



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Formación de complejos metálicos por el ácido 3-hidroxi-2-naftoico

Gemma Fonrodona Baldajos

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



"FORMACION DE COMPLEJOS METALICOS POR EL ACIDO
3-HIDROXI-2-NAFTOICO"

Memoria presentada por
Gemma Fonrodona Bardas
para aspirar al grado de
Doctor en Química.

Barcelona, mayo de 1987

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to the author or a supervisor.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



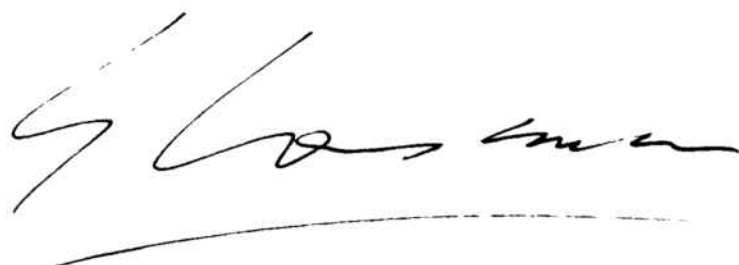
0700280753

D. ENRIC CASASSAS SIMO. CATEDRATICO DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA.

CERTIFICA:

Que la presente memoria. bajo el titulo: "Formacion de complejos metálicos por el ácido 3-hidroxi-2-naftoico". que para aspirar al grado de Doctor en Química presenta Dña. Gemma Fonrodona Baldaños. ha sido realizado en el laboratorio de Química Analítica bajo mi inmediata dirección, y que todos los resultados que se presentan son fruto de las experiencias realizadas por la citada doctoranda.

Y para que conste. expido el presente certificado en Barcelona. a diecinueve de mayo de mil novecientos ochenta y siete.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Enric Casassas', with a long horizontal line underneath it.

La presente memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona y ha sido dirigida por el Dr. Enric Casassas i Simó, a quien deseo agradecer aquí las enseñanzas recibidas, su ayuda decisiva y la dedicación prestada durante estos años.

A José L. Beltrán, Jacinto Guiteras, Teresa Visa y Romá Tauler, con los que he compartido esta etapa de formación en el laboratorio, quisiera agradecer su colaboración desinteresada y las atenciones que han tenido para conmigo.

También quisiera agradecer a todos y cada uno de los compañeros del Departamento de Química Analítica su ayuda y colaboración sin la cual es difícil llevar a término una labor de este tipo.

Así como a Daniel Triquell Bartres que tan amablemente me ha proporcionado el programa de tratamiento de textos: WordStar 2000 que he utilizado en la elaboración de la versión definitiva de esta memoria.

Y finalmente, a Ricardo Triquell Bartres por su ayuda en la ardua labor de la realización de las figuras de la presente memoria y por su apoyo constante recibido en todo momento y sin el cual hubiera sido imposible la realización de esta memoria.

I n d i c e

Abreviaturas	IX
Definición de los parámetros estadísticos que se utilizan en los programas de cálculo	X
Objeto de la Tesis	XII
Introducción	1
Bibliografía	15
Capítulo I: El disolvente mixto dioxano-agua	
1.1. Estudio del medio 1.4 dioxano-agua	18
1.1.- Consideraciones generales sobre la utilización del disolvente mixto	18
1.2.- Reactivos utilizados	39
1.3.- Efecto de la composición del disol- vente sobre las medidas de acidez	41
a.- Respuesta del electrodo de vidrio	46
b.- Corrección de las lecturas de pH ob- tenidas con el electrodo de vidrio en medio dioxano-agua	51
b1.- Preparación de soluciones	52
b2.- Cálculo de los coeficientes de acti- vidad	53
b3.- Cálculo de la concentración analítica	

ca de acido fuerte	55
b4.- Resultados	55
1.2.- Potencial de unión líquida	67
2.1.- Potencial de unión líquida	67
2.2.- Determinación del potencial de unión líquida en zona ácida	72
a.- Método de trabajo	72
b.- Preparación de soluciones	73
c.- Sistema de medida	74
d.- Resultados	75
d1.- Resultados obtenidos con solución interna acuosa en el electrodo de referencia	75
d2.- Resultados obtenidos con solución interna en dioxano-agua (1:1. v/v) en el electrodo de referencia	86
e.- Discusión de los resultados	95
2.3.- Determinación del potencial de unión líquida en zona básica	96
a.- Método de trabajo	96
b.- Preparación de soluciones	97
c.- Sistema de medida	97
d.- Resultados	98
e.- Discusión de los resultados	100
1.3.- Estudio del producto tónico del Mxido	100

3.1.- Parte experimental	
a.- Método de trabajo	139
b.- Sistema de medida	140
3.2.- Producto iónico del medio en función del porcentaje de co-disolvente a la fuerza iónica cte 0.1 M	141
a.- Preparación de soluciones	141
b.- Resultados	142
3.3.- Producto iónico del medio en función de la fuerza iónica en soluciones de contenido cte de dioxano	150
a.- Preparación de soluciones	150
b.- Resultados	150
3.4.- Análisis de los resultados	152
a.- Producto iónico del medio en función del porcentaje de co-disolvente	152
b.- Producto iónico del medio en función de la fuerza iónica	154
c.- Escala absoluta de acidez	156
1.4.- Bibliografía	160

Capítulo II: Equilibrios de Protonación del ácido 3-hidroxi-2-naftoico

II.1.- Introducción	166
---------------------	-----

11.2.- Determinación de las constantes de protonación del hnca por el método potenciométrico	168
2.1.- Preparación de soluciones	172
2.2.- Método experimental	172
2.3.- Resultados	174
a.- Determinación de la primera constante de disociación ácida del hnca a la fuerza iónica 0.1 M en varios disolventes mixtos dioxano-agua	175
b.- Determinación de la primera y segunda constantes de disociación ácida del hnca en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v) a varias fuerzas iónicas	184
11.3.- Determinación de las constantes de protonación del hnca por el método espectrofotométrico	196
3.1.- Determinación del pK_{a1} en solución acuosa a fuerza iónica 0.1 M	200
a.- Parte experimental	200
b.- Resultados	202
3.2.- Determinación del pK_{a2} en solución acuosa a fuerza iónica 0.1 M	213
a.- Parte experimental	213
b.- Resultados	215
3.3.- Determinación del pH_{a1} en solución al	

10% (v/v) de dioxano y fuerza iónica	
0.1 M	222
a.- Parte experimental	222
b.- Resultados	223
3.4.- Determinación del pK_a , en solución al	
20% (v/v) de dioxano y fuerza iónica	
0.1 M	230
11.4.- Análisis de los resultados	236
4.a.- Variación de las constantes de diso-	
ciación ácida con el porcentaje de	
dioxano	237
4.b.- Variación de las constantes de diso-	
ciación ácida con la fuerza iónica	245
11.5.- Bibliografía	251

Capítulo III: La hidrólisis del ión $Zn(II)$ en solución en dioxano-agua

III.1.- Introducción	254
III.2.- Parte experimental	262
2.1.- Preparación de soluciones	262
2.2.- Sistema de Medida	263
2.3.- Modo de trabajo	263
III.3.- Resultados	266
III.4.- Análisis de los resultados	280
III.5.- Bibliografía	286

Capítulo IV: Equilibrios de complejación binaria de los
iones Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II)
y Hg(II) con el ácido hnca en solución en
dioxano agua

IV.1.- El anión 3-hidroxi-naftoato como agente complejante de iones metálicos	288
IV.2.- Antecedentes bibliográficos	289
IV.3.- Introducción	304
IV.4.- Parte Experimental	309
4.1.- Preparación de soluciones	309
4.2.- Sistema de medida	311
4.3.- Método de trabajo	312
IV.5.- Resultados	
5.a.- Estudio de los equilibrios de complejación en el sis- tema $\text{Cu(II)}-\text{hnca}$	316
5.b.- Estudio de los equilibrios de complejación en el sis- tema $\text{M(II)}-\text{hnca}$	329
Cobalto(II)-hnca	329
Níquel(II)-hnca	338
Zinc(II)-hnca	349
Cadmio(II)-hnca	357
Mercurio(II)-hnca	363

IV.6.- Análisis de los resultados	365
6.a.- Equilibrios de complejación en el sistema Cu(II)-hnca	365
6.b.- Equilibrios de complejación en el sistema M(II)-hnca M(II) = Co, Ni, Zn, y Cd	367
IV.7.- Bibliografía	376

**Capítulo V: Equilibrios de Protonación y Complejación
binaria de los iones Cu(II) y Zn(II) con
el ácido picolínico en solución en diox-
ano-agua**

V.1.- Introducción	382
V.2.- Parte Experimental	391
2.1.- Preparación de Soluciones	391
2.2.- Sistema de medida	391
2.2.a.- Calibrado del electrodo de cobre	393
2.2.b.- Preparación del electrodo de amalgama de zinc	400
2.2.c.- Calibrado del electrodo de amalgama de zinc	402
V.3.- Método de trabajo	412
3.1.- Protonación del ácido picolínico	412
3.2.- Complejacion en el sistema Cu(II)-pic	412
3.3.- Complejacion en el sistema Zn(II)-pic	413

V.4.- Resultados	415
4.1.- Protonación del ácido picolínico	416
4.2.- Complejación en el sistema Cu(II)-pic	424
4.3.- Complejación en el sistema Zn(II)-pic	429
V.5.- Análisis de los resultados	447
V.6.- Bibliografía	455

Capítulo VI: Equilibrios de formación de los complejos mixtos en los sistemas Cu(II)-hnca-pic y Zn(II)-hnca-pic en dioxano-agua

VI.1.- Introducción	459
VI.2.- Parte Experimental	465
2.1.- Preparación de soluciones	465
2.2.- Sistema de medida	465
2.3.- Método de trabajo	466
VI.3.- Tratamiento de los datos	467
VI.4.- Resultados	468
4.a.- Sistema Cu(II)-hnca-pic	468
4.b.- Sistema Zn(II)-hnca-pic	478
VI.5.- Análisis de los resultados	490
5.a.- Sistema Cu(II)-hnca-pic	490
5.b.- Sistema Zn(II)-hnca-pic	505
VI.6.- Bibliografía	515

Conclusiones	518
--------------	-----

Abreviaturas

A continuación se indican las abreviaturas mas frecuentes que se utilizan en la presente tesis.

hnca	ácido 3-hidroxi-2-naftoico
pic	ácido picolínico
sal	ácido salicílico
f_H	factor del potencial de unión líquida en zona ácida
f_{OH}	factor del potencial de unión líquida en zona básica
E°	potencial estandar del electrodo indicador
pK_m	logaritmo, cambiado de signo, del producto iónico del medio
n_2	fracción molar de dioxano
ϵ	constante dieléctrica del medio
μ	fuerza iónica
f	coeficiente de actividad
pK_a	logaritmo, cambiado de signo, de la constante de disociación ácida
β	constante global de formación

Definición de los parámetros estadísticos que se utilizan en los programas de cálculo

LETAGROP

val: Define la función de minimización de los residuales en función de:

val1 la concentración total de ácido.

val2 la concentración total de ión metálico

val4 la lectura de f.e.m

U: Valor de la función de mínimos cuadrados.

$$U = \sum (\text{residuales})^2$$

Sig: Valor de la desviación estándar de los residuales

MINIQUAD

U: Valor de la función de mínimos cuadrados.

$U = \sum (T_{e,i} - T_{c,i})^2$, donde: $T_{e,i}$ es la concentración total experimental del componente i y $T_{c,i}$ es la concentración total calculada del componente i.

s: Desviación estándar de los residuales, $(T_e - T_c)$.

R: Factor R que se define como: $R = \sqrt{\sum (T_{e,i} - T_{c,i})^2 / \sum T_{e,i}^2}$.

χ^2 : chi-cuadrado se define como: $\chi^2 = \sum (e_i - \sigma_i)^2 / \sigma_i$, donde e_i es el número de residuales que tiene i de los ϕ grupos y σ_i es la frecuencia esperada.

SUPERQUAD

Mode 0: Esquema con ponderación basada en los datos experimentales.

Mode 1: Esquema sin ponderación, con peso estadístico igual a 1 para todos los puntos.

Sigma: Relación entre la desviación estándar experimental de los residuales y la desviación estándar calculada en función de los errores σ_e y σ_v estimados.

χ^2 : Definido igual que en el MINIQUAD.

MINI GLASS

U: Función de minimización en función de pH o de volumen de valorante.

$$U = \sum (-\log [H]_{exp} + \log [H]_{calc})^2 \quad o$$

$$U = \sum (v_{exp} - v_{calc})^2.$$

Desviación Estandar: Definida como:

$$\sqrt{U / (n_{puntos} - 1 - N_{parametros})}$$

Objeto de la Tesis

El desarrollo de la presente memoria se encuadra en un estudio más general sobre los complejos metálicos de ácidos o-hidroxicarboxílicos (cuya importancia tanto técnica como analítica se pone de manifiesto en la introducción de esta Tesis) iniciada en este Departamento con los estudios de diversos complejos del ácido pámico y del ácido salicílico.

El presente trabajo se orienta al estudio de otro orto-hidroxiácido aromático, el ácido 3-hidroxi-2-naftoico y de los equilibrios de formación de complejos con los iones Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) , cuyas constantes de estabilidad se determinan. Razones de solubilidad obligan a trabajar en soluciones en un disolvente mixto acuo-orgánico; se eligen mezclas dioxano-agua con proporciones diversas de dioxano. Se estudian los equilibrios de protonación-desprotonación del ligando en este medio (y se evalúan las constantes de equilibrio correspondientes) y se analizan los efectos de algunas propiedades del disolvente mixto elegido sobre las propiedades termodinámicas del soluto. Finalmente, en el caso de los complejos binarios de Cu(II) y Zn(II) , se procede al estudio de su reacción con un segundo ligando, el ácido picolínico (del que se evalúan las constantes de protonación en el medio en estudio). Por último, se est-

tablen y cuantifican los equilibrios de formacion de los
complejos ternarios correspondientes.

Introducción

Los compuestos que son capaces de formar quelatos con iones metálicos deben tener al menos dos grupos básicos (en el sentido de Lewis, dadores de pares electrónicos), los cuales pueden ser las bases conjugadas de ácidos débiles, como el grupo $-OH$, el grupo $-SH$ o el grupo $-COOH$, o ser directamente grupos básicos como el grupo $-NH_2$. La mayoría de los ácidos orgánicos que contienen en la posición adecuada un grupo $-OH$, $-SH$ o $-NH-$ son capaces de formar compuestos de este tipo que presentan una estabilidad superior a la de los complejos simples, debido al llamado "efecto quelatante".

Los ácidos aromáticos o-hidroxicarboxílicos se encuentran en este caso ya que sus grupos activos ($-OH$ y $-COOH$) están en las posiciones adecuadas para formar complejos quelatos de seis eslabones, lo que les proporciona gran estabilidad.

Debido a estas características, este tipo de compuestos son de gran interés técnico y analítico y su estudio y el desarrollo de sus compuestos derivados tiene gran importancia. Entre los ácidos aromáticos o-hidroxicarboxílicos más sencillos cabe mencionar al ácido salicílico, el ácido 5-sulfosalicílico y al ácido 3-hidroxi-2-naftoico (abreviadamente hnca, en lo que sigue).

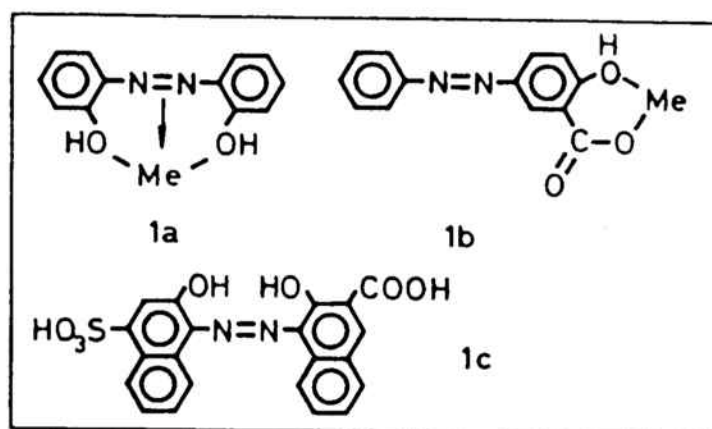
El interés técnico de los ácidos aromáticos o-hidroxicarboxílicos deriva de su capacidad (si no tienen sustituyentes en las posiciones orto- o para- al grupo OH) de

dar reacciones de copulación con sales de diazonio, para formar azocolorantes. Desde el punto de vista de su uso, los colorantes obtenidos forman parte de los grupos de colorantes "azoicos" y de colorantes "al mordiente" (1, 2).

Aunque conocidos desde hace muchos años, la investigación sobre estos tipos de colorantes sigue activa (por ejemplo, en relación con derivados del hnca, ver ref. 3). La aplicación a las fibras textiles de los colorantes del grupo de los azoicos se realiza provocando la reacción de copulación en el interior de la propia fibra. Este modo de aplicación y las características de insolubilidad del producto proporcionan a los colorantes de este tipo una gran solidez al lavado. También poseen una solidez análoga los colorantes al mordiente o metalizables, que se aplican sobre la fibra previamente tratada con una solución de un ión metálico, de modo que se forma el complejo metálico "en" o "sobre" la fibra. En este grupo se reúnen colorantes que se fijan sobre hidróxidos metálicos (formando las llamadas antiguamente "lacas") y colorantes que forman complejos estequiométricos sencillos con iones como cobre(II), cromo(III), etc. Entre estos últimos colorantes existen numerosos casos en que el producto comercial es ya el complejo metálico previamente preparado y la tintura se realiza por inmersión de la fibra en la solución de este colorante "premetalizado".

En general, el color de un azocolorante es afectado por

la formación del complejo metálico, ya que la presencia del ión metálico en la molécula provoca modificaciones en los niveles energéticos electrónicos responsables de la absorción en el visible. Cuando el grupo cromóforo $-N=N-$ participa directamente en la complejación (como es el caso de los o,o' -dihidroxiazocompuestos) la variación de color es importante y el matiz del producto pierde pureza. Cuanto más electropositivo sea el carácter del ión metálico más se alterará la distribución de los electrones π en el colorante y más se modificará la absorción en el espectro. En cambio, cuando los grupos dadores responsables de la complejación se hallan alejados del grupo cromóforo e influyen sólo indirectamente sobre el sistema electrónico resonante la pureza de matiz se conserva (ver fórmulas 1a y 1b). Este es el caso de la mayoría de azocolorantes derivados de ácidos hidroxicarboxílicos como el ácido salicílico y el ácido hnca (cabe mencionar el caso del colorante conocido con el nombre de ácido calcón carboxílico, en el cual el grupo hidroxilo del hnca puede participar también en la quelación juntamente con los átomos de nitrógeno del puente azo (ver fórmula 1c).



Como colorantes azoicos, premetalizados y al mordiente derivados del ácido salicílico o el ácido hnca se encuentran numerosos productos de gran interés técnico y económico. El "Colour Index" (4), por ejemplo, cita unos 182 colorantes que contienen ácido salicílico como copulante y unos 56 que contienen hnca, pertenecientes entre otras a las series SOLOCHROME de ICI, LITHOL y PALATINE FAST de BASF, LUTETIA de UGINE-KUHLMANN, ERIO y ERIOCHROME de CIBA-GEIGY y METOMEGA CHROME de SANDOZ.

Otras aplicaciones técnicas de los ácidos aromáticos *o*-hidroxicarboxílicos, se encuentran en la mejora de las características del papel térmico (6, 7, 8) o de las tintas para bolígrafos (9), etc. El hnca tiene gran interés, como inhibidor de la corrosión del aluminio en ácido clorhídrico (15).

Los ácidos o-hidroxicarboxílicos tienen también interés como agentes farmacológicos; un famoso derivado del ácido salicílico, el ácido acetilsalicílico, es uno de los más famosos analgésicos; por su parte el ácido hnca se utiliza como coadyuvante de la absorción rectal de supositorios (10); en la mejora de la absorción de antibióticos administrados por vía oral (11) y su sal de bismuto se utiliza como bactericida intestinal (12), entre otras aplicaciones (13, 14).

Muchos de los colorantes mencionados, debido a su capacidad complejante de iones metálicos, han encontrado aplicación en Química Analítica como: el Amarillo de Alizarina GG (C.I. 14025), el Amarillo de Alizarina R (C.I. 14030), el Aluminón (C.I. 43810), el Cromazurol S (C.I. 43825), la Eriocromocianina R (C.I. 43820), el ácido Calcón Carboxílico, etc. (5)

El Cromazurol S, la Eriocromocianina R y el Aluminón pueden considerarse como derivados del ácido salicílico, y se utilizan también como colorantes al mordiente. El Cromazurol S (5) forma complejos quelatos coloreados solubles con varios iones metálicos, de colores que van del azul al violeta que se diferencian del color anaranjado o amarillo del reactivo. Se observa que en presencia de disolventes orgánicos miscibles con el agua como el metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol y dioxano, el máximo de absorción de los complejos de cobre(II)-Cromazurol S, por

ejemplo, se desplaza a longitudes de onda mayores y aumenta su absorbancia.

El ácido calcón carboxílico (5) puede considerarse por su parte como un derivado del hnca, ya que se obtiene por copulación de éste con la sal de diazonio del ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y forma también quelatos solubles coloreados que pueden ser extraídos en disolventes orgánicos polares.

Las aplicaciones que han encontrado en el campo de la Química Analítica los colorantes derivados de los ácidos aromáticos o-hidroxicarboxílicos son muy variadas. Así, algunos se emplean como Indicadores ácido-base, (como por ejemplo: el amarillo de alizarin GG y el amarillo de alizarin R que viran entre pH 10.0-12.0 (16) en solución acuosa), o como Indicadores metalocrómicos, entre los que se pueden mencionar la calconilida I y la calconilida II para la complexometría de calcio(II) y magnesio(II); el cromazurol S, para la determinación complexométrica de aluminio(III) (a pH = 4.0 y valorando a 80°C, vira de violeta a amarillo (17)), de cobre(II) (en solución regulada a pH 6.0-6.5, con acetato, vira entre azul y verde (18)), o de hierro(III) (en solución regulada a pH = 2.0-3.0 con solución de ácido monocloroacético valorando a 60°C, vira de azul-verdoso a amarillo-anaranjado (19)); el ácido calcón carboxílico para la determinación complexométrica de calcio(II) a pH = 12.0-13.0 con viraje de

rojo a azul. Otros se emplean en Química Analítica como reactivos cromógenos para fotometría, como el aluminón para la detección y determinación de aluminio(III) (20), berilio(II) (21) y tierras raras (22); la eriocromocianina R para la determinación de aluminio(III) a pH 6.0 (23); el cromazurol S para la determinación entre otros de Al, Be, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Ni, etc. (5, pag 58). En algunas de estas determinaciones se forma, como base de la determinación, un complejo mixto del tipo MAB, donde A es el cromazurol S y B un reactivo auxiliar que actúa de segundo ligando, como en los casos del níquel(II), cobre(II) y cobalto(II), en los que el segundo ligando es la piridina y en el caso del cobre(II) también con el 2,2'-bipiridilo.

Los propios ácidos aromáticos o-hidroxicarboxílicos han encontrado también algunas aplicaciones analíticas directas sea como agentes enmascarantes, (como por ejemplo: el ácido salicílico y sobre todo el ácido 5-sulfosalicílico), sea como reactivos generadores de fluorescencia. Así, el hnca se aplica como reactivo para la determinación fluorimétrica, de berilio(II) (24, 25, 26, 27, 28), aluminio(III) (29), escandio (30) y hierro (24). En un reciente estudio realizado por Casassas y Izquierdo-Ridorsa (40) se propone la determinación espectrofluorimétrica del aluminio, aprovechando la fluorescencia de su complejo binario 1:1 con el ácido pámico. El hnca se aplica también

como reactivo para la extracción de hierro (32).

Como consecuencia de todo esto se emprendió en este Departamento un estudio sobre la capacidad complejante de iones metálicos de los ácidos aromáticos *o*-hidroxicarboxílicos y sobre sus aplicaciones analíticas. Este estudio se inició con el del ácido pamoico, (ácido 4,4'-metileno bis(3-hidroxi-2-naftoico)) como complejante de varios iones metálicos. Este ácido, posee una estructura espacial que facilita la formación de complejos polinucleares que podrían alcanzar un grado de polimerización elevado, debido a que, dada la hibridación tetraédrica del átomo de carbono del grupo metileno que une a los sistemas naftalénicos de la molécula, estos sistemas están en planos diferentes, confiriendo a la molécula una estructura de "tejado" (33). Debido al tamaño de los anillos y de los grupos funcionales sobre los mismos, queda parcialmente impedido el libre giro alrededor de los enlaces que unen dichos anillos al grupo metileno.

Casassas y col. (34) y (35), iniciaron el estudio de la complejación del ácido pamoico con varios iones metálicos, entre ellos cobre(II) y uranilo(II). Gargallo (34) estudio también los complejos mixtos de cobre y uranilo con ácido pamoico y varias bases nitrogenadas: aisló en estado sólido diferentes complejos mixtos de uranilo que se identificaron por su microanálisis y espectro infrarrojo. Según el medio tamponado en el que fueron obtenidos se ha encontrado los

complejos siguientes:

<u>Medio</u>	<u>Especie</u>
TEA- HCl	$(\text{UO}_2) \text{ P. } (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{TEA})_2 \text{ UO}_4$
$\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$	$(\text{UO}_2) \text{ P. } (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{ UO}_4$
py- HCl	$(\text{UO}_2) \text{ P. } (\text{py})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
MEA-HCl	$(\text{UO}_2) \text{ P. } (\text{MEA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
DEA-HCl	$(\text{UO}_2) \text{ P. } (\text{DEA})_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

donde P. indica el ácido pamoico; TEA, la trietanolamina; py, la piridina; MEA, la monoetanolamina y DEA, la dietanolamina.

El complejo del ácido pamoico con el cobre(II) en medio amoniacal se aisló en estado sólido y de su análisis y espectro infrarrojo se llegó a la conclusión de que se trata de un complejo mixto que contiene cobre(II) y pamoato en la proporción 1:1 y que contiene también amoníaco. Las soluciones de color verde que contienen ácido pamoico y ión cobre(II) en medio amoniacal fueron estudiadas espectrofotométricamente (UV-VIS). Cuando a una cantidad fija de ácido pamoico se añaden cantidades crecientes de cobre(II) se observa la formación de un punto isosbástico a 345 nm; el estudio realizado indica que la reacción que tiene lugar no es sencilla; se intentaron varios métodos para determinar la composición del complejo soluble, pero los resultados no fueron suficientemente concordantes.

aunque parecen indicar que el complejo esta formado por 3 moles de pamoato por mol de cobre(II). lo cual es difícil de interpretar. Se supone que no sólo intervienen complejos ternarios Cu(II)-Pamoato-amoniaco, sino que además coexisten en solución diversos equilibrios concurrentes que pueden dar lugar incluso a polinucleación.

Es manifiesto el interés analítico de los complejos mixtos, ya que estos se caracterizan por una gran estabilidad y muestran propiedades distintas de las de los complejos binarios. La formación de los complejos mixtos proporciona con frecuencia una gran sensibilidad y selectividad a las reacciones analíticas. Las más recientes investigaciones han puesto de manifiesto mejoras notables en el grado de extracción (sinergismo) de ciertos elementos en la forma de complejos mixtos y cambios importantes de algunas propiedades físico-químicas de los sistemas, como propiedades ópticas y de solubilidad. Algunos nuevos métodos analíticos que se han propuesto se basan en complejos mixtos.

La mayor o menor estabilidad de los complejos mixtos deriva en primer lugar del hecho de que su formación sea estadísticamente más o menos probable que la complejación binaria con el mismo número de ligandos. Así pues la primera causa para que se produzca estabilización en la formación de un complejo ternario es una causa estadística que puede medirse en función de la llamada constante

estadística, K_s , cuyo valor se deduce teóricamente a partir de consideraciones estadísticas. Normalmente los complejos ternarios poseen en realidad constantes de formación cuyo valor difiere del de la constante estadística. En la bibliografía, distintos autores han discutido la estabilidad de los complejos mixtos en términos de la constante K_s y de la constante $\Delta \log K$. La primera de estas constantes da una idea de la competitividad entre las reacciones de formación de los complejos mixtos y las de formación de los complejos binarios con el mismo número de ligandos, mientras que $\Delta \log K$ indica la diferencia entre la tendencia a formar el complejo ternario por adición del segundo ligando sobre el complejo binario ya formado con el otro ligando y la tendencia del mismo ligando a unirse con el metal solvatado. De la comparación de K_s con la constante estadística resulta que si K_s es mayor que K_s , el complejo ternario estará estabilizado por otras causas diferentes a las puramente estadísticas.

Existen varios factores que influyen en la estabilización de un complejo mixto, entre los más importantes cabe mencionar: i) las dimensiones de los anillos de quelato formados; ii) la neutralización de cargas y iii) el efecto de retrodonación. En el capítulo VI de esta memoria se describen con mayor detalle todos los aspectos que concurren en la estabilidad de los complejos mixtos. Almarin y Shlenskaya (36) dan un excelente resumen sobre

la aplicación de los complejos mixtos en química analítica. Las principales propiedades de estos complejos mixtos se pueden resumir como sigue:

1) Efectos sobre las propiedades de elementos similares.

Se han desarrollado nuevos métodos muy selectivos basados en la formación de complejos mixtos para la separación de elementos con propiedades similares, como los lantánidos, tranuránidos, elementos del grupo del platino, del zirconio y otros. Por ejemplo, de los diversos lantánidos que forman complejos mixtos con la o-fenantrolina y el benzofenilmetano, sólo Eu y Sm presentan fluorescencia cuando sus complejos mixtos son excitados por radiación UV de 365 nm y el espectro de fluorescencia obtenido es diferente para ambos elementos.

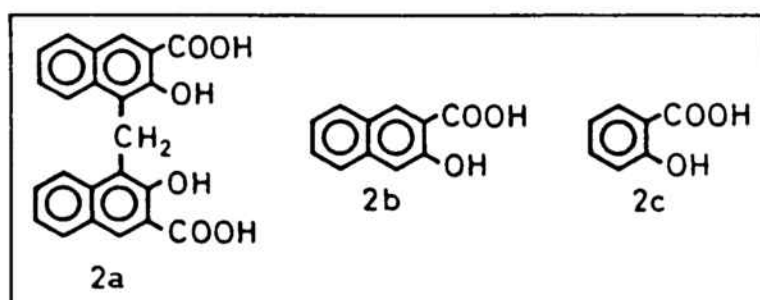
2) Eliminación de reacciones interferentes. La hidrólisis o la polimerización de un ión metálico puede ser eliminada en presencia de un segundo ligando. Por ejemplo el niobio da con el naranja de xilenol un color rojo en presencia de tartrato a pH 5.0. el tartrato actúa como segundo ligando (37).

3) Efecto catalítico sobre determinadas reacciones analíticas. En algunas reacciones catalíticas o redox, es necesaria la existencia de reacciones de formación de complejos mixtos como paso intermedio.

4) Cambios en las propiedades ópticas. El cobre(II) reacciona con la trietilentetraamina formando un complejo de

color azul: la adición de un haluro, excepto el fluoruro, produce un aumento en la intensidad del color debido a la formación del complejo mixto (36).

Dada la complejidad y el interés que presentan por una parte los ácidos aromáticos *o*-hidroxicarboxílicos y por otra la formación de complejos ternarios, tanto a nivel técnico como a nivel científico, se creyó oportuno estudiar sustancias modelo más sencillas que el ácido pamoico (ver figura 2) y observar su comportamiento frente a la complejación binaria y ternaria, con el concurso de algunas bases nitrogenadas.



Tauler (39) estudió el ácido salicílico como complejante del ion cobre(II) y también los complejos mixtos formados en este sistema con bases nitrogenadas como amoníaco, piridina, ácido picolínico, etilendiamina, y mono-, di- y trietanolamina en solución acuosa.

En la presente memoria se desarrolla un estudio sobre la capacidad complejante del ácido 3-hidroxi-2-nattoico, tanto en sistemas binarios con varios iones metálicos, como en sistemas ternarios contando con el concurso del ácido picolínico como segundo ligando. Sin embargo, debido a la insolubilidad del hnca en medio acuoso, se ha tenido que trabajar en medio dioxano-agua (1:1, v/v).

Bibliografía

- 1.- H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compounds". Interscience New York 1961.
- 2.-F.D. Snell y L.S. Ettore, "Enciclopedia of Industrial Chemistry Analysis". Interscience John Willey & Sons 1971, vol. 12.
- 3.- Von Isaiah, US 4.217.273 (C1260-202,C09B29/04) 12-Agoust 1980. (Chem. Abs. 93:P206153 f); D.R. Burley y C.J. Brookes, US 4.224.221 (C1260-202; C09B29/10) 23-sep-1980. (Chem Abs. 93:P221921 y).
- 4.- "Colour Index". The Society of Dyers and Colourists. American Association of Textile Chemistry and Colourists. Third Ed. vol 4. 1975.
- 5.- K.L. Cheng, K. Ueno y T. Imamura, "Handbook of Organic Analytical Reagents". Ellis Horwoord New York 1976.
- 6.- Dainippon Printing Co. Ltd., Japn Kokai Tokkyo Koho 81 05,790 (C1.B41M5/18) 21-Jan-1981. (Chem. Abs. 95:P33439 q).
- 7.- M. Nagashima y R. Takiguchi, EUR Pat. Appl 26.273 (C1G03C1/52) 11-Feb-81. (Chem Abs. 94:P200841 c)
- 8.- Dainippon Printing Co. Ltd., Jpn Kokai Tokkyo Koho 81 05,792(C1.B41M5/18) 21-Jan-1981.
- 9.- K.Kosaki, K.Honda y T. Teranishi, Ger Offen. 2.628.625 (C1C09D11/16) 04 Jan 1979. (Chem. Abs. 90:P123294 c).
- 10.- T. Nishihata, H.J. Rytting y T. Higuchi, Eur Pat Appl 81. 156 (CL. A61K9 02) 8-Jan-1981. (Chem. Abs. 92:P176304a).

- 11.- T.Higuchi y T. Nishihata. Eur. Pat Appl 35. 770 (Cl. A61K31/71) 16-Sep-81. (Chem. Abs. 95:P225684 n)
- 12.- M. Yokoyama y A. Asahina. Japan 8321 (63 Jun 7 Appl Dec 12. 1960).
- 13.- H. Koster, E. Scholtens y G.J. Mulder. Med. Biol.. 1979, 57, 340.
- 14.- G. Muller y Uh-Hee Kim, Endocrinology, 1978, 102, 1429.
- 15.- L. Horner y K.Meisel, Werkst Korros.. 1978, 29, 654.
- 16.- Z. Holzebecher, L. Divis, M. Kral, L.Sücha y F. Vlacil. "Organic Reagents in Inorganic Analysis". Horwood New York 1976.
- 17.- T.M. Fresenius, Z. Anal. Chem.. 1955, 144, 106.
- 18.- T.M. Fresenius, Z. Anal. Chem.. 1955, 144, 275.
- 19.- L. Sommer y Z. Kolarik, Collect. Czech. Chem. Commun., 1957, 22, 203.
- 20.- E.B. Sandell. "Colorimetric Determination of Traces of Metals". 3rd. Ed. Interscience New York 1959.
- 21.- P. McCloskey, J. Microchem.. 1967, 12, 40.
- 22.- V. Suk y V. Miletukova, Collect. Czech. Chem. Commun., 1959, 24, 3629.
- 23.- V.T. Hill, Anal Chem.. 1956, 28, 1419; 1959, 31, 409.
- 24.- A.I. Cherkesov y T.S. Zhigalkina. Tr. Astrakhansk Tekhn Inst. Rybn. Promi. Khoz., 1962, 8, 25.
- 25.- K. Kasiura, Chem. Anal., (Warsaw) 1975, 20, 389.

- 26.- D.B. Gladilovich, N.N. Grigor'ev y K.P. Stolyarov, Z. Anal. Khim., 1978, 33, 2113.
- 27.- V. Maly y L. Sommer, Chem. Lyst., 1979, 73, 538.
- 28.- P.N. Kariuri, Kenya J. Sci. Technol., Ser. A., 1980, 1, 27.
- 29.- D.B. Gladilovich, N.N. Grigor'ev y K.P. Stolyarov, Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim., 1976, 22, 130; 1977, 1, 120; 1978, 3, 109.
- 30.- D.B. Gladilovich, N.N. Grigor'ev y K.P. Stolyarov, Zh. Anal. Khim., 1980, 35, 1283.
- 31.- P. Desai, J. Indian Chem. Soc., 1977, 54, 978.
- 32.- A.N. Gurbanov y G.I. Ibragimov, Uch. Zap. Khimiya, 1975, 2, 25.
- 33.- Jordi Bachs Roca, Tesis, Univ. Barcelona 1975.
- 34.- J. Gargallo, Tesis, Univ. Barcelona 1978.
- 35.- E. Casassas y J. Duñach, J. Chim. Phys., 1975, 72, 959.
- 36.- I.P. Alimarin V.I. Shelenskaya, "The analytical chemistry of mixed ligand complexes" in International Symposium on Analytical Chem., Birmingham, U.K. 1969. Butterworths. London 1970. 461.
- 37.- K.L. Cheng, Talanta 1962, 9, 987.
- 38.- K.L. Cheng, Talanta 1962, 34, 1392.
- 39.- R. Tauler, Tesis, Univ. Barcelona 1984
- 40.- E. Casassas, A. Izquierdo-Ridorsa, L. Garcia-Piugnou y J. Duñach, Analytical Letters 1966, 19, 2239.

Capitulo I

El disolvente mixto
dioxano-agua

1.1.-ESTUDIO DEL MEDIO 1,4-DIOXANO-AGUA

1.1.- Consideraciones generales sobre la utilización del disolvente mixto 1,4-dioxano-agua.

La mayoría de los estudios sobre equilibrios en solución se realizan en medio acuoso. El agua presenta como disolvente propiedades y características favorables bien conocidas.

Sin embargo, la insolubilidad en agua de numerosos ligandos o de los complejos metálicos que forman han dado paso al uso de un sin fin de disolventes, bien puros o bien mezclados con el agua en determinadas proporciones, para alcanzar en cada caso las condiciones de solubilidad deseadas. Por otra parte la posibilidad de utilizar otro tipo de disolvente diferente del agua, cuyas propiedades ácidas o básicas, sean distintas de las de esta, permite exaltar propiedades de los sistemas que no podrían ser estudiadas en medio acuoso.

En muchos casos, para la realización de los estudios de equilibrios de complejación se eligen mezclas de disolventes como agua y alcoholes de bajo peso molecular, agua y dioxano, etc.

Entre las mezclas de disolventes mas utilizadas y estudiadas se encuentran: las mezclas de metanol-agua, estudiadas por Ligny y colaboradores (1, 2), las mezclas

etanol-agua y metanol-agua estudiadas por Bates, Paabo y Robinson (3), y por Bates (4), las mezclas etanol-agua por Geselma y Ligny (5) y las mezclas dioxano-agua, que fueron introducidas por Calvin y Wilson (6) y cuya aplicación fue desarrollada por Van Uitert y Haas (7).

Las mezclas dioxano-agua fueron seleccionadas debido a las características particulares del dioxano. Este disolvente posee una miscibilidad con el agua en todas proporciones, lo cual confiere a sus mezclas un amplio campo de valores de la constante dieléctrica, (Tabla 1.1) campo que abarca desde 78.54 para el agua pura hasta 2.2 para el dioxano puro.

A estas mezclas es a las que nos vamos a dedicar más ampliamente por ser en este medio en el que se van a realizar prácticamente todas las experiencias posteriores. Como regla general, las constantes de protonación de muchos ligandos y las de estabilidad de sus complejos metálicos aumentan al aumentar la concentración de disolvente orgánico (el co-disolvente) en su mezcla con agua. Relacionando este hecho con el valor de la constante dieléctrica del medio se observa que al disminuir este se requiere más energía para que se produzca la disociación. Por ello, las constantes de equilibrio calculadas en medios constante dieléctrica más baja son más altos que los obtenidos en medio acuoso.

Otros factores diversos, algunos de ellos relacionados

evidentemente con la estructura molecular del co-disolvente influyen además en esta variación de las constantes. Así, Yasuda (8) hace notar que en dioxano-agua las constantes de disociación de varios ácidos son más altas que en mezclas alcohol-agua de la misma constante dieléctrica. Debe tenerse en cuenta en este caso la existencia de agrupaciones moleculares de dioxano y agua en las razones molares 2:1, 1:1 y 1:2 que corresponden respectivamente al 90.7%, 83.0% y 70.9% (v/v) de dioxano.

Como en el caso del agua, el anión hidróxido en medio dioxano está probablemente solvatado con más de una molécula de dioxano (9). Generalmente se acepta que la solvatación del ión hidrógeno con una molécula de dioxano es una configuración estable y no es desencaminado suponer que el ión hidróxido solvatado tenga también una configuración estable.

Las mezclas de dioxano-agua han sido muy estudiadas y la formación de sus asociaciones se apoya en su fuerza básica (10), sus espectros infrarrojos (11), el calor de disolución y la formación de azeótropos (12), entre otras propiedades.

La molécula de 1,4-dioxano no posee otros grupos funcionales más que dos oxígenos éter: es por tanto un disolvente aprótico protófilo. En comparación con los éteres saturados no cíclicos, se ha observado (10) que la fuerza básica del dioxano es anormalmente alta, lo cual conviene

un carácter especial a la interacción entre los oxígenos éter del dioxano y los protones del agua o del ion hidronio. Ello da lugar a la formación de un complejo 1:1 dioxano-agua, en el que la molecula de agua es atraída por dos puentes de hidrógeno. No obstante, Mohr, Wilk y Barrow (11) suponen que el complejo 1:1 que es el que se postula para bajas concentraciones de dioxano en agua se forma utilizando un solo puente de hidrógeno mientras que para concentraciones altas de dioxano se forma el complejo 1:2. A partir de la interpretación de medidas espectroscópicas en el infrarrojo, Gordy (13) estableció que la formación de asociaciones dioxano-agua no se inicia hasta que exista como mínimo un 13% de agua en la mezcla.

El estudio de los efectos de los disolventes sobre las diversas propiedades de los solutos ha dado lugar a varios trabajos de investigación y existen diversas escuelas que han desarrollado relaciones que permiten predecir cuantitativamente dichos efectos por lo menos cuando las propiedades en estudio de los solutos son espectroscópicas y cinéticas. Puede tener interés analizar aquí alguna de dichas ecuaciones (aunque la finalidad para la cual fueron deducidas fué principalmente cinética, mientras que en el presente trabajo, vamos a tratar de propiedades termodinámicas, como son las constantes de acidez y de complejación) porque permiten identificar diversas de las características del disolvente que pueden participar en

producir las variaciones que aquí se estudian. La más completa de dichas ecuaciones es la debida a Taft y Kamlet (16-19) que es una ecuación multiparamétrica de la forma:

$$XYZ = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta)$$

donde XYZ es el valor de una propiedad del soluto en estudio, α es la medida de la capacidad formadora de puentes de hidrógeno por donación de protones (hydrogen bond donor acidity: disolventes HBD), β es una medida de la capacidad formadora de puentes de hidrógeno por aceptación de protones (hydrogen bond acceptor basicity: disolventes HBA), π^* es una medida de la polaridad del disolvente, δ es un término de corrección por la polarizabilidad de las moléculas del disolvente y a, b, s y d son cuatro coeficientes numéricos. En una formulación más general (20) se incluye también en la ecuación de Kamlet y Taft dos sumandos más, de la forma $h\delta_{\text{H}}$ y $e\xi$, donde δ_{H} es el parámetro de solubilidad de Hildebrand, que mide las interacciones solvente-solvente que hay que vencer para crear una cavidad donde alojar una molécula de soluto y ξ es una medida de la covalencia coordinada (igual a +0.20 para bases de oxígeno unido a carbono por enlace simple), y h y e son coeficientes numéricos. El parámetro ξ es especialmente significativo cuando se quiere estudiar efectos sobre propiedades de los solutos debidos a disolventes con grupos básicos de diferente naturaleza química (P=O, C=O, C-O, NH, etc.).

Parece ser que una ecuación que correlacione propiedades del disolvente con el efecto de este sobre propiedades del soluto debe incluir como mínimo todos los términos dados en la ecuación de Taft y Kamlet anterior, aunque muchas de las ecuaciones empíricas o semiempíricas desarrolladas en la literatura pretenden relacionar dichos efectos simplemente con la polaridad-polarizabilidad del disolvente. Koppel y Pal'm (21) han introducido también una ecuación multiparamétrica con términos separados de polaridad y polarizabilidad. Su ecuación es:

$XYZ = (XYZ)_0 + yY + pP + eE + bB$, donde E y B son términos relacionados respectivamente con la electrofilicidad y nucleofilicidad del disolvente, Y representa una de las dos funciones de polaridad del disolvente $((\epsilon-1)/(\epsilon+2))$ o bien $((\epsilon-1)/(2\epsilon+1))$, (ϵ = cte dieléctrica) y P representa la función de polarizabilidad del disolvente relacionado con $((n^2-1)/(n^2+2))$, (n = índice de refracción). Aunque estas ecuaciones ha tenido bastante éxito para correlacionar un gran número de propiedades de los solutos en diferentes disolventes la más usada de las ecuaciones empíricas simples es la de Reichardt (22-23), la llamada escala E_r (30) que da buenos resultados para disolventes que no posean propiedades dadoras de protones para la formación de puentes de hidrógeno, como es el caso del 1,4-dioxano. Con disolventes dadores de puentes de hidrógeno los valores de E_r (30) son exaltados porque la contribución de los puentes

de hidrógeno a las propiedades del soluto llegan a superar los efectos debidos a la polaridad.

Las ecuaciones del tipo de las indicadas, así como las otras deducidas en este campo, resultan de la medida de diversos efectos producidos por los disolventes sobre algunas propiedades seleccionadas de los solutos de referencia: estas pueden ser propiedades espectrales como absorciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (ecuaciones de Reichardt, Taft-Kamlet, Brocker et al. (24)), absorciones de transferencia de carga (Kosover (25)), fluorescencia (Zelinski (26)) o velocidades de solvolisis (Grunwald y Winstein (27)).

La escala $E_r(30)$ se construye a partir de la longitud de onda a la que aparece uno de los máximos de absorción del colorante betainico 4-[2',4',6'.-trifenilpiridinio]-2, 6- difenilfenolato disuelto en el disolvente en estudio. Este máximo sufre desplazamientos cuando varía la polaridad del disolvente. $E_r(30)$ se expresa en las dimensiones de la energía de la transición electrónica: $E_r(30) = 28590 \text{ [Kcal nm mol}^{-1}] / \lambda_{\text{max}} \text{ [nm]}$.

Para un gran número de disolventes los valores de $E_r(30)$ presentan una buena correlación lineal con los valores de la función Y de Winstein y Grunwald (basada en la solvólisis del cloruro de ter-butilo) así como con los de la función π^* de Taft y Kamlet y con las de otras de las funciones citadas. Cuando las correlaciones entre diversas escalas son lineales se puede considerar que todas estas

escalas se conforman a una misma ley general.

Los valores numéricos de las funciones de polaridad, polarizabilidad, acidez HBD, basicidad HBA, etc que han sido determinadas experimentalmente para el agua y el dioxano, los disolventes utilizados en el presente trabajo, son:

	AGUA	DIOXANO	Ref.
$E_T(30)$	63.1	36.0	22
α	1.17	0.00	34
β	0.18	0.37	34
π^*	1.09	0.55	34
E_T	-	34.2	23
U_{HAB}	16.75	-	35
$-\log k$	1.54	10.80	36
$\Delta G_c^\ddagger$	-7.5	-	36
AN	54.8	-	37
Z	94.6	-	25
E_T	82.7	-	25
E_T	59.17	45.24	38
E_T	-	59.43	38

Para las aplicaciones prácticas las escalas empíricas de polaridad caracterizan bastante bien el comportamiento polar de los líquidos puros, es decir, los efectos de un cambio de disolvente sobre las velocidades de reacción, comportamiento espectral, etc, de los solutos varían efect-

tivamente, de un modo lineal con la variación de la polaridad del disolvente. Sorprende, pero, que esta correlación lineal que cumplen los líquidos puros se deteriore cuando se incluyen mezclas de disolventes y ello es de lamentar debido a la utilidad general de las mezclas binarias de disolventes, en particular debido a que permiten variar de un modo continuo las propiedades del disolvente variando la proporción de la mezcla. Sorprende aún más, que a pesar del interés del problema, se encuentren en la bibliografía relativamente pocos trabajos dedicados a este tema. Estos trabajos se refieren a diversas de las funciones empíricas introducidas para describir la polaridad de los disolventes, como la γ de Winstein y Grunwald (27), la función E_r (30) de Reichardt (30), las funciones de acidez de Lewis, E_r^N , y de basicidad de Lewis, $B_{\text{r.r.}}$, propuestas por Krycowski et al. (32), entre estos trabajos cabe destacar por su interés los de Langhals (28, 29). El problema inicial consiste en establecer una expresión sencilla que relacione cuantitativamente la polaridad de las mezclas binarias de disolventes con la composición de estas mezclas Dimroth y Reichardt (30) determinaron los valores de E_r (30) para diversas mezclas binarias (entre ellas 1,4-dioxano-agua) y observaron que la representación gráfica de estos valores en función de la composición de la mezcla, expresada en porcentaje en volumen de un componente, dan líneas fuertemente curvadas.

cuya interpretación no es fácil. Análogamente, los valores de γ (recogidos de la ref. 34) y de E_r^* y B_{kr} mencionados antes varían en general con la composición de las mezclas binarias de modo difícil de interpretar. Los diversos valores de estas funciones que se encuentran en la bibliografía para mezclas 1,4-dioxano-agua se representan gráficamente en la figura 1.1 en función de la composición de estas mezclas (expresada por el porcentaje en volumen de dioxano en la mezcla). Se observa que la variación de los cuatro parámetros ($E_r(30)$, γ , E_r^* , B_{kr}) representados adoptan diferentes formas de difícil interpretación. Comparando con las distintas funciones de la constante dieléctrica, que en los desarrollos teóricos del tema, se han venido considerando como indicativas de la polaridad ($1/\epsilon$, $\epsilon-1/2\epsilon+1$, $\epsilon-1/\epsilon+2$) se observa en la figura 1.2 distintas funciones en las que se puede considerar un tramo rectilíneo para porcentajes entre 0 y el 60% de dioxano (v/v) aproximadamente. Se ha visto (28), sin embargo, que la representación gráfica de dichos parámetros de la polaridad, en particular, de $E_r(30)$ en función del logaritmo neperiano de la concentración molar del componente más polar ($\ln c_p$) da curvas con una porción lineal. Normalmente para valores bajos de c_p la curva se desvía de la linealidad y cuando c_p tiende a cero, la ordenada tiende a $E_r^*(30)$, el valor de $E_r(30)$ del componente menos polar puro. Ahora bien, se obtienen en general una representación

rectilínea cuando en abscisas se toman los valores de $\ln (c_p/c^* + 1)$, es decir, cuando se representa la ecuación biparamétrica que sigue propuesta por Langhals (28):

$$E_r(30) = E_0 \ln (c_p/c^* + 1) + E_r^*(30)$$

donde $E_r(30)$ es la polaridad de la mezcla binaria y E_0 y c^* son los parámetros de la ecuación, que pueden ser determinados gráficamente o numericamente. El parámetro E_0 tiene las dimensiones de una energía y es una medida de la sensibilidad de la escala de polaridad $E_r(30)$ frente a los cambios de c_p . El parámetro c^* , con las dimensiones de una concentración, permite distinguir dos zonas:

Si $c_p \ll c^*$, del desarrollo en serie de la expresión logarítmica anterior resulta una relación lineal entre $E_r(30)$ y c_p . Así, en esta zona las contribuciones de ambos componentes a la polaridad son aditivas.

Si $c_p \gg c^*$ resulta una relación lineal entre $E_r(30)$ y c_p , que corresponde a la porción lineal descrita antes.

El intervalo de valores de c_p accesible experimentalmente se extiende desde el componente menos polar puro $c_p = 0$ hasta el componente más polar puro $c_p = c_p^{***}$. Si $c^* \gg c_p^{***}$ las contribuciones de ambos componentes a la polaridad de la mezcla son aditivas dentro de todo el intervalo y se cumple la condición de linealidad que algunas veces se ha postulado. Pero si c^* es muy pequeño (por ejemplo, menor que 0.05 mol l⁻¹) la correlación entre la polaridad y c_p no es lineal dentro del intervalo de con-

centraciones experimentales.

Algunas mezclas binarias presentan comportamientos especiales o anómalos con respecto al comportamiento previsto por la ecuación de Langhals dada anteriormente. Entre estas mezclas binarias especiales se encuentran algunas de las usadas más frecuentemente como son las mezclas de agua-acetona, agua-etanol y agua-dioxano.

En las mezclas binarias, agua-dioxano, que son las que nos interesan en esta tesis, la función $E_r(30)$ presenta un comportamiento normal de acuerdo con la ecuación de Langhals hasta un contenido en agua de aproximadamente el 50%, pero se observa que a partir de una determinada concentración de agua, que es el componente más polar, denominada concentración crítica, c_k , la correlación lineal cambia bruscamente de pendiente obteniéndose una segunda correlación lineal de pendiente mayor, con valores diferentes de E_0 y c^* (ver figura 1.3). Designaremos como región I la que corresponde a valores de $c_k < c_k$ y como región II la de $c_k > c_k$. La existencia de dos regiones de validez de la ecuación de Langhals con un cambio crítico a c_k se puede interpretar considerando que en la región I, a bajas concentraciones de agua las moléculas de agua, mayormente se encuentran aisladas entre sí, mientras que en la región II tiene lugar la formación de agregaciones moleculares con la estructura del agua en las que las diversas moléculas se hallan unidas por puentes de

hidrogeno. Es en este sentido que se ha hablado del dioxano como de un "rompedor" de la estructura del disolvente.

Si la parte lineal del gráfico correspondiente a la región I se extrapola hasta c_p^{max} (la abscisa correspondiente al agua pura, $\ln c_p^{max} = 4.002$) se obtiene una intersección con la ordenada, en el punto de $E_r(30) = 56.0$ que es considerablemente menor que el valor correspondiente al agua pura $E_r(30) = 63.1$. El valor 56.0 es el de la polaridad virtual o aparente de las moléculas de agua en la región I, es decir el valor de la polaridad con la cual el agua afecta a las moléculas de dioxano en la región I. Dado que la polaridad efectiva del agua resulta sustancialmente menor, a concentraciones pequeñas de ésta, que en soluciones concentradas se puede concluir de acuerdo con Langhals que la elevada polaridad del agua pura se debe atribuir a la interacción específica de sus moléculas dando agregados moleculares más que a las características propias de la molécula de agua aislada. Nuestras mezclas disolventes de $c_p = 44.4, 38.9, 33.3, 27.8$, están situadas en el tramo rectilíneo correspondiente a la región II.

Diversos autores han estudiado la variación de las constantes de disociación de ácidos débiles disueltos en mezclas binarias de disolventes en función de la composición de estas mezclas como, por ejemplo, los ácidos carboxílicos acético (8, 45, 53), benzoico (64), succínico (6), adipico (63) y otros muchos. Se han utilizado correlaciones

empíricas para describir dichas variaciones que generalmente se han interpretado de un modo simplista utilizando el modelo teórico de Born que relaciona los valores de los pK_a con los de $1/\epsilon$, donde ϵ es la constante dieléctrica del medio. En muchos casos esta correlación resulta válida, aún a pesar de ser una simplificación excesiva toda vez que ignora por una parte la variación de la energía libre implicada en la creación de una cavidad en el seno del disolvente para alojar el soluto o sus iones, venciendo las interacciones solvente-solvente y, por otra, la heterogeneidad del disolvente mixto cuando están presentes en él solutos con moléculas polares o iones. La región cibotáctica en contacto inmediato con dichas partículas posee una estructura más ordenada que la del seno del disolvente y puede tener una composición distinta de la del disolvente binario cuando la polaridad y la acidez o basicidad frente a la formación de puentes de hidrógeno son distintas para los dos componentes de la mezcla. Ello produce como consecuencia una variación del valor de ϵ en la región cibotáctica con relación a la región global del disolvente.

Varios autores como Mui (46) y Douheret (45, 49) entre otros confirman la diferencia de comportamiento en la ionización de un grupo carboxílico comparado con un grupo amino (2, 60, 63) con respecto al porcentaje de co-disolvente. Mientras que la variación de la constante de

disociación del grupo carboxílico -COOH con la concentración de co-disolvente es lineal. lo que puede interpretarse con arreglo al modelo de Born (61) que considera que las interacciones que se desarrollan entre el ión y el disolvente son puramente electrostáticas. la variación de las constantes de disociación del grupo amino es no lineal presentando un punto de inflexión que varia según la fracción molar del co-disolvente en que se estudie la disociación. Esto se explica según Douheret y Izmailov (45, 61) por la acción diferenciante de los diferentes disolventes sobre la basicidad de las aminas, en general, esta aumenta con el número de puentes de hidrógeno formados entre las moléculas de disolvente y el número de protones del átomo de nitrógeno del grupo amina. lo que explica en parte la mayor basicidad de las aminas alifáticas sobre las aromáticas y por otra parte la variación de basicidades relativas sobre las propiedades del disolvente.

En el capítulo siguiente será discutido con detalle el efecto del disolvente sobre la constante de disociación ácida correspondiente al grupo carboxílico del ligando en estudio el ácido 3-hidroxi-2-naftoico (hnca).

El efecto relativo del disolvente produce también un aumento en las constantes de estabilidad de los complejos metálicos para una fracción molar de co-disolvente determinada y que sigue el siguiente orden para los co-disolventes: dioxano > metanol > agua.

En general, se podrá aplicar una ecuación del tipo:

$$\log (K_{ML})_{\text{disolvente}} - \log (K_{ML})_{\text{agua}} = an_x + b$$

donde a y b son constantes que serán características del ión metálico, el ligando y el disolvente (65).

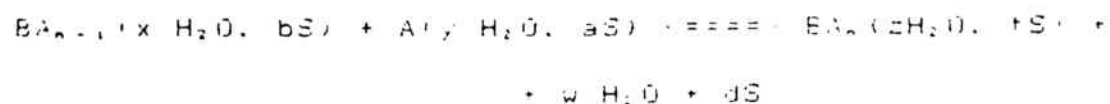
El aumento aparente de la estabilidad del complejo BA en un medio mixto parcialmente acuoso con respecto al medio acuoso deriva en parte de la baja concentración o actividad del agua en un medio parcialmente acuoso comparado con el agua pura. La constante de equilibrio completa K' incluye el término de la concentración del agua y la constante de formación aparente K , así:

$$K' = K [H_2O]_{\text{disolvente}}$$

donde $[H_2O]_{\text{disolvente}}$ es la concentración de agua en la mezcla de disolventes. Esta explicación incorpora la proposición de que la solvatación de las especies reaccionantes es casi producida exclusivamente por el agua.

Es posible considerar que las moléculas de agua y de co-disolvente están implicadas en la solvatación. En estas mezclas de disolventes ambas especies moleculares pueden ser consideradas como ligandos coordinados o asociados con cada ión central o molécula.

En general, la formación del complejo BA_n puede escribirse como:



La constante de equilibrio será:

$$K = \frac{(BA_n) (H_2O)_w (S)^d}{(BA_{n-1}) (A)} = K (H_2O)_w (S)^d$$

en las soluciones acuosas b , a , t y d son cero y en este caso $w = j$.

Rossotti y sus colaboradores (66) han estudiado algunos sistemas semejantes considerando ciertas relaciones de las constantes de equilibrio, siendo esencialmente independientes de la composición del disolvente.

En general se puede considerar la solvatación producida únicamente por las moléculas de agua, aunque en el caso del etanol en las mezclas metanol-agua, las moléculas de etanol son también capaces de producir solvatación. El co-disolvente se considera generalmente inactivo.

En los apartados posteriores se procede a un estudio sobre el efecto de la composición de las mezclas dioxano-agua sobre las medidas de acidez y sobre las constantes de acidez y de estabilidad. Se estudia también el efecto de la fuerza iónica de las soluciones dioxano-agua sobre dichas medidas y dichas constantes.

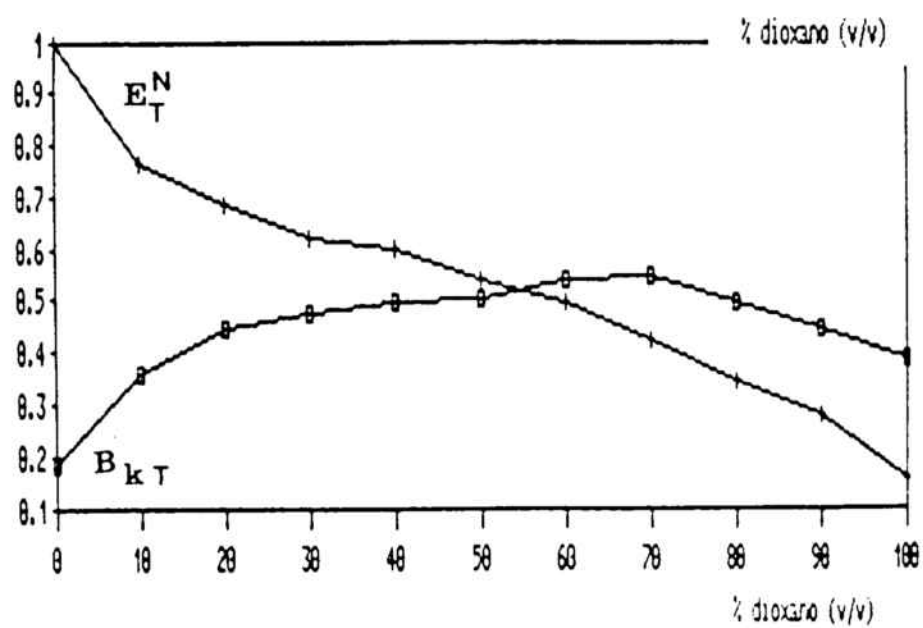
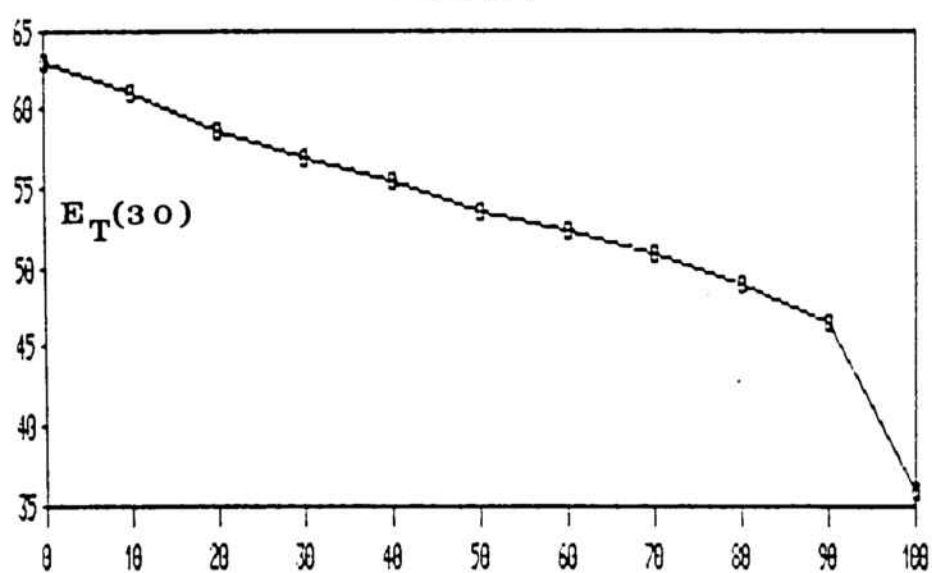
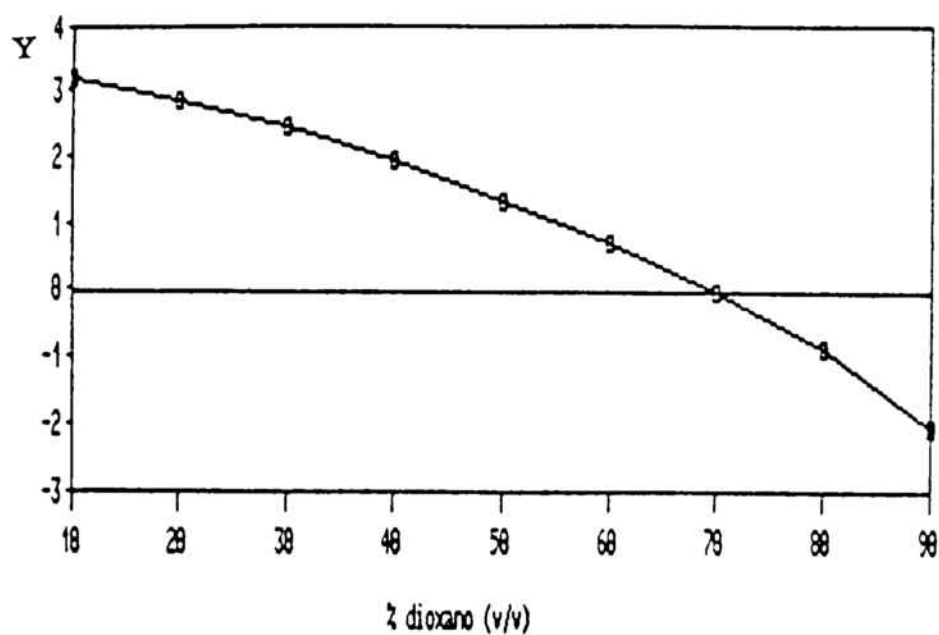


FIGURA 1.1: Representación gráfica de la variación de diversos parámetros empíricos de correlación de líquidos dioxanohexa en función de la composición de la mezcla hexanosa en volumen de dioxano. Los parámetros de Wisniewski y Gronwald, B_{KT} Parámetro E_T de Debye-Hückel, E_T^N Parámetro E_T^N de Krasovskii.

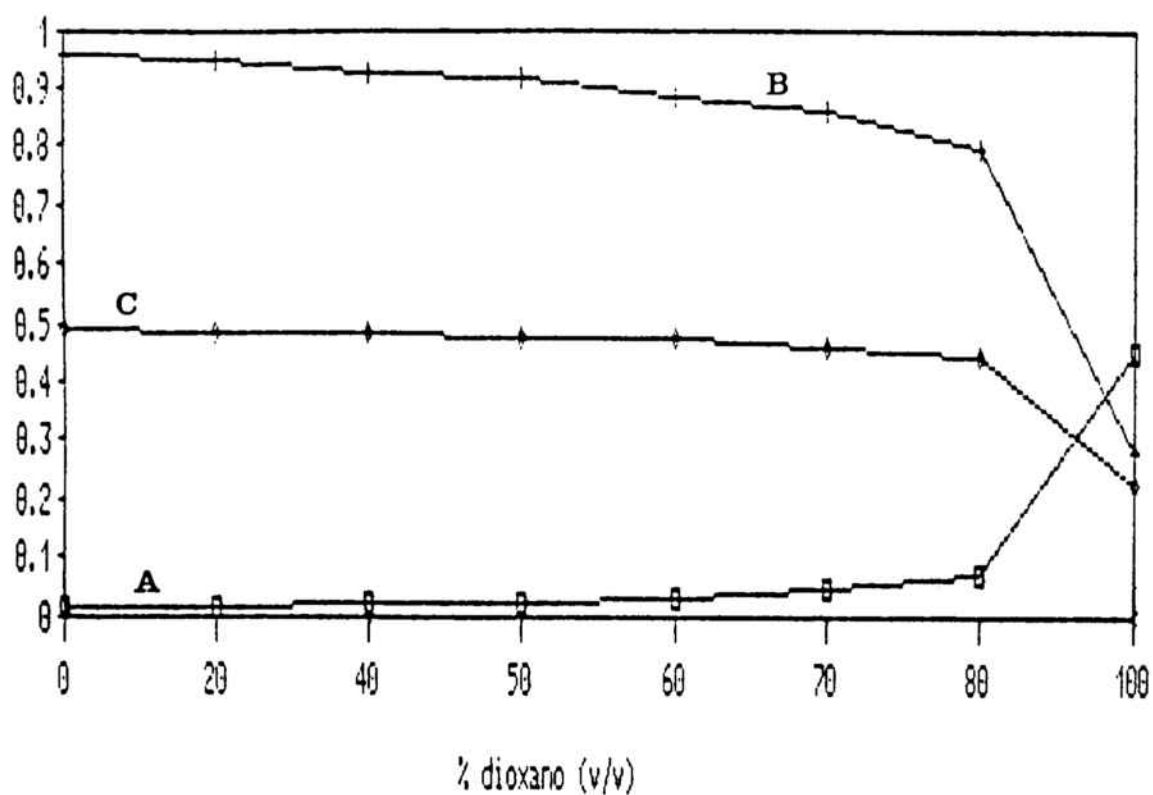


FIGURA 1.2: Representación gráfica de la variación de diversas funciones relacionadas con la polarizabilidad de las mezclas dioxano-agua en función de la composición de la mezcla (expresada en % en volumen de dioxano). (A) $1/E$. (B) $(E - 1)/(E + 2)$. (C) $(E - 1)/(2E + 1)$.

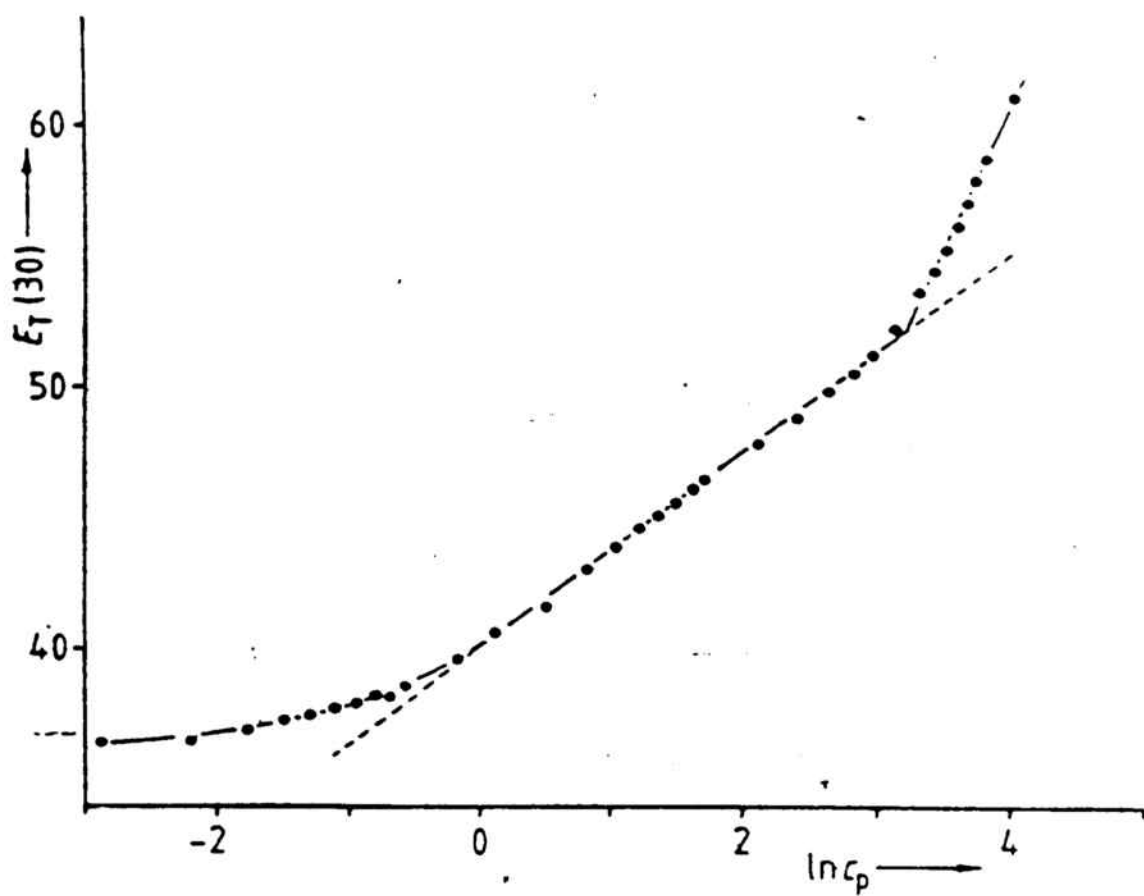


FIGURA 1.3: Representación gráfica de la ecuación biparamétrica de Langhais (25) para las mezclas dioxano-agua.

TABLA I.1

Valores de la constante dieléctrica de las mezclas dioxano-agua según el porcentaje y la fracción molar, n_2 , de dioxano en la mezcla. (A partir de datos obtenidos por Akerlöf y Short (14) y por Critchfield y Gibson (15)).

=====		
PORCENTAJE	FRACCION MOLAR	CTE DIELECTRICA
DE DIOXANO	DE DIOXANO	

(%, v/v)	n_2	ϵ_{25}

0	0.000	78.48
20	0.050	61.40
40	0.123	44.30
50	0.173	35.70
60	0.240	27.50
70	0.329	19.30
80	0.457	13.50
100	1.000	2.20
=====		

1.2.- Reactivos utilizados

DIOXANO: Se ha utilizado el dioxano (PROBUS p.a. CARLO ERBA p.a. y MERCK p.a.). El reactivo comercial contiene usualmente pequeñas cantidades de acetaldehído, una apreciable cantidad de acetilglicol, de ácido acético y un poco de agua. La hidrólisis que tiende a sufrir el acetal conduce a la formación de peróxidos. Para la purificación de este disolvente se escogió el método de Eigenberger (39) que consiste en someter al dioxano acidificado con la cantidad adecuada de ácido clorhídrico 1 M a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno de seis a doce horas. Se deja enfriar, se añaden unos 110 gramos de hidróxido de potasio por litro y se deja reposar durante unas doce horas con agitación intermitente. Se forman dos fases, una acuosa y otra de dioxano; la capa acuosa contiene gran cantidad de impurezas. Se decanta el dioxano, se añade sodio metálico y se somete la solución a reflujo durante unas tres horas; después se añaden más porciones de sodio y se destila recogiendo la fracción que pasa a 101.3°C. En la figura 1.4 se muestra el espectro de UV del dioxano purificado.

AGUA: Se ha utilizado agua desionizada y destilada dos veces sobre permanganato potásico (39, p.181).

NITRATO DE POTASIO: Como electrolito soporte para anis-

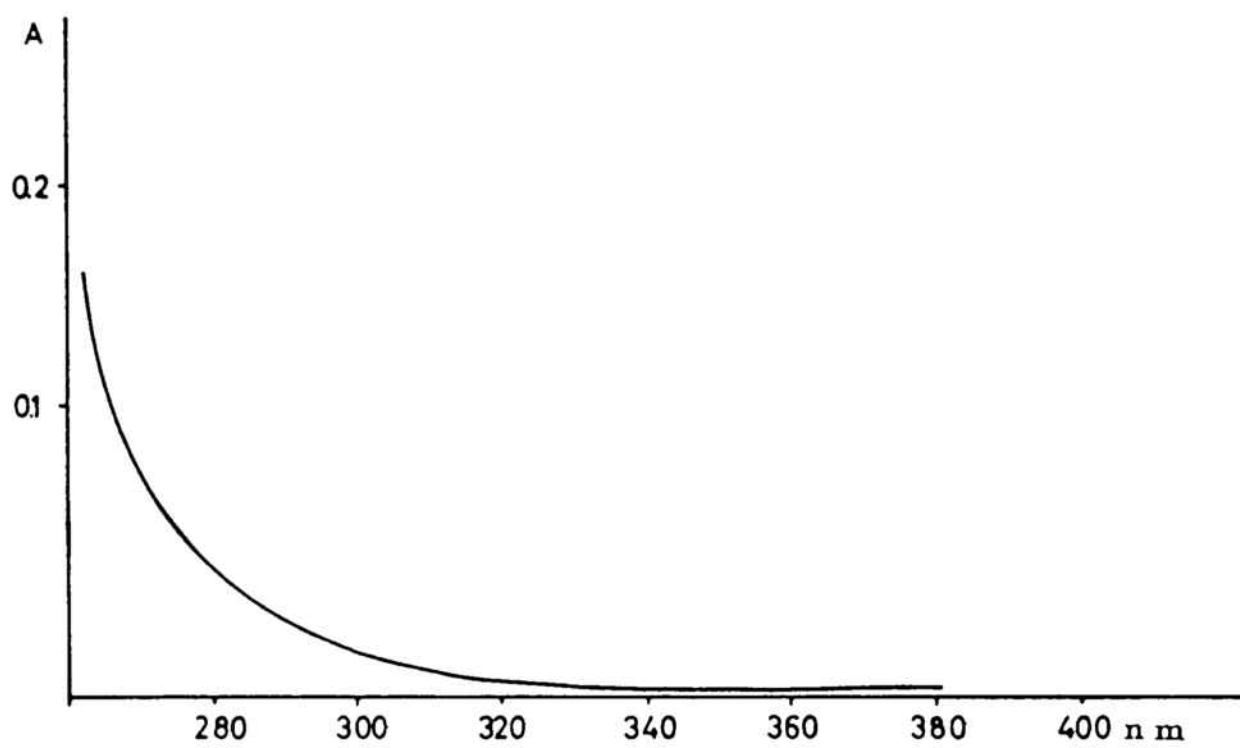


FIGURA 1.4: Espectro UV del dioxano purificado.

tar la fuerza iónica de las soluciones se utiliza nitrato de potasio (PROBUS p.a.) previamente recristalizado dos veces.

HIDROXIDO DE POTASIO: Se utiliza el hidróxido de potasio (MERCK p.a.). Sus soluciones exentas de carbonatos se preparan por el siguiente método: A una disolución acuosa de hidróxido de potasio de una concentración no superior a 1 M y se añade un ligero exceso de hidróxido de bario. Se deja posar el precipitado. La solución clara se decanta o se filtra y el exceso de ión bario se reemplaza por ión potasio por medio de una resina de intercambio catiónica fuerte (Dowex 50 o Amberlite IR 120) previamente saturada con una sal de potasio (KCl). El eluato se recoge en una botella de polietileno bajo atmósfera de nitrógeno (40).

1.3. Efecto de la composición del disolvente sobre las medidas de acidez

Existe una gran cantidad de bibliografía sobre las reacciones en disolventes no acuosos o en mezclas de disolventes. La medida directa del pH en un medio mixto hace necesario definir una escala de acidez que puedan ser aplicadas a dicho medio. Es preciso la existencia de una

escala universal de acidez basada en el estado estandard para la actividad del ión hidrógeno en agua y que ha sido discutida por un gran numero de autores. entre los que cabe citar a Bates (4).

A contiinuación se resume la información existente relativa a la relación entre las medidas de pH, en agua pura o en cualquier mezcla de disolventes.

Cuando el potencial de un electrodo reversible a un ión i , se mide en una mezcla de disolventes, la actividad del ión puede referirse al estado estandard en este disolvente o en solución acuosa.

La medida del pH en un medio mixto viene dada por la expresión:

$$pH = E_i - \log a_{H^+} \quad [1]$$

donde E_i es el potencial de unión líquida y depende de la composición del disolvente y a_{H^+} es la actividad del ión hidrógeno en el disolvente mixto con referencia al estado estandard acuoso.

Se intuye fácilmente que el pH_{mix} de una solución en un disolvente mixto, se podrá relacionar con el pH de lectura mediante unas funciones que dependeran del coeficiente de actividad, del efecto del medio definido por Harned y Owen (41) y del potencial de union líquida.

Van Uitert y Haas (7) desarrollaron un método que permite obtener el pH real de un medio hidro-orgánico a partir de unos patrones que contienen cantidades conocidas de

ácido fuerte (supuesto totalmente disociado) y una sal de dicho ácido. Aplicaron este método a varias mezclas dioxano-agua, desde agua pura a un 75% de dioxano.

Introduciendo la definición de un factor de conversión $\log U_w$ como

$$pH_{\text{calc}} = B + \log U_w \quad [2]$$

donde pH es el logaritmo cambiado de signo de la concentración estequimétrica de ión hidrógeno y B es la lectura obtenida por el pHmetro.

El factor de conversión $\log U_w$ depende en general de la composición del disolvente y de la concentración iónica; esta última dependencia es el resultado de la variación del coeficiente de actividad del ión hidrógeno con la concentración iónica total. Para corregir este efecto se utilizan los coeficientes de actividad y se define un nuevo factor de conversión U_w^* independiente de la concentración iónica:

$$U_w^* = U_w (1/f) \quad [3]$$

donde f es el coeficiente de actividad del ión hidrógeno para una composición del disolvente y una concentración iónica, para cada valor de U_w determinado.

Van Uitert supone que, a los efectos del valor del coeficiente de actividad es válida la equivalencia de los iones con el mismo tipo de carga, obteniendo así la misma función U_w^* para diferentes concentraciones de sales y ácidos del mismo tipo de valencia.

La variación de la fuerza electromotriz de la celda cuando varia la composición del disolvente se refleja en el valor de $\log U_w^*$ y se atribuye a dos efectos:

- 1º La energía libre molar parcial del ión hidrógeno (a dilución infinita) varia con la composición del disolvente.
- 2º El error de unión líquida de soluciones saturadas de KCl varia con la composición del disolvente.

Se intuye también un efecto sobre la variación de la actividad del agua.

M.Dole (42) indicó que el potencial del electrodo de vidrio se determina tanto por la transferencia de agua como de protones a través de la sección de la membrana. No obstante, si se calcula este efecto a partir de los datos de Hovorka (43) se observa que la actividad del agua a 25º centígrados y un 75 % de dioxano difiere en un 10% del agua pura, lo que corresponde a un error de 2.5 mV.

Harned y Owen definen el efecto del medio como el logaritmo del cociente entre el coeficiente de actividad del electrolito en presencia de moléculas neutras y su coeficiente de actividad a la misma concentración en agua pura. El efecto primario del medio es el límite al cual el efecto tiende cuando la concentración se aproxima a cero y el efecto secundario del medio viene definido por la diferencia entre el efecto total y el efecto primario. En el caso particular del proton se utilizara la siguiente nomenclatura para el efecto primario del medio: Δf^H , y para

el efecto secundario del medio (o efecto salino): $\gamma_{\pm}$. Esto es:

$$\gamma_{\pm}^* = \gamma_{\pm} \gamma_{\pm}^* \quad [4]$$

* indica un valor en el disolvente mixto. Harned y Owen evalúan para varias mezclas disolvente-agua el valor del efecto primario del medio (41); más recientemente Schwabe y Wankmueller (44) calculan el valor de los efectos primario y secundario para varias mezclas de disolventes.

El coeficiente primario del medio se puede evaluar a partir de los datos de fuerza electromotriz de una celda en el caso que no exista potencial de unión líquida. Entonces el término $\log U_{\pm}^0$ es igual al $\log \gamma_{\pm}$ donde $\gamma_{\pm}$ es el coeficiente de actividad a concentración cero de electrolito en el disolvente mixto referido a la unidad en agua pura. Se cumple la expresión:

$$\log \gamma_{\pm}^2 = \frac{E^{\circ}_{\text{agua}} - E^{\circ}_{\text{disolvente mixto}}}{0.059} \quad [5]$$

donde E°_{agua} es el potencial estándar en agua y $E^{\circ}_{\text{disolvente mixto}}$ es el potencial estándar en el disolvente mixto.

Otros autores, como Bates, Douheret y otros (4, 45, 46), hacen referencia a otro factor de conversión que definen como S

$$S = B - p_{\pm}^* = E_1 - \log \gamma_{\pm} \quad [6]$$

donde B es la lectura obtenida del pHmetro y $a_{\pm}^*$ es la ac-

tividad del ion hidrógeno en el disolvente mixto referido al estado standard en cada disolvente.

Ambos factores de conversión pueden relacionarse mediante la expresión:

$$-\log U_H^{\circ} = S - \log .f_H^{\circ} \quad [7]$$

La extrapolación a fuerza iónica cero implica que el $.f_H^{\circ}$ sea igual a 1 y entonces:

$$-\log U_H^{\circ} = S \quad [8]$$

y así mismo

$$-\log U_H = S' \quad [9]$$

siendo, tal como ocurre con los factores de Van Uitert, S independiente de la fuerza iónica y de la naturaleza del soluto y S' dependiente de la composición del disolvente y la fuerza iónica. Se puede definir además un factor S_0 en el límite cuando la actividad de los protones solvatados se confunde con su molalidad. entonces S y S' tienen un valor común lo que implica por extrapolación molalidad cero.

En la bibliografía existen datos sobre la corrección que debe hacerse a la lectura de pH utilizando un electrodo de vidrio en diversos disolventes mixos. datos que fueron obtenidos por Van Uitert (7), Bates (3, 4), Gentile, Cerola y Celiano (47), Laloi-Diard y Rubinstein (48), Douheret (45, 49) y Agrawal (50).

a) Respuesta del electrodo de vidrio

Se pretende en este apartado determinar experimental-

mente el tipo de respuesta de nuestro sistema de medida realizando lecturas de potencial en un medio acuoso y relacionandolas con las lecturas correspondientes en un medio mixto.

La celda de trabajo es la siguiente:

G.E/ solución de trabajo A M H⁺, μ = 0.1 M. X % dioxano,
/ R.E

donde G.E es un electrodo de vidrio RADIOMETER tipo G202B y R.E indica un electrodo de referencia de calomelanos RADIOMETER K401 sumergido en una solución acuosa saturada de KCl conectado con la solución de trabajo mediante un puente salino de agar-KCl... preparado según Vogel (51). Las lecturas de pH y de potencial se han realizado a 25 ± 0.1 °C. con un pHmetro RADIOMETER RESEARCH PHM64 (con precisión 0.1 mV o 0.001 en unidades de pH). El sistema se estandariza previamente mediante dos soluciones reguladoras acuosas de pH 6.881 y 4.002 preparadas según las normas DIN.

Se preparan las soluciones nominales 1, 2, 3, y 4 a la fuerza iónica 0.1 M con HCl y NaCl como electrolito soporte y a cinco porcentajes de dioxano diferentes: 10, 20, 30, 40 y 50% (v/v). Con la misma concentración de electrolito soporte se ha medido también una solución acuosa exenta de dioxano. Se han ajustado las concentraciones relativas de ácido clorhídrico y de cloruro de sodio para obtener soluciones de los diversos valores nominales de pH que se

indican en la Tabla 1.2. En esta Tabla se reúnen los resultados experimentales obtenidos para cada porcentaje de dioxano. A partir de estos valores, ajustando la recta mejor por mínimos cuadrados se verifica el comportamiento nerstiano del sistema en cada solución. En la Tabla 1.3 se dan los valores de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta obtenida, con sus intervalos de confianza para una probabilidad del 95% y los coeficientes de correlación correspondientes. En la Tabla 1.3B se dan los valores de la pendiente y la ordenada en el origen resultantes del tratamiento conjunto de todos los datos obtenidos en todas las soluciones estudiadas. Se observa que el valor de la pendiente se aproxima notablemente al valor teórico. En la figura 1.5 se representa las rectas obtenidas.

TABLA 1.2

Valores de potencial (E. mV) y de pH (B) obtenidos para soluciones de diversas concentraciones de ión hidrógeno en medios dioxano-agua, $\mu = 0.1$ M.

=====						
DIOXANO, %	0		10		20	

pH	E	B	E	B	E	B

1.0	337.8	1.100	332.7	1.063	337.2	1.084
2.0	287.2	1.925	286.6	1.926	286.5	1.945
3.0	227.8	2.935	228.6	2.936	228.6	2.944
4.0	162.4	3.971	163.9	4.044	164.8	4.031

DIOXANO	30		40		50	

pH	E	B	E	B	E	B

1.0	341.2	1.188	338.6	1.245	340.8	1.205
2.0	296.7	1.939	286.6	2.041	289.3	2.025
3.0	229.7	-	229.4	3.039	231.5	2.391
4.0	162.5	4.031	158.2	4.146	165.1	4.013
=====						

TABLA 1.3

A) Comprobación del comportamiento nerstiano del electrodo de vidrio en medios dioxano-agua.

DIOXANO (%)	0	10	20
Pendiente	60.2 ± 2	56.7 ± 3	58.4 ± 5
Ordenada	404.9 ± 7	394.4 ± 9	400.4 ± 1
C. Correlación	0.99990	0.09998	0.99999
DIOXANO (%)	30	40	50
Pendiente	60.9 ± 19	61.7 ± 4	62.8 ± 50
Ordenada	407.5 ± 52	414.6 ± 13	415.9 ± 13
C. Correlación	0.99968	0.9997	0.9997

B) Comprobación del comportamiento nerstiano del electrodo de vidrio en medio dioxano-agua. Tratamiento conjunto de los datos obtenidos.

Pendiente 59.01 ± 0.4
 Ordenada en el origen 402.4 ± 1.2
 Coeficiente de correlación 0.99998

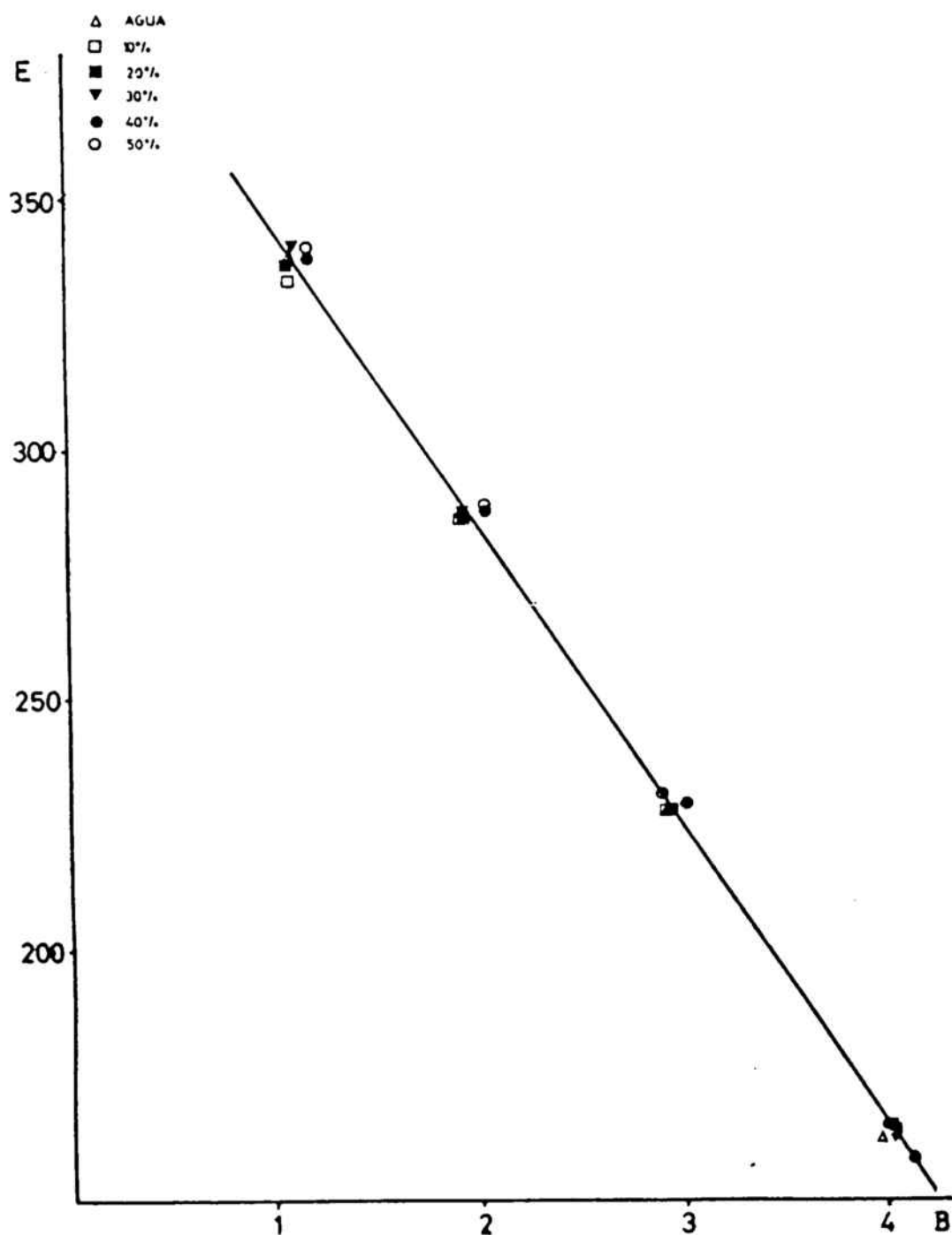


FIGURA 1.5: Dependencia entre las lecturas de potencial, E, y las lecturas de pH, B, del sistema electrodico utilizado en diversos medios mixtos agua-dioxano, con los porcentajes de dioxano que se indican. La escala de pH fue calibrada con soluciones reguladoras acuosas.

b) Corrección de las lecturas de pH obtenidas con el electrodo de vidrio en medio dioxano-agua.

En este apartado se procede al estudio de la corrección a que debe someterse la lectura del pHmetro en medio dioxano-agua. La determinación experimental del factor de corrección siguiendo el modelo de Van Uitert (7), ya mencionado, consiste en preparar varias soluciones que contengan una cantidad conocida de ácido fuerte y una sal de dicho ácido, como electrolito soporte en varias mezclas de disolventes desde agua pura hasta el 50% de dioxano.

b1. Preparación de soluciones

Se preparan soluciones de pH aproximados 1 y 2 a fuerza iónica constante e igual a 0.1 M para cada porcentaje de dioxano.

Se preparan las siguientes soluciones stock:

HCl 1.0 M: Se prepara una solución a partir de ácido clorhídrico concentrado (PANREAC 37.5% y $d = 1.19$).

NaCl 0.9 M: Se prepara una solución a partir de NaCl (PROBUS p.a) previamente recristalizado dos veces.

Cada solución patrón se prepara sobre un volumen de 100 ml según se indica en el siguiente cuadro:

=====								
pH	HCl 1 M	NaCl 0.9 M	DIOXANO (%. v/v)					
nominal	(ml)	(ml)	0	10	20	30	40	50

1.0	10.0	-	-	10	20	30	40	50
2.0	1.0	10.0	-	10	20	30	40	50

=====

KOH 0.1 M: Se prepara una disolución de hidróxido de potasio por dilución de un hidróxido de potasio previamente purificado según se explica en el apartado 1.2 (40), la cual se ajusta a las condiciones de trabajo de fuerza iónica y porcentaje de dioxano de cada caso. Las soluciones valorantes de KOH se estandarizan previamente frente a biftalato potásico (PROBUS) previamente recristalizado dos veces.

b2. Cálculo de los coeficientes de actividad

Se procede al cálculo de los coeficientes de actividad medio para el HCl a una fuerza iónica 0.1 M. 20°C de temperatura y cada porcentaje de dioxano en estudio.

Para ello aplicaremos las fórmulas de Debye-Huckel (53), Güntelberg (54) y Davies (55).

Como paso previo al cálculo de los coeficientes de actividad debemos calcular los parámetros A y B en nuestras condiciones de trabajo. según las expresiones:

$$A = 1.823 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2} \quad \text{y} \quad B = 5.03 \cdot 10^9 / (\epsilon T)^{1/2}$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio estudiado y T es la temperatura en grados Kelvin.

En la Tabla 1.4 se dan los valores de las constantes A y B , en cada una de nuestras condiciones de trabajo, así como el valor de la constante dieléctrica a 20°C.

Otro de los parámetros que se deben conocer cuando se emplea la ecuación de Debye-Huckel es el conocido como "ion size parameter" o radio iónico solvatado, $\bar{a}$. Estos valores se encuentran tabulados en la bibliografía para muchos iones; sin embargo, sus valores para un mismo ión son algo diferentes. Robinson (56) por ejemplo da un valor de $\bar{a}$ para el ácido clorhídrico de 4.47 Å, mientras que Bockris (57) le da un valor de 4.5 Å. Bates (58) lo considera sin embargo, igual a 6 Å, calculado a partir de los valores del protón y del ión cloruro.

En la Tabla 1.5 se dan los valores calculados del coeficiente de actividad medio para el HCl, mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Huckel (53), de Güntelberg (54) y de Davies (55) para cada porcentaje de dioxano.

A partir de los valores obtenidos para el coeficiente de actividad medio para el HCl en medio dioxano-agua dados por Harned y Owen (40) se obtienen por interpolación gráfica los valores del coeficiente de actividad media para el HCl en cada una de las condiciones requeridas. Estos

valores se recogen en la Tabla 1.6.

En la figura 1.6 se muestran los valores de los coeficientes de actividad calculados según todos los procedimientos.

b3. Cálculo de la concentración analítica de ácido fuerte

Para conocer la concentración analítica o estequiométrica de cada solución patrón, se procede a su valoración potenciométrica frente a una base fuerte (KOH). Aplicando el método de Gran (59) se determina el volumen equivalente y a partir de él la concentración analítica.

b4. Resultados

Una vez conocida la concentración estequiométrica de ácido de cada una de las soluciones patrón, el coeficiente de actividad medio para cada concentración de HCl (0.1 y 0.01 M) y del valor de B (la lectura directa del pHmetro en el medio mixto) se procede al cálculo de los factores de corrección $\log U_w$ y $\log U_w^*$. En la Tabla 1.7 se muestran los valores obtenidos de pH y B y los valores calculados de $\log U_w$ y $\log U_w^*$ para cada porcentaje de dioxano.

En las figuras 1.7 y 1.8 se muestran respectivamente $\log U_w$ y $\log U_w^*$ en función de la fracción molar de dioxano. En la Tabla 1.8 se muestran la lectura B del

pHmetro. el pH estequiométrico de cuatro soluciones de pH nominales 1.0. 2.0. 3.0 y 4.0 a diferentes porcentajes de dioxano (preparados según se explica en el apartado a) y los resultados obtenidos a molalidad cero, que corresponden a los valores del término de corrección δ_0 .

En la figura 1.9 se muestra la representación gráfica de los valores de δ_0 frente a la fracción molar de dioxano.

TABLA 1.4

Valores de las constantes A y B y de la constante dielectrica ϵ de las distintas mezclas dioxano-agua a 20°C.

=====			
DIOXANO (% v/v)	A	Bx10 ⁷	ϵ_0

0	0.504	3.27	80.38
10	0.595	3.46	72.02
20	0.718	3.68	63.50
30	0.896	3.97	54.81
40	1.166	4.34	45.96
50	1.622	4.84	36.85
=====			

TABLA 1.5

Valores de los coeficientes de actividad medio para el HCl según la ecuación de Debye-Huckel (a: con $\bar{a} = 6 \text{ \AA}$; b: como media geométrica de los coeficientes de actividad del protón y del ión cloruro), según la ecuación de Güntelberg y según la ecuación de Davies a 20°C.

DIOXANO	Ec. DEBYE-HUCKEL	Ec. GUNTELBERG	Ec. DAVIES	
(%, v/v)	a	b		
0	0.797	0.790	0.756	0.792
10	0.770	0.762	0.719	0.754
20	0.735	0.725	0.672	0.704
30	0.689	0.677	0.609	0.638
40	0.628	0.612	0.525	0.549
50	0.540	0.520	0.398	0.417

Ec. Debye-Huckel (a y b): $-\log f = Az_1^2 / (1 + \bar{a}B\sqrt{\mu})$

Ec Güntelberg: $-\log f = A\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$

Davies: $-\log f = (A\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})) - 0.2 \mu$

TABLA 1.6

Valores de los coeficientes de actividad medio del HCl y de sus logaritmos por interpolación gráfica, a partir de los datos de Harned y Owen (41).

=====				
DIOXANO	m = 0.1		m = 0.01	
(%, v/v)	$f_{\pm}$	$-\log f_{\pm}$	$f_{\pm}$	$-\log f_{\pm}$

0	0.790	0.102	0.905	0.043
10	0.765	0.116	0.890	0.050
20	0.720	0.142	0.860	0.065
30	0.660	0.180	0.825	0.083
40	0.585	0.233	0.780	0.107
50	0.485	0.314	0.690	0.161
=====				

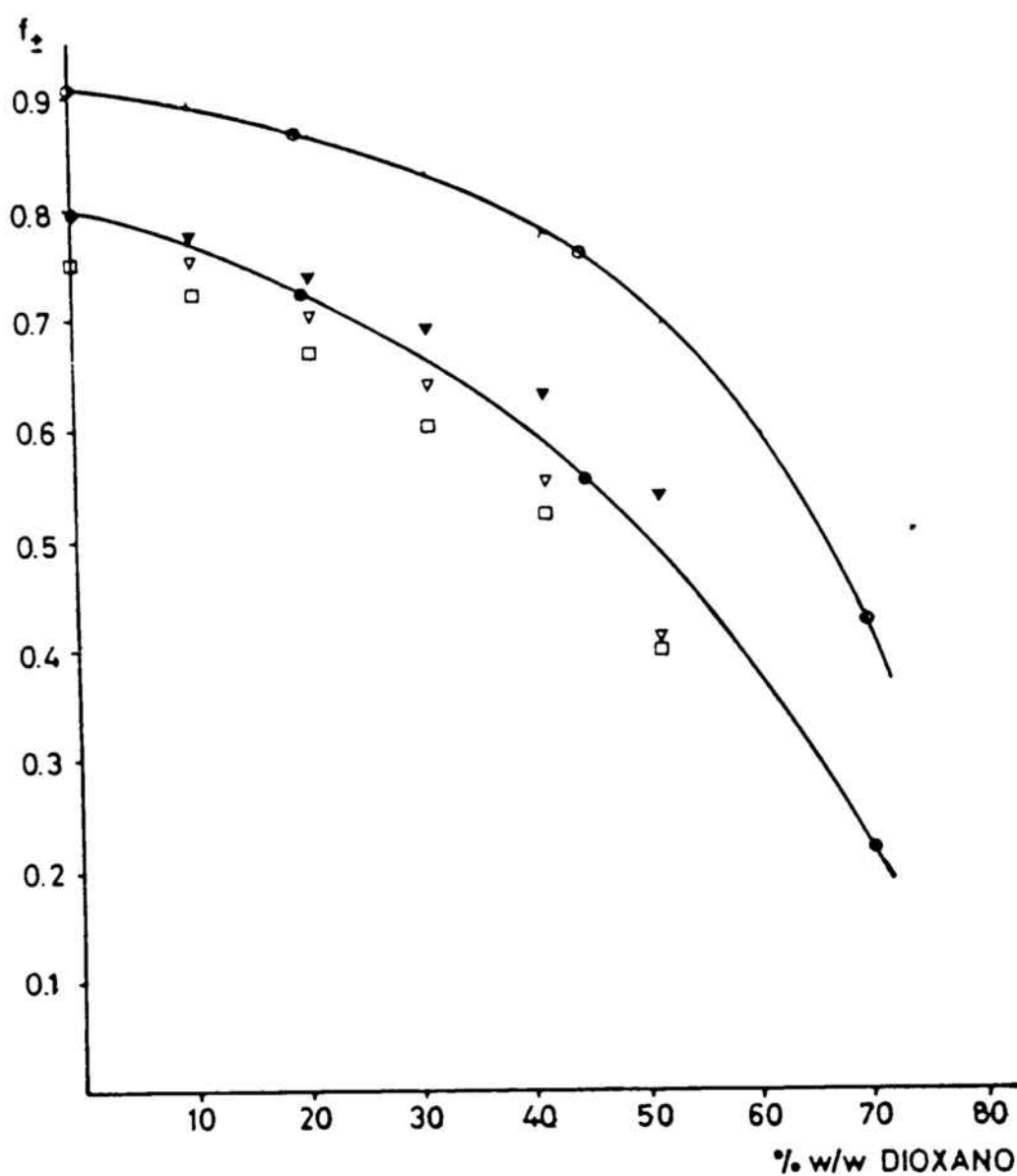


FIGURA 1.6: Valores del coeficiente de actividad iónico medio, $f_{\pm}$, del HCl en mezclas agua-dioxano a varios porcentajes de éste. Se indican los valores determinados por Harned y Owen para $m = 0.01$ (○) y 0.1 (●) y los calculados según las expresiones de Guntelberg (□), Davies (▽) y Debye-Huckel (▼).

TABLA 1.7

Valores obtenidos experimentalmente de pH (analítico) y B y valores calculados de $\log U_m$ y $\log U_m^*$.

pH = 1.0

DIOXANO	pH	B	$\log U_m$	$\log U_m^*$
0	1.055	0.955	-0.100	0.002
10	1.055	0.951	-0.104	0.012
20	1.055	0.950	-0.105	0.037
30	1.059	0.967	-0.092	0.088
40	1.054	0.970	-0.084	0.149
50	1.052	0.946	-0.106	0.208

pH = 2.0

0	2.000	1.973	-0.027	0.016
10	2.008	1.973	-0.035	0.015
20	2.009	1.984	-0.025	0.040
30	1.996	1.996	0.000	0.083
40	2.005	2.004	-0.001	0.106
50	2.005	1.991	-0.014	0.147

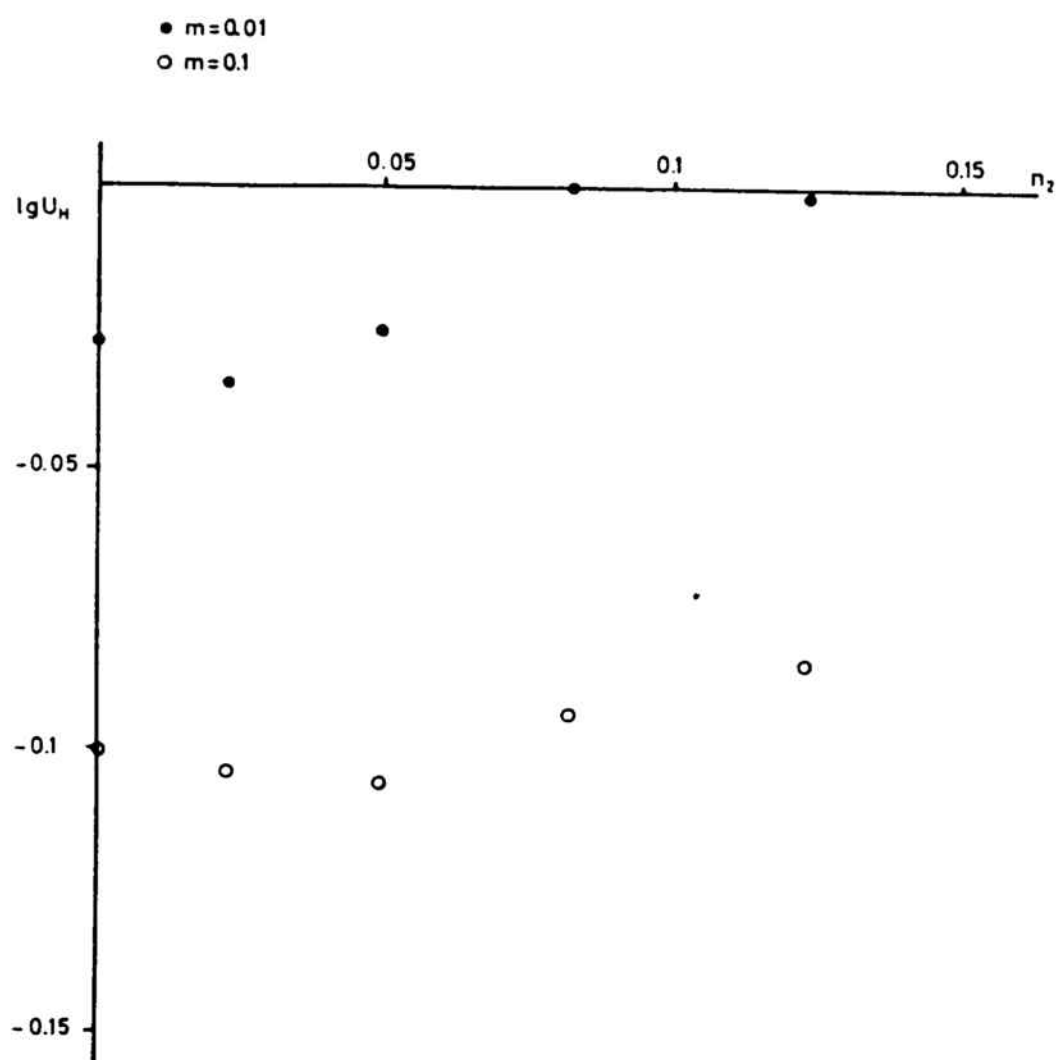


FIGURA 1.7: Valores del factor de Van Uiter, $\lg U_M$, para diversas mezclas agua-dioxano. (n_2 = fracción molar de dioxano en la mezcla).

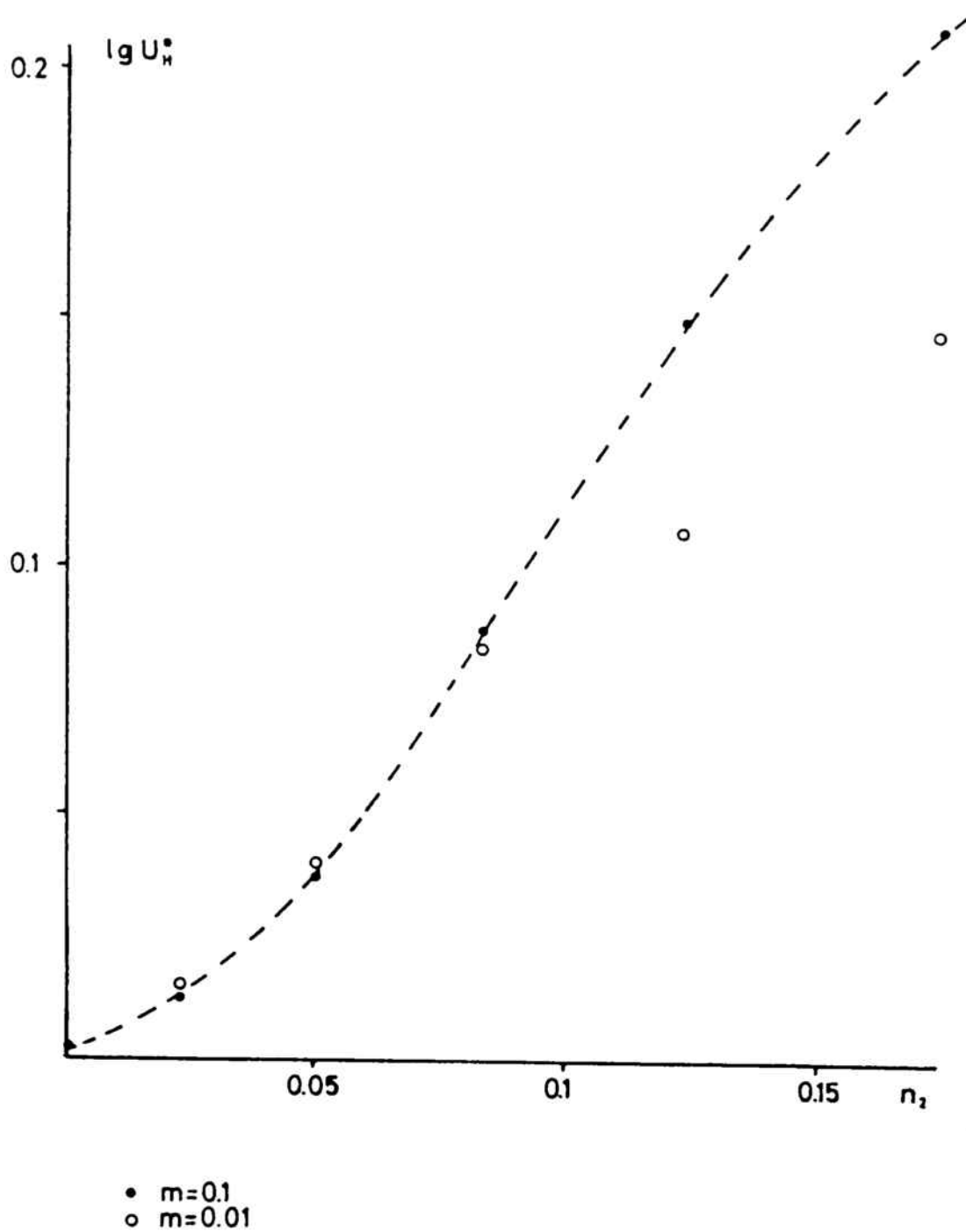


FIGURA 1.9: Valores del factor de Van Uitert corregido, $\lg U_m^*$, para diversas mezclas agua-dioxano. n_2 = fracción molar de dioxano en la mezcla.

TABLA 1.8

Valores de pH estequiométrico. B y valores obtenidos para el parámetro δ_{e} .

DIOXANO (% v/v)					
0		10		20	
pH	B	pH	B	pH	B
0.997	1.100	1.000	1.063	1.002	1.084
1.994	1.925	1.986	1.926	1.989	1.945
3.006	2.935	3.002	2.936	3.006	2.944
4.210	3.971	4.237	4.044	4.213	4.031
30		40		50	
1.000	1.118	1.004	1.245	1.000	1.205
1.993	1.939	1.987	2.041	2.003	2.025
3.010	-	3.004	3.039	3.009	2.891
4.262	4.031	4.161	4.146	4.213	4.013

TABLA 1.8 (continuación)

=====						
DIOXANO (% v/v)	0	10	20	30	40	50

δ_o	-0.19	-0.13	-0.15	-0.21	-0.28	-0.34
C. Correlación	0.9994	0.9997	0.9998	0.9997	0.9992	0.9995
Fracción Molar	0	0.023	0.050	0.083	0.124	0.174
=====						

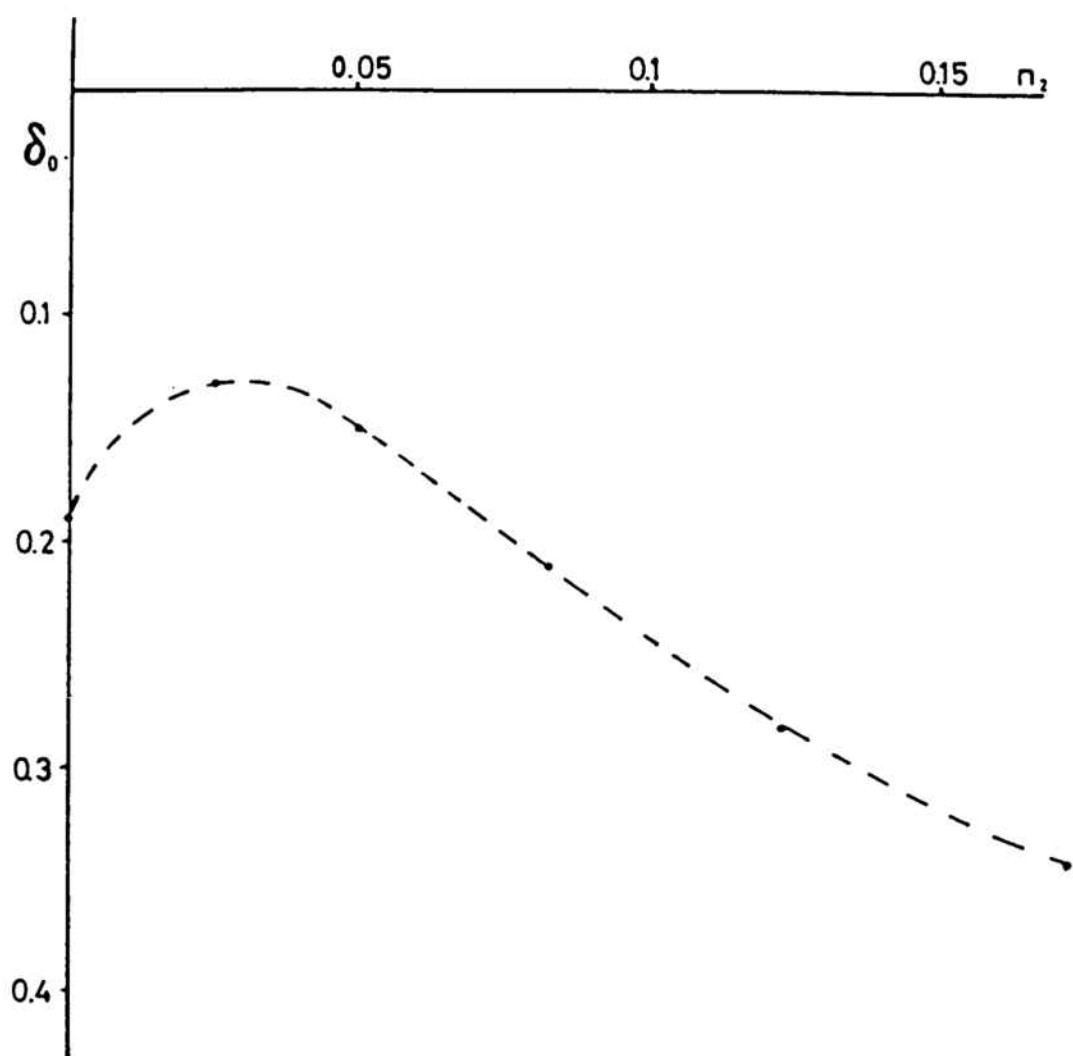


FIGURA 1.9: Valores del parámetro δ_0 en función de la fracción molar de dioxano, n_2 , en mezclas agua-dioxano.

1.2.- POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

2.1- Potencial de unión líquida.

El potencial de unión líquida, E_j , es la diferencia de potencial que se desarrolla en la superficie límite de unión entre dos soluciones. Estas diferencias de potencial pueden crearse:

a) Debido a diferencias entre las concentraciones de dos soluciones que contengan el mismo soluto y el mismo disolvente. La diferencia de potencial se crea por la difusión de los iones de una a otra solución y depende de: Los coeficientes de difusión iónica, los tamaño de los iones y de la viscosidad y temperatura de la solución. Los valores relativos de los coeficientes de difusión afectan la magnitud y el signo del potencial de unión líquida. Se observa que aparecen valores de potencial de unión líquida más elevados en soluciones fuertemente ácidas (j_w) o fuertemente básicas (j_{ow}), debido a que los iones H^+ y OH^- se difunden más rápidamente que los otros iones.

b) Debido a diferencias en el disolvente: También se crea potencial de unión líquida en la sección límite de dos soluciones que contengan distinto disolvente aún si tienen el mismo soluto y la misma concentración de éste. Cada disolvente se difunde en el otro y su mezcla va acompañada de un cambio de energía libre. El valor de E_j es en este caso

difícil de estimar pues depende del disolvente en particular y de los solutos implicados.

En el presente trabajo se ha tenido que proceder a un exhaustivo estudio del potencial de unión líquida en soluciones muy ácidas (como las que se deben utilizar para la determinación de las constantes de protonación del ácido picolínico, pic) y en soluciones fuertemente básicas (para el estudio de la primera constante de protonación del ácido 3-hidróxi-2-naftoico, hnca).

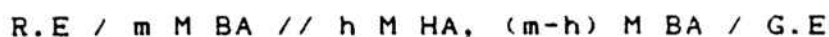
P.Henderson (63) considera que el potencial de unión líquida viene dado por la expresión:

$$-E_l = \frac{RT}{F} \frac{\sum \lambda_i (C_{i,II} - C_{i,I}) / Z_i}{\sum \lambda_i (C_{i,II} - C_{i,I})} \ln \frac{\sum \lambda_i C_{i,II}}{\sum \lambda_i C_{i,I}} \quad [10]$$

donde C_i , λ_i y Z_i son la concentración, la movilidad iónica y la carga del ión i respectivamente. Los superíndices I y II se refieren a cada una de las caras de la superficie donde se genera el potencial de unión líquida y, convencionalmente se refieren a la parte izquierda y derecha respectivamente de la celda electroquímica tal como se representa.

Henderson supone que las movilidades iónicas y los coeficientes de actividad son constantes. En base a la ecuación [10], Biedermann y Sillen (68) desarrollaron un

procedimiento para la evaluación del potencial de unión líquida para una celda del tipo:



Según la ecuación [10] el potencial de unión líquida de esta celda viene dado por:

$$-E_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{d}{m} h \right) \quad [11]$$

donde $d = (\lambda_{HA} - \lambda_{BA}) / \lambda_{BA}$

La fuerza electromotriz de la celda se puede expresar en la forma:

$$E = E^\circ + E_1 - g \log h$$

suponiendo que los coeficientes de actividad son constantes y donde $g = 2.303 RT/F$. Se representa $E + g \log h$ frente a h . Para el valor $h = 0$ se obtiene el valor del potencial estándar E° . A partir del gráfico anterior se puede calcular el potencial de unión líquida para cada valor de h , el cual coincide con la diferencia entre la ordenada $E + g \log h$ y la ordenada en el origen E° . Una vez conocido E_1 , transformando la ecuación [11]:

$$10^{-E_1 / g} - 1 = \frac{d}{m} h \quad [12]$$

y representando el primer miembro de esta ecuación [12] frente a h , se obtiene una recta de pendiente d/m .
G.Biedermann y L.G.Sillen (68) y E.Ekedahl y Sillen (69)

encuentran por este procedimiento diferentes valores de d , que coinciden con los que prevee la teoría, porque los efectos de la variación de los coeficientes de actividad se incluyen en el término de potencial de unión líquida.

Para calcular el término de corrección de unión líquida para una fem observada en una solución de pH desconocido es necesario conocer la concentración de ión hidrógeno. El problema se puede resolver adoptando un procedimiento iterativo a partir de un valor estimado de pH y la aplicación del proceso de corrección de Biedermann y Sillen descrito.

Dunsmore y Midgley (70) consideran que el efecto del potencial de unión líquida en la calibración del sistema es especialmente importante a concentraciones bajas de medio iónico. En la práctica se encuentra que los valores de d son muy próximamente constantes (lo que da como resultado que el gráfico de $E + g \log h$ vs. h sea prácticamente lineal). Las desviaciones de la linealidad a partir de calibraciones incorrectas son independientes de las características de los electrodos individuales utilizados. En este sentido, Geselma y colaboradores (5) analizan la influencia del tipo de unión líquida existente en diversos modelos comerciales de electrodos de calomelanos sobre el potencial de unión líquida en mezclas etanol-agua y metanol-agua, así como la influencia del disolvente sobre el electrodo de vidrio. De los tipos de unión líquida

considerados: capilar, de manguito de vidrio, de placa de vidrio fritado y de fibra de asbestos, resulta que las tres primeras presentan el mismo tipo de influencia sobre el potencial de unión y distinta al de fibra de asbestos.

La influencia del disolvente sobre el potencial estándar, E° , de los diversos tipos comerciales de electrodos de vidrio depende sólo de la naturaleza del disolvente y es independiente del tipo de electrodo.

Biedermann y Douheret (71) estimaron una serie de valores de j_w y j_{ow} en distintas condiciones y observaron que estos valores aumentan cuando disminuye la fuerza iónica. Observaron también la existencia de una cierta influencia de la naturaleza química del electrolito inerte.

Como ya se ha indicado anteriormente, en el presente se han utilizado como electrodos de referencia, electrodos comerciales de calomelanos o de Ag/AgCl, con y sin puente salino, respectivamente, en lugar de utilizar el puente de Wilhelm (72). En general, este último permite minimizar el potencial de unión líquida al contener una solución con la misma proporción del co-disolvente y con la misma fuerza iónica que la solución de trabajo. Sin embargo, en el presente caso, trabajando con disolventes que contienen dioxano, existen limitaciones en la solubilidad del cloruro de potasio (que es menor que aproximadamente 0.7 M) los cuales dan lugar a valores del potencial de unión líquida más elevados que los electrodos de referencia co-

merciales que contienen una solución interna de referencia de KCl... valores que son apreciables en un amplio campo de pH y no solamente en las zonas extremas. Como que las sustancias que se estudian en la presente memoria no producen ningún tipo de alteración sobre estos electrodos de referencia comerciales, se prefirió trabajar con ellos. A continuación se procede al estudio y a la evaluación del potencial de unión líquida en las zonas de pH y en las condiciones experimentales que se requerirán más tarde para la determinación de las constantes de protonación y de complejación.

Este estudio se realiza separadamente en zona ácida (empleando como solución interna del electrodo de referencia KCl saturado acuoso y también KCl saturado en solución dioxano-agua (1:1, v/v) y en zona básica.

2.2.- Determinación del potencial de unión líquida en zona ácida

a) Método de trabajo

Se determina el potencial de unión líquida en un rango de pH comprendido entre 0.7 y 1.2.

Se preparan soluciones de concentración entre 0.2 y 0.16 M en ácido nítrico, ajustando la fuerza iónica con nitrato de potasio hasta un valor de 0.2 M y la composición

del disolvente a dioxano-agua (1:1, v/v).

Partes alicuotas de estas soluciones se van diluyendo con una solución 0.2 M en nitrato de potasio en dioxano-agua (1:1, v/v), siguiendo potenciometricamente los cambios de potencial que experimenta la solución al irse modificando la acidez por dilución. Estas experiencias se llevan a cabo de manera automática, mediante un microordenador y una interfase de adquisición de datos. Se utiliza para ello el programa de J.L. Beltrán (73) que realiza después de cada adición de solución diluyente, las lecturas sucesivas de potencial cada 90 seg, hasta que la diferencia entre dos lecturas consecutivas es inferior a 0.1 mV, en cuyo momento es enviada una señal eléctrica que acciona la bureta automática para hacer una nueva adición de volumen, de valor prefijado en el programa. La existencia de potencial de unión líquida y su magnitud se determinará a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar $E - g \log h$ vs la concentración de protones, h .

b) Preparación de soluciones

Acido nítrico: Una solución stock acuosa aproximadamente 1 M en ácido nítrico se prepara, a partir del reactivo concentrado comercial (MERCK p.a) y se estandariza con bórax, utilizando rojo de metilo como indicador.

Soluciones ácidas: Se preparan varias soluciones de distinta concentración de ácido nítrico, a partir de la

solución stock anterior, de concentraciones de 0.2 a 0.15 M. Se ajustan a la fuerza iónica 0.2 M con nitrato de potasio. El disolvente final es una mezcla dioxano-agua (1:1, v/v).

Solución diluyente: Se prepara una solución de fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio, en dioxano-agua (1:1, v/v).

c) Sistema de medida

En las determinaciones potenciométricas se ha utilizado la siguiente celda, termostatzada a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$:

G.E / solución de trabajo (50% dioxano y $\mu = 0.2 \text{ M}$) / R.E

Se ha utilizado un electrodo de vidrio ORION tipo investigación y un electrodo de referencia de Ag/AgCl ORION tipo 900500. Las medidas de potencial se han llevado a cabo con un pHmetro ORION 701A (precisión 0.1 mV). Para las adiciones de solución diluyente se ha utilizado una bureta automática METROHM 655 DOSIMAT, con unidad intercambiable de 10 ml de capacidad y cánula con terminal antidifusión.

A través de la solución de trabajo se ha burbujeado una corriente de gas nitrógeno, previamente purificado: se ha agitado magnéticamente.

La automatización se ha conseguido mediante un microordenador HP9133 a través de una unidad de adquisición de datos Hewlett Packard 3421A.

La solución interna del electrodo de referencia fué una solución acuosa de KCl saturada en la serie de experiencias que se recogen en la Tabla 1.9 y se cambió por una disolución de KCl saturada en solución dioxano-agua (1:1, v/v) en las experiencias que se recogen en la Tabla 1.13.

d) Resultados

d1. Resultados obtenidos con solución interna acuosa en el electrodo de referencia.

En la Tabla 1.9 se dan los valores experimentales correspondientes a las "valoraciones" realizadas utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl con solución interna de KCl... en agua.

A partir de estos datos se obtienen los valores del potencial standard E° , y de j_w (donde $j_w = E_i / h$) correspondientes a cada valoración, los cuales se muestran en la Tabla 1.11 calculados por medio de un programa de ajuste de regresión lineal (método A) y mediante el programa MINIGLASS (74)(Método B).

Los valores de E_i vs. h para cada "valoración" realizada da el abanico de rectas que se muestra en la figura 1.10. La pendiente de cada una de estas rectas es el valor de j_w obtenido para cada "valoración". El tratamiento conjunto, por los métodos A y B ya citados de

tales obtenidos permite calcular los valores finales de j_w que se dan en la Tabla 1.12. La figura 1.11 muestra la distribución de errores que da el programa MINIGLASS (74), se observan errores mayores a pH más bajos, tal como corresponde.

TABLA 1.9

Resultados experimentales de las valoraciones realizadas para la determinación del factor del potencial de unión líquida, j_w , en soluciones en dioxano-agua (1:1,v/v), fuerza iónica 0.2 M y 25°C, utilizando un electrodo de referencia que contenía solución acuosa saturada de KCl.interna del electrodo de referencia de KCl.,, acuosa.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: número de puntos, volumen inicial, potencial estandard, concentración de valorante ácido o base (igual a cero en este caso pues estas experiencias se realizan por dilución), concentración inicial de ácido en la celda.

Segunda línea y siguientes: Pares de puntos experimentales, volumen añadido y potencial leído.

Valoración 1

51	30.00	384.80	59.157	0.0000	0.16825		
0.00	342.3	1.00	341.3	2.00	340.5	3.00	339.6
4.00	338.7	5.00	338.0	6.00	337.1	7.00	336.3
8.00	335.6	9.00	334.8	10.00	334.1	11.00	333.4
12.00	332.7	13.00	332.1	14.00	331.4	15.00	330.7
16.00	330.1	17.00	329.5	18.00	329.0	19.00	328.4
20.00	327.8	21.00	327.3	22.00	326.8	23.00	326.3
24.00	325.7	25.00	325.2	26.00	324.8	27.00	324.3
28.00	323.8	29.00	323.4	30.00	322.9	31.00	322.4
32.00	322.0	33.00	321.6	34.00	321.1	35.00	320.7
36.00	320.3	37.00	319.9	38.00	319.5	39.00	319.1
40.00	318.7	41.00	318.3	42.00	317.9	43.00	317.5
44.00	317.2	45.00	316.8	46.00	316.5	47.00	316.1
48.00	315.8	49.00	315.4	50.00	315.1		

Valoración 2

51	25.00	384.20	59.157	0.0000	0.19188		
0.00	343.8	1.00	342.9	2.00	342.0	3.00	341.1
4.00	340.1	5.00	339.1	6.00	338.2	7.00	337.4
8.00	336.5	9.00	335.6	10.00	334.9	11.00	334.1
12.00	333.4	13.00	332.6	14.00	332.0	15.00	331.2
16.00	330.6	17.00	330.0	18.00	329.3	19.00	328.7
20.00	328.2	21.00	327.5	22.00	326.9	23.00	326.4
24.00	325.7	25.00	325.2	26.00	324.7	27.00	324.1
28.00	323.6	29.00	323.2	30.00	322.7	31.00	322.2
32.00	321.7	33.00	321.2	34.00	320.7	35.00	320.2
36.00	319.9	37.00	319.4	38.00	319.0	39.00	318.6
40.00	318.2	41.00	317.8	42.00	317.3	43.00	316.9
44.00	316.6	45.00	316.1	46.00	315.8	47.00	315.5
48.00	315.1	49.00	314.7	50.00	314.3		

Valoración 3

50	25.00	384.40	59.157	0.0000	0.18178			
0.00	342.4	1.00	341.4	2.00	340.6	3.00	339.6	
4.00	338.7	5.00	337.7	6.00	336.9	7.00	336.0	
8.00	335.1	9.00	334.3	10.00	333.5	11.00	332.8	
12.00	332.0	13.00	331.3	14.00	330.6	15.00	329.9	
16.00	329.2	17.00	328.6	18.00	328.0	19.00	327.3	
20.00	326.7	21.00	326.2	22.00	325.6	23.00	324.9	
24.00	324.5	25.00	323.9	26.00	323.3	27.00	322.8	
28.00	322.3	29.00	321.8	30.00	321.4	31.00	320.9	
32.00	320.4	33.00	319.9	34.00	319.5	35.00	319.1	
36.00	318.6	37.00	318.1	38.00	317.8	39.00	317.4	
40.00	316.9	41.00	316.5	42.00	316.2	43.00	315.7	
44.00	315.3	45.00	314.9	46.00	314.6	47.00	314.2	
48.00	313.8	49.00	313.5					

Valoración 4

40	25.00	383.30	59.157	0.0000	0.20198			
0.00	345.9	1.00	345.0	2.00	344.0	3.00	342.9	
4.00	342.0	5.00	340.9	6.00	340.1	7.00	339.1	
8.00	338.2	9.00	337.4	10.00	336.6	11.00	335.7	
12.00	335.0	13.00	334.2	14.00	333.4	15.00	332.7	
16.00	332.1	17.00	331.4	18.00	330.6	19.00	330.0	
20.00	329.3	21.00	328.7	22.00	328.1	23.00	327.5	
24.00	326.9	25.00	326.4	26.00	325.8	27.00	325.3	
28.00	324.8	29.00	324.3	30.00	323.8	31.00	323.3	
32.00	322.9	33.00	322.4	34.00	321.9	35.00	321.4	
36.00	321.0	37.00	320.6	38.00	320.2	39.00	319.7	

Valoración 5

21	20.00	383.60	59.157	0.0000	0.20198			
0.00		345.0	2.50	342.0	5.00	339.1	7.50	336.4
10.00		334.0	12.50	331.9	15.00	329.7	17.50	327.8
20.00		326.1	22.50	324.4	25.00	322.9	27.50	321.5
30.00		320.1	32.50	318.9	35.00	318.8	37.50	318.8
40.00		318.4	42.50	317.2	45.00	317.1	47.50	317.1
50.00		317.1						

Valoración 6

26	20.00	384.30	59.158	0.0000	0.18178			
0.00		343.5	2.50	340.2	5.00	337.2	7.50	334.4
10.00		332.1	12.50	329.8	15.00	327.7	17.50	325.9
20.00		324.1	22.50	322.4	25.00	320.9	27.50	317.4
30.00		318.0	32.50	316.7	35.00	315.5	37.50	314.4
40.00		313.3	42.50	312.1	45.00	311.2	47.50	310.2
50.00		309.2	52.50	308.3	55.00	307.4	57.50	306.5
60.00		305.7	62.50	304.9				

Valoración 7

27	20.00	384.30	59.157	0.0000	0.19188			
0.00		344.8	2.50	341.8	5.00	338.7	7.50	336.2
10.00		333.7	12.50	331.6	15.00	329.5	17.50	327.5
20.00		325.8	22.50	324.2	25.00	322.7	27.50	321.2
30.00		319.8	32.50	318.5	35.00	317.2	37.50	316.3
40.00		314.8	42.50	313.6	45.00	312.6	47.50	311.5
50.00		310.6	52.50	309.7	55.00	308.8	57.50	307.9
60.00		307.1	62.50	306.3	65.00	305.8		

Valoración 8

17	20.00	384.40	59.157	0.0000	0.19592			
0.00		345.4	2.50	342.5	5.00	339.6	7.50	336.9
10.00		334.3	12.50	332.1	15.00	330.1	17.50	328.2
20.00		326.4	22.50	324.7	25.00	323.1	27.50	321.6
30.00		320.2	32.50	319.0	35.00	317.8	37.50	316.7
40.00		315.5						

Valoración 9

19	20.00	384.20	59.157	0.0000	0.16158			
0.00		338.9	2.50	336.0	5.00	333.6	7.50	330.9
10.00		328.5	12.50	326.2	15.00	324.3	17.50	322.5
20.00		320.7	22.50	319.1	25.00	317.5	27.50	316.1
30.00		314.7	32.50	313.4	35.00	312.2	37.50	311.0
40.00		309.9	42.50	308.9	45.00	307.9		

Valoración 10

19	20.00	395.40	59.157	0.0000	0.19740			
0.00		355.5	1.00	354.4	2.00	353.3	3.00	352.2
4.00		351.1	5.00	349.9	6.00	348.8	7.00	347.7
8.00		346.5	9.00	345.4	10.00	344.5	11.00	343.8
12.00		342.9	14.00	341.3	16.00	339.8	18.00	338.5
20.00		337.1	25.00	333.8	30.00	331.0		

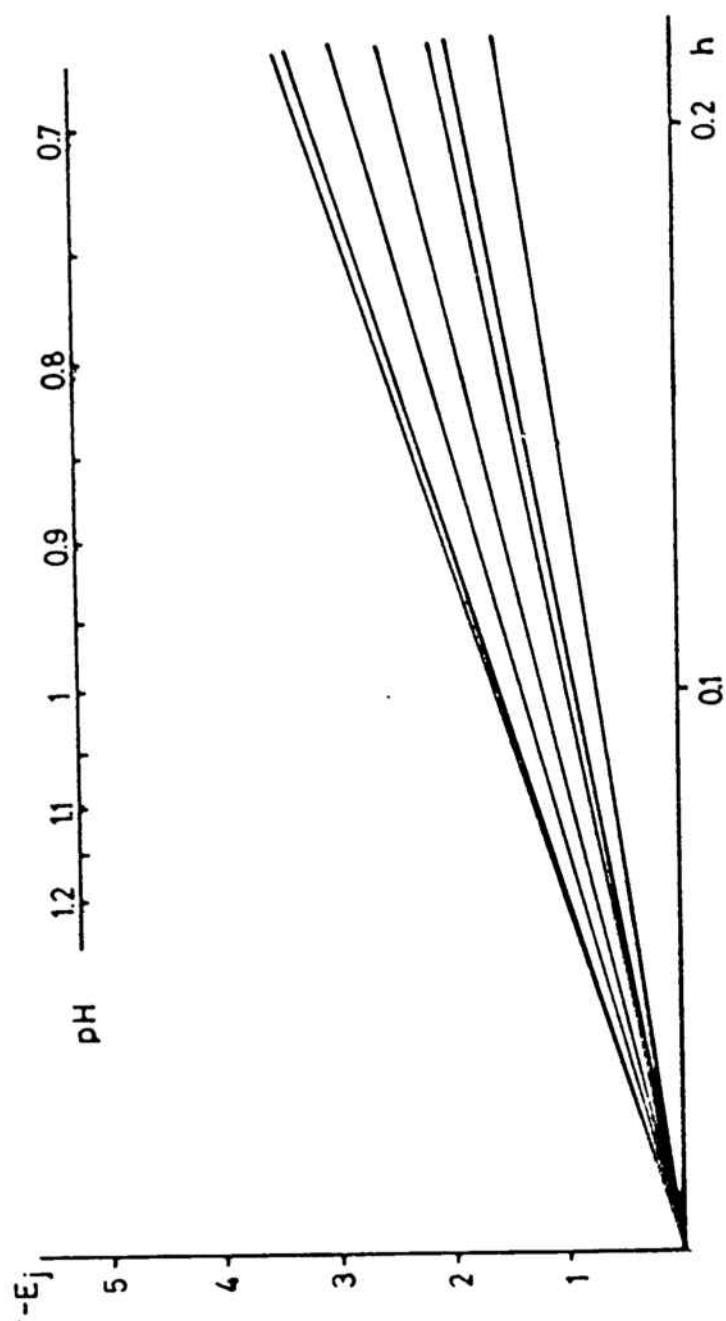


FIGURA 1.10: Potencial de unión líquida en zona ácida, E_L , vs. h para un sistema cuyo electrodo de referencia contiene una solución interna de $KCl_{0.1}$ acuosa.

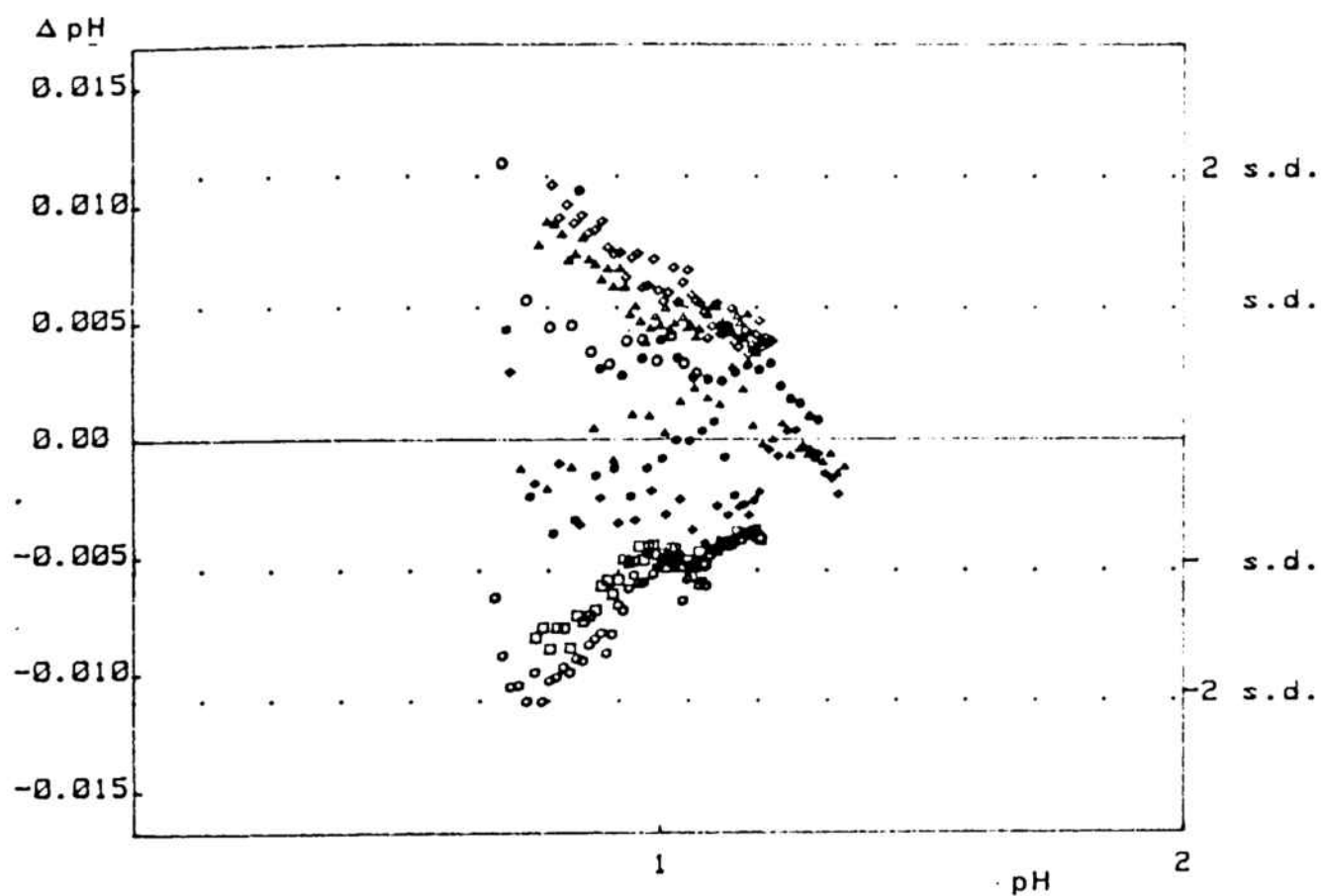


FIGURA 1.11: Distribución de errores (calculados por el programa MINIGLASS) en las valoraciones realizadas para la determinación del potencial de unión líquida en zona ácida, empleando un electrodo de referencia con solución interna acuosa.

TABLA 1.11

Valores del potencial estandard, E° y del factor del potencial de unión líquida, j_M , en zona ácida, obtenidos por regresión lineal (método A) y por el programa MINI-GLASS (74) (método B).

=====						
Valoración	E°	j_M	C.Correlación.	U	σ	Método

1	384.8	19.35	0.997			A
	384.8	19.40	-	1.4e-5	5.4e-5	B
2	384.3	10.70	0.960	-	-	A
	384.2	13.00	-	1.0e-3	1.0e-3	B
3	384.6	9.71	0.975	-	-	A
	384.4	11.60	-	1.5e-5	5.6e-4	B
4	383.5	18.42	0.992	-	-	A
	383.3	20.30	-	2.9e-5	9.0e-4	B
5	383.6	14.30	-	4.4e-6	6.6e-4	B
6	384.3	16.50	-	4.3e-5	1.3e-3	B
7	384.3	17.30	-	3.8e-5	1.3e-3	B
8	384.4	17.60	-	2.2e-5	1.3e-3	B
9	384.2	14.70	-	7.9e-6	7.5e-4	B
10	395.2	12.54	0.920	-	-	A
	395.4	10.70	-	1.4e-4	2.7e-3	B
=====						

TABLA 1.12

Valores finales del factor del potencial de unión líquida j_w , en zona ácida, obtenidos por regresión lineal con corredor de errores (95% de confianza) (52) y el programa MINIGLASS (74).

=====				
Nº Curvas	j_w	C. Correlación	U	σ

11	16.14 $\pm$ 2.0	0.999988	-	-
9	16.27 $\pm$ 0.2	-	8e-3	6e-3
=====				

d2. Resultados obtenidos con solución interna del electrodo de referencia de KCl... en dioxano-agua (1:1, v/v).

En la Tabla 1.13 se dan los valores experimentales correspondientes a las "valoraciones" realizadas utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl con solución interna de KCl... en el disolvente mixto dioxano-agua (1:1, v/v).

A partir de estos datos se obtienen los valores del potencial standard, E° , y del factor de unión líquida, j_u , correspondientes a cada una de las valoraciones realizadas que se muestran en la Tabla 1.14 calculados como en el caso anterior los métodos A y B.

En el siguiente paso se calcula el mejor valor de el factor de unión líquida, j_u , para lo que se calcula el potencial de unión líquida E , a varias concentraciones de ácido como se muestra en la figura 1.12, y como en el caso anterior, el cálculo se realiza conjuntamente con todos los resultados experimentales por los métodos A y B ya descritos. En la Tabla 1.15 se dan los resultados obtenidos. La figura 1.13 muestra la distribución de errores que se obtiene al aplicar el programa MINIGLASS (74).

TABLA 1.13

Resultados experimentales de las valoraciones realizadas para la determinación del factor del potencial de unión líquida. j_m en soluciones en dioxano-agua (1:1.v/v), fuerza iónica 0.2 M y 25°C. utilizando un electrodo de referencia que contenía una solución interna de cloruro de potasio en dioxano-agua (1:1.v/v).

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estandard, concentración de valorante ácido o base (que es cero en este caso, pues estas experiencias se realizan por dilución) y concentración inicial de ácido en la celda.

Segunda línea y siguientes: Pares de puntos experimentales, volumen añadido y potencial leído.

Valoración 1

27	25.00	390.00	59.157	0.0000	0.20198			
0.00	340.7	2.00	338.7	4.00	336.5	6.00	334.6	
8.00	332.7	10.00	331.3	12.00	329.7	14.00	328.4	
16.00	327.0	18.00	325.7	20.00	324.7	22.00	323.5	
24.00	322.5	26.00	321.5	28.00	320.5	30.00	319.6	
32.00	318.7	34.00	317.8	36.00	317.0	38.00	316.2	
40.00	315.5	42.00	314.7	44.00	314.0	46.00	313.3	
48.00	312.5	50.00	311.9	52.00	311.3			

Valoración 2

26	25.00	382.85	59.157	0.0000	0.19188			
0.00	336.7		2.00	335.3	4.00	333.9	6.00	332.4
8.00	330.9		10.00	329.6	12.00	328.4	14.00	327.2
16.00	325.9		18.00	324.7	20.00	323.7	22.00	322.7
24.00	321.6		26.00	320.6	28.00	319.7	30.00	318.8
32.00	318.0		34.00	317.1	36.00	316.3	38.00	315.4
40.00	314.6		42.00	313.9	44.00	313.2	46.00	312.5
48.00	311.8		50.00	311.2				

Valoración 3

23	25.00	383.82	59.157	0.0000	0.18178			
0.00	337.6		2.00	336.1	4.00	334.5	6.00	332.8
8.00	331.4		10.00	329.9	12.00	328.7	14.00	327.2
16.00	325.9		18.00	324.8	20.00	323.6	22.00	322.5
24.00	321.5		26.00	320.5	28.00	319.6	30.00	318.6
32.00	317.7		34.00	317.2	36.00	316.3	38.00	315.5
40.00	314.7		42.00	313.9	44.00	313.7		

Valoración 4

26	25.00	383.85	59.157	0.0000	0.20198			
0.00	339.0		2.00	337.7	4.00	336.1	6.00	334.6
8.00	333.2		10.00	331.8	12.00	330.5	14.00	329.3
16.00	328.1		18.00	327.0	20.00	325.9	22.00	324.6
24.00	323.8		26.00	322.9	28.00	321.9	30.00	321.0
32.00	320.2		34.00	319.4	36.00	318.5	38.00	317.7
40.00	316.9		42.00	316.2	44.00	315.5	46.00	314.8
48.00	314.0		50.00	313.4				

Valoración 5

27	25.00	383.94	59.157	0.0000	0.18178			
0.00	339.2	2.00	337.2	4.00	335.5	6.00	333.7	
8.00	332.0	10.00	330.5	12.00	329.0	14.00	327.7	
16.00	326.5	18.00	325.2	20.00	324.2	22.00	323.0	
24.00	322.0	26.00	321.0	28.00	320.1	30.00	319.1	
32.00	318.2	34.00	317.3	36.00	316.6	38.00	315.7	
40.00	314.9	42.00	314.2	44.00	313.4	46.00	312.7	
48.00	312.0	50.00	311.3	52.00	310.7			

Valoración 6

26	25.00	384.33	59.157	0.0000	0.19188			
0.00	338.5	2.00	337.2	4.00	335.7	6.00	334.2	
8.00	332.8	10.00	331.4	12.00	330.1	14.00	328.9	
16.00	327.6	18.00	326.6	20.00	325.4	22.00	324.3	
24.00	323.4	26.00	322.5	28.00	321.5	30.00	320.5	
32.00	319.6	34.00	318.7	36.00	317.8	38.00	317.0	
40.00	316.3	42.00	315.5	44.00	314.8	46.00	314.1	
48.00	313.4	50.00	312.8					

Valoración 7

21	20.00	384.71	59.157	0.0000	0.20198			
0.00	339.6	2.00	338.1	4.00	336.2	6.00	334.4	
8.00	332.7	10.00	331.1	12.00	329.5	14.00	328.0	
16.00	326.7	18.00	325.4	20.00	324.2	22.00	323.0	
24.00	321.8	26.00	320.8	28.00	319.8	30.00	318.8	
32.00	317.8	34.00	316.9	36.00	316.0	38.00	315.2	
40.00	314.4							

Valoración 8

19	20.00	385.14	59.157	0.0000	0.17168			
0.00	336.5	2.00	334.8	4.00	333.3	6.00	331.6	
8.00	329.9	10.00	328.3	12.00	326.8	14.00	325.5	
16.00	324.0	18.00	322.6	20.00	321.3	22.00	319.9	
24.00	318.9	26.00	317.7	28.00	316.6	30.00	315.6	
32.00	314.5	34.00	313.7	36.00	312.8			

Valoración 9

21	25.00	384.48	59.157	0.0000	0.16158			
0.00	335.8	2.00	334.3	4.00	332.7	6.00	331.0	
8.00	329.5	10.00	328.2	12.00	326.6	14.00	325.3	
16.00	324.0	18.00	322.8	20.00	321.7	22.00	320.5	
24.00	319.6	26.00	318.6	28.00	317.6	30.00	316.7	
32.00	315.8	34.00	314.9	36.00	314.2	38.00	313.4	
40.00	312.6							

Valoración 10

29	25.00	385.44	59.157	0.0000	0.19592			
0.00	342.5	2.00	340.5	4.00	338.4	6.00	336.6	
8.00	334.9	10.00	333.3	12.00	332.0	14.00	330.4	
16.00	329.1	18.00	327.9	20.00	327.0	22.00	325.9	
24.00	324.8	26.00	323.9	28.00	322.9	30.00	322.0	
32.00	321.1	34.00	320.2	36.00	319.3	38.00	318.5	
40.00	317.7	42.00	316.9	44.00	316.2	46.00	315.4	
48.00	314.7	50.00	314.0	52.00	313.4	54.00	312.3	
56.00	312.1							

TABLA 1.14

Valores del potencial estandard, E° , y del factor del potencial de unión líquida, j_w , obtenidos por regresión lineal (A) y por el programa MINIGLASS (74) (B).

Valoración	E°	j_w	C. Correlac.	σ	Método
1	382.8	-15.4	0.996	-	A
	382.8	-15.9	-	0.001	B
2	383.8	-11.7	0.942	-	A
	383.8	-12.0	-	0.002	B
3	383.9	-16.3	0.996	-	A
	383.8	-16.2	-	0.001	B
4	383.7	- 7.1	0.975	-	A
	383.9	- 7.5	-	0.002	B
5	384.4	-14.2	0.976	-	A
	384.3	-13.9	-	0.002	B
6	384.7	-16.0	0.994	-	A
	384.7	-15.9	-	0.001	B
7	385.1	-10.2	0.907	-	A
	385.1	-10.0	-	0.002	B
8	384.6	-10.3	0.911	-	A
	384.5	- 9.2	-	0.002	B
9	385.4	-18.8	-	0.002	B

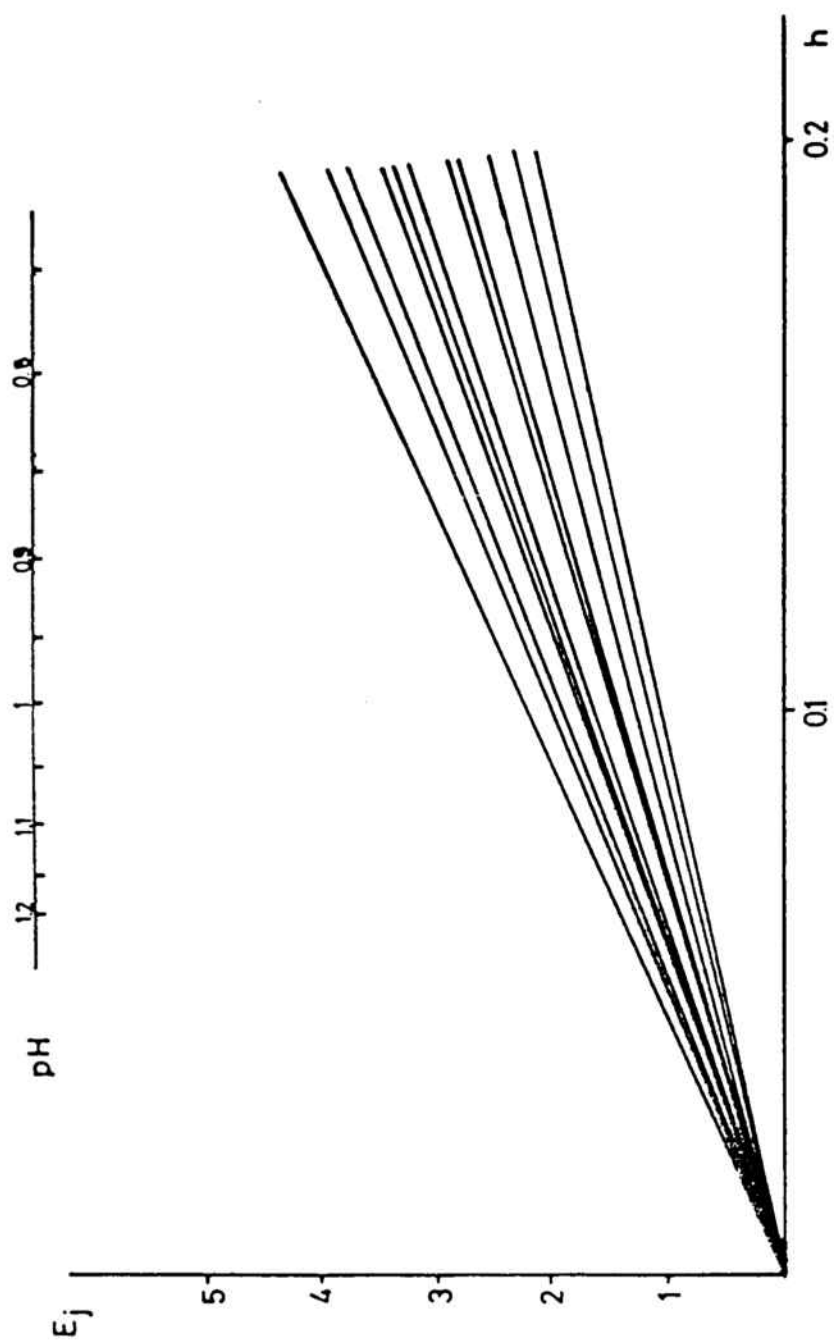


FIGURA 1.12: Potencial de unión líquida en zona ácida, E_j , vs. h para un sistema cuyo electrodo de referencia contiene una solución interna de $KCl_{0.1}$ en dioxano-agua (1:1, v/v).

TABLA I.15

Valores finales del factor del potencial de unión líquida en zona ácida, j_w , obtenidos por regresión lineal con corredor de errores (95% de confianza) (52) y por el cálculo a través del programa MINIGLASS (74).

=====				
Nº de Curvas	j_w	C. Correlación	U	σ

10	-12.4 ± 2.0	0.99905	-	-
9	-13.0 ± 0.2	-	$6e-3$	$5e-3$
=====				

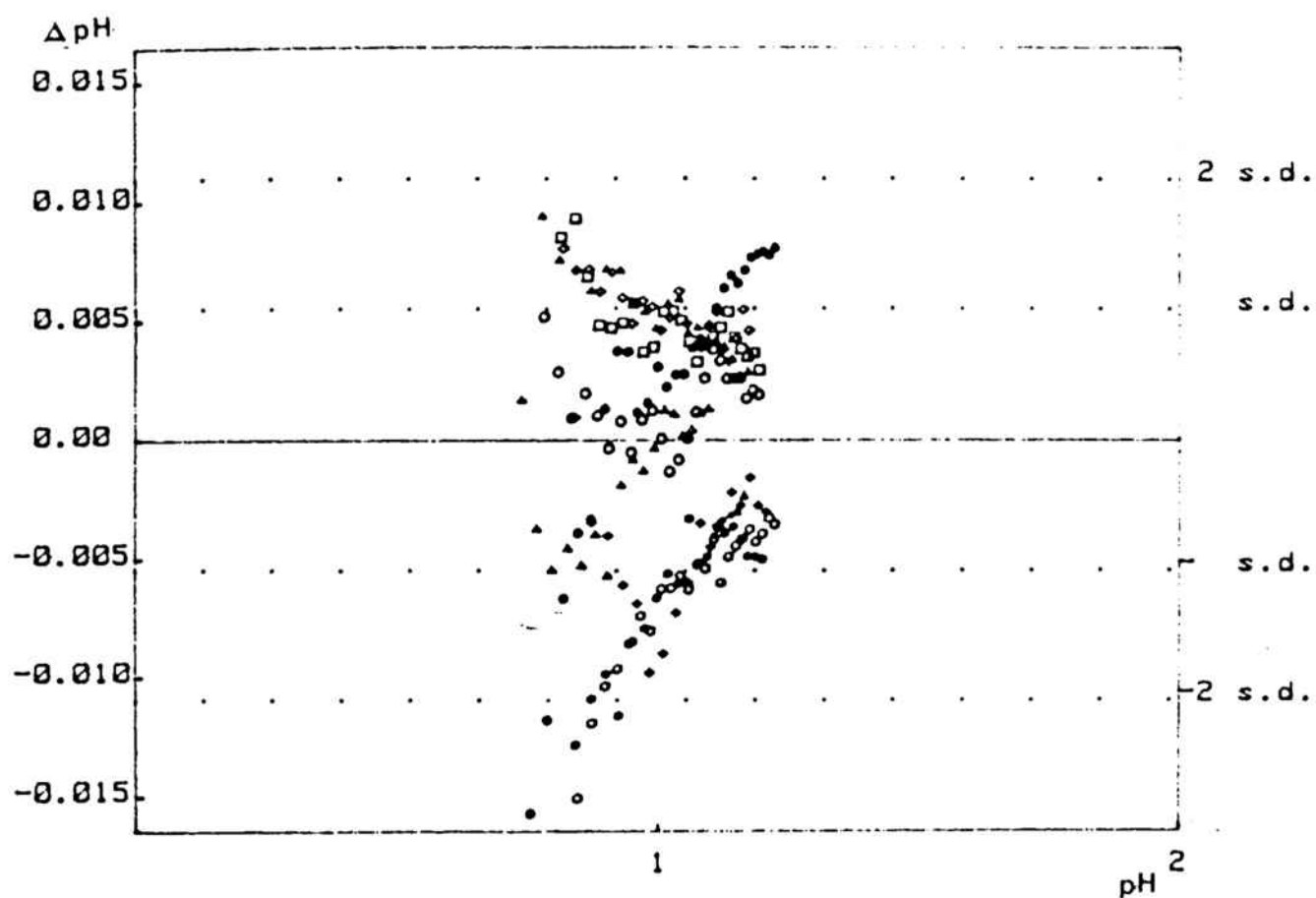


FIGURA 1.13: Distribución de errores (calculados por el programa MINIGLASS) en las valoraciones realizadas para la determinación del potencial de unión líquida en zona ácida, empleando un electrodo de referencia con solución interna de $\text{KCl}_{0.1\text{M}}$ en solución dioxano-agua (1:1, v/v).

e) Discusión de los resultados

En el estudio realizado entre pH 0.7 y 1.2 se han obtenido los valores de j_w , dados en las Tablas 1.12 y 1.15. El sistema de medida ha sido el mismo en ambos casos, con la única diferencia de la composición del medio en la solución interna del electrodo de referencia.

Los valores obtenidos difieren en magnitud y en signo (+16.1 y -12.4 mV mol⁻¹, cuando la solución interna del electrodo de referencia es respectivamente acuosa y en dioxano-agua (1+1.v/v)). Una causa de esta diferencia puede derivar del hecho que en el caso de la solución interna acuosa existe una heterogeneidad entre los disolventes de las dos soluciones en contacto, la cual dará lugar a una difusión adicional de un disolvente en el seno de otro. Ya se ha comentado, que cuando el potencial de unión líquida se desarrolla debido a diferente composición del disolvente es difícil de estimar a priori el valor de este potencial.

Dada la precisión del potenciómetro con el que se han realizado las medidas (± 0.1 mV), la existencia de un potencial de unión líquida no afectará sensiblemente a las lecturas hasta que $j_w h \geq 0.1$. A partir de los valores hallados de j_w se encuentra que este límite corresponde a una concentración de ión hidrógeno libre igual o superior a $6.21 \cdot 10^{-3}$ M en el caso del electrodo de referencia que con-

tiene solución acuosa o a $8.06 \cdot 10^{-3}$ M en el caso del electrodo de referencia con solución en dioxano-agua. Ello significa que no habrá que someter las lecturas a la corrección de unión líquida siempre que las soluciones de trabajo tengan un pH superior a 2.2 o a 2.09, respectivamente.

2.3.- Determinación del potencial de unión líquida en zona básica.

a) Método de trabajo.

Se determina el potencial de unión líquida en un rango de pH entre 12.6 y 13.7. Este estudio se realiza en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a varias fuerza iónicas 0.2, 0.4, 0.6 y 0.7 M en nitrato de potasio y a 25°C. Se preparan soluciones débilmente ácidas en estas condiciones experimentales y se neutralizan con hidróxido de potasio preparado también en el mismo disolvente mixto y a la fuerza iónica correspondiente. Se sigue la valoración potenciométricamente mediante el sistema de medida que se describe en el apartado c), llegando hasta una zona muy alcalina. La existencia del potencial de unión líquida y su magnitud se determina a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar $E + g \log (K_L + h)$ vs.

la concentración de OH.

b) Preparación de soluciones

Solución de medio iónico: Se preparan distintas soluciones ligeramente ácidas (con ácido nítrico diluido preparado por dilución a partir de ácido nítrico concentrado, (MERCK p.a)) en el disolvente mixto dioxano-agua (1:1,v/v) y a las fuerzas iónicas 0.2, 0.4, 0.6 y 0.7 M en nitrato de potasio. Estas soluciones se estandarizan frente a bórax como patrón primario para conocer su acidez.

Hidróxido de potasio: Se preparan soluciones de hidróxido de potasio por dilución de una solución acuosa concentrada y exenta de carbonatos (40) hasta la concentración requerida en el disolvente mixto dioxano-agua (1:1,v/v) y a cada una de las fuerzas iónicas de trabajo 0.2, 0.4, 0.6 y 0.7 M en nitrato de potasio. Se estandariza frente a biftalato de potasio (PROBUS p.a) recristalizado dos veces.

c) Sistema de medida

En las determinaciones siguientes se emplea la siguiente celda potenciométrica, ajustada a 25 ± 0.1 °C:

G.E /solución de trabajo, (50% de dioxano (v/v). $\mu = X$ M)//
// puente salino (agar-KCl...) / R.E

donde G.E indica el electrodo de vidrio y R.E indica el electrodo de referencia. X indica las distintas fuerzas iónicas de las soluciones de trabajo. Se ha utilizado como electrodo indicador un electrodo de vidrio RADIOMETER G202B y como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos RADIOMETER K401. El puente salino que se ha utilizado se ha llenado con agar-KCl... preparado según Vogel (29). Las medidas de potencial se han realizado con un pHmetro RADIOMETER RESEARCH PHM64 (precisión 0.1 mV).

Como criterio de estabilidad de las lecturas de fem se acepta una variación máxima de 0.1 mV durante 60 segundos.

Para adicionar el reactivo valorante se ha utilizado una bureta METROHM modelo E415 MULTIDOSIMAT y con unidad intercambiable de 20 ml de capacidad.

Por la solución de trabajo se hace burbujear una corriente de nitrógeno previamente purificado por paso a través de soluciones de perclorato vanadoso, hidróxido de bario, agua y medio iónico. La solución se agita magnéticamente.

d) Resultados

En la Tabla I.16 se dan los valores experimentales correspondientes a las valoraciones realizadas en solución en dioxano-agua (1:1.v/v), a varias fuerzas iónicas: las valoraciones números 1-5 corresponden a experiencias

realizadas a la fuerza iónica 0.2 M: las valoraciones 6-10 a las realizadas a fuerza iónica 0.4 M: las valoraciones 11-15 a las realizadas a fuerza iónica 0.6 M y las valoraciones 16-20 a las realizadas a fuerza iónica 0.7 M.

A partir de estos datos se obtienen los valores del producto iónico del medio K_w y del factor del potencial de unión líquida en zona básica, j_{uw} . Se han utilizado tres métodos de cálculo para estas determinaciones: Recta de regresión con ajuste por mínimos cuadrados con corredor de errores para un 95% de confianza (52), programa MINIPOT (75) y programa MINIGLASS (74).

Tabla 1.16

Resultados experimentales de las valoraciones realizadas para la determinación del factor del potencial de unión líquida en zona básica. j_{ow} en dioxano-agua (1:1,v/v) a varias fuerzas iónicas y 25°C.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial standard. g, concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo), y concentración de ácido inicial en la celda.

Segunda línea y siguientes: Pares de puntos experimentales, volumen de valorante añadido y potencial leído.

$\mu = 0.2 \text{ M}$

Valoración 1

29	25.00	352.14	59.157	-0.0984	0.00483			
0.00	214.7		0.20	210.3	0.40	204.5	0.60	197.2
0.80	187.1		1.00	170.5	1.10	155.3	1.20	115.0
1.30	-316.3		1.40	-348.5	1.60	-374.6	1.80	-386.8
2.00	-395.3		2.20	-400.7	2.40	-405.9	2.60	-409.2
2.80	-413.1		3.00	-415.6	3.50	-421.5	4.00	-426.0
4.50	-429.6		5.00	-432.6	5.50	-435.1	6.00	-437.4
6.50	-439.2		7.00	-441.0	8.00	-444.1	9.00	-446.6
10.00	-448.8							

Valoración 2

25	20.00	350.35	59.157	-0.0984	0.00483		
0.00	213.1	0.20	207.1	0.40	199.2	0.60	188.3
0.80	167.4	1.20	-368.0	1.40	-385.5	1.60	-397.6
1.80	-404.4	2.00	-409.7	2.20	-414.3	2.40	-417.4
2.60	-420.7	2.80	-423.4	3.00	-425.7	3.50	-430.5
4.00	-434.5	4.50	-437.7	5.00	-440.5	6.00	-444.7
7.00	-448.0	8.00	-450.5	9.00	-452.9	10.00	-454.7
11.00	-456.4						

Valoración 3

31	25.00	349.20	59.157	-0.0984	0.00376		
0.00	205.8	0.10	203.0	0.20	199.7	0.30	196.0
0.40	191.5	0.50	187.2	0.60	180.5	0.70	170.0
0.80	159.1	0.90	131.9	1.10	-352.1	1.20	-367.9
1.40	-384.0	1.60	-393.9	1.80	-401.3	2.00	-406.6
2.20	-410.9	2.40	-414.8	2.60	-417.6	2.80	-420.3
3.00	-422.6	3.50	-427.6	4.00	-431.5	4.50	-434.8
5.00	-437.5	5.50	-439.7	6.00	-441.8	7.00	-445.4
8.00	-448.2	9.00	-450.4	10.00	-452.4		

Valoración 4

25	25.00	350.70	59.157	-0.0984	0.00598		
0.00	218.4	0.20	214.5	0.40	210.0	0.60	205.1
0.80	198.4	1.00	189.7	1.20	176.4	1.60	-339.0
1.80	-370.7	2.00	-384.9	2.20	-393.8	2.40	-400.1
2.60	-405.5	2.80	-409.4	3.00	-412.9	3.52	-419.3
4.00	-424.7	4.50	-429.1	5.00	-432.4	5.50	-435.1
6.00	-437.6	7.00	-441.4	8.00	-444.7	9.00	-447.4
10.00	-449.5						

Valoración 5

24	25.00	344.60	59.157	-0.0984	0.00513		
0.00	212.4	0.20	207.4	0.40	201.6	0.60	194.7
0.80	186.0	1.00	173.8	1.20	147.4	1.30	101.5
1.80	-391.8	2.00	-400.9	2.20	-407.1	2.40	-412.4
2.60	-416.7	2.80	-419.7	3.00	-422.7	3.50	-428.5
4.00	-433.1	4.50	-436.6	5.00	-439.7	5.50	-442.2
6.00	-444.3	7.00	-448.1	8.00	-451.2	9.00	-453.8

$\mu = 0.4 \text{ M}$

Valoración 6

40	25.00	353.10	59.157	-0.0976	0.00488		
0.00	215.9	0.10	213.7	0.20	211.1	0.30	208.5
0.40	205.3	0.50	201.5	0.60	197.9	0.70	194.2
0.80	189.2	0.90	181.3	1.00	172.6	1.10	156.7
1.20	123.3	1.40	-320.7	1.50	-344.9	1.60	-360.6
1.70	-369.7	1.80	-376.3	1.90	-381.5	2.00	-385.7
2.10	-390.1	2.30	-396.1	2.40	-398.6	2.50	-401.1
3.00	-410.5	3.50	-416.8	4.00	-421.6	4.50	-425.8
5.00	-429.1	5.50	-431.7	6.00	-434.3	6.50	-436.4
7.00	-438.2	7.50	-440.0	8.00	-441.5	8.50	-442.9
9.00	-444.2	9.50	-445.4	10.00	-446.5	1.00	1.0

Valoración 7

30	25.00	347.90	59.157	-0.0951	0.00474		
0.00	212.9	0.10	210.8	0.20	208.4	0.40	202.3
0.60	195.4	0.80	185.0	0.90	177.9	1.00	168.1
1.10	147.9	1.20	90.4	1.30	-326.3	1.40	-352.4
1.60	-373.3	1.80	-385.2	2.00	-393.3	2.50	-405.5
3.00	-413.2	3.50	-419.2	4.00	-423.2	4.50	-427.3
5.00	-430.3	5.50	-432.9	6.00	-435.2	6.50	-437.1
7.00	-438.9	7.50	-440.5	8.00	-441.3	8.50	-443.0
9.00	-444.4	10.00	-446.5				

Valoración 8

30	25.00	350.80	59.157	-0.0951	0.00512			
0.00		215.9	0.20	212.0	0.40	206.9	0.60	200.7
0.80		191.8	1.00	180.0	1.10	171.3	1.20	157.3
1.30		128.2	1.40	-309.8	1.50	-341.5	1.60	-356.3
1.80		-373.7	2.00	-383.2	2.20	-390.9	2.40	-396.9
2.60		-401.1	3.00	-408.3	3.50	-414.8	4.00	-419.7
4.50		-423.5	5.00	-426.7	5.50	-429.5	6.00	-431.9
6.50		-433.9	7.00	-435.7	7.50	-437.3	8.00	-438.7
9.00		-441.2	10.00	-443.5				

Valoración 9

30	25.00	345.20	59.157	-0.0951	0.00597			
0.00		216.8	0.20	213.2	0.40	209.3	0.60	203.8
0.80		197.8	1.00	189.2	1.20	177.6	1.40	157.0
1.50		124.5	1.70	-340.7	1.80	-358.3	2.00	-378.8
2.20		-388.5	2.40	-396.6	2.60	-402.0	2.80	-406.6
3.00		-410.3	3.50	-417.7	4.00	-422.8	4.50	-427.3
5.00		-430.8	5.50	-433.7	6.00	-436.1	6.50	-438.3
7.00		-440.2	7.50	-442.0	8.00	-443.6	8.50	-444.9
9.00		-446.2	10.00	-448.6				

Valoración 10

28	25.00	353.90	59.157	-0.0951	0.00494			
0.00		212.6	0.20	208.4	0.40	203.0	0.60	196.4
0.80		187.9	1.00	173.6	1.20	143.5	1.40	-330.2
1.60		-360.8	1.80	-373.4	2.00	-383.5	2.20	-389.9
2.40		-395.5	3.00	-406.3	3.50	-412.3	4.00	-417.2
4.50		-421.3	5.00	-424.3	5.50	-426.9	6.00	-429.2
6.50		-431.0	7.00	-432.3	7.50	-433.5	8.00	-435.4
8.00		-437.7	9.00	-438.4	9.50	-440.1	10.00	-441.2

$\mu = 0.6 \text{ M}$

Valoración 11

26	25.00	340.30	59.157	-0.0805	0.00489		
0.00	206.3	0.20	202.9	0.40	198.3	0.60	192.9
0.80	186.7	1.00	177.9	1.20	165.1	1.40	141.2
1.50	82.7	1.60	-326.6	1.80	-366.8	2.00	-382.8
2.20	-392.9	2.40	-399.1	2.60	-404.8	2.80	-408.9
3.00	-412.3	3.50	-419.3	4.00	-424.4	4.50	-428.3
5.00	-431.8	6.00	-436.7	7.00	-440.7	8.00	-444.1
9.00	-446.6	10.00	-448.7				

Valoración 12

26	25.00	350.20	59.157	-0.0805	0.00386		
0.00	200.2	0.20	195.7	0.40	190.2	0.60	182.0
0.80	171.6	1.00	154.3	1.10	133.5	1.20	43.5
1.40	-350.8	1.60	-372.3	1.80	-382.4	2.00	-389.8
2.20	-395.4	2.40	-399.3	2.60	-402.1	2.80	-404.8
3.00	-407.7	3.50	-413.3	4.00	-417.3	4.50	-421.0
5.00	-423.6	6.00	-428.4	7.00	-432.5	8.00	-435.0
9.00	-437.4	10.00	-439.4				

Valoración 13

22	20.00	341.70	59.157	-0.0805	0.00396		
0.00	202.7	0.20	197.2	0.40	188.7	0.60	173.0
0.80	159.1	0.90	139.4	1.10	-345.6	1.30	-376.0
1.50	-390.5	1.70	-398.7	1.90	-404.6	2.10	-409.6
2.30	-413.3	2.50	-416.6	3.00	-423.3	4.00	-432.0
5.00	-438.1	6.00	-442.5	7.00	-445.8	8.00	-448.4
9.00	-450.7	10.00	-452.6				

Valoración 14

24	25.00	347.10	59.157	-0.0805	0.00405		
0.00		202.7	0.20	198.0	0.40	191.8	0.60 194.5
0.30		177.0	1.00	161.9	1.10	149.4	1.20 114.6
1.40		-345.4	1.60	-368.6	1.80	-380.9	2.00 -388.9
2.20		-395.1	2.40	-399.4	2.60	-403.3	2.80 -406.4
3.00		-409.1	4.00	-419.8	5.00	-426.8	6.00 -431.6
7.00		-435.3	8.00	-438.4	9.00	-440.9	10.00 -443.0

Valoración 15

24	25.00	345.40	59.157	-0.0805	0.00591		
0.00		211.5	0.20	208.6	0.40	205.3	0.60 201.1
0.80		196.3	1.00	190.9	1.20	183.2	1.40 173.7
1.60		156.6	1.80	109.4	2.00	-346.0	2.20 -369.2
2.40		-382.0	2.60	-389.8	2.80	-396.0	3.00 -400.4
3.50		-409.3	4.00	-415.6	4.50	-420.4	5.00 -424.1
6.00		-430.0	7.00	-434.6	8.00	-437.8	9.00 -440.6

$\mu = 0.7 \text{ M}$

Valoración 16

30	25.00	347.60	59.157	-0.0978	0.00472		
0.00		210.8	0.20	206.1	0.40	200.2	0.60 192.3
0.90		174.7	1.00	164.9	1.20	58.5	1.30 -329.3
1.40		-351.3	1.60	-374.4	1.80	-385.5	2.00 -393.3
2.20		-398.9	2.40	-403.8	2.60	-407.7	2.80 -411.1
3.00		-414.1	3.50	-419.8	4.00	-423.3	4.50 -428.2
5.00		-430.5	5.50	-433.2	6.00	-435.6	6.50 -437.9
7.00		-439.4	7.50	-440.4	8.00	-441.0	8.50 -442.7
9.00		-444.2	9.50	-444.9			

Valoración 17

30	25.00	344.70	59.157	-0.0978	0.00556			
0.00	214.2	0.10	210.3	0.40	205.5	0.60	201.1	
0.80	192.7	1.00	182.8	1.13	171.7	1.20	166.1	
1.30	148.6	1.40	108.3	1.60	-337.6	1.80	-372.5	
2.00	-385.7	2.20	-394.5	2.40	-400.6	2.60	-406.1	
2.80	-409.8	3.00	-413.2	3.50	-419.8	4.00	-424.9	
4.48	-428.7	5.00	-432.2	5.50	-434.7	6.00	-437.1	
6.50	-439.4	7.00	-441.2	7.50	-442.9	8.00	-444.3	
9.00	-447.1	10.00	-449.3					

Valoración 18

32	25.00	347.80	59.157	-0.0809	0.00492			
0.00	210.7	0.20	207.3	0.50	200.9	0.63	197.3	
0.83	190.5	1.03	181.2	1.23	166.8	1.43	128.8	
1.63	-339.3	1.73	-355.0	1.83	-366.4	2.03	-378.2	
2.23	-386.6	2.43	-393.2	2.63	-397.8	2.83	-401.8	
3.03	-405.3	3.53	-411.9	4.03	-416.8	4.53	-420.8	
5.00	-424.0	5.50	-426.7	6.00	-429.2	6.50	-431.2	
7.00	-433.1	7.50	-434.7	8.00	-436.2	8.50	-437.7	
9.00	-438.9	10.00	-441.2	11.00	-443.0	12.00	-444.5	

Valoración 19

39	25.00	346.20	59.157	-0.0809	0.00583			
0.00	213.3	0.20	210.2	0.40	206.4	0.60	202.2	
0.80	197.6	1.00	191.5	1.20	183.8	1.40	173.2	
1.61	154.3	1.70	136.9	1.80	66.8	1.90	-329.1	
2.00	-355.0	2.20	-373.6	2.40	-385.6	2.60	-392.5	
2.80	-398.4	3.00	-402.5	3.20	-405.8	3.40	-409.1	
3.60	-411.9	3.80	-413.8	4.00	-415.5	4.50	-419.6	
5.00	-423.2	5.50	-426.6	6.00	-429.2	6.50	-431.6	
7.00	-433.6	7.50	-435.3	8.00	-436.6	8.50	-438.1	
9.00	-439.5	10.00	-441.7	11.00	-443.6	12.00	-445.4	
13.00	-446.9	14.00	-447.9	15.00	-448.3			

Valoración 20

31	25.00	348.40	59.157	-0.0809	0.00393		
0.00	201.8	0.20	197.5	0.40	191.7	0.60	184.2
0.80	173.4	1.00	157.2	1.10	138.6	1.20	79.8
1.30	-323.5	1.40	-348.8	1.60	-371.0	1.80	-382.0
2.00	-390.0	2.20	-396.0	2.40	-400.2	2.50	-401.9
3.00	-409.0	3.50	-414.4	4.00	-418.8	4.50	-422.3
5.00	-425.4	5.50	-427.9	6.00	-430.0	6.50	-432.0
7.00	-433.8	7.50	-435.3	8.00	-436.8	8.50	-438.0
9.00	-439.2	9.50	-440.4	10.00	-441.2		

Valoraciones realizadas a la fuerza iónica 0.2 M

Los valores individuales de pK_a y de j_{OH} calculados por análisis de regresión lineal para cada una de las valoraciones realizadas a la fuerza iónica 0.2 M se recogen en la Tabla I.17. En la figura I.14 se da la representación gráfica de los valores de j_{OH} vs. la concentración de OH, para cada valoración, y en la figura I.15 la representación del abanico de rectas que se obtiene de la representación de E_{OH} frente a la concentración de iones OH. Los valores de E° , pK_a y j_{OH} obtenidos en el tratamiento numérico de cada valoración mediante el programa MINIPOT se dan en la Tabla I.18. Los mejores valores de pK_a y de j_{OH} resultantes del tratamiento global por cada uno de los tres métodos de cálculo de todas las valoraciones realizadas, juntamente con los parámetros estadísticos que proporciona cada programa, se dan en Tabla I.19.

En las figuras 1.16 y 1.17 se muestran, respectivamente, la distribución de errores que se obtiene con el programa MINIGLASS (74) y la zona básica de las curvas de valoración en estudio.

Valoraciones realizadas a la fuerza iónica 0.4 M

En las Tablas 1.20, 1.21, y 1.22 se dan, respectivamente, los valores individuales de j_{ow} y de $-\log K_w$, para cada valoración obtenidos por análisis de regresión y por el programa MINIPOT (75) (más el valor de E°) y los resultados globales de j_{ow} y $-\log K_w$ obtenidos por los tres métodos. Las figuras 1.18, 1.19 y 1.20 representan, respectivamente, los valores de j_{ow} individuales de cada experiencia, el abanico de rectas de E_{ow} frente a $[OH]^-$ y la distribución de errores que se obtiene con el programa MINIGLASS. La figura 1.21 muestra la zona básica de las curvas de valoración.

Valoraciones realizadas a la fuerza iónica 0.6 M

Las Tablas 1.23, 1.24 y 1.25 muestran, respectivamente, los valores individuales de j_{ow} y $-\log K_w$, obtenidos para cada valoración por análisis de regresión, los valores de E° , j_{ow} y $-\log K_w$ calculados con el programa MINIPOT (75) y los resultados globales de j_{ow} y $-\log K_w$ calculados por los métodos a) y c). Las figuras 1.22, 1.23, 1.24 y 1.25 representan los valores individuales de j_{ow} , el abanico de rectas que se obtiene al representar E_{ow} frente a $[OH]^-$, la distribución de errores según el programa MINIGLASS y la

zona básica de las curvas de valoración.

Valoraciones realizadas a la fuerza iónica 0.7 M

En las Tablas 1.26, 1.27 y 1.28 se muestran, respectivamente, los valores individuales de j_{ow} y $-\log K_w$ obtenidos en el tratamiento de cada valoración, por análisis de regresión, los mismos más el potencial estándar calculados por el programa MINIPOT (75) y los resultados globales de j_{ow} y $-\log K_w$ calculados por los métodos a) y c). Las correspondientes figuras 1.26, 1.27, 1.28 y 1.29 representan los valores individuales de j_{ow} , el abanico de rectas que se obtiene al representar E_{ow} frente a $[OH]^-$, la distribución de errores según el programa MINIGLASS (74) y la zona básica de las curvas de valoración.

TABLA I.17

Valores de j_{0w} y $-\log K_w$ obtenidos por análisis de regresión, así como el coeficiente de correlación, para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y a 25°C.

Valoración	j_{0w}	$-\log K_w$	Coef. Correl.
1	173.5	15.212	0.9907
2	143.7	15.206	0.9969
3	164.6	15.218	0.9961
4	133.8	15.189	0.9924
5	207.6	15.266	0.9892

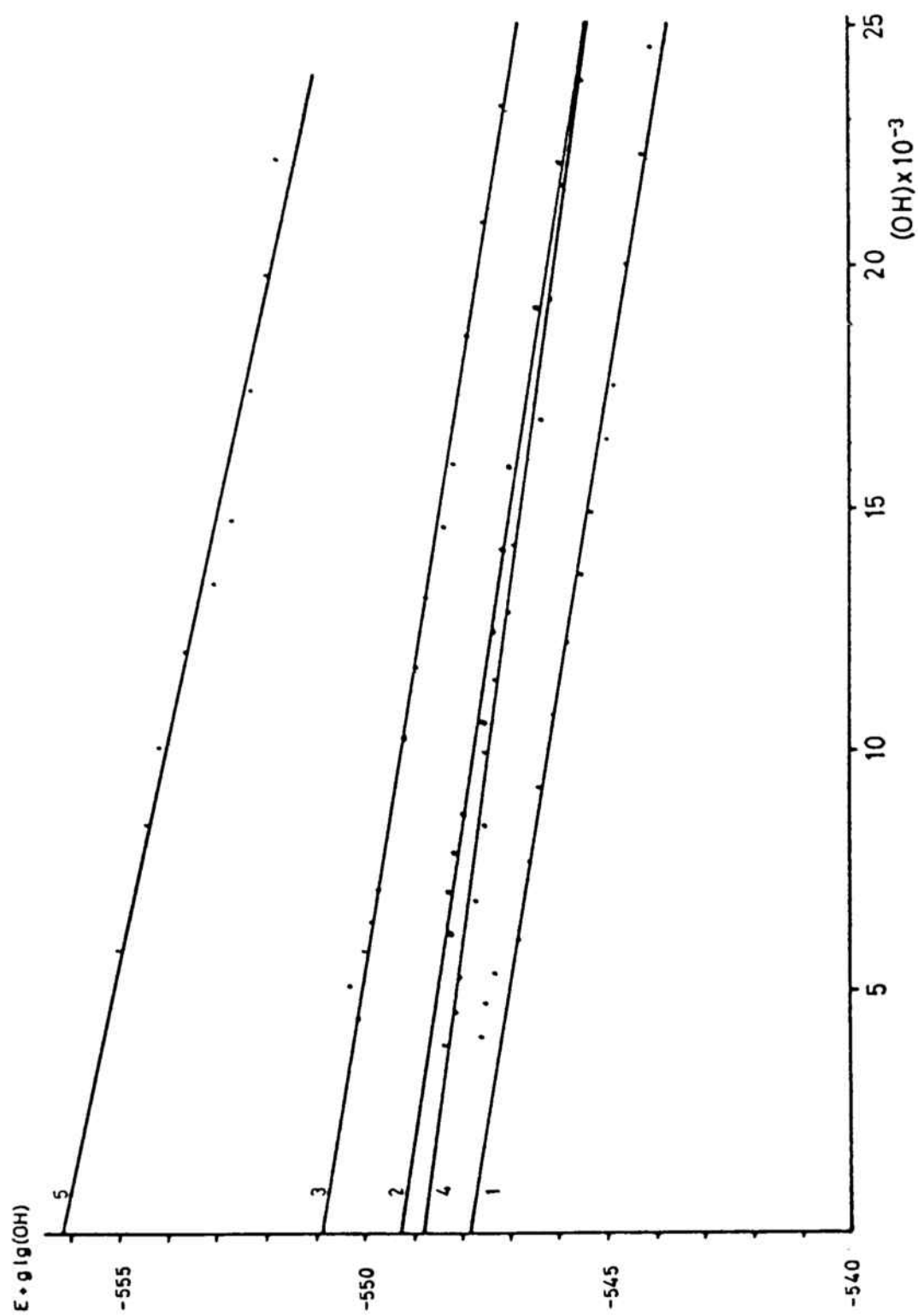


FIGURA 1.14: Determinación gráfica del coeficiente j_{OH} , del potencial de unión líquida en zona básica para una mezcla dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio.

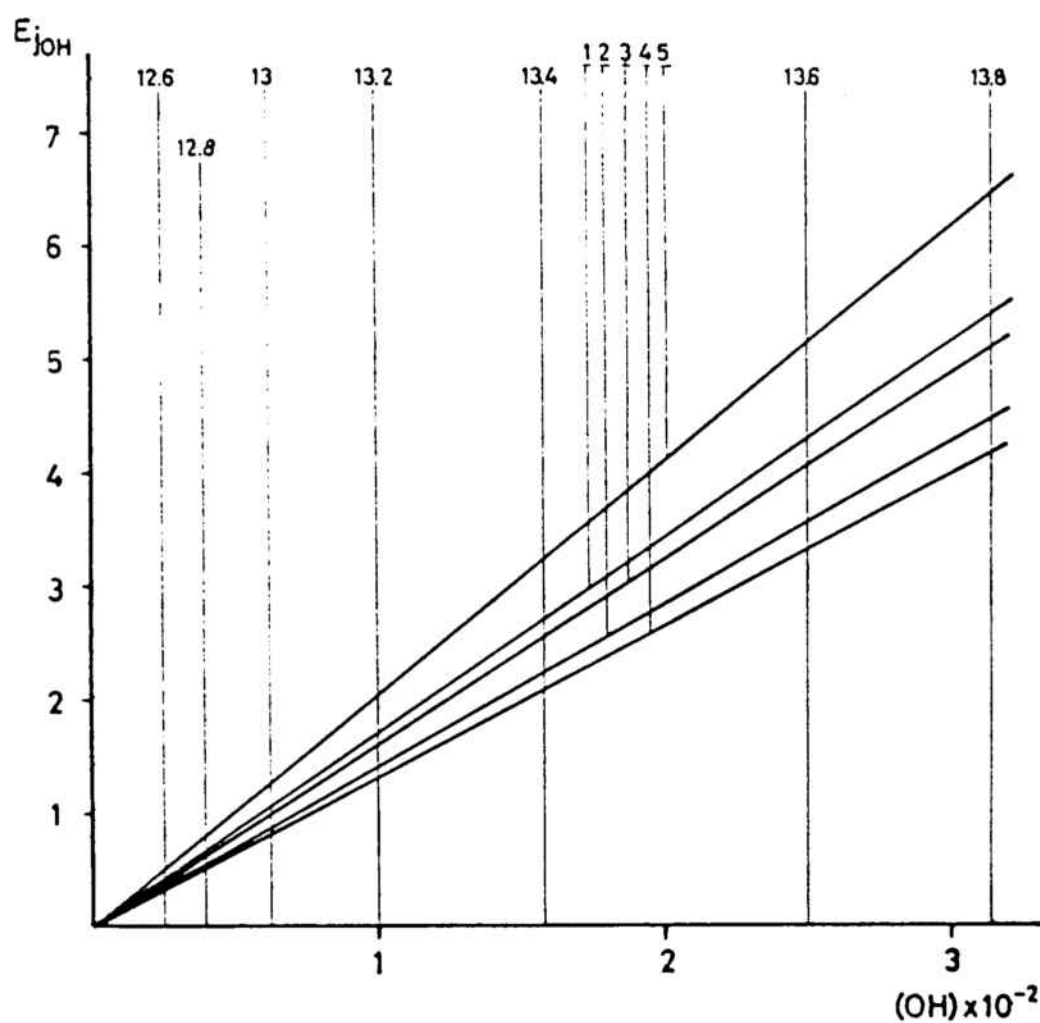


FIGURA 1.15: Potencial de unión líquida en zona básica, E_j , vs. $[\text{OH}]$, para un sistema electrodo en mezclas dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C y a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio.

TABLA 1.18

Valores de j_{ow} , $-\log K_w$ y E° obtenidos mediante el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.2 M y a 25°C.

=====				
Valoración Nº	1	2	3	4

E°	351.7	349.4	349.7	347.1
j_{ow}	95.9	151.0	120.2	153.8
$-\log K_w$	15.18	15.21	15.18	15.25
U	6.4	3.1	1.9	2.4
σ	0.5	0.4	0.3	0.4
=====				

TABLA 1.19

Valores de j_{ow} y $-\log K_w$ obtenidos en el tratamiento global de los datos mediante regresión lineal con corredor de errores y para un 95% de confianza, y mediante el programa MINIGLASS (74); media aritmética de los resultados individuales calculados con el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas a la fuerza iónica 0.2 M.

=====			
Tratamiento	A.Regresión	MINIGLASS	MINIPOT

j_{ow}	164.5 $\pm$ 12	137.6 $\pm$ 2	130.2 $\pm$ 27
$-\log K_w$	-	15.204 $\pm$ 0.002	15.205 $\pm$ 0.03
Coef.Corr.	0.9999997	-	-
Suma de los cuadrados de			
los residuales		1.34 10^{-3}	
σ		4.38 10^{-3}	
=====			

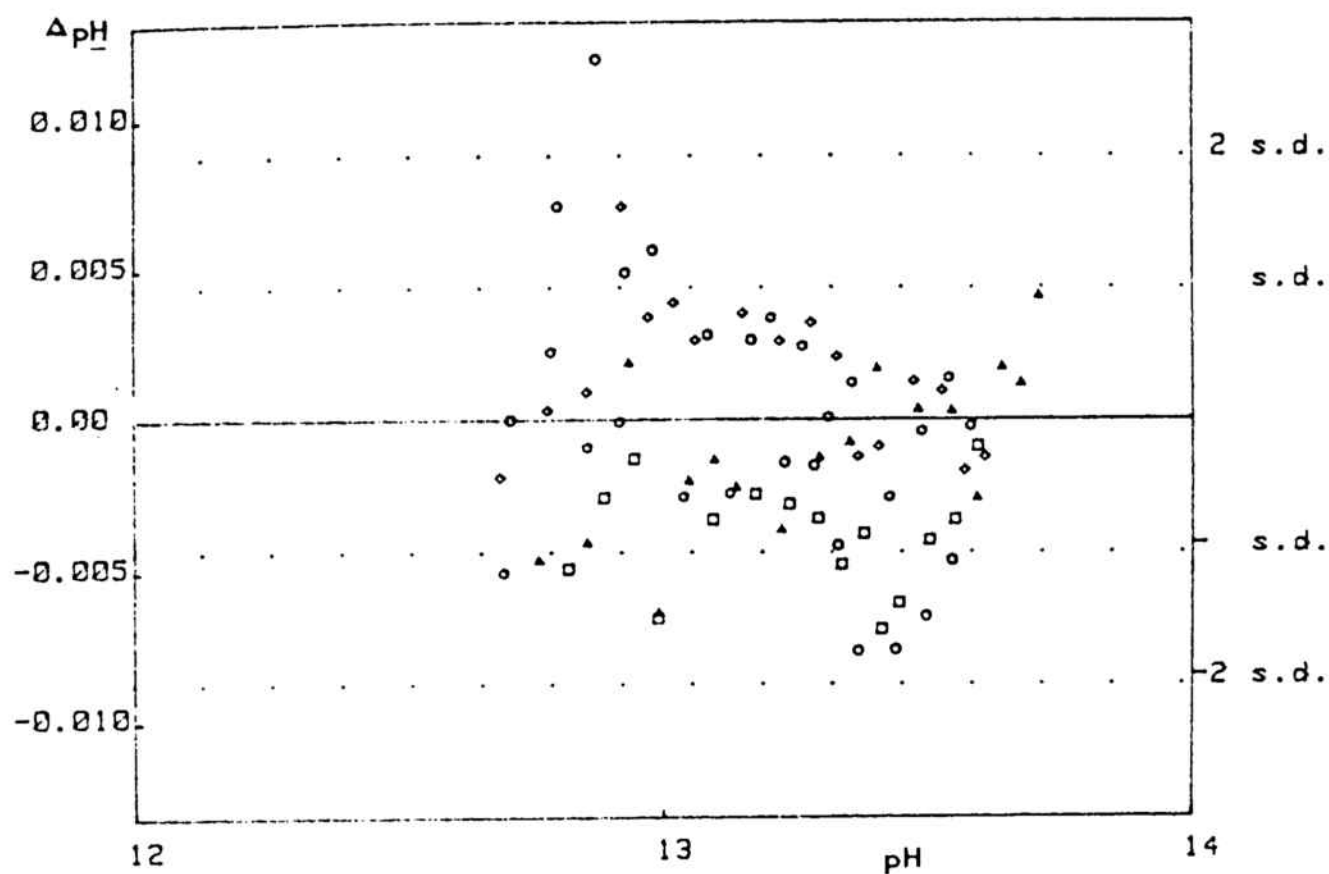


FIGURA 1.16: Distribución de errores (calculado por el programa MINIGLASS) en las valoraciones correspondientes al estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25 $\pm$ C. y a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio.

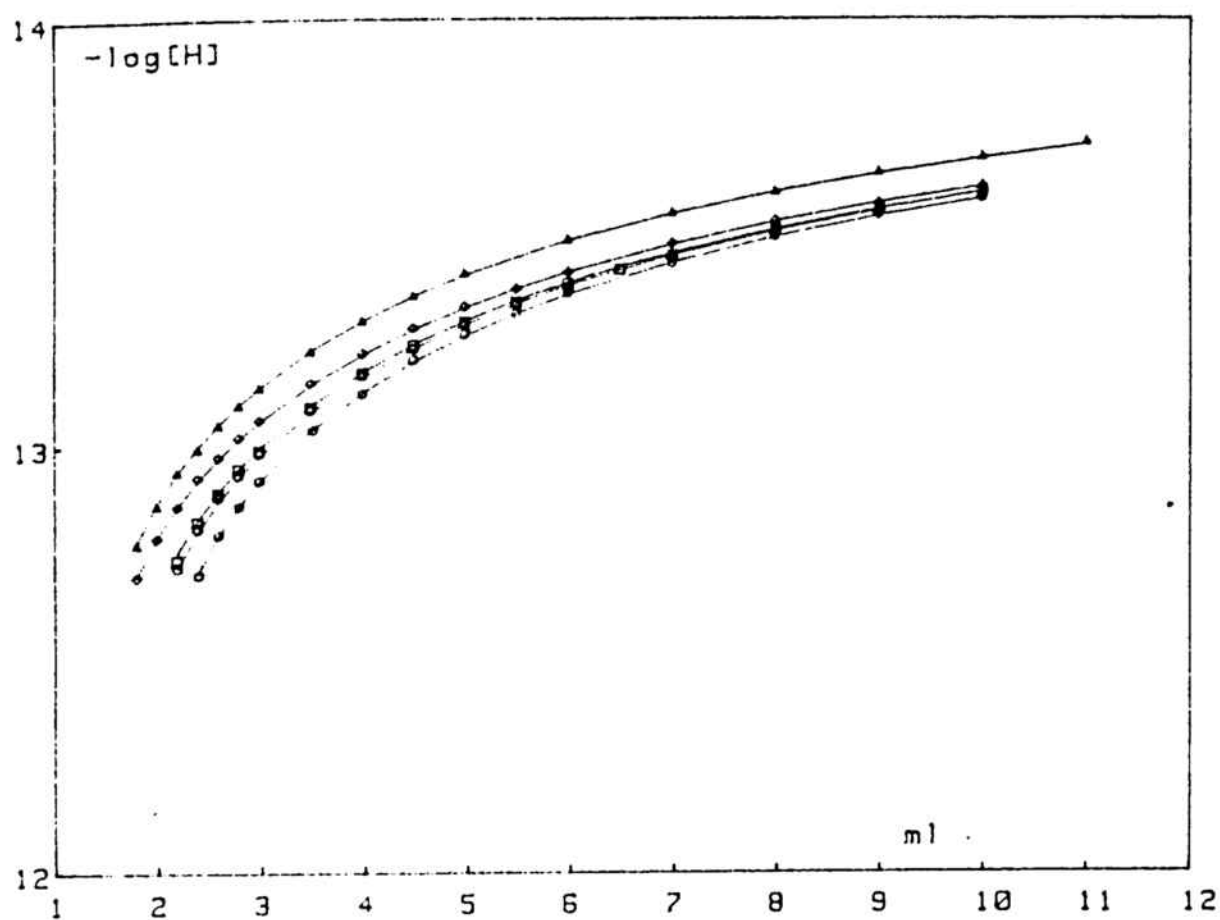


FIGURA 1.17: Curvas de valoración (zona básica) obtenidas en el estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.2 M en nitrato de potasio.

TABLA 1.20

Valores de j_{ow} y $-\log K_w$ obtenidos por análisis de regresión, así como el coeficiente de correlación, para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.4 M y a 25°C.

Valoración	j_{ow}	$-\log K_w$	Coef. Corr.
6	59.8	15.157	0.974
7	147.0	15.151	0.996
8	98.6	15.108	0.952
9	133.1	15.172	0.992
10	103.3	15.030	0.965

TABLA 1.21

Valores de j_{ow} , $-\log K_w$ y E° , obtenidos mediante el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.4 M y a 25°C.

Valoraciones Nº	6	7	8	9	10
E°	352.3	350.4	351.5	348.0	349.1
j_{ow}	58.8	146.5	100.0	131.8	190.5
$-\log K_w$	15.110	15.151	15.110	15.118	15.041
U	13.5	0.41	0.78	0.42	0.90
σ	0.80	0.16	0.22	1.32	0.34

TABLA 1.22

Valores de j_{0w} y $-\log K_w$ obtenidos en el tratamiento global de los datos regresión lineal con corredor de errores y un 95% de confianza, y mediante el programa MINIGLASS (74); media aritmética de los resultados individuales calculados con el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas a la fuerza iónica 0.4 M.

Tratamiento	A.Regresión	MINIGLASS	MINIPOT
j_{0w}	108.9 ± 20	115.8 ± 2	125.5 ± 49
$-\log K_w$	-	15.101 ± 0.001	15.106 ± 0.04
Coef.Corr.	0.99996	-	-
Suma del cuadrado de los resultados		$1.07 \cdot 10^{-3}$	
σ		$4.80 \cdot 10^{-3}$	

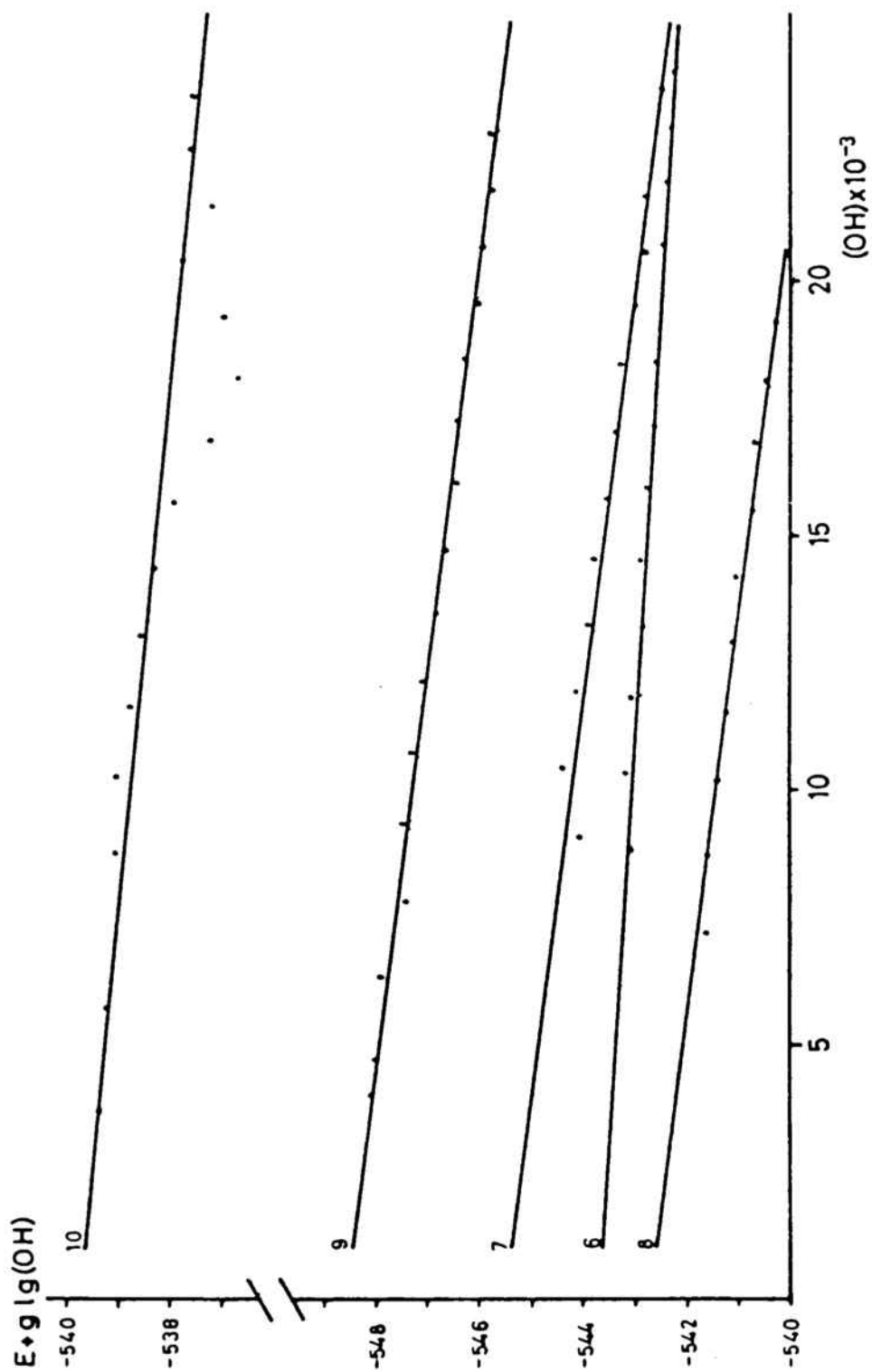


FIGURA 1.18: Determinación gráfica del coeficiente J_{su} , del potencial de unión líquida en zona básica para una mezcla dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.4 M en nitrato de potasio.

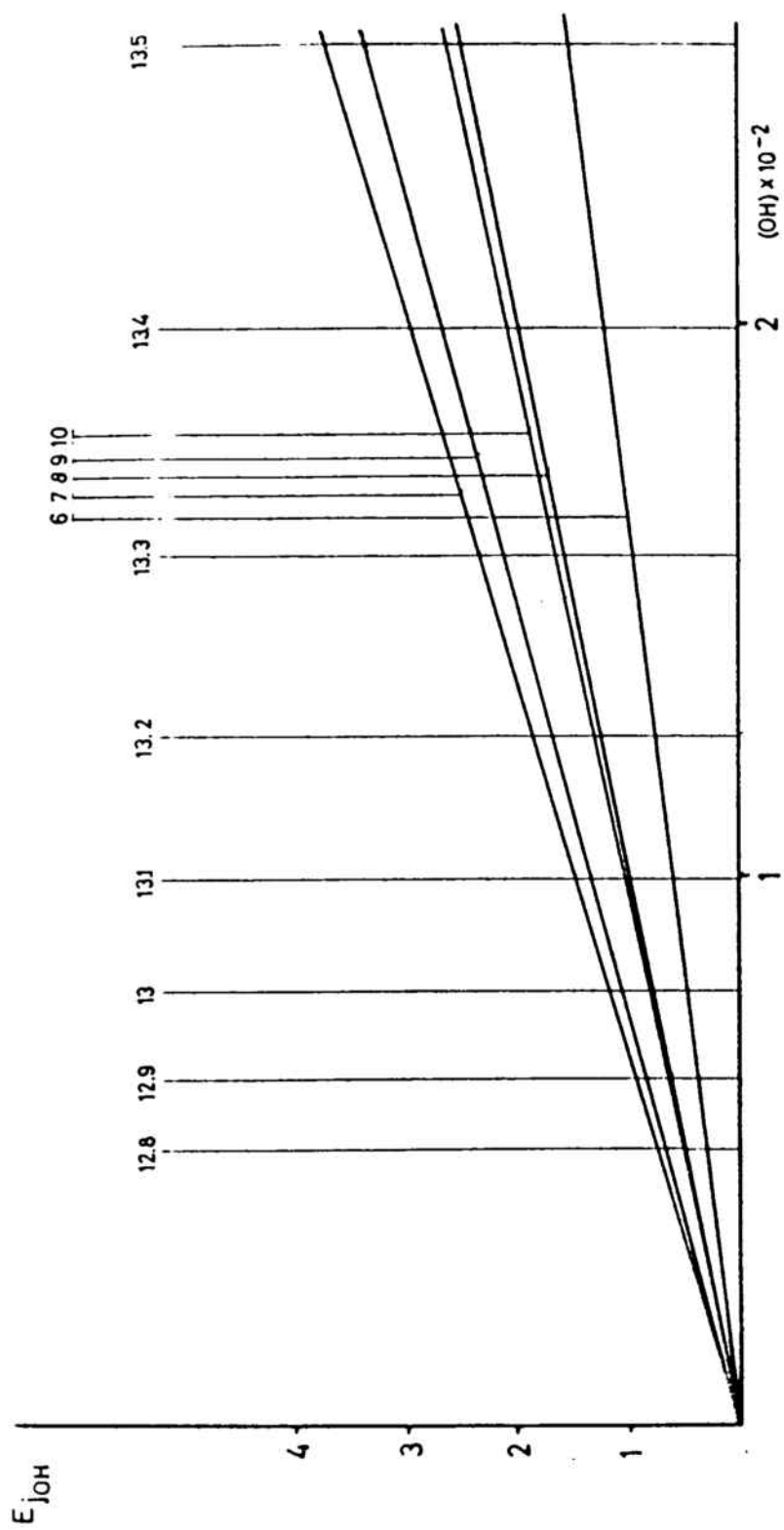


FIGURA 1.19: Potencial de unión líquida en zona básica, E_l , vs. $[OH]$, para un sistema electrodo en mezclas dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C y a la fuerza iónica 0.4 M en nitrato de potasio.

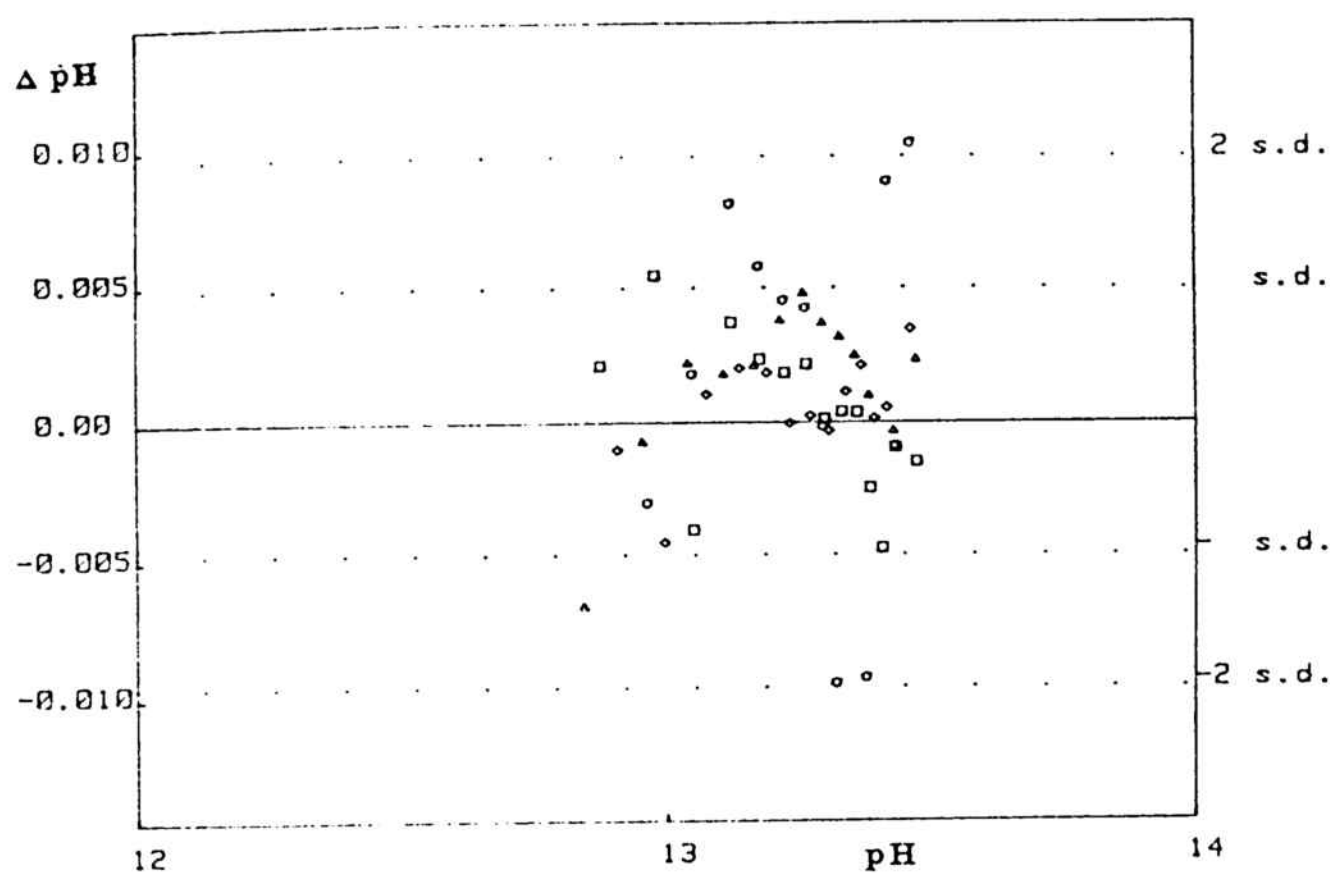


FIGURA 1.20: Distribución de errores (calculado por el programa MINIGLASS) en las valoraciones correspondientes al estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.4 M en nitrato de potasio.

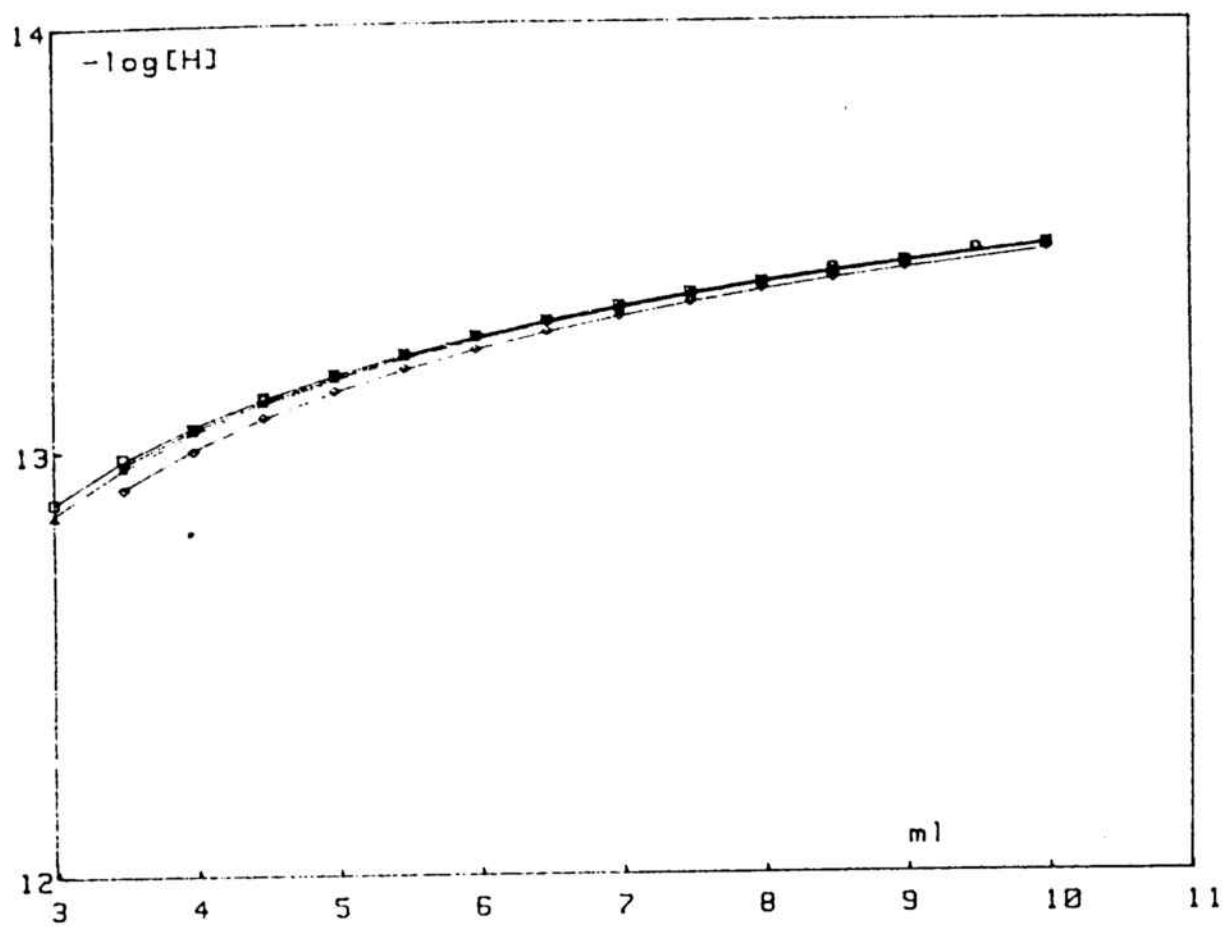


FIGURA 1.21: Curvas de valoración (zona básica) obtenidas en el estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.4 M en nitrato de potasio.

TABLA 1.23

Valores de j_{ow} y $-\log K_w$ obtenidos por análisis de regresión, así como el coeficiente de correlación, para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.6 M y a 25°C.

Valoración	j_{ow}	$-\log K_w$	Coef. Corr.
11	212.4	15.166	0.998
12	300.7	15.007	0.985
13	151.6	15.161	0.998
14	151.1	15.058	0.996
15	158.9	15.074	0.991

TABLA 1.24

Valores de j_{ow} , $\log K_w$ y E° , obtenidos mediante el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1. v/v), a la fuerza iónica 0.6 M y a 25°C.

=====					
Valoración Nº	11	12	13	14	15

E°	343.1	343.2	345.1	344.2	343.6
j_{ow}	173.8	131.8	131.8	138.0	89.1
$-\log k_w$	15.153	14.981	15.158	15.053	15.059
U	0.72	7.07	1.1	3.5	1.1
σ	0.22	0.76	0.32	0.51	0.26
=====					

TABLA 1.25

Valores de j_{ow} y $-\log K_w$, obtenidos en el tratamiento global de los datos mediante regresión lineal con corredor de errores y un 95% de confianza y mediante el programa MINIGLASS (74); media aritmética de los resultados individuales calculados con el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas a la fuerza iónica 0.6 M y a 25°C.

=====			
Tratamiento	A.Regresión	MINIGLASS	MINIPOT

j_{ow}	195.4 $\pm$ 33	154.8 $\pm$ 2.6	132.9 $\pm$ 30
$-\log K_w$	-	15.101 $\pm$ 0.001	15.080 $\pm$ 0.07
Coef.Corr.	0.999998	-	-
Suma del cuadrado de			
los residuales		8.04 10^{-4}	
σ		4.30 10^{-3}	
=====			

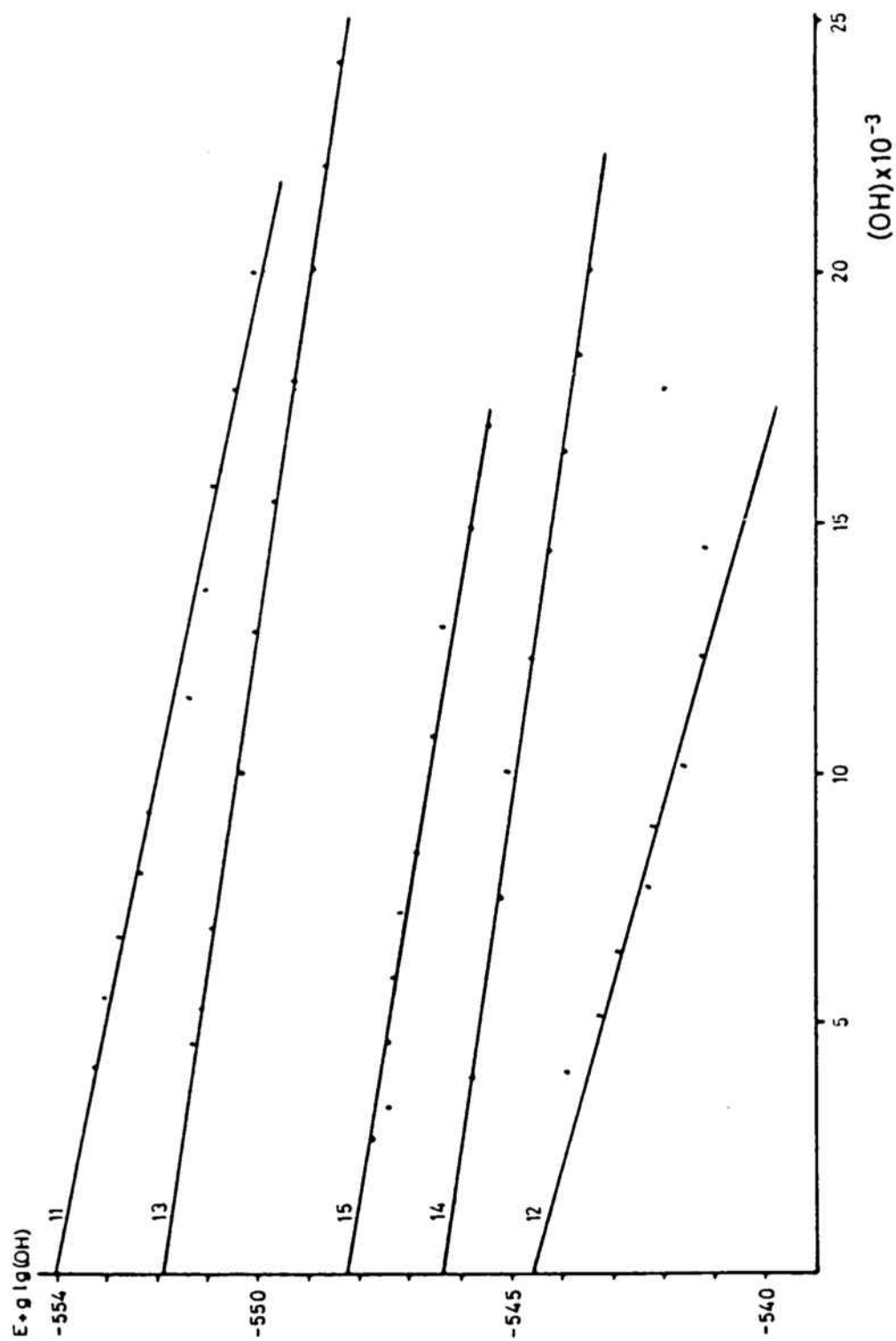


FIGURA 1.22: Determinación gráfica del coeficiente j_m , del potencial de unión líquida en zona básica para una mezcla dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.6 M en nitrato de potasio.

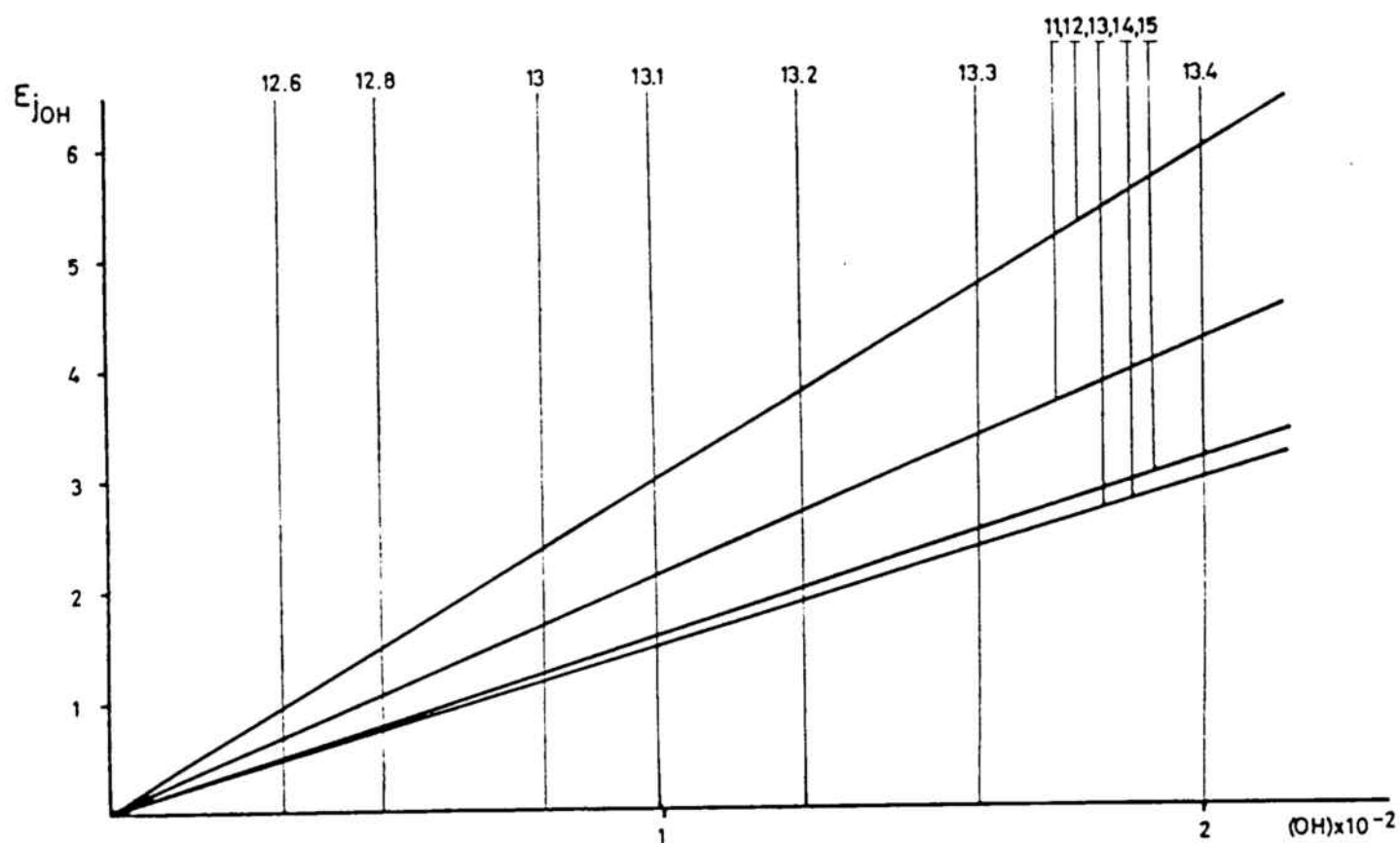


FIGURA 1.23: Potencial de unión líquida en zona básica. E_j vs. $[OH]$, para un sistema electrodo en mezclas dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C y a la fuerza iónica 0.6 M en nitrato de potasio.

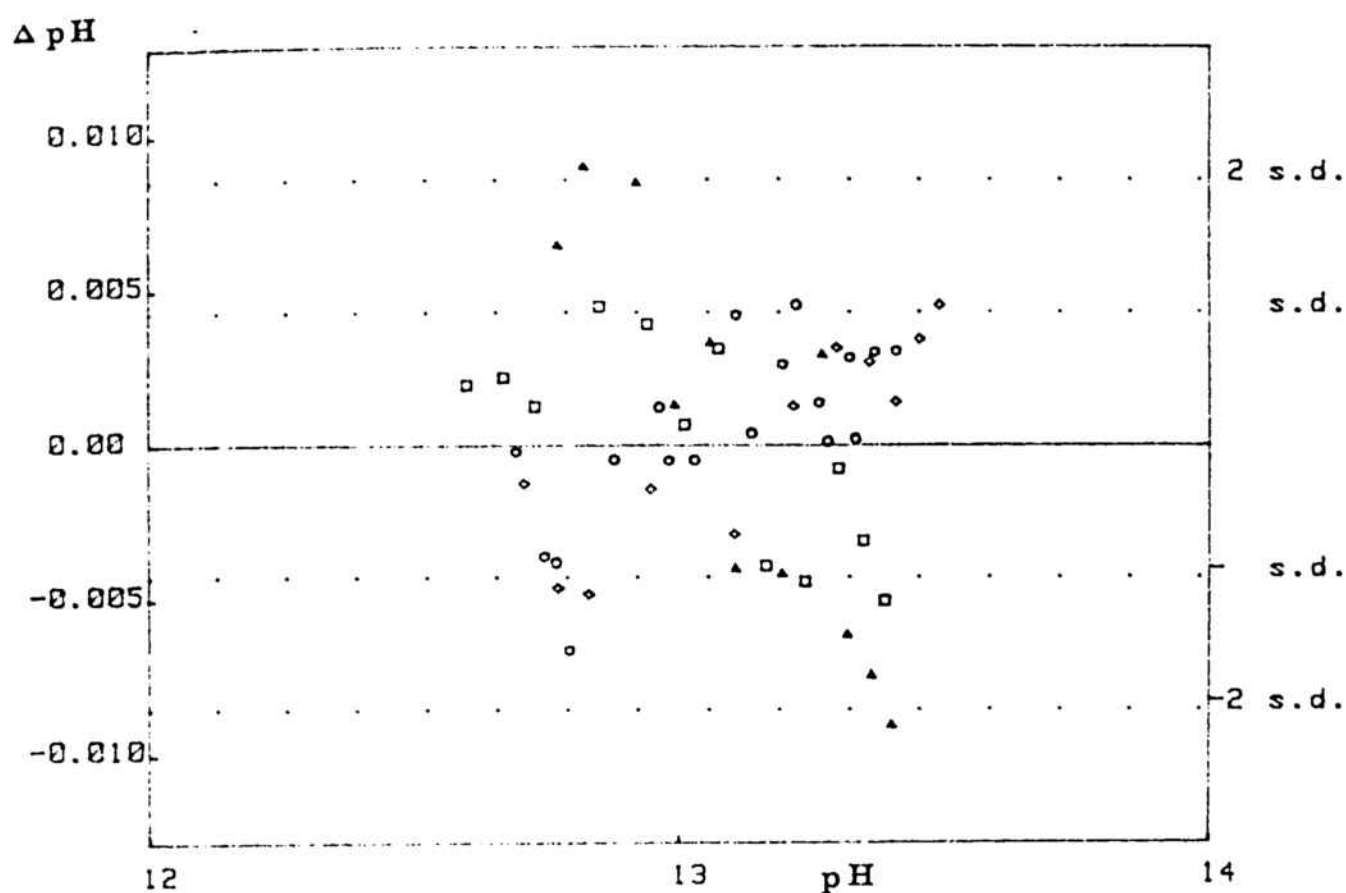


FIGURA 1.24: Distribución de errores (calculado por el programa MINIGLASS) en las valoraciones correspondientes al estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.6 M en nitrato de potasio.

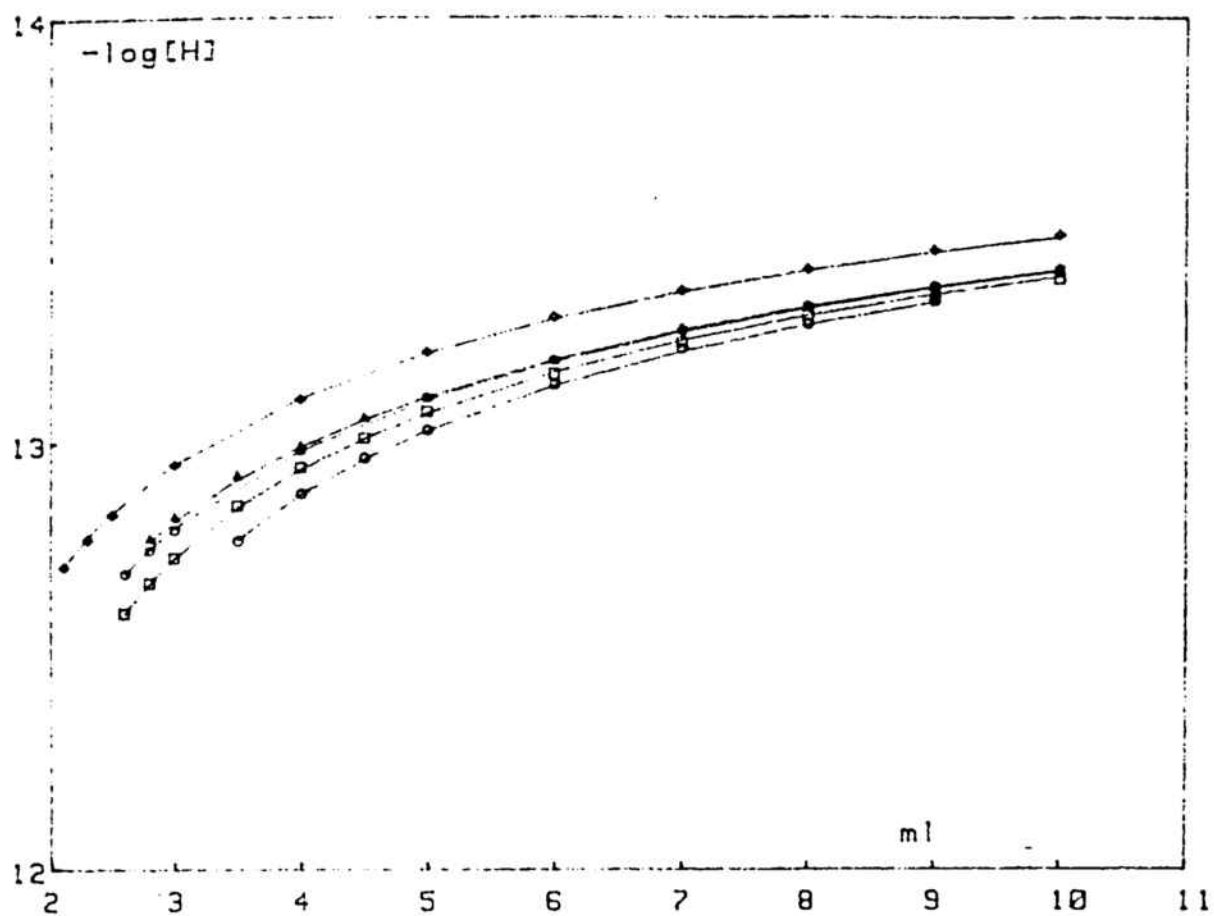


FIGURA 1.25: Curvas de valoración (zona básica) obtenidas en el estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.6 M en nitrato de potasio.

TABLA 1.26

Valores de j_{ow} y $-\log K_{ow}$ obtenidos por análisis de regresión, así como el coeficiente de correlación, para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.7 M y 25°C.

Valoración	j_{ow}	$-\log K_{ow}$	Coef. Corr.
16	198.4	15.124	0.997
17	183.9	15.164	0.998
18	175.2	15.100	0.997
19	178.3	15.087	0.990
20	188.1	15.039	0.995

TABLA 1.27

Valores de j_{ow} , $-\log K_w$ y E° obtenidos mediante el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas en soluciones en dioxano-agua (1:1, v/v), a la fuerza iónica 0.7 M y a 25°C.

Valoración Nº	16	17	18	19	20
E°	348.4	347.8	347.8	345.4	344.3
j_{ow}	42.6	109.6	177.8	199.5	173.7
$-\log K_w$	15.044	15.138	15.103	15.092	15.031
U	91	0.27	0.53	0.47	0.50
σ	3.18	0.16	0.16	0.15	0.18

TABLA 1.28

Valores de j_{0M} y $-\log K_L$ obtenidos en el tratamiento global de los datos mediante regresión lineal con corredor de errores y un 95% de confianza y mediante el programa MINIGLASS (74); media aritmética de los resultados individuales calculados con el programa MINIPOT (75), para las experiencias realizadas a la fuerza iónica 0.7 M y a 25°C.

Tratamiento	A.Regresión	MINIGLASS	MINIPOT
j_{0M}	185.7 ± 5	71.3 ± 2	140.6 ± 64
$-\log K_L$	-	15.099 ± 0.004	15.081 ± 0.04
Coef.Corr.	0.999996	-	-
Suma del cuadrado de los residuales		$2.3 \cdot 10^{-3}$	
σ		$5.9 \cdot 10^{-3}$	

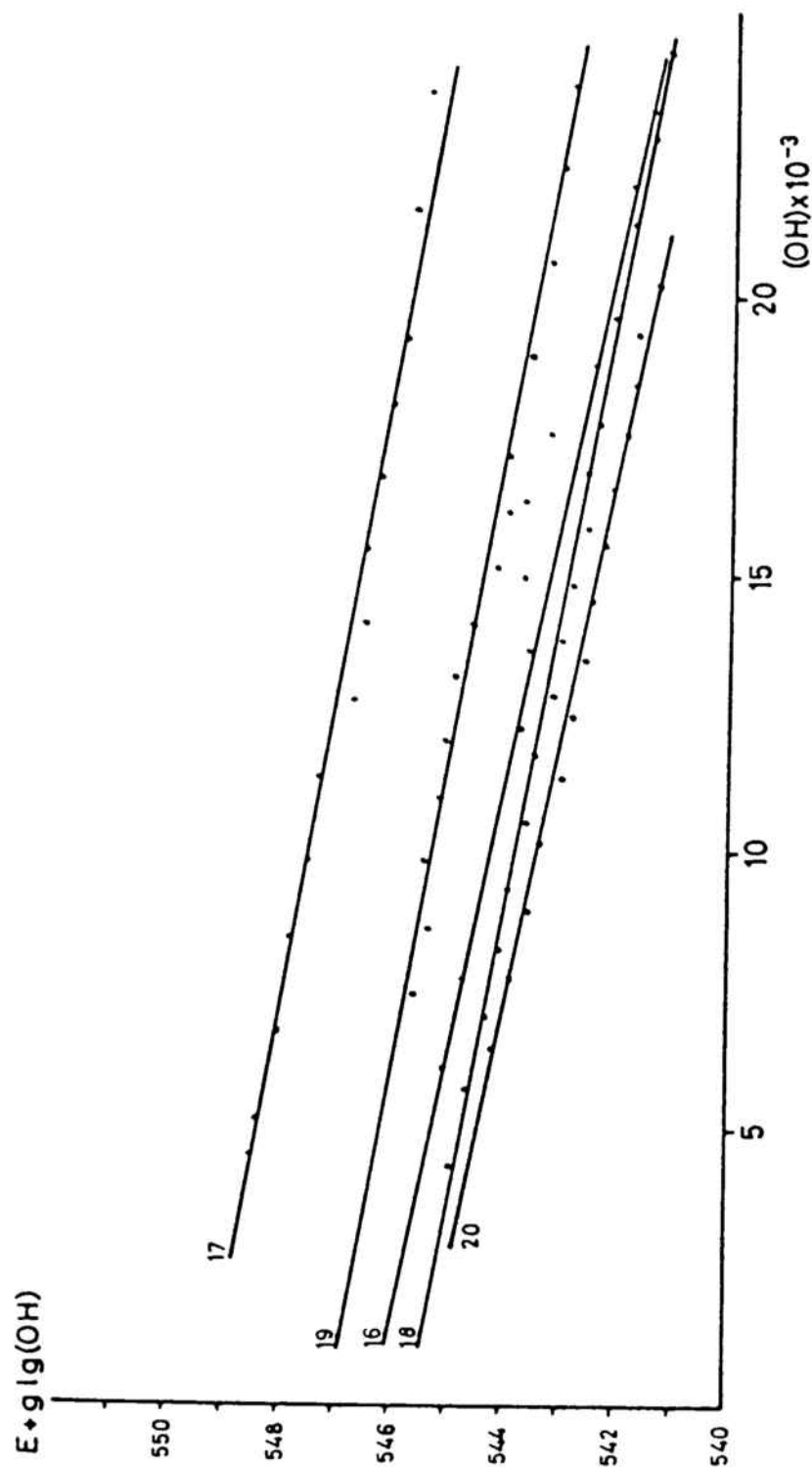


FIGURA 1.26: Determinación gráfica del coeficiente j_{av} , del potencial de unión líquida en zona básica para una mezcla dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.7 M en nitrato de potasio.

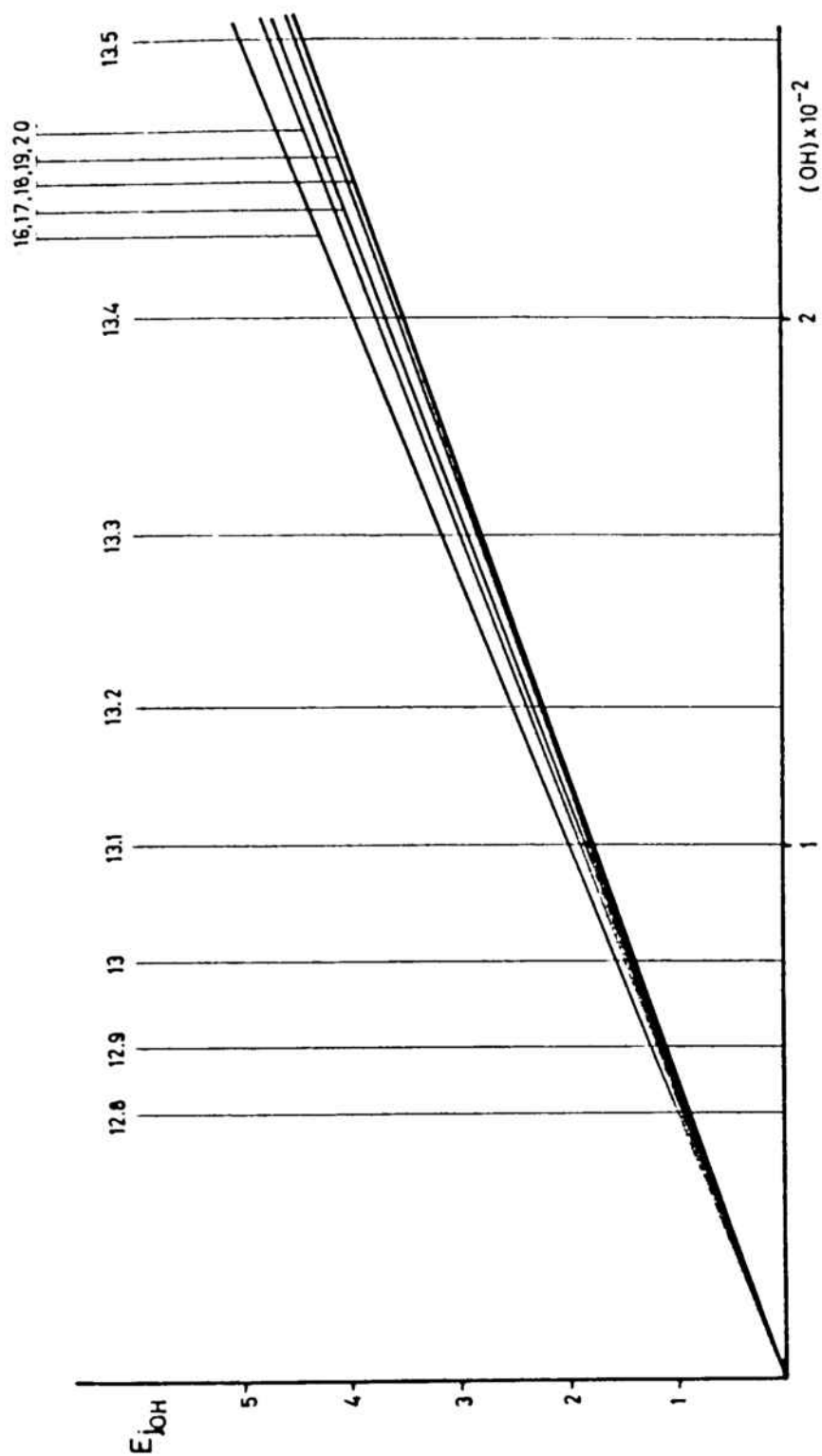


FIGURA 1.27: Potencial de unión líquida en zona básica, E_{ion} , vs. (OH) , para un sistema electrodo en mezclas dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C y a la fuerza iónica 0.7 M en nitrato de potasio.

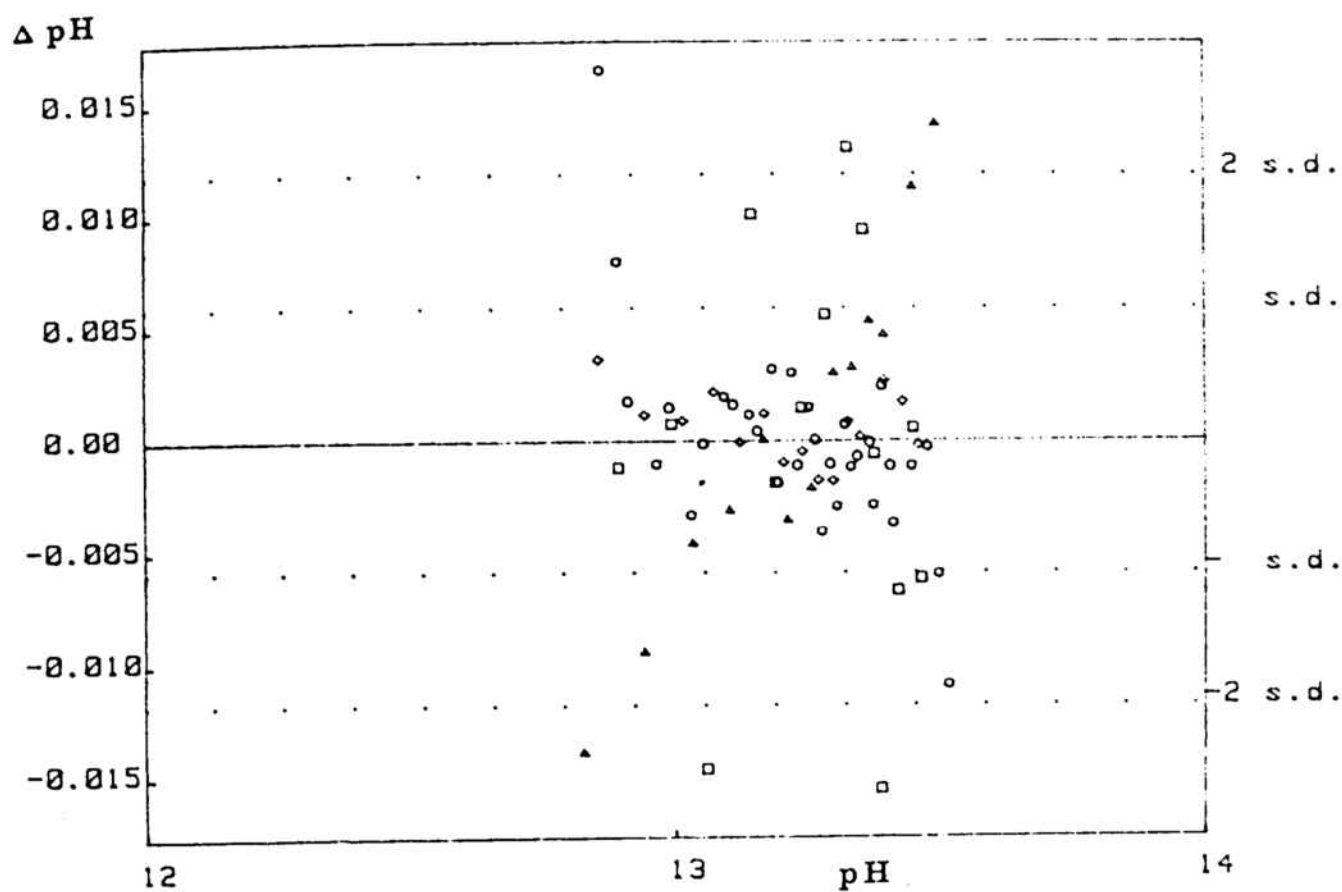


FIGURA 1.28: Distribución de errores (calculado por el programa MINIGLASS) en las valoraciones correspondientes al estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.7 M en nitrato de potasio.

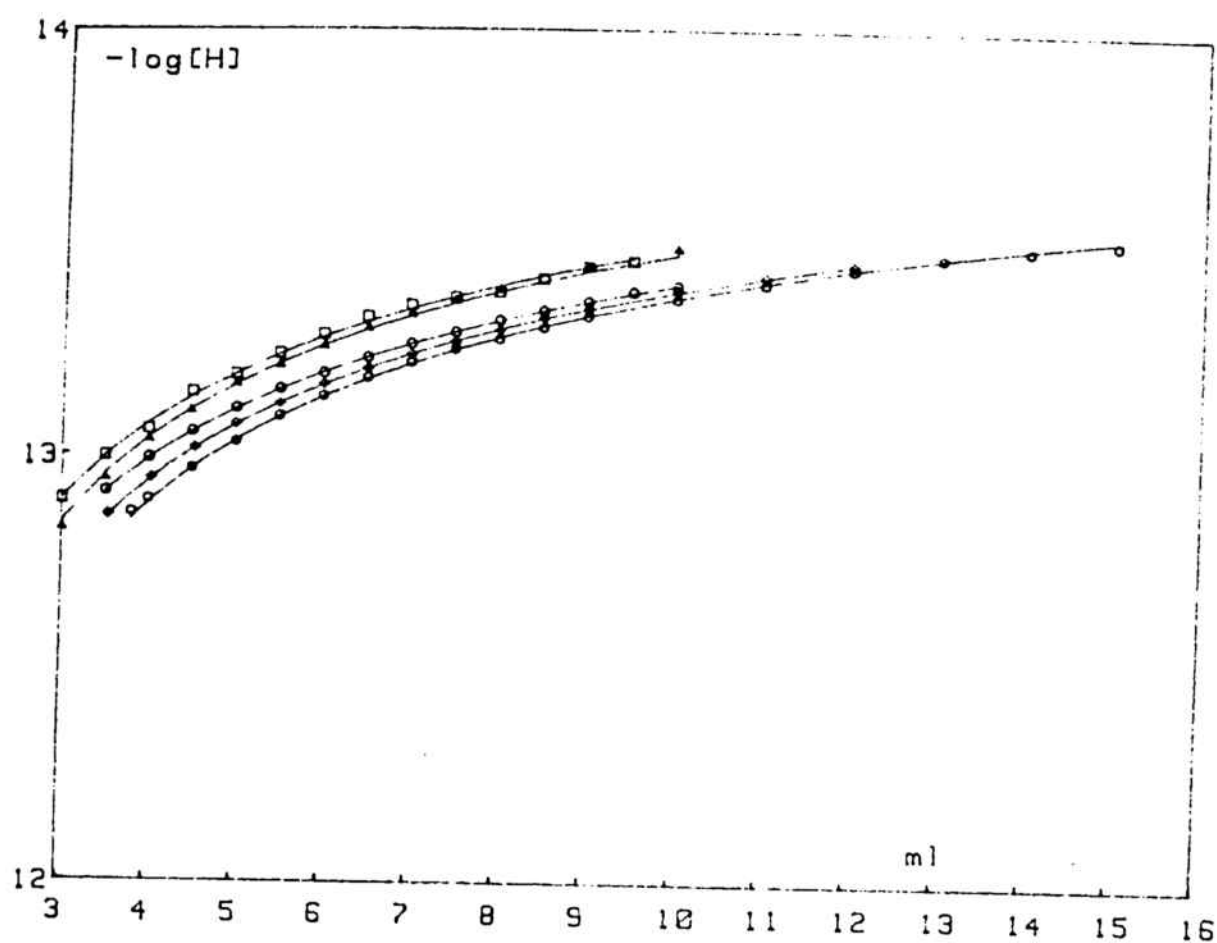


FIGURA 1.29: Curvas de valoración (zona básica) obtenidas en el estudio del potencial de unión líquida en zona básica en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v), a 25°C. y a la fuerza iónica 0.7 M en nitrato de potasio.

e) Discusión de los resultados

El valor del potencial de unión líquida que se origina en la celda de trabajo entre una solución de nitrato de potasio en dioxano-agua (1:1, v/v) alcalinizada con hidróxido de potasio y una solución acuosa de cloruro de potasio contenida en el electrodo de referencia y en el puente salino de agar-agar es notablemente superior al que se origina en medio ácido. Los valores del + factor j_{0w} varían, como es lógico, con la fuerza iónica de la solución de nitrato de potasio, presentando un mínimo a la fuerza iónica 0.4 M.

Teniendo en cuenta la precisión del pHmetro utilizado (± 0.1 mV), las lecturas de potencial en medio alcalino deberán corregirse por el potencial de unión líquida siempre que $j_{0w} [\text{OH}] \geq 0.1$ mV. Tomando los valores extremos de j_{0w} dados en las páginas anteriores, y los valores de $-\log K_w$ deducidos simultáneamente se puede calcular de esta condición límite que la corrección por el potencial de unión líquida en medio básico, podrá ignorarse siempre que se trabaje con soluciones de pH inferior a 12.06 o 11.8.

1.3.- ESTUDIO DEL PRODUCTO IÓNICO DEL MEDIO

Para completar el estudio acerca del disolvente mixto dioxano-agua y de su comportamiento potenciométrico se determina el producto iónico del medio en las distintas condiciones de trabajo que se necesitarán posteriormente para la determinación de las constantes de protonación de nuestros reactivos y de formación de sus complejos.

Más adelante se explicarán con detalle las razones de la elección de las diferentes condiciones de trabajo tanto en lo relativo al porcentaje de dioxano como a la fuerza iónica.

3.1.- Parte experimental

a) Método de trabajo.

El producto iónico se determina a partir de datos potenciométricos, de acuerdo con los métodos seguidos por la escuela escandinava. Se utiliza el método de Gran (59) para la calibración "in situ" de la celda (I) y la determinación de su potencial standard, utilizando los datos obtenidos en valoración de ácido fuerte con base fuerte. A partir de los valores conocidos del potencial standard E° , de la acidez inicial total y de las lecturas de potencial en soluciones de concentraciones conocidas de ión

hidróxido, se calcula el valor del producto iónico del medio según la expresión:

$$E = E^{\circ} + g \log (K_w / h) + E_j \quad [13]$$

donde $g = 59.158$ mV a 25°C . No se considera el potencial de unión líquida en la zona ácida ya que en el intervalo de estudio para estas experiencias puede considerarse despreciable. Sin embargo, si que consideramos el potencial de unión líquida en zona básica, debido a que los experimentos realizados se utilizan simultáneamente para determinar dicho potencial a fuerzas iónicas superiores a 0.1 M: toda vez que es en esa zona de pH donde tiene lugar la desprotonación completa del ácido 3-hidroxí-2-naftoico (pH 12.6-13.7).

b) Sistema de medida

Para la medida de la fem se emplea la siguiente celda:

G.E / Solución de trabajo // puente salino / R.E (I)

X = % dioxano agar-KCl...

μ = fuerza iónica

donde X = 20, 30, 40 y 50% de dioxano (v/v) en la mezcla.

G.E representa un electrodo de vidrio (RADIOMETER G202B) y R.E un electrodo de referencia de calomelanos (RADIOMETER K401). Esta celda se halla termostaticada (por circulación

de agua por una camisa exterior) a 25.00 ± 0.1 . Las lecturas de potencial se realizan con un pHmetro RADIOMETER RESEARCH PHM64 (precisión 0.1 mV). Las adiciones de reactivo se realizan con una bureta automática METROHM MULTIDOSIMAT E_415 con unidad intercambiable de 10 ml.

Como sistema de agitación se utiliza el burbujeo del nitrógeno previamente purificado y agitación magnética.

El estudio se divide en dos partes:

3.2.- Cálculo de pK_a en función del porcentaje de co-disolvente a fuerza iónica 0.1 M.

3.3.- Cálculo de pK_a en función de la fuerza iónica del medio en soluciones en dioxano-agua con un contenido constante en dioxano (1:1, v/v).

3.2.- Producto iónico del medio en función del porcentaje de co-disolvente a la fuerza iónica constante 0.1 M.

a) Preparación de soluciones

Se preparan soluciones stock de hidróxido de potasio y de nitrato de potasio empleado para fijar el medio iónico. **Hidróxido de potasio:** La solución se prepara con el mismo porcentaje de dioxano y a la misma fuerza iónica (0.1 M en nitrato de potasio) que la solución a valorar, por dilución adecuada de la solución acuosa de hidróxido de potasio previamente purificada según ya se ha descrito (40). Se es-

tandariza frente a biftalato potásico (PROBUS p.a) recristalizado y seco, utilizando fenolftaleína como indicador.

Medio iónico: Se prepara a partir de una solución stock acuosa de nitrato de potasio que contiene ácido nítrico entre 10^{-3} y 10^{-4} M a la que se añade el dioxano y el agua necesarios para que la solución final tenga la fuerza iónica 0.1 M y el porcentaje requerido de dioxano.

b) Resultados

En la Tabla I.29 se dan los valores experimentales que conducen al cálculo posterior del producto iónico del medio a la fuerza iónica 0.1 M, 25°C y varios porcentajes de dioxano. Las valoraciones números 1-5 han sido realizadas en soluciones conteniendo el 20% de dioxano (v/v) en la mezcla disolvente; las números 6-10 lo han sido en soluciones al 30% de dioxano (v/v) en la mezcla; las números 11-14 en soluciones al 40% de dioxano (v/v) en la mezcla y las números 15-20 en soluciones al 50% de dioxano (v/v) en la mezcla disolvente.

En la Tabla I.30 se muestran los valores obtenidos para el producto iónico del medio a la fuerza iónica 0.1 M, en las diversas mezclas disolventes estudiadas. En el cálculo del producto iónico según la ecuación 13 no se ha tenido en cuenta la corrección del potencial de unión líquida. Se dan también en la Tabla las fracciones molares de

co-disolvente en dichas mezclas y los valores calculados de la inversa de sus constantes dieléctricas.

TABLA 1.29

Valores experimentales obtenidos para el cálculo del producto iónico del medio a fuerza iónica 0.1 M, 25°C y varios porcentajes de dioxano.

Para cada valoración se dan los siguientes datos:

Primera línea: Número de puntos, volumen inicial, potencial estandard, g. concentración de hidróxido de potasio valorante (con signo negativo) y concentración inicial de ácido mineral en la celda.

Segunda línea y siguientes: Se dan los pares de puntos experimentales, volumen añadido y potencial leído.

20% de dioxano

Valoración 1

12	50.00	368.60	59.157	-0.0392	0.00084		
0.00	186.2		0.20	181.1	0.40	174.9	0.60 164.9
0.80	151.6		1.00	112.5	1.30	-247.5	1.40 -259.9
1.60	-273.2		1.80	-283.1	2.00	-289.4	2.20 -295.1

Valoración 2

12	50.00	367.80	59.157	-0.0392	0.00084		
0.00	185.6		0.20	180.6	0.40	174.3	0.60 164.1
0.80	150.1		1.00	105.0	1.20	-248.3	1.40 -260.0
1.60	-275.0		1.80	-283.0	2.00	-290.2	2.20 -295.0

Valoración 3

12	50.00	368.80	59.157	-0.0392	0.00082		
0.00	185.8		0.20	180.3	0.40	173.1	0.60 164.4
0.80	147.5		1.00	115.6	1.30	-246.7	1.40 -258.9
1.60	-272.0		1.80	-280.8	2.00	-288.4	2.20 -294.1

Valoración 4

12	50.00	369.20	59.157	-0.0386	0.00079		
0.00	185.5		0.20	180.4	0.40	173.6	0.60 163.6
0.80	145.6		1.00	99.2	1.20	-241.8	1.40 -263.7
1.60	-277.0		1.80	-284.6	2.00	-290.5	2.20 -295.9

Valoración 5

14	40.00	355.90	59.157	-0.0386	0.00084		
0.00	173.9		0.20	166.6	0.30	163.7	0.40 157.3
0.50	150.7		0.60	145.0	0.70	130.3	1.00 -246.4
1.10	-266.6		1.20	-277.3	1.40	-292.1	1.60 -301.4
1.80	-307.6		2.00	-313.2			

30% de dioxano

Valoración 6

14	50.00	354.20	59.157	-0.0583	0.00072			
0.00		168.3	0.10	164.0	0.20	158.3	0.30	151.1
0.40		141.5	0.50	126.3	0.60	86.2	0.80	-247.6
0.90		-290.8	1.00	-301.9	1.10	-309.7	1.20	-316.0
1.30		-320.9	1.50	-327.4				

Valoración 7

13	50.00	352.80	59.157	-0.0583	0.00074			
0.00		167.7	0.10	164.8	0.20	157.7	0.30	151.3
0.40		142.1	0.50	127.5	0.60	91.8	0.80	-283.6
0.90		-297.5	1.00	-307.3	1.10	-314.2	1.20	-319.4
1.30		-324.1						

Valoración 8

13	50.00	352.70	59.157	-0.0583	0.00072			
0.00		166.8	0.10	162.3	0.20	156.5	0.30	149.3
0.40		139.6	0.50	124.0	0.60	75.5	0.70	-259.6
0.80		-292.1	0.90	-303.3	1.00	-309.0	1.20	-321.9
1.40		-329.3						

Valoración 9

13	50.00	353.90	59.157	-0.0583	0.00074			
0.00		166.9	0.10	164.1	0.20	158.7	0.30	152.0
0.40		142.6	0.50	128.0	0.60	94.0	0.70	-246.6
0.80		-282.6	0.90	-298.1	1.00	-307.6	1.20	-320.2
1.40		-328.7						

Valoración 10

11	35.00	352.70	59.157	-0.0583	0.00070		
0.00	166.2	0.10	159.3	0.20	149.7	0.30	134.0
0.40	86.7	0.50	-264.0	0.60	-297.0	0.72	-308.6
0.80	-316.7	0.90	-323.3	1.00	-328.3		

40% de dioxano

Valoración 11

11	50.00	355.30	59.157	-0.0767	0.00125		
0.00	183.9	0.20	176.4	0.40	166.5	0.60	148.1
0.80	88.9	1.00	-307.5	1.20	-334.7	1.40	-346.3
1.60	-355.3	1.80	-361.2	2.00	-366.5		

Valoración 12

12	50.00	355.20	59.157	-0.0767	0.00125		
0.00	183.6	0.20	176.3	0.40	166.4	0.60	147.6
0.80	85.9	0.90	-295.6	1.00	-316.5	1.20	-338.4
1.40	-349.1	1.60	-357.6	1.80	-362.9	2.00	-367.6

Valoración 13

12	50.00	355.20	59.157	-0.0767	0.00128		
0.00	183.7	0.20	177.0	0.40	167.7	0.60	150.3
0.80	105.8	0.90	-299.3	1.00	-314.2	1.20	-337.2
1.40	-347.7	1.60	-355.4	1.80	-361.8	2.00	-366.8

Valoración 14

11	25.00	353.40	59.157	-0.0767	0.00131		
0.00	182.0		0.10	175.8	0.20	167.0	0.30 150.6
0.40	112.8		0.50	-310.3	0.60	-336.4	0.70 -346.2
0.80	-353.5		0.90	-360.7	1.00	-364.9	

Valoración 15

10	50.00	355.40	59.157	-0.0988	0.00134		
0.00	185.5		0.20	177.4	0.40	163.2	0.60 130.0
0.80	-334.7		1.00	-361.2	1.20	-375.4	1.40 -384.4
1.60	-391.1		1.80	-396.2			

50% de dioxano

Valoración 16

13	50.00	355.30	59.157	-0.0988	0.00135		
0.00	185.2		0.10	181.8	0.20	176.3	0.30 171.4
0.40	162.7		0.50	150.1	0.60	132.4	0.80 -337.3
0.90	-351.9		1.00	-363.7	1.20	-375.2	1.40 -384.3
1.60	-391.0						

Valoración 17

14	50.00	354.50	59.157	-0.0988	0.00127		
0.00	183.1	0.10	179.1	0.20	173.1	0.30	167.4
0.40	157.5	0.50	146.2	0.60	112.5	0.80	-343.7
0.90	-356.0	1.00	-366.5	1.20	-378.8	1.40	-386.8
1.60	-393.0	1.80	-397.9				

Valoración 18

14	50.00	353.50	59.157	-0.0988	0.00138		
0.00	184.1	0.10	180.8	0.20	175.4	0.30	170.7
0.40	162.0	0.50	153.1	0.60	131.1	0.80	-324.1
0.90	-344.4	1.00	-359.1	1.20	-373.5	1.40	-383.1
1.60	-389.2	1.80	-394.9				

Valoración 19

12	35.00	355.80	59.157	-0.0988	0.00123		
0.00	184.4	0.10	176.9	0.20	166.8	0.30	155.4
0.40	116.8	0.50	-286.7	0.60	-346.9	0.70	-359.6
0.80	-370.5	0.90	-377.6	1.00	-381.7	1.20	-390.5

valoración 20

15	50.00	355.70	59.157	-0.0988	0.00133		
0.00	185.3	0.10	181.7	0.20	176.1	0.30	171.2
0.40	162.5	0.50	147.5	0.60	12935.0	0.80	-335.4
0.90	-349.3	1.00	-361.6	1.20	-374.1	1.40	-382.6
1.60	-389.0	1.80	-393.9	2.00	-397.6		

TABLA 1.30

Producto iónico del medio a la fuerza iónica 0.1 M. en nitrato de potasio a 25°C en varias mezclas agua-dioxano de distinto porcentaje de dioxano. Se dan los valores de la fracción molar de co-disolvente, n_2 , y de la función $(1/\epsilon_{1,2,3,4} - 1/\epsilon_{1,2,3,4})$ donde $\epsilon_{1,2,3,4}$ es la constante dieléctrica de las diversas mezclas estudiadas.

=====			
% DIOXANO	- LOG K_w	FRACCION MOLAR	$1/\epsilon_1 - 0.0128$
(v/v)		n_2	

20	14.31 ± 0.01	0.0502	0.0032
30	14.59 ± 0.02	0.0831	0.0059
40	14.96 ± 0.03	0.1236	0.0098
50	15.36 ± 0.02	0.1745	0.0151
=====			

3.3.- Producto iónico del medio en función de la fuerza iónica, en soluciones de contenido constante de dioxano (50%).

a) Preparación de soluciones

Se preparan a partir de las mismas soluciones stock descritas en 2.a. ajustando el disolvente al 50% de dioxano (v/v) y el contenido de nitrato potásico al nivel que se desea estudiar.

b) Resultados

Los datos experimentales que corresponden a las determinaciones potenciométricas que permiten el cálculo del producto iónico del medio a las distintas fuerzas iónicas y en soluciones al 50% de dioxano, juntamente con la representación gráfica de las curvas potenciométricas que corresponden a cada fuerza iónica se han dado anteriormente en el apartado 2.3 (Tablas 1.16 y figuras 1.17, 1.21, 1.25 y 1.29).

En la Tabla 1.31 se muestran los valores del producto iónico del medio obtenidos a partir de estos datos utilizando los programas MINIPOT (75) y MINIGLASS (74). Los valores correspondientes al programa MINIPOT son las medias aritméticas de los resultados obtenidos para cada curva

potenciométrica. mientras que los valores dados por el programa MINIGLASS resultan del tratamiento conjunto de todos los puntos experimentales a cada fuerza iónica.

TABLA 1.31

Valores del producto iónico del medio a 25°C en soluciones al 50% de dioxano. que contienen nitrato de potasio a varias fuerzas iónicas. (Calculados mediante los programas MINIPOT y MINIGLASS).

=====		
FUERZA IONICA	- log K _w	

μ	MINIPOT	MINIGLASS

0.1	15.36 ± 0.02	-
0.2	15.20 ± 0.03	15.204 ± 0.002
0.4	15.10 ± 0.04	15.101 ± 0.001
0.6	15.08 ± 0.07	15.102 ± 0.001
0.7	15.08 ± 0.04	15.099 ± 0.004
=====		

3.4.- Análisis de los resultados

a) Producto iónico del medio en función del porcentaje de co-disolvente.

De la representación de los valores obtenidos para el logaritmo del producto iónico del medio (a 25°C y a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio) en función de la fracción molar de co-disolvente se obtiene una recta (figura 1.30) cuya ecuación es $pK_s = 13.88 + 8.5 n_2$ (coeficiente de correlación = 0.99949) donde n_2 es la fracción molar de dioxano en la mezcla. Los valores corregidos de los parámetros de la recta para un grado de confianza del 95% son 13.88 ± 0.09 para la ordenada en el origen y 8.5 ± 0.8 para la pendiente.

A partir de esta ecuación y por extrapolación se obtienen los valores del logaritmo del producto iónico del agua pura (13.88) y de un disolvente mixto con el 10% de dioxano (14.07), ambos a 25°C y conteniendo nitrato de potasio 0.1 M.

Según el modelo de Born (61), que considera que las interacciones son sólo de tipo electrostático y que dependen sólo de la constante dieléctrica del medio y del radio iónico solvatado, el valor del producto iónico del medio en las mezclas estudiadas debe variar linealmente con la inversa de la constante dieléctrica. En la figura 1.31 se ve que esta linealidad se cumple bien para las mezclas de

constante dieléctrica más elevada.

Según el citado modelo de Born, si consideramos el producto iónico del medio como una constante de acidez que corresponde al equilibrio: $2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, la relación entre el producto iónico de un medio mixto y el del agua se puede expresar como:

$$\text{pKw}_{\text{mixto}} - \text{pKw}_{\text{agua}} =$$

$$= (N_A (z_i e)^2 / 2.3 RT 2r_i) (1/\epsilon_{\text{mixto}} - 0.0128)$$

donde N_A es el número de Avogadro, R es la constante de los gases expresada en $\text{J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, T es la temperatura en $^\circ\text{K}$, e es la carga del electrón en Newton A, r_i es el radio iónico solvatado en A y 0.0128 es el valor numérico de la inversa de la constante dieléctrica del agua. Sustituyendo los valores numéricos de las constantes resulta:

$$\text{pKw}_{\text{mixto}} - \text{pKw}_{\text{agua}} = (122 z_i^2 / r_i) (1/\epsilon_{\text{mixto}} - 0.0128)$$

Aplicando mínimos cuadrados a los puntos experimentales se obtiene una recta de pendiente 87.9 ± 19 y coeficiente de correlación 0.997 para un 95% de confianza. La ordenada en el origen, que correspondería ser el valor del producto iónico del agua pura, resulta ser 14.05 ± 0.2 .

Despejando el radio iónico solvatado de la pendiente obtenida se obtiene un valor de $r_i = 1.38 \text{ A}$ para el ión hidróxido: este valor es inferior al esperado ya que en la bibliografía se le atribuye un valor aproximado de 3 A. Tanto esta discrepancia como el defectuoso ajuste a la recta teórica puesto de manifiesto por el deficiente

coeficiente de correlación hallado pueden ser atribuida la existencia de otro tipo de interacciones y no sólo a las puramente electrostáticas entre los iones resultantes de la auto-disociación del agua, que podrían ser debidas a la diferente capacidad de formación de puentes de hidrógeno que posee el dioxano (sólo aceptor de protones) con respecto al agua (aceptora y dadora de protones en la formación de dichos puentes) o a la destrucción de la estructura de ésta por influencia del dioxano.

Puede resultar interesante correlacionar los valores del logaritmo de la constante del producto iónico de las diversas mezclas dioxano-agua con los valores de la polaridad de las mismas medida por la función $E_r(30)$ de Reichardt obteniéndose una correlación de 0.99885 superior a la que se obtiene en función de la inversa de la constante dieléctrica.

b) Producto iónico del medio en función de la fuerza iónica

De la expresión de K_w en función de las actividades de las especies participantes en el equilibrio:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-] f_{H_3O} f_{OH}}{[H_2O]^2 f_{H_2O}^2}$$

y aplicando la ecuación de Davies (55) para el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones se puede obtener

los coeficientes de actividad de los iones se puede obtener una expresión que da el producto iónico del medio en función de la fuerza iónica del mismo. Si en la ecuación de Davies se sustituyen los valores de A y B de Debye-Huckel que corresponden a las condiciones de trabajo (50% de dioxano y 25°C de temperatura) la expresión que se obtiene es la siguiente:

$$pK_w^* = pK_w + (3.301 \sqrt{\mu} / (1 + a \cdot 4.865 \cdot 10^{-7} \sqrt{\mu})) - C\mu \quad [14]$$

donde pK_w^* es la constante termodinámica del producto iónico del medio (dioxano-agua (1:1, v/v)) a la fuerza iónica cero, μ es la fuerza iónica, a es el radio medio de los iones solvatados y C es la constante introducida por Davies.

Mediante un programa de cálculo iterativo basado en una subrutina del programa MINIPOT y desarrollado por Beltran (73), en el que parte de unos valores aproximados de los parámetros a determinar (que en este caso son pK_w^* , a y C) y se minimiza una función U igual a la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los respectivos valores calculados después de cada ciclo de iteración, se calculan simultáneamente los tres parámetros desconocidos. Después de doce ciclos de iteración el ajuste a los valores experimentales de μ y pK_w^* (recogidos en la Tabla 1.31) es máximo (o sea, el valor de U es mínimo). Los valores que se obtienen para los tres parámetros son los siguientes:

$$pK_w^* = 16.07 \pm 0.02$$

$$a = 2.10 \pm 0.20$$

$$C = 0.70 \pm 0.08$$

siendo la suma de los cuadrados de los residuales = 0.00016
y la desviación estándar $\sigma = 0.005$

En la figura 1.32 se muestra la representación de los puntos experimentales y la curva continua es la representación gráfica de la función 14 con los valores obtenidos de los parámetros.

c) Escala absoluta de acidez

Según Kreshkov (76) la constante de autoprotólisis de un disolvente suministra una medida de la "escala absoluta" de acidez. Los resultados que hemos obtenido del producto iónico del medio en las distintas condiciones de fuerza iónica y porcentaje de dioxano nos permiten para cada caso dar una idea acerca de la escala absoluta de acidez.

En la figura 1.33 se muestra una representación en barras de las distintas escalas de acidez. Según esta gráfica se observa una ligera ampliación de la escala al aumentar el porcentaje de dioxano. mientras que al trabajar a un porcentaje fijo de dioxano y aumentar la fuerza iónica se observa una pequeña disminución en la escala de acidez.

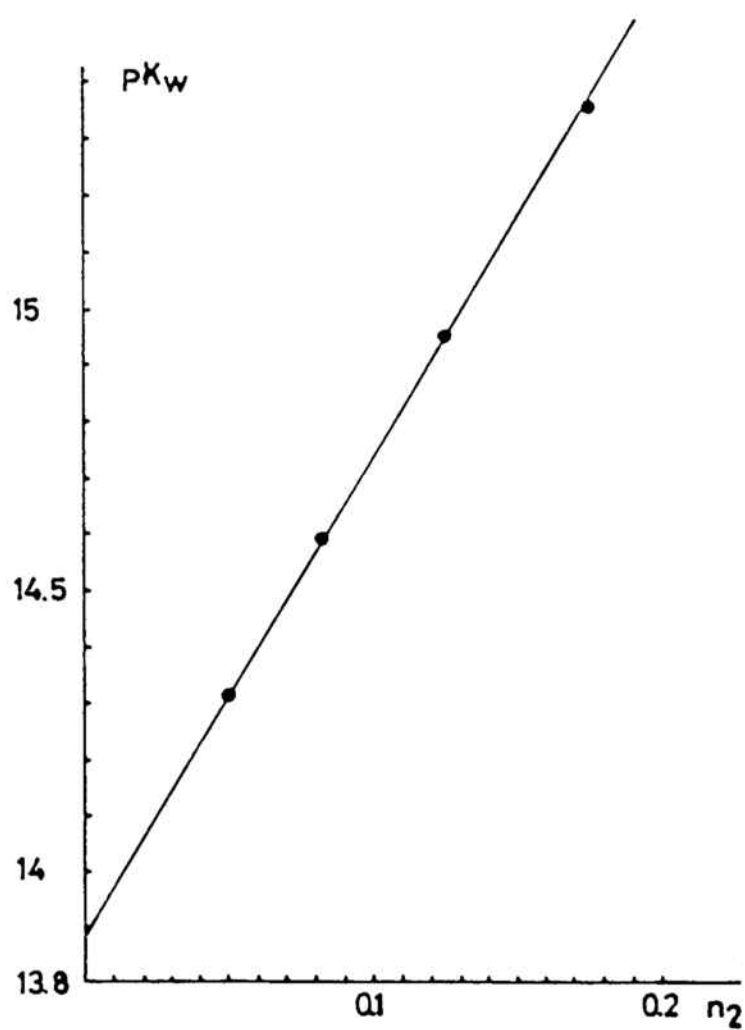


FIGURA 1.30: Producto iónico del medio. pK_w , vs. tracción molar de dioxano, n_2 , a 25°C, y a fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio.

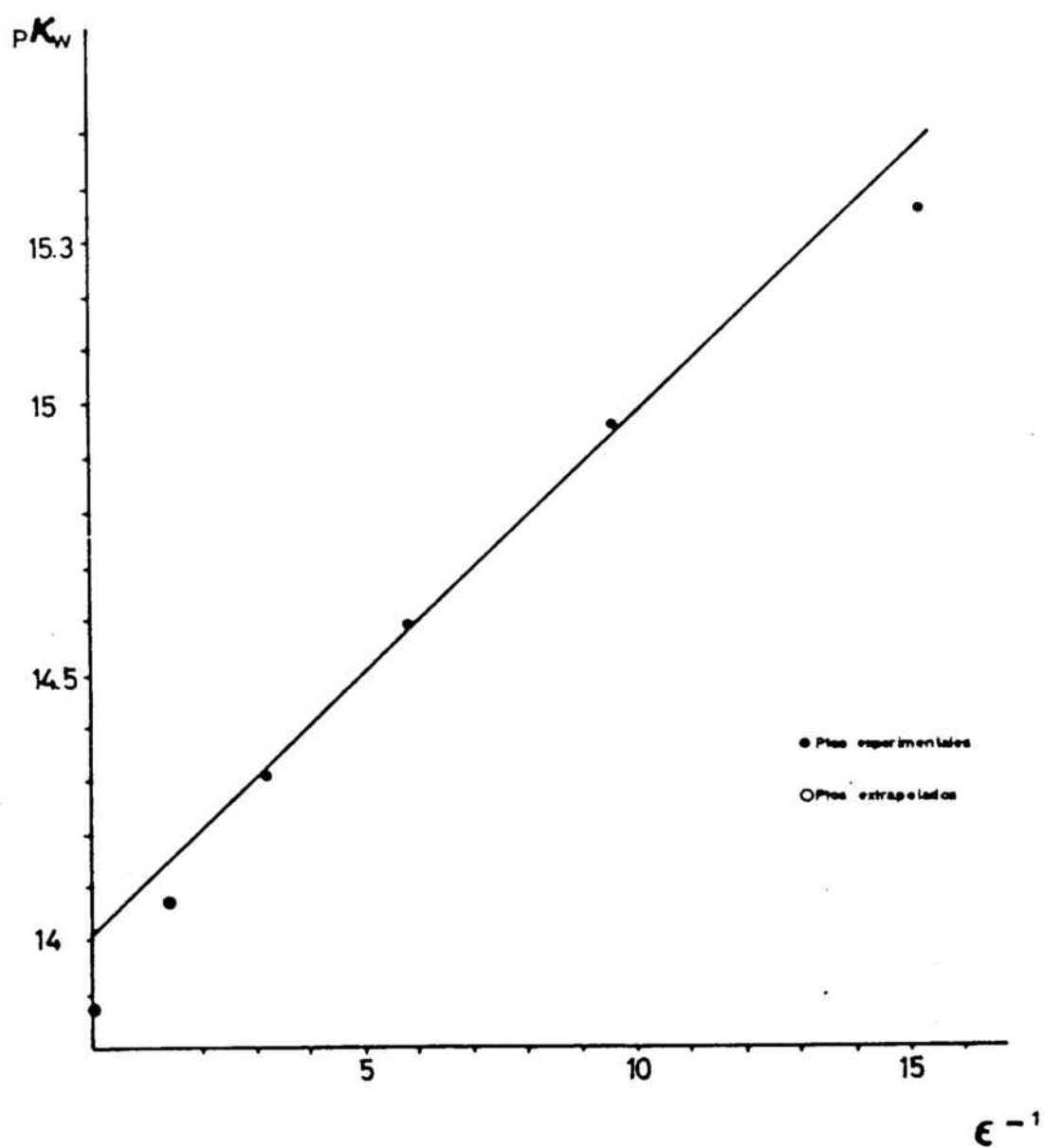


FIGURA 1.31: Producto iónico del medio, pK_w , vs. la inversa de la constante dieléctrica, a 25°C, y a la fuerza iónica 0.1 M en nitrato de potasio.

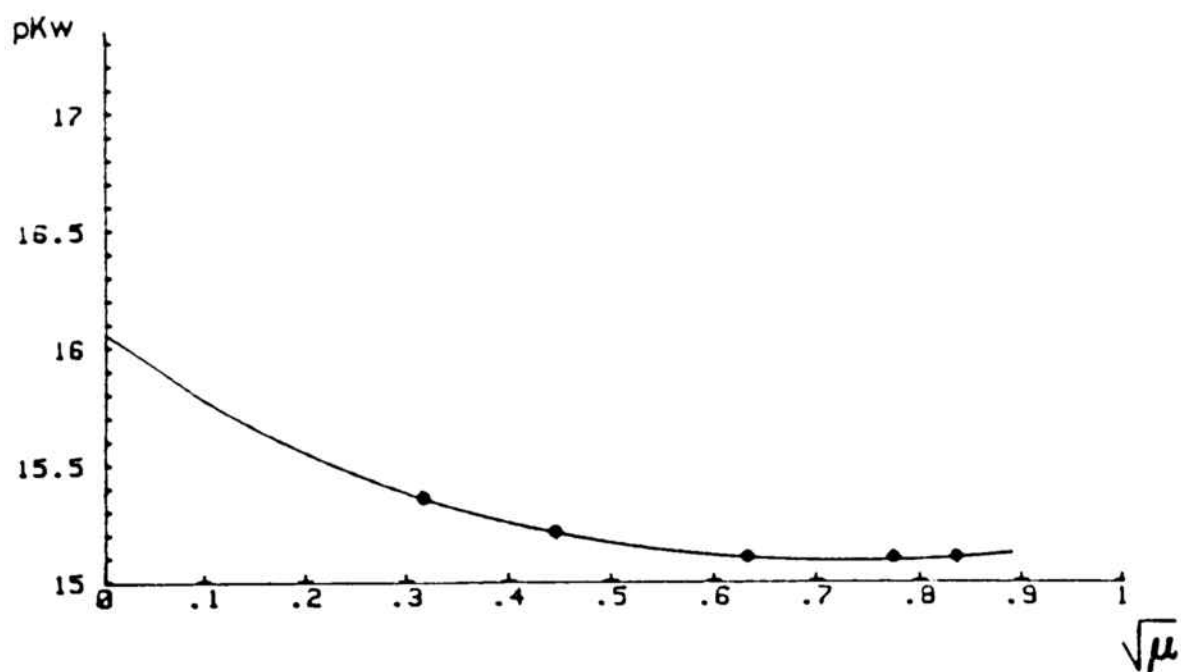


FIGURA 1.32: Producto iónico del medio, pK_w , vs la raíz cuadrada de la fuerza iónica, $\sqrt{\mu}$, en soluciones dioxano-agua (1:1, v/v) y a 25°C.

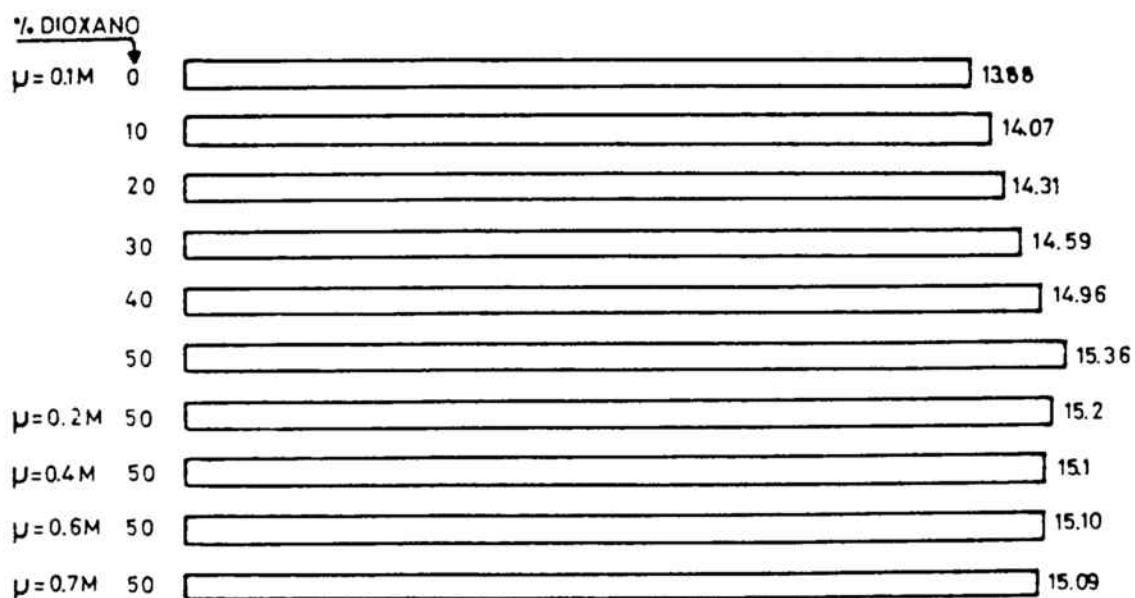


FIGURA 1.33: Representación gráfica de las distribuciones de ^{14}C en el medio orgánico en función de las diferentes condiciones de trabajo a 25°C.

1.4.- Bibliografía

- 1.- C.L. De Ligny y M.Rehbach. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 1960. 79. 727.
- 2.- C.L. De Ligny. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 1960. 79. 731.
- 3.- R.G. Bates. M. Paabo y R.A. Robinson. J. Phys. Chem.. 1963. 67. 1833.
- 4.- R.G. Bates. " Determination of pH ". 2nd. ed.. John Wiley and Sons. New York 1973.
- 5.- W.J. Geselma. C.L. De Ligny. A.G. Remijnse y H.A. Blijleven. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 1966. 85. 647.
- 6.- M. Calvin y K.W. Wilson. J. Amer. Chem. Soc.. 1945. 2003.
- 7.- LeGrand G. Van Uitert y Ch. Hass. J. Amer. Chem. Soc.. 1953, 75. 451; 455: 457; 2739.
- 8.- M. Yasuda. Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. 32. 429.
- 9.- D.J. Glover. J. Amer. Chem. Soc.. 1965. 87. 5275 . 5279.
- 10.- E.M. Arnett y Cy Wu. J. Amer. Chem. Soc.. 1962. 84. 1864.
- 11.- S.C. Mohr. W.D. Wilk y G.H. Barrow. J. Amer. Chem. Soc.. 1965. 87. 3048.
- 12.- R.D. Stallard y E.S. Amis. J. Amer. Chem. Soc.. 1952. 74. 1718.
- 13.- W. Gordy. J. Chem. Phys.. 1936. 4. 769.

- 14.- G.Akerlöf y O.A. Short. J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1241.
- 15.- F.E. Critchfield, J.A. Gibson y J.L. Hall. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 1991.
- 16.- M.J. Kamlet, J.L. Abboud y R.W. Taft. J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 6027.
- 17.- M.J. Kamlet, T.N. Hall, J. Boykin y R.W. Taft. J. Org. Chem., 1979, 44, 2599.
- 18.- M.J. Kamlet, A. Solomonovici y R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 3734.
- 19.- J.M. Kamlet y R.W. Taft. J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 377.
- 20.- M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, M.H. Abraham y R.W. Taft. J. Org. Chem., 1983, 48, 2877.
- 21.- I.A. Koppel y V.A. Pal'm. "The Influence of Solvent on Organic Reactivity" N.B. Chapman y J. Shoter Ed. Advances in Linear Free-Energy Relationships, Plenum, New York 1972, pp 203.
- 22.- K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann y F. Böhlmann. Annalen, 1963, 661, 1.
- 23.- C. Reichardt, Justus Liebigs Ann. Chem., 1971, 752, 64.
- 24.- L.G.S. Broker, C.H. Heyes y D.W. Heseltine. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5350.
- 25.- E.M. Kosover, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3253; J. Org. Chem., 1964, 29, 957.

- 26.- V.V. Zelinsky, I.A. Zmyreva, V.P. Kolobkov y N.D. Krasnickaja, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1959, 129, 1089.
- 27.- E. Grunwald y S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 846.
- 28.- H. Langhals, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1982, 21, 724.
- 29.- H. Langhals, Nouv. J. Chim., 1981, 5, 97.
- 30.- K. Dimroth y C. Reichardt, Z. Anal. Chem., 1966, 215, 344.
- 31.- H. Langhals, Z. Anal. Chem., 1981, 305, 26.
- 32.- T.M. Krycowski, P.K. Wrona y U. Zielkwska, Tetrahedron, 1985, 41, 4519.
- 33.- C. Reichardt, "Molecular Interactions" Vol. 3. H. Ratajczak y W.J. Orville-Thomas Ed. John Wiley and Sons, 1982, New York.
- 34.-M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud y R.W. Taft, "Progr. Phys. Org. Chem.", 1981, 13, 485.
- 35.- J. Burgess, Spectrochim. Acta Part A, 1970, 26, 1957.
- 36.- M.H. Abraham, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 1343.
- 37.- U. Mayer, V. Gutmann y W. Gerger, Monatsh. Chem., 1975, 106, 1235; V. Gutmann y W. Gerger, Electrochim. Acta, 1976, 21, 661.
- 38.- P. Strop, F. Mikes y J. Kalal, J. Phys. Chem., 1976, 80, 694.
- 39.- A.I. Vogel, "A text Book of Practical Organic Chemistry". Longmans Green. London 1961, p.177.

- 40.- J.E. Powell y M.A. Hiller, J. Chem. Ed., 1957, 34, 330.
- 41.- H.S. Harned y B.B. Owen. "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions". 3er. Ed. Reinhold Publishing Corp. New York 1958.
- 42.- M. Dole. "The Glass Electrode". John Wiley and Sons New York 1941, p.276.
- 43.- F. Hovorka, R.A. Schaefer y D. Dreisbach. J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2264.
- 44.- K. Schwabe y K. Wankmueller. Ber. Bunsen. Gesell., 1965, 59, 528.
- 45.- G. Dohueret, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 1412.
- 46.- Kwan-kit Mui y W.A.E. McBryde, Can. J. Chem., 1974, 52, 1821.
- 47.- P.S. Gentile, M. Cerola y V. Celiano. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1083.
- 48.- M. Laloi-Diard y M. Rubinstein. Bull. Soc. Chim. France, 1965, 310
- 49.- G. Douheret, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 513.
- 50.- Y.K. Agrawal. Talanta, 1973, 1354.
- 51.- I.M. Kolthoff y E.B. Sandell. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" McMillan Cia Ed. New York 1952, p. 181 y 486.
- 52.- R. Palou (comunicación privada)
- 53.- P. Debye y E. Huckel. Z. Physik., 1923, 24, 305.
- 54.- E. Güntelberg. Z. Physik Chem., 1926, 123, 240.

- 55.- C.W. Davies, J. Chem. Soc., 1938. 2093.
- 56.- R.H. Stokes y R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1870.
- 57.- J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddi. "Electroquímica Moderna". Ed Reverté 1978-79, p. 234.
- 58.- R.G. Bates. ref. (4), p. 52.
- 59.- G.Gran, The Analyst, 1952, 77, 661.
- 60.- E.E. Sager, R.A. Robinson. R.G. Bates, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, 68A, 305.
- 61.- M. Born. Z. Phys., 1920, 1, 45.
- 62.- N.A. Izmailov y J.V. Mozharova, Russ. J. Phys. Chem., 1960, 34, 814.
- 63.- D.R. Rorabacher, W.J. Kackellar, F.R. Shu y Sister M. Bonavita, Anal. Chem., 1971. 43, 561.
- 64.- H.S. Dunsmore y J.C. Speakman. Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 236.
- 65.- H. Irving y H. Rossotti, Acta Chem. Scand., 1956. 10, 72.
- 66.- G.Faraglia. F.J.C. Rossotti y H. Rossotti. Inorg. Chem. Acta, 1970, 4, 488.
- 67.- P. Henderson, Z. Phys. Chem., 1907, 59, 118; 1908. 63, 325.
- 68.- G.Biederman y L.G. Sillen. Arkiv. Kemi., 1953. 5, 425.
- 69.- E. Ekedahl y L.G. Sillen, Arkiv. Kemi., 1947. 16, 22A.
- 70.- H.S. Dunsmore y D. Midgley. Anal. Chim. Acta, 1972. 61, 115.

- 71.- G. Biedermann y G. Douheret. *Chemica Scripta*, 1980, 16, 144.
- 72.- F.J.C. Rossotti y H. Rossotti. "The Determination of Stability Constants". McGraw-Hill Book Company, INC. New York, Toronto, London, 1961.
- 73.- J.L. Beltran, (comunicación privada)
- 74.- J.L. Beltran y A. Izquierdo, *Anal. Chim. Acta*, 1986, 181, 87.
- 75.- F. Gaizer y A.P. Puskas. *Talanta*, 1981, 28(8), 563.
- 76.- A.P. Kreshlov, *Talanta*, 1970, 17, 102.