	-0,13
7750	0,27	0,19	0,11
8000	0,48	0,4	0,35
8250	0,61	0,61	0,60
8500	0,77	0,82	0,85
8750	0,95	1,03	1,11
9000	1,13	1,24	1,36
9250	1,30	1,46	1,62
9500	1,47	1,67	1,88



Gráfica nº 42. Método de Rose y Drago para el complejo Y(III)-Quinalizarin complexona.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

DEL COMPLEJO

Ni(II) - QUINALIZARIN COMPLEXONA

EN DOS ZONAS DE pH

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II) MEDIANTE
QUINALIZARIN COMPLEXONA.

En el estudio cualitativo, realizado y expuesto en la primera parte de esta memoria, se observó la formación de un complejo entre el catión-Ni(II) y la Quinalizarin complexona en dos zonas de pH.

En medio ácido débil, el complejo formado presenta color rojo violáceo y una sensibilidad de $1:2, 5 \cdot 10^6$, mientras que en medio básico, el complejo toma una intensa coloración azul y una sensibilidad de $1:3, 3 \cdot 10^5$.

Este hecho nos indujo a estudiar espectrofotométricamente dicho complejo, con el fin de establecer un nuevo método para la determinación de pequeñas cantidades de Ni(II), así como las estequiometrías de los posibles complejos formados.

A continuación, resumimos algunos de los resultados obtenidos en las numerosas experiencias que -con tal fin- realizamos.



PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS .

Disoluciones empleadas.

Disolución de Ni(II).

A partir de $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck R. A., se preparó una disolución 10^{-2} M por pesada de 2,9071 g. del producto, disolviéndolo en agua hasta un litro. Su exacta concentración se determinó gravimétricamente mediante dimetilglioxima según el método clásico (63) preparando las disoluciones posteriormente utilizadas por dilución de esta.

Disolución de Quinalizarin complexona.

Se preparó una disolución de concentración 10^{-3} M, siguiendo el mismo método descrito en la página 41 .

Disoluciones reguladoras.

Se prepararon a partir de ácido acético, acetato sódico, ácido clorhídrico e hidróxido amónico.

Aparatos utilizados.

- Espectrofotómetro Beckman D. U. provisto de fotomultiplicador.
- Espectrofotómetro Beckman DB-GT provisto de registrador.
- pH-metro modelo Radiometer.

Influencia que ejerce el pH sobre el espectro de absorción del complejo Ni(II)- Quinalizarin complexona.

Para conocer esta influencia, se establecieron numerosos espectros de absorción a diferentes pH y en las condiciones que, a continuación, se citan:

Disolución de complejo.

En matraces aforados de 25 ml. se introdujeron por este orden, 2,5 ml. de disolución de Ni(II) 10^{-3} M, 5 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M y 5 ml. de la disolución reguladora de pH correspondiente, enrasando con agua desionizada. La proporción de reactivo a catión era, pues, 2R:1C.

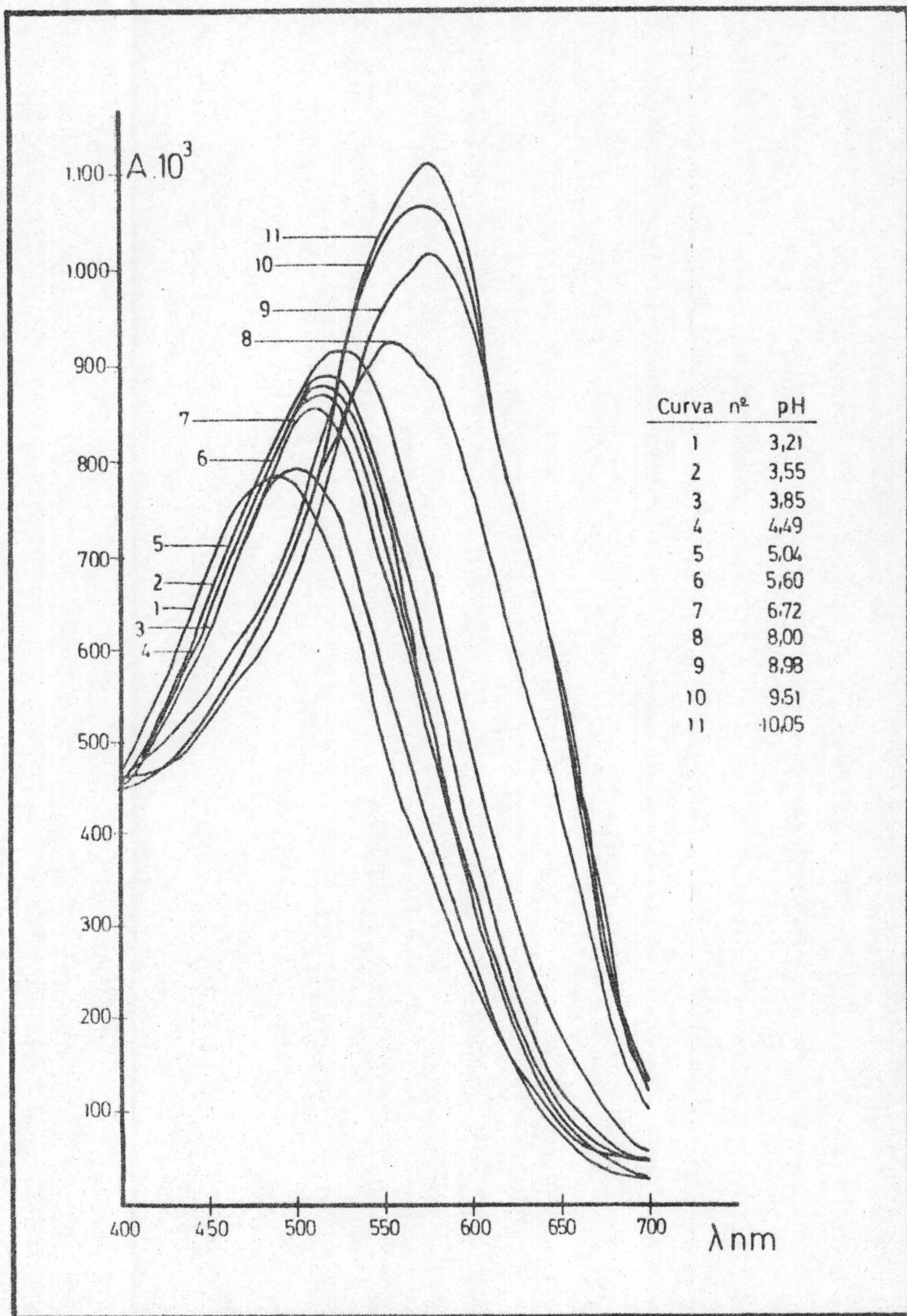
Para cada disolución de complejo formado se realizaron dos series de espectros:

1. Frente a un blanco formado por 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta el enrase.
2. Frente a un blanco formado por 5 ml. de la disolución de Quinalizarin complexona, 5 ml. de la disolución reguladora correspondiente y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

Los espectros se realizaron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm.

En la Gráfica nº 43 se representan los resultados obtenidos en la primera experiencia, mientras que en las Gráficas nº 44, 45 y 46 se representan los resultados obtenidos en la segunda experiencia, donde, para-

mayor claridad, se han representado los espectros del reactivo en las mismas condiciones descritas para el complejo.



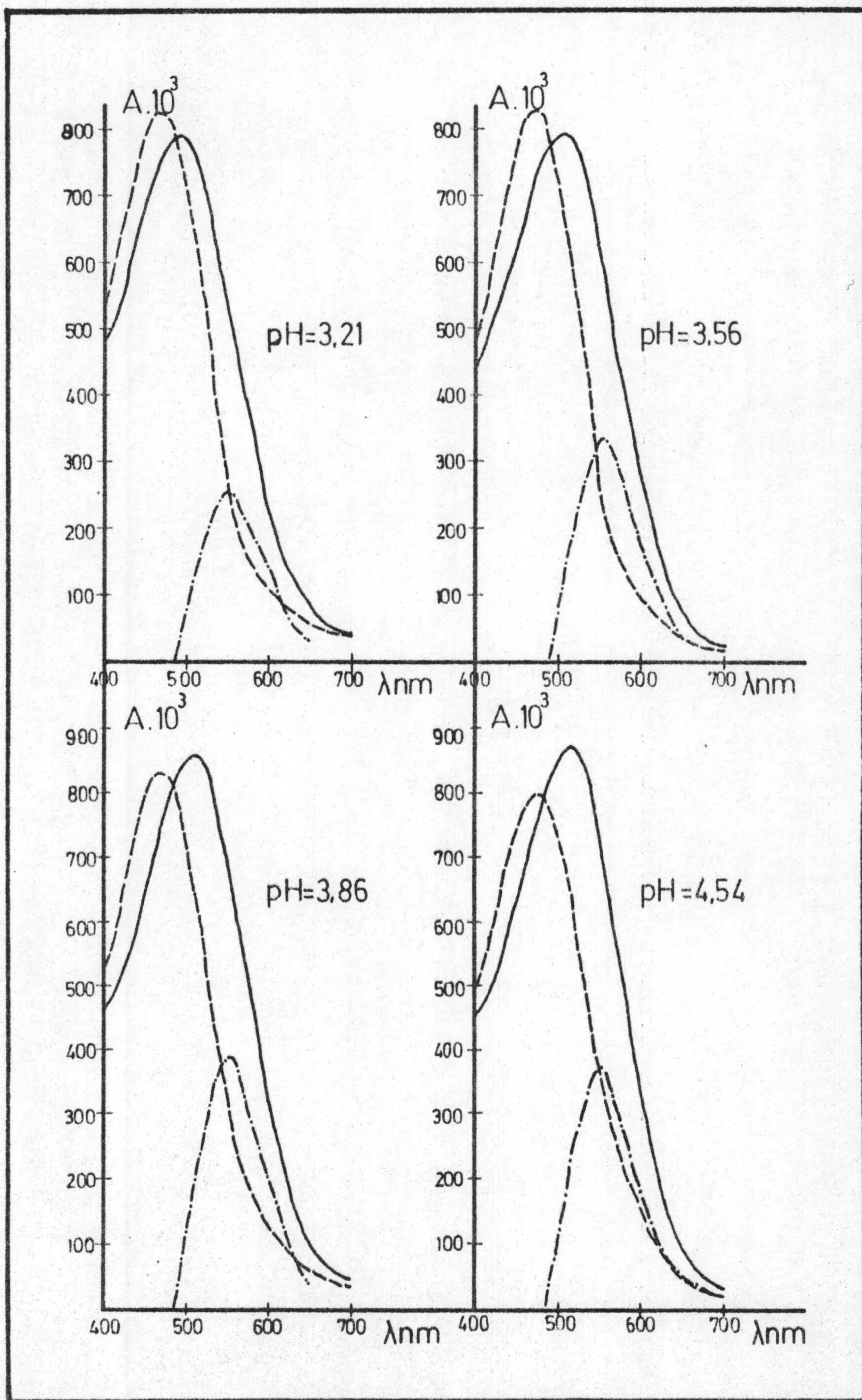
Gráfica nº 43. Espectros de absorción del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona en función del pH.

De la observación de la Gráfica nº 43 podemos deducir, que el pH ejerce una apreciable influencia sobre el espectro de absorción del complejo en estudio. Es observable que, en el intervalo de pH comprendido entre 3,21 y 8,98, aumenta la absorbancia del complejo, al mismo tiempo que el máximo de absorción se va desplazando hacia longitudes de onda más largas (desde 490 nm a pH 3,21 hasta 575-580 nm a pH 8,98). En ese intervalo se da -pues- un efecto batocrómico al ir aumentando los valores de pH.

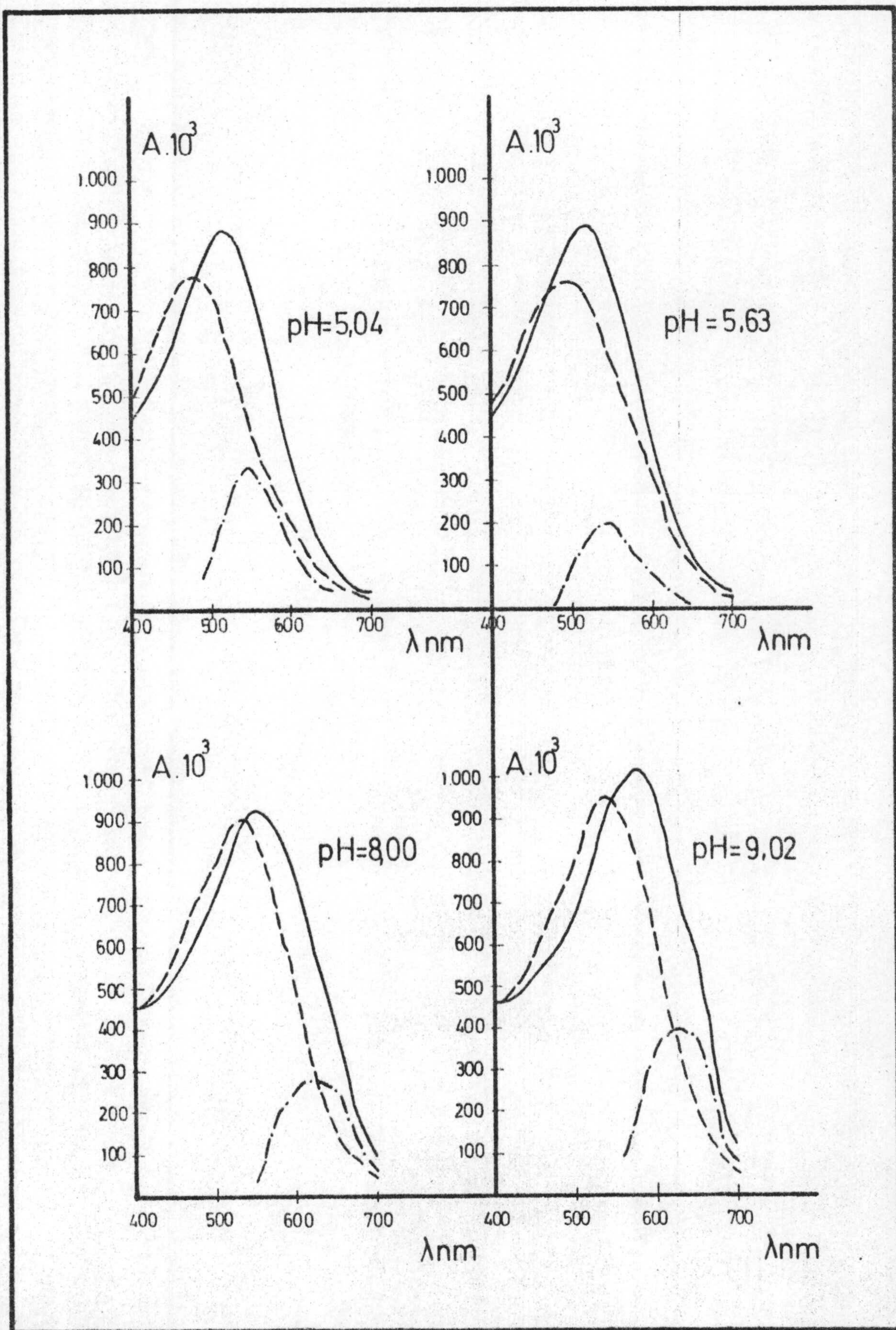
A partir de pH 8,98 hasta pH 10,05 continúan aumentando las absorbancias, pero el máximo de absorción del complejo se mantiene prácticamente a 575 nm.

De la observación de la Gráfica nº 43 podemos deducir, que el pH ejerce una apreciable influencia sobre el espectro de absorción del complejo en estudio. Es observable que, en el intervalo de pH comprendido entre 3,21 y 8,98, aumenta la absorbancia del complejo, al mismo tiempo que el máximo de absorción se va desplazando hacia longitudes de onda más largas (desde 490 nm a pH 3,21 hasta 575-580 nm a pH 8,98). En ese intervalo se da -pues- un efecto batocrómico al ir aumentando los valores de pH.

A partir de pH 8,98 hasta pH 10,05 continúan aumentando las absorbancias, pero el máximo de absorción del complejo se mantiene prácticamente a 575 nm.

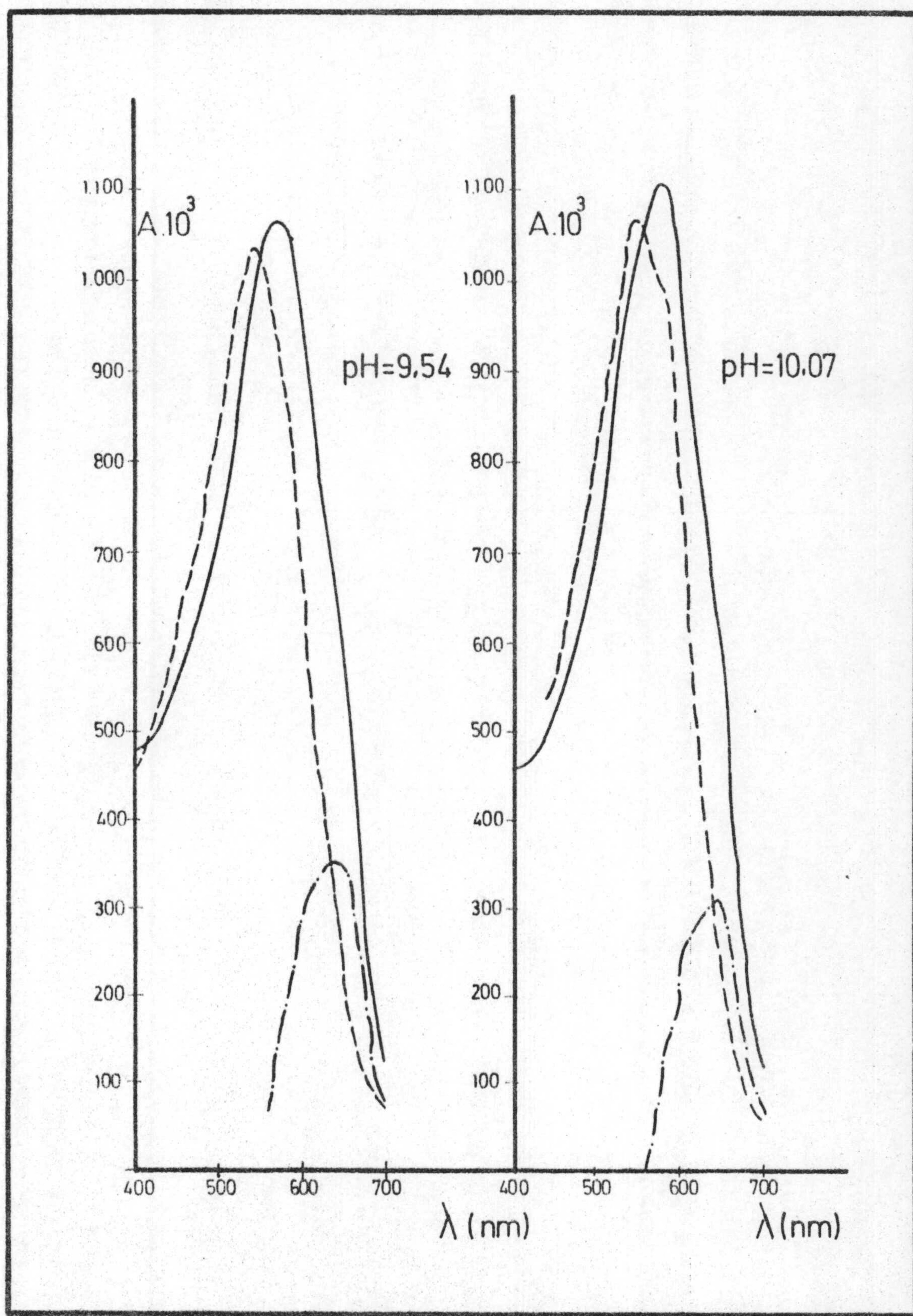


Gráfica nº 44. Espectros de absorción del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.



— complejo
- - - reactivo

Gráfica nº 45. Espectros de absorción del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona frente a reactivo



Gráfica nº 46. Espectros de absorción del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona frente a reactivo.

De la observación de las anteriores Gráficas nº s. 44, 45 y 46 podemos deducir la existencia de dos intervalos de pH, claramente definidos, para los que existe diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

El primer intervalo, comprende la zona de pH 3,22 a 5,60 siendo a la longitud de onda de 550 nm. y al pH de 4,5 donde se la máxima diferencia entre las absorbancias del reactivo y del complejo por lo que esta longitud de onda y este pH serán los elegidos para posteriores experiencias.

A partir de pH 8 y hasta pH 10,05, existe otro intervalo de pH donde se observa diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, presentando el complejo la máxima absorbancia en el intervalo de longitudes de onda de 625-640 nm. y la máxima sensibilidad a un pH de 9. Se eligió precisamente la longitud de onda de 625 nm. y el pH de 9 para experiencias posteriores.

Estudio espectrofotométrico del complejo Ni (II) - Quinalizarin complexona a pH = 5.

Al estudiar el efecto del pH sobre los espectros del reactivo y del complejo Ni-Quinalizarin complexona pudimos observar -y así quedó consignado en la página 252 - que son dos las zonas o intervalos de pH para los que existe diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo, siendo dos - también, en consecuencia, los métodos o condiciones operatorias posibles.

Establecidas estas condiciones y el método operatorio correspondiente en el caso de que se opere a pH = 9 y $\lambda = 600-625$ nm que se consigna en las páginas anteriores, hemos llevado a cabo numerosas experiencias dentro de la otra alternativa posible: operar a pH=4,5 y $\lambda = 550$ nm. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

Debemos señalar, de antemano, que la sensibilidad es mayor si se opera a pH = 4,5, pues los valores de las absorbancias son algo mayores. Pero dado que a este valor del pH precipita el reactivo -con los consiguientes inconvenientes- y no lo hace si el pH es igual a 5 nos hemos visto obligados a operar a este pH con lo que si bien se salva el inconveniente apuntado, el método posee una sensibilidad algo menor.

Estabilidad, influencia de la concentración de reactivo y cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, del complejo Ni(II)-Q uinalizarin complexona a pH = 5.

Se realizaron las experiencias introduciendo en matraces de 25 ml. la cantidad adecuada de Ni(II) para que contuviese 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 ppm. de Ni(II), cantidades variables de reactivo (5, 7 y 9 ml. de la disolución de concentración 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora de pH=5 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de la absorbancia se realizaron a la longitud de onda de 550 nm., midiendo en función del tiempo, y empleando como solución de referencia reactivo en las mismas condiciones.

En las Tablas n^os. 58 y 59 se resumen los datos obtenidos en dichas experiencias.

TABLA Nº 58

$\lambda = 550 \text{ nm}$		5 ml. de Reactivo								7 ml. de Reactivo							
		Ni(II) ppm								Ni(II) ppm							
Tiempo (min.)		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
0		85	188	305	375	480	580	660	745	102	205	300	395	470	572	660	760
20		85	190	305	375	475	575	650	740	105	205	305	380	460	560	665	755
40		102	215	310	380	480	575	670	760	105	205	305	380	460	560	665	755
60		102	215	305	395	490	590	670	750	115	205	310	390	460	570	670	760

De los datos resumidos en las Tablas n^{os}. 58 y 59 podemos deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- No se observa una marcada influencia de la concentración de reactivo en ninguno de los casos estudiados.
- 2.- La estabilidad del complejo va disminuyendo conforme aumenta la concentración de reactivo, debido tanto a la precipitación del reactivo como del complejo.
- 3.- En cualquier caso, existe un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, produciéndose el caso óptimo cuando se utilizan 7 ml. de reactivo.

Por lo cual y a la vista de los datos obtenidos, se propone el siguiente:

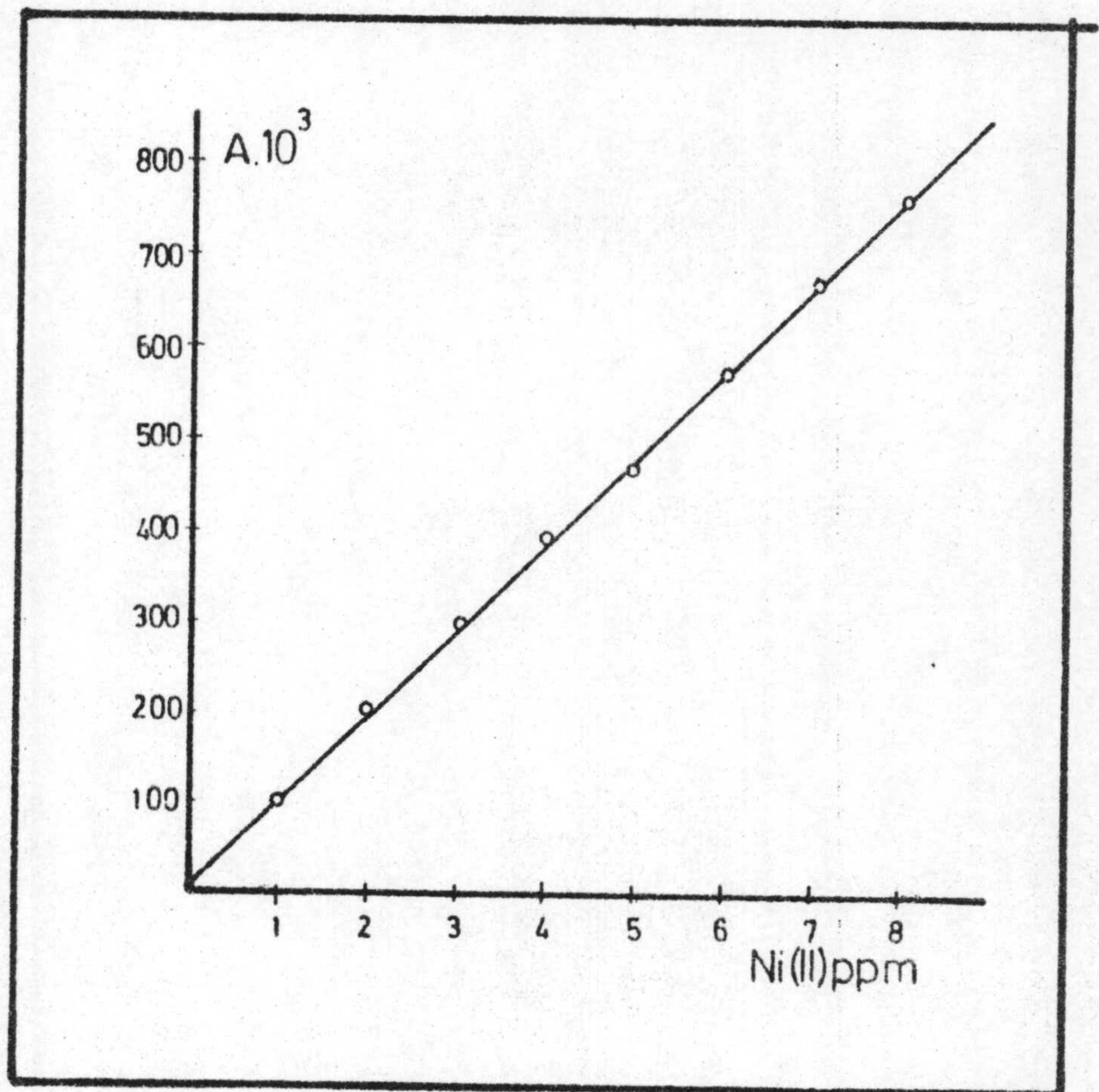
METODO.

En matraces aforados de 25 ml. se introduce el volumen necesario de la disolución de Ni(II), para que su concentración esté comprendida entre 1 y 8 ppm. Se le agregan 7 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de la disolución reguladora de pH=5 y agua desionizada hasta el enrase.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 550 nm frente a una disolución de referencia conteniendo reactivo y disolución-reguladora en idénticas concentraciones que las utilizadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de Ni(II) de concentración comprendida entre 1 y 8 ppm. tratadas en idéntica forma a la muestra problema.

En las condiciones operatorias empleadas, el coeficiente de extinción molar del complejo resulta ser $\epsilon = 5580$ a una longitud de onda de 550 nm.



Gráfica nº 47. Determinación espectrofotométrica de Ni(II) mediante Quinalizarin complexona. Ley de Lambert-Beer. pH = 5.

Error y reproducibilidad del método.Error.

Para establecerlo se operó en las mismas condiciones que las descritas para el método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón, se utilizaron disoluciones conteniendo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 ppm. de Ni(II) para las que se observaron absorbancias de ($A \cdot 10^3$) 102, 205, 300, 395, 470, 572, 670 y 760 respectivamente.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron en las mismas condiciones los resultados que se resumen en la Tabla nº 60 .

TABLA Nº 60

Ni(II) puesto ppm	Absorbancias observadas ($A \cdot 10^3$)	Ni(II) hallado ppm	Diferencias Ni(II) ppm	Error %
1	110	1,08	0,08	8
2	195	1,90	0,10	5
3	310	3,10	0,10	3,33
4	380	3,84	0,16	4
5	470	5	0	0
6	575	6,03	0,03	0,5
7	675	6,94	0,06	0,85
8	780	8,21	0,21	2,02

Reproducibilidad.

Para determinar la reproducibilidad se prepararon 10 disoluciones que contenían 6 ppm. de Ni(II).

Operando en idénticas condiciones que las citadas en el método operativo, se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla nº 61 .

TABLA Nº 61

Ni(II) puesto ppm	A. 10 ³	Ni(II) hallado ppm (x)	x. 10 ²	x - \bar{x}		(x - \bar{x}) ²
				+	-	
6	570	5,97	597		0,4	0,16
6	570	5,97	597		0,4	0,16
6	575	6,03	603	5,6		31,36
6	565	5,92	592		5,4	29,16
6	565	5,92	592		5,4	29,16
6	580	6,08	608	10,6		112,36
6	560	5,87	587		10,4	108,16
6	575	6,03	603	5,6		31,36
6	575	6,03	603	5,6		31,36
6	565	5,92	592		5,4	29,16
$\bar{x} = 5,974$			597,4			402,4

De los datos reflejados en la Tabla nº 61 se deducen los siguientes valores:

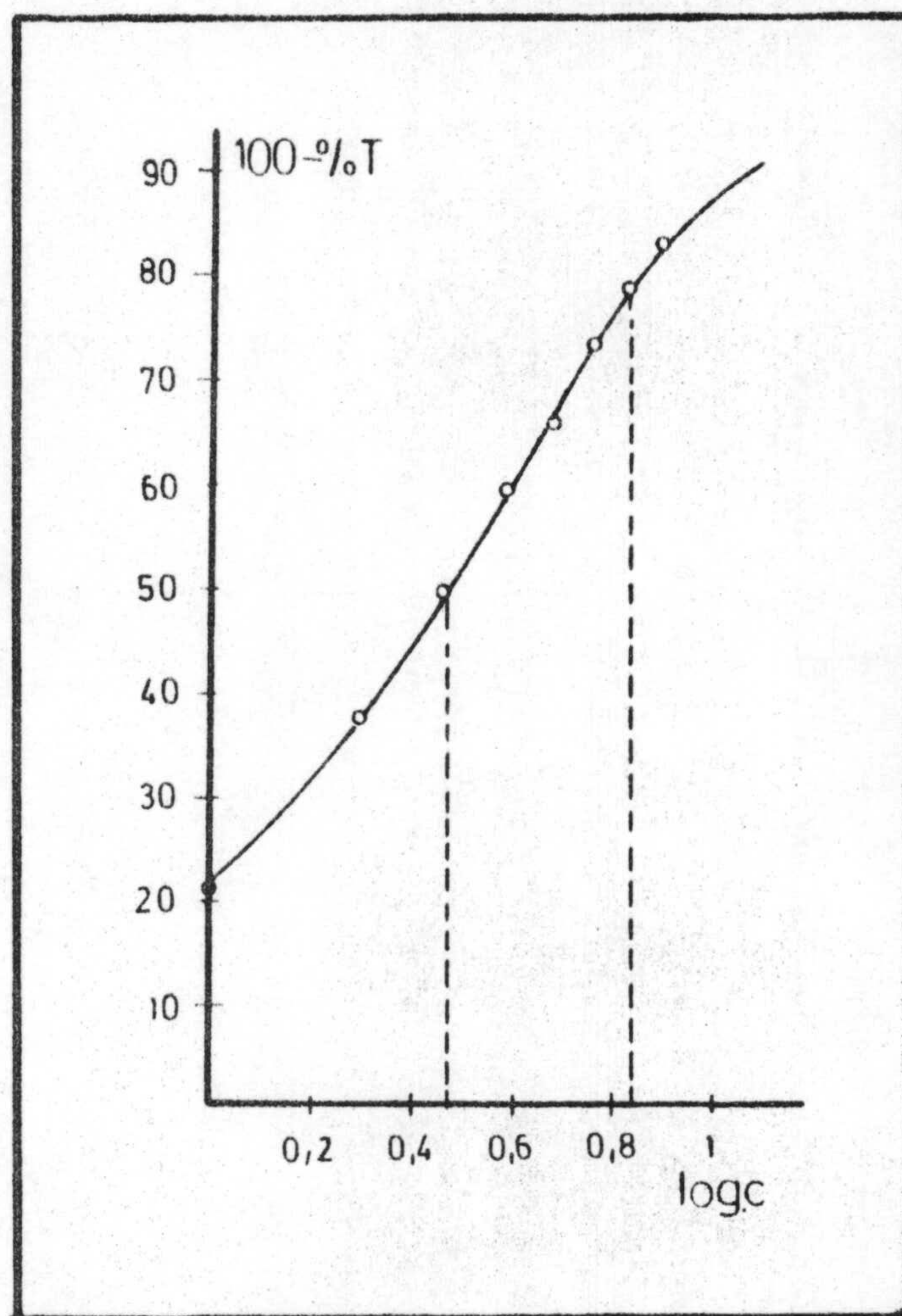
Varianza	0,0044
Desviación típica	0,066
Desviación media	0,208

Teniendo en cuenta que en la Tabla de Fischer se da para $P=0,05$ y $N=9$ un valor de $t=2,262$, resulta que cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendidas entre los valores $\bar{x} \pm \sqrt{t}$ es decir, entre $5,974 \pm 0,066 \cdot 2,262$ ó sea entre 6,123 y 5,825.

Así, el valor medio tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendido entre los límites $\bar{x} \pm \sqrt{M} \cdot t$, es decir, entre $5,974 \pm 0,0208 \cdot 2,262$ o sea entre 6,021 y 5,927.

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser de 0,79%.

La representación gráfica de Ringbom, Gráfica nº 48 (Absortancia frente a $\log c$) permite deducir que el intervalo de concentración de Ni(II) para el que el error es mínimo operando en las condiciones antes indicadas es el comprendido entre 3 y 7 ppm. de Ni(II).



Gráfica nº 48. Determinación espectrofotométrica de Ni(II) mediante Quinalizarin complexona. Curva de Ringbom. pH = 5.

Interferencias en la determinación de Ni(II) con Quinalizarin complexona a pH = 5.

Con el fin de establecer la influencia que sobre la determinación de Ni(II) ejerce la presencia de algunos iones, se prepararon una serie de matraces introduciendo junto a 6 ppm. de Ni(II), el ión cuya interferencia que -remos estudiar, procediendo entonces a la determinación de Ni(II), siguiendo el método por nosotros propuesto.

En la Tabla nº 62 se recoge un resumen de los resultados obtenidos.

De ellos se deduce que los iones Hg(II), Cu(II), Bi(III), Pd(II), Au(III), - As(III), Sb(III), Mo(VI), Fe(III), Cr(III), Zr(IV), Ce(IV), Al(III), Be(II), - Co(II), Y(III), Zn(II), La(III), interfieren en la determinación de Ni(II), - incluso en concentraciones bajas (1 ppm).

Aparte de los iones señalados, gran número de ellos causan interferencia en la determinación de Ni(II) cuando se encuentran presentes en concentraciones comprendidas entre 10 y 50 ppm.

TABLA Nº 62

Ni(II) = 6 ppm

(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M

$A \cdot 10^3 = 560$ (550 nm)

Ión extraño ppm	Límite conc. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ 550 nm	Error %
Ag(I)	25	600	7, 14
Pb(II)	10	785	40, 17
Tl (I)	50	595	6, 25
Hg ₂ (II)	10	525	6, 25
Hg(II)	1	590	5, 35
Cu(II)	1	610	8, 92
Bi(III)	1	350	37, 50
Pd(II)	1	500	10, 71
W(VI)	10	640	14, 28
Cd(II)	10	750	33, 92
Se(IV)	25	620	10, 71
Au(III)	1	600	7, 14
As(III)	1	180	67, 85
Sb(III)	1	150	73, 21
Mo(VI)	1	700	25, 00
Sn(II)	25	630	12, 50
Fe(III)	1	825	47, 32
Cr(III)	1	650	16, 07
UO ₂ (II)	10	685	22, 32
Zr(IV)	1	425	24, 10
Ce(IV)	1	610	8, 92
Al(III)	1	610	8, 92
Be(II)	1	635	13, 39

TABLA Nº 62 (continuación)

Ni(II) = 6 ppm		(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M	
		A. 10^3 = 560 (550 nm)	
Ión extraño ppm	Límite conc. interferente ppm	A. 10^3 550 nm	% Error
Co(II)	1	710	26, 78
Y(III)	1	815	45, 53
Mn(II)	10	635	13, 39
Zn(II)	1	640	14, 28
La(III)	1	675	20, 53
Rh(III)	10	500	10, 71
Tl (III)	10	515	8, 03
Ba(II)	1	580	3, 57
Sr(II)	1	555	0, 89
Ca(II)	1	560	0, 00
Mg(II)	1	545	2, 67
F ⁻	1	525	6, 25
C ₂ O ₄ ⁼	1	555	0, 89
PO ₄ ³⁻	10	540	3, 57
CO ₃ ⁼	1	495	11, 60
IO ₃ ⁻	10	525	6, 25
B ₄ O ₇ ⁼	10	530	5, 35
S ₂ O ₃ ⁼	10	550	1, 78

Estequiometría del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona a pH= 5.

La estequiometría de dicho complejo fué determinada por los siguientes métodos espectrofotométricos:

Método de Yoe y Jones (o de la razón molar), método de Job (o de las variaciones continuas) y método de Harvey y Manning (o de la razón dependientes).

En todas las experiencias se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para la determinación de Ni(II).

Las experiencias fueron realizadas con disoluciones de Quinalizarin complexona y de Ni(II) de concentración igual a 10^{-3} M y a un pH de 5.

Método de Yoe y Jones.

Se realizaron dos experiencias:

En la primera de ellas, se introdujeron en matraces aforados de 25 ml. cantidades variables de Ni(II) (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 ml. de la disolución 10^{-3} M), 6 ml. de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 5, enrasando con agua desionizada.

Para la medida de las absorbancias de esta serie, se utilizó como blanco una mezcla formada por 6 ml. de la disolución de reactivo, 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta un volumen final de 25 ml.

La segunda experiencia se realizó de la siguiente forma:

En matraces de 25 ml. se introdujeron por este orden, 2 ml. de disolución de Ni(II) 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3, 3, 5, 4, 4, 5, 5, 6, 7 y 8 ml. de la disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

Como blanco se utilizó en cada caso la misma cantidad de reactivo y disolución reguladora correspondiente a cada matraz.

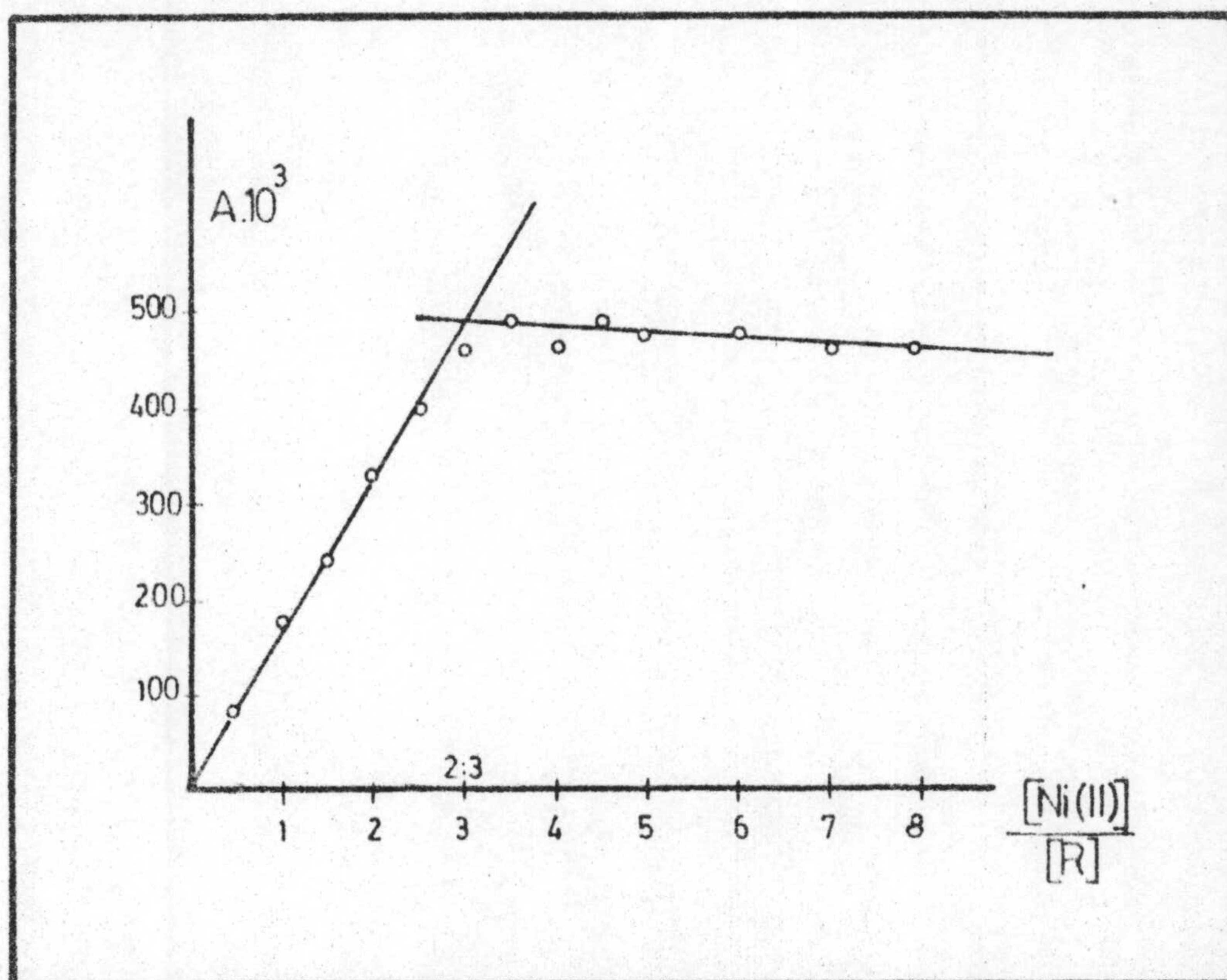
Los resultados obtenidos en ambas experiencias se resumen en las Tablas nº 63 y 64 y en las Gráficas nºs. 49 y 50 .

TABLA Nº 63

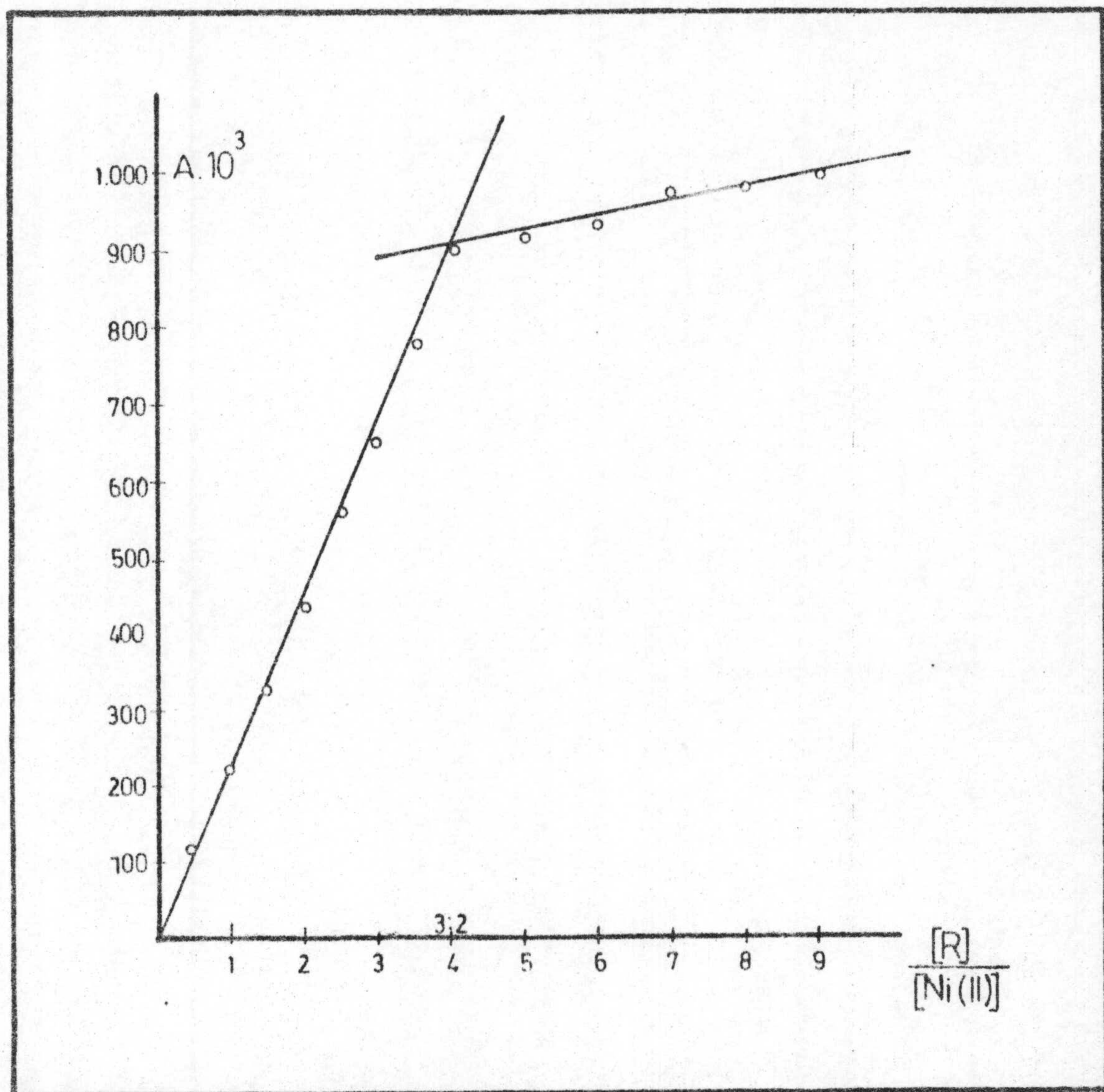
ml. de Ni(II) 10^{-3} M	ml. R. 10^{-3} M	$\lambda = 550$ nm
0,5	6	118
1,0	6	225
1,5	6	325
2,0	6	440
2,5	6	560
3,0	6	655
3,5	6	775
4,0	6	900
5,0	6	920
6,0	6	935
7,0	6	970
8,0	6	980
9,0	6	995

TABLA Nº 64

ml. Ni(II) 10^{-3} M	ml. R. 10^{-3} M	$\lambda = 550$ nm
2	0,5	88
2	1,0	180
2	1,5	245
2	2,0	332
2	2,5	395
2	3,0	460
2	3,5	490
2	4,0	460
2	4,5	285
2	5,0	478
2	6,0	475
2	7,0	460
2	8,0	460



Gráfica nº 49. Método de Yoe y Jones para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona, pH = 5.



Gráfica nº 50. Método de Yoe y Jones para el complejo Ni(II) - Quinalizarin complexona, pH = 5.

Método de Job o de las variaciones continuas (49).

Modificación de Vosburgh y Cooper (50).

Se operó con concentración total y constante de Quinalizarin complexona y Ni(II) igual a $4 \cdot 10^{-4}$ M, realizando las medidas espectrofotométricas a la longitud de onda de 550 nm.

En matraces aforados de 25 ml. se pusieron los ml. de Ni(II) y Quinalizarin complexona que figuran en la Tabla nº 65 , 5 ml. de la disolución reguladora de pH = 5 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas fueron realizadas frente a un blanco que contenía las mismas cantidades de reactivo y disolución reguladora que se agregan a cada matraz de complejo, diluídas con agua desionizada hasta 25 ml.

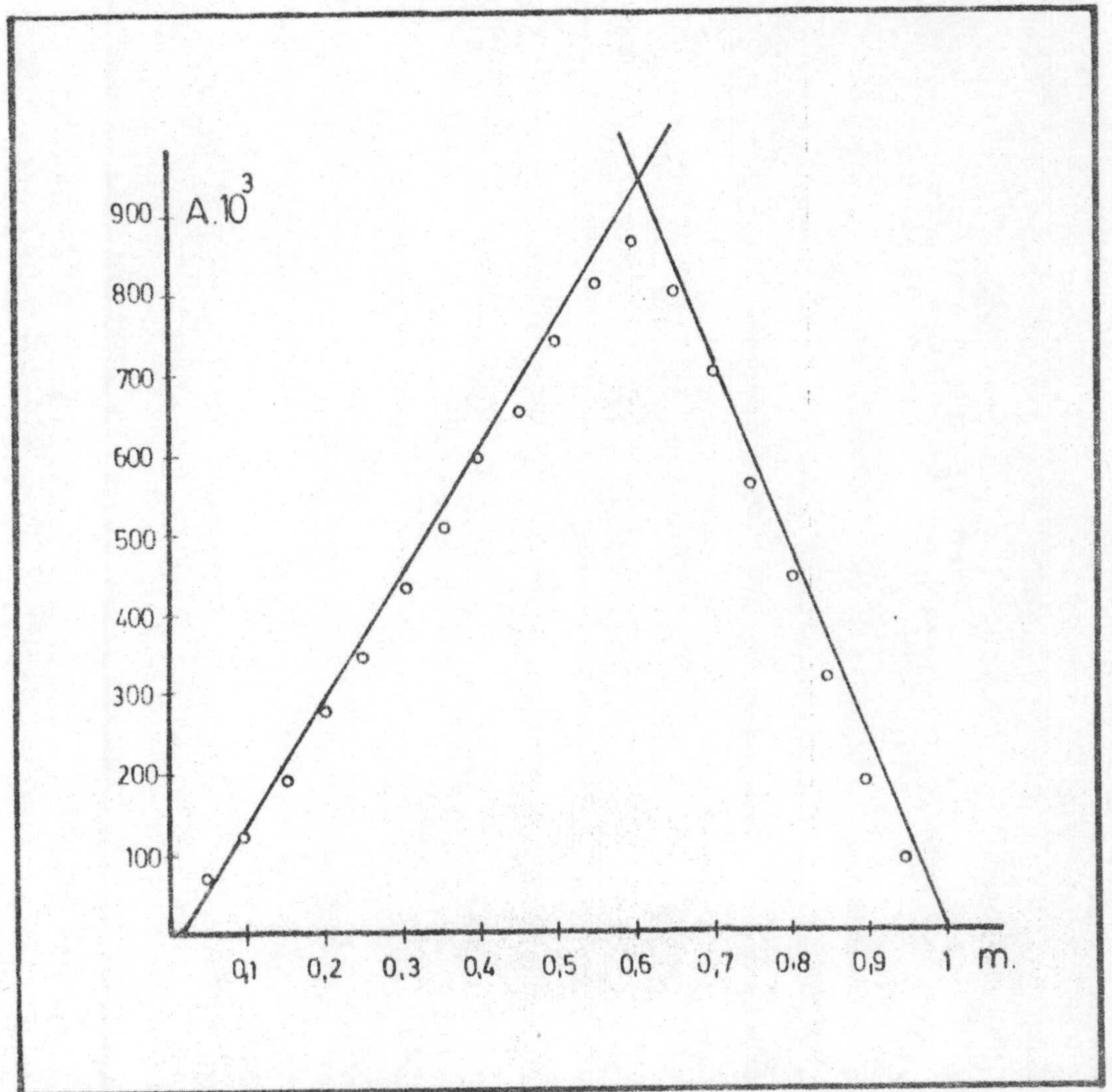
En la Gráfica nº 51 se representan las absorbancias multiplicadas por 1000 en función del cociente:

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

siendo X = ml. de reactivo e Y = ml. de Ni(II) de igual concentración.

TABLA Nº 65

ml. de R. 10^{-3} M	ml. de Ni(II) 10^{-3} M	$\lambda = 550$ nm A. 10^3
0,5	9,5	75
1,0	9,0	125
1,5	8,5	195
2,0	8,0	280
2,5	7,5	350
3,0	7,0	435
3,5	6,5	510
4,0	6,0	590
4,5	5,5	650
5,0	5,0	740
5,5	4,5	815
6,0	4,0	870
6,5	3,5	800
7,0	3,0	700
7,5	2,5	565
8,0	2,0	445
8,5	1,5	320
9,0	1,0	190
9,5	0,5	95



Gráfica nº 51. Método de Job para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona.
pH = 5.

Método de Harvey y Manning. (51)

Modificación de Venkatesvarlu y Rao. (52)

Se prepararon dos series de matraces aforados de 25 ml. cada una, manteniéndose en la primera de ellas un exceso constante de catión y en la segunda un exceso constante de reactivo.

En la primera serie se introdujeron en los matraces 5 ml. de disolución de Ni(II) 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (0, 5, 1, 1, 5, 2, 2, 5, 3 y 3, 5 ml. de disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

Las absorbancias de las disoluciones así preparadas se midieron frente a un blanco conteniendo reactivo y tampón en la misma concentración que en la muestra.

En la segunda serie, se pusieron en todos los matraces cantidades variables de Ni(II) (0, 5; 1; 1, 5; 2; 2, 5; 3; 3, 5 ml. de la disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase.

En esta segunda serie, las absorbancias se midieron frente a un blanco constituido por 5 ml. de reactivo 10^{-3} M y 5 ml. de disolución reguladora llevados con agua desionizada hasta 25 ml.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en ambas series a la longitud de onda de 550 nm.

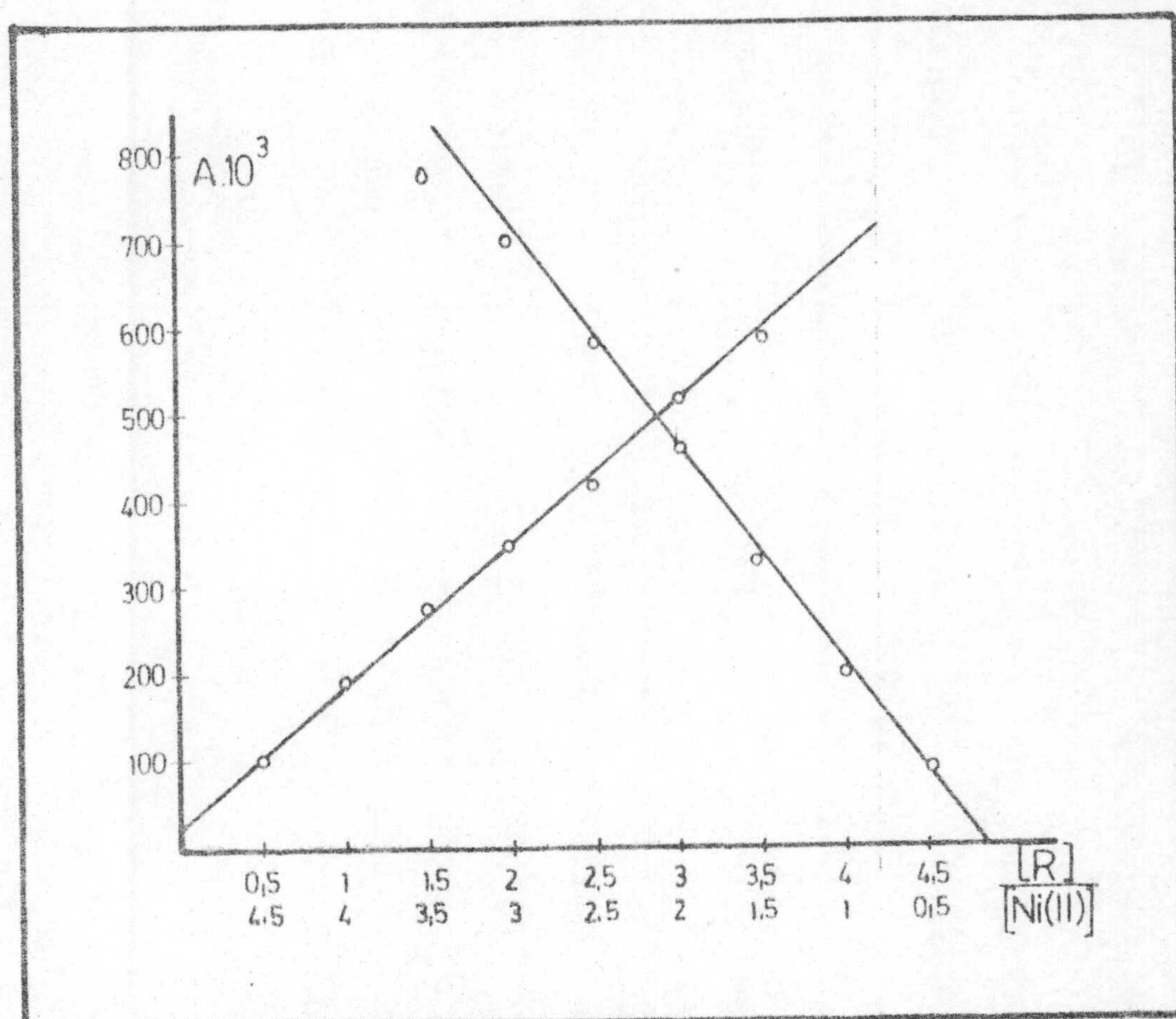
Los resultados obtenidos, se han representado en las Tablas nºs. 66 y 67 dando lugar a la representación gráfica nº 52, la cual está formada por dos ramas.

TABLA Nº 66

ml. Ni(II) 10^{-3} M	ml. R. 10^{-3} M	$\lambda = 550$ nm
5	0,5	100
5	1,0	190
5	1,5	280
5	2,0	345
5	2,5	415
5	3,0	520
5	3,5	590

TABLA Nº 67

ml. Ni(II) 10^{-3} M	ml. R. 10^{-3} M	$\lambda = 550$ nm
0,5	5	88
1,0	5	200
1,5	5	325
2,0	5	460
2,5	5	585
3,0	5	700
3,5	5	770



Gráfica nº 52. Método de Harvey y Manning para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona. pH = 5.

En la primera de ellas, se representan las absorbancias medidas en la experiencia en que se mantiene constante la concentración de reactivo, frente a las relaciones molares indicadas.

En la segunda rama, se han representado las absorbancias obtenidas en la experiencia en la que se mantiene constante la concentración de Ni(II), frente a las relaciones molares indicadas.

De dicha representación gráfica se puede deducir que la estequiometría correspondiente al complejo, acorde con los resultados obtenidos mediante el método de Job, es 3R:2C.

Queremos indicar, no obstante, que, teniendo en cuenta la escasa fiabilidad del método de Job para la determinación de estequiometrías como la presente, tenemos en curso experiencias basadas en la aplicación de otros métodos y técnicas que puedan corroborar el resultado que aquí hemos hallado y consignado.

Constante de estabilidad del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona a pH=5.

Método de Holme y Langmyhr (54).

En este caso, la expresión para el cálculo de la constante que habíamos visto en la página 158 quedaría de la siguiente forma, ya que en este caso, $n=2$ y $m=3$.

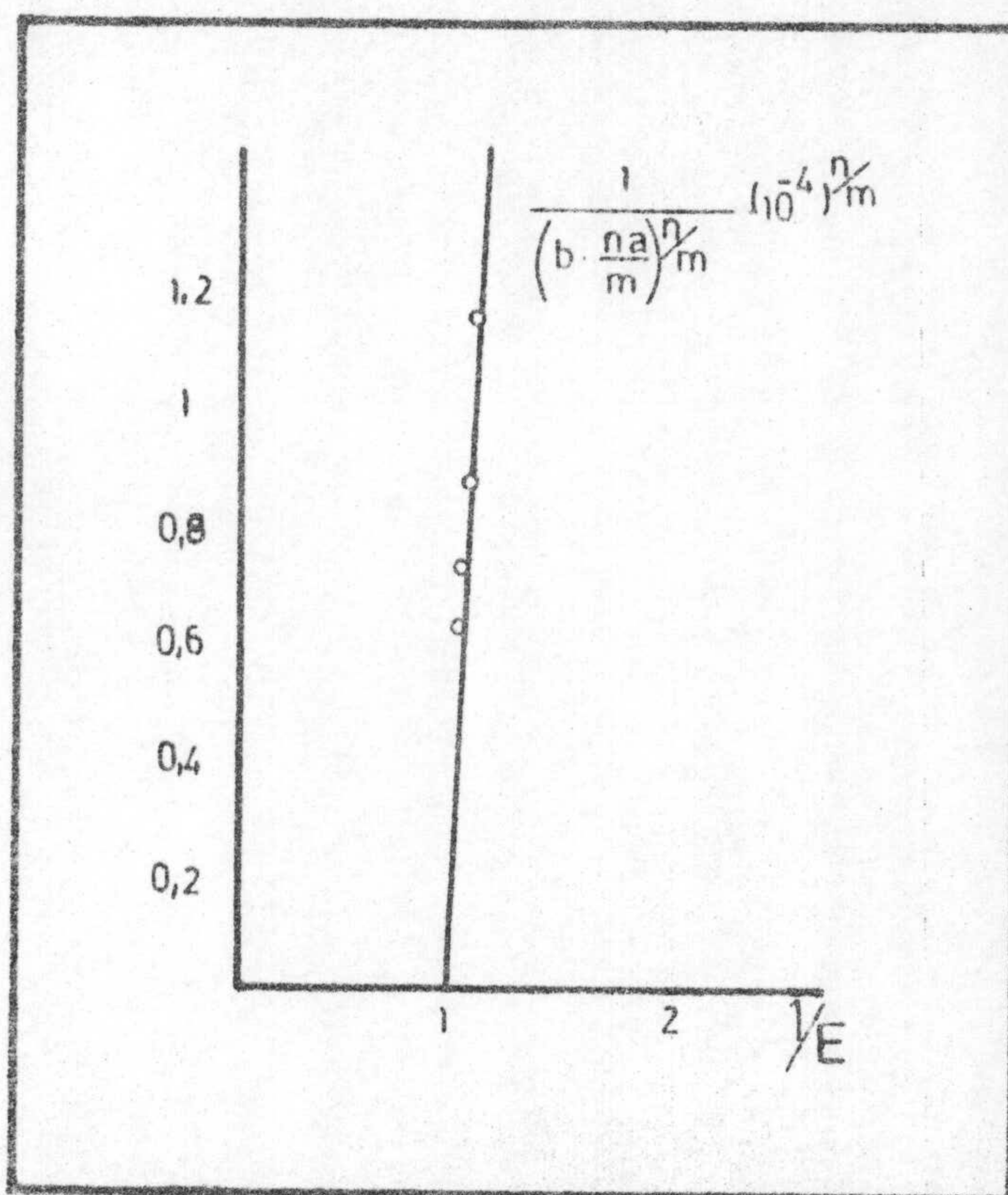
$$K = \frac{E \cdot a / E_0 \cdot 3}{\left(b - \frac{2E}{3E_0} a\right)^{2/3} \left(a - \frac{E}{E_0} a\right)^{2/3}}$$

Siendo a la concentración de reactivo que se mantiene constante durante la experiencia y es igual a $2,4 \cdot 10^{-4}$ M.; b es la concentración de catión; E es la absorbancia experimental y E_0 la absorbancia límite.

En la siguiente tabla, se indican las condiciones experimentales empleadas.

<u>Solución</u>	<u>Conc. Ni(II)</u>	<u>A. 10^3 a 550 nm</u>
1	$2,4 \cdot 10^{-4}$ M	935
2	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	970
3	$3,2 \cdot 10^{-4}$ M	980
4	$3,6 \cdot 10^{-4}$ M	995

El cálculo de E_0 se ha realizado gráficamente según el método seguido por los mismos autores.



Gráfica nº 53. Método de Holme y Langmyhr para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona, pH = 5.

1	$(10^{-4}) n/m$	$1/E$
$(b - na/m) n/m$		
1,15		1,07
0,88		1,03
0,73		1,02
0,63		1,005

De la representación gráfica obtenemos que:

$$1/E_o = 0,95$$

$$E_o = 1/0,95 = 1,052$$

Con esta absorbancia límite nos vamos a la ecuación de la constante, de la cual se obtienen los siguientes valores para la constante:

K
$3,743 \cdot 10^{17}$
$6,134 \cdot 10^{17}$
$5,103 \cdot 10^{17}$
$6,302 \cdot 10^{17}$

$$\text{Media } K = (5,32 \pm 0,26) 10^{17}$$

Estabilidad del complejo, influencia de la concentración de reactivo y cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Las experiencias se realizaron introduciendo en matraces de 25 ml. la cantidad adecuada de Ni(II) para que contuviese 2, 4, 6, 8, 10 y - 12 ppm. de Ni(II), cantidades variables de reactivo (10, 12, 15 y 17 - ml. de la disolución de concentración 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora de pH = 9 y agua desionizada hasta el enrase.

Las medidas de las absorbancias se realizaron a las longitudes de onda de 600 y 625 nm, midiendo en función del tiempo, y empleando como solución de referencia, reactivo en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos se indican en las tablas nºs. 68, 69, 70, 71.

TABLA Nº 68

ml. de Reactivo $\lambda = 600 \text{ nm}$ 10 ml.							ml. de Reactivo $\lambda = 600 \text{ nm}$ 12 ml.						
Tiempo (min.)	Ni(II) ppm						Tiempo (min)	Ni(II) ppm					
	2	4	6	8	10	12		2	4	6	8	10	12
0	85	140	175	200	220	230	0	60	130	180	230	240	260
20	85	150	185	245	260	270	20	68	140	190	240	250	265
40	90	175	205	300	310	320	40	70	150	210	315	320	325
60	93	190	225	310	320	330	60	70	160	230	335	345	350
90	100	200	235	340	350	355	90	75	165	240	350	360	355
120	100	210	260	360	365	370	120	75	175	255	355	370	380

TABLA Nº 69

ml. de Reactivo $\lambda = 600 \text{ nm}$ 15 ml.							ml. de Reactivo $\lambda = 600 \text{ nm}$ 17 ml.						
Tiempo (min.)	Ni(II) ppm						Tiempo (min.)	Ni(II) ppm					
	2	4	6	8	10	12		2	4	6	8	10	12
0	130	275	435	565	660	770	0	125	280	410	540	660	790
20	130	270	435	565	665	770	20	120	275	410	540	655	785
40	125	270	430	560	660	765	40	120	275	415	540	655	785
60	125	275	430	560	660	765	60	120	275	410	535	655	785
90	125	275	430	560	660	765	90	120	275	415	540	655	790
120	125	275	430	565	665	770	120	120	275	410	535	655	790

TABLA Nº 70

$\lambda = 625 \text{ nm}$		ml. Reactivo 10 ml.						$\lambda = 625 \text{ nm}$		ml. Reactivo 12 ml.					
Tiempo (min.)		Ni(II) ppm						Tiempo(min.)		Ni(II) ppm					
		2	4	6	8	10	12			2	4	6	8	10	12
0		70	125	168	225	240	250	0		50	115	160	235	245	250
20		70	135	198	305	315	320	20		55	135	180	305	315	325
40		70	155	225	350	355	360	40		55	145	200	330	345	350
60		75	175	245	370	380	385	60		55	160	225	360	370	370
90		75	190	255	395	400	400	90		55	175	230	365	375	380
120		80	220	270	420	425	425	120		60	180	247	375	380	380

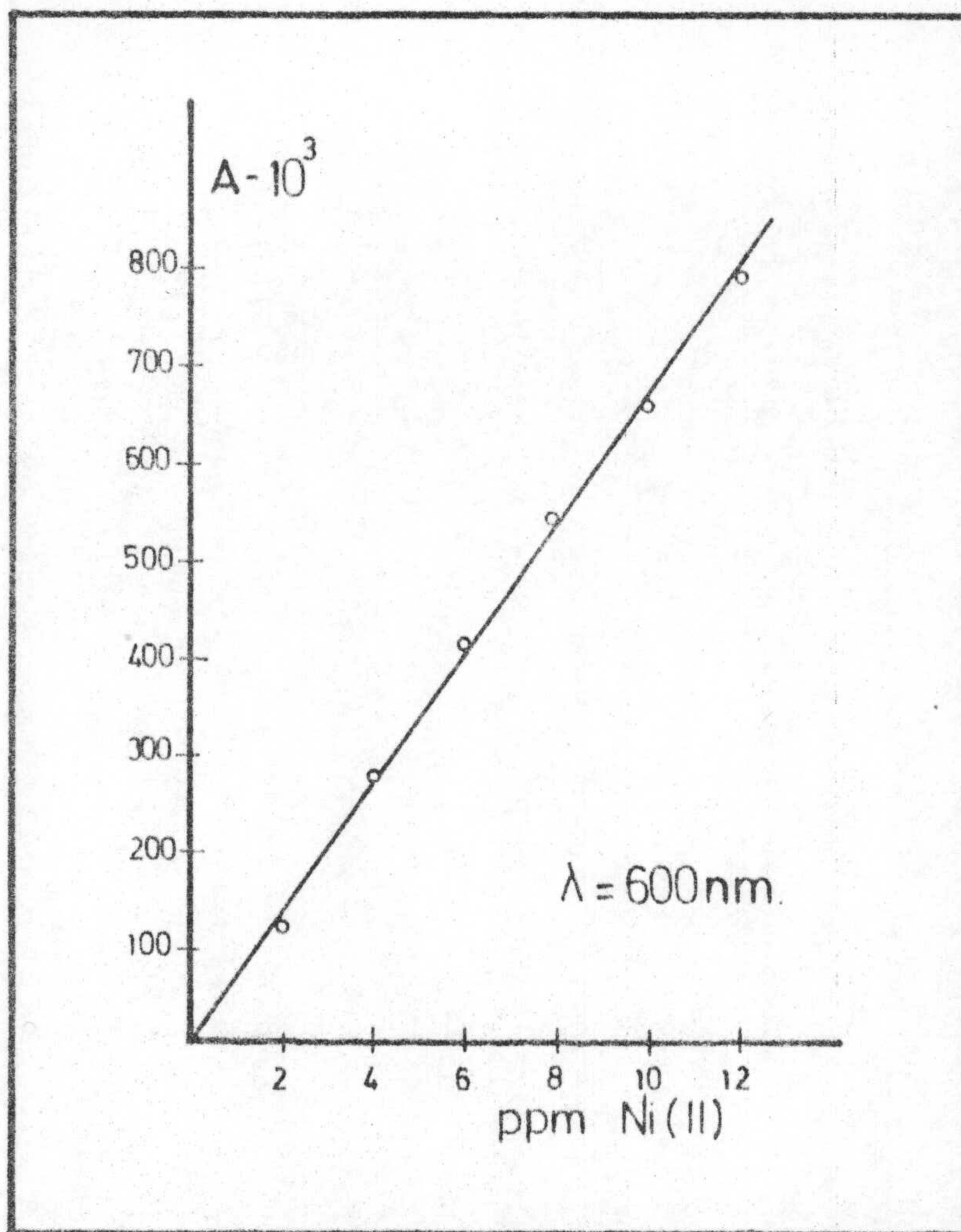
TABLA Nº 71

$\lambda = 625 \text{ nm}$							$\lambda = 625 \text{ nm}$						
ml. Reactivo							ml. Reactivo						
15 ml.							17 ml.						
Tiempo (min.)	Ni(II ppm)						Tiempo(min)	Ni(II) ppm					
	2	4	6	8	10	12		2	4	6	8	10	12
0	112	250	400	535	635	750	0	107	245	390	530	650	780
20	110	245	395	530	635	750	20	105	240	385	535	640	775
40	110	245	395	530	635	745	40	105	240	385	525	640	775
60	110	245	400	530	635	745	60	105	240	385	525	640	775
90	110	245	395	530	635	745	90	105	240	385	525	640	780
120	110	245	395	530	635	745	120	105	245	390	525	640	780

De los datos de las anteriores Tablas nºs . 68, 69, 70, 71 se deduce:

1. Cuando se emplean 10 y 12 ml. de reactivo, tanto a las longitudes de onda de 600 como de 625 nm. el complejo no llega a estabilizarse, ni aún transcurridas dos horas - desde su preparación.
2. Cuando se emplean 15 ml. de reactivo, el complejo es estable, al menos, durante dos horas después de su - preparación, pudiéndose comprobar que hay un defecto de reactivo para el adecuado cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.
3. Se observa que la cantidad de reactivo más adecuada a - utilizar, es la de 17 ml. pues se da un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y la sensibilidad es máxima, pudiéndose realizar las medidas inmediatamente después de la mezcla de los reactivos.

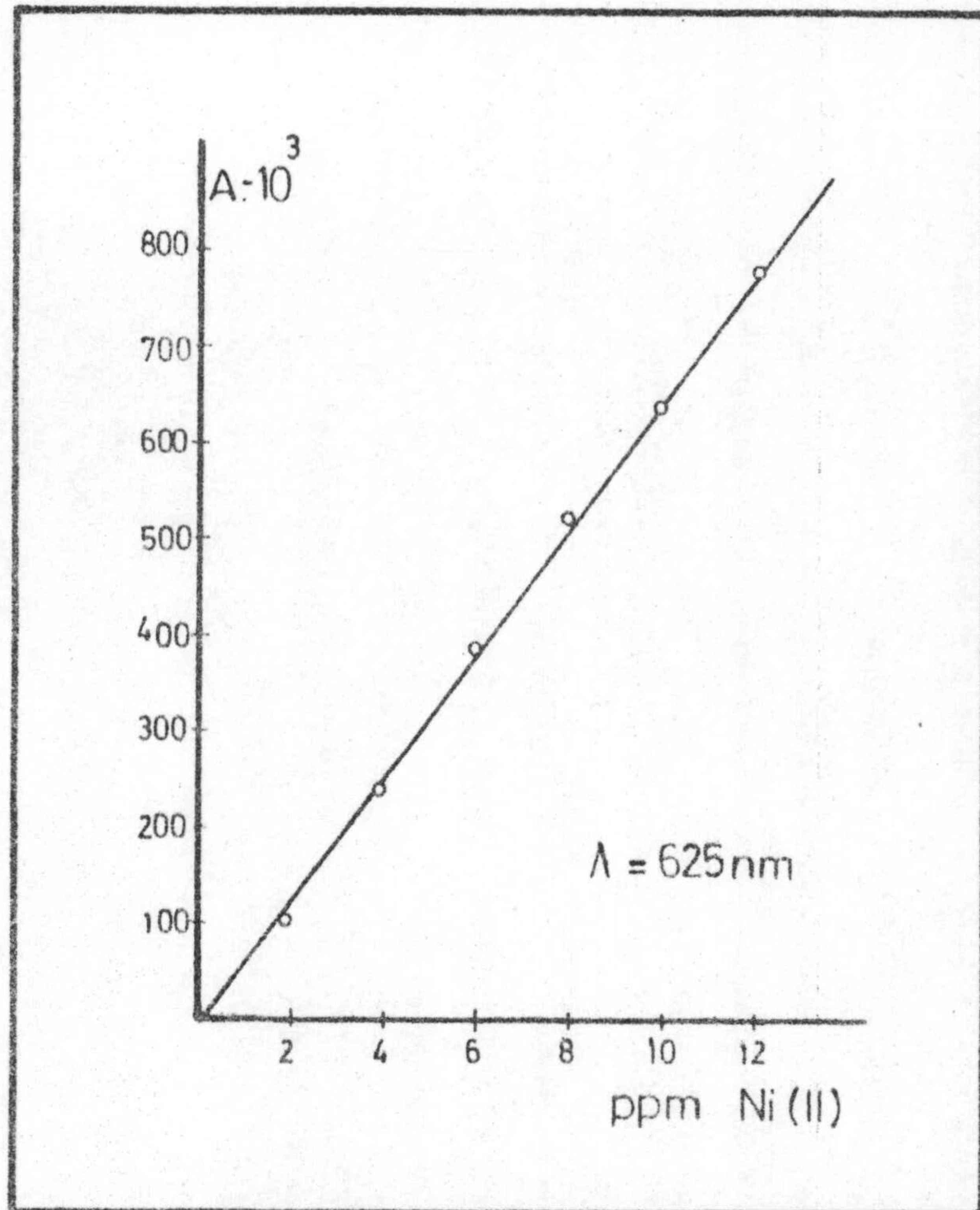
En las Gráficas nº 54 y 55 , se representan los resultados obtenidos en la experiencia en que se utilizan 17 ml. de reactivo, a las longitudes de onda de 600 y 625 nm.



Gráfica nº 54. Determinación espectrofotométrica de Ni(II) mediante Quinalizarin complexona.

Ley de Lambert-Beer.

pH = 9.



Gráfica nº 55. Determinación espectrofotométrica de Ni(II) mediante Quinalizarin complexona.

Ley de Lambert-Beer.
pH = 9

METODO.

Se introducen en un matraz aforado de 25 ml. el volumen necesario de la disolución de Ni(II), para que su concentración en Ni(II) esté comprendida entre 2 y 12 ppm. Se le agregan 17 ml. de la disolución acuosa de reactivo 10^{-3} M, 5 ml. de la disolución reguladora de pH 9 y agua desionizada hasta el enrase.

Se mide la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 600-625 nm. frente a una disolución de referencia conteniendo reactivo y disolución reguladora en idénticas concentraciones que las utilizadas en la muestra.

La recta patrón se establece con disoluciones de Ni(II) de concentración comprendida entre 2 y 12 ppm. tratadas en idéntica forma a la muestra problema.

En estas condiciones, el coeficiente de extinción molar del complejo resulta ser $\epsilon = 3823$ para $\lambda = 625$ nm. y $\epsilon = 3872$ para $\lambda = 600$ nm.

ERROR Y REPRODUCIBILIDAD DEL METODO.

Error.

Para establecerlo se operó en las mismas condiciones que las descritas para el método operatorio.

Para el trazado de la línea patrón se utilizaron disoluciones conteniendo 2, 4, 6, 8, 10 y 12 ppm. de Ni(II) para las que se observaron absorbancias de ($A \cdot 10^3$) 120, 275, 410, 540, 655 y 785 respectivamente.

Realizadas otras experiencias, se obtuvieron en las mismas condiciones los resultados que se resumen en la Tabla nº 72 .

TABLA Nº 72

Ni(II) puesto ppm	Absorbancias observadas ($A \cdot 10^3$)	Ni(II) hallado ppm	Diferencias Ni(II) ppm	Error %
2	110	1,83	0,17	8,5
4	270	3,92	0,08	2,0
6	408	5,97	0,03	0,5
8	535	7,92	0,08	1,0
10	655	10	0,00	0,0
12	800	12,076	0,076	0,63

Reproducibilidad.

Para determinar la reproducibilidad, se prepararon 10 disoluciones que contenían 10 ppm. de Ni(II).

Operando con idénticas condiciones que las citadas en el método operativo, se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla nº 73 .

TABLA Nº 73

Matraz nº	Ni(II) ppm	λ (nm)	
		600	625
1	10	650	635
2	10	655	645
3	10	660	640
4	10	650	650
5	10	655	645
6	10	645	640
7	10	650	645
8	10	655	650
9	10	660	635
10	10	650	640

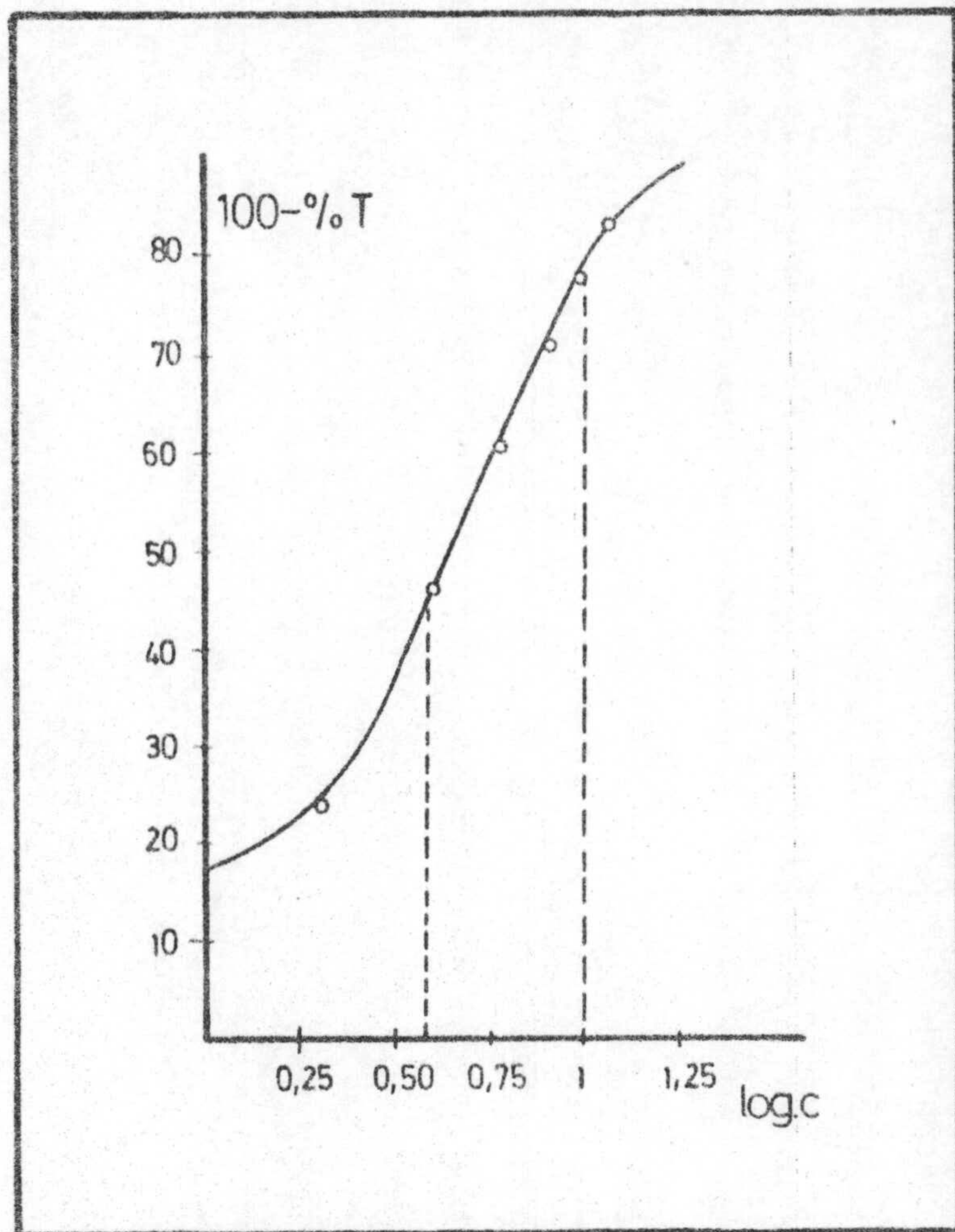
De los resultados obtenidos, que se agrupan en la Tabla nº 73 se obtienen los siguientes datos estadísticos para la longitud de onda de 600 nm.

$$\sigma = 0,0759$$

$$\sigma_m = 0,0240$$

Error relativo sobre el valor medio 0,54%.

La representación gráfica de Ringbom, Gráfica nº 56 (absortancia frente a $\log c$) permite determinar, que el intervalo de concentración de Ni(II) para el que el error es mínimo operando en las condiciones antes indicadas, es el comprendido entre 4 y 10 ppm.



Gráfica nº 56. Determinación espectrofotométrica de Ni(II) mediante Quinalizarin complexona.

Curva de Ringbom.

pH = 9

Interferencias en la determinación de Ni(II) con Quinalizarin complexona a pH=9.

Con el fin de establecer la influencia que sobre la determinación de Ni(II) ejerce la presencia de algunos iones, se prepararon una serie de matras - ces introduciendo junto a 8 ppm de Ni(II) el ión cuyo estudio se pretende - realizar, procediendo entonces a la determinación de Ni(II) siguiendo el - método por nosotros propuesto.

En la Tabla nº 74 se recoge un resumen de los resultados obtenidos.

De ellos se deduce que los iones Ag(I), Hg₂(II), Hg(II), Bi(III), Pd(II), - Sn(II), Fe(III), Zr(IV), Ce(IV), Al(III), Be(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Y(III), Rh(III), Tl(III) y Ca(II), interfieren en la determinación de Ni(II) incluso - en concentraciones bajas (1 ppm).

Aparte de los iones estudiados, gran número de ellos causan interfe - rencia en la determinación de Ni(II) cuando se encuentran presentes en - concentraciones que oscilan entre 10 y 20 ppm.

TABLA Nº 74

Ni(II) = 8 ppm		(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M	
		A. 10^3 = 540 (660 nm)	
Ión extraño ppm	Límite conc. interferente ppm	A. 10^3 600 nm	Error %
Ag(I)	1	495	8,33
Pb(II)	50	555	2,77
Hg ₂ (II)	1	320	40,74
Tl (I)	100	535	0,92
Hg(II)	1	225	58,3
Bi(III)	1	pp.	-----
Cd(II)	1	515	4,62
Pd(II)	1	385	28,70
As(III)	10	305	43,51
Sb(III)	10	710	31,48
Sn(II)	1	590	9,25
Mo(VI)	50	580	7,40
Fe(III)	1	660	22,22
Cr(III)	25	560	3,70
UO ₂ (II)	10	425	21,29
Zr(IV)	1	435	19,44
Ce(IV)	1	620	14,81
Al(III)	1	375	30,55
Be(II)	1	570	5,55
Co(II)	1	605	12,03
Mn(II)	1	670	24,07
Zn(II)	1	400	25,92
La(III)	10	575	6,48

TABLA Nº 74 (continuación)

Ni(II) = 8 ppm

(Quinalizarin complexona) = 10^{-3} M $A \cdot 10^3 = 540$ (660 nm)

Ión extraño ppm	Límite conc. interferente ppm	$A \cdot 10^3$ 600 nm	Error %
Y(III)	1	370	31, 48
Rh(III)	1	415	23, 14
Tl (III)	1	420	22, 22
Ba (II)	10	680	25, 92
Sr(II)	10	725	34, 25
Ca(II)	1	685	26, 85
Mg(II)	10	725	34, 25
F ⁻	10	665	23, 14
C ₂ O ₄ ⁼	10	660	22, 22
PO ₄ ³⁻	10	680	25, 92
CO ₃ ⁼	10	585	8, 33

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Ni(II)-QUINALIZARIN COMPLEXONA A pH=9.

La estequiometría del complejo Ni(II) Quinalizarin complexona, fue determinada por el siguiente método espectrofotométrico:

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

En todas las experiencias se operó siguiendo el mismo orden de adición que el descrito en el método para la determinación de Ni(II).

Las experiencias fueron realizadas con disoluciones de Ni(II) y de Quinalizarin complexona de concentración igual a 10^{-3} M y a un pH=9.

Método de Yoe y Jones.

Las experiencias se realizaron introduciendo en matraces aforados de 25 ml. , 4 ml. de disolución de Ni(II) de concentración 10^{-3} M, cantidades variables de reactivo (0, 5; 1; 1, 5; 2; 2, 5; 3; 3, 5; 4; 5; 6; 7; 8; - y 9 ml. de disolución 10^{-3} M), 5 ml. de la disolución reguladora de pH nueve y agua desionizada hasta el enrase. Para la medida de las absorbancias de esta serie, se utilizó un blanco compuesto por 5 ml. de la disolución reguladora y agua desionizada hasta el enrase y 4 ml. de la disolución de reactivo.

Las absorbancias de las disoluciones de reactivo se reúnen en la Tabla nº 75 .

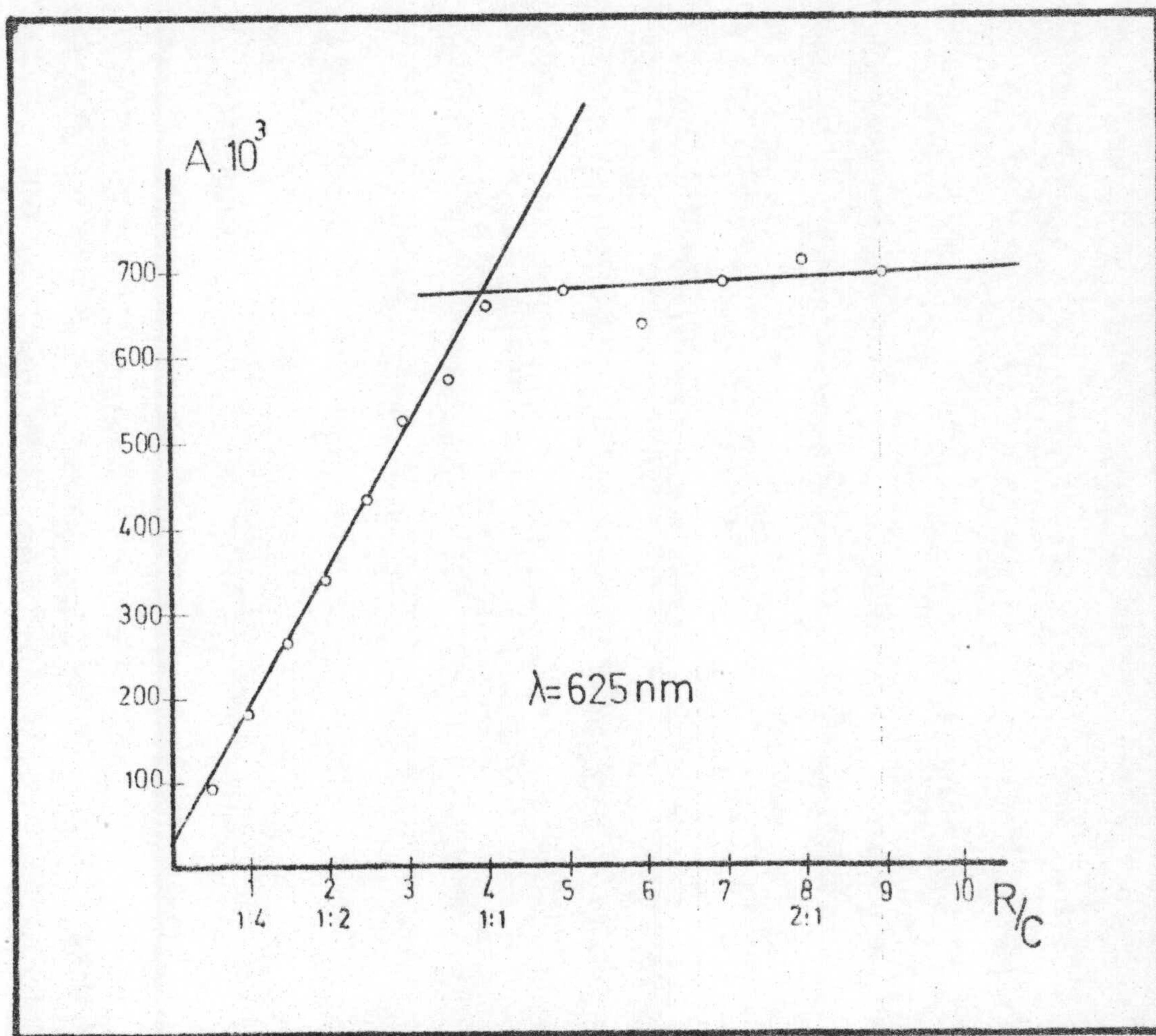
Las medidas se realizaron a las longitudes de onda de 600, 625 y 650 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla nº 75 y en la Gráfica nº 57 .

TABLA Nº 75

Ni. 10^{-3} M	R. 10^{-3} M	λ (nm)		
		600	625	650
4	0,5	85	95	72
4	1	163	183	172
4	1,5	235	270	234
4	2	292	349	312
4	2,5	390	440	385
4	3	430	530	495
4	3,5	530	580	535
4	4	615	660	660
4	5	635	680	760
4	6	572	640	745
4	7	605	690	735
4	8	695	710	740
4	9		700	760

A. 10^3



Gráfica nº 57. Método de Yoe y Jones para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona.

pH = 9

El estudio de los resultados obtenidos por el método que antecede, indica claramente la existencia del complejo de estequiometría 1:1 (Reactivo:Cación).

Con objeto de confirmar los datos relativos a la estequiometría y estructura de este complejo se hallan en curso de realización experiencias diversas en las que se usan técnicas complementarias adecuadas.

Constante de estabilidad del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona a pH=9.

Se realizó la determinación de esta constante por dos métodos.

Método de Holme y Langmhyr.

La expresión para el cálculo de la constante, queda de la siguiente forma, ya que en este caso, $n=m=1$.

$$K = \frac{E/E_o}{(b - E_a/E_o)(1 - E/E_o)}$$

$a =$ concentración de reactivo = $1,6 \cdot 10^{-4}$ M

$b =$ concentración de catión = 2,4; 2,8; 3,2 y $3,6 \cdot 10^{-4}$ M

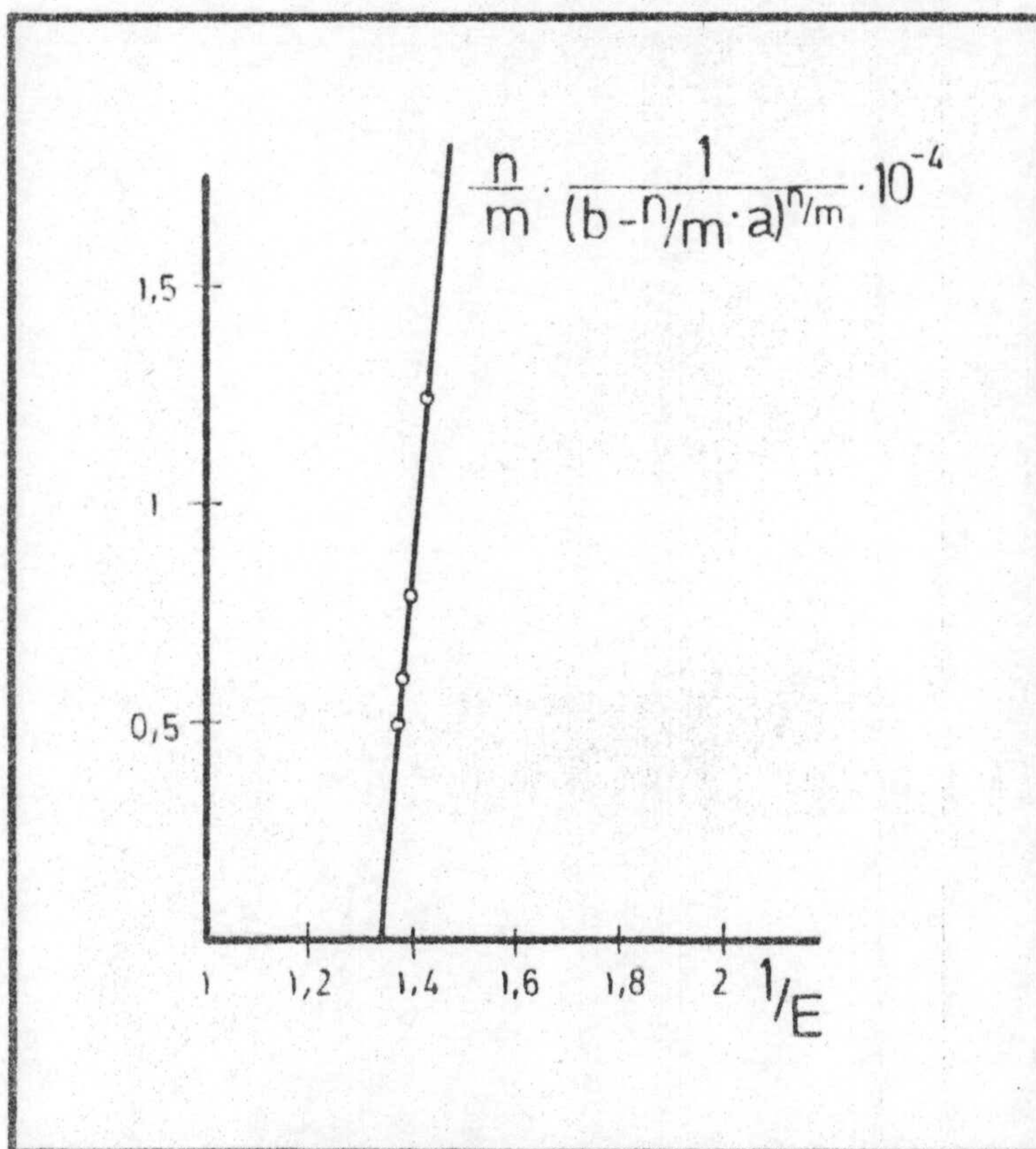
$E =$ absorbancia experimental

$E_o =$ absorbancia límite

Las medidas de absorbancia se realizaron a la longitud de onda de - 625 nm, y resultaron ser respectivamente para cada concentración de catión indicada antes de: 700, 710, 720 y 725.

El cálculo de E_o se realiza gráficamente (Gráfica nº 58) de acuerdo con los siguientes datos:

$(1/b - 1) \cdot 10^{-4}$	$1/E$
1,25	1,428
0,83	1,408
0,625	1,388
0,5	1,379



Gráfica nº 58. Método de Holme y Langmyhr para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona.

pH = 9

De la representación gráfica nº 58 obtenemos el valor de la absorbancia límite.

$$1/E_0 = 1,34$$

$$E_0 = 1/1,34 = 0,746$$

Sustituyendo el valor de la absorbancia límite en la ecuación de la constante, obtenemos los siguientes valores:

$$\begin{array}{c} \underline{K} \\ 1,66 \cdot 10^3 \\ 1,48 \cdot 10^3 \\ 1,53 \cdot 10^3 \\ 1,51 \cdot 10^3 \end{array}$$

$$\text{Media } K = (1,54 \pm 0,69) \cdot 10^3$$

Método de Rose y Drago.

Este método requiere un valor para el coeficiente de extinción molar ϵ_r del reactivo, suponiendo que no se conoce el coeficiente de extinción molar ϵ_c del complejo.

En las mismas condiciones en que se mide el complejo, el reactivo tiene una absorbancia, $A = 0,385$.

$$A = \epsilon_r \cdot bc \quad 0,835 = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot \epsilon_r$$

$$\epsilon_r = 0,385 / 1,6 \cdot 10^{-4} = 0,2406 \cdot 10^4 = 2406$$

Para realizar el cálculo de la constante, asignamos una serie de valores a a y utilizamos la siguiente ecuación:

$$K^{-1} = \frac{E}{\epsilon_c - \epsilon_r} - a - b + ab \frac{\epsilon_c - \epsilon_r}{E}$$

Entonces calculamos el valor de K^{-1} obteniendo para los distintos valores de ϵ_c una línea recta.

Utilizando una serie de concentraciones, se obtiene un sistema de líneas rectas que deben cortarse en un punto, para los valores de ϵ_c y K^{-1} .

En la Tabla nº 76 se representan los valores obtenidos para los puntos de cada recta y en la gráfica nº 59 la representación de dichos valores.

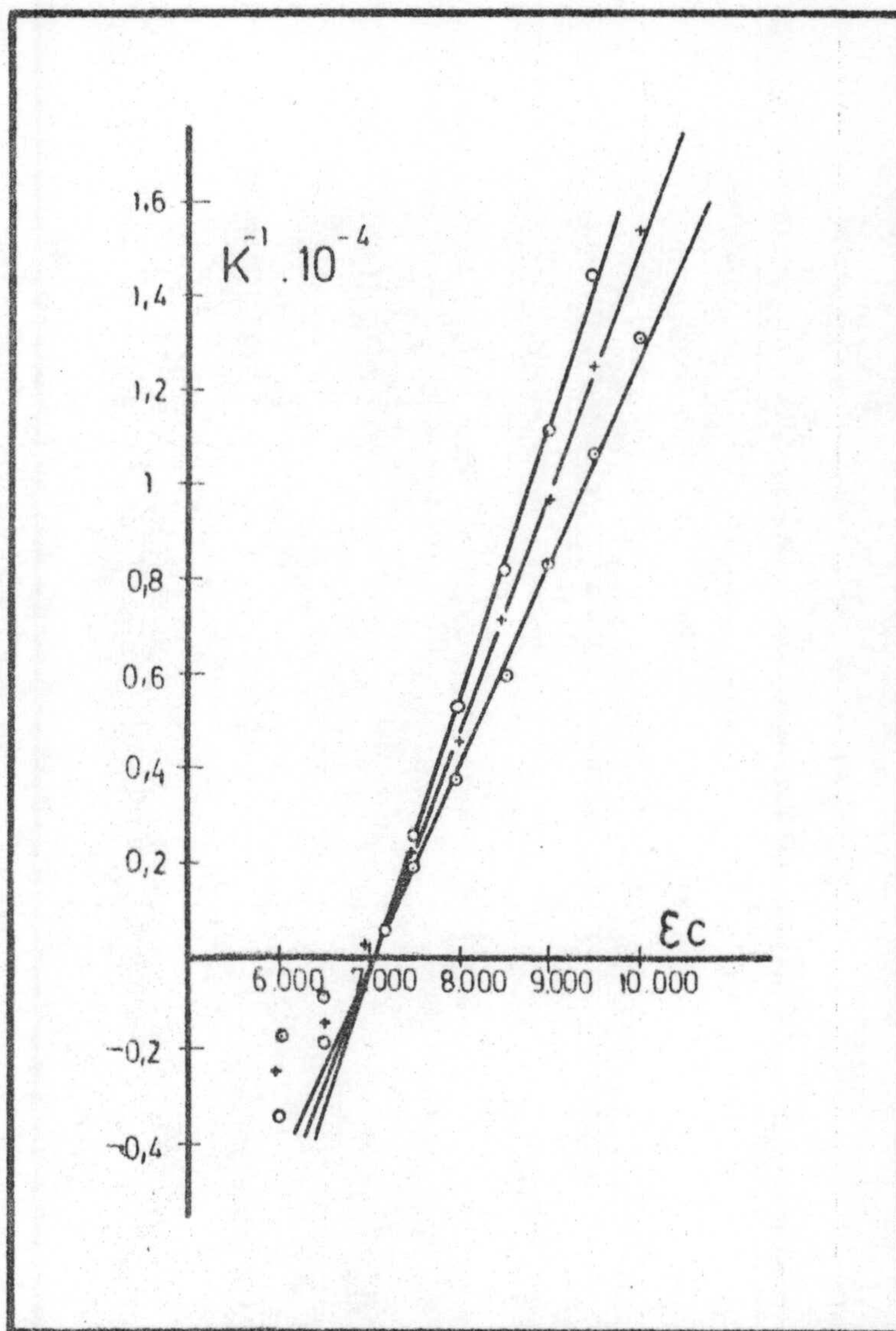
De dicha representación se deducen los siguientes datos en el punto donde se cortan las rectas.

$$K^{-1} \cdot 10^4 = 0,06 \quad K = 1,66 \cdot 10^3$$

$$\epsilon_c = 7230$$

TABLA Nº 76

ϵ_c	$E = 0,710$ $b = 2,8 \cdot 10^{-4}$ $a = 1,6 \cdot 10^{-4}$	$E = 0,720$ $b = 3,2 \cdot 10^{-4}$ $a = 1,6 \cdot 10^{-4}$	$E = 0,725$ $b = 3,6 \cdot 10^{-4}$ $a = 1,6 \cdot 10^{-4}$
	$K^{-1} \cdot 10^4$	$K^{-1} \cdot 10^4$	$K^{-1} \cdot 10^4$
6000	-0,17	-0,25	-0,34
6500	-0,09	-0,14	-0,18
7000	0,03	0,02	0,01
7500	0,20	0,23	0,26
8000	0,38	0,45	0,53
8500	0,60	0,71	0,82
9000	0,83	0,97	1,12
9500	1,07	1,25	1,45
10000	1,32	1,54	



Gráfica nº 59. Método de Rose y Drago para el complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona. pH = 9

TABLA Nº 77

Método	pH	λ (nm)		Error/v. medio	intervalo	Estequiomet.	K estabilidad	
1	9	600	3872	0,0240	0,54%	2-12 ppm	1R:1C	$1,5 \cdot 10^3$
		625	3823					
2	5	550	5580	0,0208	0,79%	1-8 ppm	3R:2C	$5,32 \cdot 10^{17}$

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

A) RELATIVAS A OBTENCION Y REACCIONABILIDAD DEL COMPUESTO EN ESTUDIO.

1. Se obtiene la 1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona-3-metil amino NN diacético (Quinalizarin complexona) por condensación, tipo Mannich, con formaldehído y ácido iminodiacético. El producto fue identificado por análisis elemental y espectros RMN e IR.

2. Se estudia la reaccionabilidad, frente a 49 iones inorgánicos, de la Quinalizarin complexona, encontrándose que:

En medio clorhídrico producen reacción 17 de los cationes ensayados, siendo 16 precipitados. La reacción más sensible es la producida con Al(III) $pD=6,39$.

En medio acético reaccionan 28 de los 49 cationes ensayados. Las reacciones más sensibles son las que se producen con Al(III) y Ni(II) cuyos $pD=6,39$.

En medio neutro reaccionan 20 cationes destacando, por su elevada sensibilidad, la reacción con Sn(II) cuyo $pD=6,3$.

En medio amoniacal reaccionan 30 cationes, siendo la mayor parte de las reacciones de precipitación. Destacan, por su sensibilidad, las reacciones con Sn(II) y Ga(III) cuyos pD son 6,39 y 6,00 respectivamente.

En medio alcalino reaccionan 25 de los cationes ensayados, produciendo -también en su mayor parte- precipitados. Destaca, por su elevada sensibilidad, la reacción con Be(II) cuyo pD es 6,18.

En consecuencia, puede afirmarse que la Quinalizarin complexona es reactivo de muy escasa selectividad pero origina reacciones de notable sensibilidad frente a numerosos cationes inorgánicos.

3. Se realiza un estudio de la acción enmascarante de la Quinalizarin complexona sobre las reacciones que tienen lugar entre los iones inorgánicos y algunos de sus reactivos -NaOH, NH_4OH , SNa_2 , CO_3Na_2 , CrO_4K_2 , ClH , SO_4H_2 , CNK , IK , $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ y SCNK - encontrándose que:

- a) de las reacciones que tienen lugar con hidróxido sódico solamente se enmascaran las de $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}_2(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$,
- b) con hidróxido amónico sólo se enmascaran las reacciones con $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ y -parcialmente- la de $\text{Hg}_2(\text{II})$.
- c) con carbonato sódico sólo se producen enmascaramientos de las reacciones de $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ y -parcialmente- la del $\text{Zr}(\text{IV})$.
- d) de entre las reacciones que tienen lugar con los demás reactivos ensayados, son muy escasas las que resultan enmascaradas salvo en el caso del cromato y ferrocianuro potásicos donde se inhiben algunas ($\text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ respectivamente).

B) CONCERNIENTES A ESTUDIOS ESPECTROFOTOMETRICOS CON EL REACTIVO.

4. Se establecen los espectros de absorción de la Quinalizarin complexona en función del pH que indican la existencia -en equilibrio- de tres formas coloreadas: amarilla-anaranjada (máx. a 455 -460 nm), roja (máx. a 515-520 nm) y violeta (máx. a 570-580 nm).

Se determinan el pK_2 y pK_3 por el método espectrofotométrico de Pease y Williams, resultando ser de 5,6 y 10,25 respectivamente.

5. Se propone un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de Ce(III) utilizando Quinalizarin complexona como reactivo, método basado en que las absorbancias medidas en el intervalo de longitudes de onda de 560 a 575 nm. cumplen la Ley de Beer, con menor error, para concentraciones comprendidas entre 6 y 18 ppm. de Ce(III).

El error relativo, sobre el valor medio, cometido resulta ser 0,9 %.

Constituyen interferencia en la determinación de Ce(III) gran parte de los iones estudiados, incluso en concentraciones bajas (1 ppm). No constituyen interferencia, concentraciones menores de 50 ppm. de Ca(II), Sr(II), Mg(II), Ba(II) así como los aniones $C_2O_4^{=}$, IO_3^- , AsO_3^{3-} , SCN^- , Br^- , I^- , NO_2^- , $SO_4^{=}$, $SO_3^{=}$, ClO_3^- , BO_3^- y NO_3^- .

6. Por vía espectrofotométrica mediante los métodos de Job, Yoe y Jones y Harvey y Manning, se demuestra la existencia de un sólo complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona de estequiometría 2R:1C.
7. Se propone un nuevo método para la valoración fotométrica de Ce(III) con Quinalizarin complexona como reactivo, utilizándose la autoindicación para la determinación del punto final.

La determinación de Ce(III), según el método propuesto, puede realizarse dentro del intervalo de concentraciones de 0,025 a 0,200 mg. de Ce(III), con errores iguales o menores del 1%.

8. Mediante los métodos espectrofotométricos de L. Meites y H. C. Thomas y Holme y Langmyhr se determina la constante de estabilidad del complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona, obteniéndose un valor de $(2 \pm 0,27)10^9$ y $(2,982 \pm 0,46) \cdot 10^9$ respectivamente.

9. Basándonos en los trabajos publicados por Mining y col. se establece un método de identificación cualitativa de F^- , utilizando como reactivo el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona en medio acuoso - al 30% de Dimetilformamida y con tampón ácido acético-acetato sódico de pH = 4,1. La concentración límite resulta ser de 1:15.000.000 con un pD = 7,19.

No constituyen interferencia en la determinación visual los iones Tl(I), Hg(II), As(V), Au(III), Pt(IV), Os(VIII), Cr(III), $UO_2(II)$, Mn(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Rb(I), Cs(I), Li(I) y el anión $SO_4^{=}$.

El resto de los iones estudiados producen interferencias en concentraciones que oscilan entre 1 y 50 ppm.

Utilizando agentes enmascarantes tales como CNK y SCNK se consiguieron eliminar totalmente las interferencias producidas por Ni(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II) y Pd(II) y reducir a concentraciones menores las producidas por W(VI), Zn(II), V(V), Co(II) y Mo(VI).

10. Se propone un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de F^- utilizando el complejo Ce(III)-Quinalizarin complexona como reactivo, válido para el intervalo de concentraciones comprendido entre 72 y 1134 ppb. a una longitud de onda de 660 nm. y con un error relativo, sobre el valor medio, de 1,40%.
11. Se establece un método espectrofotométrico de determinación de Y(III) de error mínimo dentro del intervalo de 4 a 12 ppm. y que está basado en el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer a la longitud de onda de 575 nm. El error relativo sobre el valor medio, cometido, resulta ser 0,54%.

Según el método propuesto interfieren la mayor parte de los iones estudiados, incluso en concentraciones de 1 ppm.

12. Utilizando los métodos espectrofotométricos descritos anteriormente se determinó la estequiometría del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona que resultó ser 1R:1C.
13. Por los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr y Rose y Drago se determinó la constante de estabilidad del complejo Y(III)-Quinalizarin complexona, obteniéndose un valor de $(3,96 \pm 0,48) \cdot 10^4$ por el primer método y de $1,63 \cdot 10^4$ por el segundo.
14. Se propone un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Ni(II) con Quinalizarin complexona a pH=5, basándose en que las absorbancias medidas a una longitud de onda de 550 nm. cumplen la ley de Beer con menor error para concentraciones comprendidas entre 3 y 7 ppm. de Ni(II). El error relativo, sobre el valor medio, cometido resulta ser de 0,79%.

La mayor parte de los iones estudiados constituyen interferencia aún en concentraciones bajas de 1 ppm.

15. Por vía espectrofotométrica se establece la existencia, a pH=5, de un sólo complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona de estequiometría 3R:2C.
16. Por el método espectrofotométrico de Holme y Langmyhr se determina el valor de la constante de estabilidad del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona a pH=5, siendo este $(5,32 \pm 0,26) \cdot 10^{17}$.

Estos datos están siendo sometidos a confirmación por uso de técnicas y métodos complementarios a los aquí empleados.

17. Se establece un método de determinación de Ni(II) con Quinalizarin complexona a pH=9 basándose en que las absorbancias medidas en el intervalo de 600 a 625 nm, cumplen la ley de Beer con mínimo error para concentraciones de Ni(II) comprendidas entre 4 y 10 ppm. El error relativo, sobre el valor medio, cometido resulta ser 0,54%.

No constituyen interferencia en la determinación de Ni(II) concentraciones menores de 25 ppm. de Pb(II), Tl (I), Mo(VI) y Cr(III). Constituyen interferencia el resto de los iones estudiados, incluso en concentraciones de 1 ppm.

18. Espectrofotométricamente se determina la estequiometría del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona, resultando ser 1R:1C.
19. Por los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr y Rose y Drago se determina la constante de estabilidad del complejo Ni(II)-Quinalizarin complexona a pH=9, obteniéndose los valores de $(1,54 \cdot 10^3)$ y $(0,69) \cdot 10^3$ respectivamente.

C) SOBRE EL EMPLEO COMO INDICADOR.

20. Se propone la utilización de la Quinalizarin complexona como indicador ácido-base y se aplica a la valoración de ácido clorhídrico con hidróxido sódico, encontrándose que la utilización es ventajosa frente a la de otros indicadores clásicos tales como el anaranjado de metilo.
21. Se propone la utilización de la Quinalizarin complexona como indicador en valoraciones fotométricas automáticas, siendo el error relativo, sobre el valor medio, cometido 0,16%.

22. Se propone la utilización de la Quinalizarin complexona como indicador en valoraciones coulombimétricas automáticas con un error relativo sobre el valor medio de 0,28%.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- (1) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West. J. Chem. Soc. 2390-93 (1958).
- (2) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West. Talanta, 2, 92, (1959).-
- (3) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West. J. Chem. Soc. 3577-9 (1959).
- (4) M. A. Leonard, T. S. West. J. Chem. Soc. 4477 (1960).
- (5) S. Stankoviansky, V. Podany, F. Jasinger y P. Mayer. Chem. - Zvesti 14, 265-74 (1960).
- (6) R. Belcher, T. S. West. Talanta, 8, 853 (1961).
- (7) R. Belcher, T. S. West. Talanta, 8, 863 (1961).
- (8) J. F. Frere. Anal. Chem. 33, 644-5 (1961).
- (9) C. A. Johnson, M. A. Leonard, J. Pharm. Pharmacol. 13, suppl. 164T-168T, (1961).
- (10) C. A. Johnson, M. A. Leonard. Analyst, 86-101-4 (1961).
- (11) R. Greenhalgh y J. P. Riley. Anal. Chim. Acta, 25, 179-88 (1961)
- (12) S. S. Yamamura, M. A. Wade, J. H. Sikes. Anal. Chem., 34, 1308-12 (1962).
- (13) G. F. Brunzie, R. T. Pflaum. Proc. Icwa. Acad. Sci. 69, 186-93 (1962).
- (14) H. N. S. Schafer. Anal. Chem. 35, 53-6 (1963).
- (15) R. J. Hall. Analyst, 88, 76-83 (1963).
- (16) F. H. Cox. Pharm. Weekblad, 99 (30), 801-8, (1964).
- (17) F. H. Cox, O. B. Direcks. Pharm Weekblad, 99(44), 1225-33 (1964)

- (18) F. Burriel Martí, A. Cabrera Martín, C. Fuentes Gutierrez. Inform. Quím. Anal. 19(6), 165-70 (1965).
- (19) A. A. Minin, G. A. Barmina, L. P. Filippova. Zavodsk. Lab. 32(4), 413-14, (1966).
- (20) M. A. Leonard, F. I. Nagi. Talanta, 16, 1104, (1969).
- (21) M. A. Leonard, F. I. Nagi. Anal. Letters, 2, 15-23, (1969).
- (22) C. K. Laird, M. A. Leonard. Talanta, 17, 173 (1970).
- (23) Minin, A. A., L. P. Filippova, V. N. Plyusnina. Uch. Zap. Permsk. Gos. Univ. 289, 148-53, (1973).
- (24) Murray, G. T., M. A. Leonard. Anal. Chem. 10(11), 274-5, (1973).
- (25) F. Ingman. Talanta, 20, 299 (1973).
- (26) F. Ingman. Talanta, 20, 993, (1973).
- (27) F. Ingman. Talanta, 20, 135, (1973).
- (28) A. A. Minin, G. A. Barmina, N. N. Cheremukhina. Hkim. Khim. Tekhnol. Obl. Nauch. Tekh. Konf. 4th. 2, 25-6, (1973).
- (29) L. A. Kristianova, N. I. Udal'tsova, S. S. Soldatova. Gig. Sanit. 111, 88-9, (1974).
- (30) M. A. Leonard, G. T. Murray. Analyst London, 99 (1183), 645-51, (1974).
- (31) P. Luiga, R. Liiv, R. Ott, A. Siiede, K. D. Khelpp. Tr. Tallin politekhn, m-ta, (359), 63-74, (1974).
- (32) Moriguchi Yoshiki, Uehara Chikako, Moriwaki Shizuko. Fukuoka, Kyoiku Daigaku Kiyo Dai-3Bu, 24, 61-6, (1974).
- (33) V. Ya Tankma, L. M. Timakova, G. F. Yaroshenko, N. F. Karchenko, N. V. Tsiurul'nikova. Tovarnye Znaki, 52(16), 65, (1975).
- (34) I. G. Prisyagina, G. S. Tereshin, Zh. Neorg. Khim. 20(1), 66-71, (1975).
- (35) Okutani Tadao, Utsumi Satori. Bunseki Kagaku, 24(3), 196-8, (1975).

- (36) M. A. Leonard. *Analyst London*, 100(1189), 275-84 (1975).
- (37) V. Ya Tenkma, S. P. Ivaschenko, N. V. Tsirol'nikova., N. P. Demkma R. P. Lastovskii. *Tovarnie Znaki*, 52 (16), 65, (1975).
- (38) F. Capitan, M. Roman, A. Guiraúm. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 14, 4, 169-72, (1970).
- (39) F. Capitan, M. Roman, A. Guiraúm. *Anales de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.* vol. 67, nº 2, 147 (1971).
- (40) F. Capitan, M. Roman, A. Guiraúm. *Rec. Quím. Ind.* 3, 15, (1971).
- (41) F. Capitan, M. Roman, A. Guiraúm. *Real. Soc. Esp. de Fís. y Quím.* 68, nº 7-9, 989, (1972).
- (42) F. Capitan, M. Roman, A. Gutierrez. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 17, 29-34, (1971).
- (43) F. Capitan, F. Salinas, L.M. Franquelo. *Tesis Doctoral. Univ. Granada.*
- (44) F. Capitan, A. Guiraúm, J. Bullejos. *Afinidad*, XXXII, nº 327, 461-67, (1975).
- (45) F. Capitan, M. Roman, A. Guiraúm. *Rev. Quím. Ind.* nº 2, vol. 18, 13-15, (1972).
- (46) A. A. Minin, G. A. Barmina, I. G. Khalkhalkina. *Zh. Anal. Khim.* 30(11), 2196-200, (1975).
- (47) B. F. Pease y M. B. Williams. *Anal. Chem.* 31, 415-16, (1964).
- (48) J. H. Yoe, A. L. Jones. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
- (49) Job. P. *Ann. Chim.*, 9, 114 (1927)
- (50) W. C. Vosburgh, G. R. Cooper. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 437 (1941)
- (51) A. E. Harvey, D. J. Manning. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 41, 88 (1950)
- (52) R. S. Vemkatesvarlu, Bh. Raghawa-Rao. *S. V. Anal. Chim. Acta* 13, 79, (1955)

- (53) L. Meites, H. C. Tomas. *Advanced Analytical Chemistry*. McGraw Hill. Book Company Inc. (1958).
- (54) A. Holme, F. J. Langmyhr. *Anal. Chim. Acta*, 36, 383 (1966).
- (55) N. J. Rose, R. B. Drago. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6138, (1959)
- (56) Avila Rossón, J. C. *Tesina de Licenciatura*, (1976). Granada.
- (57) Pribil, R. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 16, 542 (1952).
- (58) Cheng, K. L. *Anal. Chem.* 33, 783 (1961).
- (59) Hoyle, W., Sanderson, I. P. y West, T. S. *Anal. Chim. Acta*, 26, 290 (1962).
- (60) Vicente-Pérez, S., Hernández, L. y Hernández-Méndez, J. *Inf. Quím. Anal.* 26, 30 (1972).
- (61) H. V. Malmstadt, C. B. Roberts. *Anal. Chem.* 28, 1408, (1956).
- (62) H. V. Malmstadt, D. A. Vassallo. *Anal. Chim. Acta*, 16, 455 (1957).
- (63) F. Bermejo Martínez, A. Prieto Bouza. *Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*. pág. 408.
- (64) J. B. Headridge. *Photometric Titrations*. Pergamon Press, London, (1958).
- (65) Headridge, J. B. *Talanta*, 1, 293, (1958).
- (66) H. Flaschka, P. Sawyer. *Talanta*, 9, 249, (1962).
- (67) Sweetser, P. B., Briccker, C. E. *Anal. Chem.* 25, 253, (1953)
- (68) G. Schwarzenbach, H. Flaschka, pág. 194.
- (69) F. Bermejo Martínez. *Química analítica general cuantitativa e instrumental*. pág. 303.
- (70) Lacroix. *Analise Chimique. Interpretation des resultats par le calcul statistique*. Masson et Cie. Editeurs. Paris, (1962).