



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio sobre algunos azocompuestos ortosustituidos y sus complejos metálicos: comportamiento polarográfico y aplicaciones analíticas

Lluís Eek Vancells

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.

DEPOSIT TO EEK

Qui.

R-12449

ESTUDIO SOBRE ALGUNOS AZOCOMPUESTOS ORTO-SUSTITUIDOS Y SUS COMPLEJOS METALICOS: COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO Y APLICACIONES ANALITICAS.

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

Luis Eek Vancells

Barcelona, agosto de 1967



Esta Tesis ha sido realizada en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona bajo la dirección del Dr. D. ENRIQUE CASASSAS SIMO a quien hago constar mi más profundo agradecimiento por la gran ayuda prestada en el curso de la misma.

Asi mismo me es muy grato expresar mi reconocimiento al Dr. D. FRANCISCO BUSCARONS UBEDA por sus afectuosos consejos y orientaciones y finalmente a la empresa DERIVADOS FORESTALES, S.A. que ha apoyado en todo momento la realización del trabajo.

INDICE

	<u>Pag.</u>
OBJETO DE LA TESIS	1
INTRODUCCION, ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	
A) Utilización de azo-derivados en química analítica	2
B) El grupo azo como participante en la formación de complejos	17
EXPOSICION Y CONSIDERACIONES GENERALES	33
1. - PARTE PREPARATIVA	
1A) Preparación de los reactivos	56
1B) Caracterización	58
2. - ESTUDIO CUALITATIVO	
2A) Estudio cualitativo general	60
2B) Comportamiento de los reactivos frente a los diferentes medios ensayados	62
2C) Reacciones de los reactivos con los iones .	66
2D) Determinación de la sensibilidad de las reacciones anteriores	71
2E) Nuevas reacciones de identificación de cationes	75
3. - ESTUDIO POLAROGRAFICO	
3A) Introducción	77
3B) Estudio polarográfico de los reactivos	89

3C) Influencia de los iones metálicos sobre el comportamiento polarográfico de los hidroxi- y carboxi-azobencenos	124
4. - DETERMINACION POLAROGRAFICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METALICOS A PARTIR DEL DESPLAZAMIENTO DE LA ONDA CATODICA DEL LIGANDO.	
4A) Teoría	139
4B) Comprobación de la validez del método propuesto	152
5. - ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION DEL ION Ni(II) POR o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO	161
5A) Complejación de otros iones metálicos con o, o'-dihidroxi-azobenceno	170
6. - ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE o-HIDROXIAZOBENCENO Y o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO	172
7. - APLICACIONES CUANTITATIVAS	181
7A) Determinación espectrofotométrica de paladio con o-hidroxi-azobenceno	183
7B) Determinación espectrofotométrica de molibdeno con o, o'-dihidroxi-azobenceno	192
7C) Determinación polarográfica indirecta de diversos iones	204
7D) Nuevo procedimiento para la determinación polarográfica de trazas de magnesio mediante el o, o'-dihidroxi-azobenceno.....	206

	<u>Pag.</u>
CONCLUSIONES	224
BIBLIOGRAFIA	232

OBJETO DE LA TESIS

=====

Estudiar el comportamiento frente a iones inorgánicos de algunos azoderivados mono- o disustituidos con grupos hidroxilo o carboxilo en posición orto respecto del grupo azo y que no contienen otros grupos sustituyentes, con objeto de contribuir al conocimiento de su reaccionabilidad, su capacidad de complejación y sus posibles aplicaciones analíticas. Para tal fin se estudian dos derivados monosustituidos: o-hidroxiazobenceno y o-carboxiazobenceno, y dos derivados disustituidos: o, o'-dihidroxiazobenceno y o, o'-dicarboxiazobenceno. Como parte importante dentro del objeto indicado figura el estudio del comportamiento polarográfico de dichos compuestos en presencia de iones metálicos y la determinación polarográfica de las constantes de estabilidad de alguno de los complejos formados, y como consecuencia de todo ello, el estudio de nuevos métodos de determinación cuantitativa de iones que puedan derivarse.

INTRODUCCION

=====

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

A) UTILIZACION DE AZO-DERIVADOS EN QUIMICA ANALITICA

Se conocen desde hace mucho tiempo numerosos azo-derivados que poseen aplicaciones como reactivos analíticos para el reconocimiento o determinación de iones inorgánicos, la mayor parte de ellos colorantes utilizados en la industria textil y en la de colorantes, siendo algunos de ellos de gran interés analítico. Un compendio que incluye prácticamente todos los compuestos azo, los disazo, trisazo, azoamino y con otros grupos funcionales en los que figure la agrupación atómica $-N=N-$, usados como posibles reactivos de iones inorgánicos y que han aparecido en la literatura hasta el año 1947 figura en la obra de Welcher (162). Entre los descritos en esta obra que han hallado más aplicación y permanecen aún hoy en día como reactivos analíticos de positivo interés, como lo demuestra el hecho de que se encuentran reseñados en los libros publicados por la I. U. P. A. C. (86) y B. D. H. (9) cabe citar los siguientes :

El colorante Pontachrome Blue Black R, o Solochrome Dark Blue B, o Calcon (C.I. Mordant Black 17, C.I. 15,705) (fórmula 13 de la Tabla A) que sirve para la identificación del Al y Ga gracias a la reacción fluorescente que origina con estos iones.

Los ácidos o-arsónicos de derivados o-hidroxiazoicos (fórmulas 21, 25) empleados en la identificación y determinación del Nb, Hf, Ta, Ti, U, y Zr. El 4-(p-nitrofenilazo)-orcinol (fórmula 20), que sirve para la determinación del Be y Zn.

El colorante Rojo Burdeos (C. I. Acid Red 17, C. I. 16.180) (fórmula 28) para la determinación del Sb. El Rojo de Metilo (C.I. Acid Red 2, C.I. 13.020) fórmula 41) utilizado en la determinación de cloro y nitritos según Winkler. El Magnesón I y II (fórmulas 19 y 45) empleados en la determinación de Mg. El amarillo de titano (C.I. Direct Yellow 9, C.I. 19.540) también empleado para el reconocimiento del Mg (fórmula 42).

Un gran impulso a la utilización en química analítica de azoderivados lo dieron Schwarzenbach y Biedermann al publicar en 1948 un importante trabajo (146), origen de las valoraciones complexométricas con indicadores metalocrómicos, en el que describen el empleo de, entre otros, el colorante Negro de Eriocromo T (fórmula 14) como indicador en la valoración con EDTA del Ca y/o Mg, fundándose en la diferencia de color que presenta el colorante solo y su complejo con el Ca y/o Mg. Desde entonces la cantidad de azoderivados que han sido desarrollados como indicadores metalocrómicos es enorme y pueden encontrarse varias reseñas bibliográficas al respecto (101, 113, 141). Varios de estos azocolorantes hallaron posteriormente aplicación como reactivos analíticos, sea para la determinación directa, sea para el reconocimiento de iones inorgánicos. En el estudio bibliográfico que sigue se describen únicamente los azocompuestos que han encontrado aplicación como reactivos analíticos, sin aludir a los que sólo se utilizan como indicadores.

Nos parece interesante dar una lista más completa de los azoderivados que han hallado aplicaciones analíticas en el sentido indicado en fecha posterior a la de publicación de las dos obras monográficas existentes que tratan sobre este tema, la ya citada de Welcher y la debida a Busev y Polianskii (27), de gran importancia para el estudio de las aplicaciones analíticas de reactivos orgánicos en el Análisis Inorgánico, y que, aunque publicada en 1960, contiene una bibliografía que no abarca más allá del 1955. Dado que en el intervalo 1955-67 han aparecido múltiples trabajos sobre el tema, los comentamos a continuación, refiriéndonos en primer lugar a los relativos a azoderivados que han hallado aplicación para la identificación y determinación de Ca y Mg.

Los más importantes parecen ser los siguientes : 1-azo-2-hidroxi-3-(2,4'-dimetil-carboxanilido)-naftalen-1''-(2''-hidroxibenceno) conocido con el nombre de "Magon" (4, 22), el derivado sulfónico (en posición 5') del anterior (108) la sal sódica de éste (109) (fórmulas 5, 6 y 7), el Negro de Eriocromo T (126), diversos o,o'-dihidroxiazoderivados, o-carboxi-o'-hidroxiderivados y o-sulfo-o'-hidroxiderivados del azobenceno (50), o-halo-o'-hidroxiazobencenos (88), 26 diferentes monoazocompuestos con grupos funcionales diferentes en posición o y o-o' (48) usados la mayoría como indicadores, y el o,o'-dihidroxiazobenceno (fórmula 1; uno de los reactivos estudiados en la presente Tesis) que ha sido propuesto como reactivo fluorimétrico para el Mg por Diehl (49, 116), cuyos resultados se hallan publicados en forma de libro (47) junto con los obtenidos con otros dos colorantes, uno de ellos también azoico, el "Calmagite" (fórmula 8). El clorosulfonazo III (79) (fórmula 26) para la determinación de Ca en fluidos biológicos, el amarillo de titanio (70) para la determinación de Mg en suelos y el clorofosfonazo III, ácido (2,7-bis-(4-cloro-fosfobencenazo)-1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (53) (fórmula 27) que permite la determinación simultánea de Ca y Mg. El Calcichrome (fórmula 40) para la determinación de Ca (36, 74); el ácido 5-(nitrofenilazo) salicílico (fórmula 44) para la determinación espectrofotométrica del Mg (16) y el 3,4-dihidroxiazobenceno usado en la determinación de Ca (115a).

Mención aparte merece un grupo de azocolorantes utilizados para el análisis fluorimétrico del Ca y Mg, colorantes que presentan la característica común de poseer grupos hidroxilo en posición adecuada para formar un anillo de 6 átomos con el ion metálico. De entre ellos podemos citar el ya antes mencionado o,o'-dihidroxiazobenceno (47, 49, 116) y los o,o'-dihidroxiazocicos derivados de la 8-hidroxiquinoleína (5) (fórmulas 15-17, 33). Otros varios colorantes azoicos usados con tal fin se hallan descritos en una recopilación de los reactivos más importantes del análisis fluorimétrico aparecida recientemente (99). El método fluorimétrico con utilización de derivados azoicos como reactivos no es exclusi

vo sin embargo para la determinación de Ca y Mg, ya que Al (49, 99, 142) así como el Ga (142) también se pueden determinar por el mismo método.

Entre los reactivos azoicos que han encontrado aplicación analítica en direcciones distintas a las descritas anteriormente podemos citar las siguientes: El arsenazo, ácido 2-(o-arsonofenilazo)-1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (fórmula 25) del cual se ha descrito su aplicación a la determinación del hafnio en presencia de circonio (127) a la determinación en condiciones adecuadas del torio, uranio, protoactinio, neptunio, hafnio y escandio (141) a la determinación de ciertas tierras raras (cerio, lantano, neodimio e itrio) en aleaciones de aluminio o magnesio (21). Recientemente han aparecido más aplicaciones de este mismo reactivo como son la determinación de U (117 b) y uranio en aguas naturales (113 a), la determinación de Al en hierro y acero (39) y últimamente la determinación espectrofotométrica de Pd en el hierro y en meteoritos (147a). El ácido 2,2,4'-trihidroxi-5-cloroazobenceno-3-sulfónico o lumogallion (fórmula 3), sulfonaftolazoresorcinol (fórmula 9), 2,2'-dihidroxi-azobenceno, gallion (fórmula 10, sulfonazoy metilsulfonazo (fórmulas 11 y 12), que dan una reacción coloreada con el Mo (24); el α - (2,4-dihidroxi-fenilazo piridina (fórmula 31) para la determinación fotométrica de escandio (25), el 2,4,2'-trihidroxi-3-arsono-5-cloroazobenceno o rezarson (fórmula 4) usado en la determinación fotométrica del Nb(2), y azoicos derivados de aminas del tipo $RC_6H_4NH_2$, en donde R puede ser H, Cl, NO_2 , que diazoadas y copuladas con resorcina o floroglucina dan compuestos que sirven como reactivos para el Sb, Sn y Mo $4 \frac{1}{2}$ (73). Podemos citar por su especificidad la reacción del colorante negro de alizarin ácido SN (C.I. Mordant Black 25, C.I. 21725), un trihidroxibisazoico, con el Th que ha servido para poner a punto un método espectrofotométrico para su determinación (103), así como la determinación espectrofotométrica de Cu con este mismo reactivo (78a). Otro colorante de positivo interés es el negro sulfón sólido I (C.I. Acid Black 32 C.I. 26.990 (fórmula 39), un bisazoico que ha dado origen a métodos espectrofotométricos de determinación del Be (29), del Mn(23), del

Co y Ni(13) y del Cu II (12), así como el reactivo 5-sulfo-4'-diethylamino-2', 2-dihidroxiazobenceno (55) (fórmula 2) y que ha servido para la determinación espectrofotométrica del Al en presencia del Be.

Una aplicación diferente de los derivados azoicos la describe Pollard (125) el cual emplea una serie de azoicos como reactivos para pulverización en el revelado subsiguiente a la separación cromatográfica sobre papel de iones inorgánicos. Estos colorantes son : 4-(2-piridilazo)-resorcina (PAR, fórmula 31), 1-(2-piridilazo) naftol (PAN, fórmula 32), 1-(2-tiazolilazo) naftol (TAN, fórmula 38), 4-(2-tiazolilazo resorcina (TAR, fórmula 37), benzotiazolilazoresorcina, y benzotiazolilazo - (3 - naftol. En especial el PAR tiene una aplicación universal como reactivo pulverizante y Pollard ha desarrollado un procedimiento mediante el cual variando la composición del disolvente puede detectarse los siguientes cationes :

Ag, Pb, Hg₂²⁺, Cu, Fe, Bi, Cd, Hg²⁺, Al, Cr,
Ni, Mn, Co, Zn, Ca y Mg.

El PAR también se ha empleado con bastante asiduidad en química analítica (26, 43, 66, 67, 125) y últimamente se ha puesto a punto un método para la determinación de los iones dietilplomo y dietilestaño que puede tener mucho interés práctico (124). Aprovechando la gran capacidad complejadora del PAN se han desarrollado métodos para la extracción de sus complejos con diferentes metales, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, mediante CCl₄ o CHCl₃ (94) así como métodos para la determinación del U (72), para la determinación de trazas de Cd, Fe, Ga, In, Co, Cu y Ni (32, 115) (132a). El clorosulfonazo III (fórmula 26) se ha empleado para la determinación espectrofotométrica del titanio, circonio, torio y escandio (52), para la determinación de los actínidos (33) y en la determinación del protoactinio (34)

Otros reactivos azoicos de empleo en análisis son los colorantes Solochrome Fast Red (fórmula 18) para la determinación del U, Al, Ga, In, Fe, V y tierras raras (101) y el Solochrome

me Dark Blue B (fórmula 13) para la determinación del Molibdeno (101). Una revisión de los colorantes de la clase Solochrome aplicados al análisis inorgánico, así como métodos espectrofotométricos para la determinación de U y Th empleando tales colorantes, se describe en un trabajo de Janauer y Korbisch (89). Para la determinación del Zn también se ha utilizado el 2-(2-tiazolilazo)-fenol (fórmula 36) y para el In el reactivo denominado Thorin o sea el ácido 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo)-benceno arsónico (113) (fórmula 22).

Otro tipo de reactivo que parece tendrá cierta importancia es el del Stilbazogall, que existe en dos formas: el Stillbazogall I, nombre con el que se designa el estilben-2,2'-disulfon-4,4'-bis (<azo-1'' > 4'', 5'', 6''-trioxibenceno) y el Stillbazogall II, nombre común del derivado carboxílico (en posición 2'') del anterior (fórmula 29 y 30). Ambos reaccionan con una multitud de metales en medio débilmente ácido Cu, Pb, UO_2^{2+} , Al, In, Sc, Y, Ga, Hf, Th, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , pero en medio ácido fuerte el Stilbazogall I sólo reacciona con el Zr, Hf y MoO_4^{2-} y el II con el Zr y Hf, lo cual ha permitido poner a punto un método para la determinación del Zr(65).

Para el análisis colorimétrico del Pd han aparecido dos nuevos reactivos (129), a saber, el 1-fenil-3-metil-4-(3'-carboxi-4'-hidroxifenilazo)-5-pirazolona (fórmula 34) que permite la determinación del Pd en presencia de concentraciones doce veces mayores de Pt, reactivo que se ha propuesto también para la determinación de U (6), y el Rojo Ponceau R (sal sódica del ácido 2,4-dimetilazobencen-2-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico) (fórmula 24) que permite la determinación de Pd en presencia de concentraciones de Pt hasta 164 veces mayores. En la serie de las azopirazolonas cabe citar además del reactivo anteriormente indicado, la sal disódica del ácido 3-metil-5-oxo-1-fenil-2-pirazolin-4-ilazo-2''-(6',8'-naftalendisulfónico) (fórmula 35) como reactivo del Zr. (128).

Se ha descrito recientemente una aplicación interesante del p-aminoazobenceno (fórmula 43), propuesto para la determinación espectrofotométrica del dióxido de azu-

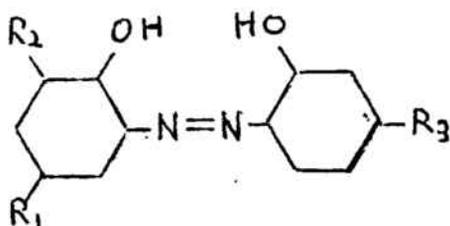
fre (97). Finalmente cabe citar un suscinto trabajo bibliográfico sobre las aplicaciones en química analítica de los colorantes azoicos heterocíclicos y compuestos relacionados con ellos publicados últimamente por Anderson y Nickless (3).

En esta reseña bibliográfica, en la que no hemos incluido las aplicaciones polarográficas de este tipo de reactivos, que se indicarán en un capítulo posterior de esta tesis, se puede observar la gran variedad de colorantes ensayados, lo cual pone de manifiesto el positivo interés que ofrecen los derivados azoicos como reactivos analíticos. No obstante, si se pretende establecer alguna relación entre la constitución del colorante y su capacidad reaccionante se observa que ello es imposible dada la gran cantidad de hechos inconexos descritos, y la ausencia absoluta de todo estudio experimental sistemático que pueda servir de orientación. Este estado de cosas se explica al comprobar que de todos los azoderivados estudiados únicamente es el o, o dihidroxiazobenceno el que no posee sustituyentes adicionales a los grupos hidroxilo en orto del puente azo, mientras que todos los demás, o bien poseen grupos solubilizantes o auxocromicos o bien están formados por anillos policíclicos pues la mayoría de estos azoderivados no han sido desarrollados específicamente como reactivos analíticos sino que son colorantes empleados en la industria. No se ha realizado hasta la fecha un estudio sistemático de la influencia de los diferentes sustituyentes y de la posición de los mismos sobre la capacidad reaccionante del grupo azo, por lo que no se puede sacar conclusión alguna respecto a la misma. Antes bien, esta mezcolanza de reactivos, elegidos la mayor parte al azar, ha creado una cierta confusión en lo que respecta a dicha capacidad reaccionante y complejante del grupo azo y de la influencia que los sustituyentes en orto puedan ejercer sobre el mismo, y por ello hemos creído conveniente emprender un estudio cuyos resultados puedan contribuir al establecimiento de alguna conclusión referente a este tema.

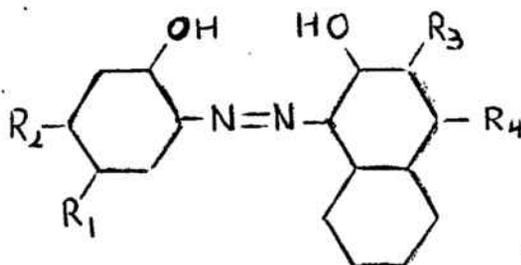
T A B L A A

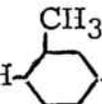
AZOCOMPUESTOS APLICADOS COMO REACTIVOS ANALITICOS

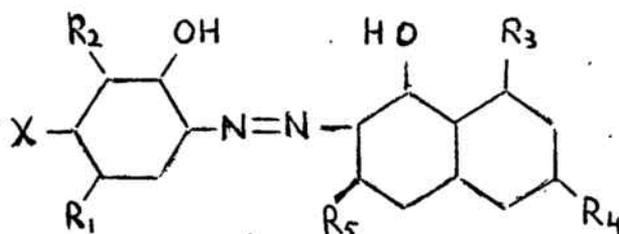
o, o'-Dihidroxi-azoderivados



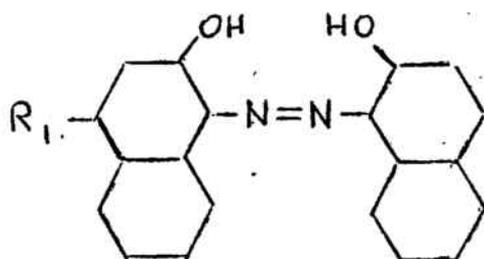
1. - $R_1 = R_2 = R_3 = H$; o, o'- dihidroxiazobenceno
2. - $R_1 = SO_3H$; $R_2 = H$; $R_3 = NEt_2$
3. - $R_1 = Cl$; $R_2 = SO_3H$; $R_3 = OH$; lumogallion
4. - $R_1 = Cl$; $R_2 = AsO_3H$; $R_3 = OH$; rezarson



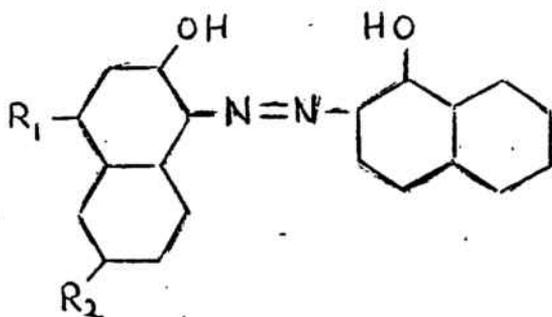
5. - $R_3 = CONH$ -- CH_3 ; $R_1 = R_2 = R_4 = H$; Magon o azul xilidilo
6. - $R_3 = idem$ $R_1 = SO_3H$; $R_2 = R_4 = H$
7. - $R_3 = idem$ $R_1 = SO_3Na$; $R_2 = R_4 = H$
8. - $R_1 = CH_3$; $R_4 = SO_3H$; $R_2 = R_3 = H$; Calmagite
9. - $R_2 = OH$; $R_4 = SO_3H$; $R_1 = R_3 = H$; Sulfonaftolazoresorcinol



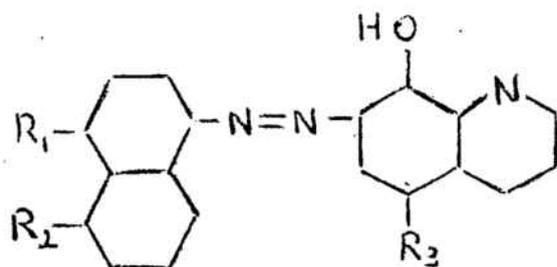
10. - $R_1 = \text{NO}_2$; $R_2 = \text{Cl}$; $X = \text{H}$; $R_3 = \text{NH}_2$; $R_4 = R_5 = \text{SO}_3\text{Na}$; Gallion
 11. - $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{NH}_2$; $R_4 = R_5 = \text{SO}_3\text{Na}$; $X =$ un puente SO_2 une dos radicales de la fórmula indicada; Sulfonazo
 12. - metilderivado del anterior; Metilsulfonazo



13. - $R_1 = \text{SO}_3\text{Na}$; Azul Negro Pontacromo R



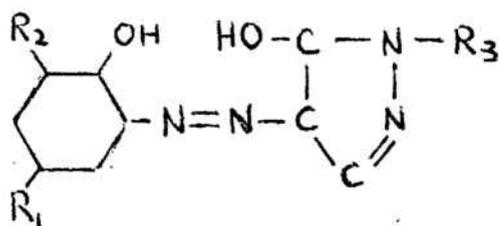
14. - $R_1 = \text{SO}_3\text{Na}$; $R_2 = \text{NO}_2$; Negro Eriocromo T



15. - $R_1 = \text{SO}_3\text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{H}$

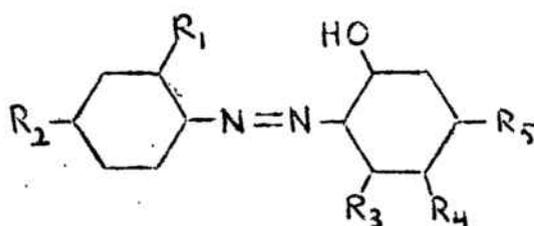
16. - $R_1 = R_3 = \text{SO}_3\text{H}$; $R_2 = \text{H}$

17. - $R_1 = R_2 = R_3 = \text{SO}_3\text{H}$



18. - $R_1 = \text{Cl}$; $R_2 = \text{SO}_3\text{Na}$; $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$; Solochrome Fast Red

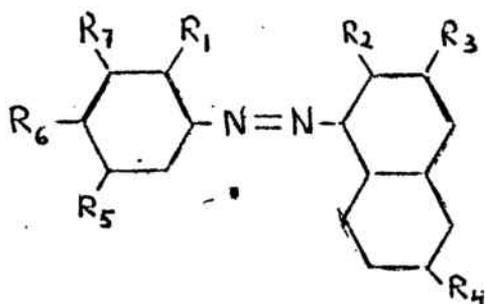
o-Hidroxiazoderivados



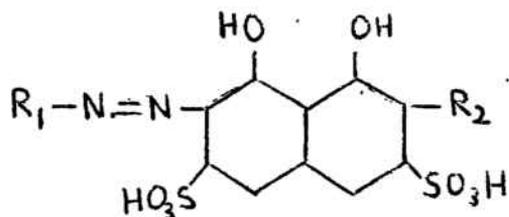
19. - $R_2 = \text{NO}_2$; $R_5 = \text{OH}$; $R_1 = R_3 = R_4 = \text{H}$; Magneson I

20. - $R_2 = \text{NO}_2$; $R_3 = \text{CH}_3$; $R_5 = \text{OH}$; $R_1 = R_4 = \text{H}$

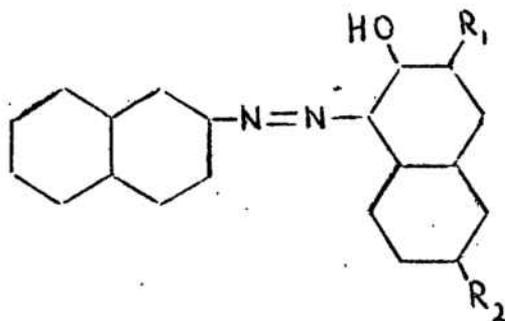
21. - $R_1 = \text{AsO}(\text{OH})_2$; $R_2 = R_3 = R_5 = \text{H}$; $R_4 = \text{CH}_3$, 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 2,4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$



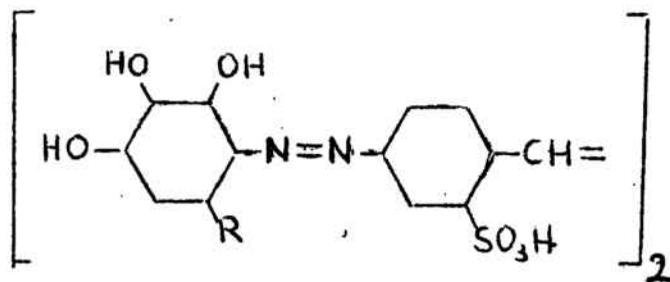
22. - $R_2 = \text{OH}$; $R_1 = \text{AsO}(\text{OH})_2$; $R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$; $R_3 = R_4 = \text{SO}_3\text{Na}$; Thorin
23. - $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = R_4 = R_6 = \text{OH}$; $R_3 = \text{OH}$; $R_5 = \text{SO}_3\text{H}$; $R_7 = \text{NO}_2$;
Solochrome Fast Red (36.200)
24. - $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = R_4 = \text{SO}_3\text{H}$; $R_1 = R_6 = \text{CH}_3$; $R_5 = R_7 = \text{H}$; Ponceau R



25. - $R_1 = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$; $R_2 = \text{H}$; Arsenazo
26. - $R_1 = \text{clorosulfofenil}$; $R_2 = \text{clorosulfobencenoazo}$; Clorosulfonazo
27. - $R_1 = \text{clorofosfonfenil}$; $R_2 = \text{clorofosfonbencenoazo}$; Clorofosfona

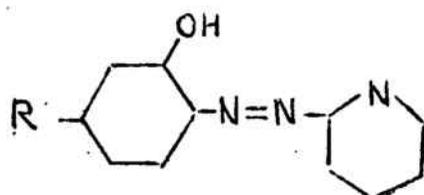


28. - $R_1 = R_2 = \text{SO}_3\text{Na}$; Rojo Burdeos

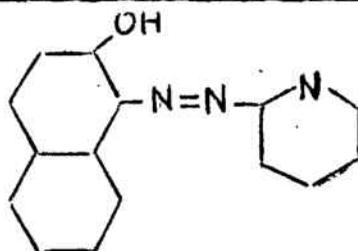


29. - R=H; Stilbazogall I

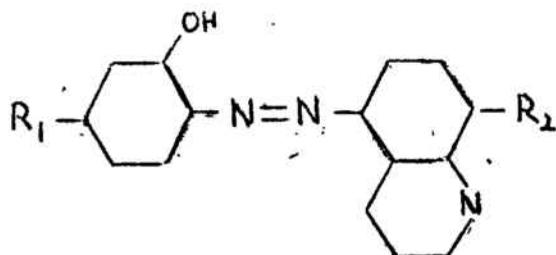
30. - R=COOH; Stilbazogall II



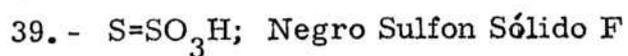
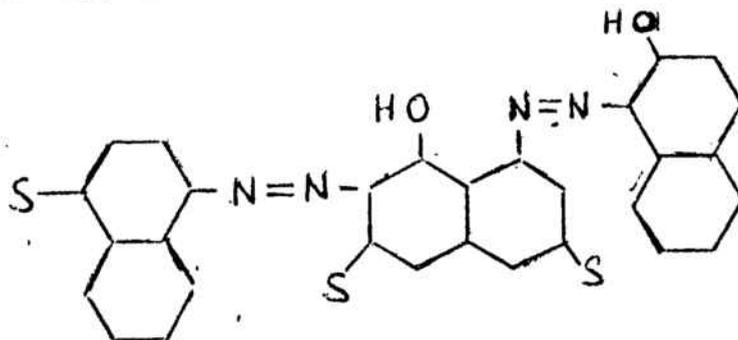
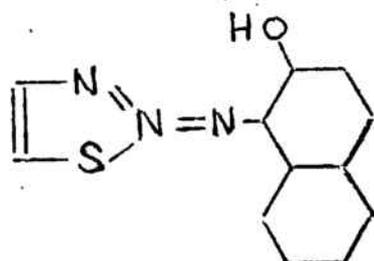
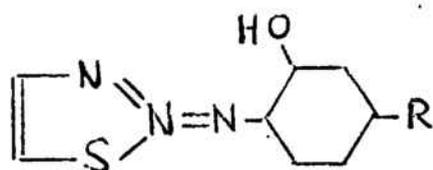
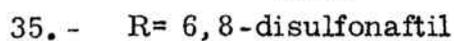
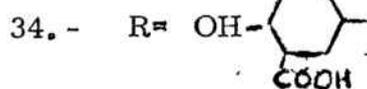
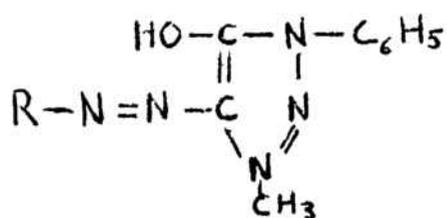
31. - R=OH; PAR

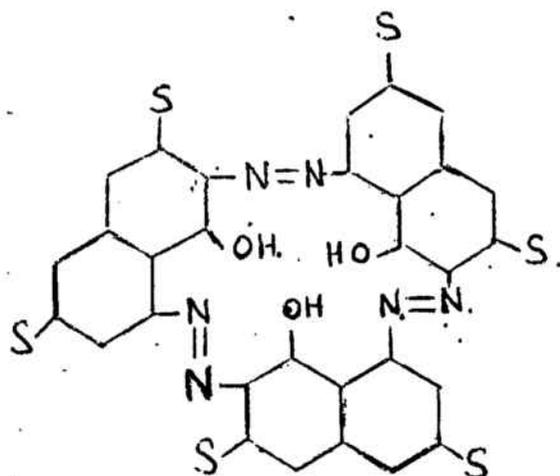


32. - PAN



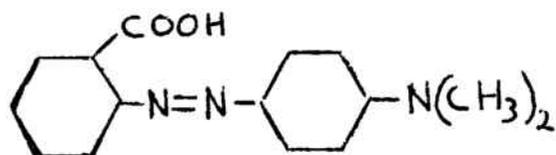
33. - R₁=SO₃H; R₂=OH



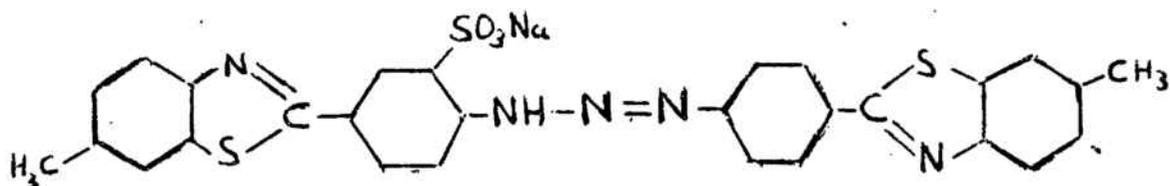


40. - $S=SO_3H$; Calcichrome

Otros sustituyentes en orto- respecto al puente azo.



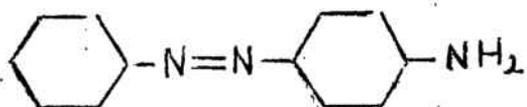
41. - Rojo de metilo



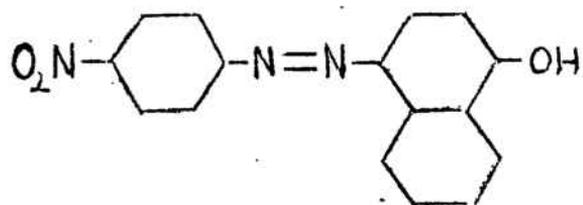
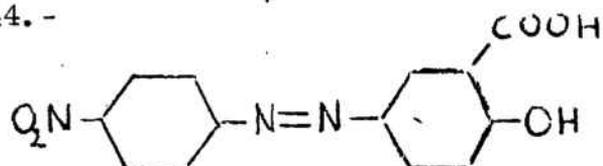
42. - Amarillo Titán

Sin sustituyentes en orto- al grupo azo.

43 -



44. -



45. - Magnesón II

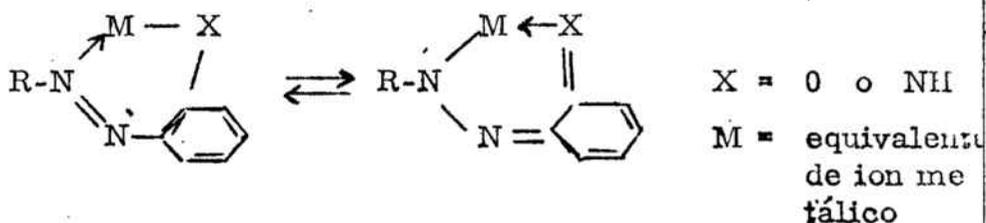
B) EL GRUPO AZO COMO PARTICIPANTE EN LA FORMACION DE COMPLEJOS.

Como es sabido, el empleo de sales metálicas en la industria de los azo-colorantes (y de otros colorantes, en general), con el fin de impartir diferentes tonalidades de color o con el de aumentar la solidez de los mismos, data ya de antiguo. La variación substancial de las propiedades de ciertos colorantes según la naturaleza de la sal metálica con que son tratados fomentó la investigación en este campo, principalmente en su aspecto técnico, dando lugar a nuevos procedimientos de tintura (tratamientos con dicromato o con sales crómicas antes o después de la tinción de las fibras proteínicas, tratamiento con sales cúpricas en la tinción de las fibras celulósicas) y culminando posteriormente con la introducción de los colorantes complejos metálicos, los cuales han adquirido una importancia comercial considerable. No obstante, la investigación fundamental acerca del modo de enlace en estos complejos metálicos de colorantes, de su configuración de los factores que afectan su estabilidad termodinámica y otras propiedades, etc., no se ha realizado con intensidad comparable o, por lo menos, no ha dado lugar más que a un reducido número de publicaciones científicas, que dejan todavía muchos aspectos inexplorados. Pretendiendo la presente Tesis ser una contribución al estudio de alguno de estos aspectos (formando parte de su orientación principal al desarrollo de nuevas aplicaciones analíticas de los citados compuestos), creemos de interés proceder previamente a dar una visión general del estado actual del conocimiento científico en relación con tales complejos.

Los primeros estudios relativos a los complejos metálicos de colorantes fueron realizados, al tiempo de enunciar

Werner su teoría de la coordinación, por Pfeiffer (120, 122) y por Bamberger (7, 5 (123)), en el caso particular de los azocolorantes; posteriormente Drew y colaboradores (49a, 49b) iniciaron los estudios teóricos en este campo, habiendo pasado totalmente inadvertidos los trabajos anteriores de Morgan (112a). Con estos trabajos se sentaron las ideas básicas en este campo. Por una parte, se vió cuáles son los grupos funcionales adecuados para la complejación, en particular para la quelación, habiéndose observado ya, que es imprescindible que uno de los grupos posea un átomo de H protonizable. Se estableció que el puente $-N=N-$ puede participar en la complejación de iones metálicos, pero que para ello es necesario que en posición orto- tenga situado un grupo hidroxilo, carboxilo o amino, con lo cual se puede formar con el metal un anillo de 5 o de 6 eslabones.

Se postuló la tautomería entre las formas azo e hidrazona como responsable de la estabilidad de los complejos formados (8a) :



habiéndose comprobado modernamente por medios espectroscópicos la existencia del grupo carbonilo en varios complejos metálicos del o-hidroxiazobenceno (156a, 166). Estos azoicos monosustituídos dan complejos con los iones metálicos divalentes, de razón metal/colorante igual a 1/2. Con metales trivalentes no forman en general complejos de estabilidad apreciable; sólo en el caso del Co(III) se han podido obtener algunos de razones 1:2 y 1:3. Mucha mayor estabilidad tienen los complejos con o-hidroxiazoderivados en los que el componente copulante es el ácido cromotrópico (ácido 1,8 -dihidroxi naftaleno 3,6 -disulfónico), a causa de la formación simultánea con el metal de un ciclo adicional con los dos hidroxilos en las posiciones peri- del naftaleno (167). Los derivados azoicos que contienen dos grupos capaces de actuar como ligandos situados en posiciones orto- respecto del grupo azo, forman complejos en los

les el ion metálico di- o trivalente está ligado por dos ciclos de 5 o de 6 miembros en la misma molécula. De todos estos derivados indiscutiblemente los más importantes son los o, o'-dihidroxiazoderivados. En general, un metal divalente con un número de coordinación de cuatro forma una combinación compleja de razón molar 1:1, unido por tres de sus valencias de coordinación con los dos grupos hidroxilo y el grupo azo; en cambio un metal con un número de coordinación de seis requiere dos moléculas de colorante por átomo de metal. En los casos en que una misma molécula de colorante posea tres o cuatro grupos complejantes capaces de combinarse con el ion metálico, puede formarse también complejos tricíclicos y hasta tetracíclicos. Las posiciones de la esfera de coordinación del ion metálico que no se combinan con los grupos funcionales del colorante pueden saturarse por moléculas de agua o de otros ligandos presentes según los casos en el medio donde tiene lugar la complejación (por ejemplo, NH_3). Ello da lugar por tanto a la posibilidad de obtener diferentes razones metal/colorante en los complejos, siendo ello función no sólo de la naturaleza química del colorante y del metal, sino también de las condiciones en que se forme el complejo (Brass y Wirnitzer (20)).

La importancia técnica que fueron adquiriendo los complejos metálicos de los azoderivados dió lugar a algunos estudios de carácter más o menos general, de entre los que cabe destacar en primer lugar el de Pfitzner (123), excelente puesta al día de la situación en 1950, y centrados en un campo más restringido, los de Mackenzie (107), relativos a los complejos de Ni(II) de los azoicos o, o'-disustituidos, y de Schetty (143), relativos a los complejos de Cr(III) de colorantes del mismo tipo (4). Con relación al problema de dilucidar la estructura de los complejos de los azoderivados y el mecanismo por el cual se forman, se ha llevado a cabo un cierto número de estudios y trabajos, empleando especialmente técnicas potenciométricas (89 c), espectrométricas (en el visible, el ultravioleta, el infrarrojo) (156a), de resonancia magnética nuclear, (133a), así como polarográficas (estas últimas

(4) Un magistral estudio general sobre el tema, aparecido recientemente, estando la presente Tesis en vías de terminación es el siguiente :

Baumann, H., y H.R. Hensel: Fortschritte der chemischen Forschung, 7, 643-783 (1967)

se describen en detalle en un capítulo posterior). Así, Snavelly, y Fernelius (151), en un estudio potenciométrico del orden de estabilidad de los complejos metálicos de diversos azocompuestos o-monosustituidos y o,o'-disustituidos, alcanzaron las conclusiones siguientes :

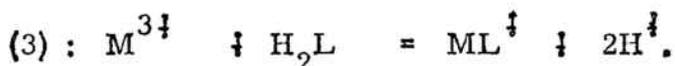
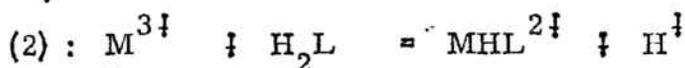
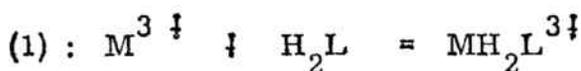
- 1) Al aumentar la acidez del colorante disminuye la estabilidad del complejo metálico ;
- 2) Un azoico disustituido forma complejos más estables que el correspondiente azoico monosustituido ;
- 3) El grupo OH forma complejos más estables que el COOH.

La interpretación de algunas de estas conclusiones fué elaborada posteriormente por los autores citados (152) sobre la base de la influencia competitiva que ejerce sobre la complejación del ion metálico la reacción de asociación del ligando con el ion hidrógeno. Una aparente anomalía frente a esta interpretación surge del hecho de que los colorantes o-hidroxi-o'-carboxiazóicos (de constantes de disociación ácida mayor que los dihidroxiderivados) forman un complejo con el Be(II) que no forman los dihidroxiazóicos. Ello se explica sólo por consideraciones estéricas. En efecto, el ion berilio, de radio atómico muy pequeño, no puede ser mantenido en la molécula por los grupos hidroxilo de los dihidroxiazoderivados por quedar éstos en posiciones demasiado alejadas, mientras que el grupo carboxilo, de mucho mayor volumen, llega lo suficientemente cerca de la esfera de atracción del ion Be para complejarlo.

Trabajos posteriores confirman la mayor estabilidad de los complejos formados por reactivos con dos grupos quelantes en posición orto ambos respecto al grupo azo, frente a los formados por derivados con un solo grupo, como corresponde al mayor incremento de entropía de reacción que acompaña a la posibilidad de formación de un número mayor de sistemas cíclicos. Ejemplo de uno de estos trabajos es el de Kaneniva (93), sobre los complejos cúpricos de 17 diferentes azocompuestos. En otro de los trabajos de este mismo autor (92) se estudia el

efecto del pH sobre el orden de estabilidad de los complejos de una serie de metales con un mismo dihidroxiazoderivado (el Negro de Eriocromo T), observándose que la variación del pH no sólo da lugar a la modificación de aquél orden sino también a la del valor de la razón molar con que se combinan el metal y el reactivo.

Un estudio más fundamental es el de Kirby y colaboradores (96) relativo a la complejación de varios iones metálicos trivalentes (Al, Ga e In) por el o, o' -dihidroxiazobenceno. En él se estudian espectrofotométricamente los varios equilibrios posibles de formación de los complejos 1:1, en función del pH :



A partir de las modificaciones que sufren los espectros del reactivo en presencia de los iones metálicos en función del pH se concluye que la ecuación (3) es la válida y que el orden de estabilidad de los complejos 1:1 es el de $Ga > Al > In$. Este orden de estabilidad es explicado por los autores en función de la capacidad de los iones trivalentes a actuar como aceptores de los electrones del ligando L^{2-} , estrechamente relacionada con la electronegatividad de los elementos respectivos. En el ion Galio (de configuración electrónica externa $3s^2p^6d^{10}$ y radio iónico 0,60 Å) dicha capacidad es mayor que en el Al^{3+} (de configuración $2s^2p^6$ y radio 0,52 Å) por el menor efecto de pantalla que sufre la carga nuclear. En cambio, en el In^{3+} (de configuración $4s^2p^6d^{10}$ y radio 0,81 Å) es posible el mayor volumen iónico el que hace que sea inverso el efecto observado. Los propios autores reconocen que, aunque la correlación entre las estabilidades de los quelatos y sus espectros es evidente, no se puede encontrar una explicación satisfactoria de los hechos experimentales tomando en consideración sólo los factores citados, ya que en la bibliografía existen

algunas discrepancias, como la publicada por Freeman y White (63), según los cuales la magnitud de la intensidad de fluorescencia de estos mismos quelatos obliga a aceptar el orden de estabilidad $Al > Ga > In$, que no concuerda con el de Kirby.

Hemos visto hasta aquí que la variación del pH del medio hace variar el grado de formación de los complejos metálicos obtenidos, el orden de estabilidad de los mismos y, como consecuencia de la complejación, la tonalidad del color. Los espectros de absorción varían, y gracias a esta variación con el pH ha sido posible calcular las constantes de disociación de los colorantes y las de estabilidad de los complejos, según las técnicas espectrofotométricas habituales en el campo de la Química de los compuestos de coordinación. Ahora bien, entra en juego en este caso el efecto de los puentes de hidrógeno intramoleculares, que ejercen una acción importante sobre el equilibrio protolítico del grupo hidroxilo en los azocolorantes. Así, Stamm (154), que ha investigado este efecto, ha visto que los compuestos que poseen el grupo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo presentan una constante de disociación ácida considerablemente menor que los que lo tienen en posición para: así, el pK_2 del ortoderivado 1-(4-sulfofenilazo)-2-naftol (Orange II) resulta ser igual a 11,4, mientras que el del paraderivado 4-(4-sulfofenilazo)-1-naftol (Orange I) es de 8,2. Ello representa una acidez mil veces menor para el ortoderivado (la constante K_2 corresponde a la disociación del grupo hidroxilo, la K_1 correspondiente a la del grupo sulfónico). Este hecho se explica satisfactoriamente aceptando la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo OH en posición orto y un átomo de N del grupo azo, puente que no se puede formar en los compuestos para, y que evidentemente se opone a la disociación del grupo OH. Pero de nuevo se observa que no sólo influye un factor en los resultados, sino que hay que tener en cuenta otros hechos. Así, los valores de pK de varios colorantes con el grupo OH en posición orto respecto al grupo azo, en cuya molécula coexisten otros substituyentes adicionales, como el grupo sulfónico u otros, resultan depender por una parte de la posición del grupo adicional y por otra del volumen del mismo, de forma que debe aceptarse un

impedimento estéreo que lleva consigo una disminución de la capacidad quelante del colorante.

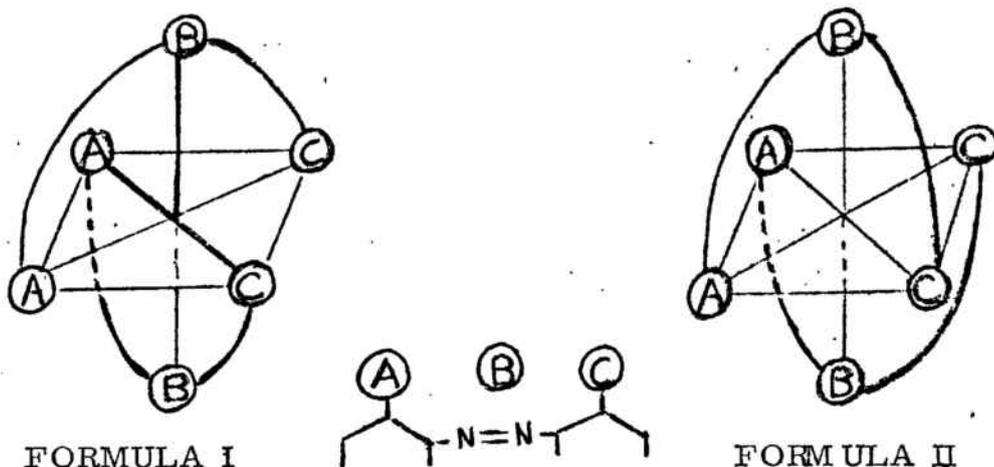
Todo ello nos hace ver que debemos abordar el problema estéreo en nuestro estudio para poder entrever alguna conclusión razonable. Varios ensayos de representación espacial de los colorantes y de sus complejos metálicos se habían llevado a cabo antes de Pfeiffer, pero fué principalmente debido a los trabajos de este autor (120, 122) que se empezó a comprender la forma en la cual se hallan dispuestos los diversos átomos en el espacio. Al lograr obtener complejos de cromo ópticamente activos de dihidroxiazoderivados, logró Pfeiffer demostrar inequívocamente la existencia de estéreo-isómeros de dichos compuestos (122). Con este hallazgo quedaba descartada la posibilidad de una ordenación planar en la que se suponía que las valencias del metal estaban dirigidas hacia los vértices de un hexágono, y si en cambio confirmada la idea, más de acuerdo con Werner, de una disposición octaédrica, o sea, con las valencias del metal dirigidas hacia los vértices de un octaedro en cuyo centro se halla situado el átomo metálico.

Pfeiffer estudió los complejos de dihidroxiazoderivados en los que la relación de metal a ligando era de 1:2 y pudo aislar dos antípodas ópticamente activos. Existen fundamentalmente dos posibilidades según las cuales un azocolorante con dos grupos quelantes en orto al grupo azo puede satisfacer las condiciones de saturación de las valencias secundarias del metal, dirigidas hacia los vértices de un octaedro. Estas dos posibilidades son, según Schetty (143a, 144) las siguientes :

1. - Ambas moléculas de azocolorante se hallan situadas perpendicularmente una respecto a la otra. Esta disposición espacial se denomina según los autores que la postularon disposición de Drew-Pfitzner (fórmula I).

2. - Los tres átomos ligandos de cada una de las moléculas de azocolorante determinan sendos planos que son paralelos, denominándose a ésta, disposición Pfeiffer o en "sandwich" (fórmula II).

Mientras que en la disposición de Drew-Pfitzner sólo pueden existir dos formas enantiomórficas, en la dispo-



sición en sandwich pueden aparecer, por intercambio de las posiciones de valencia A, B y C, hasta cinco configuraciones estereo-isómeras distintas. Pfeiffer no pudo sin embargo determinar cual de los posibles isómeros había aislado y, como que no logró obtener más que dos isómeros, llegó a la falsa conclusión de que la disposición de Drew-Pfitzner es la única existente.

Sin embargo, Schetty (143b), al estudiar el producto de la cromatación del monoazocolorante obtenido por diazoación del ácido antranílico y copulación con 2-naftol, pudo observar mediante análisis cromatográfico la aparición de cuatro zonas que podían diferenciarse por su color. Por cromatografía en escala preparativa pudo aislar cada una de las fracciones y determinar sus espectros, que resultaron significativamente distintos aún cuando el análisis demostró que todas ellas correspondían a una misma fórmula empírica del complejo 1: 2.

A partir de este descubrimiento el mismo Schetty prosiguió los trabajos con otros colorantes, de entre los cua-

les nos interesan en particular los dihidroxiazoderivados en orto-orto' (143 c). Los cromatogramas obtenidos muestran ahora sólo una banda y pese a haber ensayado un gran número de dihidroxiderivados con otros sustituyentes en la molécula no se logró obtener mejor resultado.

De todos estos hechos Schetty saca las siguientes conclusiones :

Aquellos diarilazocolorantes que con el átomo de Cr o Co pueden formar dos anillos de 6 eslabones tienen configuración tipo sandwich, mientras que los colorantes que se coordinan con dichos metales dando un anillo de 5 y otro de 6 eslabones adquieren la configuración Drew-Pfizzner. Al primer grupo pertenecen entre otros, los azocolorantes con grupos o-hidroxi- o'-carboxi, mientras que a los segundos pertenecen los del tipo o, o'-dihidroxi. Esta diferente disposición espacial la estudió Schetty (143d) por mediación de los ángulos y distancias entre los diversos grupos que forman el complejo, que resultan diferentes según la disposición espacial del mismo. Además, mediante la espectrofotometría de absorción en el visible se puede observar que la forma del espectro resulta distinta si se trata de un isómero tipo sandwich ó de un tipo Drew-Pfizzner. Todos los del tipo sandwich dan un segundo máximo o por lo menos una inflexión, mientras que los del tipo Drew-Pfizzner no lo dan, lo cual puede explicarse a partir de la consideración de las direcciones de oscilación posibles en los complejos. Se puede suponer que la fuerza del enlace entre las dos moléculas de colorante y el átomo metálico en el complejo tipo sandwich no es suficientemente elevada, permitiendo la posibilidad de disociación a un complejo 1:1. Entonces, el espectro de éste debería superponerse o interferir con el del complejo 2:1, como así es el caso. De todas estas observaciones llegó Schetty a la conclusión de que, en general, los colorantes que adoptan la configuración Drew-Pfizzner no pueden pasar a poseer configuración sandwich pero en cambio los azocolorantes de configuración Pfeiffer o sandwich sí pueden pasar sin más a la forma Drew-Pfizzner. Los quelatos de configuración sandwich son, pues,

más lábiles que los del tipo Drew-Pfizzner; siendo su facilidad de isomerización una medida de su relativa labilidad, la cual se comprende fácilmente al observar que en tal configuración los dos heterociclos que contienen el átomo metálico no pueden estar en un mismo plano, impidiendo la resonancia. En cambio, los anillos de los complejos Drew-Pfizzner son coplanares y por tanto capaces de resonancia, aumentando con ello la estabilidad de dichos complejos.

El mismo Schetty (145) ha podido corroborar estas teorías al interpretar los espectros de absorción de complejos de Cr pentacíclicos obtenidos a partir de colorantes bisazo en el sentido de que su conformación estérea corresponde a complejos 1:2 tipo "sandwich" unidos internamente. Puesto que los espectros obtenidos a partir de estos complejos son muy similares a los anteriormente descritos se llega a la conclusión de que su disposición estérea es la misma en ambos casos.

Recientemente la teoría de Schetty ha sido corroborada por Grieb y Niggli (68) mediante medidas cristalográficas de algunos complejos sólidos de esta clase, las cuales concuerdan con las ideas de Schetty.

Al igual que Schetty, gracias a la cromatografía de capa fina pudieron Häfelinger y Bayer (69) demostrar la existencia de dos complejos isómeros 1:3 del Co(III) con 2-hidroxiazobenceno, de fórmula :



También Bentley y Elder y Jarkovsky y Allan han conseguido realizar la separación cromatográfica de diversos complejos de Cr de azocolorantes (14, 89a).

Estos trabajos demuestran pues sin lugar a dudas la existencia de estéreoisómeros. Son, por tanto, hechos que se deben tener en cuenta al querer explicar la estructura y estabilidad de los diferentes quelatos metálicos estudiados en la presente Tesis.

Sería interesante también intentar dar una explicación de base mecánico-cuántica de los enlaces en los complejos metálicos con ligandos que contienen grupos azo. Para ello aplicaremos las teorías del campo de los ligandos, según la cual los orbitales moleculares se forman por interpenetración de los orbitales de los ligandos con los orbitales atómicos del átomo central. Un buen resumen sobre las modernas teorías del enlace así como sobre la estereoquímica y estabilidad de los complejos metálicos con ligandos orgánicos se encuentra en la obra de Perrin (119 e).

Consideremos brevemente los orbitales del grupo azo. Estructuralmente, este grupo es similar al grupo vinilo, pues son ambos iso- π -electrónicos. En una interpretación simple de esta estructura, según la teoría de los orbitales moleculares localizados, se puede aceptar que el átomo de Nitrógeno presenta en su capa de valencia, $2s^2 2p^3$, una hibridación sp^2 ; de los tres orbitales híbridos dos de ellos contienen un solo electrón y el tercero un par de electrones. Los dos primeros participan en la formación de enlaces sigma, respectivamente con el otro átomo de nitrógeno y con el resto alifático o aromático de la molécula del azo derivado. En lugar del tercer enlace σ del átomo de carbono etilénico, el átomo de Nitrógeno del grupo azo presenta el orbital híbrido sp^2 con un par electrónico aislado que no participa apreciablemente en los enlaces; tal orbital se designa por n. El tercer orbital p_x del átomo de nitrógeno, que posee un solo electrón y que está dirigido perpendicularmente al plano de los tres híbridos sp^2 , participa en la for

formación del enlace π entre los dos átomos de nitrógeno. En conjunto, pues, el grupo azo presenta, además del esqueleto de enlaces sigma, dos dobles electrónicos no compartidos, en dos orbitales n, pertenecientes cada uno de un modo preponderante a cada átomo de nitrógeno, un orbital bonding π y uno antibonding π^* . El desdoblamiento entre los dos niveles n es muy pequeño, especialmente en el grupo azo con configuración trans, pues en esta configuración los dos orbitales se hallan geoméricamente muy separados, experimentan muy poco overlapping y, en consecuencia, inter-actúan sólo débilmente.

El diagrama de los niveles energéticos del grupo azo, según Jaffé y Orchin (88a), similar al del grupo etilénico, se representa en la Figura adjunta. Se observa la posibilidad de una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (transición $V \leftarrow N$) y de otra (o de dos muy próximas) $n \rightarrow \pi^*$ (transición $Q \leftarrow N$, prohibida por las reglas de selección; da una banda de absorción muy débil).

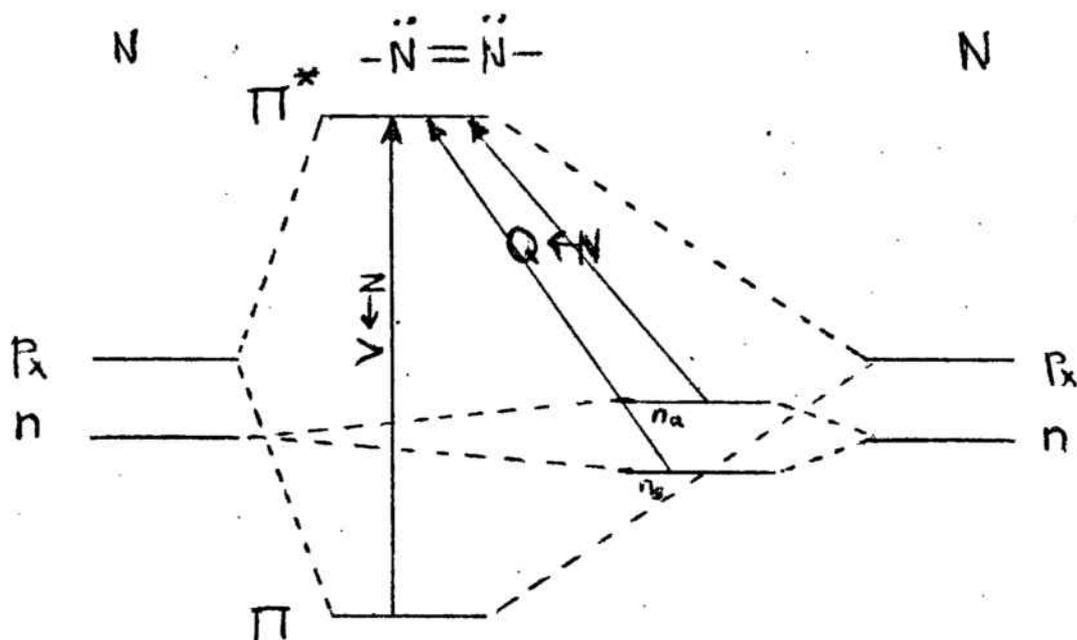


Fig. 1. - Diagrama de niveles energéticos del grupo azo

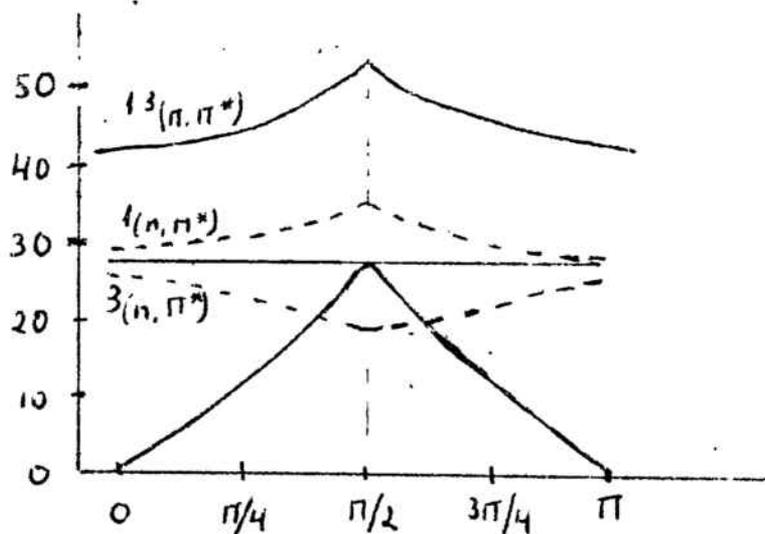


Fig. 2. - Dependencia angular de las energías del estado normal y de los primeros estados excitados de un azocompuesto alifático. (Según Kearns).

El estado excitado mínimo es el $(n \rightarrow \pi^*)$, singulete. Puede existir así mismo un estado triplete $(n \rightarrow \pi^*)$. El estado excitado $\pi \rightarrow \pi^*$ (que también puede ser singulete y triplete, con un gran splitting entre ellos) yace a un nivel de energía más elevado. D. R. Kearns (95) ha estudiado la dependencia de las energías del estado normal y de estos estados excitados en función del ángulo de rotación alrededor del eje N-N de las dos mitades de la molécula de un azoderivado alifático o aromático. Naturalmente, mientras que para un azoderivado de configuración plana los orbitales n y p de cada átomo de nitrógeno son ortogonales, así como los correspondientes orbitales moleculares N y π ; para los isómeros no planos los orbitales n y p sobre centros adyacentes no son ortogonales, y los orbitales moleculares N y π y los N y π sufrirán overlapping. Ello da lugar a que la energía de los estados normal y excitado $\pi \rightarrow \pi^*$ aumente considerablemente al pasar del isómero plano al perpendicular, así como el desdoblamiento entre los dos estados excitados $n \rightarrow \pi^*$, singulete y triplete como se pone de manifiesto en la Figura 2. Para sustituyentes aromáticos, debido a la mayor deslocalización electrónica, el carácter antibonding del orbital π^* que interviene en la transición $n \rightarrow \pi^*$ resulta disminuido, sin una reducción correspondiente del orden del enlace del estado normal. Ello hace aumentar las energías de todos los estados excitados del isómero perpendicular en relación con los del isómero plano. Como resultado de interacciones estéricas entre los grupos aromáticos, los isómeros trans serán en general más estables que los isómeros cis, lo cual obliga a introducir un sumando ΔE_{ester} indeterminado en la expresión de la energía de todos los estados electrónicos correspondientes al isómero cis.

De las curvas de puntos de la Figura 2 se ve que para una molécula en el menor estado excitado singulete $(n \rightarrow \pi^*)$ existe una barrera de energía para la rotación de la configuración plana a la perpendicular, debida en parte a la dependencia angular de las energías de los orbitales

y en parte a la dependencia angular del splitting entre los estados singulete y triplete. Pero si tal molécula experimenta una transición al menor estado triplete $n \rightarrow \pi^*$ tal barrera a la rotación deja de existir. Para el estado excitado $\pi \rightarrow \pi^*$ existe asimismo una energía de activación grande para pasar de la configuración plana a la perpendicular (tanto para el estado triplete como para el singulete).

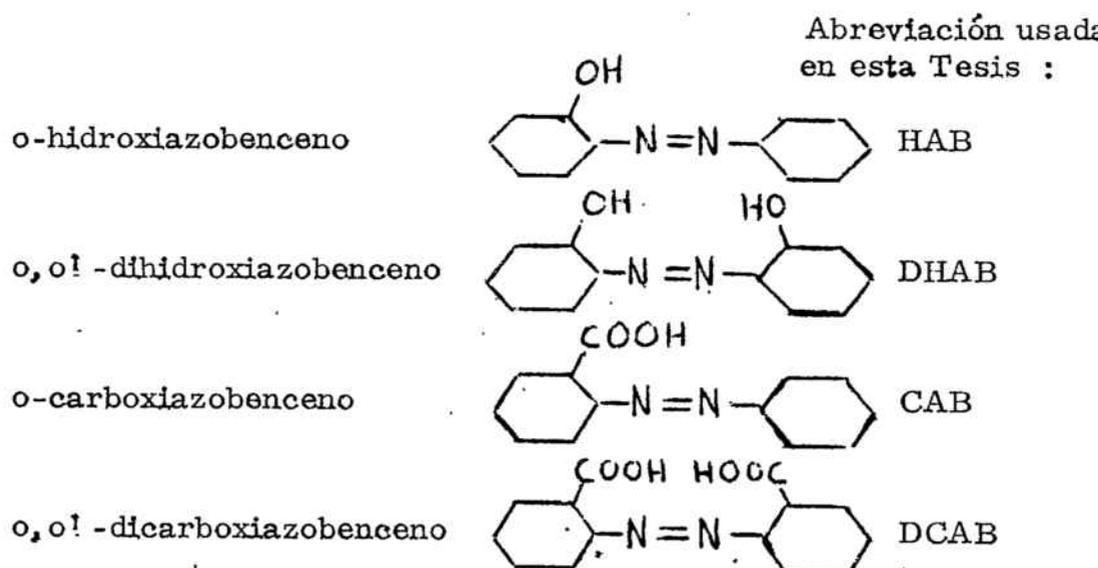
Las consideraciones de Kearns permiten explicar bien los rendimientos cuánticos observados en las reacciones de foto-isomerización cis - trans y trans - cis de los azoderivados aromáticos. En conexión con nuestro trabajo, nos ayudarán en la interpretación de la estructura de los complejos metálicos de tales derivados, en los que intervienen de un modo evidente los orbitales n de los átomos de nitrógeno del grupo azo (o mejor, los orbitales moleculares $N\frac{1}{2}$ del grupo azo), además de los orbitales n de los átomos de oxígeno del grupo hidroxilo o, carboxilo en posición orto- a aquél. Si la formación del complejo exige una configuración cis del azoderivado, (especialmente en el caso de los o, o' -dihidroxiderivados), la isomerización a esta forma será termodinámicamente posible en muchos casos dado el orden de magnitud de las energías de activación obtenidas según el tratamiento aquí esquematizado de Kearns.

En los enlaces que forman con los iones metálicos los ligandos estudiados en la presente Tesis pueden intervenir, pues, tanto los orbitales con pares electrónicos aislados del átomo de nitrógeno azoico como los del átomo de oxígeno; por lo tanto podrán tomar parte en el enlace indistintamente los orbitales de un átomo o de otro, o ambos a la vez (ligandos bi- y tridentados). Para poder establecer en cada caso determinado cuál de ellos interviene en la unión nos serán imprescindibles los conocimientos estereoquímicos antes señalados.

Con esta breve exposición hemos querido sólo hacer constar la multiplicidad de efectos que pueden tener lugar en la complejación. Al intentar explicar la estructura y formación de complejos hay que utilizar la guía que proporcionan las teorías existentes, pero hay que contemplar en la variedad de los hechos experimentales la multiplicidad de los factores que los influyen, y las interacciones entre tales factores. Al tratar posteriormente de los complejos que se estudian en esta Tesis, en particular los formados por o-hidroxiazobenceno con Pd, y los del o, o'-dihidroxiazobenceno con Mo, Ni y Mg, haremos uso de lo expuesto para intentar hallar una explicación de los resultados obtenidos.

EXPOSICION Y CONSIDERACIONES GENERALES

De acuerdo con el objeto de la Tesis y tal como se ha comentado en la introducción que precede, hemos procedido al estudio del comportamiento analítico, incluyendo la reaccionabilidad frente a iones inorgánicos, la capacidad complejante y el comportamiento polarográfico, de algunos derivados azoicos que contienen grupos funcionales en posición orto a la del grupo azo y que se hallan totalmente exentos de otros substituyentes que puedan influir o interferir en dicha capacidad de complejación. Los grupos funcionales elegidos han sido el grupo hidroxilo y el carboxilo, situados en una o en ambas posiciones orto respecto al grupo azo. Los compuestos cuyo estudio constituye el objeto de esta Tesis son, por lo tanto, los siguientes :



Por no existir en el comercio, se ha tenido que proceder a la obtención de todos los compuestos objeto de estudio, según los procedimientos de preparación y purificación cuidadosa que se citan posteriormente en la Parte Preparativa. A partir de los compuestos puros obtenidos se ha procedido a la determinación de algunas de sus propiedades no todavía bien conocidas hasta la fecha, en particular, las espectroscópicas y las cromatográficas.

El estudio realizado incluye en primer lugar el de la reaccionabilidad cualitativa de los azocompuestos indicados frente a diferentes iones inorgánicos, en diferentes medios disolventes y a diferentes pH, con determinación de la sensibilidad de las reacciones que han parecido de mayor interés analítico y el desarrollo de algunas nuevas reacciones de identificación. Aunque en la bibliografía química se encuentra alguna cita esporádica relativa a algunas aplicaciones analíticas cualitativas del *o, o'*-dihidroxiazobenceno (véase la introducción bibliográfica) no se ha realizado hasta el presente un estudio sistemático completo de la reaccionabilidad de este grupo de compuestos como el que aquí se describe.

El estudio cualitativo realizado ha sugerido la posibilidad de aplicar con finalidades cuantitativas algunas de las reacciones observadas, caracterizadas principalmente por su elevada selectividad. Así, se ha podido poner a punto un nuevo procedimiento espectrofotométrico para la determinación de Pd(II) con *o*-hidroxiazobenceno, y otro para la de Mo(VI) con *o, o'*-dihidroxiazobenceno. Este segundo procedimiento se ha adaptado a la determinación de molibdeno en aceros inoxidables.

Hemos procedido también al estudio del comportamiento electroquímico de los cuatro azocompuestos citados frente al cátodo de mercurio, particularmente con la finalidad de utilizar el método polarográfico como herramienta para la investigación de la capacidad complejante de iones metálicos que presentan dichos compuestos. Es sorprendente que en la abundante literatura existente relativa a polarografía de derivados azoicos no se encuentre más referencia a los compuestos objeto de esta Tesis que una breve nota sobre el monohidroxiazobenceno.

La reducción polarográfica de los cuatro azoderivados mencionados se ha realizado a partir de disoluciones que no contienen iones metálicos (excepto el del electrolito soporte), así como también a partir de disoluciones que los contienen en diferentes concentraciones. Por una parte, este estudio polarográfico ha permitido el desarrollo de un nuevo método de determinación de las constantes de estabilidad sucesivas de complejos metálicos, basado en el desplazamiento del potencial de semionda del ligando, válido por lo tanto para aquellos complejos en los que dicho ligando es más fácilmente reducible que el ion metálico central. Por otra parte, el comportamiento polarográfico del o, o' -dihidroxiazobenceno en presencia de ion magnesio ha permitido establecer un nuevo procedimiento para la determinación cuantitativa de este ion, basado en la medición de la altura de la onda de reducción del complejo formado.

La presente Tesis contiene, por tanto, las siguientes partes :

1. Estudio del comportamiento cualitativo de los cuatro azoderivados citados frente a iones inorgánicos, en condiciones varias. Aplicaciones cualitativas que se derivan del mismo.
2. Aplicaciones cuantitativas que se desprenden del estudio anterior.
3. Estudio polarográfico de dichos compuestos, realizado en ausencia y en presencia de iones inorgánicos. Aplicaciones analíticas cuantitativas derivadas de este estudio polarográfico.
4. Desarrollo de un nuevo método polarográfico para la determinación de constantes de estabilidad de complejos. Determinación de las constantes de estabilidad de algunos complejos del o, o' -dihidroxiazobenceno.

El estudio de la reaccionabilidad de los hidroxí- y carboxíderivados del azobenceno frente a los iones inorgánicos se ha llevado a cabo en varios medios tamponados de diferente pH, y en varios disolventes órgano-acuosos, con el fin de averi-

guar las condiciones óptimas en las que pueda tener lugar cada reacción. Se ha observado que la tendencia general en el comportamiento de estos reactivos, en especial de los hidroxiazobencenos, es el de presentar una reaccionabilidad más acusada en medio alcalino, como es lógico dado el carácter ácido débil de los grupos funcionales responsables de la misma. No obstante, es precisamente en algunos pocos casos en que la reaccionabilidad se extiende hasta las disoluciones de pH ácido, cuando se obtienen las reacciones de mayor interés analítico, debido precisamente a la elevada selectividad que adquieren éstas en tales medios. De acuerdo con las ideas generales ya conocidas acerca del comportamiento de este tipo de compuestos, en particular las enunciadas por Snavely y Fernellius descritas brevemente en la introducción, se observa que los azoderivados estudiados presentan las dos características siguientes: a) los derivados o,o'-disustituidos tienen una reaccionabilidad mayor que los monosustituidos; b) los derivados hidroxisustituidos presentan una tendencia mucho más acusada a formar complejos con los iones metálicos que la que presentan los derivados carboxílicos.

Con respecto a la primera característica citada se puede decir que se corresponde con el comportamiento general de los ligandos polidentados, que forman complejos de tanta mayor estabilidad cuanto más elevado es el número de grupos coordinantes que poseen, constituyendo el aumento de estabilidad correspondiente el llamado "efecto quelatante". No es de extrañar, por ejemplo, que el derivado dihidroxilado reaccione con más facilidad que el monosustituido, formando complejos no sólo con mayor número de iones metálicos sino también complejos más estables, como se manifiesta por el hecho de que su formación se extienda hacia campos de pH más bajos, puesto que aquél posee un grupo complejante más que éste, que le permite formar un ciclo de quelato adicional con el ion metálico. Se ha atribuido al aumento de la entropía de reacción que se experimenta al formarse cada ciclo de quelato la causa principal de la mayor estabilidad termodinámica de los sistemas policíclicos. Ahora bien, en el caso del derivado dihidroxilado, por ejemplo, el hecho de que en un complejo de razón metal/complejante igual a 1:1 el ion metálico quede unido por un sistema de dos ciclos condensados, ambos a su vez condensados respecti-

vamente a cada uno de los anillos bencénicos del esqueleto del azobenceno, con las diversas posibilidades de resonancia a que ello da lugar, debería dar una estructura de una estabilidad extraordinaria. Que ello no sea generalmente así se debe, evidentemente, a las rigurosas exigencias estéricas de tal sistema, que exige no sólo un ion metálico de un volumen iónico muy determinado sino también la coplanaridad de todos los ciclos. Esta pueda obtenerse sólo si los tres orbitales del ion metálico que participan en la coordinación son coplanares; en este caso la coordinación sólo podrá tener lugar sin distorsión de los ángulos de valencia del reactivo orgánico si el ion metálico tiene un cierto volumen iónico definido entre límites muy estrechos, y una estructura electrónica adecuada para el tipo de hibridación de orbitales más favorable (evidentemente la $d^2 sp^3$, octaédrica; quizá también la dsp^2 , cuadrada plana). En el caso del derivado monohidroxilado, en cuyos complejos el ion metálico participa en un solo anillo de quelato, la hibridación tetraédrica $d^2 sp$ no resulta desfavorecida frente a las anteriores, por lo menos por lo que respecta a estas consideraciones estéricas. Todo ello nos lleva a la conclusión de que, en el comportamiento del tipo de reactivos aquí estudiados, es de esperar que la selectividad de las reacciones observadas tienda a ser elevada, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos que se describen posteriormente.

Es de interés hacer un breve comentario relativo a la solubilidad de los complejos y a su relación con la carga iónica de los mismos. Ciñéndonos al caso de los hidroxiderivados, observemos que éstos son moléculas neutras sin otros grupos solubilizantes que uno o dos hidroxilos, de carácter ácido débil. Por lo tanto, estos reactivos no son solubles en agua más que a valores elevados del pH, en medio alcalino fuerte (los carboxiderivados son solubles incluso a pH débilmente ácido). Los complejos que aquellos reactivos formen con iones metálicos divalentes e trivalentes, según el valor de la razón metal/complejante que posean, presentarán las cargas iónicas que se indican a continuación :

razón metal/ligando	1:1	1:2	1:3
<u>o-hidroxiazobenceno (ligando bidentado)</u>			
metal divalente (ind. coord. 4)	1	0	—
metal trivalente (ind. coord. 6)	2	1	0
<u>o, o' -dihidroxiazobenceno (ligando tridentado)</u>			
metal divalente (ind. coord. 4)	0	—	—
metal trivalente (ind. coord. 6)	1	-1	—

(las cargas indicadas son las que poseerá el complejo en el caso de que el resto de posiciones de la esfera de coordinación del metal no combinadas al ligando orgánico estén saturadas por otros ligandos neutros, por ejemplo, por moléculas de agua).

La existencia en los complejos de las distintas cargas iónicas indicadas según su razón molar puede dar lugar a distinto comportamiento de solubilidad a distintos valores del pH. Evidentemente, los complejos catiónicos pueden tender a ser más solubles en medio ácido (si su constante de estabilidad es suficientemente elevada para evitar la descomposición por la coordinación competitiva de protones), mientras que los complejos aniónicos deben tender a ser más solubles en medio básico. En medios fuertemente alcalinos puede entrar en juego otro factor solubilizante cual es la protonización de las moléculas de agua coordinadas, convirtiéndose los acuocomplejos en hidroxocomplejos (efecto que, si bien se ha descrito en la bibliografía (89c) para el complejo cúprico del dihidroxiazobenceno, no se ha observado en las experiencias realizadas en nuestro estudio, sino, en algunos casos, la descomposición del complejo por formación del hidróxido metálico correspondiente).

Los resultados obtenidos en nuestro estudio cualitativo del o-hidroxiazobenceno parecen indicar la formación de complejos 1:2 con los metales divalentes, en los que la carga iónica del complejo es igual a cero, correspondiendo a una máxima insolubilidad; así, se obtienen reacciones de precipitación con Cu(II), Ni(II) y Co(II) en medio alcalino, y con Pd(II) ya en medio débilmente ácido. Que esta relación 1:2 es realmente la pre-

sente en estos complejos se ha comprobado experimentalmente en esta Tesis en el caso del paladio, por el método de las variaciones continuas. La solubilidad de los tres primeros en ácidos podría atribuirse, sea a la disociación del complejo 1:2 dando el 1:1, catiónico, sea a la disociación total del complejo. La ausencia de todo cambio en la coloración propia del reactivo parece indicar que se da este segundo caso. Como ya ha sido indicado en la literatura (51a) para otros azoicos monosustituídos en orto, no se observa reaccionabilidad en nuestro caso con los metales trivalentes. En cambio, hay que notar que un metal tetravalente, el Ce(IV), da una reacción de precipitación en medio ácido.

En el caso del o,o'-dihidroxiazobenceno, deben formarse con los metales divalentes complejos en los que la razón metal/ligando orgánico sea la 1:1, resultando entonces sin carga iónica, como se ha comprobado experimentalmente en esta Tesis por el método de las variaciones continuas para el complejo de Ni(II). En las relaciones generales de solubilidad en función del pH es, sin embargo, difícil llegar a conclusiones de ningún tipo dada la propia insolubilidad del reactivo a todos los valores del pH excepto los correspondientes a medio alcalino muy fuerte. De todos modos, el comportamiento general frente a los disolventes orgánicos de los productos de las reacciones con Pb(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II) y Mg(II), en los que invariablemente se disuelven dando soluciones coloreadas, corrobora la idea de la formación de complejos 1:1 exentos de carga iónica. Con iones de valencia superior se han obtenido reacciones de precipitación con Mo en medio ácido y de coloración con V, U y Zr. En estos casos, la posibilidad de que los productos formados sean complejos mixtos, con ligandos oxo- e hidroxos- además del ligando orgánico, impide hacer ninguna inducción relativa a su composición a partir de los resultados experimentales del estudio cualitativo. El precipitado obtenido con Mo en medio ácido, soluble en disolventes orgánicos con coloraciones intensas, corresponde a un complejo 1:2 (probablemente con carga iónica nula), según se ha determinado experimentalmente por los métodos de las variaciones continuas y de las razones molares.

En el caso de los carboxiazoderivados, cuya reaccionabilidad con los iones inorgánicos es muy limitada, parece ser

que el mecanismo determinante de la misma, por lo menos de forma preponderante, es el de formación de lacas. Así, varios de los precipitados originados en medio alcalino a partir de soluciones de sales metálicas y debidos a la formación de los hidróxidos o sales básicas de aquéllas, adsorben en su superficie a los carboxiazobencenos (por ejemplo, los precipitados de Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni) dando lugar a variaciones del color del precipitado, las cuales en ningún caso son características ni alcanzan sensibilidades dignas de mención, es decir, en ningún caso presentan interés analítico cualitativo. En medio ácido débil (tampón acético-acetato) el Zr(IV) da con los dos carboxiazoderivados una reacción de precipitación de un cierto interés cualitativo, por su especificidad, aunque presenta escasa sensibilidad. Probablemente, dada la facilidad de hidrólisis de las sales de zirconio, se trata también en este caso de la formación de una laca.

Desde el punto de vista de su aplicabilidad potencial al análisis cualitativo se puede decir que, de entre las reacciones que da el mono-hidroxiázobenceno (formación de precipitados con Ce(IV) en medio clorhídrico; con Ce(IV) y Pd(II) en medio tamponado acético-acetato de pH 4,5; con Cu(II), Ni(II) y Co(II) en medio tamponado de veronal de pH 8,4; y con Cu(II) en un tampón $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ de pH 9,5), las únicas que cabe destacar como de interés son las dos siguientes :

a) la reacción del Pd(II) a pH 4,5, que da un precipitado rojo violeta insoluble en alcohol, soluble en otros disolventes orgánicos oxigenados del tipo dioxano, glicoles y poliglicoles, reacción que ha permitido la puesta a punto de un método cualitativo de reconocimiento de Pd, válido incluso en presencia de los metales del grupo del platino.

b) la reacción del Ni(II) en un tampón veronal de pH 8,4, que, aunque no es extraordinariamente sensible (1:500.000) permite en cambio la detección del Ni en presencia de hasta 100 veces exceso de Co (en cuya presencia la sensibilidad para el Ni desciende a 1:400 000), lo cual le confiere un cierto interés como reacción rápida de identificación de Ni en presencia de Co.

Como hemos indicado ya anteriormente, el dihidro-
 xiderivado del azobenceno presenta una reaccionabilidad mucho
 más acusada. Así, en medio clorhídrico dan lugar a reaccio-
 nes de interés el Mo(VI) y el Zr(IV); en medio tamponado de
 pH 4,5 el Cu(II), el V(V), el Zr(IV) y el Ti(IV); en medio tam-
 ponado de pH 8,4 originan reacciones visibles Pb(II), Cu(II),
 Fe(II), Ni(II), Mn(II), V(V), U(VI), Zn(II) y Mg(II); mientras
 que en tampón $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ de pH 9,5 las dan Pb(II), Cu(II),
 Fe(II), V(V), U(VI), Zn(II), Ca(II) y Mg(II). Ahora bien, por
 regla general, las sensibilidades de estas reacciones no son
 muy elevadas, como puede apreciarse en la Tabla 2-IV, ca-
 biendo destacar, empero, por su mayor sensibilidad las reac-
 ciones siguientes : en medio de veronal (pH 8,4) la del Pb(II),
 de límite de dilución $1:5 \cdot 10^5$, la del Ni(II), $1:10^6$ y la del Mn(II),
 $1:5 \cdot 10^5$; en medio amoniacal (pH 9,5) la del Zn(II) $1:5 \cdot 10^5$.
 Aunque nos ha parecido que ninguna de estas reacciones tenía
 interés analítico suficiente como base para el desarrollo de nue-
 vos métodos de reconocimiento, ya que existen en la bibliogra-
 fía y en la práctica del Análisis otras muchas reacciones más
 sensibles para los citados elementos, sí en cambio nos ha pa-
 recido muy interesante en esta dirección la reacción del Mo(VI)
 en medio clorhídrico, que origina un precipitado soluble en al-
 cohol dando una solución de color rojizo, reacción que, aunque
 no es de elevada sensibilidad (a saber, $1:10^5$) es, sin embargo,
 prácticamente específica (ya que la única interferencia con que
 puede tropezar es la del Zr). Esta reacción nos ha permitido
 desarrollar un nuevo método para la detección del Mo. También
 puede ser útil analíticamente un nuevo ensayo de reconocimien-
 to del Ti(IV) basado en la reacción que da con o, o! -dihidroxia-
 zobenceno a pH 4,5 (en solución tampón acético-acetato), la
 cual, aunque de sensibilidad moderada ($1:3 \cdot 10^5$) presenta muy
 pocas interferencias (Cu, V y Zr). Otra reacción que puede te-
 ner cierto interés, también a pesar de su limitada sensibilidad,
 es la del Mg en medio de veronal, pues no la da el Ca y permi-
 te en consecuencia la detección de aquél en presencia de este
 último. Esta diferencia entre las sensibilidades de las reaccio-
 nes de Ca y Mg frente al dihidroxiazobenceno en medio alcali-
 no la hemos aprovechado posteriormente para el desarrollo de
 un método polarográfico de determinación cuantitativa de Mg
 en presencia de Ca.

Varias de las reacciones de los iones inorgánicos con los azoderivados objeto de esta Tesis, observadas en el curso del estudio cualitativo de reaccionabilidad ahora brevemente descrito, nos han parecido presentar un interés potencial como base de métodos cuantitativos para la determinación de dichos iones. Se ha procedido, en consecuencia, al estudio de tal posibilidad de aplicación cuantitativa, el cual ha dado como resultado la puesta a punto de sendos métodos espectrofotométricos para la determinación de Pd(II) y de Mo(VI), que pasamos a comentar sucintamente a continuación. Dejamos para posterior momento la discusión de los métodos cuantitativos de base polarográfica que se desarrollan también en esta Tesis.

Hemos citado como de interés cualitativo especial la reacción que da el Pd(II) con el mono-hidroxi-azobenceno. La solubilidad en disolventes orgánicos como el dioxano del precipitado rojo-violáceo inicialmente formado, y la intensa coloración de la solución obtenida, han permitido ensayar dicha reacción como base de una colorimetría de Pd(II). Esta ha resultado ser efectivamente factible, pues la solución obtenida en agua-dioxano 1:4, después de un breve período de calentamiento a unos 60 °C, presenta una coloración estable cuya absorbancia a 546 m μ se ajusta a la ley de Beer en un amplio intervalo de concentraciones de Pd(II), que comprende desde 0,4 a 20 μ g/ml. La determinación espectrofotométrica de Pd(II), realizada en las condiciones que se citan, presenta algunas ventajas importantes sobre otros procedimientos colorimétricos de determinación de este ion; en particular, la de no presentar apenas interferencias, pues tiene la única del Ce(IV), siendo de destacar que no interfieren excesos moderados de los metales del grupo del platino. Por otra parte, esta misma ausencia de interferencias permite realizar la determinación según la técnica operatoria más simple y rápida, a saber, sin extracción previa, con el aumento de exactitud que ello comporta al suprimir todas las causas de error ligadas al uso de los procedimientos de extracción en disolventes orgánicos.

Otra reacción que ha resultado útil para el desarrollo de un método cuantitativo ha sido la que da el *o,o'*-dihidroxiazobenceno con el Mo(VI), reacción que si bien no es de muy elevada sensibilidad (límite de dilución 1:10⁵), sí en cambio tiene la ventaja de su gran selectividad, pues presenta la única interferencia del Zr(IV). El procedimiento de ensayo cualitativo para el Mo consiste en esquemáticamente en adicionar a la solución problema una cantidad de HCl u otro ácido hasta un pH 1-2, a continuación el reactivo y finalmente alcohol hasta disolución del precipitado inicialmente formado, obteniéndose así una solución de color rojizo cuya intensidad aumenta durante unos pocos minutos hasta estabilizarse. Sobre esta base, se ha procedido al estudio sistemático necesario para establecer la aplicabilidad de esta reacción al análisis cuantitativo. Se ha determinado que la colorimetría puede realizarse, como en el caso anterior, según la técnica sin extracción previa, pues la solución que se obtiene directamente en agua-alcohol 1:1 es intensamente coloreada, presentando una amplia banda de absorción alrededor de los 500 m μ . La máxima absorptividad molar se obtiene a esta longitud de onda para valores del pH comprendidos entre 1,5 y 2,0. Este intervalo resulta ser de límites muy próximos, pero el ajuste del pH dentro de tales límites tiene una importancia crítica, pues por fuera de ellos la absorptividad decrece rápidamente. Dentro de este intervalo de pH se ha comprobado el cumplimiento de la ley de Beer en el campo de concentraciones de Mo(VI) comprendido entre 1,0 y 16 μ g/ml. La naturaleza del anión del ácido utilizado para fijar el pH (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) no ejerce ninguna influencia sobre la intensidad de la coloración obtenida; ello permite la utilización del ácido fosfórico con tal objeto, el cual enmascara a su vez el color propio del Fe(III) que de otro modo molestaría cuando la determinación de Mo se debiera realizar en presencia de gran exceso de éste. Como se ha indicado, sólo el Zr interfiere, siendo de destacar que no lo hacen excesos grandes de otros cationes como Cr, Ni o Fe (este último en presencia de PO₄³⁻ o de F₂²⁻). Ello nos ha permitido aplicar este método de determinación a un caso práctico de análisis industrial, el de determinación de molibdeno en aceros inoxidables. El método es rápido y simple, no requiriendo la separación previa de ninguno de los componentes principa-

les del acero: basta con disolver la cantidad adecuada de muestra, diluir convenientemente y realizar la colorimetría sobre la disolución obtenida. Si la curva de calibrado se ha preparado a partir de soluciones patrón que contengan cantidades de Fe análogas a las de la muestra problema, los resultados que se obtienen son lo suficientemente exactos para que el método pueda encontrar aplicación en los laboratorios de control industrial y en el trabajo analítico de rutina.

Con el fin de determinar la naturaleza de los compuestos responsables del color en las dos absorciometrías descritas, así como de confirmar las ideas avanzadas anteriormente acerca de la estructura de los complejos formados por los reactivos en estudio, se ha procedido a la determinación de las proporciones en que el ligando orgánico y el metal intervienen en el complejo en los casos del Pd(II) con o-hidroxiazobenceno y del Mo(VI) con o, o'-dihidroxiazobenceno. También se ha procedido a la determinación de la razón metal/ligando en el caso del complejo de Ni(II) con el segundo reactivo citado, compuesto de interés para nosotros en relación con el estudio polarográfico de las reacciones de complejación que se discutirá después. Para la determinación de la estequiometría de estos complejos se ha utilizado el método de las variaciones continuas, comúnmente llamado de Job, y, en el caso del complejo de molibdeno, se ha seguido también el método de las razones molares, con la variante de utilizar en las sucesivas soluciones de medida una concentración constante de ligando orgánico y concentraciones crecientes de metal, variante que en muchos casos, como en el presente, resulta mucho más significativa que el sistema usual a concentración constante del componente metálico y variable del ligando.

Los resultados obtenidos concuerdan con los que eran de esperar, de acuerdo con los conocimientos actuales sobre la química de los compuestos de coordinación. Así, en el caso del o-hidroxiazobenceno, ligando bidentado, se ha hallado que forma con el Pd(II) un complejo insoluble en agua, soluble en agua dioxano 1:4, con una razón molar metal/ligando igual a 1:2, satisfaciendo el índice de coordinación 4 usual de este ion metálico. Consideraciones estéricas, confirmadas por medio

de modelos atómicos a escala, modelo Catalin, parecen inducir a creer necesario, para mantener la configuración cuadrada plana favorecida en los complejos de Pd(II), la coordinación preferente de la forma sin- del *o*-hidroxiazobenceno antes que la de la forma anti- del mismo.

En el caso del *o,o'*-dihidroxiazobenceno, ligando tridentado, se forma con el Ni(II) un complejo, soluble en etanol-agua 1:1, con la razón molar metal/ligando igual a 1:1. El índice de coordinación más frecuente del Ni(II), igual a 4, debe satisfacerse con intervención de otros ligandos, pareciendo evidentemente lo más probable que éstos sean moléculas de agua del disolvente.

En el caso del complejo de molibdeno con el mismo ligando, soluble en agua-etanol 1:1, la razón molar metal/ligando hallada es igual a 1:2, con lo cual, si éste ligando actúa realmente como tridentado, satisface seis posiciones de la esfera de coordinación del Mo. No parece que la formación del complejo vaya acompañada de ninguna reacción de oxidación-reducción, es decir, parece ser que el complejo formado es realmente de Mo(VI). No se ha determinado qué tipo de ligando puede satisfacer el resto de las posiciones de coordinación del Mo(VI) que deja libres el ligando orgánico, aunque parece verosímil que, dadas las propiedades químicas de este elemento, sean precisamente los grupos oxo ya contenidos en el ion molibdato. Podemos aventurar, pues, como fórmula del complejo, la siguiente: MoOL_2 , donde L es el radical divalente del dihidroxiazobenceno, ó quizá, la de $\text{Mo(OH)}_2\text{L}_2$.

El estudio polarográfico realizado en esta Tesis se subdivide en varias partes, como ya se ha indicado. Se inicia con la investigación del comportamiento de los cuatro azoderivados frente al cátodo de mercurio, en diferentes medios hidroalcohólicos tamponados, investigación que se lleva a cabo a través de varias series de experiencias, en cada una de las cuales se ha fijado a un valor constante la cantidad y concentración de las soluciones tampón, la proporción de alcohol en el disolvente y la temperatura, variando únicamente la concentración del reactivo, para obtener así resultados

comparables y función únicamente de la variable cuya influencia interesa conocer especialmente, a saber, la concentración de la especie reducible. De una a otra serie de experiencias se han variado algunos de los otros parámetros que influyen en el comportamiento polarográfico en estudio, en especial el pH. Los resultados obtenidos pueden consultarse en el epígrafe 2 del capítulo 3-B.

Se ha realizado además un estudio encaminado a investigar si la reducción polarográfica de estos azoderivados se halla controlada por la difusión (aunque este estudio se realizó solamente para el o, o! -dihidroxiazobenceno, obteniéndose resultado afirmativo, se puede extender a los restantes reactivos este resultado, extrapolación que además se apoya en lo reseñado en la bibliografía química para otros azocompuestos más o menos análogos). Finalmente, se han aplicado los varios criterios polarográficos de que se dispone para determinar la reversibilidad del proceso de reducción. Se ha encontrado que, en general, para todos los valores del pH ensayados, el proceso de reducción electródico del grupo azo- a hidrazo- (con $n = 2$) se comporta como reversible o muy cercano a ello siempre que la concentración de azoderivado es menor que $7 \cdot 10^{-5}$ M, resultado que concuerda con los fenómenos observados y los resultados obtenidos por otros autores que han trabajado con otros derivados azoicos (115).

Se ha hallado que, a todos los valores de pH a que se ha trabajado, los hidroxiazobencenos se reducen a potenciales más negativos que los carboxiderivados correspondientes, indicando ello una mayor estabilidad frente a la reducción de la agrupación hidroxiazo. Ahora bien, de los dos derivados hidroxilados estudiados, es el dihidroxiazobenceno el de potencial de reducción más negativo, mientras que, por el contrario, de los dos derivados carboxílicos lo es el monosustituido. Estas relaciones de estabilidad frente a la reducción parecen difíciles de interpretar, en particular la menor estabilidad del dicarboxiazobenceno. Esta podría estar en relación con la mayor fuerza ácida del mismo, en cierto modo de acuerdo con las ideas de Snavely y Fernelius citadas en la introducción, pero en tal caso por el mismo razonamiento el dihidroxiazoderivado debería ser más lábil, o sea, más fácil-

mente reducible, que el monohidroxi, siendo así que ocurre lo contrario. Parece que hay que buscar la explicación en la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares entre el grupo hidroxilo o carboxilo y el grupo azo, que dan lugar a la estabilización de este último grupo frente a la reducción. El dihidroxiderivado, con dos enlaces de este tipo, debe ser pues más estable que el mono-, como así es en efecto. Ahora bien, en el dicarboxiazobenceno (que según esta interpretación debería ser más estable que el monocarboxiderivado, pues puede formar también dos enlaces de hidrógeno frente a uno solo de este último) debe entrar en juego algún otro factor, el cual puede ser de carácter estéreo, originado por el mayor volumen del grupo carboxilo, o, de acuerdo con las ideas de Schetty enunciadas en relación con la estereoquímica de los complejos metálicos, relacionado con el hecho de que el puente de hidrógeno formado por el grupo carboxilo da lugar a un anillo de seis eslabones mientras que el formado por el hidroxilo da lugar a un anillo de cinco, más estable. En el dicarboxiderivado, por lo tanto, con dos anillos de seis eslabones cada uno, los enlaces de hidrógeno serán más débiles que en el caso del dihidroxiderivado. Contribuirá aún más a la debilitación del enlace las repulsiones existentes entre los dos grupos carboxilo (o la existencia de cierto impedimento estéreo) lo cual explicaría la mayor labilidad respecto al monocarboxiderivado.

En alguno de los polarogramas obtenidos, especialmente en los correspondientes a los derivados disustituidos, se observa la aparición de una pequeña onda adicional a potenciales más negativos que la onda principal de reducción. El hecho de que la altura de esta segunda onda sea relativamente independiente de la concentración de reactivo presente en la solución, de que se presente precisamente a potenciales algo más negativos, y de que desaparezca en presencia de determinados metales no complejables por los reactivos en estudio, hace pensar que se trata de una onda del tipo de adsorción, como la postulada por Nygård y Holleck para la reducción polarográfica del azobenceno no sustituido. Además de este fenómeno de adsorción parece que, especialmente en los casos de los carboxiderivados, se complica el comportamiento polarográfico con algún otro factor probablemente de tipo cinético, pues

Las ondas de reducción en estos casos presentan hacia su última parte, próxima a la zona de la corriente de difusión, una distorsión que se caracteriza por una disminución apreciable de pendiente. En conjunto, se reafirma con este estudio la complejidad del fenómeno de reducción electroquímica, común a todos los azoderivados. Sólo a concentraciones pequeñas, menores que el límite de $7 \cdot 10^{-5}$ M indicado antes, se obtiene una onda regular, correspondiente a un comportamiento reversible y sin interferencia de otros procesos secundarios.

La segunda parte del estudio polarográfico realizado consistió en la investigación del efecto que produce sobre la onda de reducción de los azoderivados la adición de soluciones de iones metálicos que formen, o que puedan formar, compuestos complejos con estos reactivos. Es particularmente interesante el estudio de la acción de aquellos metales que no se reducen en el electrodo de gotas de mercurio hasta potenciales más negativos que aquellos a que lo hacen los reactivos orgánicos objeto de esta Tesis.

Este estudio puso de manifiesto el hecho de que varios iones metálicos complejables desplazan la onda de reducción del reactivo orgánico hacia potenciales más negativos, dependiendo este desplazamiento y la forma de la onda (u ondas) obtenida de la relación de concentraciones de reactivo orgánico presente y de ion metálico añadido. Así, si la concentración de ion metálico es del mismo orden o menor que la del reactivo orgánico, aparecen dos ondas, una con el potencial de semionda igual a la que da el reactivo solo en ausencia de iones extraños, y otra onda con un potencial de reducción más negativo, cuya altura es proporcional a la concentración de ion metálico agregado, dentro de ciertos límites. Por otra parte, si el ion metálico se encuentra en gran exceso con respecto al reactivo orgánico, sólo aparece una onda de reducción, con un potencial de semionda desplazado a valores más negativos. Este desplazamiento de $E_{1/2}$ varía con la concentración de ion metálico presente. Evidentemente, este conjunto de fenómenos se interpreta fácilmente aceptando que el ion metálico agregado se combina con el reactivo orgánico, formando un compuesto complejo, y teniendo en cuenta que el grupo electro-reducible del reactivo orgánico, al participar en la coordinación del ion metálico,

resulta estabilizado frente a la posibilidad de reducción. Entonces, el potencial de semionda del complejo tiene que aparecer desplazado hacia un valor más negativo que el del reactivo solo. Al trabajar a bajas concentraciones de metal, sólo una fracción del reactivo orgánico puede estar complejado: en tal caso tienen que aparecer dos ondas de reducción, primero la correspondiente al reactivo no complejado y luego, a potenciales más negativos, la que corresponde al complejo.

Se ha observado que con el o-hidroxiazobenceno ninguno de los iones ensayados (Zn, Al, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Fe(II), Be, Ni, Co(II), Mg, Ca, Sr y Ba) origina la segunda onda anteriormente indicada, ni a pH 5,4 ni a pH 10,0, observándose sólo un aumento notable de la altura de la onda de reducción en presencia de Ni. Ahora bien, con el o,o'-dihidroxiazobenceno, varios de estos mismos iones provocan el desplazamiento del potencial de semionda de la onda de reducción, o dan la segunda onda, tal como antes se ha descrito. Así, a pH 5,4, presentan este comportamiento Zn, Al, Cr(III), Mn(II), Co(II) y Ni(II). En presencia de Fe(III) y Fe(II), así como de Cu(II), la onda de reducción correspondiente presenta una pendiente mucho menor y el potencial se halla desplazado hacia valores ciertamente más negativos, aunque en estos casos no es posible decidir si es el reactivo quien se reduce, el ión metálico, o ambos a la vez, ya que los potenciales de descarga de estos iones (Fe(III), Fe(II) y Cu) con más positivos, o del mismo orden, que el del reactivo.

A pH 10,0, los iones metálicos que afectan a la reducción del o,o'-dihidroxiazobenceno del modo antes descrito son el Zn(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Mg(II). En varios casos la influencia sobre la reducción polarográfica del compuesto orgánico es mucho más complicada que al pH 5,4, lo cual puede atribuirse a la acción competitiva de los iones OH^- y de los complejos amminados que pueden formarse, ya que el medio en el cual se ha trabajado a este pH 10 era tamponado con amoníaco y cloruro amónico. A este pH se observa con más frecuencia la aparición de máximos polarográficos y de ondas de pendiente menor que lo que ocurre a pH 5,4.

En lo que hace referencia a los carboxiazobencenos se ha encontrado que de todos los iones ensayados solamente el Cr(III) a pH 5,4 origina un desplazamiento hacia valores más negativos del potencial de semionda de la onda de reducción, tanto con el monocarboxi- como con el dicarboxiazobenceno.

Debemos insistir en la interpretación dada al hecho de que el desplazamiento del potencial de semionda varíe con la concentración de ion metálico presente, que hemos atribuido a la reducción del ligando combinado formando un complejo con el metal, basándonos en consideraciones generales relativas a la estabilización de los enlaces metal-ligando, pero confirmando tal interpretación de un modo cuantitativo con la determinación de las constantes de estabilidad de algunos de estos complejos de la cual trataremos posteriormente. Esta confirmación nos permite descartar las restantes causas que Dean y Bryan (45) indicaron como posibles al estudiar el desdoblamiento de la onda de reducción de algunos azocolorantes en presencia de ciertos iones metálicos, a saber, la estabilización de la forma cis del colorante, la estabilización de la forma aniónica del mismo, o la interferencia con la reducción normal del grupo azo debida a la rigidez del complejo formado, causa esta última que dichos autores consideraron como la más probable. Arguyeron en pro de esta idea el hecho de que el reactivo solo parece que sufre reducción con adición de un solo electrón de forma reversible, mientras que el complejo adiciona dos. Sin embargo, en sus trabajos polarográficos utilizaron azocolorantes a concentraciones relativamente elevadas (del orden de $4 \cdot 10^{-4}$ M) con lo cual pierden validez los argumentos basados en la reversibilidad del proceso de reducción, de acuerdo con las ideas modernas sobre esta cuestión, que describimos en la introducción bibliográfica al Capítulo 3. Creemos que los resultados publicados por Nygård relativos al mecanismo de la reducción polarográfica del azobenceno, a su reversibilidad y a la dependencia de ésta con la concentración, apoyan plenamente nuestra conclusión de que se forman realmente complejos estables con los iones metálicos y que la reducción polarográfica observada es la del reactivo orgánico estabilizado por complejación.

El comportamiento polarográfico en presencia de iones metálicos confirma en líneas generales los resultados de la Parte Cualitativa, respecto a la reactividad relativa de los azocompuestos estudiados. En particular, es de destacar que el dihidroxiderivado resulta con mucho el más reactivo. Por ello no hemos profundizado ya más en la investigación con los demás reactivos, y sí en cambio con el *o, o'*-dihidroxiazobenceno.

Por una parte, hemos procedido a comprobar los casos en que, al realizar la reducción polarográfica de este reactivo en presencia de iones metálicos en cantidades del mismo orden o menores que la del reactivo orgánico, la corriente de difusión de la segunda onda que aparece en el polarograma resulta directamente proporcional a la concentración de ion metálico. Esta proporcionalidad nos ha permitido desarrollar varios nuevos métodos cuantitativos para la determinación de diversos iones, basados en la medición de la altura de dicha segunda onda y en la comparación de la misma con una serie de soluciones patrón preparadas adecuadamente, al igual que hicieron Willard y Dean y otros autores posteriores (134, 164) en algunos casos análogos ya conocidos. No hemos creído de interés mayor profundizar en el estudio de métodos de determinación de este tipo para Al, Mn o Ni (a pH 5,4) o para Al o Mn (a pH 10), porque los resultados de estudios preliminares realizados han parecido sugerir que no serían superiores a los métodos ya conocidos de fundamento análogo que emplean otros azocolorantes como reactivo complejante.

Pero sí hemos podido con este fundamento elaborar un método de determinación polarográfica indirecta de magnesio, que ha resultado apto para el análisis cuantitativo de trazas del mismo (hasta un mínimo de 0.25 p.p.m., con un error relativo menor del 5%), y válido aún en presencia de los iones alcalinotérreos. En particular, puede realizarse la determinación del Mg en presencia de Ca sin necesidad de separación previa. Si la cantidad de Ca no es mayor que unas cien veces la de magnesio, puede realizarse la determinación de este último utilizando la misma curva patrón que para el Mg solo; pero a partir de esta cantidad

de Ca y hasta excesos del mismo de unas 300 veces la cantidad de Mg presente, debe construirse una nueva curva patrón a partir de soluciones preparadas de modo que contengan cantidades de Ca del mismo orden que la muestra problema. A concentraciones superiores de Ca es necesaria una eliminación previa del mismo. Se ha aplicado el método a la determinación de magnesio en aguas potables, presentando la ventaja sobre el método complexométrico usual de dar directamente el contenido en Mg en vez de obtenerlo como diferencia de dos resultados, lo cual permite una mayor exactitud en los casos en que es grande la cantidad de Ca en el agua y pequeña la de Mg.

Por otra parte, la investigación del comportamiento polarográfico del o, o'-dihidroxiazobenceno se ha profundizado con el estudio cuantitativo del desplazamiento que experimenta el potencial de semionda de su onda de reducción cuando ésta se obtiene en presencia de excesos considerables de ciertos iones metálicos. Hemos atribuido dicho desplazamiento, como hemos indicado ya, a la formación de complejos, que estabilizan los grupos reducibles del reactivo orgánico. Por lo tanto, la magnitud de dicho desplazamiento tiene que estar relacionada con las constantes de estabilidad de los complejos que se formen. Ahora bien, al ser el reactivo orgánico que aquí se estudia reducible a potenciales más positivos que los iones metálicos complejados, no es posible aplicar el método clásico de De Ford y Hume para estudiar la relación entre aquel desplazamiento de $E_{1/2}$, la concentración de especie reducible y las constantes de estabilidad. En realidad, los complejos formados como los que aquí se estudian por ligandos orgánicos que sufren reducción a potenciales más positivos que el ion metálico, no han sido estudiados mediante el método polarográfico hasta la fecha. Resulta, pues, de interés el desarrollo de un método aplicable a este caso. Para ello, hemos partido de bases análogas a las de De Ford y Hume en sus trabajos, visto sobre todo el precedente de Peover que comprobó en el caso de los complejos orgánicos moleculares de composición 1:1 la posibilidad de aplicar el método clásico de aquellos autores tanto el dador como el aceptor de electrones.

; Escribiendo la reacción de complejación en la forma: $X + j M \rightleftharpoons X_p M_j$ ($j = 1, 1/2, 1/3, \dots$), donde X representa el ligando (reducible polarográficamente) y M el ion metálico (no reducible), se puede definir una constante de equilibrio para tal reacción (β_j^*), que designamos como "pseudo-constante de formación", que está relacionada con la constante de formación usual (β_p) correspondiente a la formación del complejo $X_p M$ (donde $p = 1/j$) por la ecuación:

$$\beta_j^* = \beta_p [X]^{(p-1)j} [M]^{(p-1)}$$

Pues bien, mediante un razonamiento completamente análogo al utilizado en la deducción de De Ford y Hume, pero invirtiendo los símbolos de la forma reducible y de la forma no reducible presente en exceso, hemos logrado deducir la ecuación que relaciona las pseudo-constantes de formación de una serie de complejos con el desplazamiento del potencial de semionda del ligando que provocan, para una concentración de ion metálico en exceso dada, y supuesto que el proceso de reducción electrodiódico sea reversible e instantáneo. La ecuación es la siguiente:

$$\Delta E = (RT/nF) \ln \gamma_X \frac{I_{exp}}{I_s} \sum_0^{1/N} (\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M})$$

expresión que, si se puede admitir que las constantes de difusión polarográficas I de las especies simple y complejada son prácticamente iguales y se puede despreciar la corrección de actividad, se reduce a:

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \log \sum_0^{1/N} (\beta_j^* [M]^j)$$

expresión que permite el cálculo, según las mismas técnicas utilizadas con la ecuación de De Ford y Hume, de las constantes de formación sucesivas a partir de la de-

terminación de un número de valores de ΔE correspondientes a diversos valores de $[M]$. Se discute en el Capítulo correspondiente de la presente Tesis la aplicabilidad de la anterior ecuación a los diversos casos en que los procesos electródicos no sean reversibles o no sean controlados por la difusión, proponiéndose las correcciones o adaptaciones convenientes. Dadas las condiciones de trabajo exigidas para que la ecuación anterior sea aplicable, en particular la de exigir presencia de exceso considerable de ion metálico, el método de determinación aquí desarrollado resulta especialmente indicado para la de la constante de formación β_1 del complejo 1:1, incluso en el caso de que éste no sea más que el primer miembro de una serie de complejos sucesivos.

La validez de la ecuación anterior ha sido comprobada experimentalmente utilizándola para determinar las constantes de formación de algunos complejos ya conocidos y viendo la concordancia de los valores obtenidos con los que constan en la bibliografía. Los complejos estudiados en este sentido han sido los que forma el 1-nitroso-2-naftol con Ni(II) y con Co(II), y los que forma el 2,4-dinitrofenol con Mn(II) y con Ni(II). Por otra parte, se ha comprobado también mediante la determinación por dos métodos diferentes (el método polarográfico aquí desarrollado y un método espectrofotométrico clásico debido a Heller y Schwarzenbach) de la constante de formación del complejo 1:1 formado por el o, o'-dihidroxiazobenceno con el Ni(II), cuya constante no se halla en la bibliografía.

Hemos encontrado resultados muy concordantes en el caso de los complejos del 1-nitroso-2-naftol (según las Tablas, $\log \beta_1$ para el complejo de Ni = 8,69, para el de Co = 10,7; según nuestro método resulta para el Ni = 8,64, para el Co = 10,3), y en el caso del complejo de Ni(II) del o, o'-dihidroxiazobenceno (según el método espectrofotométrico resulta $\log \beta_1 = 11,6$, según el nuevo método polarográfico $\log \beta_1 = 11,2$). Ahora bien, en el caso de los complejos de 2,4-dinitrofenol, que son extremadamente lábiles (según los datos bibliográficos, $\log \beta_1$

para el complejo de Mn $\approx 0,36$ y $\log K_2$ para el complejo de Ni $\approx 2,68$), no hemos logrado obtener resultados concordantes entre sí, debido a que los valores del desplazamiento de $E_{1/2}$ producido por la complejación son de magnitud tan pequeña que el error de lectura de los mismos adquiere una importancia excesiva. Estos resultados ponen en evidencia que el nuevo método polarográfico es adecuado para hallar las constantes de formación de complejos de estabilidad elevada o moderada, pero no para hallar las de complejos poco estables.

Habiendo comprobado, pues, que el nuevo método da buenos resultados, se ha aplicado finalmente también a la determinación de las constantes de estabilidad (β_1) de los complejos que forma el o, o'-dihidroxi-azobenceno con Al(III) y Co(II) en medio débilmente ácido y con Al(III), Zn(II) y Mg(II) en medio alcalino. Para éste último complejo hemos hallado el valor de $\log \beta_1 \approx 4,86$, en excelente concordancia con el valor hallado espectrofotométricamente por Diehl ($\approx 4,85$) que ha aparecido en la literatura estando en curso de redacción la presente Tesis, confirmando así una vez más la validez del método polarográfico de determinación que en la misma se propone.

1. - PARTE PREPARATIVA

1 A. - PREPARACION DE LOS REACTIVOS

Ninguno de los productos que se estudian en la presente Tesis han sido hallados en el comercio, por lo que han sido sintetizados por nosotros según procedimientos ya descritos en la literatura. Para mayor información se describen sucintamente a continuación los fundamentos de los métodos seguidos para su obtención y purificación.

o-Hidroxiazobenceno

El método escogido para su obtención ha sido descrito por Bamberger (7), considerado como método clásico de obtención de o-hidroxiazobencenos. Se prepara la sal de diazonio de la anilina y se copula con fenolato sódico. Los pasos seguidos han sido los siguientes:

1. - preparación de la sal de diazonio de la anilina por reacción de ésta con HCl y NaNO₂ en la forma acostumbrada.
2. - copulación de la sal de diazonio obtenida en 1) con fenolato sódico obtenido por reacción del fenol con hidróxido sódico.
3. - precipitación del producto de la copulación (constituido por una mezcla de los isómeros orto- y para-) por acidificación con HCl.
4. - destilación en corriente de vapor del precipitado obtenido con el fin de aislar el isómero orto-, más volátil.

Purificación del producto obtenido: En el destilado anterior se separa un sólido de color naranja que se disuelve en solución alcohólica caliente de acetato de cobre. Después de enfriar a la temperatura ambiente precipita el complejo cúprico del orto-derivado. Se filtra y se trata con HCl diluido y se extrae con éter. Por evaporación del disolvente se obtiene orto-hidroxiazobenceno puro de p.f. 82-83°.

Rendimiento: Es del orden del 0,5 %.

Nota: En un intento para mejorar el rendimiento en otras operaciones se añadió solución de CuSO_4 a la solución de fenolato sódico previa la copulación. El precipitado obtenido en ésta se suspende en solución de HCl y se hierve a reflujo un par de horas para destruir el complejo cúprico. Luego se destila en corriente de vapor. De esta forma se obtiene un rendimiento ligeramente superior (0,6-0,7 %) pero del mismo orden de magnitud que el citado.

o, o'-Dihidroxiazobenceno

Se ha sintetizado y purificado el producto según el procedimiento descrito por Freeman y White (63). El método consiste en tratar la sal de diazonio del orto-aminofenol con una solución obtenida por reducción del complejo sulfato de tetraammin cobre(II), con clorhidrato de hidroxilamina, preparada justo en el momento antes de usarla. Se agita la solución resultante 1 hora y luego se calienta con HCl concentrado y se diluye con agua helada para precipitar el producto. Este se recristaliza tres veces a partir de benceno, p.f. $172-3^\circ$. El procedimiento es sencillo y da buenos rendimientos (del orden de 50 % y más).

o-Carboxiazobenceno

Para la obtención de este producto se ha seguido el método de Clemo y Lee (35). En resumen, este procedimiento implica el tratamiento de fenilhidracina con ácido orto-bromobenzoico en presencia de Cu y K_2CO_3 en alcohol absoluto, hirviendo a reflujo en presencia de aire durante 4 horas. A continuación se elimina el alcohol por evaporación en baño maría se extrae el residuo con agua y se filtra. El filtrado se neutraliza cuidadosamente con ácido acético diluido con lo que precipita el producto. Se purifica por recristalización a partir de éter de petróleo (p. eb. $60-80^\circ$). Se obtienen cristales anaranjados de p.f. 90° .

o, o'-Dicarboxiazobenceno

El procedimiento seguido para su obtención ha sido el de Freundler (64) que consiste en disolver el ácido orto-nitrobenzoico en una mezcla de alcohol, agua e hidróxido sódico. La mezcla obtenida se calienta a ebullición y se reduce con polvo de cinc.

Se elimina el cinc por filtración y se reoxida la mezcla con óxido de mercurio en caliente. Se filtra, se destila el alcohol y se precipita el ácido con HCl. Se purifica por recristalización a partir de una solución alcohólica. Cristales anaranjados p, f, 237⁰.

1 B. - CARACTERIZACION

En cada operación de síntesis se ha identificado o caracterizado el producto por su punto de fusión y el microanálisis elemental. En la síntesis de los productos que se han tenido que emplear en la parte cuantitativa y en la determinación de constantes de estabilidad se ha procedido a la purificación más cuidadosa para garantizar la máxima pureza del producto.

Para completar el conocimiento que se tiene de estas sustancias y por el interés posterior que para nosotros puede tener al estudiar espectrofotométricamente las reacciones de complejación se ha procedido a la determinación de las características espectrales de estas sustancias así como también de las cromatográficas .

a) Espectros infrarrojos en pastillas de KBr.

Se observa que la banda de absorción correspondiente al grupo azo, hacia los 1418 cm^{-1} aparece bien clara en los espectros del o-hidroxiazobenceno y del o-carboxiazobenceno mientras que en los espectros del o, o'-dihidroxiazobenceno y o, o'-dicarboxiazobenceno prácticamente desaparece, originando una banda más amplia hacia los 1450 cm^{-1} .

b) Espectros ultravioleta y visible.

Se observan las siguientes bandas de absorción con los máximos que se indican :

	cm^{-1}	Absorptividad mblar
o-hidroxiazobenceno	218	$1,07 \cdot 10^4$
	243	$0,98 \cdot 10^4$
	325	$1,95 \cdot 10^4$
	380	$0,9 \cdot 10^4$

	cm ⁻¹	Absorptividad molar
o, o'-dihidroxiazobenceno	215	1,55.10 ⁴
	248	0,93.10 ⁴
	321	1,43.10 ⁴
	400	1,15.10 ⁴
o-carboxiazobenceno	226	1,32.10 ⁴
	318	1,36.10 ⁴
o, o'-dicarboxiazobenceno	222	1,84.10 ⁴
	320	1,21.10 ⁴

c) Cromatografía en capa fina.

Como soporte y fase estacionaria se ha utilizado en todos los ensayos silicagel G. En una serie de ensayos se ha utilizado benceno como fase móvil; en otra serie una mezcla de cloroformo-metanol 75:25. Los R_f obtenidos en cada caso son los siguientes:

fase móvil: benceno

o-hidroxiazobenceno	R _f = 0,97
o, o'-dihidroxiazobenceno	R _f = 0,96 (cola)
o-carboxiazobenceno	R _f = 0
o, o'-dicarboxiazobenceno	R _f = 0

fase móvil: cloroformo-metanol 75:25

o-hidroxiazobenceno	R _f = 0,99
o, o'-dihidroxiazobenceno	R _f = 0,98
o-carboxiazobenceno	R _f = 0,35
o, o'-dicarboxiazobenceno	R _f = 0,08

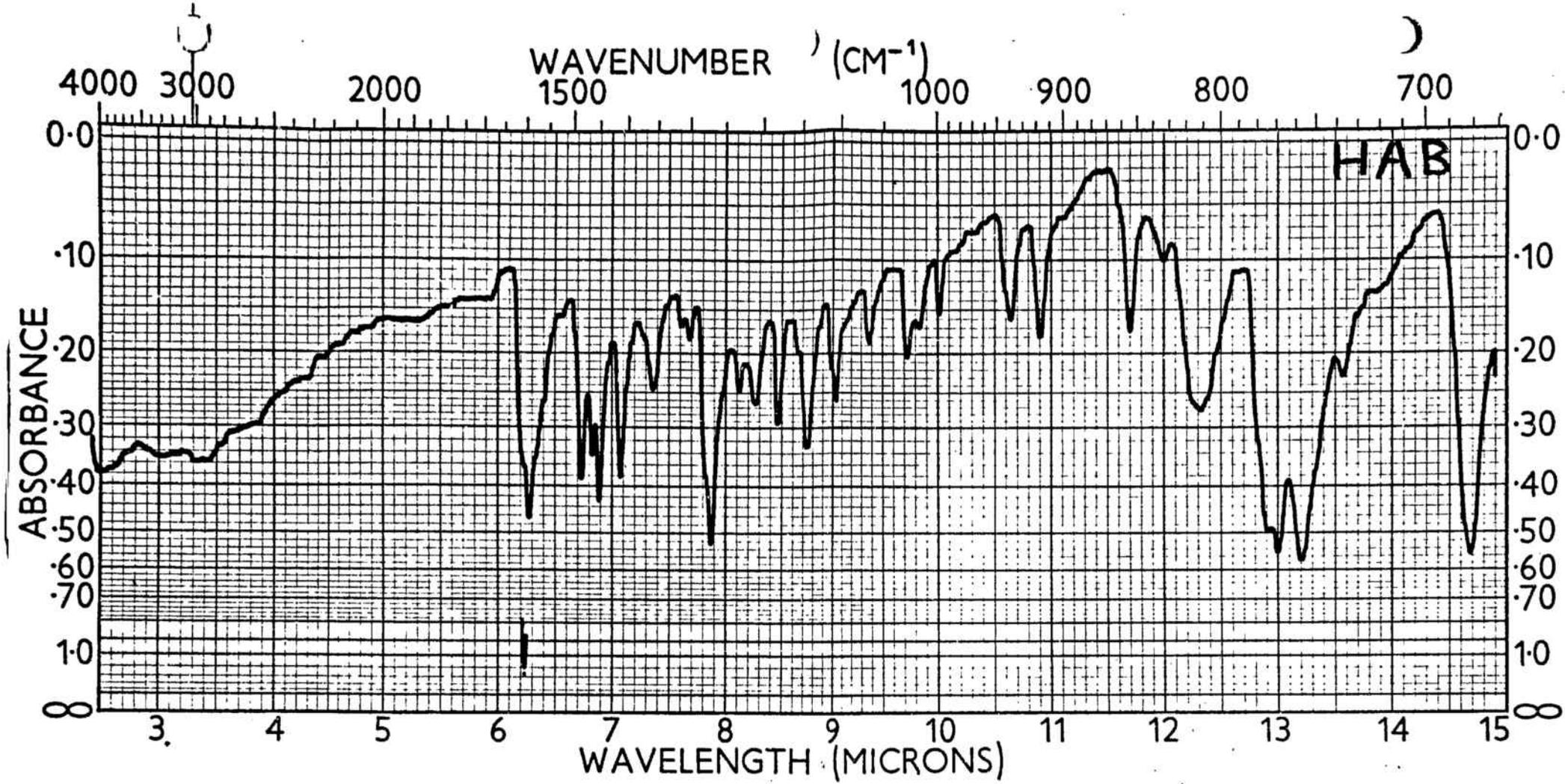
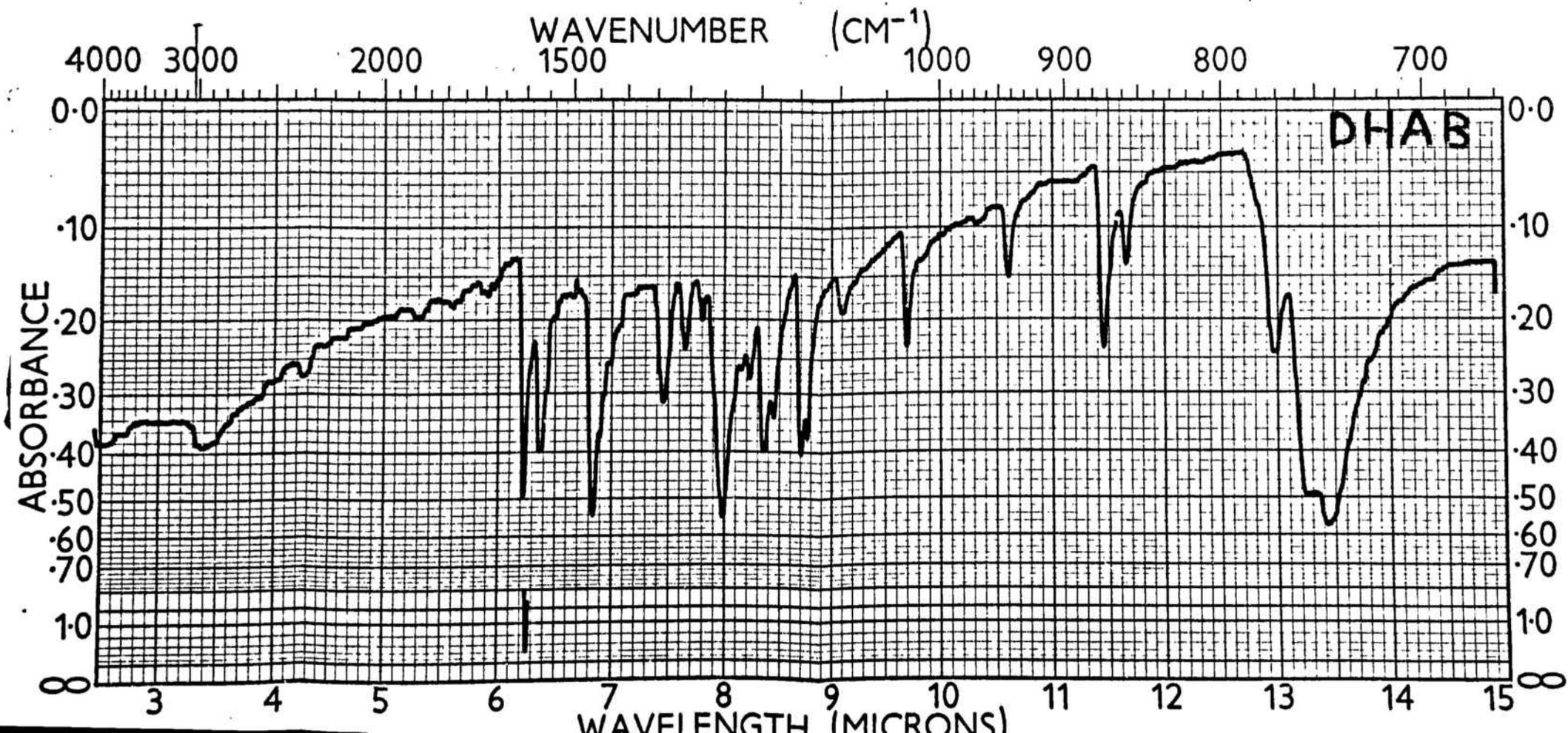


Fig. 1
Espectros IR



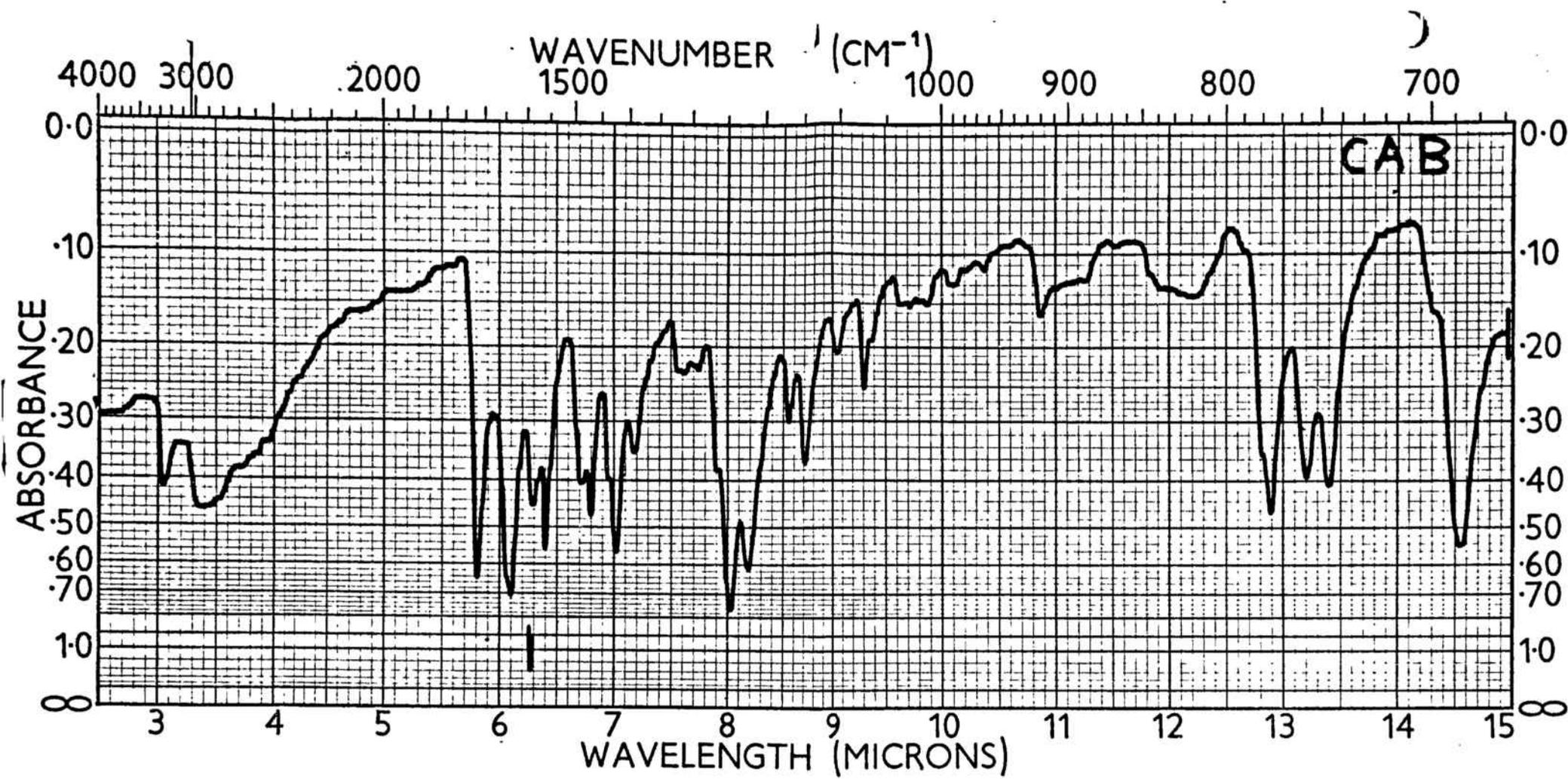


Fig. 1
Espectros IR

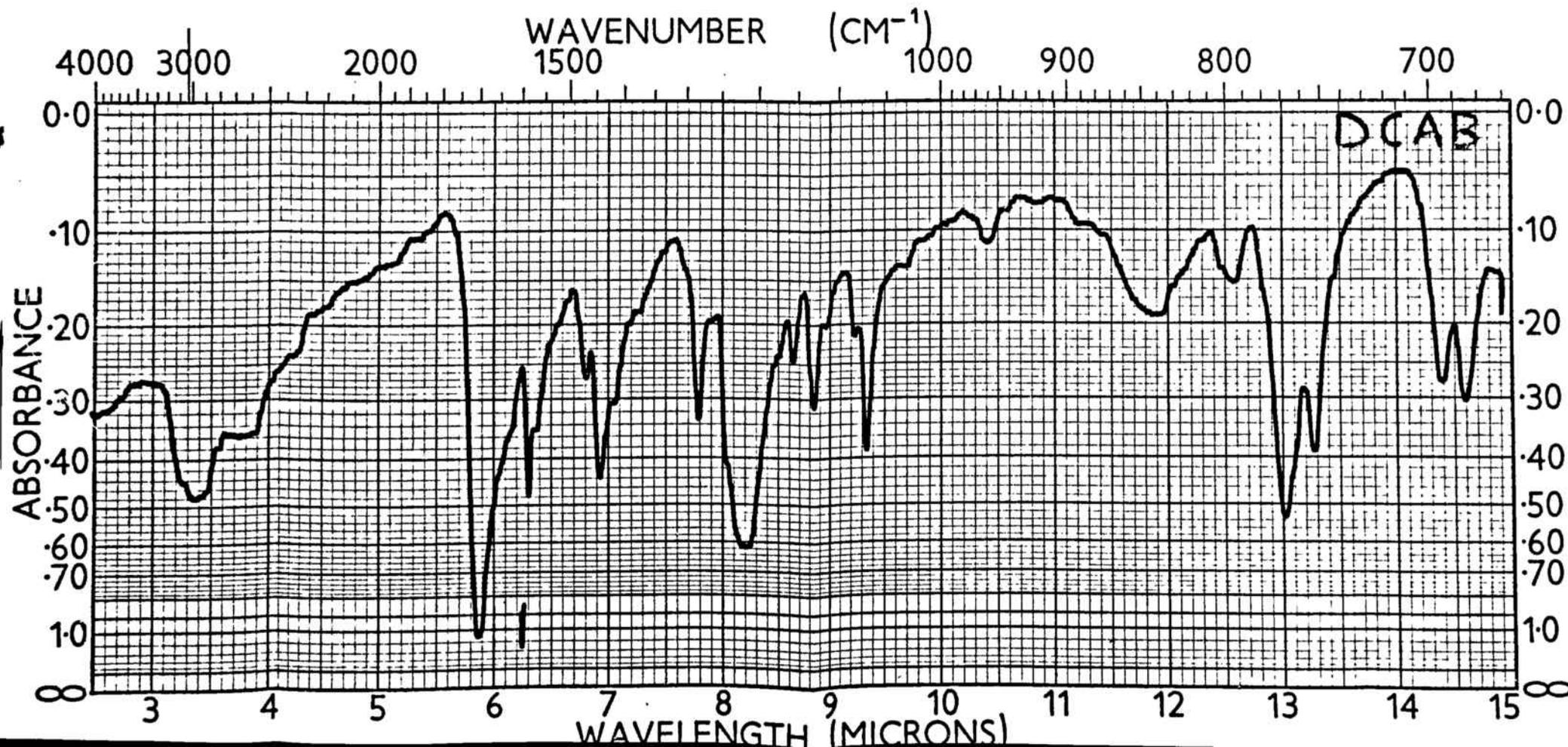
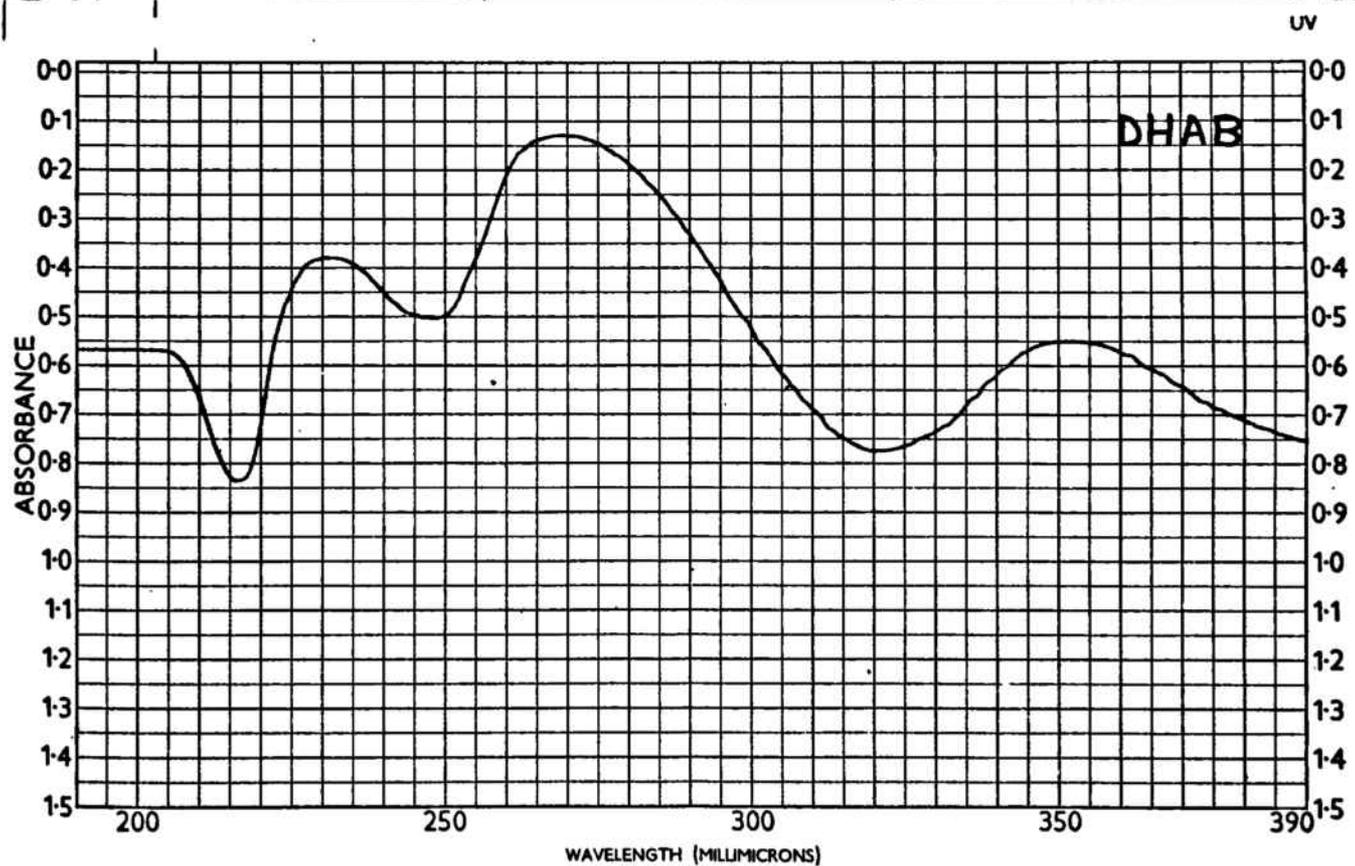
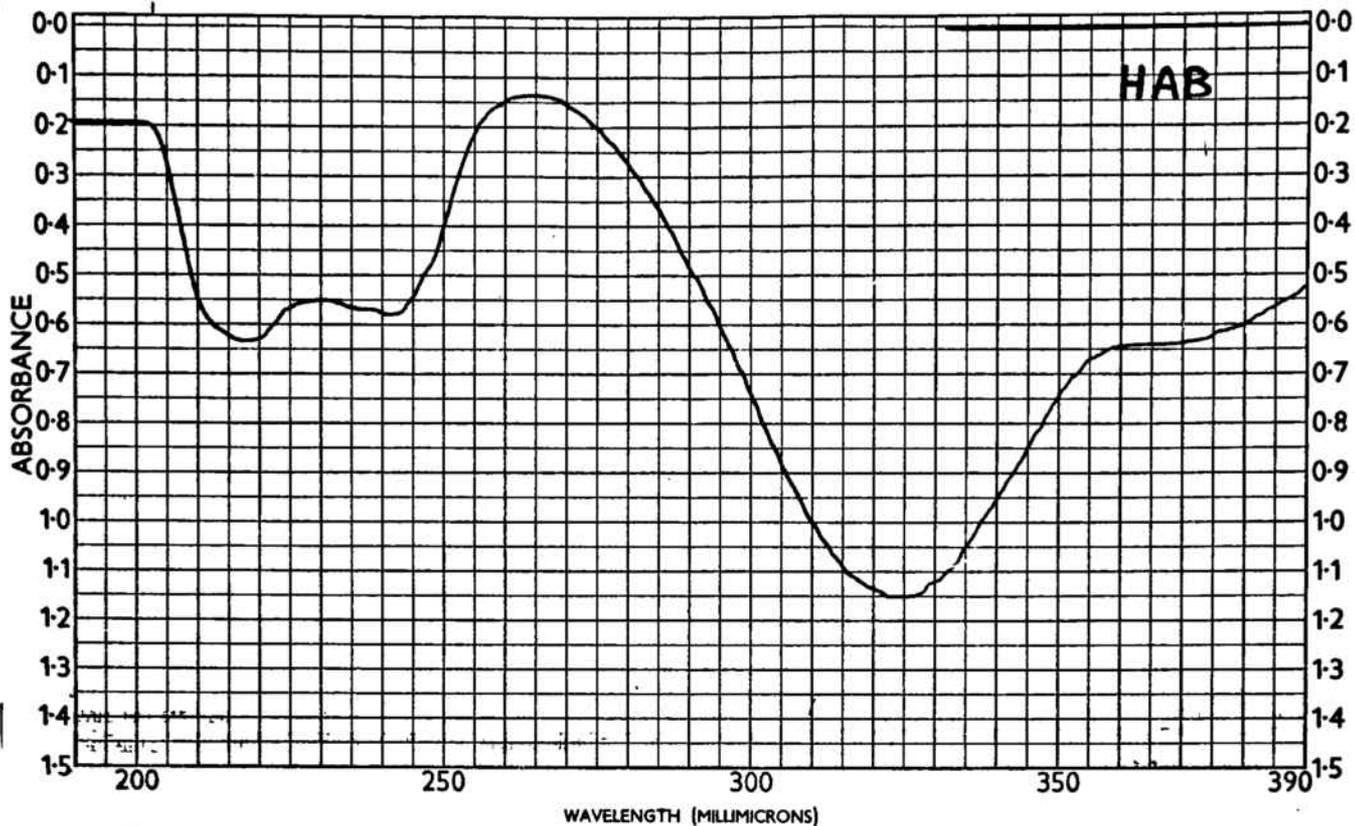
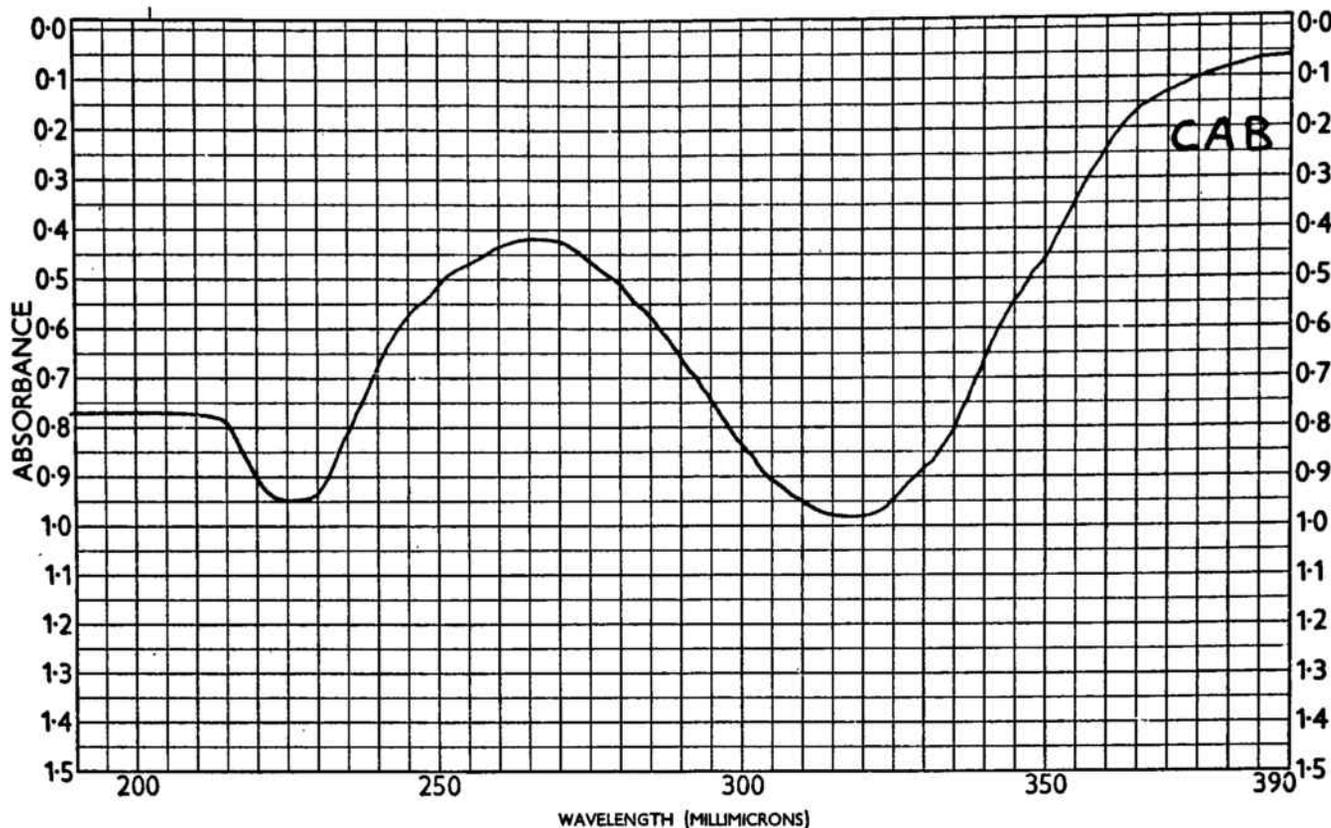


Fig. 2

UV



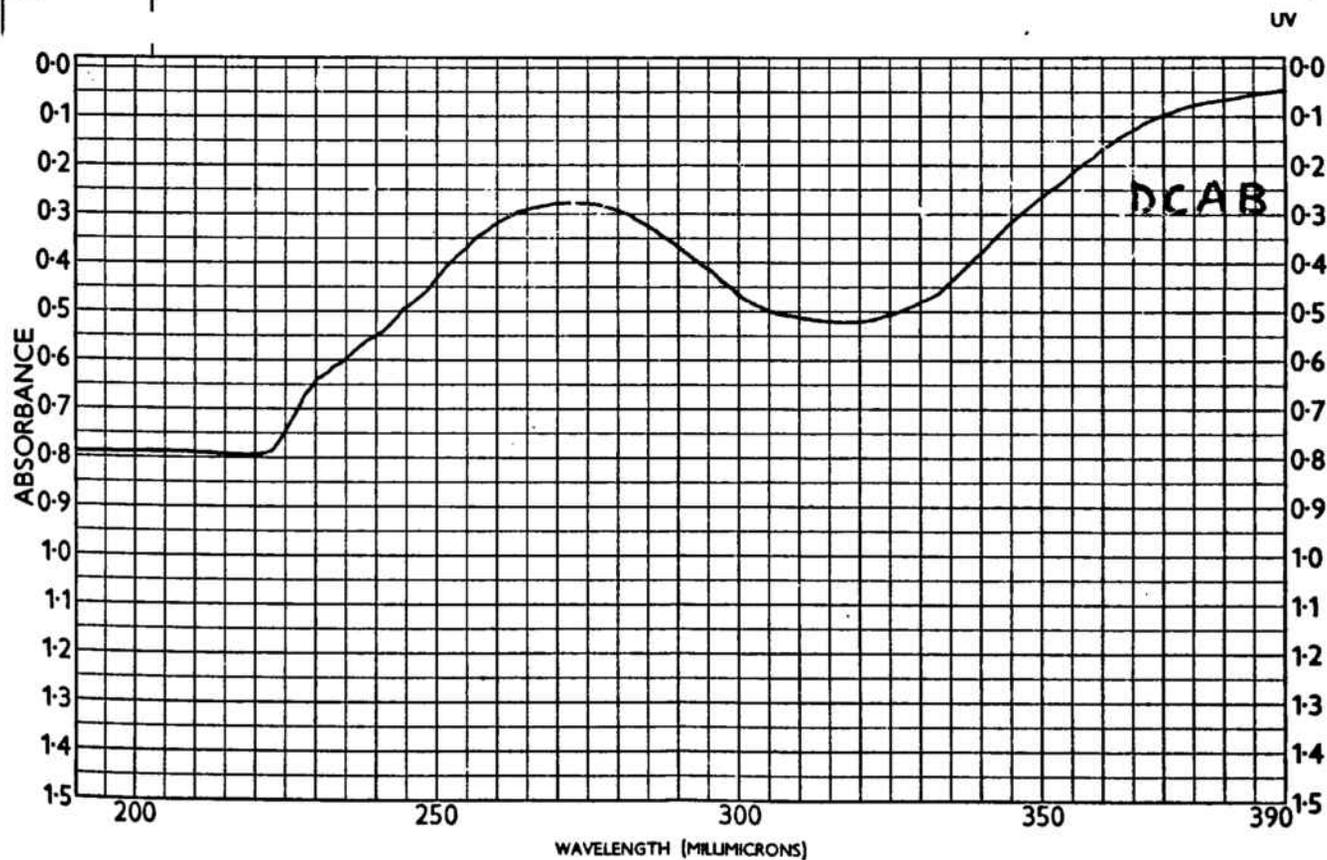
SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
_____ 2	CONC 1.16 mg (10) 5 ml in 10	SUIT _____	DATE 31-1-67
ORIGIN E & K	CELL PATH _____	REMARKS _____	
SOLVENT Ethanol K ₂ O	REFERENCE _____		



SAMPLE <u>3</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Eck</u>	CONC <u>1.63 mg/ml in Dec; 5 ml in 10 ml</u>	SLIT _____	DATE <u>31-1-67</u>
SOLVENT <u>CH₂Cl₂</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1511

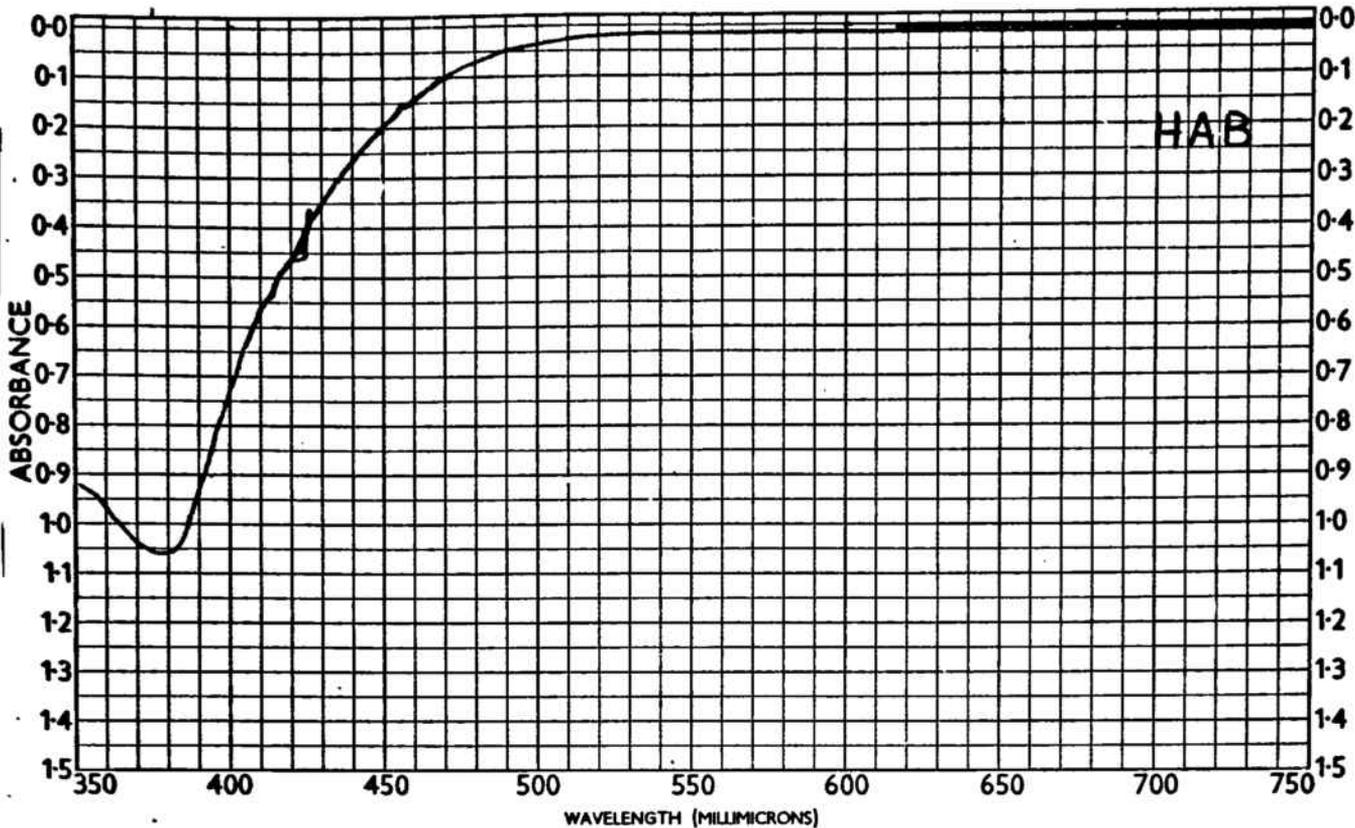
PERKIN - ELMER LIMITED



SAMPLE <u>4</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Eck</u>	CONC <u>1.63 mg/ml in Dec; 5 ml in 10 ml</u>	SLIT _____	DATE <u>31-1-67</u>
SOLVENT <u>CH₂Cl₂</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1511

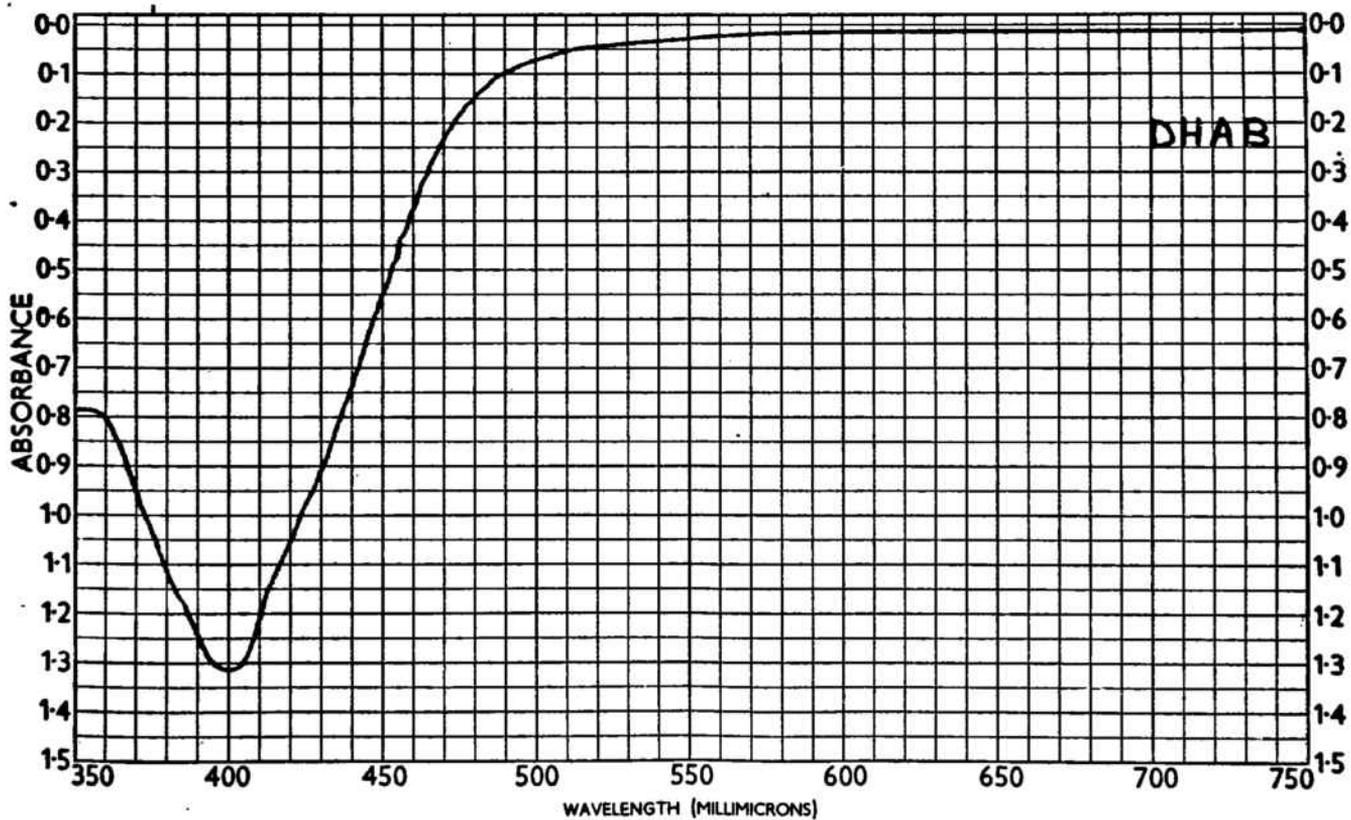
PERKIN - ELMER LIMITED



SAMPLE <u>1</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>ech</u>	CONC <u>1.17 mg/ml in 50 cc Cel</u>	SLIT _____	DATE <u>20-1-67</u>
SOLVENT <u>Alcohol absolute</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1512

PERKIN-ELMER LIMITED



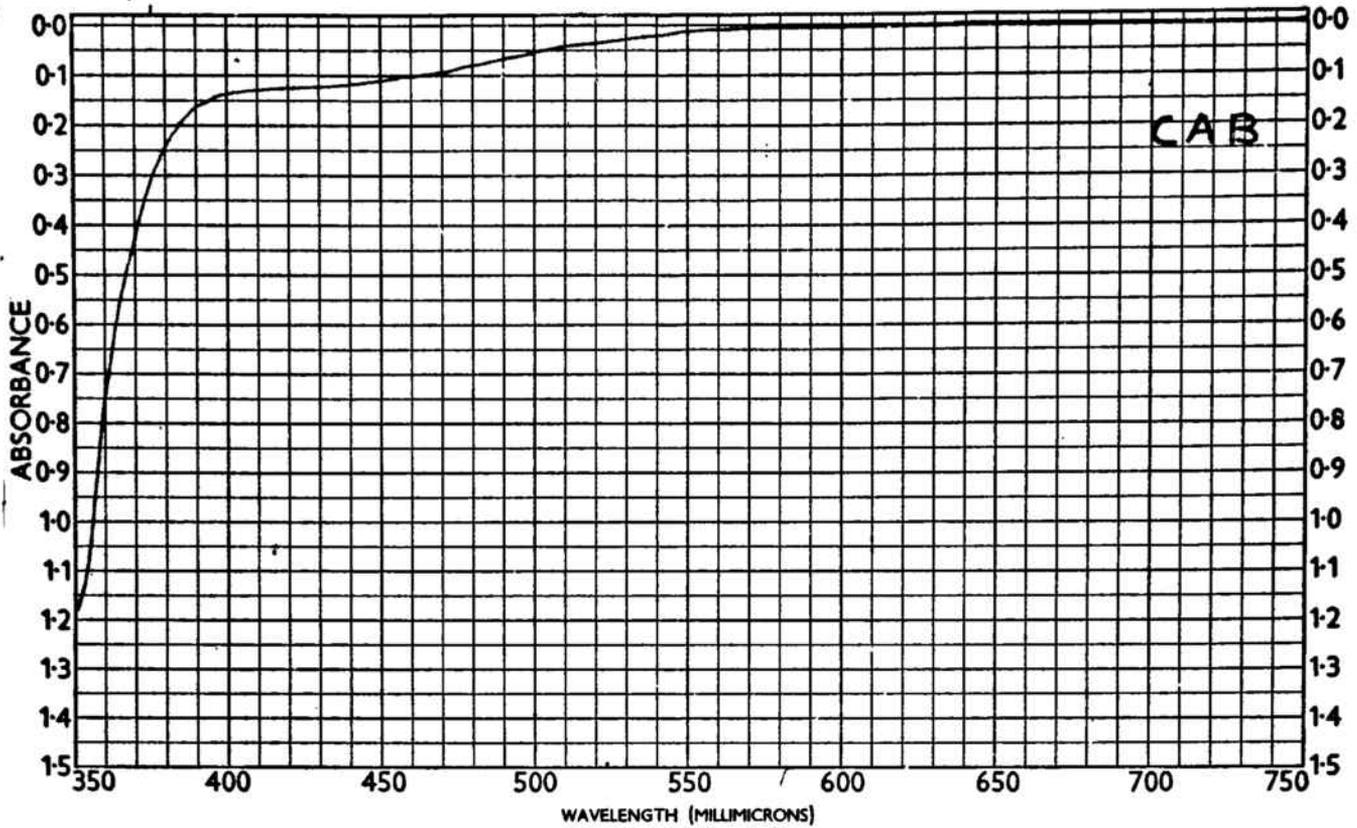
SAMPLE <u>2</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>In eclo</u>	CONC <u>1.23 mg/ml in 50 cc cel.</u>	SLIT _____	DATE <u>20-1-67</u>
SOLVENT <u>Alcohol absolute</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1512

PERKIN-ELMER LIMITED

Fig. 2

VS

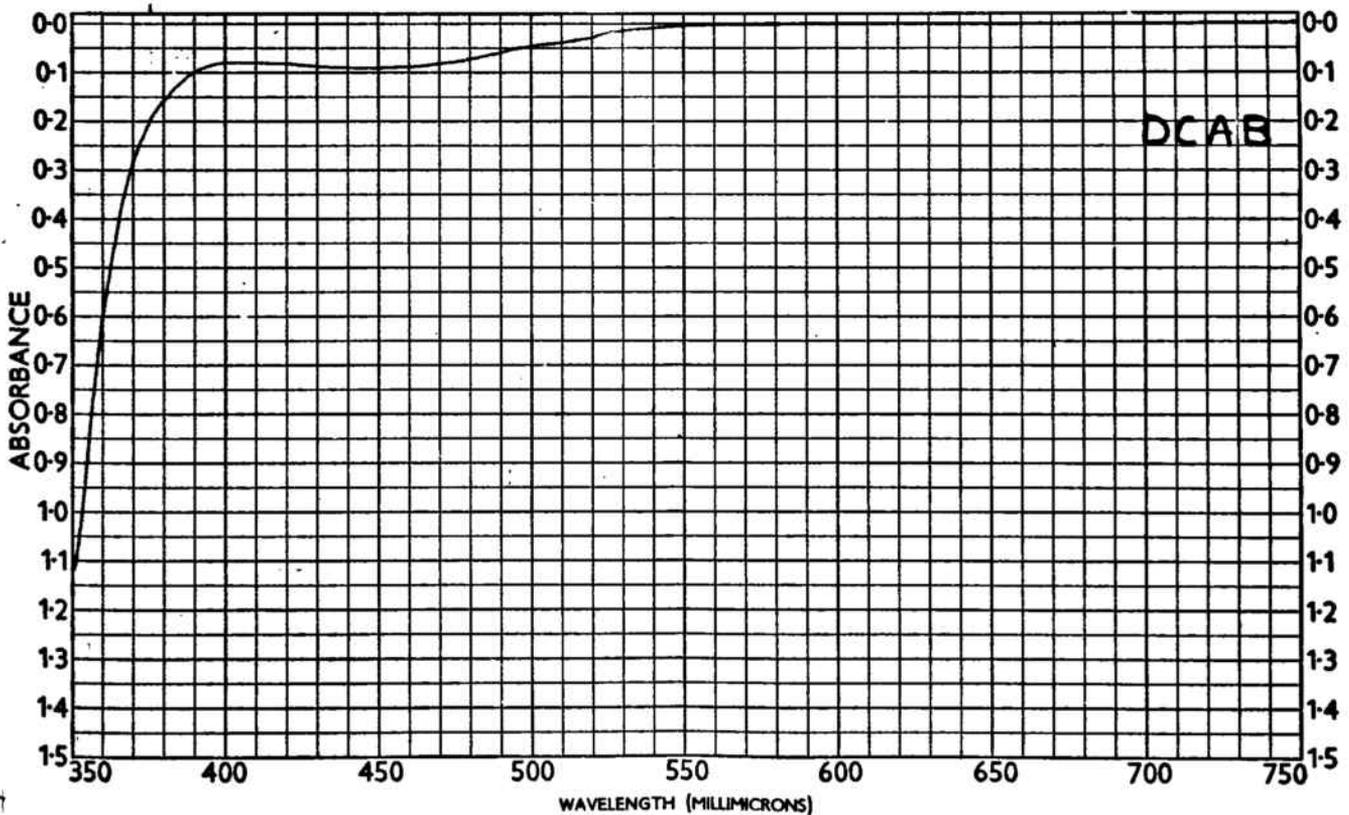


SAMPLE <u>3</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Eck</u>	CONC. <u>1.63 mg/ml in 25cc</u>	SLIT _____	DATE <u>1-11-67</u>
SOLVENT <u>Athanol AB</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1512

PERKIN - ELMER LIMITED

VS



SAMPLE <u>4</u>	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN <u>Dr. Eck</u>	CONC. <u>1.73 mg/ml in 25cc</u>	SLIT _____	DATE <u>1-11-67</u>
SOLVENT <u>Athanol AB</u>	CELL PATH _____	REMARKS _____	
REFERENCE _____			

PART NO 202-1512

PERKIN - ELMER LIMITED

2. - ESTUDIO CUALITATIVO

2A) ESTUDIO CUALITATIVO GENERAL

La investigación de la reaccionabilidad de los azoderivados objeto de esta tesis frente a un cierto número de iones inorgánicos se ha llevado a cabo en diferentes medios reaccionantes, a saber: en medio ácido fuerte, en medio tamponado de pH 4,5 con acetato sódico-ácido acético, en medio tamponado de pH 8,4 con veronal y su sal sódica, en medio tamponado de pH 9,3 con amoníaco-cloruro amónico y en medio básico fuerte. Se ha creído interesante incluir el tampón de veronal para poder estudiar la reaccionabilidad de los azoderivados frente a iones metálicos en medio alcalino débil sin que intervenga la reacción competitiva del NH_3 que se manifiesta en el seno del tampón de pH 9,3 que lo contiene.

a) Soluciones de reactivo

Las soluciones de los diferentes reactivos se han preparado todas ellas del modo siguiente: 0,2 g de azocompuesto se disolvieron en 2 ml de NaOH 2 N y luego se diluyeron a 100 ml con agua destilada. Las soluciones así preparadas presentan las siguientes coloraciones:

o-Hidroxiazobenceno :	rojo claro
o, o ¹ -Dihidroxiazobenceno :	rojo oscuro
o-Carboxiazobenceno :	amarillo claro
o, o ¹ -Dicarboxiazobenceno :	amarillo algo más intenso que el anterior.

b) Soluciones de ensayo

Las soluciones de los 44 iones inorgánicos ensayadas y que contienen todas ellas 1 g/l del ión en cuestión han sido las siguientes, preparadas a partir de las sales que se indican:

Ag, Pb, Hg(I), Hg(II), Cu(II), Tl(I), Tl(III), Cd, Bi, As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV), Pd(II), Pt(II), Mo(VI), SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} ,

Au(III), Fe(II), Fe(III), Al, Cr(III), Co, Ni, Zn, Mn(II), Be, Ti(IV), UO_2^{2+} , Zr, Ce(III), Ce(IV), Th, La, In, Ca, Sr, Ba, Mg, Li, K.

c) Soluciones modificadoras del medio

1. - Medio ácido fuerte. Se utiliza normalmente HCl 2 M y en el caso de los cationes cuyos cloruros son insolubles, HNO_3 2 M.
2. - Tampón pH 4,5, compuesto de una mezcla equivo-lumétrica de ácido acético 2 M y acetato sódico 2 M.
3. - Tampón pH 8,3 a base de veronal. Se prepara a partir de una solución 1 M de la sal sódica del ácido dietilbarbitúrico a la cual se añade el 10% de su volumen de HCl 2 M.
4. - Tampón pH 9,3 preparada por mezcla de volúmenes iguales de soluciones 2 M de NH_3 y 2 M en NH_4Cl .
5. - Medio básico fuerte. Se utiliza solución de hidróxi-do sódico 2 M.

d) Técnica operatoria

A 1 ml de la solución del ión a ensayar se añade 1 ml de la solución modificadora del medio (en el caso del tampón pH 8,3 a base de veronal, debido a su mayor dilución, se añade mayor cantidad, hasta un máximo de 2-3 ml para las soluciones de cationes de mayor hidrólisis ácida). A continuación se agrega 1 gota del reactivo en estudio y luego hasta 0,5 ml, y se observa el efecto origina-do por la primera gota y por el exceso de reactivo. Caso de obtener un precipitado se observa su solubilidad en : a) exceso de reactivo, b) en caliente, c) en presencia de algunos disolventes orgánicos mis-cibles con el agua. Se han utilizado en este sentido cantidades de 1-2 ml de varios alcoholes, glicoles y sus éteres, etc., como por ejemplo, etanol, butilcarbitol y dioxano.

Todas las observaciones se han realizado paralelamente con los ensayos en blanco correspondientes con el reactivo y la solución modificadora del medio. En los medios en que el reactivo precipita por sí mismo, la adición del disolvente orgánico se ha rea-lizado previamente a la adición de la solución del reactivo.

Los ensayos en los que se ha modificado la técnica descrita se citan oportunamente.

e) Resultados

Previamente a la descripción de los resultados obtenidos en los ensayos de reaccionabilidad frente a los iones inorgánicos se procede a continuación en primer lugar a la descripción del comportamiento observado de los reactivos frente a los diferentes medios empleados.

Luego se dan las Tablas generales que resumen los resultados obtenidos de la reaccionabilidad de tales reactivos frente a los iones metálicos (Tablas 2-I y 2-II) y se describe a continuación con detalle el comportamiento de todas y cada una de las reacciones individuales observadas, seguido de breve comentario acerca de las conclusiones de tipo general que pueden extraerse de ellas.

Se procede seguidamente a la descripción de las técnicas empleadas para la determinación de la sensibilidad de las reacciones que han parecido de mayor interés potencial analítico y se dan las Tablas de los resultados obtenidos.

Todo ello se aprovecha para poner a punto varias nuevas reacciones de identificación de iones, cuya propuesta constituye el último apartado de este capítulo.

2 B) COMPORTAMIENTO DE LOS REACTIVOS FRENTE A LOS DIFERENTES MEDIOS ENSAYADOS.

o-Hidroxiazobenceno

Tanto en los medios ácidos como alcalinos tamponados, pero no así en el básico fuerte de NaOH, al añadir una gota de reactivo se origina un precipitado amarillento soluble en caliente y en disolventes orgánicos, tales como alcohol, dioxano, etc. En medio de NaOH una gota de reactivo da lugar a una coloración rojiza tanto más intensa cuanto mayor es la concentración de NaOH.

o, o' -Dihidroxiazobenceno

El comportamiento de este reactivo es análogo al del HAB

o sea, precipita en medio ácido y alcalino tamponado pero no en medio básico fuerte. El precipitado formado es de color amarillo-pardo en medio ácido y rojo-pardo en medio alcalino, de matiz tanto más rojizo cuanto mayor es la alcalinidad. La solución sobrenadante pasa por las mismas tonalidades de color, de amarillenta en medio ácido a rojo intenso en medio alcalino fuerte. Aquel precipitado es soluble fácilmente en disolventes orgánicos, como alcohol, dioxano, etc. Un aumento de temperatura no solubiliza a dicho precipitado, pero intensifica el color de la solución, tanto en el caso de la suspensión acuosa, como en el caso de las soluciones obtenidas al añadir disolvente orgánico. En medio básico fuerte el reactivo no precipita, y la solución vira al rojo intenso.

o-Carboxiazobenceno

Unicamente en medio ácido fuerte se origina un precipitado amarillo, soluble en caliente y en disolventes orgánicos. Por el contrario en las demás soluciones modificadoras del medio no se observa precipitado alguno obteniéndose soluciones de color amarillo.

o, o' -Dicarboxiazobenceno

Al igual que con el anterior reactivo sólo se forma precipitado en medio ácido fuerte, de color blanco-amarillo y aspecto cristalino, soluble en caliente y en disolventes orgánicos. En los demás medios se obtienen soluciones amarillentas.

TABLA 2-I

Reaccionabilidad del o-Hidroxiazobenceno

ION	MEDIO		
	HCl	pH 4,5	pH 8,4 pH 9,5
Cu(II)			ppta. pardo, sol: en alc. y D. O. dando color amarillo ppta. pardo, sol: en alc. y D. O. dando color amarillo-verde
Pd(II)		ppta. rojo-violeta. Sol. en D. O. color rojo-violeta	
Ni(II)			ppta. verde-pardo sol. en alc. dando color verde
Co(II)			ppta. rojizo sol. en alc. con color rojizo
Ce(IV)	ppta. pardo, insol. en alc. sol. en dioxano		ppta. am. insol. en alc. sol. en dioxano

TABLA 2-II

Reaccionabilidad del o, o'-dihidroxiarobenceno

ION	MEDIO			
	HCl	pH 4,5	pH 8,4	pH 9,5
Pb(II)			color. rojiza en caliente	color. rojiza en caliente
Cu(II)		ppta. pardo sol. en alc. con color, rojiza	ppta. pardo, sol. en alc. con color, ro- jiza	ppta. pardo, sol. en alc. con color, ro- jiza
Mo(VI)	ppta. pardo rojizo sol. en alc. con color.rojiza			
Fe(II)			color. rojiza	color. rojiza
Ni(II)			color. rojiza	
Co(II)			color. rojiza	
Mn(II)			color. rojiza	color. rojiza
V(V)		color. rojiza	color. rojiza	color. rojiza
U(VI)			color. rojiza	color. rojiza
Zr(IV)	color. rojiza	color. rojiza		
Ti(IV)		ppta. pardo-ro- jizo insol. en alc. Sol. en D. O. dando color. rojiza		
Zn(II)			color. rojiza	color. rojiza
Ca(II)				color. rojiza
Mg(II)			color. rojiza	color. rojiza

D. O. : Disolventes orgánicos

2. C) REACCIONES DE LOS REACTIVOS CON LOS IONES

o-HIDROXIAZOBENCENO

Cu(II). - En medio de pH 8,4 se origina un precipitado pardo, soluble en alcohol y en disolventes orgánicos dando una solución de color amarillo sucio.

En medio de pH 9,5 produce un precipitado pardo, insoluble en alcohol a concentraciones mayores de 1:10.000 pero soluble en butilcarbitol con coloración amarillo-verdosa.

Pd(II). - A pH 4,5 da un precipitado amarillo que al cabo de unos minutos se oscurece pasando luego a un color rojo-ladrillo y finalmente a violeta. Si se calienta, la aparición del color rojo-ladrillo es mucho más rápida. Dicho precipitado no es soluble en caliente ni en alcohol. Por el contrario, es soluble en butilglicol, butilcarbitol y dioxano (ver el estudio de la determinación espectrofotométrica de Pd con HAB que se describe posteriormente) con formación de una solución de color rojo-violeta.

Ni(II). - El ión Ni(II) origina a un pH de 8,4 un precipitado verde-parduzco que se oscurece con el tiempo. El precipitado es soluble en alcohol.

El matiz verde-negruzco del precipitado puede apreciarse bien hasta concentraciones de 1 en 400.000 de Ni aún en presencia de 100 veces exceso de Co.

Co(II). - Al pH 8,4 da un precipitado rojizo soluble en alcohol.

Ce(IV). - En medio de acidez mineral se produce un precipitado pardo, insoluble en alcohol y en butilcarbitol pero soluble en dioxano, precipitado que, en soluciones de Ce muy diluídas, tarda algunos minutos en aparecer. A pH 4,5 el precipitado originado es de color amarillo; su comportamiento frente a los disolventes es el mismo indicado.

o-o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

Pb(II). - Tanto a pH 8,4 como a pH 9,5, el precipitado que aparece en la solución de Pb^{++} al adicionar el tampón correspondiente, adquiere en presencia del reactivo color rojizo cuando se calienta. Por calentamiento prolongado se disuelve totalmente y da una solución de color rojizo.

Cu(II). - El ión cobre da con DHAB en los medios de pH 4,5; 8,4 y 9,5, un precipitado pardo que se disuelve en alcohol para dar soluciones de coloración rojiza en todos los casos.

Mo(VI). - En medio de acidez mineral se forma un precipitado pardo-rojizo soluble en alcohol dando una solución de color rojo.

Fe(II). - En medio alcalino, tanto a pH 8,4 como a 9,5, se origina un precipitado de color rojizo a concentraciones de ión elevadas (1:1.000), pero en disoluciones más diluídas (hasta 1:20.000) no se forma precipitado alguno pero sí adquiere la solución una coloración rojiza intensa.

Ni(II). - La adición de reactivo produce a pH 8,4 una solución de color rojizo. En presencia de concentraciones muy pequeñas de Ni es imprescindible realizar el ensayo en presencia de etanol, pues sólo disolviendo el precipitado de reactivo puede apreciarse la coloración roja de la solución resultante. En este caso deben medirse exactamente los volúmenes de tampón, agua, alcohol y reactivo empleados en el ensayo problema y en el ensayo en blanco, pues éste también aparece de color rojizo, aunque mucho menos intenso.

Co(II). - Al mismo pH que el Ni, 8,4, origina también una solución de color rojo. En soluciones diluídas debe trabajarse con las mismas precauciones que en el caso del Ni.

Mn(II). - También da el Mn(II) a pH 8,4 una solución de color rojo.

V(V). - El vanadio produce en medio ácido regulado (pH 4,5) y en medio alcalino regulado (pH 8,4 y 9,5) soluciones de color rojizo.

U(VI) .- Las soluciones de uranio(VI) a pH 8,4 y 9,5 originan con el reactivo en cuestión soluciones cuyo color vira al rojo con el tiempo. La rapidez del viraje se acelera al calentar.

Zr(IV) .- En presencia de acidez mineral produce un precipitado tenue y solución de color rojizo que se acentúa al calentar. Lo mismo ocurre a un pH de 4,5. Cuando se trabaja con soluciones diluidas no se origina precipitado y sólo persiste la coloración rojiza.

Ti(IV) .- Al pH de 4,5 se origina un precipitado pardo-rojizo que al calentar se oscurece. Al añadir alcohol persiste la turbidez. Este precipitado es soluble en butilcarbitol dando coloración rojiza.

Zn(II) .- En presencia de zinc a pH 9,5 el o,o'-dihidroxiazobenceno da lugar a una solución de color rojizo, color que se intensifica con el tiempo y con la temperatura. A pH 8,4 la reacción es semejante pero mucho menos sensible.

Ca(II) .- A pH 9,5 el precipitado que se obtiene al añadir el reactivo se disuelve en presencia de ión Ca y en caliente para dar lugar a una solución de color rojizo.

Mg(II) .- Tanto a pH 8,4 como 9,5 la presencia de iones Mg impide la precipitación del reactivo en estos medios originándose unas soluciones de color rojizo. La reacción es más sensible que en el caso del Ca.

o-CARBOXIAZOBENCENO

Este reactivo apenas da lugar a reacciones de interés analítico cualitativo aunque varios de los precipitados de hidróxidos o sales básicas que se obtienen al adicionar la solución tampón al ión metálico adsorben en su superficie al derivado azoico originando con ello una ligera variación de color del precipitado, como es el caso para el Fe(II), Co(II), Cu(II) y Ni(II), los cuales dan lugar a precipitados negros cuando se hierven en medio básico (de NaOH o de pH = 9,5) en ausencia de reactivo, pero que al estar presente el colorante producen precipitados pardos. La sensibilidad sin embargo no es en ningún caso superior a $1:10^4$. Tampoco se logra la disolución de ninguno de los precipitados de hidróxidos o sales básicas por adición de un gran exceso de reactivo.

La única reacción que se ha podido observar de algún posible interés analítico es la que tiene lugar entre el reactivo y el ión Zr en medio tamponado de ácido acético-acetato sódico, pH 4,5 que origina un precipitado blanco-amarillento abundante siempre y cuando exista un exceso de reactivo.

El ensayo es fácilmente distinguible del blanco correspondiente. El precipitado obtenido es insoluble en caliente y en los disolventes orgánicos anteriormente señalados.

La sensibilidad de esta reacción es limitada y del orden de $1:10^4$ y por ello, aunque específica, de poco interés.

o,o'-DICARBOXIAZOBENCENO

La reaccionabilidad de este reactivo ofrece las mismas características que la del derivado monosustituído, observándose reacciones del mismo tipo de adsorción del colorante sobre las superficies de los precipitados de hidróxidos o sales básicas, así como también la reacción con el Zr. En este caso la sensibilidad de esta reacción es algo mayor, alcanzando el valor de $1:2 \cdot 10^4$.

NOTA : Es de hacer notar que sólo se han reseñado en lo anterior, aquellas reacciones que dan algún resultado visible en las condiciones en que se ha realizado el ensayo.

Ello no quiere decir que no exista en otros casos la posibilidad de que tengan lugar reacciones de formación de complejos solubles que, bien sea por su lentitud, bien sea por conducir a complejos de color no distinguible del propio del reactivo, no se han podido poner de manifiesto en los ensayos realizados. En el curso del estudio polarográfico que se describe posteriormente se ha podido comprobar la formación de complejos con algunos iones que no habían dado reacción visible en el estudio cualitativo. Debido a que las condiciones de trabajo en el estudio polarográfico han sido distintas de las empleadas en el estudio cualitativo anteriormente descrito, se ha podido en algunos casos apreciar de forma visible dicha formación de complejos. Esto es lo que ocurre con el o, o'-dihidroxiazobenceno a pH cercano de 5 en los casos del Ni, Cr(III), Co, Fe(II) y Al, en los que se observa lo siguiente :

Ni(II), Co(II) y Al(III) dan lugar a una intensificación del color rojo propio de la solución de reactivo;

Fe(II), en exceso de ión metálico, da lugar también a una intensificación de dicha coloración;

Cr(III), en exceso de ión metálico y después de calentar, da lugar a una coloración rojo-violácea.

2D). - DETERMINACION DE LA SENSIBILIDAD DE LAS REAC-
CIONES ANTERIORES

Técnica

Las determinaciones de sensibilidad se han realizado en tubo de ensayo (10 x 90 mm) según la técnica general descrita por Benedetti-Pichler.

La manera de proceder es la siguiente :

A 1 ml de solución de ión en ensayo del cual se han preparado series de soluciones de concentraciones decrecientes, se agrega 1 ml de medio modificador del pH, y a continuación 0, 2-0, 05 ml de reactivo (según la dilución). En los casos en que es necesario se calienta a continuación o se añade el disolvente apropiado. Simultáneamente se lleva a cabo un ensayo en blanco con 1 ml de agua destilada en lugar de la solución de ión y con las mismas cantidades de medio modificador del pH y reactivo. Como límite de dilución se anota el que corresponde a la solución diluída que da una diferencia perceptible con el blanco. Estos ensayos se realizaron varias veces y sólo si todos los ensayos daban resultado positivo se tomaba el límite de dilución como definitivo.

La técnica descrita se utilizó de un modo general; sólo en los ensayos que se describen a continuación se modificó dicha técnica con el fin de aumentar la sensibilidad al máximo, procediendo como se indica.

Ce(IV) con o-hidroxiazobenceno

A 1 ml de solución de Ce(IV) se adicionan 2 gotas de HCl 2N, 2 gotas de reactivo y 1 ml de alcohol.

Mo(VI) con o, o'-dihidroxiazobenceno

1 ml de solución de molibdato amónico se trata con 2 gotas de HCl 2N, 1 ml de alcohol y 3-4 gotas de reactivo.

Fe(II) con o, o'-dihidroxiazobenceno

A 1 ml de solución problema se añade 1 ml de tampón pH 9,6 y 1 gota de reactivo (no más).

Los resultados obtenidos, expresados según las normas de la Comisión Internacional de Reacciones y Reactivos (87) por los correspondientes exponentes de dilución se dan en las Tablas (2-III y 2-IV).

Si el límite de dilución de una reacción es $D = 1:10^a$ se define como exponente de dilución la expresión

$$pD = \log \frac{1}{D} = a$$

TABLA 2-III

SENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES DEL o-HIDROXIAZOBENCENO

ION	MEDIO			
	HCl	pH 4,5	pH 8,4	pH 9,5
Cu(II)			5,0	5,0
Pd(II)		5,85		
Ni(II)			5,7	
Ce(IV)	4,3	4,0		

TABLA 2 - IVSENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES DEL o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

ION	MEDIO			
	HCl	pH 4,5	pH 8,4	pH 9,5
Pb(II)			5,7	4,7
Cu(II)		5,3	5,3	5,3
Mo(VI)	5,0			
Fe(II)			4,3	4,3
Ni(II)			6,0	
Co(II)			6,0	
Mn(II)			5,5	
V(V)		4,7	4,7	5,18
U(VI)			4,7	4,7
Zr(IV)	4,7	4,7		
Ti(IV)		5,48		
Zn(II)			4,7	5,6
Ca(II)				4,0
Mg(II)			4,7	4,9

2 E. - NUEVAS REACCIONES DE IDENTIFICACION DE CATIONES

Al examinar los resultados obtenidos en el estudio cualitativo anterior aparecen algunas reacciones como de positivo interés analítico, bien por su especificidad, bien por su relativa elevada sensibilidad junto con cierta selectividad. Se ha estudiado la posible aplicación de tales reacciones a la identificación de los iones correspondientes, habiéndose determinado la mejor técnica para su realización y el efecto sobre las mismas de otros iones que podrían interferir. Como resultado de este estudio se proponen las siguientes nuevas reacciones de reconocimiento :

1. - Pd(II) con o-hidroxiazobenceno

A 1 ml de la solución problema se añade 0,5 ml de solución tampón pH 4,5 (ácido acético-acetato sódico 2 M), 0,5 ml de solución de o-hidroxiazobenceno al 0,2% y se calienta a unos 60° un par de minutos. A parece un precipitado de color rojo ladrillo que se solubiliza al añadir de 1 a 6 ml de dioxano según la concentración inicial de Pd en la solución, dando una solución del mismo color. La sensibilidad de esta reacción es elevada, 1:700.000, y sólo interfiere el Ce(IV) cuando éste se encuentra a concentraciones superiores a 1:10.000. No interfiere ningún metal del grupo del platino.

2. - Ni(II) con o-hidroxiazobenceno

Se toma 1 ml de la solución problema, se ajusta su pH a 8,4 con tampón de veronal (no debe utilizarse tampón que contenga amoníaco) y se adiciona 0,5 ml de solución de reactivo al 0,2%; en el caso de soluciones diluida basta con 0,1 ml de reactivo. Con soluciones concentradas de Ni(II), hasta 1:100.000, aparece inmediatamente un precipitado verde negruzco. Con soluciones más diluidas se observa la aparición de una coloración

verduzca y el precipitado o simplemente una turbidez tarda unos minutos en formarse. Esta reacción permite la detección del Ni aun en presencia de Co; a concentraciones elevadas de Ni puede hallarse presente Co en cualquier proporción, pero en soluciones diluidas de aquél, inferiores a 1:100.000 el exceso de Co puede ser superior a unas 100 veces la cantidad de Ni presente debido al color rojo del precipitado que da el Co y que enmascara la reacción. Además a grandes diluciones es necesario someter a ebullición la solución para coagular el precipitado con lo que puede apreciarse mejor el color verdusco del mismo frente al rojo del Co. La reacción permite la detección de Ni hasta diluciones de $1:5 \cdot 10^5$ si el Ni está solo, y de $1:4 \cdot 10^5$ si existe Co en proporción no superior a 100 veces la cantidad de níquel.

3. - Mo(VI) con o, o'-dihidroxiazobenceno

A 1 ml de la solución problema se añade 3-5 gotas de HCl 2 M, 3-6 gotas de reactivo al 0,2% y 1 ml de etanol. Aparece una coloración rojiza (el ensayo en blanco da una solución amarilla). Esta reacción tiene una sensibilidad moderada ($1:10^5$), pero es prácticamente específica ya que únicamente el Zr da en estas condiciones una reacción similar, pero que tarda más tiempo en aparecer y que es menos sensible, 1:50.000.

4. - Ti(IV) con o, o'-dihidroxiazobenceno

A 1 ml de la solución que contiene Ti se adiciona 0,5 ml de tampón pH 4,5 (ácido acético-acetato sódico 2 M) y 3-6 gotas de reactivo. Aparece un precipitado pardo-rojizo y la solución toma color rojo. El precipitado es fácilmente soluble en alcohol. Sensibilidad 1:300.000. Interfieren Cu(II), V(V) y Zr(IV), estos dos últimos sólo cuando sus concentraciones son superiores a unas 6 veces la de Ti.

3. - ESTUDIO POLAROGRAFICO

3.A) INTRODUCCION

La literatura química abunda en artículos que hacen referencia al comportamiento polarográfico de los derivados azoicos, ya sean relativos al estudio del proceso electródico en sí, o al del efecto de diversos sustituyentes sobre el potencial de semionda, ya sean relativos a la aplicación analítica de los complejos de los azocolorantes con diversos metales.

Aunque el presente trabajo se centra en el estudio analítico de las aplicaciones del método polarográfico y no en el del mecanismo de los procesos electródicos, creemos es de importancia exponer previamente el estado actual del conocimiento de la reducción polarográfica del grupo azo, para la mejor interpretación de los resultados obtenidos y la explicación de ciertos rasgos observados en nuestro estudio.

La primera cita hallada en la literatura referente a la reducción polarográfica de azoderivados data de 1931 (148), año en el cual Shikata y Tachi estudiaron el comportamiento del azobenceno, cuya reducción interpretaron según la siguiente ecuación :



Desde entonces se han publicado más de 20 trabajos referentes a la reducción polarográfica de este compuesto, como prototipo al cual referir el comportamiento de los otros azoderivados de molécula más complicada. Ahora bien, los resultados publicados por los diferentes autores relativos al azobenceno presentan una gran diversidad y hasta valores contradictorios, en particular en lo que se refiere a la reversibilidad del proceso electródico y a la interpretación de su mecanismo, debido en gran parte a la influencia primordial de las condiciones experimentales a las cuales se lleva a cabo el estudio.

Así, por ejemplo, Winkel y Siebert (165) observan que la reducción polarográfica del azobenceno da lugar a dos ondas, y para dar una explicación a este hecho suponen que los compuestos azoicos no son homogéneos sino mezclas de diferentes formas isómeras, suposición rebatida posteriormente por otros autores (158). Hartley (71) atribuye la causa de estas dos ondas de reducción a la existencia de las formas cis y trans del azobenceno, apoyando esta idea en la concordancia entre el valor de la energía de transformación de una forma a la otra calculado por métodos calorimétricos (12 cal/mol) y el valor calculado a partir de los datos polarográficos de Winkel y Siebert (10.8 cal/mol).

Posteriormente Volpi (159) realizó una serie de experiencias que le llevaron a los siguientes resultados: En soluciones neutras y alcalinas se obtiene una onda de reducción única, lo que demuestra que la reducción tiene lugar en un solo paso; la altura de la onda es proporcional a la concentración del azobenceno y su potencial de semionda es independiente del pH de acuerdo con un proceso de reducción monoelectrónico sin intervención de iones H^+ . En medio ácido se observan dos saltos cuya altura conjunta es igual a la de la onda única obtenida en medio neutro. Este hecho llevó a Volpi a afirmar que en medio ácido se forma una nueva especie reducible, a saber, el catión correspondiente al azobenceno. Contrariamente a este resultado, Hillson y Birnbaum (76) observan que en solución ácida las dos formas del azobenceno, cis y trans, se reducen al mismo potencial, mientras que en solución alcalina sus potenciales de reducción son diferentes. Puesto que la diferencia depende del pH no puede emplearse dicho dato como medida de la diferencia de energía entre las dos formas, desmintiendo con ello las suposiciones de Hartley citadas antes. Al estudiar este sistema azobenceno-hidrazobenceno definiendo con mayor precisión las condiciones experimentales, hallaron Castor y Saylor (29a) que la reducción de los isómeros cis y trans es reversible en ciertas soluciones tampón en los intervalos de pH comprendidos entre pH 2, 8 y 12, 5. Además, el potencial de semionda depende del pH. Las confusiones observadas hasta entonces deben atribuirse, según estos autores, a la pequeña disociación del reactivo en ciertos tampones. Fredrickson y Wawzonek (160, 62) llegan a resultados semejantes, aunque la diferencia de los potenciales de semionda de las formas cis y trans es mucho menor según estos autores, reduciéndose la forma cis a potenciales ligeramente más positivos que la forma trans. Una teoría elaborada posteriormente por Rüetschi y Trümpler (138) explica la aparición de varias ondas en la reducción pola-

rográfica de compuestos orgánicos sin necesidad de recurrir a admitir la existencia de productos intermedios o de formas ionizadas e isómeras. Esta teoría supone que las ondas múltiples se originan por una disminución de la concentración de iones hidrógeno en la superficie del electrodo.

Los experimentos llevados a cabo por estos autores concuerdan con la teoría expuesta.

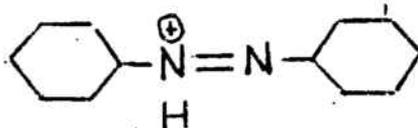
Otro efecto interesante al cual no se dió en su tiempo la importancia debida, es el observado por Rosie y Cooke (137) al polarografiar soluciones de azobenceno mediante un cátodo de Hg rotatorio (hasta 1200 r. p. m.), según el cual los polarogramas obtenidos son independientes de la concentración de azobenceno. Este hecho puede explicarse actualmente a la luz de los resultados experimentales de Nygård, como se describe más adelante.

En el estudio de la reducción del azobenceno se debe tener en cuenta también la influencia de la naturaleza y composición del disolvente empleado, como ha puesto de manifiesto Sekine (147), lo cual no se había valorado suficientemente en los trabajos antes reseñados, siendo otro factor que contribuye a complicar un fenómeno ya de por sí complejo.

En este estado de confusión y vaguedad ha permanecido este tema hasta la aparición de los estudios fundamentales de Nygård (114, 115) y de Holleck-Holleck (77), confirmados luego por otros autores como Florence (60). Nygård lleva a cabo un estudio prácticamente exhaustivo sobre la influencia de las condiciones experimentales en la reducción del azobenceno. Estudia la influencia de la concentración del reactivo, del pH, de la fuerza iónica, de la temperatura y del disolvente con diferentes métodos polarográficos, a saber, mediante polarografía de corriente continua, con electrodo de gotas, con electrodo de mercurio fijo, mediante polarografía con potencial variable según Kalousek, mediante polarografía oscilográfica de corriente alterna según Heyrovsky, mediante la oscilografía según Randles-Sevcik y mediante polarografía de corriente alterna según Breyer.

De este estudio se desprende que al disminuir la concentración de azobenceno su comportamiento polarográfico se aproxima a la reversibilidad, hasta que a concentraciones inferiores a $4 \cdot 10^{-5}$ M es reversible en todas las condiciones experimentales. La fuerza iónica de la solución no afecta prácticamente a dicho comportamiento. Un aumento de temperatura actúa en el mismo sentido que la disminución de concentración, o sea, favoreciendo la reversibilidad. Igualmente se observa que la reducción tanto de la forma cis como de la forma trans varían con las condiciones experimentales del mismo modo y que a concentraciones bajas ($4 \cdot 10^{-5}$ M) la forma cis posee un potencial de semionda prácticamente igual al de la forma trans; sólo a concentraciones mayores se reduce la forma cis más fácilmente que la forma trans. Así mismo se observa que tanto en medio ácido fuerte como básico fuerte, o sea a valores de pH menores de 1 o mayores de 13, el proceso es reversible independientemente de la concentración de azobenceno. Este hecho puede quizás explicarse admitiendo que el azobenceno, en ciertas condiciones, puede reducirse según otro mecanismo, diferente del normal (acuación 1), que implicaría la participación de una forma ácida conjugada de aquél.

Efectivamente, Gerson et al (65a) han demostrado espectrofotométricamente que el azobenceno, tanto el cis como el trans, se hallan en la forma de ácidos conjugados en medio de ácido perclórico concentrado, formas de la siguiente estructura :



Sin embargo, no se ha confirmado experimentalmente la existencia de las formas aniónicas correspondientes en solución fuertemente alcalina, pero también cabe que en este campo

de pH entre en juego un mecanismo de reducción diferente, ya que en estas condiciones son posibles más formas mesoméricas.

Nygård, apoyado en sus resultados experimentales rebate todas las teorías anteriores, (por ejemplo, no es válido el cálculo termodinámico de la energía de transición cis-trans en solución 10^{-3} M ya que a esta concentración la reducción polarográfica es irreversible; no es válida la teoría de Rüetschi y Trümpler por haber dado una importancia excesiva a la concentración del tampón etc.) y atribuye la concordancia que existe entre algunas de estas interpretaciones y ciertos datos espectroscópicos a mera casualidad.

Un problema, sin embargo, que queda pendiente de explicación es la dependencia del potencial de semionda con la concentración. Los resultados obtenidos por Nygård se hallan supeditados al método polarográfico empleado, observándose solamente una variación de $E_{1/2}$ en función de la concentración cuando se usa la polarografía de corriente continua con electrodo de Hg y a pH entre 1 y 13, mientras que con los otros métodos citados $E_{1/2}$ es constante.

Esta diferencia de comportamiento puede tener su origen o bien en alguna propiedad inherente al sistema azobenceno-hidrazobenceno que se manifiesta en el electrodo de gotas (p. ej. asociación molecular), o bien en la naturaleza del proceso electródico. Este último puede venir afectado por algún paso de cinética lenta, o bien por la adsorción del reactivo o de su producto de reacción en la superficie del electrodo. Habiéndose observado que tanto el azobenceno como el hidrazobenceno ejercen propiedades de supresores de máximos, y que el transcurso de la curva capilar pone de manifiesto la presencia de fenómenos de adsorción, Nygård llegó a la conclusión que la polarografía del azobenceno debía interpretarse principalmente sobre esta base. Como apoyo a su teoría de la adsorción arguye los siguientes razonamientos :

1. - Para la formación de una capa monomolecular adsorbida sobre el electrodo de gotas es necesaria una concentración del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ M; por debajo de esta concentración al fenómeno de adsorción pierde importancia; lo cual está de acuerdo con el hecho observado de que a concentraciones inferiores a $4 \cdot 10^{-5}$ M la reacción se hace reversible.

2. - Al trabajar con métodos polarográficos de corriente alterna con frecuencias diversas, se puede observar que cuando estas frecuencias son elevadas (40-50 Hz) la irreversibilidad es independiente de la concentración, mientras que al trabajar a frecuencias bajas (5Hz, tipo Kalousek) el proceso electroódico vuelve a resultar dependiente de la concentración.

3. - Un aumento de la capacidad tamponante en el intervalo medio del pH entre 1 y 13 no influye sobre la irreversibilidad de la reacción electroódica, hecho que desmiente la hipótesis de que el origen de dicha irreversibilidad reside en un defecto de concentración de H^+ en el electrodo.

4. - Puesto que los dos componentes del sistema redox se adsorben a la vez en el electrodo parece lógica la observación de que el potencial de semionda varíe con la concentración total de azobenceno más hidrazobenceno.

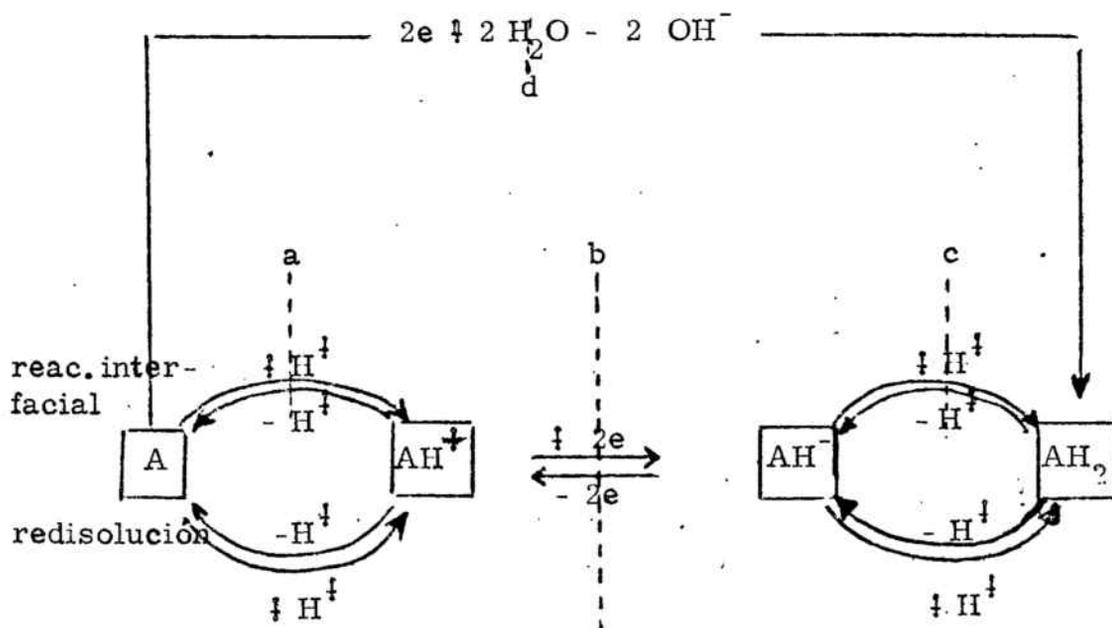
5. - Un aumento de temperatura disminuye la adsorción lo cual está de acuerdo con la mayor reversibilidad del sistema al aumentar la temperatura:

6. - El cis- y trans-azobenceno muestran a concentraciones pequeñas el mismo potencial de semionda pero no a concentraciones superiores. No es necesario atribuir a propiedades termodinámicas las diferencias observadas a estas concentraciones sino que pueden explicarse admitiendo un diferente grado de adsorción para las dos formas isómeras geométricas.

Pero además de este fenómeno de adsorción, cuya existencia parece bien probada, se ha podido comprobar que el hidrazobenceno forma puentes de hidrógeno aún en tetracloruro de carbono, lo cual complica aún más el problema. Estos dos efectos, como causas de desviación del comportamiento normal, han sido corroborados por los trabajos de Holleck y Holleck (77) en los que se trata de una manera general del efecto de adsorción sobre la polarografía de compuestos orgánicos y en especial del sistema azobenceno-hidrazobenceno. Estos autores observaron que la presencia de sustancias superficialmente activas (por ejemplo, gelatina) daba lugar a que el comportamiento del sistema azobenceno-hidrazobenceno se aproximara hacia la reversibilidad polarográfica. Así, en presencia de gelatina, el potencial de semionda del azobenceno se hace más

positivo que en ausencia de la misma, pese a que la gelatina se adsorbe en el electrodo y por ello ejerce un efecto inhibitor notable (o sea, efecto que inhibe el proceso electródico reversible) el cual sólo se observa a concentraciones de gelatina elevadas. Esto hace suponer que en el proceso de reducción existe, frente al efecto inhibitor citado, un efecto contrario que los autores citados atribuyen a los puentes de hidrógeno existentes en el polímero de la gelatina, los cuales actúan como catalizadores de la transferencia protónica en la reacción que tiene lugar en la superficie del Hg. De todo ello se infiere que la reacción en soluciones exentas de inhibidores transcurre a través de un proceso interfacial con transferencia de protones y que aún a valores elevados del pH continúa teniendo lugar.

La concentración de la sustancia a reducir disminuye en la zona superficial alrededor del electrodo debido a las sustancias adsorbidas en la gota de mercurio. Con ello, disminuye también la velocidad de la reacción interfacial de reducción. Esta disminución viene compensada por la reacción de protonación (véase esquema siguiente) que da lugar a la "redisolución" de la especie activa. Esta redisolución disminuye al crecer el pH hasta dar lugar a la aparición de una onda cinética a pH elevados. En el esquema adjunto debido a Holleck y Holleck se representan estas distintas reacciones:



El efecto catalítico de la gelatina actúa sobre los pasos "a" y "c". Los inhibidores pueden actuar bloqueando las reacciones "a" y "c", pero el proceso puede continuar teniendo lugar a través de la reacción de "redisolución" hacia el compuesto AH^+ protonizado. Si esta reacción se hace finalmente demasiado lenta, la reducción del azobenceno puede continuar por el mecanismo directo indicado en la parte superior sin transferencia de protones. Los retardos sufridos en el proceso de difusión que dependen de las condiciones de la interfase (adsorción, influjo de la doble capa) debido a la adición de inhibidor se hallan indicados con "b" y "d".

Florence, por su parte, ha confirmado los experimentos de Nygård con el azobenceno y ha estudiado mediante los mismos métodos polarográficos los ácidos p-sulfónicos del azobenceno (mono y di) llegando en estos casos a las mismas conclusiones (60). Sin embargo, en un estudio del comportamiento electroquímico del Eriocromo Violeta B (5-sulfo-2-hidroxi-bencenazo-2-naftol) y de sus complejos con iones metálicos de la serie de los lantánidos mediante métodos polarográficos (58) y colombimétricos a potencial controlado (59), se encontró con que al calcular el número de electrones que intervienen en la reacción electródica, los datos polarográficos daban un resultado igual a dos, en general, mientras que a partir de los datos culombimétricos aquel número resultaba ser igual a 4. Para explicar esta anomalía supuso que la reducción tenía lugar a través de un compuesto intermedio, inestable, que se desproporciona posteriormente (idea ya formulada anteriormente por Laitinen y Kneip, 57). Si bien en el caso del Eriocromo Violeta B no quedó totalmente confirmada esta idea, los estudios posteriores (56, 57) parecen apoyar tal aseveración. La desproporción viene favorecida aparentemente al aumentar la concentración de ión hidrógeno y, si la reacción es completa dentro del tiempo de vida de una gota de mercurio, se obtiene un valor para n igual a cuatro. En el caso de que la reacción de desproporción sea lenta se observa sólo el valor de n igual a 2 (y dependiendo de la velocidad de aquella reacción se obtienen valores de n entre 2 y 4). Esto ha sido claramente puesto de manifiesto por Florence por medio de la polarografía con electrodo fluyente de mercurio (streaming), la cual responde sólo a procesos electródicos rápidos, y en cuyo caso las corrientes límites medidas vienen escasamente afectadas por la contribución de las reacciones de desproporción. Con este electrodo tienen lugar exclusivamente reducciones en las que intervienen dos electrones, mientras que con el método colombimétrico a potencial controlado con tiempos de electrólisis de 30 min invariablemente se obtienen valores de $n = 4$ incluso en medio fuertemente alcalino en el cual se dificulta la desproporción.

El mismo Florence ha estudiado el efecto de ciertos grupos sustituyentes en el azobenceno habiendo observado que los fuertemente nucleofílicos, tales como hidroxilo, amino o dimetilamino, que aumentan la densidad electrónica del enlace azo, provocan un aumento en la altura de la onda polarográfica y muestran valores de $n = 4$ en los ensayos coulombimétricos. Así un grupo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo da lugar a reducciones con cuatro electrones a todos los valores de pH (ejemplos citados por Florence : ácido 2,4-dihidroxi-azobenceno-4' -sulfónico o tropeolina O; ácido 2,2', 4' -trihidroxi-azobenceno-5' -sulfónico o Superchrome Garnet Y; 4-sulfobencenazo-2-naftol u Orange II y el Eriochromo Violeta B antes citado), mientras que la reducción de p-hidroxi, amino- y dimetilamino azobenceno se comporta de este modo sólo a ciertos valores del pH; a otros valores resulta hallarse controlada parcialmente por la cinética.

El estudio cinético de la desproporcionación del ácido 4-amino-hidrazobenceno-4' -sulfónico (57), seguido por el método polarográfico y el espectrofotométrico de las especies presentes en la disolución (los compuestos azo, hidrazo y amino), parece confirmar de nuevo la idea de la desproporcionación como paso intermedio en la reducción aunque, también en este caso existen algunas anomalías que Florence justifica en su trabajo.

Puede verse pues que entre las variables que entran en juego en la desviación del comportamiento reversible de la reacción electródica se cuentan la adsorción, la naturaleza de la interfase, la naturaleza y la concentración del tampón, la concentración en alcohol del medio empleado como disolvente, la concentración y la naturaleza de la propia sustancia electroactiva y la temperatura. La complejidad de todos estos factores y la superposición de varios de ellos hacen que el problema de la interpretación de la reducción electródica del grupo azo sea uno de los más difíciles que tiene planteados la polarografía, y ello quizá debido en su mayor parte al papel preponderante que desempeña en aquél la adsorción, fenómeno que está todavía por resolver en su forma cuantitativa.

Como ya hemos indicado al principio, no es nuestro objetivo el estudio de la propia reacción electródica y si hemos expuesto algo extensamente el comportamiento electródico del azobenceno lo hemos hecho con el objeto de hacer notar la complejidad del problema, y de poder, sino explicar, por lo menos justificar ciertos rasgos característicos observados en nuestro trabajo experimental.

Al igual que en el caso de las aplicaciones analíticas reseñadas en la Introducción a esta Tesis, la mayor parte de los azoderivados estudiados polarográficamente descritos en la literatura han sido colorantes empleados en la industria. De estos estudios polarográficos no pueden sacarse conclusiones sistematizadas en lo que hace referencia al efecto de los sustituyentes o de la estructura sobre el potencial de semionda, ni sobre el comportamiento polarográfico en general por una parte, porque los colorantes estudiados han tenido grupos solubilizantes o auxocrómicos de naturaleza muy diversa y en posiciones varias y, por otra parte, porque debido al escaso conocimiento de los mecanismos de la reducción polarográfica, las condiciones experimentales no han sido en todos los casos las más adecuadas, como se ha explicado anteriormente.

Puede hallarse una tabla prácticamente completa de los derivados azoicos estudiados polarográficamente en la obra de Schwabe (147a), que incluye bibliografía hasta mediados de 1955. Posteriormente han aparecido nuevos trabajos sobre la polarografía de diversos azocompuestos, la mayoría de los cuales se comentan en el presente capítulo.

La investigación sobre la estructura de azocompuestos (relación entre $E_{1/2}$ y la estructura química, constante de Hammet, efecto de sustituyentes, puentes de H) mediante el método polarográfico ha sido abordado repetidas veces (28, 41, 42, 54, 56, 78, 80, 81, 82, 112, 130, 131, 140), y también se han realizado estudios sobre la reducción polarográfica de complejos metálicos con azocolorantes (colorantes metalizados) (37, 110, 155).

De los derivados azoicos estudiados en la presente Tesis, solamente hemos podido encontrar en la literatura el estudio polarográfico del o-hidroxiazobenceno (161). Por ello, los datos dados por nosotros de los restantes compuestos son los primeros que aparecen en la literatura.

Desde el punto de vista analítico la polarografía de los azocolorantes ha encontrado aplicación en la industria textil como control de los procesos de diazoción y copulación (139), así como para la medición indirecta de la resistencia a la luz de tales colorantes (102). Otra aplicación diferente la presenta la utilización del método polarográfico para la determinación de azocompuestos en pomadas (49c) y en productos farmacéuticos (104, 163).

A partir del fenómeno observado por Willard y Dean (164) y estudiado a fondo por Reynolds y otros (119a-d, 134), consistente en que la onda polarográfica de ciertos dihidroxiazoderivados (en especial el Solochrome Violet RS, C.I. 15670 o el equivalente americano Pentachrome Violet S.W) se desplaza hacia potenciales más negativos en presencia de Al, han ido apareciendo en la literatura varios trabajos que extienden esta propiedad de tales azoderivados a otros metales. Entre estos trabajos podemos citar los siguientes :

Estudio de los complejos de Cu con el o, o'-dihidroxiazobenceno por Jonassen y Wilson (90, 91).

Determinación de U con Mordant Blue 2 R por Ishibashi (84).

La determinación de Al y Ga mediante el colorante Superchrome Garnet Y (C.I. 14290) por Cooney y Saylor (38) y que es una ampliación del método seguido por Adcock (1) y Latimer (105).

La determinación de hierro en alimentos, bebidas y aguas residuales utilizando el Solochrome Violet RS por Rooney y McIver (136).

El estudio de Eriocromo Violeta B y sus complejos con los iones de la serie de los lantánidos debido a Florence y Aylward (58, 59).

La determinación de Al y Cu en aceros mediante el Pentachrome Violet SW (Solochrome Violet RS) por Sonntag (153).

La determinación de Th y Zr con reactivos similares al Solochrome por Patzac y Zack (descrito en ref. 58)!

La determinación de Mg con el Negro de Eriocromo T por Skobets e Ivashchenko (150).

El análisis de Mg en CaCO_3 con el Solochrome Violet RS debido a Richardson (135).

El estudio del Zr con el Solochrome Violet RS por Turnham (156), determinación de Mn, La, Y, Zn, Mg, Ca y Al con el mismo colorante Solochrome Violet RS puesta a punto por Reynold y colaboradores (117, 117a, 133), así como la determinación de Fe y Ni.

Estudio de la oxidación polarográfica del complejo formado entre el Solochrome Violet RS y el Al en un electrodo rotatorio de grafito pirolítico por Florence y colaboradores (61).

Este colorante Solochrome Violet RS como puede apreciarse, es el más usado analíticamente pues reacciona con multitud de metales; pero esta misma falta de selectividad limita su empleo debido al gran número de interferencias que provoca. Creemos que en este campo de los colorantes azoicos se ofrecen grandes oportunidades para hallar nuevos métodos analíticos polarográficos de determinación de metales, siendo aún un campo en fase de desarrollo.

3 B) ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS REACTIVOS

En la literatura química no se encuentran datos acerca del comportamiento polarográfico del o, o'-dihidroxiazobenceno, del o-carboxiazobenceno y del o, o'-dicarboxiazobenceno. Se encuentran, por el contrario, algunos datos relativos al o-hidroxiazobenceno, publicados por Wawzoneck y Fredrickson (161), en un estudio sobre la reversibilidad de la reducción polarográfica del sistema azobenceno-hidrazobenceno.

Wawzoneck y Fredrickson estudiaron la reducción polarográfica del o-hidroxiazobenceno en medio tamponado de ácido acético-acetato sódico a diferentes pH cercanos a 5 (pH 4.0, 5.1 y 6.2 en metanol al 30% y pH 6.5 en medio de isopropanol al 50%) y hallaron los siguientes valores del potencial de semionda :

pH	4.0	5.1	6.2	6.5
$E_{\frac{1}{2}}$	-0.22	-0.29	-0.35	-0.48

Visto por el estudio bibliográfico desarrollado en la Introducción precedente, que en la reducción polarográfica de azoicos influyen una serie de factores, entre los que destacan la concentración de la especie reducible, el pH y la composición de disolvente orgánico, hemos procedido al estudio del comportamiento polarográfico de los azoderivados objeto de esta tesis procurando tenerlos en cuenta adecuadamente. Para ello, se han realizado series de experiencias en cada una de las cuales se ha fijado a un valor constante la cantidad y la concentración de las soluciones tampón empleadas (que se ha procurado fueran todas de aproximadamente la misma fuerza iónica), la proporción del disolvente y la temperatura, variando únicamente la concentración de reactivo, para, así, obtener resultados comparables y función únicamente de la variable cuya influencia nos interesa de un modo preponderante, a saber, la concentración de la especie reductible.

Se ha realizado un estudio encaminado a investigar si la reducción polarográfica de estos azoderivados se halla controlada

por la difusión, y aunque este estudio se ha realizado únicamente para el caso del DHAB, habiéndose obtenido un resultado afirmativo, podemos suponer extendido éste también a los restantes reactivos, extrapolación que, además, se apoya en los datos de la bibliografía relativos a otros azoderivados en los que se aprecia que en la mayoría de los casos los procesos electródicos se hallan controlados por la difusión.

También se ha llevado a cabo una serie de experiencias dirigidas a la investigación de la reversibilidad del proceso electródico y para ello se han aplicado los criterios más utilizados a tal fin, a saber, la representación gráfica de la función $\log i/i_d - f(E_{e.g.})$ y también el que estudia la influencia de la concentración de especie reductible sobre el potencial de semionda. Los resultados de este estudio revelan la complejidad del fenómeno y se comentarán con amplitud posteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

El estudio polarográfico se ha llevado a cabo mediante un polarógrafo LKB 3266 B acoplado a un registrador Honeywell-Brown. La velocidad de variación de potencial ha sido en general de 2V/10 min y sólo en algún caso especial se ha trabajado a 2V/20 min. El potencial aplicado se ha medido con un potenciómetro PYE tipo 7569 P, con escala de lectura dividida en milivolts. El error experimental en la medida de E_1 sobre el gráfico $i-E$ obtenido puede estimarse en ± 5 mV, ya que la construcción gráfica no permite mayor exactitud en las condiciones de trabajo citadas (5 mV corresponden a 0,32 mm sobre el eje de abscisas). La célula normalmente empleada ha sido del tipo en forma H con puente de agar-agar saturado con KCl. Los electrodos empleados han sido: como ánodo, un electrodo saturado de calomelanos y como cátodo un electrodo de gotas de Hg cuyas constantes son las siguientes: $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2,00 \pm 0,01$ entre $\pm 0,2$ y $-1,0$ V en KCl 1M.

La altura total de Hg entre el nivel del depósito y la parte inferior del capilar fué de 440 mm en todos los ensayos en los que no se indica otro valor.

Soluciones de azocompuestos

Se ha partido de soluciones madre de concentración 10^{-2} M preparadas según se indicó en la parte cualitativa. A partir de ellas, por dilución apropiada, se han obtenido las concentraciones deseadas en cada caso particular.

Soluciones tampón

Se utilizaron las siguientes :

- a) Tampón pH 2.7, preparado a partir de soluciones de HCl, KCl y alcohol en la siguiente proporción : 1,8 ml de HCl 2 M, 150 ml KCl 1 M y 300 ml de etanol de 96° GL.
- b) Tampón pH 5.4, a base de ácido acético, acetato sódico y alcohol en la proporción de 150 ml de solución equimétrica de ácido acético 2 M y acetato sódico 2 M y 300 ml de etanol 96°GL.
- c) Tampón pH 9.3, de veronal, preparado a partir de 150 ml de una solución de la sal sódica del veronal con 20g/100 ml, 2 ml HCl conc. y 300 ml alcohol 96°GL.
- d) Tampón pH 9.3, de amoníaco y cloruro amónico preparado a partir de 150 ml de una solución equimétrica de NH_3 2 M y NH_4Cl 2 M y 300 ml de alcohol 96°GL.
- e) Tampón pH 10 de amoníaco y cloruro amónico preparado a partir de 150 ml de una solución tampón (7 g NH_4Cl , 57 ml NH_3 conc. y H_2O hasta 100 ml) y 300 ml de etanol 96°GL.

Los valores del pH indicados son aproximados y, como se indica posteriormente, en el momento de llevar a cabo cada experimento polarográfico se ha ajustado exactamente al valor deseado por adición de HCl o de NH_3 .

En realidad los valores de pH indicados en todo lo que sigue representan en rigor sólo las lecturas obtenidas en el aparato medidor de pH (con electrodo de vidrio), debido a que se ha trabajado casi exclusivamente en soluciones hidroalcohólicas.

Método general de preparación de la solución a polarografiar

Para la realización del análisis polarográfico se tomaron en todos los casos 5,0 ml de la solución tampón a ensayar, de 0.2 a 2.0 ml de la solución de azocompuesto según se indica en cada caso, y agua hasta 7.0 ml. A continuación se pasó durante 15 min. nitrógeno puro, el cual se había saturado previamente del vapor de la correspondiente solución tampón-alcohol. Luego se procedió al registro del polarograma en las condiciones que se indican en cada caso particular. Se trabajó en todos los experimentos a la temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS

1. - Variación del potencial de semionda con el pH

En la Tabla 3-I se hallan registrados los diferentes valores del potencial de semionda de los distintos azocompuestos estudiados, a varios pH, para disoluciones en las que la concentración final de reactivo en la célula polarográfica era $2.8 \cdot 10^{-4}$ M preparadas como se indica en el método general.

De los datos de la Tabla y por representación gráfica de los mismos, hemos encontrado que la variación del potencial de semionda con el pH en el intervalo de pH comprendido entre 5 y 10 puede venir expresado por las siguientes ecuaciones :

<u>Reactivo</u>	<u>Variación del $E_{1/2}$ con el pH</u>
HAB	$E_{1/2} = \pm 0,06 - 0,060 \text{ pH}$
DHAB	$E_{1/2} = -0,01 - 0,056 \text{ pH}$
CAB	$E_{1/2} = \pm 0,07 - 0.053 \text{ pH}$
DCAB	$E_{1/2} = \pm 0,28 - 0,066 \text{ pH}$

TABLA 3-I

$E_{1/2}$ a diferentes pH (1)

pH	$E_{1/2}$ en V			
	HAB	DHAB	CAB	DCAB
2,7	-0,1	-0,15	-0,12	----
5,4	-0,270	-0,300	-0,185	0
5,7	-0,295	-0,330	-0,210	-0,09
7,2		-0,390		
8,3		-0,465	-0,350	
9,3	-0,510	-0,515	-0,400	-0,345
10	-0,555	-0,560	-0,440	-0,393
11	-0,625			

(1) pH representa aquí sólo el valor numérico obtenido como lectura del aparato medidor de pH, ya que se trabaja en soluciones hidroalcohólicas. La proporción agua/alcohol se ha mantenido rigurosamente constante.

A partir de estos datos podremos obtener una cierta idea sobre la mayor o menor reversibilidad del proceso electroquímico como vamos a ver a continuación. Se ha demostrado que cuando la reacción de reducción polarográfica tiene lugar con intervención de iones hidrógeno, según la ecuación $R + mH^+ + ne \rightleftharpoons RH_m^{(m-n)}$, el potencial de semionda viene afectado por el pH de acuerdo con la expresión siguiente, siempre que el proceso sea reversible :

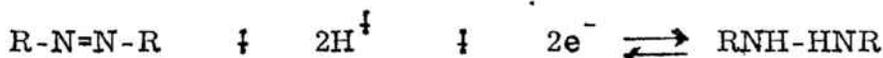
$$E_{1/2} = E_0 - \frac{0,059}{n} \log \left(- \frac{K_R}{K_{RH_m}} \right) - \frac{0,059 m}{n} \text{ pH}$$

y en la cual K_R y K_{RH_m} representan las constantes de la ecuación de Ilkovic de la forma oxidada y reducida respectivamente, e igual a $607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$, de donde :

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,059 m}{n}$$

expresión que indica que para un proceso reversible la pendiente de la recta que representa la variación del potencial de semionda con el pH debe ser igual a 0,059 supuesto que m y n sean iguales. Caso que el proceso fuera irreversible el valor de la pendiente sería mayor ya que en tal caso el valor de n en la expresión anterior tiene que multiplicarse por el coeficiente de transferencia α y el producto αn es siempre menor que n .

En nuestro caso y para los cuatro azoderivados en estudio puede suponerse que la reacción transcurre de la siguiente forma :



de suerte que $m=n$ y por tanto la pendiente de la recta que expresa la variación de $E_{1/2}$ con el pH debe dar 0,059. Los valores hallados por nosotros, dados en las ecuaciones anteriormente expuestas, presentan con respecto a este valor teórico, las desviaciones relativas siguientes :

para el	HAB :	pendiente	0,060	desviación	‡	1,7 %
"	DHAB :	"	0,056	"	-	5 %
"	CAB :	"	0,053	"	-	8,5 %
"	DHAB :	"	0,066	"	‡	12 %

Los valores hallados no difieren tanto, pues, del valor teórico para no poder admitir que la reducción sea quasi-reversible y aunque estos datos no representan criterios de reversibilidad determinantes, nos permiten, en conjunción con los que se describirán posteriormente, afirmar que el comportamiento no puede ser muy distante del de la reversibilidad. Las desviaciones obtenidas pueden atribuirse al hecho de que en la serie particular de ensayos que ha servido para obtener los resultados descritos, las concentraciones de azoderivado empleadas (en toda la serie igual a $2,8 \cdot 10^{-4}$ M) han sido probablemente superiores al límite máximo para el cual puede esperarse que el sistema se comporte como reversible (para el azobenceno, Nygård da el valor de $0,7 \cdot 10^{-4}$ M para este límite máximo).

2. - Descripción de los polarogramas obtenidos.

o-Hidroxiazobenceno

Se polarografiaron soluciones de concentración $2,8 \cdot 10^{-4}$ y $0,36 \cdot 10^{-4}$ M, obtenidas a partir de 0,2 ml de solución 10^{-2} M y 0,5 ml de solución $0,5 \cdot 10^{-3}$ respectivamente, de acuerdo con el método general. Para ambas concentraciones se trabajó a los valores de pH de 5,40 y de 9,98. Las condiciones de trabajo se dan a continuación :

Polarograma

Condiciones experimentales

	conc. HAB	pH	Sens.	PW	Damping	$E_{1/2}$
1	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	5,4	0,018	-2	2	-0,270
2	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	9,98	0,018	-2	2	-0,550
3	$0,36 \cdot 10^{-4}$ M	5,7	0,0018	-2	2	-0,290
4	$0,36 \cdot 10^{-4}$ M	9,98	0,0018	-2	2	-0,550

Los polarogramas obtenidos se representan en la Figura 3-I.

Todos los polarogramas obtenidos, a los varios valores de pH así como a las diferentes concentraciones indicadas, presentan una sola onda bien definida. La onda obtenida en todos los casos cumple con bastante fidelidad el criterio de reversibilidad basado en la variación lineal de $\log (i/i_d - i)$ en función de $E_{e.g.}$ para el valor supuesto de $n=2$. Los valores del potencial de semionda a los diferentes pH se encuentran en el cuadro precedente.

o, o' -Dihidroxiazobenceno

Se preparan soluciones de o, o' -dihidroxiazobenceno a varias concentraciones y a varios pH (obtenidas según el procedimiento general) según se indica en el cuadro siguiente y se polarografiaron en las condiciones que en él figuran.

Polarograma

	concentración	pH	Sens.	PW	Damping	$E_{1/2}$
5	$8,5 \cdot 10^{-4}$ M	5,4	0,027	-1	2	-0,50
6	$8,5 \cdot 10^{-4}$ M	8,8	0,027	-1	2	-0,50
7	$8,5 \cdot 10^{-4}$ M	9,93	0,018	-1	2	-0,50
8	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	9,87	0,0145	-2	2	-0,50
9	$0,43 \cdot 10^{-4}$ M	5,70	0,0018	-2	3	-0,30
10	$0,43 \cdot 10^{-4}$ M	9,98	0,0018	-2	2	-0,50

Los polarogramas obtenidos se representan en la Figura 3-2.

La inspección de estos polarogramas revela que para concentraciones bajas de DHAB aparece una segunda onda a potenciales más negativos que la onda principal (unos 0,2 V), de altura mucho más pequeña que ésta (un 10-12%). Dicha segunda onda es visible en los polarogramas 9 y 10 de la Figura. Esta onda no aparece en los polarogramas correspondientes a concentraciones elevadas a pH 5, 7 y es apenas perceptible a los pH alcalinos, pues aunque la curva cambia de pendiente no puede apreciarse, dicha onda propiamente dicha. Sin embargo, a estos pH alcalinos aparece otra onda a potenciales mucho más negativos (hacia -1,45 V) cuya altura aumenta al aumentar el pH (polarogramas 6 y 7). Esta onda no se puede observar al trabajar a concentraciones pequeñas ya que, caso de existir, vendría enmascarada por la gran pendiente que presenta la corriente residual y la del desprendimiento de Hidrógeno.

La pequeña onda citada antes, a un potencial unos 0,2 V más negativo que el de la onda principal, no varía apreciablemente de altura al variar la concentración y quizá sea ésta la causa de que no pueda apreciarse a concentraciones elevadas (en efecto, a concentraciones del orden de $0,43 \cdot 10^{-4}$ M esta onda aparece en el polarograma en las condiciones dichas con una altura igual a 15-20 mm) y por tanto, al aumentar la concentración unas 20 veces, y reducir correspondientemente la sensibilidad daría alturas de 0,7-1,0 mm que evidentemente no pueden apreciarse. Se ha podido comprobar que esta onda desaparece a veces en presencia de metales que no forman complejos con el reactivo (si los forman, la onda del complejo enmascara la posible existencia de ella). Todo este conjunto de circunstancias, en particular, la constancia de la altura de dicha onda independientemente de la concentración de especie reducible hace pensar que la interpretación dada por Nygård y Holleck relativa a la adsorción del azobenceno pueda aplicarse también en este caso, aunque con particularidades propias. Las otras interpretaciones basadas en la existencia de la forma cis del azoico o en la protonación, no parece que puedan explicar el comportamiento observado.

o-Carboxiazobenceno

Se prepararon soluciones cuya concentración era $2,8 \cdot 10^{-4}$ M o $0,35 \cdot 10^{-4}$ M, al pH de alrededor de 5,4 y al pH cercano a 10,

según la técnica general descrita. Estas soluciones se polarografiaron en las condiciones que figuran en el cuadro siguiente :

Polarograma	Condiciones experimentales						
	concentración	pH	Sens.	PW	Damping	$E_{1/2}$	
11	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	5,4	0,0107	-2	2	-0,215	
12	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	9,3	0,0107	-2	2	-0,420	
13	$0,35 \cdot 10^{-4}$ M	5,7	0,0018	-4	2	-0,223	
14	$0,35 \cdot 10^{-4}$ M	9,98	0,0018	-2	2	-0,440	

Los polarogramas obtenidos se representan en la Figura 3-3. En ellos se observa que a pH cercano a 5,4 y a las diferentes concentraciones en que se ha trabajado aparece una onda única. Por el contrario, a pH cercano a 10 se observa una segunda onda más pequeña a potenciales más negativos (unos 0,3 V) cuya altura es de un 15% de la de la onda principal en el caso de las soluciones más concentradas. A la concentración de $0,35 \cdot 10^{-4}$ M esta segunda onda sólo se manifiesta como un cambio de pendiente de la onda principal. Cabe pensar que esta segunda onda sea una onda de adsorción quizá complicada con algún factor cinético adicional.

o, o'-Dicarboxiazobenceno

Se prepararon soluciones de o, o'-dicarboxiazobenceno a varias concentraciones y varios pH (obtenidas según la técnica general descrita antes) según se detalla en el cuadro siguiente. Estas soluciones se polarografiaron en las condiciones que se indican en el mismo.

Polarograma	Concentración	pH	Sens. A/mm	PW	Damping	$E_{1/2}$
16	$1,05 \cdot 10^{-4}$ M	5,70	0,0072	-4	3	-0,104
17	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	9,6	0,0107	-2	2	-0,350
18	$0,2 \cdot 10^{-4}$ M	5,70	0,0036	-4	3	-0,085
19	$0,28 \cdot 10^{-4}$ M	10,02	0,0018	-2	2	-0,393

Los polarogramas obtenidos se representan en la Figura 3-4.

Al analizar la forma de los polarogramas se pueden observar los siguientes rasgos : Al pH 5,7 aparecen dos ondas , con potenciales de semionda de $-0,09$ y $-0,26$ V, la primera de mayor altura que la segunda. Esta segunda onda es, en relación con la primera, tanto menor cuanto menor es la concentración de reactivo de tal forma que a concentraciones de $0,28 \cdot 10^{-4}$ M no aparece ya, observándose únicamente un ligero cambio en la pendiente de la primera onda.

A pH cercano a 10 el fenómeno observado es algo diferente. Por una parte, a concentraciones elevadas, se observa la aparición de dos ondas de aproximadamente igual altura, con potenciales de semionda de $-0,393$ y $-0,903$ V respectivamente. La primera de estas ondas da lugar a un máximo redondeado tanto más pronunciado cuanto mayor es la concentración de reactivo, mientras que la segunda se caracteriza por presentar una pendiente pequeña en comparación con la de la primera onda, de forma que quizá cabe pensar en un fenómeno cinético adicional al de la adsorción. A concentraciones bajas de reactivo, $0,28 \cdot 10^{-4}$ M, la primera onda aparece más definida y sin máximo, aunque con un ligero cambio de pendiente hacia el final. La segunda onda presenta aproximadamente la misma altura relativa, aunque ahora la pendiente parece aún menor y en conjunto la onda queda menos definida.

3. Estudio sobre la posibilidad de que el proceso electroquímico se halle controlado por la difusión.

Con objeto de determinar las principales características del comportamiento polarográfico de los azocompuestos en estudio, se ha procedido en primer lugar a investigar la posibilidad de que el proceso electroquímico de reducción de cada uno de ellos se halle controlado por la difusión. En segundo lugar se ha procedido al estudio de la reversibilidad del proceso electroquímico.

Con respecto a la primera cuestión, se polarografió el *o, o'*-dihidroxiazobenceno de acuerdo con los siguientes criterios :

- A. - Variación de la corriente de difusión con la concentración.
- B. - Variación de la corriente de difusión con la altura de la columna de mercurio.

A. - Variación de la corriente de difusión con la concentración

Según la ley de Ilkovic para todo proceso controlado por la difusión la i_d debe ser directamente proporcional a la concentración. Para comprobar si se cumple esta circunstancia en nuestro caso hemos polarografiado una serie de soluciones de concentración variable de azocompuesto entre $8,3 \cdot 10^{-4}$ M y $7,9 \cdot 10^{-5}$ M) y hemos medido la magnitud de la corriente de difusión obtenida.

Este ensayo se ha realizado únicamente en el caso del DHAB. Los resultados se dan en la Tabla 3-II. Vemos que la relación $i_d/\text{conc.}$ es constante dentro del error permitido.

TABLA 3-II

<u>conc. DHAB</u> <u>moles/l</u>	<u>i_d (μ A)</u>	<u>i_d/conc</u>
$8.33 \cdot 10^{-4}$	3.08	$3.70 \cdot 10^{-3}$
$6.25 \cdot 10^{-4}$	2.32	3.71 "
$5.00 \cdot 10^{-4}$	1.80	3.61 "
$4.17 \cdot 10^{-4}$	1.50	3.60 "
$1.96 \cdot 10^{-4}$	0.695	3.55 "
$0.99 \cdot 10^{-4}$	0.364	3.68 "
$0.795 \cdot 10^{-4}$	0.282	3.55 "

B. - Variación de i_d con la altura de Hg

También este criterio se ha aplicado exclusivamente a la reducción polarográfica de o,o'-dihidroxiazobenceno. La concentración de éste se mantuvo constante en todos los experimentos e igual a $8.33 \cdot 10^{-4}$ M en medio de un tampón acetato-sódico-ácido acético-alcohol, de un pH aprox. de 5,4.

En la Tabla 3-III pueden apreciarse los valores de las alturas de la columna de Hg utilizadas (tomadas desde la punta del capilar al menisco superior de la columna) y los de la corriente de difusión observada en cada caso. Se dan en la Tabla también los valores de la relación entre la corriente de difusión i_d y la raíz cuadrada de la altura de Hg, relación que permanece lo suficientemente constante para indicar que se trata de un proceso controlado por la difusión.

TABLA 3-III

<u>i_d / A</u>	<u>h Hg mm</u>	<u>$i_d / \sqrt{h_{Hg}}$</u>
3.4	580	$1.41 \cdot 10^{-1}$
3.02	530	1.33
2.87	480	1.31
2.78	430	1.35
2.70	380	1.38

4. Estudio de la reversibilidad de los procesos electródicos

Se ha procedido al estudio de la reversibilidad del proceso electródico de reducción de los cuatro azoderivados objeto de esta Tesis por aplicación de los varios criterios usualmente empleados para ello. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

a) Representación de $\log i/i_d - i$ frente a E aplicado.

En la tabla 3-IV se hallan indicados los valores del potencial aplicado E y los de la corriente obtenida i, así como los correspondientes valores calculados de $\log i/(i_d - i)$. En las Figuras 3-5, 3-6, 3-7 y 3-8 puede verse la representación gráfica correspondiente, observándose que se obtiene en todos los casos líneas rectas, cuya pendiente se indica en la propia figura. El valor teórico de dichas pendientes, supuesto que el proceso electroquímico fuera reversible y que el número de electrones que interviene en la reducción fuera igual a 2, sería 0.0295.

b) Variación del potencial de semionda en función de la concentración de reactivo y de la altura de mercurio.

En general, para un proceso reversible, el potencial de semionda no varía con la concentración de especie reducible ni con la altura de mercurio, mientras que, para procesos irreversibles, lo normal es que ocurra lo contrario. Este criterio sin embargo, no es muy determinante ya que se conocen bastantes excepciones al mismo. En nuestro caso, las variaciones del potencial de semionda observadas con concentraciones muy diversas no son superiores a -15 mV, valor relativamente pequeño, pero superior a la que podría atribuirse exclusivamente al error experimental.

La independencia de $E_{1/2}$ con la altura de mercurio sólo se ha comprobado en el caso del DHAB. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la constancia de $E_{1/2}$ dentro del error experimental, con independencia del valor de h.

Conclusiones

De los ensayos realizados conducentes a establecer si la reducción polarográfica de los azocompuestos en estudio se halla controlada por la difusión y si el proceso electroquímico es reversible, se deducen las siguientes conclusiones :

1. - El proceso electroquímico parece estar controlado por la difusión, ya que hemos visto que cumple con los criterios que ponen de manifiesto este fenómeno, especialmente para el caso del DHAB. Por la forma de las curvas obtenidas, en los carboxi-derivados parece que se suman otros factores quizá de tipo cinético.

2. - Los criterios de reversibilidad no son del todo concluyentes. Puesto que esta reversibilidad depende de las condiciones experimentales (recordemos los experimentos de Nygård y Florence en los que, según el método polarográfico empleado, obtenían ondas reversibles o irreversibles) lo único que podemos afirmar es el resultado obtenido con nuestro aparato y en las condiciones particulares a las que se ha trabajado.

Para el HAB los resultados obtenidos indican que a pH 5,7 se cumple bien el criterio de reversibilidad, tanto a la concentración de $2,8 \cdot 10^{-4}$ M como a la de $0,36 \cdot 10^{-4}$ M, aunque se cumple mejor a esta última concentración, para la cual la pendiente calculada resulta ser exactamente igual a la teórica, 0,029. En cambio, a pH 10, el fenómeno observado es anómalo ya que la pendiente obtenida a concentración de $2,8 \cdot 10^{-3}$ M, igual a 0,032, se acerca más a la teórica que no la obtenida a concentración menor, cuyo valor es 0,038. Este resultado está en contradicción con los de Nygård y con los nuestros para los demás reactivos.

El estudio realizado con el DHAB, tanto a pH 5,4 como a pH 10, revela que a concentraciones elevadas el comportamiento polarográfico se aparta bastante del ideal, habiéndose obtenido para la solución de concentración $8 \cdot 10^{-4}$ M pendientes iguales a 0,056 a pH 5,4 y a 0,038 a pH 10, y para la solución de concentración $0,7 \cdot 10^{-4}$ M una pendiente igual a 0,034 a pH 10. Por el contrario, a concentraciones bajas dicho comportamiento cumple con el criterio de reversibilidad ya que da una pendiente de 0,027 a pH 5,4 y de 0,029 a pH 10 (para concentración igual a $0,4 \cdot 10^{-4}$ M).

En el CAB a pH 5,7 puede observarse el mismo fenómeno ya apuntado en la descripción de los hidroxiderivados de que a concentraciones bajas el comportamiento polarográfico se acerca a la reversibilidad, mientras que a las elevadas se aleja de ella, comportándose como es de esperar.

Sin embargo, a pH 10 y a la concentración más elevada estudiada ($0,28 \cdot 10^{-3}$ M), la pendiente obtenida es de orden de 0,015, valor totalmente anómalo, pero a concentración baja vuelve a ser de un valor cercano al que corresponde a la reversibilidad, igual a 0,026. En todos los casos el análisis logarítmico realizado ha sido el que corresponde únicamente a la primera onda de reducción del CAB.

Finalmente para el DCAB el análisis logarítmico de la primera onda de reducción da a pH 5,4 valores no demasiado concordantes con la teoría prevista. No obstante para este compuesto la aplicación de dicho criterio de reversibilidad viene dificultada en el caso de las soluciones más diluídas por el hecho de que, apareciendo la onda de reducción a potenciales próximos a los de disolución del Hg, las lecturas de la intensidad de corriente vienen sujetas a elevada imprecisión por el elevado valor que adquiere la corriente anódica de la citada disolución del Hg. A concentraciones más elevadas este error disminuye, y la pendiente obtenida de la recta $\log i/(i_d - i)$ en función de E presenta un valor del mismo orden que los obtenidos con los demás compuestos estudiados.

A pH cercano a 10, como que la onda de reducción se desplaza a potenciales más negativos, puede obtenerse mayor precisión en la aplicación del análisis logarítmico de aquélla. Ahora bien, los valores de la pendiente obtenidos (alrededor de 0,044) se apartan notablemente del correspondiente a la reversibilidad, incluso para concentraciones pequeñas.

De todos los datos recogidos y estudiados debemos llegar a la conclusión de que la reducción polarográfica de azocompuestos es efectivamente un fenómeno muy complejo, que no puede interpretarse con una teoría general simple. No obstante, a partir de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la aplicación analítica ulterior de los mismos, resulta lícito hacer la suposición de que el fenómeno electroquímico es reversible por lo menos dentro del intervalo de concentraciones comprendido entre $0,4 \cdot 10^{-4}$ M y $0,7 \cdot 10^{-4}$ M, dentro del cual se procura trabajar en lo que sigue.

ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS ELECTRODICOES

=====

(ANALISIS LOGARITMICO)

=====

TABLA 3-IV

Reactivo : HAB conc. $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pH : 5,4
 Sensibilidad : $0,018 \mu\text{A/mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $1,7 \mu\text{A}$ (94 mm)
 Polarograma : 1

E (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,216	4	4/90	-1,356
-0,232	14	14/80	-0,750
-0,237	24	24/70	-0,465
-0,247	34	34/60	-0,246
-0,251	44	44/50	-0,055
-0,259	54	54/40	0,130
-0,263	64	64/30	0,328
-0,275	74	74/20	0,568
-0,293	84	84/10	0,924
-0,314	89	89/5	1,250

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : HAB conc. $0,36 \cdot 10^{-4}$ M pH : 5,7
 Sensibilidad : $0,0018 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $0,205 \mu\text{A}$ (114 mm)
 Polarograma : 3

E e.g. (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,260	5	5/109	-1,338
-0,265	10	10/104	-1,018
-0,273	15	15/99	-0,804
-0,278	25	25/89	-0,552
-0,281	35	35/79	-0,354
-0,286	45	45/69	-0,186
-0,290	55	55/59	-0,032
-0,300	65	65/49	0,121
-0,305	75	75/39	0,283
-0,308	85	85/29	0,464
-0,316	95	95/19	0,699
-0,326	105	105/9	1,068

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : HAB conc. $0,28 \cdot 10^{-3}$ M pH : 10
 Sensibilidad : $0,009 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $1,98 \mu\text{A}$ (220 mm)
 Polarograma : 2

E e.g. (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,491	5	5/215	-1,634
-0,496	10	10/210	-1,321
-0,506	20	20/200	-1,000
-0,511	30	30/190	-0,801
-0,514	40	40/180	-0,654
-0,519	50	50/170	-0,532
-0,521	60	60/160	-0,426
-0,524	70	70/150	-0,331
-0,528	80	80/140	-0,244
-0,530	90	90/130	-0,161
-0,533	100	100/120	-0,018
-0,535	110	110/110	0
-0,538	120	120/100	0,079
-0,541	130	130/90	0,158
-0,543	140	140/80	0,243
-0,547	150	150/70	0,330
-0,554	160	160/60	0,427
-0,555	170	170/50	0,532
-0,557	180	180/40	0,653
-0,563	190	190/30	0,803
-0,574	200	200/20	1,000
-0,589	210	210/10	1,322
-0,606	215	215/5	1,634

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo: HAB conc. $0,36 \cdot 10^{-4}$ M pH 10
 Sensibilidad : 0,0018 $\mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : 0,207 μA (115 mm)
 Polarograma : 4

E e.g. (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,517	3,5	3,5/111,5	-1,503
-0,526	13,5	13,5/101,5	-0,876
-0,537	23,5	23,5/ 91,5	-0,592
-0,545	33,5	33,5/ 81,5	-0,387
-0,549	43,5	43,5/ 71,5	-0,216
-0,557	53,5	53,5/ 61,5	-0,061
-0,564	63,5	63,5/ 51,5	0,0899
-0,570	73,5	73,5/ 41,5	0,248
-0,577	83,5	83,5/ 31,5	0,423
-0,586	93,5	93,5/ 21,5	0,638
-0,606	103,5	103,5/ 11,5	0,952

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,8 \cdot 10^{-3}$ M pH 5,4
 Sensibilidad : $0,027 \mu\text{A}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $4,1 \mu\text{A}$ (152 mm)
 Polarograma : 5

$E_{\text{e.g.}}$ (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log (i/i_d - i)$
-0,26	5	5,1/147	-1,453
-0,285	17	17 / 135	-0,9031
-0,30	24,5	24,5/127,5	-0,7190
-0,316	39	39 / 113	-0,4647
-0,332	63,5	63,5/88,5	-0,1493
-0,348	89	89 / 63	0,1415
-0,364	108	108 / 44	0,3838
-0,38	125	125 / 27	0,6721
-0,396	140	140 / 12	1,0719
-0,412	147,5	147,5/ 4,5	1,5211

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,43 \cdot 10^{-4}$ M pH 5,7
 Sensibilidad : $0,0018 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 3
 Corriente de difusión : $2,34 \mu\text{A}$ (130 mm)
 Polarograma : 9

$E_{e.g}$ (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,269	5	5/125	-1,398
-0,290	10	10/120	-1,082
-0,300	15	15/115	-0,886
-0,308	20	20/110	-0,730
-0,316	30	30/100	-0,523
-0,321	40	40/90	-0,352
-0,324	50	50/80	-0,204
-0,329	60	60/70	-0,067
-0,331	70	70/60	0,107
-0,333	80	80/50	0,204
-0,339	90	90/40	0,352
-0,344	100	100/30	0,522
-0,347	110	110/20	0,744
-0,356	120	120/10	1,108
-0,360	125	125/5	1,398

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,8 \cdot 10^{-3}$ M pH 8,8
 Sensibilidad : $0,027 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $3,16 \mu\text{A}$ (117 mm)
 Polarograma : 6

$E_{e.g}$ (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,435	2	2 / 115	-1,757
-0,445	4,2	4,2 / 112,8	-1,4318
-0,46	10	10 / 107	-1,0292
-0,477	21	21 / 96	-0,6716
-0,492	35	35 / 82	-0,3655
-0,508	53	53 / 64	-0,0830
-0,523	82	82 / 35	0,3692
-0,54	98	98 / 19	0,6180
-0,555	111	111 / 6	1,2695

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,43 \cdot 10^{-4}$ M pH : 9,6
 Sensibilidad : 0,0018 μ A/mm
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $1,4 \mu$ A (77 mm)
 Polarog. 10

E e.g. v	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log (i/i_d - i)$
-0,469	20	20/57	-0,456
-0,484	25	25/52	-0,318
-0,518	30	30/47	-0,194
-0,534	35	35/42	-0,080
-0,540	45	45/32	0,149
-0,553	55	55/23	0,398
-0,562	65	65/12	0,735
-0,577	75	75/ 2	1,574

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,8 \cdot 10^{-3} M$ pH : 10
 Sensibilidad : $0,018 \mu A/mm$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $1,98 \mu A$ (110 mm)
 Polarograma : 7

$E_{e.g}$ (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,502	5	5/105	-1,324
-0,514	10	10/100	-1,000
-0,526	20	20/ 90	-0,654
-0,531	30	30/ 80	-0,426
-0,542	40	40/ 70	-0,244
-0,546	50	50/ 60	-0,078
-0,556	60	60/ 50	0,08
-0,562	70	70/ 40	0,242
-0,574	80	80/ 30	0,426
-0,590	90	90/ 20	0,653
-0,621	100	100/ 10	1,000
-0,639	105	105/ 5	1,322

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DHAB conc. $0,7 \cdot 10^{-4} M$ pH : 10
 Sensibilidad : $0,0143 \mu A/mm$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $2,53 \mu A$ (177 mm)

E_v	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,502	5	5/172	-1,536
-0,514	10	10/167	-1,222
-0,527	20	20/157	-0,896
-0,531	30	30/147	-0,691
-0,537	40	40/137	-0,535
-0,539	50	50/127	-0,404
-0,541	60	60/117	-0,291
-0,542	70	70/107	-0,184
-0,545	80	80/97	-0,083
-0,550	90	90/87	0,013
-0,553	100	100/77	0,114
-0,556	110	110/67	0,215
-0,562	120	120/57	0,324
-0,566	130	130/47	0,443
-0,570	140	140/37	0,578
-0,581	150	150/27	0,744
-0,586	160	160/17	0,973
-0,605	170	160/7	1,360
-0,635	175	175/2	1,942

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : CAB conc. $0,28 \cdot 10^{-3}$ M pH : 5,4
 Sensibilidad : $0,0108 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $1,18 \mu\text{A}$ (110 mm)
 Polarograma : 11

$E_{\text{e.g.}}$ (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,162	5	5/105	-1,328
-0,173	10	10/100	-1,000
-0,175	20	20/ 90	-0,654
-0,187	30	30/ 80	-0,425
-0,192	40	40/ 70	-0,243
-0,195	50	50/ 60	-0,079
-0,203	60	60/ 50	0,079
-0,209	70	70/ 40	0,243
-0,213	80	80/ 30	0,426
-0,225	90	90/ 20	0,653
-0,240	100	100/ 10	1,000
-0,273	105	105/ 5	1,322

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : CAB conc. $0,36 \cdot 10^{-4}$ M pH : 5,7
 Sensibilidad : 0,0018 μ A/mm
 Damping : 2
 Corriente de difusión : 0,212 μ A (118 mm)
 Polarograma : 13

E e.g. (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,181	2	2/116	-1,765
-0,186	7	7/111	-1,201
-0,194	17	17/101	-0,775
-0,203	27	27/ 91	-0,527
-0,205	37	37/ 81	-0,341
-0,210	47	47/ 71	-0,179
-0,212	57	57/ 61	-0,029
-0,220	67	67/ 51	0,117
-0,233	77	77/ 41	0,274
-0,237	87	87/ 31	0,447
-0,242	97	97/ 21	0,665
-0,248	102	102/ 16	0,804
-0,255	107	107/ 11	1,190
-0,290	112	112/ 6	1,26

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : CAB conc. $0,28 \cdot 10^{-3}$ M pH : 9,3
 Sensibilidad : $0,0108 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $0,93 \mu\text{A}$ (86 mm)
 Polarograma : 12

E e. g. v	i (mm)	i/i_d	$\log(i/i_d)$
-0,351	6	6/80	-1,125
-0,361	16	16/70	-0,640
-0,374	26	26/60	-0,363
-0,375	36	36/50	-0,143
-0,378	46	46/40	0,061
-0,381	56	56/30	0,272
-0,383	66	66/20	0,519
-0,391	76	76/10	0,881
-0,403	81	81/ 5	1,210

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : CAB conc. $0,36 \cdot 10^{-4}$ M pH : 10
 Sensibilidad : $0,0018 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $0,155 \mu\text{A}$ (86 mm)
 Polarograma : 14

$E_{\text{e.g.}}$ (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,415	5	5/81	-1,209
-0,423	15	15/71	-0,676
-0,428	25	25/61	-0,387
-0,436	35	35/51	-0,167
-0,439	45	45/41	0,039
-0,443	55	55/31	0,248
-0,445	65	65/21	0,490
-0,460	75	75/11	0,834
-0,482	85	85/ 1	1,929

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DCAB conc. $0,21 \cdot 10^{-3}$ M pH : 5,7
 Sensibilidad : $0,0072 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 3
 Corriente de difusión : $0,72 \mu\text{A}$ (100 mm)
 Polarograma : 15

E e. g. (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,049	2	2/98	-1,691
-0,064	12	12/88	-0,866
-0,073	22	22/78	-0,550
-0,083	32	32/68	-0,327
-0,088	42	42/58	-0,140
-0,097	52	52/48	0,0342
-0,102	62	62/38	0,212
-0,104	72	72/28	0,410
-0,107	82	82/18	0,659
-0,111	92	92/ 8	1,06
-0,121	97	97/ 3	1,509

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DCAB · conc. $0.105 \cdot 10^{-3}$ M pH : 5,7
 Sensibilidad : $0,0036 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 3
 Corriente de difusión : $0,282 \mu\text{A}$ (78 mm)
 Polarograma : 16

E e.g. (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,047	5	5/73	-1,164
-0,058	10	10/68	-0,733
-0,066	15	15/63	-0,623
-0,077	-25	25/53	-0,326
-0,83	35	35/43	-0,089
-0,92	45	45/33	0,134
-0,100	55	55/20	0,378
-0,113	60	60/18	0,524
-0,122	65	65/13	0,699
-0,152	70	70/ 8	0,942
-0,190	75	75/ 3	1,398

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DCAB conc. $0,28 \cdot 10^{-4}$ M pH : 5,7
 Sensibilidad : $0,0018 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $0,102 \mu\text{A}$ (57 mm)
 Polarograma : 18

$E_{\text{e.g.}}$ (v)	i mm	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,080	5	5/52	-1,017
-0,092	15	15/42	-0,447
-0,112	20	20/37	-0,267
-0,118	25	25/32	-0,107
-0,120	30	30/27	0,045
-0,129	35	35/22	0,201
-0,147	45	45/12	0,574
-0,171	50	50/ 7	0,854
-0,198	55	55/ 2	1,439

TABLA 3-IV CONT.

Reactivo : DCAB conc. $0,28 \cdot 10^{-4}$ M pH 10
 Sensibilidad : $0,0018 \mu\text{A}/\text{mm}$
 Damping : 2
 Corriente de difusión : $0,117 \mu\text{A}$ (65 mm)
 Polarograma : 19

$E_{\text{e.g.}}$ (v)	i (mm)	$i/i_d - i$	$\log(i/i_d - i)$
-0,362	5	5/60	-1,065
-0,370	10	10/55	-0,740
-0,379	15	15/50	-0,523
-0,390	25	25/40	-0,204
-0,402	35	35/30	0,0645
-0,416	45	45/20	0,352
-0,434	55	55/10	0,740
-0,457	60	60/5	1,079

Fig. 3-1

Estudio polarográfico del H A B
Polarograma N° 1 $2,8 \cdot 10^{-4}M$ pH 5,4
2 $2,8 \cdot 10^{-4}M$ pH 9,98
3 $0,36 \cdot 10^{-4}M$ pH 5,7
4 $0,30 \cdot 10^{-4}M$ pH 9,98

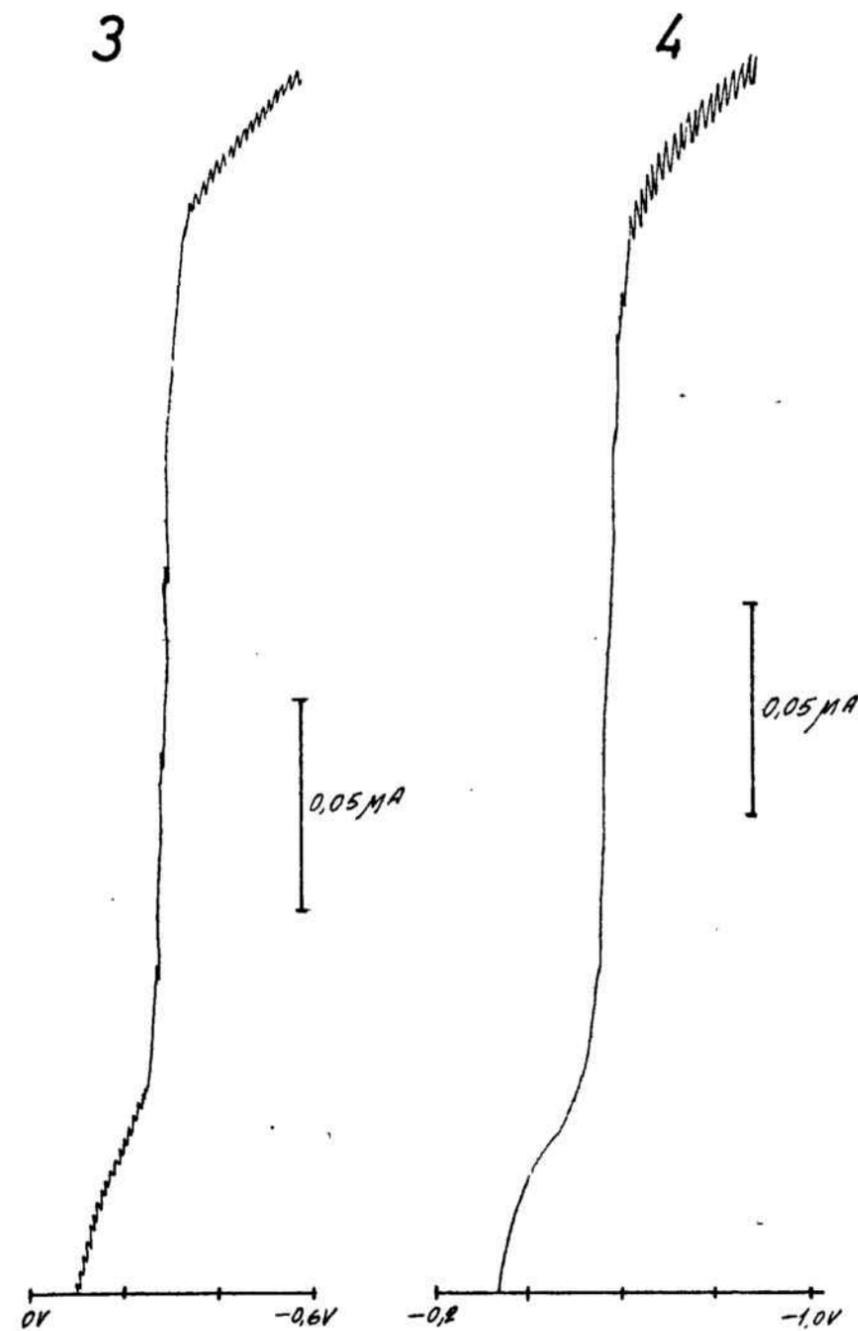
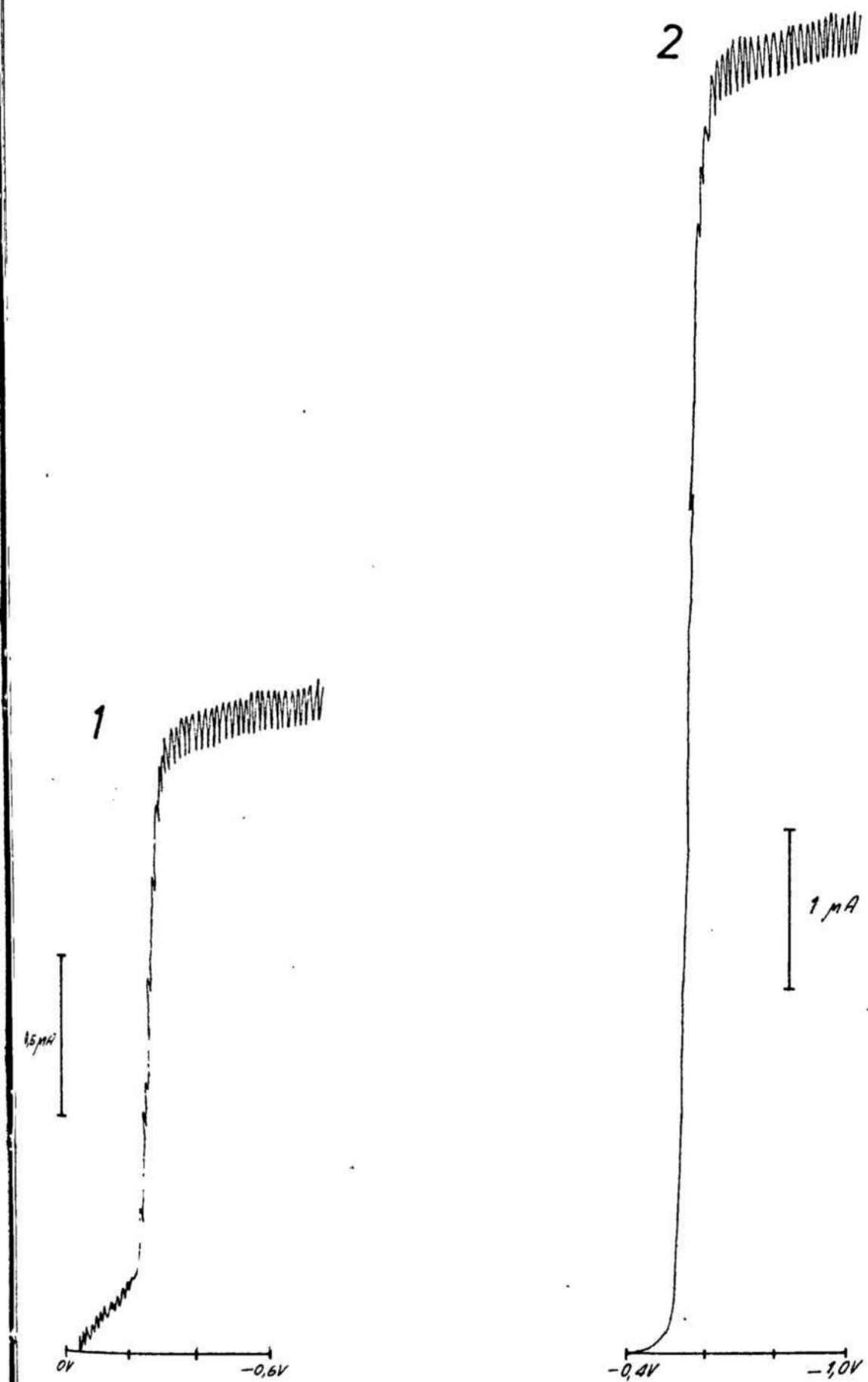


Fig. 3-2

Estudio polarográfico del DHAB
 Polarograma N° 5 $8.5 \cdot 10^{-4}M$ pH 5,4
 6 $8.5 \cdot 10^{-4}M$ pH 8,8
 7 $8.5 \cdot 10^{-4}M$ pH 9,93
 8 $2.8 \cdot 10^{-4}M$ pH 9,87
 9 $0.43 \cdot 10^{-4}M$ pH 5,70
 10 $0.43 \cdot 10^{-4}M$ pH 9,98

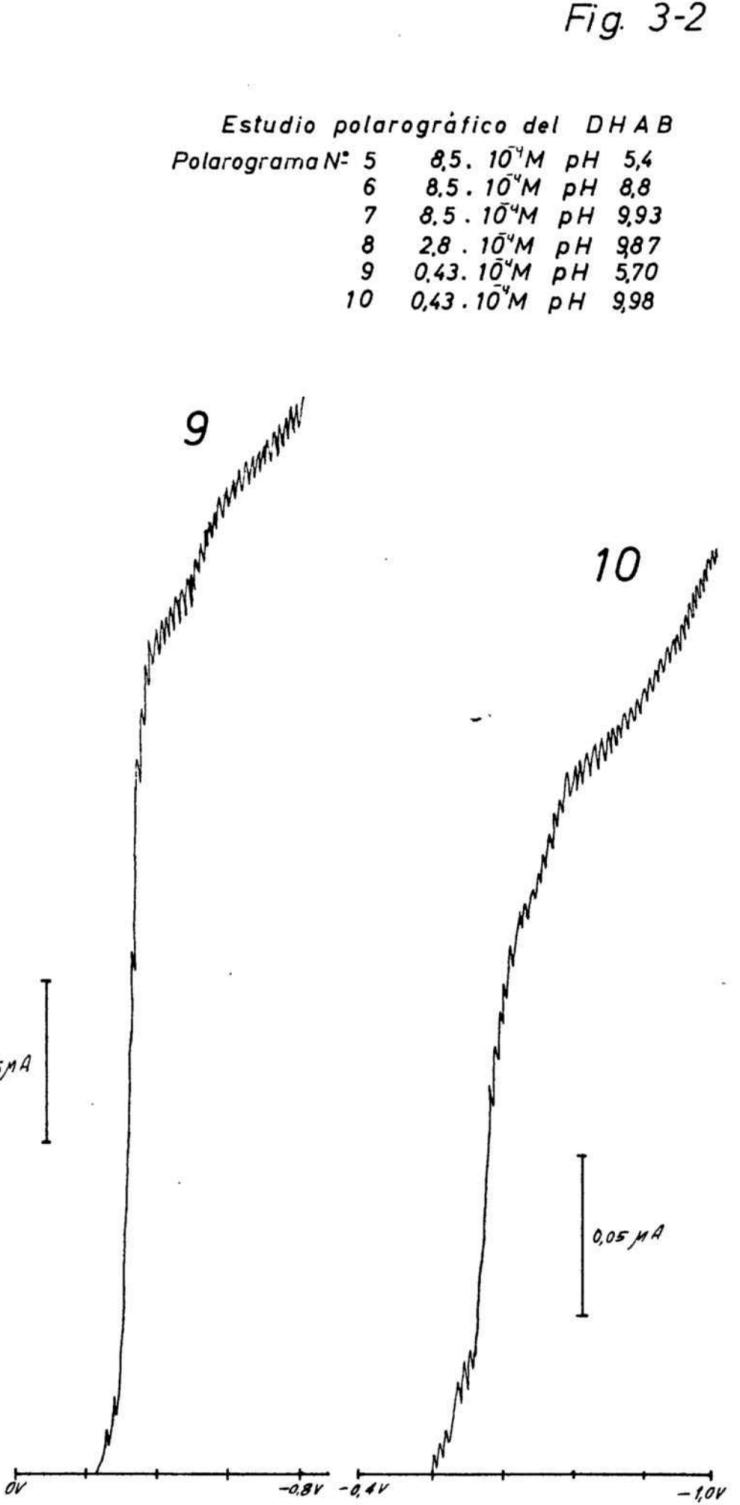
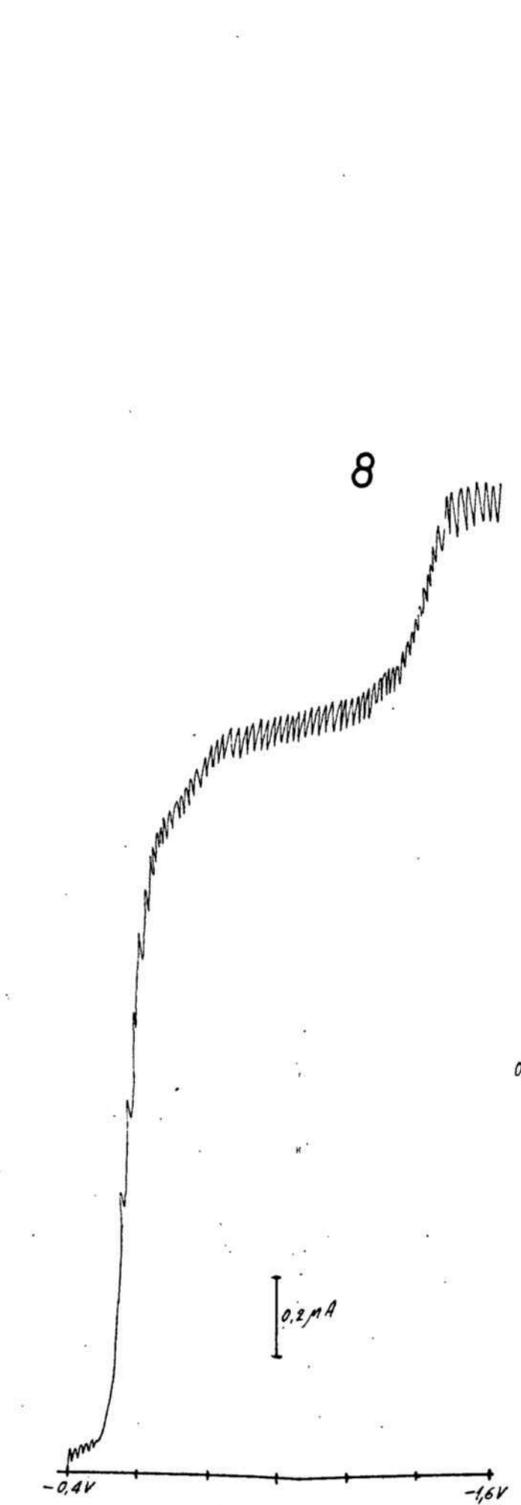
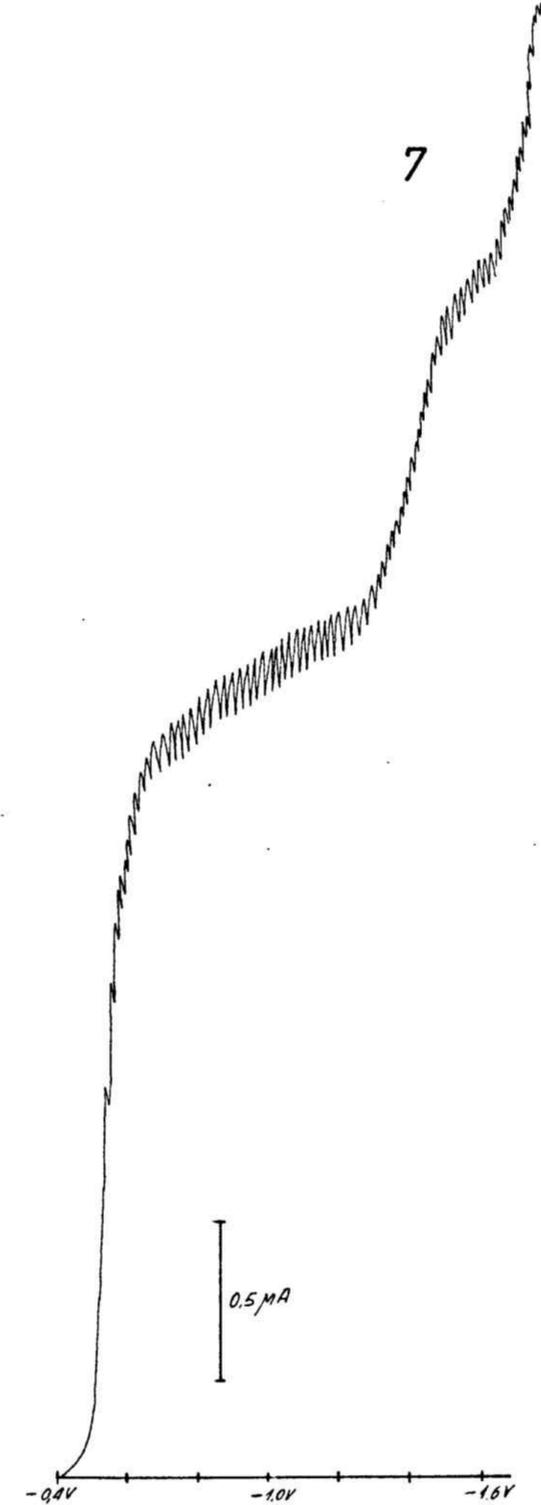
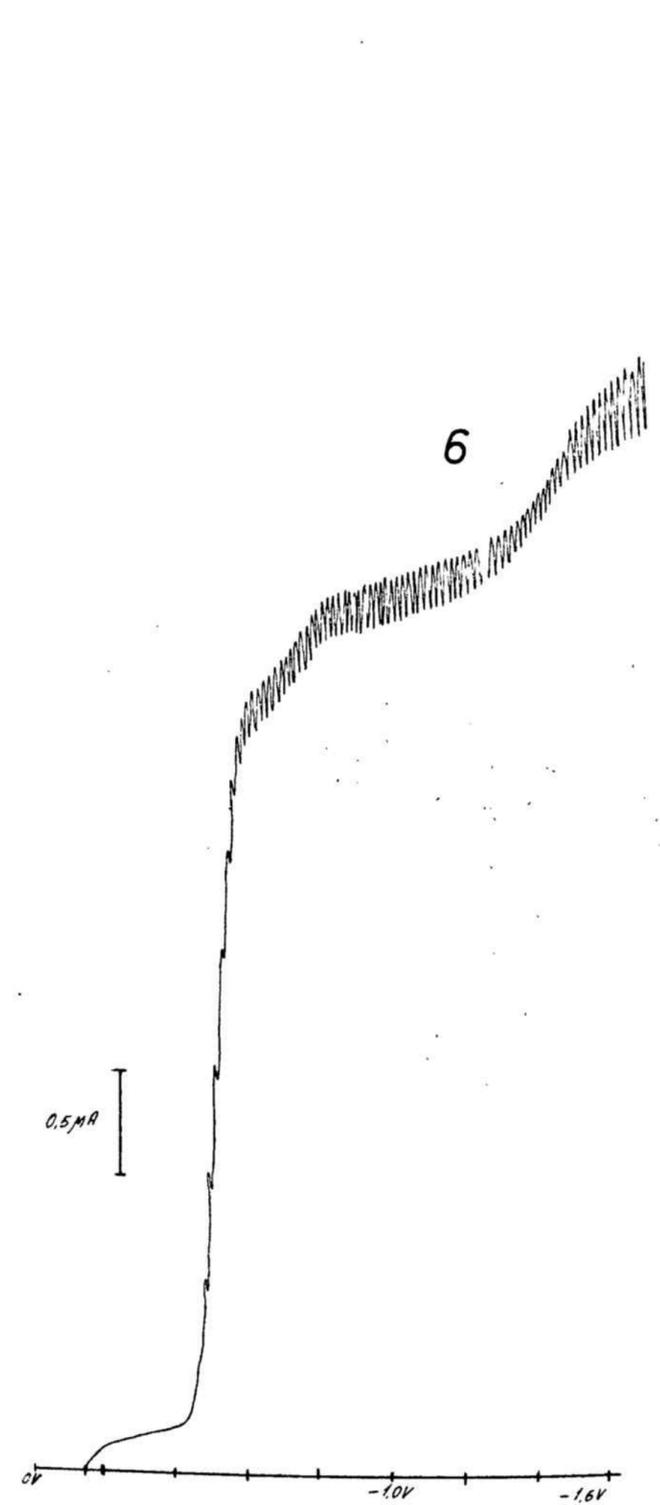
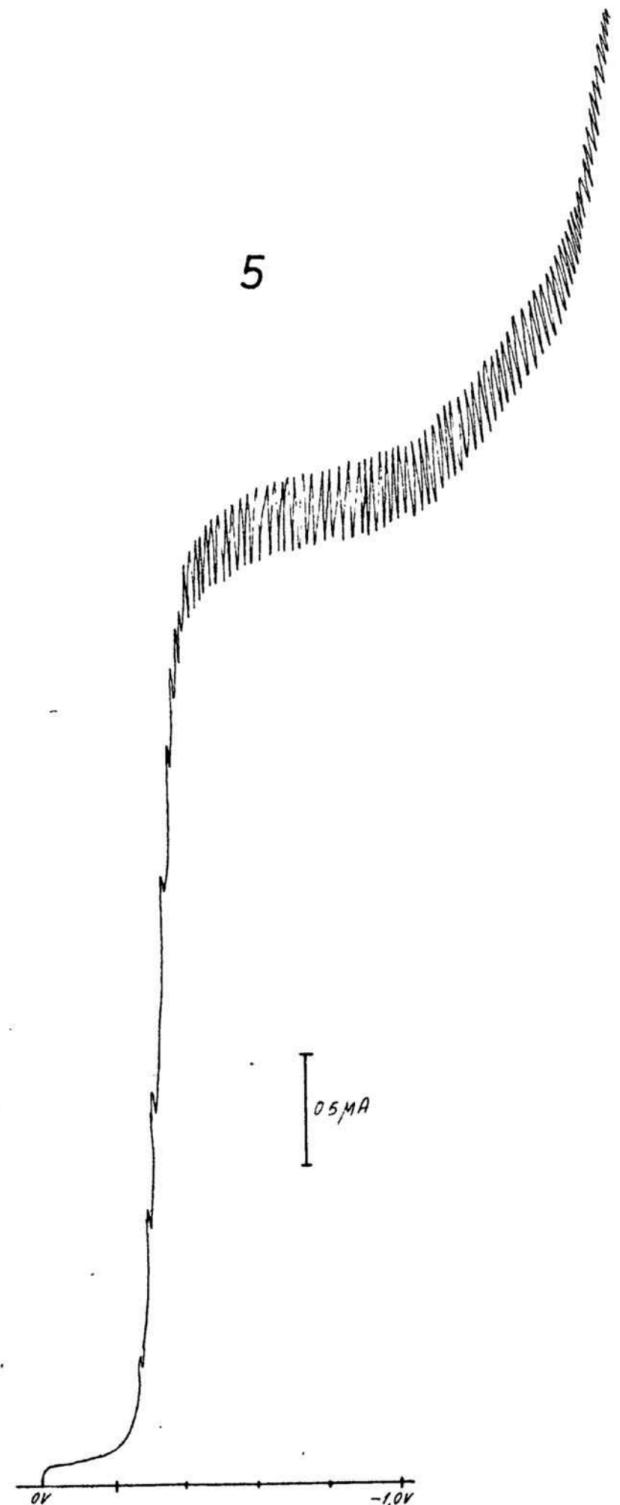


Fig.3-3

Estudio paralográfico del CAB
Polarograma N° 11 $28 \cdot 10^{-4} M$ pH 5,4
12 $28 \cdot 10^{-4} M$ pH 9,3
13 $0,35 \cdot 10^{-4} M$ pH 5,7
14 $0,35 \cdot 10^{-4} M$ pH 9,98

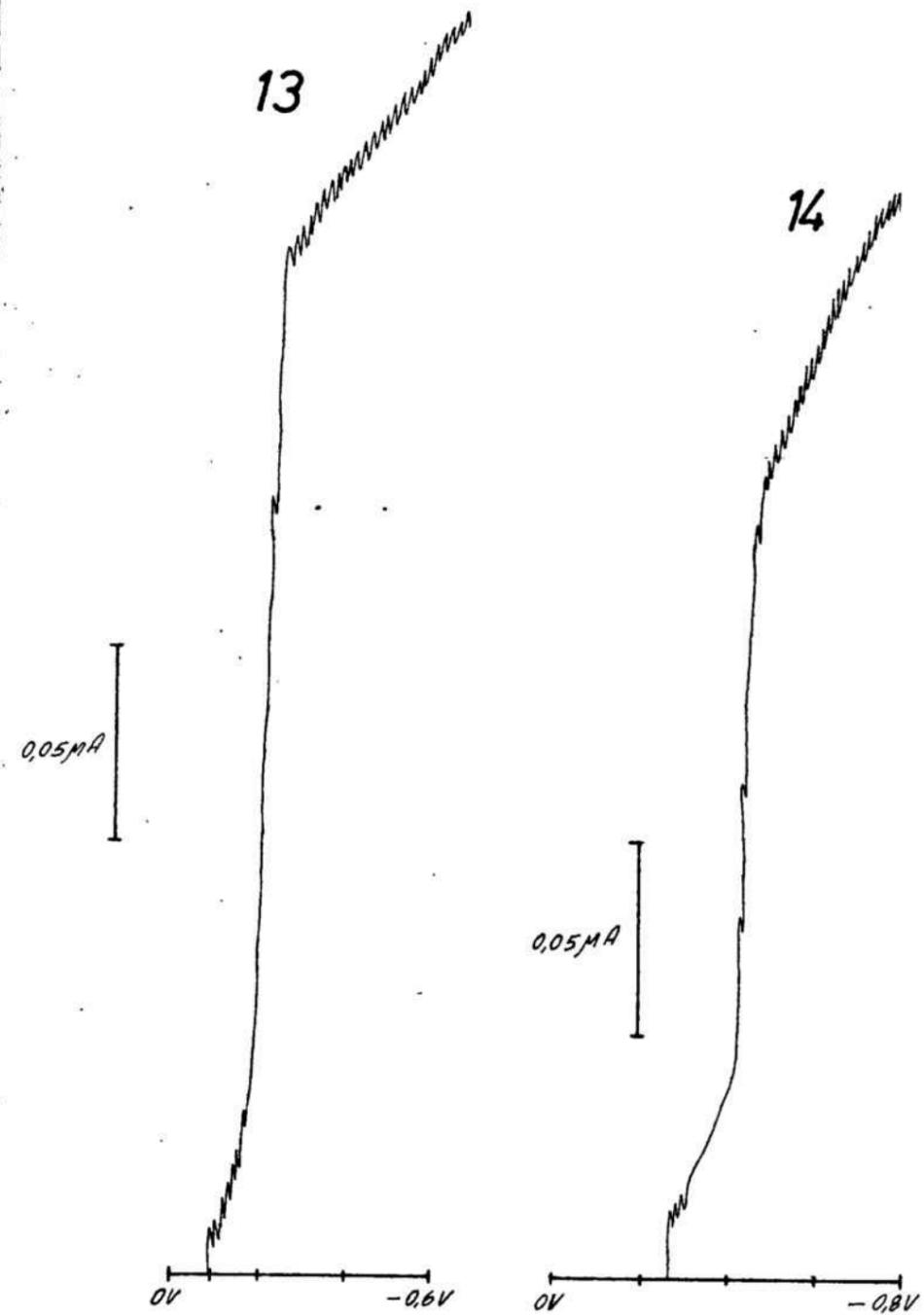
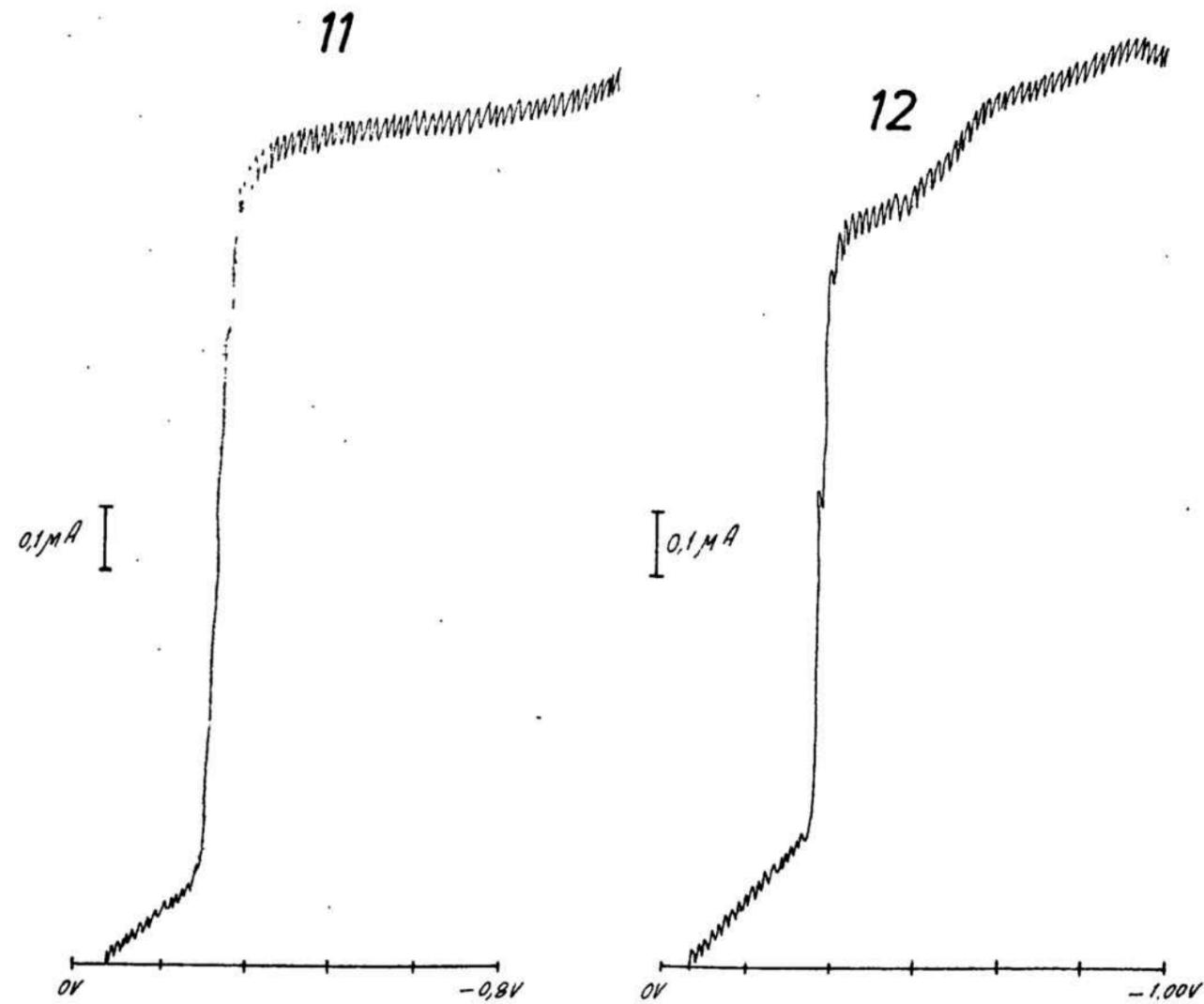
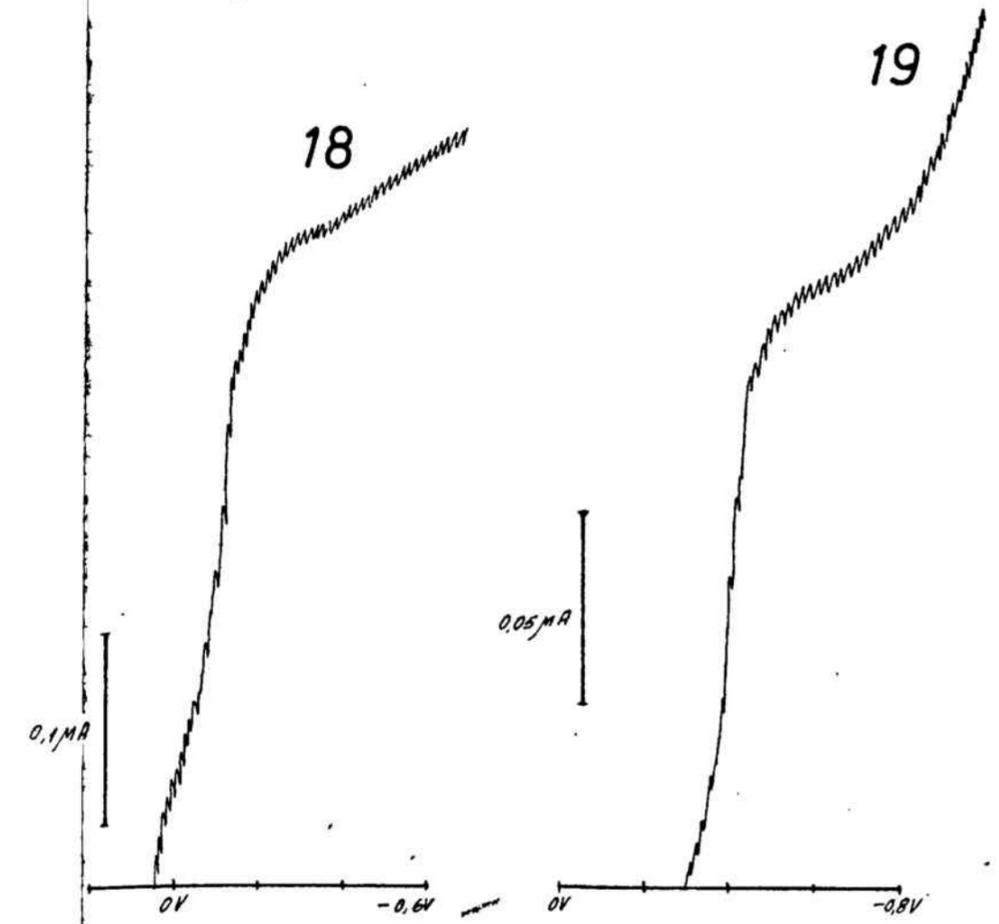
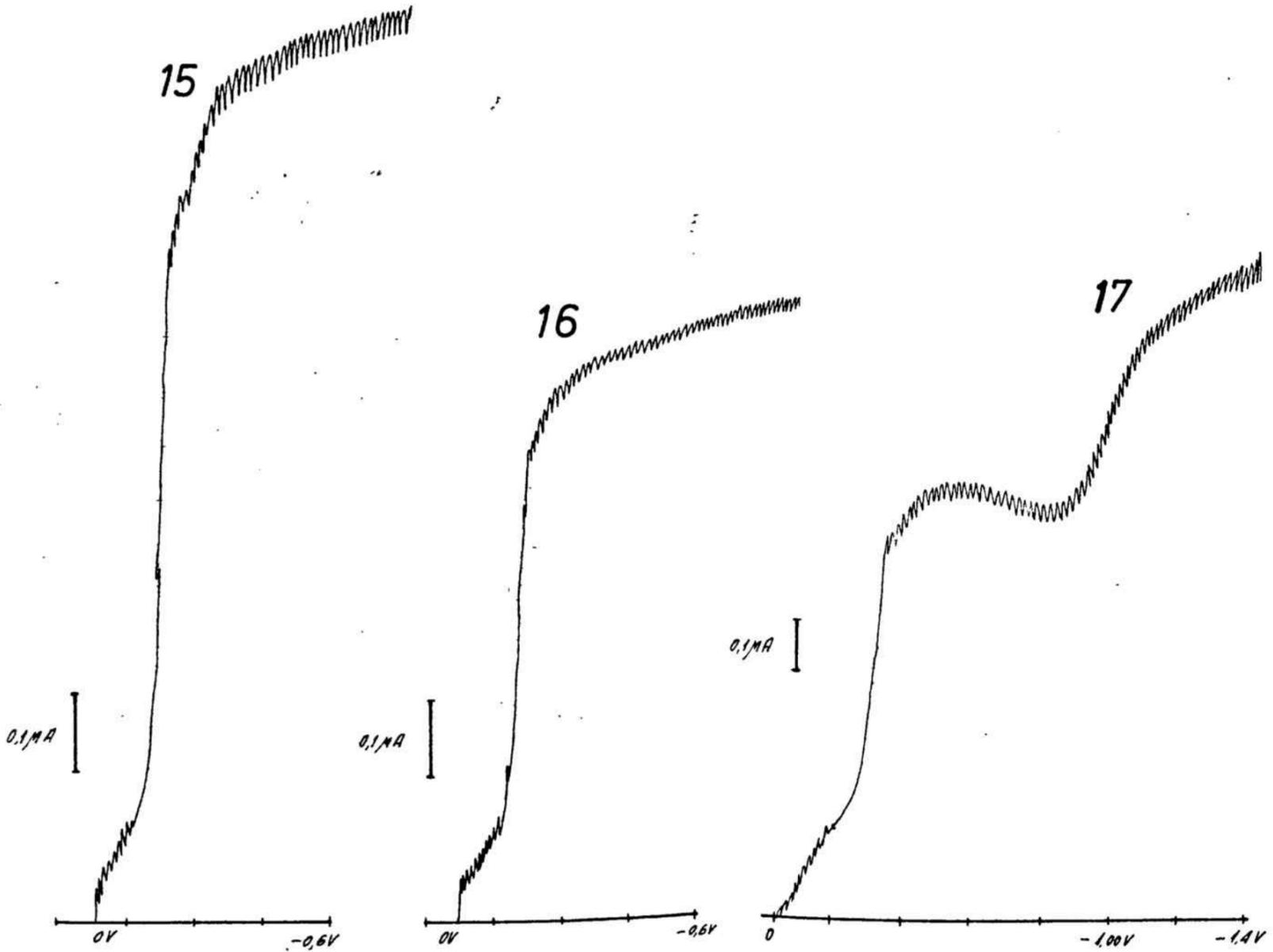
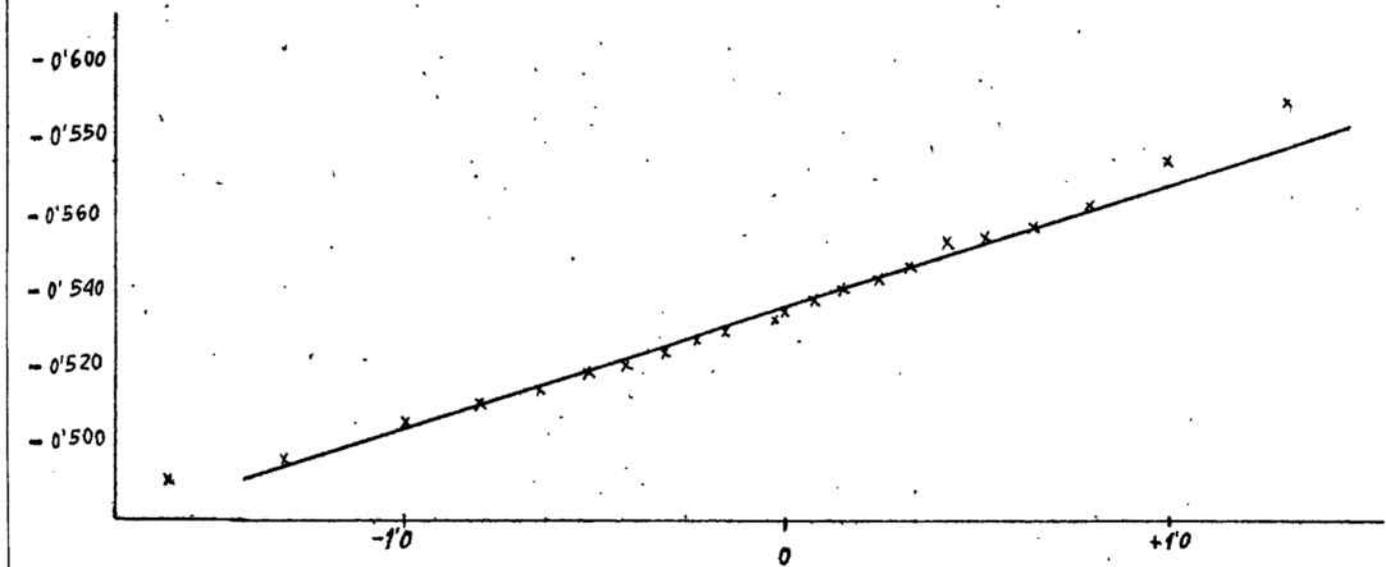


Fig. 3-4

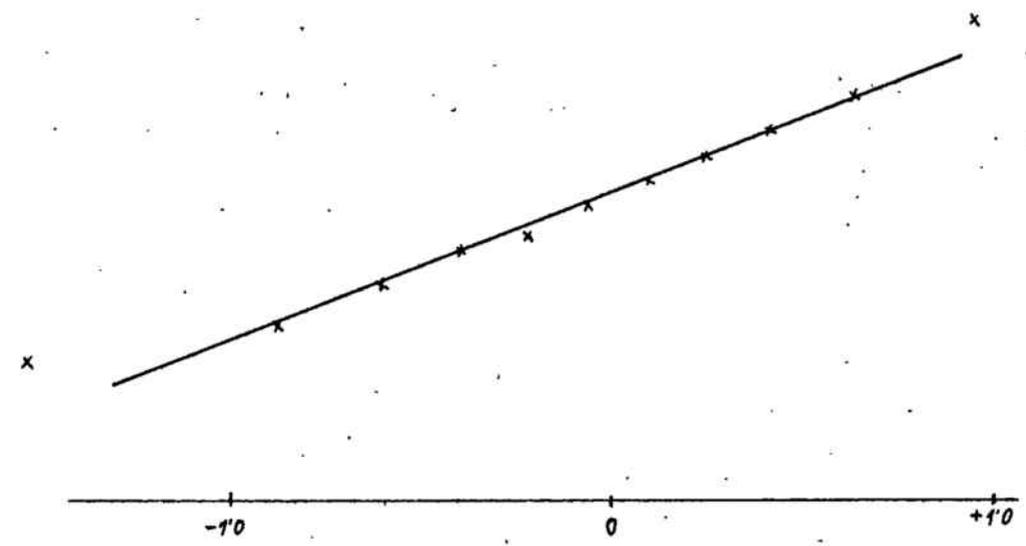
Estudio polarográfico del DCAB
Polarograma N° 15 $21 \cdot 10^{-4} M$ pH 5,70
16 $1,05 \cdot 10^{-4} M$ pH 5,70
17 $28 \cdot 10^{-4} M$ pH 9,6
18 $0,2 \cdot 10^{-4} M$ pH 5,70
19 $0,28 \cdot 10^{-4} M$ pH 10,02



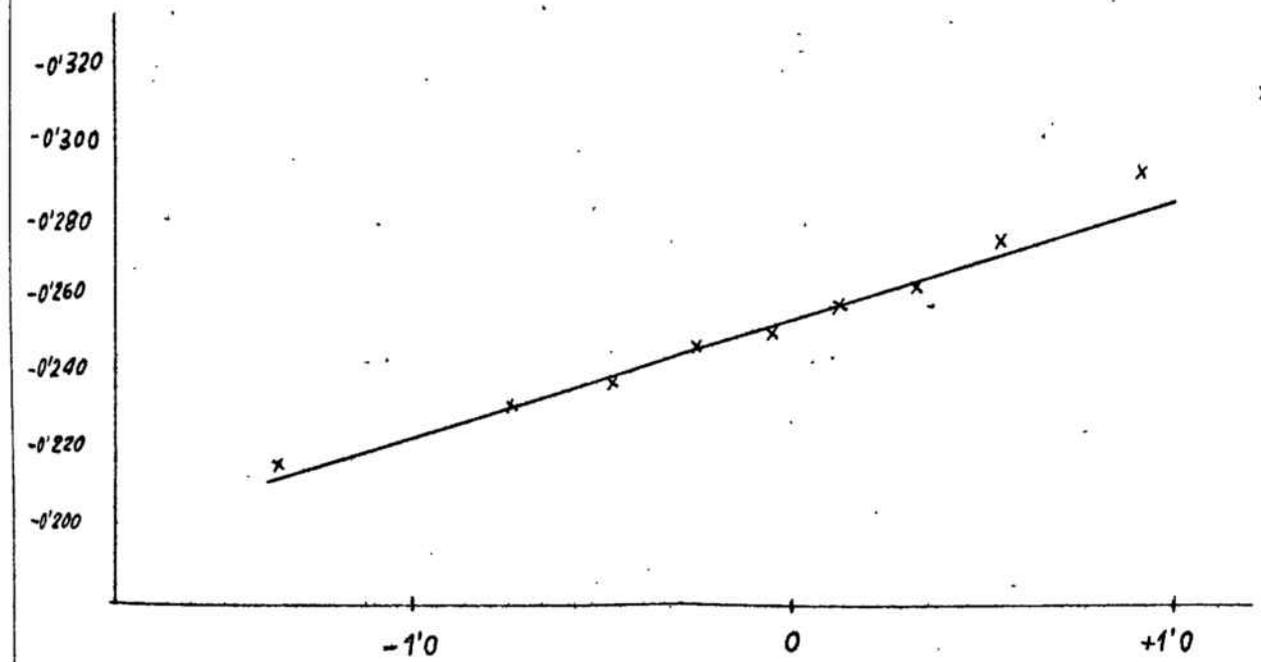
HAB $0.28 \cdot 10^{-3} M$ pH 10 Polar. n°2
Pendiente = 0.032



Criterio de reversibilidad
HAB $0.36 \cdot 10^{-4} M$ pH 10 Polar. n°4
Pendiente = 0.038



HAB $0.28 \cdot 10^{-3} M$ pH 5.4 Polar. n°1
Pendiente = 0.032



HAB $0.36 \cdot 10^{-4} M$ pH 5.7 Polar. n°3
Pendiente = 0.029

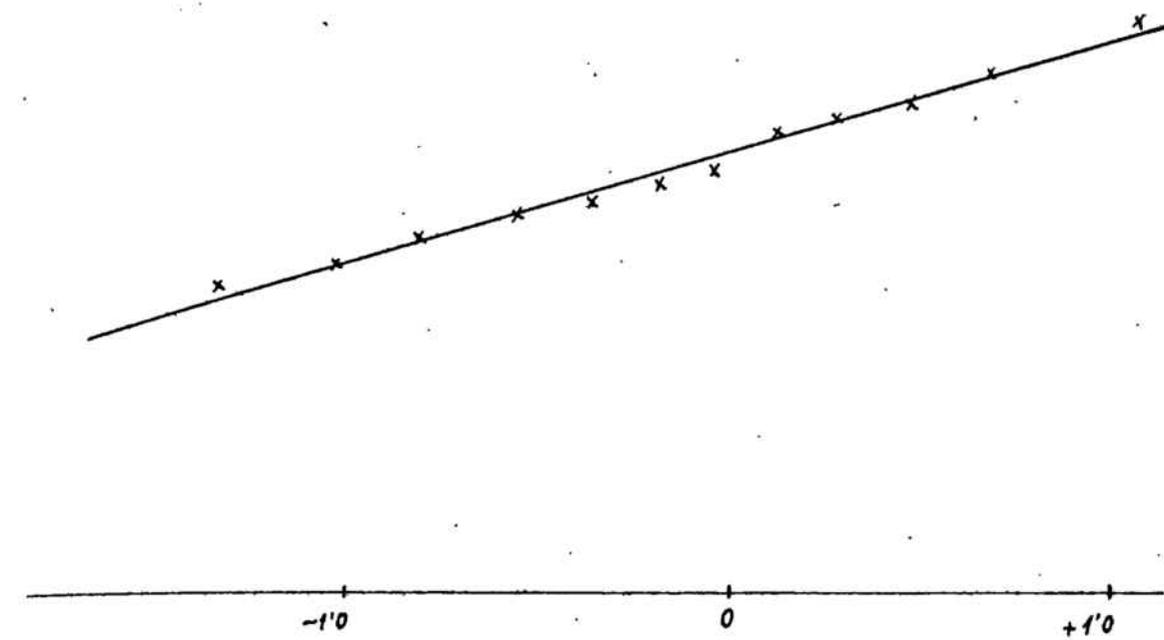
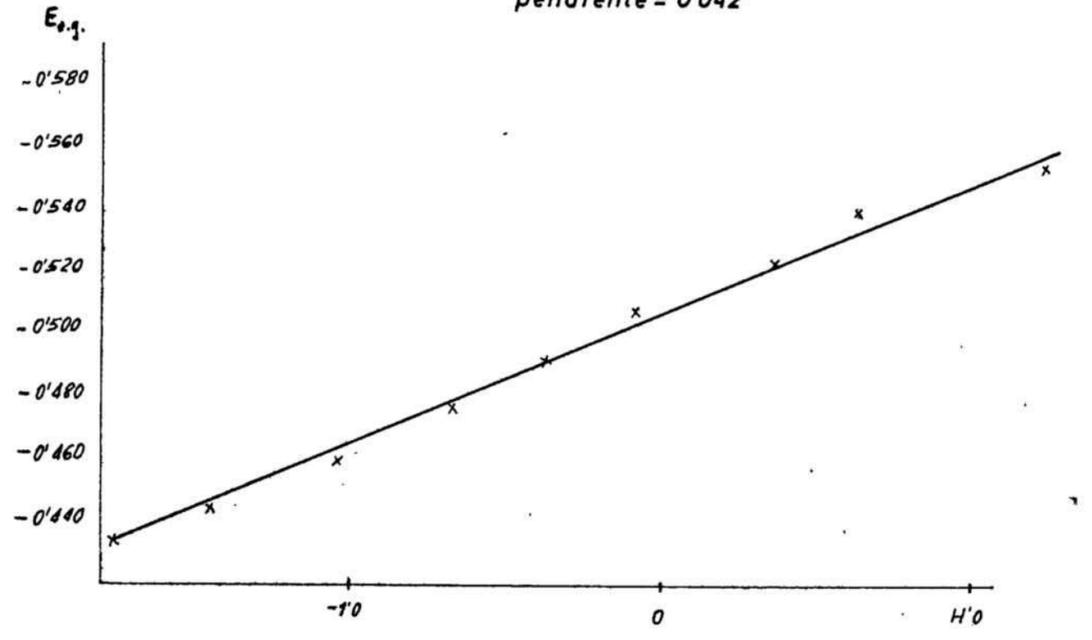


Fig. 3-6

DHAB $0.8 \cdot 10^{-3}$ M pH 8.8 Polar. n° 6
pendiente = 0'042



DHAB $0.43 \cdot 10^{-4}$ M pH 9.6 Polar. n° 10
pendiente 0'029

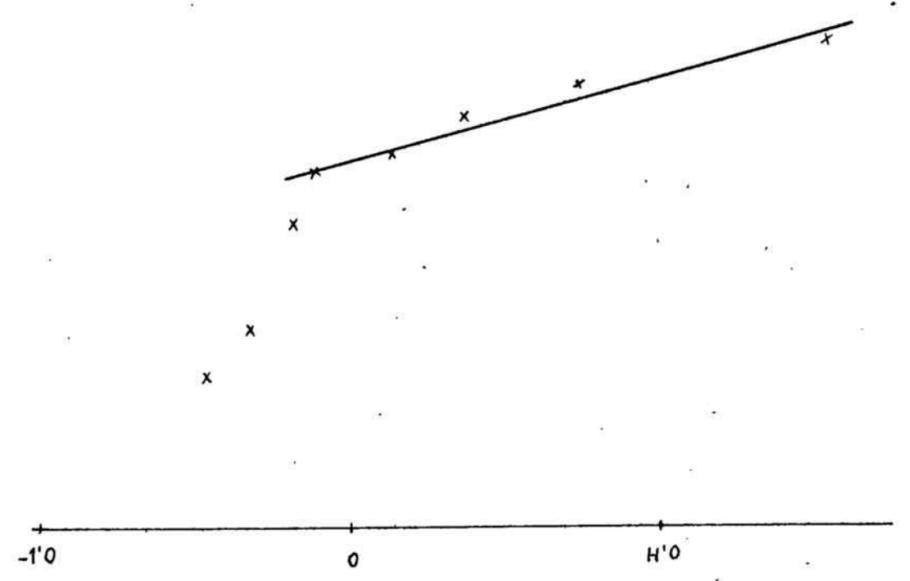
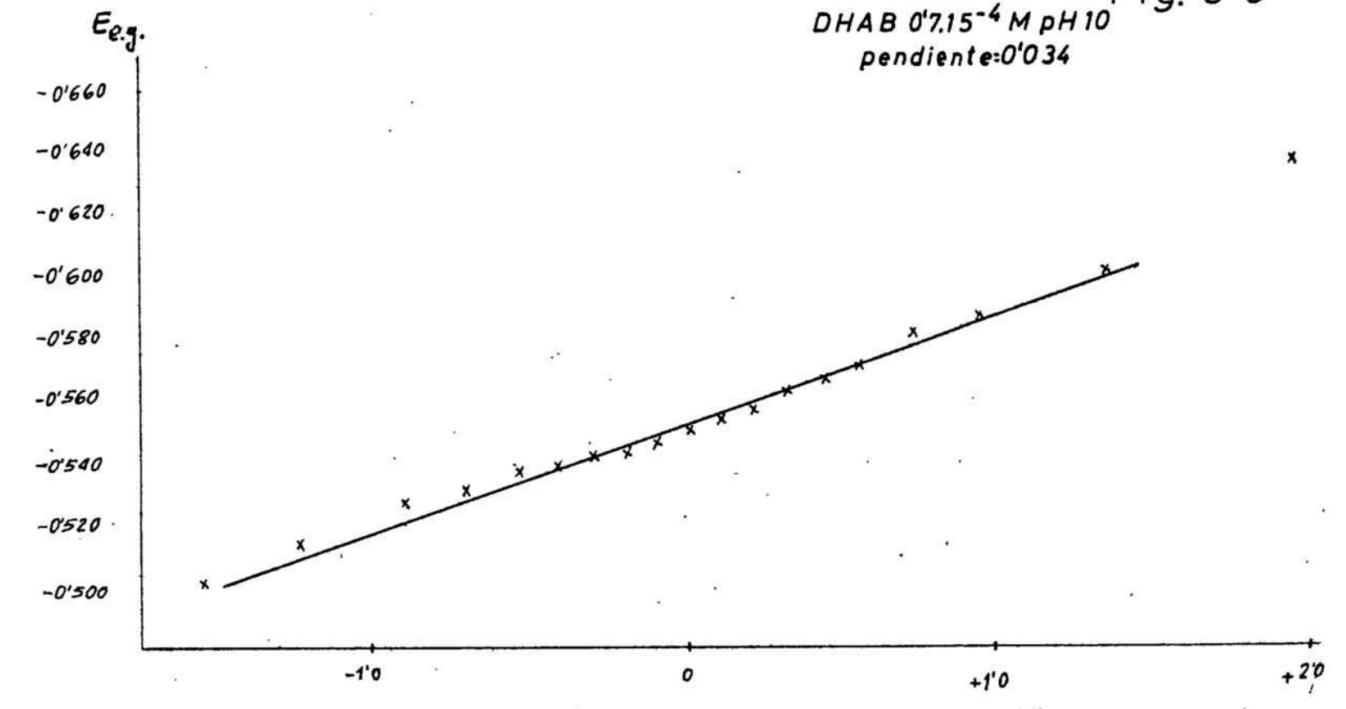
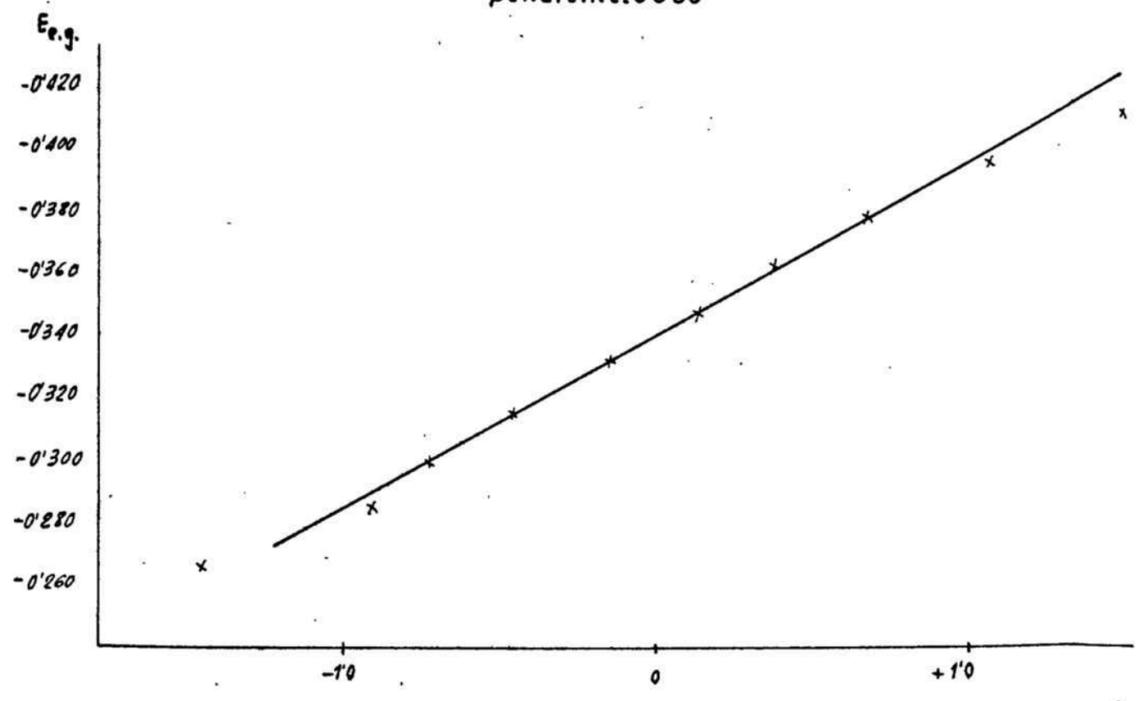


Fig. 3-6

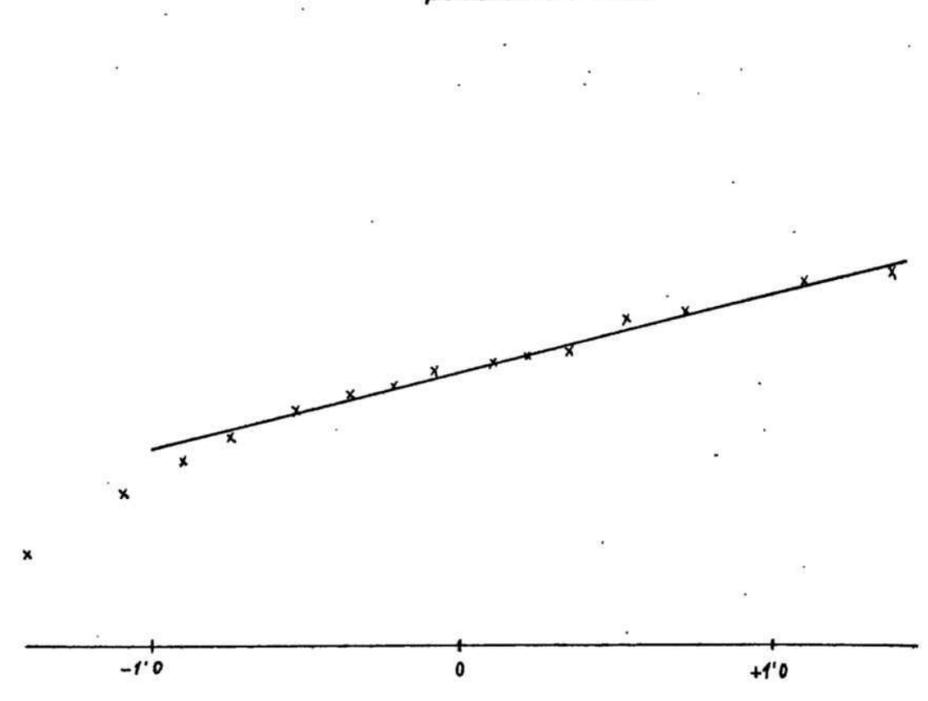
DHAB $0.715 \cdot 10^{-4}$ M pH 10
pendiente: 0'034



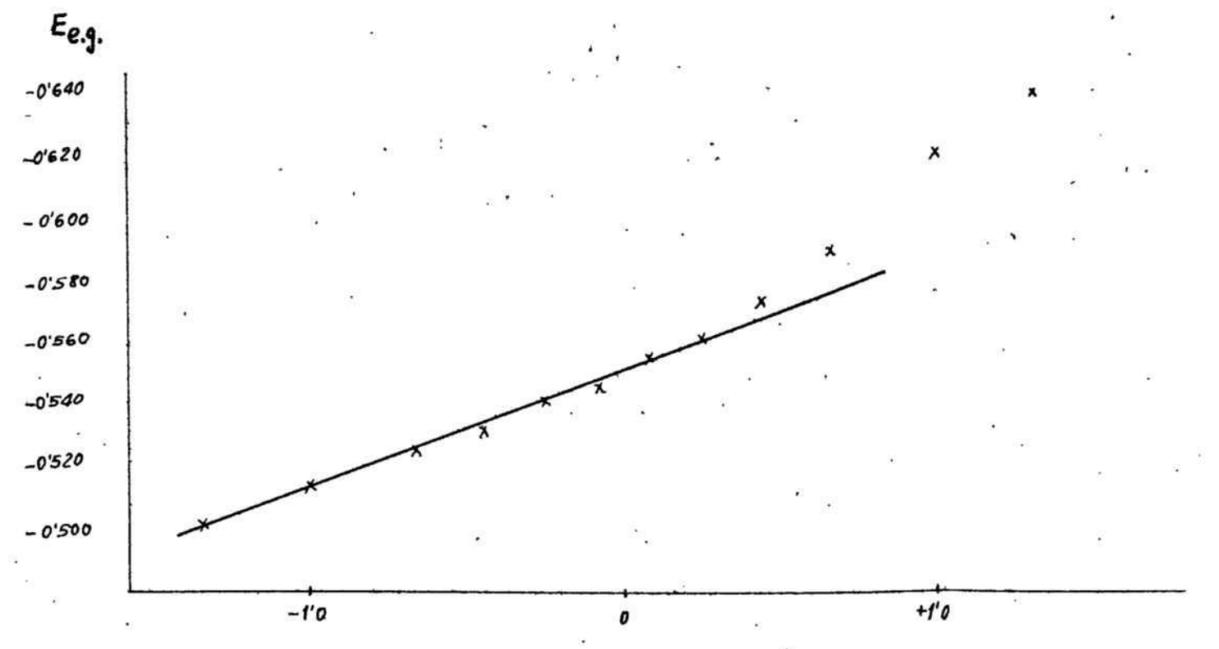
DHAB $0.8 \cdot 10^{-3}$ M pH 5.4 Polar. n° 5
pendiente: 0'056



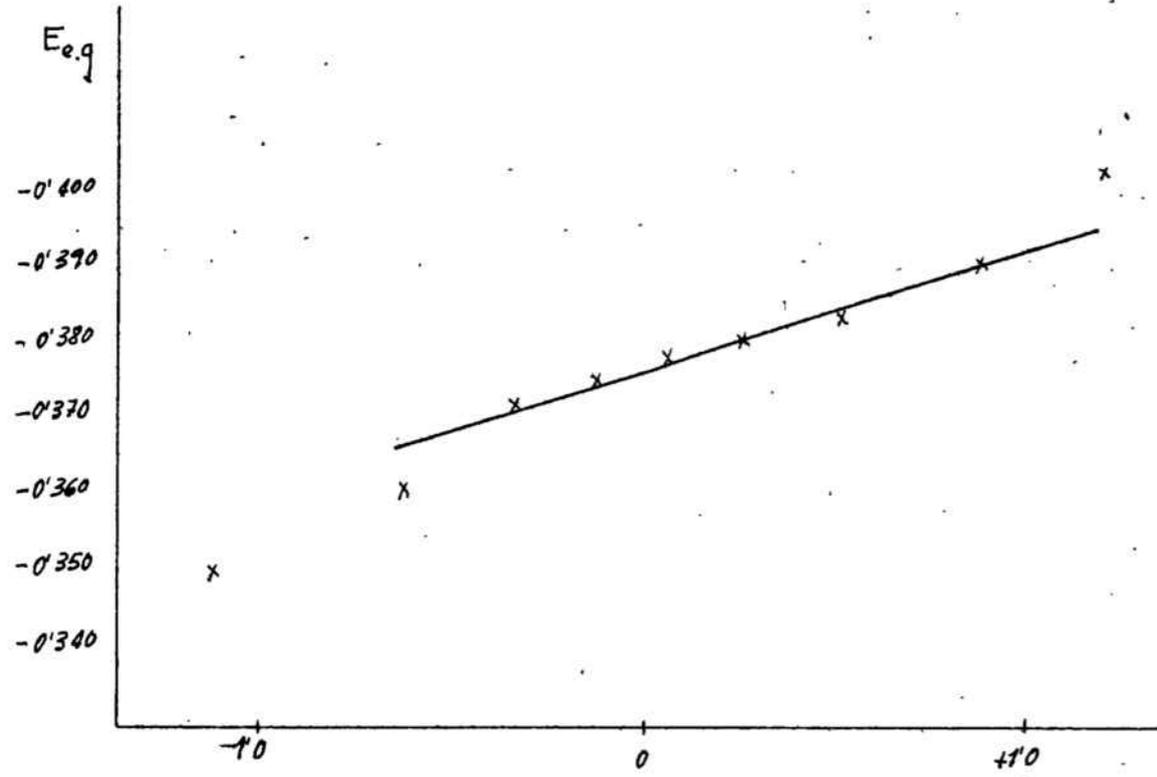
DHAB $0.43 \cdot 10^{-4}$ M pH 5.7 Polar. n° 9
pendiente = 0'027



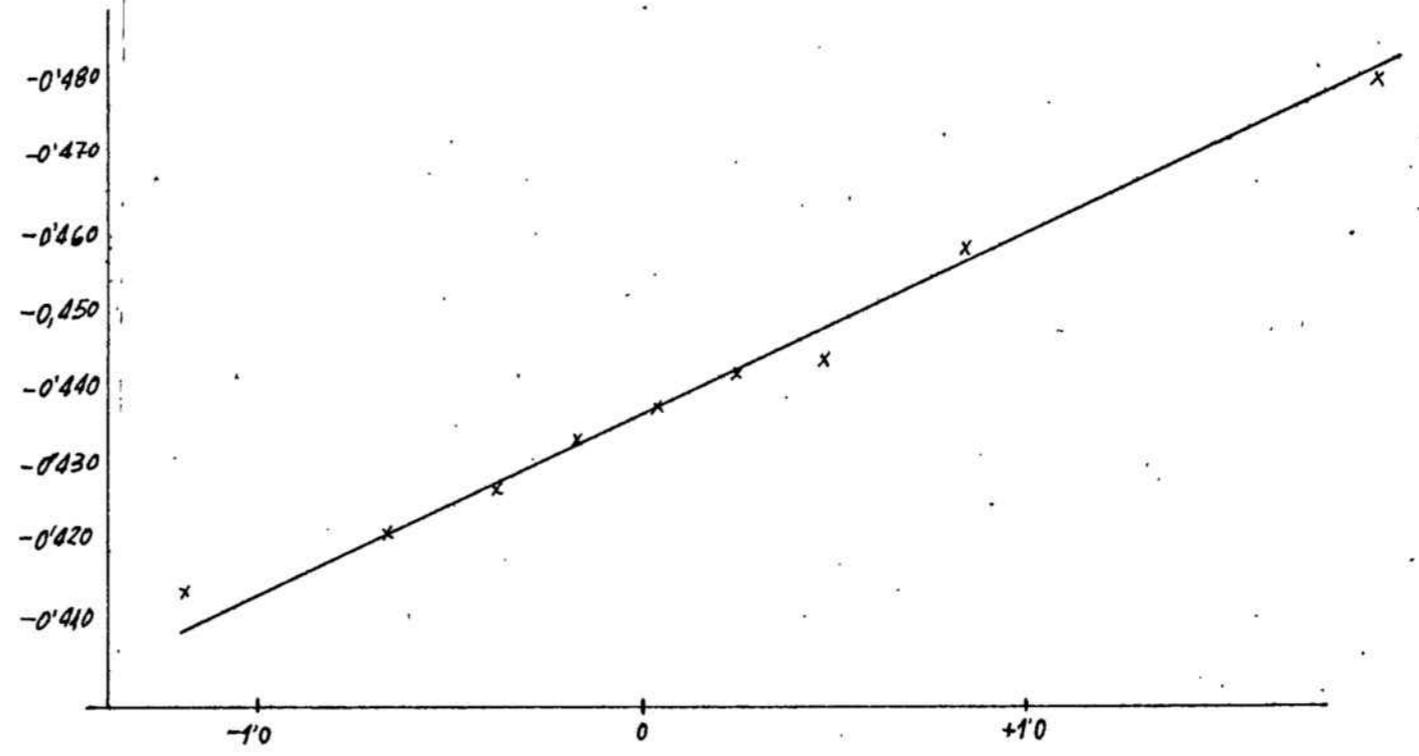
DHAB $0.8 \cdot 10^{-3}$ M pH 10 Polar. n° 7
pendiente: 0'038



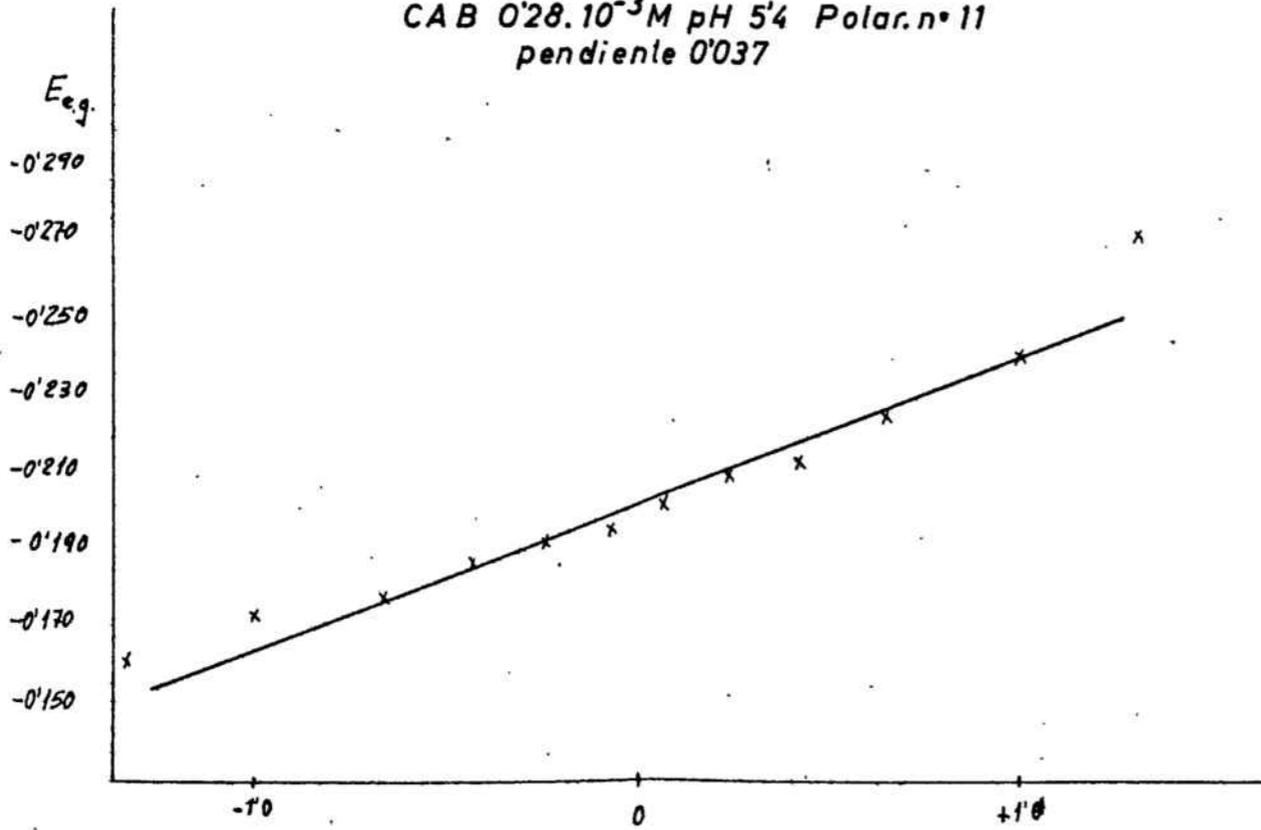
CAB $0'28 \cdot 10^{-3}$ M pH 9'3 Polar. n° 12
pendiente 0'014



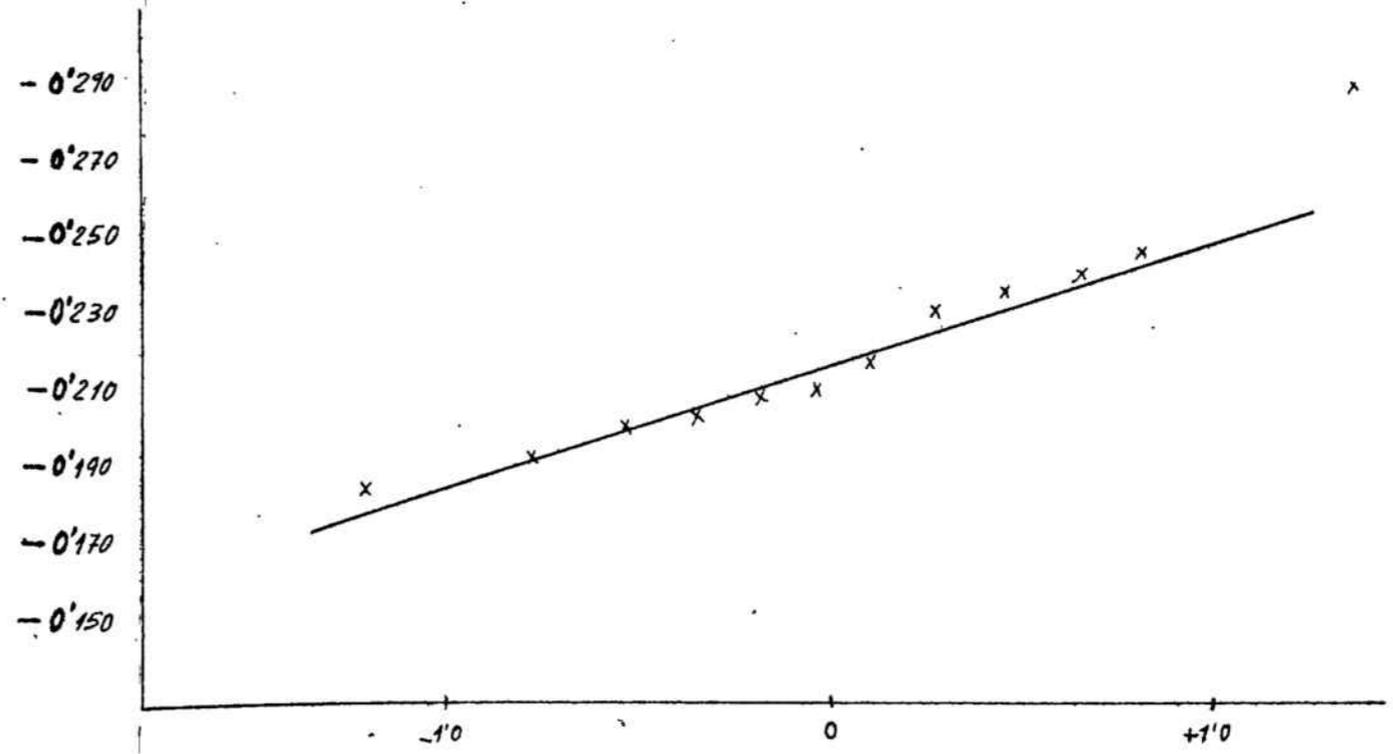
CAB $0'36 \cdot 10^{-4}$ M pH 10 Polar. n° 14
pendiente 0'026



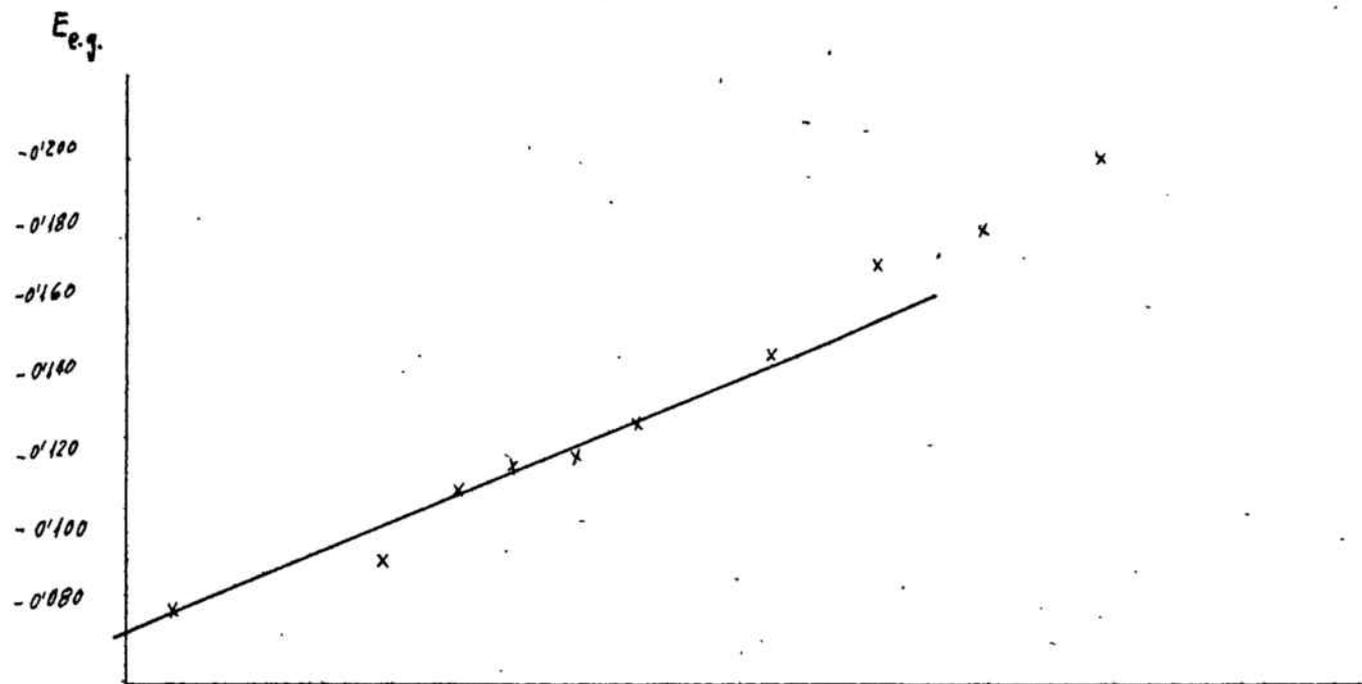
CAB $0'28 \cdot 10^{-3}$ M pH 5'4 Polar. n° 11
pendiente 0'037



CAB $0'28 \cdot 10^{-4}$ M pH Polar. n° 13
pendiente 0'031

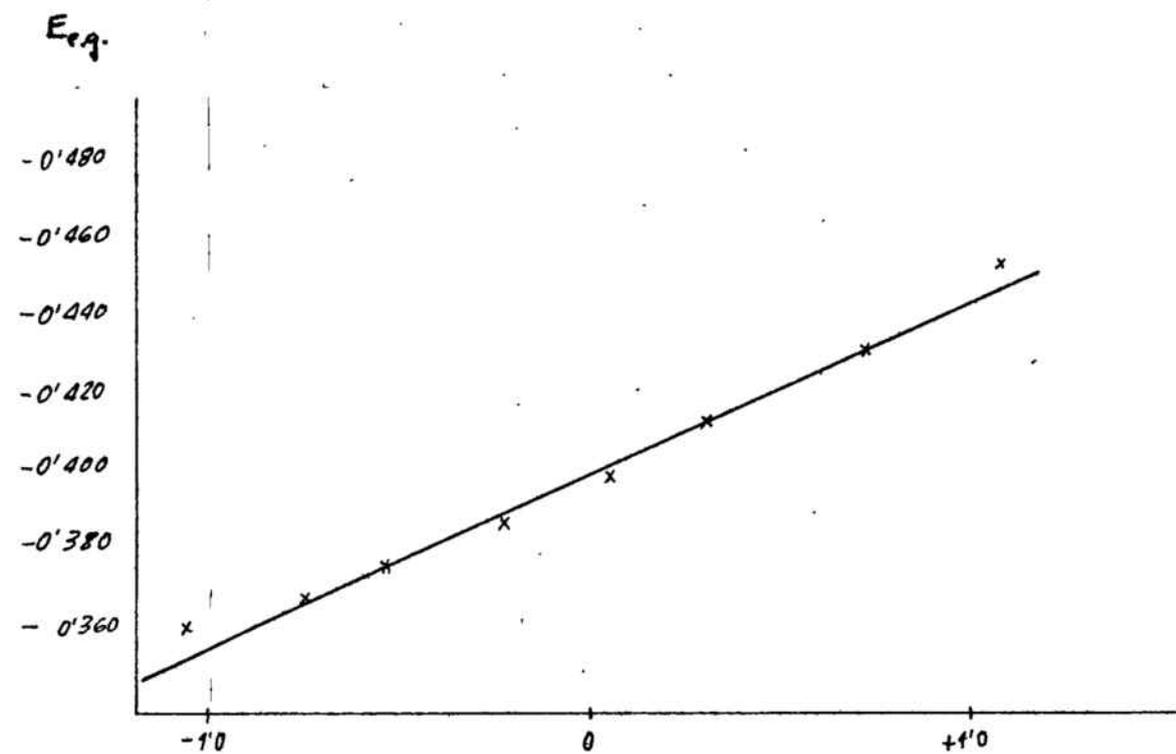


DCAB $0'28 \cdot 10^{-4} M$ pH 5'7 Polar. n° 18
pendiente 0'040

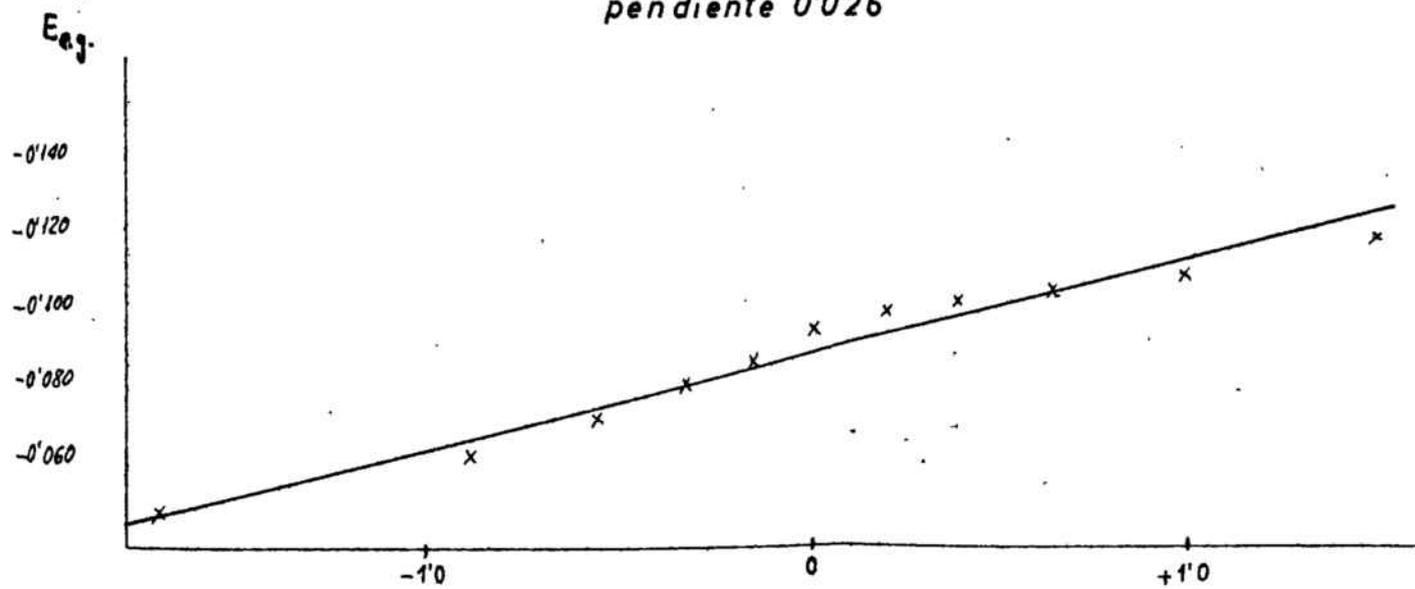


DCAB $0'28 \cdot 10^{-4} M$ pH 10 Polar. n° 19
pendiente 0'044

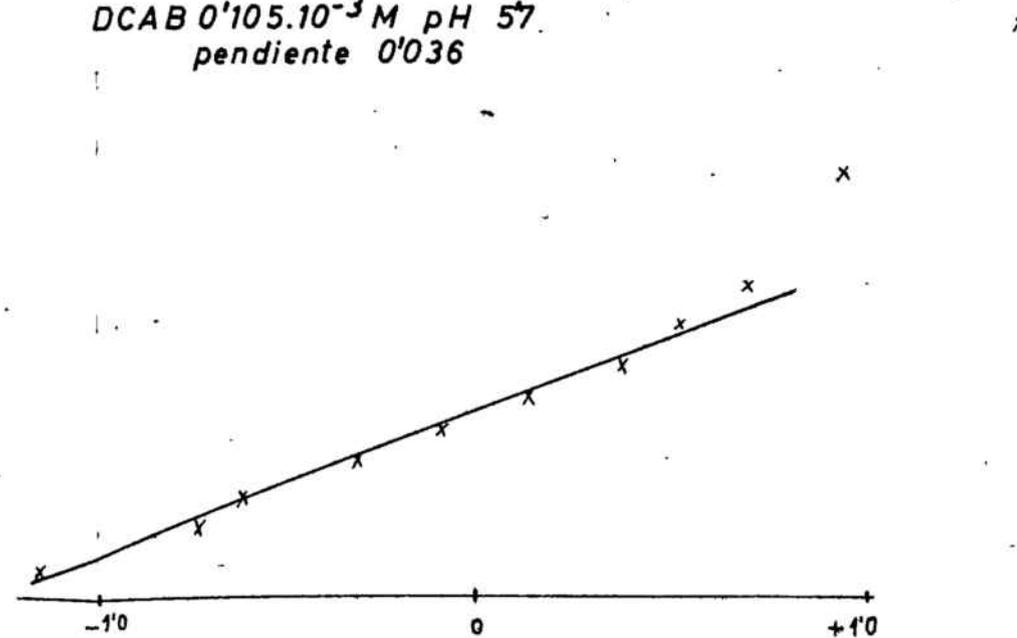
Fig. 3-8



DCAB $0'21 \cdot 10^{-3} M$ pH 5'7 Polar. n° 15
pendiente 0'026



DCAB $0'105 \cdot 10^{-3} M$ pH 5'7
pendiente 0'036



3C - INFLUENCIA DE LOS IONES METALICOS SOBRE EL COM- PORTAMIENTO POLAROGRAFICO DE LOS HIDROXI Y CAR- BOXI-AZOBENCENOS .

Como es sabido, la onda polarográfica de reducción de un ion metálico se desplaza hacia potenciales más negativos por adición de exceso de un ligando que no sea electro-reducible, o que lo sea a potenciales mucho más negativos que aquél, debido a la estabilización que experimenta dicho ion metálico al entrar a formar parte de una combinación compleja. Así, la mera existencia de este desplazamiento en el potencial de semi-onda de un ion metálico por adición de ligando puede utilizarse como criterio que permita afirmar la presencia de uno o varios complejos en la solución ; a partir de la magnitud de tal desplazamiento se pueden calcular las constantes de estabilidad de dichos complejos. Ahora bien, cuando la concentración de ligando adicionado no alcanza a superar a la de ion metálico, pueden presentarse en ciertos casos dos ondas polarográficas, la correspondiente a la reducción del ion metálico sin complejar y, a potenciales más negativos, la que corresponde a la del complejo. Disminuye con ello la altura de la onda de reducción del propio ion metálico libre, siendo tal disminución de altura función de la concentración de ligando agregado. Puede tomarse dicho desdoblamiento de la onda de reducción, o la disminución de altura de la del ion simple como otra prueba de la existencia de complejos en la solución.

Esta propiedad, sin embargo, no sirve en principio para poner de manifiesto la formación de complejos entre los reactivos objeto de la presente Tesis y los diversos iones inorgánicos, pues los valores de los potenciales de semionda de tales reactivos determinados en un capítulo anterior nos indican que éstos se reducen a un potencial más positivo que la mayoría de los iones metálicos, por lo que es de esperar que el comportamiento antes indicado no se pueda observar. Ahora bien, como que la formación de un complejo tiene que estabilizar tanto al ion metálico como al ligando frente al proceso de reducción polarográfica, en particular si el grupo funcional electro-reducible participa directamente en la complejación, es lógico suponer que, en el caso que estudiamos aquí, en el que se alcanza en general primeramente el potencial de reducción del ligando, sea el potencial de semi-onda de éste quien

7
 sufra un desplazamiento significativo en función del exceso agregado de ion metálico. Si ello es así, y si la onda de reducción del metal está suficientemente alejada de la del ligando libre, será posible en principio aplicar a este caso los mismos razonamientos, mutatis mutandi, que en el caso de los complejos formados por ligandos no reducibles.

Hemos comprobado experimentalmente que en el caso de los reactivos estudiados en la presente Tesis ello es efectivamente así. Ello nos ha permitido desarrollar un método polarográfico, que damos a conocer en el capítulo siguiente, para calcular las constantes de estabilidad de los complejos formados por ligandos más fácilmente electro-reducibles que el ion metálico central. En el presente capítulo nos ceñimos al estudio cualitativo del fenómeno, con el fin de poner de manifiesto cuáles son los iones que pueden dar lugar a un desplazamiento del potencial de semionda de los azobencenos orto-sustituídos que pueden originar en su caso una disminución de la altura de las ondas respectivas.

Este estudio lo hemos realizado por medio de dos series de ensayos diferentes. En ambas series se ha estudiado el comportamiento polarográfico de soluciones que contenían simultáneamente uno de los azobencenos sustituidos en estudio y un ion metálico; en la primera serie la solución los contenía a ambos a concentraciones del mismo orden, o con defecto de ion metálico; en la segunda serie la solución contenía un exceso considerable de éste.

Los resultados de la primera serie permiten apreciar el hecho ya conocido de que la presencia del ion metálico puede dar lugar a una modificación del comportamiento polarográfico del reactivo orgánico caracterizada por el desdoblamiento de la onda de reducción del mismo en dos ondas sucesivas, una de potencial de semi-onda coincidente con el del reactivo solo, y una segunda de potencial de semi-onda más negativo.

Ocurre así, por ejemplo, en el caso del DHAB en solución hidroalcohólica de pH 5,5-6,0 en presencia de iones como Al(III), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cr(III) entre otros. A pH 10.0, en cambio, la onda de reducción del azoderivado, se transforma en otra de pendiente inferior generalmente con aparición de máximos polarográficos (caso por ejemplo del DIAB en presencia de Co, Zn, Mn, Fe(II) etc), con un $E_{1/2}$ desplazado hacia valores más negativos.

A este pH sólo en algunos casos, por ejemplo el del Mg con DHAB, aparece una doble onda bien definida análoga a la citada para valores más bajos del pH.

Se pudo observar, además, que si se mantiene constante la concentración de reactivo orgánico y se varía la concentración de ion metálico dentro de ciertos límites, la corriente de difusión correspondiente a la segunda onda resulta en algunos casos directamente proporcional a la concentración de ion metálico añadido. Esta proporcionalidad nos ha permitido desarrollar nuevos métodos cuantitativos para la determinación de diversos iones, basados en la medición de la altura de dicha segunda onda y en la comparación de la misma con una serie de soluciones patrón preparadas adecuadamente, al igual que hicieron Willard y Dean y otros autores posteriores (134, 164) en algunos casos análogos ya conocidos. Estos nuevos métodos se describen posteriormente, en el Capítulo correspondiente a las aplicaciones cuantitativas.

En la segunda serie de ensayos citada se añadieron diferentes cantidades en exceso de ion metálico (desde 10 hasta 1000 veces superiores a la cantidad de reactivo orgánico), y se pudo comprobar que por regla general el polarograma resulta entonces constituido por una sola onda de reducción que se presenta a potenciales más negativos que la del reactivo solo, del mismo orden que el de la segunda onda citada en el párrafo anterior, siendo el potencial tanto más negativo cuanto mayor es la concentración de ion metálico presente. En algunos casos la onda de reducción no es perfecta, y se puede apreciar una cierta irregularidad al comienzo de la misma, la cual se traduce en una menor pendiente inicial, hecho probablemente debido a la pequeña cantidad de reactivo sin complejar todavía presente, y que impide la aparición definida de la onda correspondiente. Otras veces es toda la onda la que posee una pendiente menor que la esperada en el supuesto de un proceso de reducción reversible. Finalmente, en otros casos, sólo la parte final de la onda aparece con una pendiente menor. En la descripción que se da de estos ensayos en la Parte Experimental de este Capítulo, se indica en cada caso el fenómeno observado. (Tablas 3-V, 3-VI).

El hecho de que el desplazamiento del potencial de semi-onda varíe con la concentración de ion metálico de modo que permite aplicar a este caso las consideraciones generales relativas a la estabilización del enlace ligando-metal, al igual que en el caso más general en el cual el ligando no se reduce o sólo lo hace a potenciales más

negativos, y la confirmación cuantitativa que de ello hemos realizado con la determinación de las constantes de estabilidad de algunos de estos complejos descrita en el capítulo siguiente de esta Tesis, hacen pensar que, en efecto, la segunda onda observada es debida a la reducción del ligando que se encuentra combinado formando un complejo con el ion metálico, y que, por el contrario, no es debida a ninguna de las restantes causas que Dean y Bryan (14) indicaron como posibles, a saber, ni a la estabilización de la forma cis del colorante, ni a la estabilización de la forma aniónica del mismo, ni tampoco a la interferencia con la reducción normal del grupo azo por la rigidez del complejo formado. Dichos autores propusieron estas variantes como explicaciones posibles del comportamiento polarográfico de los complejos metálicos de los azocolorantes por ellos estudiados, e indicaron como más probable la de la interferencia con la reducción normal del grupo azo debida a la rigidez del complejo formado. Arguyeron en pro de esta idea el hecho de que el reactivo solo parece que sufre reducción con adición de un solo electrón de forma reversible, mientras que el complejo adiciona dos. Sin embargo, en sus trabajos polarográficos utilizaron dichos autores azocolorantes a concentraciones relativamente elevadas, del orden de $3,6 \cdot 10^{-4}$ M, con lo cual pierden validez los argumentos basados en la reversibilidad del proceso de reducción, si tenemos en cuenta las ideas modernas sobre este tema, que ya hemos descrito en la Introducción Bibliográfica. Creemos que, tomando en consideración, por una parte, los resultados publicados por Nygård y discutidos ya en páginas anteriores, y, por otra, la confirmación de los mismos en nuestro caso que describimos en éstas, podemos llegar a la conclusión de que se forman realmente complejos estables con los iones metálicos y que la reducción polarográfica observada es debida al reactivo orgánico estabilizado por complejación.

PARTE EXPERIMENTAL

. Los aparatos utilizados y el método general de preparación de las soluciones a polarografiar han sido idénticos a los que se describen en el capítulo precedente.

Las soluciones a polarografiar contenían en todos los casos uno de los azobencenos sustituidos que constituyen el objeto de esta Tesis a concentraciones del orden de 10^{-3} M - 10^{-4} M

según se detalla en las Tablas correspondientes. Estas soluciones contenían los iones metálicos añadidos a partir de soluciones madre adecuadas en concentración tal que existía, o bien, un gran exceso de ion metálico, concentración entre 10^{-1} M - 10^{-2} M, para los casos en que el reactivo se reducía a potenciales menos negativos que el ion metálico, o bien un gran exceso de reactivo para los iones que se reducían antes que el reactivo, concentración $1,4 \cdot 10^{-3}$ M de reactivo frente a $0,7 \cdot 10^{-4}$ M de ion metálico. Estos datos se detallan así mismo en las Tablas.

Se ha trabajado a dos valores de pH diferentes, a saber, pH 5,70 \pm 0,05 y pH 10,00 \pm 0,05, utilizándose las soluciones reguladoras de ácido acético-acetato sódico y de amoníaco-cloruro amónico preparadas tal como se describe en los apartados b) y c) del capítulo anterior (pág. 91) y ajustándose el pH de la solución obtenida exactamente al valor deseado por adición de NaOH 2 M o de HCl 2M según conveniencia (bastando en general 1 - 3 gotas).

Después del trazado el polarograma se procedió de nuevo en todos los casos a la lectura del valor del pH de las soluciones ; el valor final obtenido se indica en las Tablas 3-V y 3-VI, en las que hemos resumido los resultados obtenidos al polarografiar los varios azobencenos sustituidos en presencia de los iones metálicos que se indican.

Las pequeñas diferencias que se observan en los valores del potencial de semi-onda de la primera onda de reducción que aparecen en estas Tablas, en comparación con los valores correspondientes a los reactivos puros, provienen por una parte del error experimental inevitable en la medición del potencial de semi-onda al tener que utilizar para ello dispositivos mecánicos (error que puede estimarse en unos 5 mV, correspondiendo a unos 0,32 mm de papel registrador) y, por otra parte, a las pequeñas variaciones de pH observadas, las cuales como ya hemos indicado influyen sobre $E_{1/2}$ en gran manera. Sin embargo, en los casos en que se forma complejo, la variación del potencial es notablemente mayor y puede apreciarse y evaluarse sin dificultad y sin lugar a dudas. Discutimos a continuación separadamente los resultados obtenidos con los diferentes reactivos y el efecto de cada uno de los iones metálicos sobre su comportamiento polarográfico.

TABLA 3 - V

Comportamiento polarográfico del DHAB en presencia de iones metálicos
(en disoluciones del pH 5,0 - 6,0)

Ion	C_M mol/l	C_R mol/l	pH	$E_{1/2}$ volt	h μA
---	----	$7,0 \cdot 10^{-5}$	5,46	-0,302 -0,583	0,260 0,030
---	----	$1,4 \cdot 10^{-3}$	5,46	-0,310 -0,528	5,25 0,29
Zn	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	5,95	-0,447	0,32 (irrev.)
Al	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	5,74	-0,333 -0,500	0,035 0,160
Ni	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	5,42	-0,600	0,304
Co	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	5,10	-0,311 -0,449	0,157 0,15
Mn	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	5,70	-0,332 -0,730	0,045 0,120 (cinética)
Cr	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	5,32	-0,309 -0,680	0,010 0,150 (cinética)
Cu	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	5,37	-0,418	5,0 (irrev.)

TABLA 3-VI

Comportamiento polarográfico del DHAB en presencia de iones metálicos
(en disoluciones del pH 10)

Ion	C_M mol/l	C_R mol/l	pH	$E_{1/2}$ volt	h μA
---	---	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,00	$\left\{ \begin{array}{l} -0,560 \\ -0,820 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,88 \\ 0,11 \end{array} \right.$
Zn	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,06	-0,621	1,94 (lig. irrev.)
Al	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,15	-0,647	1,60 (lig. irrev.)
Ni	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	9,92	$\left\{ \begin{array}{l} -0,560 \\ -0,695 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,22 \\ 0,27 \end{array} \right.$
Co	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,12	$\left\{ \begin{array}{l} -0,469 \\ -0,765 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,25 \\ 1,88 \text{ (máx.)} \end{array} \right.$
Mg	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	9,94	$\left\{ \begin{array}{l} -0,564 \\ -0,822 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,48 \\ 0,41 \end{array} \right.$
Mn	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,01	-0,618	1,85 (máx. irrev.)

o-HIDROXIAZOBENCENO

A) pH 5,70 \pm 0,05 - Medio regulado de ácido acético-acetato.

Zn(II), Mn(II). -

La onda polarográfica obtenida en presencia de alguno de estos iones metálicos presenta el mismo potencial de semionda, prácticamente la misma altura y pendiente idéntica a la obtenida con el reactivo solo. No se aprecia, pues, por este método, formación de complejos.

Al(III), Cr(III). -

La única modificación que aparece en la onda del reactivo en presencia de estos iones metálicos consiste en que la altura es algo menor. Ello puede explicarse por la adsorción de una fracción del azoderivado sobre el hidróxido metálico que precipita, disminuyendo con ello la concentración de reactivo disponible.

Ni(II), Co(II). -

La única diferencia observada en presencia de estos iones consiste en un aumento notable de la altura de la onda polarográfica. Este aumento de altura es realmente anómalo. Si se admitiera que se forma un complejo muy débil, de modo que no pudiera observarse variación en el potencial de semionda, podría justificarse el aumento de la corriente si el coeficiente de difusión de tal complejo fuera mayor que el del reactivo puro. No puede admitirse tal justificación. No se ha procedido al ulterior estudio de esta cuestión.

B) pH 10,00 \pm 0,05 - Medio regulado de amoníaco, cloruro amónico

Ninguno de los iones ensayados (Zn, Al, Cr, Mn, Ni, Mg, Ca) desplazan el potencial de semionda en cantidades mayores que las atribuibles a errores experimentales, ni se observa en ningún caso la aparición de una segunda onda. Únicamente, en presencia de Ni(II) se obtiene una onda que presenta

una altura algo mayor que las restantes (130 mm en el papel registrador frente a 115 mm en el caso del reactivo solo). Podemos concluir que no se detecta la formación de complejos, tampoco en estas condiciones. Hay que advertir que no puede estudiarse en estas condiciones la influencia del ion Co(II) porque, en ellas, una solución de Co exenta de reactivo da una onda de reducción que interfiere directamente con la del reactivo o la del hipotético complejo.

o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

A) Medio regulado de acético-acetato, pH 5,70 \pm 0,05

Zn(II) . - En presencia de Zn(II) aparece una sola onda, de menor altura y de menor pendiente, especialmente hacia su parte final, que la onda de reducción del DHAB solo. El potencial de semionda se halla desplazado notablemente hacia valores más negativos, poniendo de manifiesto la formación de complejos solubles, (fig. 3-9, nº 1).

Mn(II) . - Al polarografiar soluciones de DHAB que contienen cantidades equimolares de Mn(II) recientemente preparadas, se obtiene una doble onda, siendo la segunda de pequeña altura (25 mm), pero presentando un potencial de semionda desplazado hacia valores más negativos ($E_{1/2} = -0,511 \text{ V}$). Estas dos características se deben considerar contradictorias, tanto más cuanto que otros iones, por ejemplo Al(III) , que presentan desplazamientos de $E_{1/2}$ del mismo orden, dan una segunda onda de altura notablemente mayor. Pensando que las características citadas podían encontrar su causa en una cinética desfavorable del proceso de formación del complejo de Mn(II) , se repitió el polarograma varias horas después de preparadas las soluciones; a las 48 horas la segunda onda ha alcanzado una altura considerable (80 mm del papel registrador) y el desplazamiento del potencial ha llegado a ser máximo ($E_{1/2} = -0,73 \text{ V}$ frente a $-0,30$ para el DHAB solo), (fig. 3-9, nº 2).

Al(III) . - Se observa la formación del complejo, tanto por el desplazamiento del potencial de semionda como por la aparición de una segunda onda de altura notable, cuando se polarografía una solución de DHAB conteniendo Al(III) a concentraciones aproximadamente del mismo orden. (fig. 3-9, nº 3).

Cr(III). - Se observa un comportamiento análogo al descrito para el Mn(II), pero aún más acusado. La formación de complejos puede acelerarse en este caso calentando la solución a 60° C durante un cierto tiempo. Se estudió con más detalle la variación de la altura de la onda y del desplazamiento de $E_{1/2}$ en función del tiempo de calentamiento. Se observó que, efectivamente, mientras que después de 15 min a 60° C la altura de la segunda onda era sólo de 43 mm. y el $E_{1/2} = -0,496$ V, después de 60 min había alcanzado un valor de 70 mm. y $E_{1/2} = -0,524$. Calentando la solución 30 min a 60° C y dejándola luego a temperatura ambiente durante 48 horas, la segunda onda alcanza una altura máxima de 83 mm; su potencial de semionda ha alcanzado entonces un desplazamiento máximo (-0,680 V frente a -0,30 V para el reactivo solo) y, al igual que en el caso del Mn(II), su pendiente se ha hecho bastante mayor que las de las soluciones anteriores, tendiendo su valor al correspondiente a un proceso electródico reversible. (fig. 3-9, nº 4).

En todos los experimentos que se describen en este Capítulo relativos al comportamiento polarográfico de los azobencenos orto-sustituídos en presencia de diversos iones metálicos, se ha comprobado la constancia con el tiempo de la onda polarográfica obtenida y de la variación de $E_{1/2}$. Ello es particularmente necesario para poder aplicar algún criterio de reversibilidad a la onda obtenida, pues, aunque la reacción química de formación del complejo venga determinada por una cinética lenta, la reacción electródica puede ser reversible, y serlo la onda polarográfica obtenida una vez la reacción química haya alcanzado el equilibrio.

Co(II). - La altura de la segunda onda y la variación de $E_{1/2}$ ponen de manifiesto la formación de un complejo relativamente débil. Es de hacer notar en este caso el hecho anómalo de que al dejar la solución en reposo durante varias horas, disminuye la altura de la segunda onda. (fig. 3-9, nº 5).

Ni(II). - La formación de complejo se realiza con bastante facilidad y rapidez. Se observa la aparición de una segunda onda, de altura notable, que presenta un desplazamiento de $E_{1/2}$ considerable, no variando estas características después de 24-48 horas de preparadas las soluciones. El estudio completo del comportamiento del Ni(II) con este reactivo ha permitido desarrollar un método nuevo de cálculo de constantes de estabilidad de complejos por medida de la variación de $E_{1/2}$ del reactivo por adición del metal que se describe en el capítulo siguiente. (fig. 3-9, nº 6).

Ca(II). - No se aprecia la formación de complejo a este pH.

Mg(II). - No se aprecia la formación de complejo a este pH.

Cu(II). - Siendo el Cu(II) un ion que se descarga a un potencial más positivo que el de reducción del DHAB, hemos procedido en este caso al estudio de la posible formación de complejos determinando las modificaciones que sufre la onda de reducción del ion metálico por adición de un exceso de reactivo orgánico. Se observa en este caso la presencia de un proceso cinético de formación del complejo. Así, después de calentar 15 min a 60° C (con lo que se intensifica notablemente el color rojo de la solución) la onda obtenida adopta una menor pendiente hacia su segunda mitad. Para tiempos de calentamiento mayores se llega a obtener una onda única de pequeña pendiente, cuyo potencial de semi-onda se ha desplazado desde -0,349 hasta -0,428 V. (fig. 3-9 nº 7).

Fe(II). - Se obtiene una onda de menor pendiente que con el reactivo puro, onda que presenta un máximo. La adición de polivinilpirrolidona elimina el máximo (no así la gelatina), apareciendo entonces la onda polarográfica desdoblada en dos, una de mayor altura y otra de menor altura a potenciales más negativos. (fig. 3-9, nº 8).

Fe(III). - La aparición de una segunda onda a un $E_{1/2}$ desplazado a valores más negativos pone de manifiesto la formación de un complejo. Esta formación es rápida, ya que no se observa diferencia ni en la altura de la onda obtenida ni en la variación de $E_{1/2}$ en función del tiempo transcurrido desde la preparación de las soluciones. (fig. 3-9-, nº 9).

B). Medio regulado de amoníaco-cloruro amónico, pH 10,00 \pm 0,05:

Zn(II). - El DHAB en presencia de Zn(II) da lugar a una onda polarográfica única de menor pendiente y con un máximo bastante pronunciado. El desplazamiento de la onda es bastante considerable y la altura de la onda resulta algo superior a la del reactivo solo. Debe inferirse, pues, la formación de complejo. (fig. 3-9, nº 11).

Al(III). - También forma complejo con este ion como se desprende de la variación del potencial de semionda. La pendiente de la onda es algo menor que la del reactivo puro; la altura ha disminuido así mismo. (fig. 3-9, nº 13).

Cr(III). - No parece que forme complejo con DHAB ya que la onda de reducción de éste no sufre modificación. (fig. 3-9, nº 14).

Mn(II). - Origina una onda muy parecida a la que se obtiene en presencia de Zn, pudiéndose afirmar por lo tanto, que también el Mn(II) forma en estas condiciones complejo con DHAB. (fig. 3-9, nº 12).

Fe(III). - Se observa un aumento de la segunda onda del reactivo (y disminución correspondiente de la primera) aunque en muy pequeña proporción, lo cual indica que el posible complejo formado es muy lábil. Ello explica también que no se observe cambio apreciable en el potencial de semionda del reactivo. (fig. 3-9 nº 17).

Fe(II). - En este caso se observa la aparición de una segunda onda y un desplazamiento apreciable en el potencial de semionda de la primera. La altura de la segunda onda es aproximadamente del mismo orden que la de la primera. Además se origina un máximo. (fig. 3-9 nº 16).

El desplazamiento del $E_{1/2}$ es suficientemente elevado para permitir afirmar que se forma un complejo bastante estable, hecho que no obstante, está en contradicción con la escasa altura que presenta la segunda onda cuando se polarografían soluciones recién preparadas. La formación de dicho complejo es un proceso lento, y se observan con el tiempo transformaciones de la onda obtenida análogas a las de los casos descritos anteriormente.

Co(II). - Da lugar a una onda con un máximo muy pronunciado a un potencial bastante más negativo que la del reactivo, aunque aún aparece la primera onda bastante distorsionada. Forma pues complejo sin lugar a dudas.

Ni(II). - Se observa una onda única a un potencial bastante más negativo que la del reactivo puro, pero la altura de la onda es ahora algo inferior. (fig. 3-9 nº 15).

Hay que hacer notar que la corriente residual aparece bastante aumentada respecto a la que se presenta con DHAB solo, quizá porque la primera onda de éste no ha desaparecido del todo y se encuentra muy distorsionada, superponiéndose ambas corrientes.

Mg(II). - Se forma complejo, como lo demuestra la aparición de una segunda onda bien formada, localizada a un potencial que tiende a confundirse con el de la segunda onda del reactivo. (fig. 3-9 nº 18).

Ca(II). - Pese a haber trabajado con un gran exceso de ion metálico sólo se observa una ligera curvatura de la onda hacia su última parte. No se pudo apreciar ningún cambio en el potencial de semionda. No obstante, al realizar el estudio cuantitativo de la determinación de Mg en presencia de Ca (que se describe en el capítulo correspondiente a Aplicaciones Cuantitativas), se ha podido observar que un gran exceso de Ca da lugar a errores en la medición de la altura de la onda del Mg que deben atribuirse a la formación de algún complejo del DHAB con el Ca. Ahora bien, éste debe ser tan débil que no puede determinarse por el método polarográfico que aquí se emplea. (fig. 3-9 nº 19).

Sr(II). - No forma complejo.

Ba(II). - No forma complejo.

o-CARBOXIAZOBENCENO

A) Medio regulado acetato-acético pH 5,70 \pm 0,05

De los iones ensayados el único del que con seguridad se puede afirmar que forma complejo con el reactivo en estudio es el Cr, tanto por el gran desplazamiento del potencial de semionda que provoca como por el aumento notable de la altura de la onda obtenida. El Co parece que también forma complejo, aunque mucho más débil, ya que dando lugar a una variación de $E_{1/2}$ muy pequeña, y prácticamente no modificando la altura de la onda, provoca, sin embargo, un cambio de pendiente a partir de aproximadamente la mitad de dicha onda, cambio que debe atribuirse a la formación de algún

complejo.

B) Medio regulado NH_3 - NH_4 Cl pH 10.00 \pm 0,05

En este medio alcalino no se observa por esta técnica polarográfica en ningún caso formación de complejo alguno entre el CAB y los iones metálicos. La única anomalía la da el Ni que origina una onda de mayor altura que la del reactivo solo y a un potencial de semionda ligeramente más negativo. El Co, con el electrolito soporte solo, da lugar a una onda de reducción cuyo potencial de semionda se confunde con la del reactivo puro y por tanto se superpone con la del hipotético complejo. Ello no permite pues estudiar por este método la complejación del Co.

o,o'-DICARBOXIAZOBENCENO

A) Medio regulado acetato-acético pH 5,70 \pm 0,05

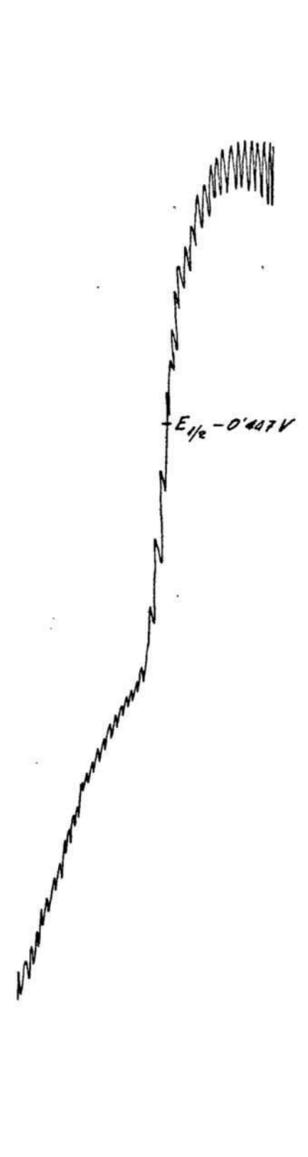
Los únicos iones que parecen dar complejos con el DCAB son el Al (aunque debido a su precipitación parcial no permite lecturas de suficiente garantía), el Cr y el Co. En el caso del Cr parece evidente la formación de un complejo ya que el potencial de semionda se desplaza notablemente, aunque la onda está mal definida curvándose su parte final, quizá debido a la precipitación parcial del hidróxido. En el caso del Co, el potencial de semionda se halla también notablemente desplazado, aunque también en este caso se origina un precipitado y queda mal definida la onda.

B) Medio regulado de NH_3 - NH_4 Cl pH 10.00 \pm 0.05

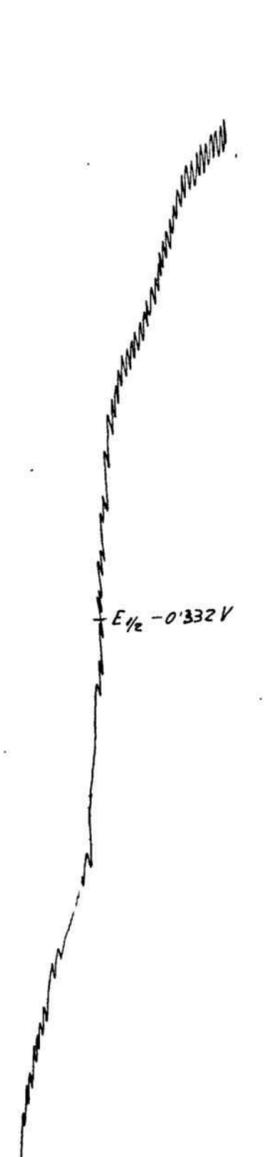
En este medio no se observa formación de complejos. Las ondas correspondientes al reactivo solo o a éste en presencia de iones metálicos aparecen de la misma forma, en los casos del Zn, Al, Mn, Mg y Ca. Ahora bien, en el caso del Cr, si bien el potencial de semionda es aproximadamente el mismo que el del reactivo puro, en cambio la forma de la onda es ligeramente diferente, curvándose hacia el final y dando en total una mayor altura. En el caso del Co, que da por si mismo una onda que interfiere con la del reactivo (al igual que en el caso del CAB) no puede estudiarse si forma o no complejo.

Sólo en el caso del Ni(II) parecen apreciarse indicios de formación de complejo, ya que el potencial de semionda se halla algo desplazado hacia potenciales más negativos y la altura de la onda es mayor.

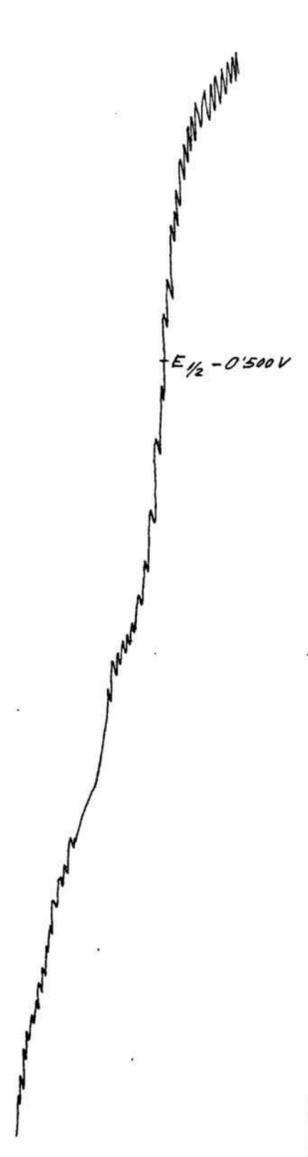
① Zn $1.4 \cdot 10^{-1} M$
DHAB $0.7 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.9



② Mn $2.1 \cdot 10^{-3} M$
DHAB $0.42 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.70



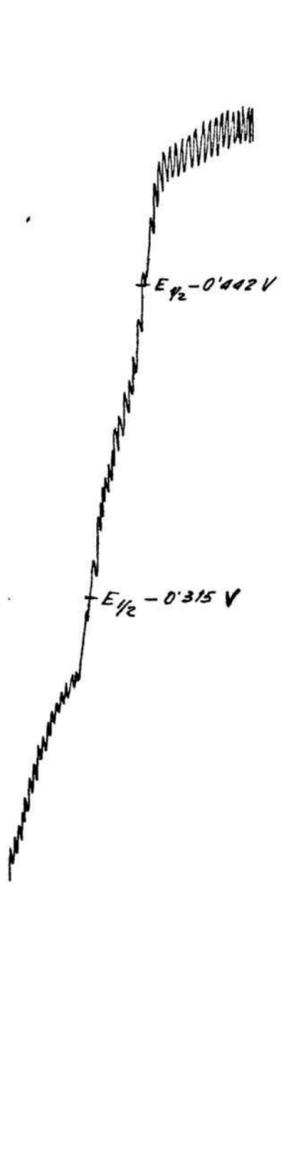
③ Al $1.4 \cdot 10^{-2} M$
DHAB $0.42 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.70



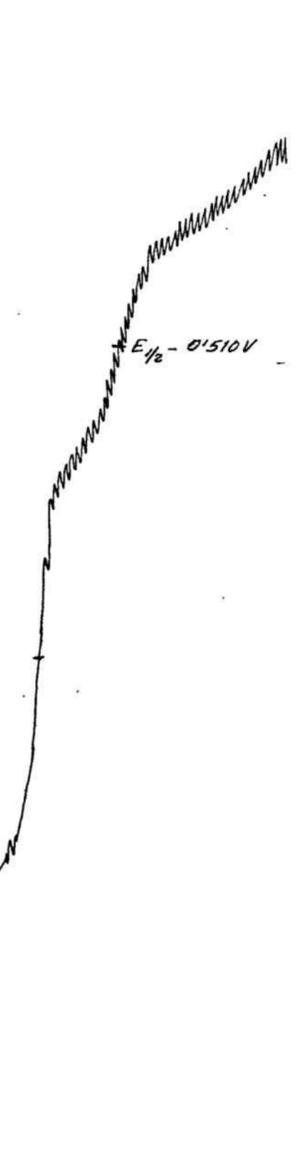
④ Cr $1.4 \cdot 10^{-2} M$
DHAB $0.42 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.74



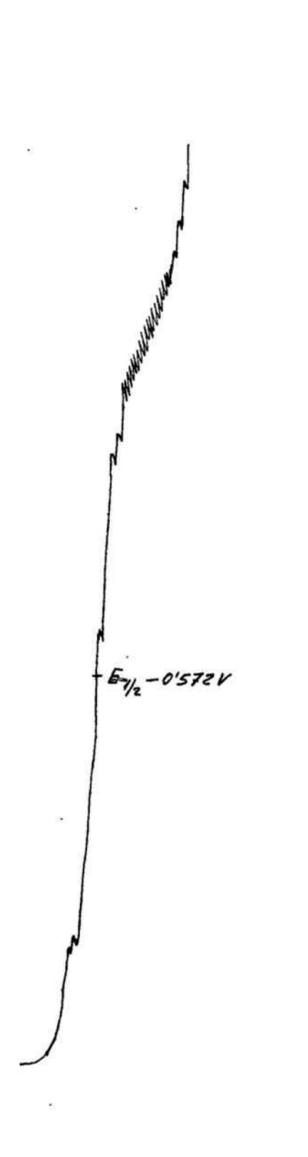
⑤ Co $1.4 \cdot 10^{-1} M$
DHAB $0.7 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.1



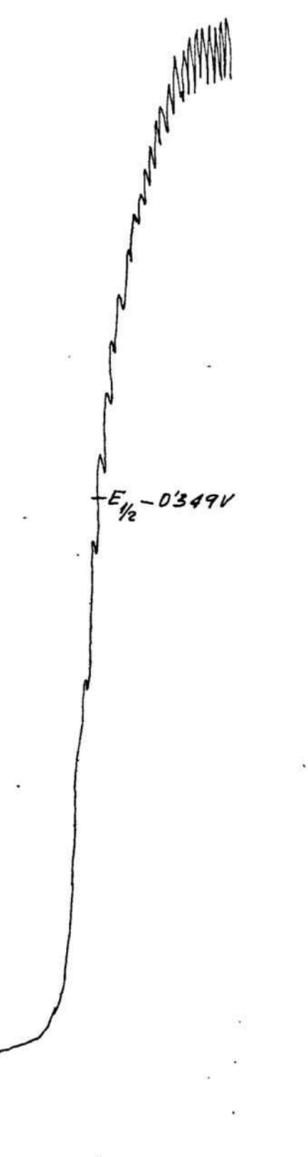
⑥a Ni $1.4 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $0.75 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.50



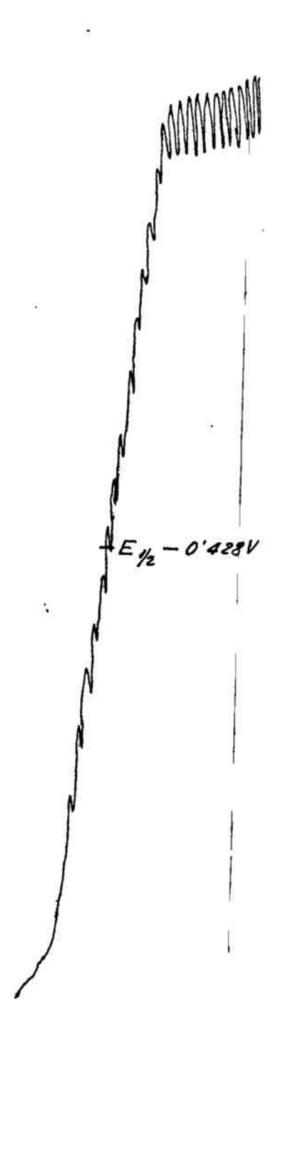
⑥b Ni 0.22 M
DHAB $0.75 \cdot 10^{-4} M$
pH = 5.56



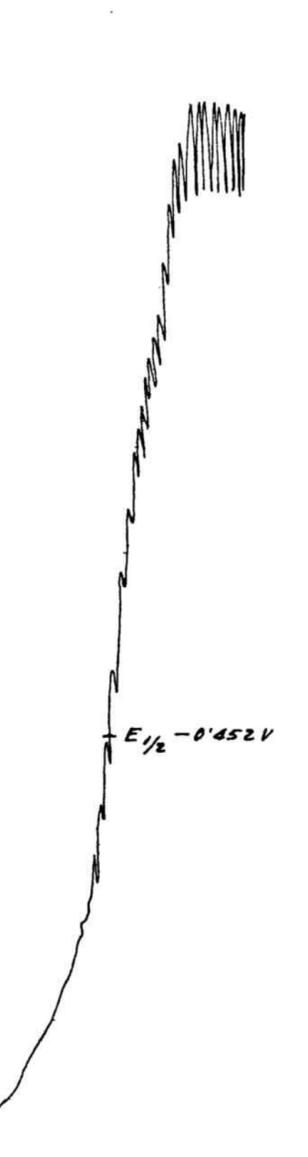
⑦a Cu $1.4 \cdot 10^{-5} M$
DHAB $1.4 \cdot 10^{-3} M$
pH = 5.37



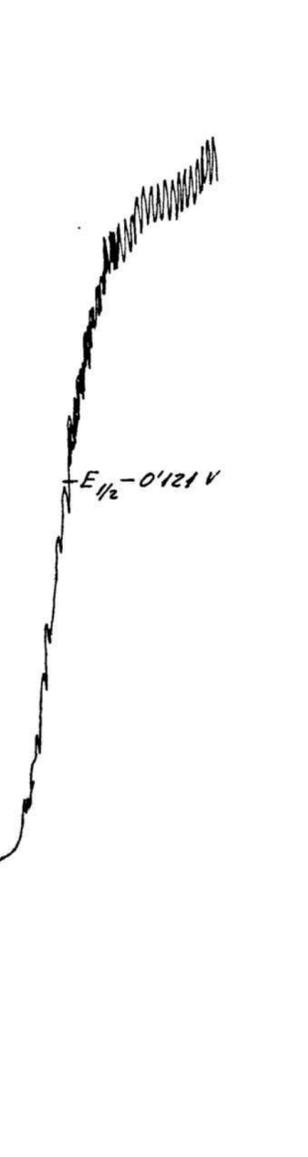
⑦b Cu $1.4 \cdot 10^{-5} M$
DHAB $1.4 \cdot 10^{-3} M$
pH = 5.37
(12h en reposo)



⑧ Fe²⁺ $0.70 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $1.4 \cdot 10^{-3} M$
pH = 5.1

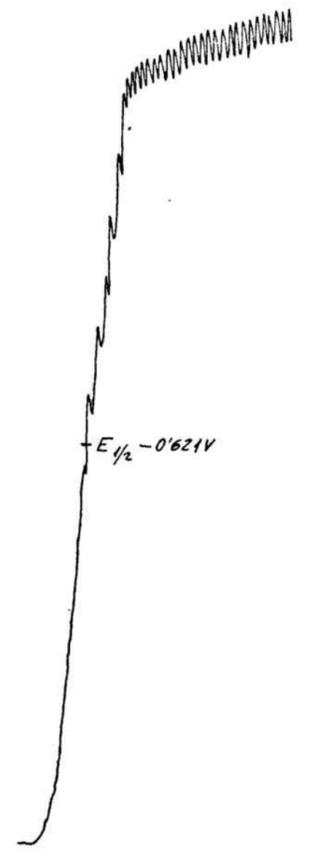


⑨ Fe³⁺ $0.7 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $1.4 \cdot 10^{-3} M$
pH = 5.1

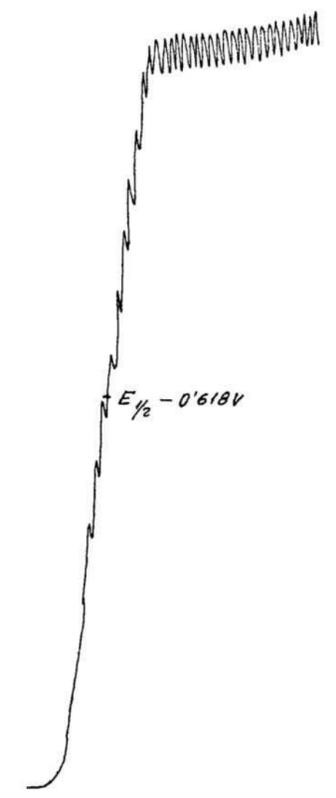


Polarogramas DHAB+Metal pH 9-10

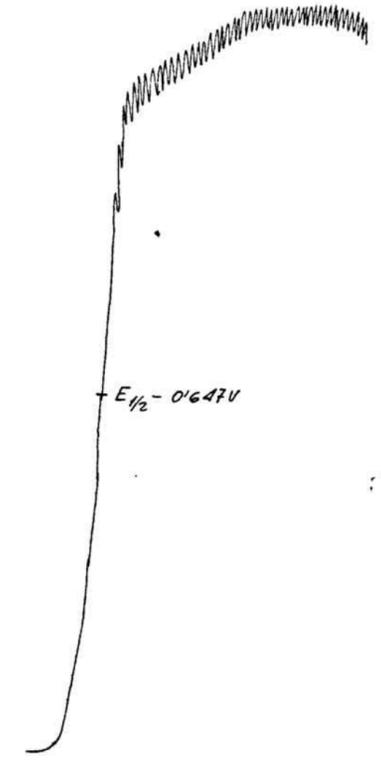
11
Zn $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,06



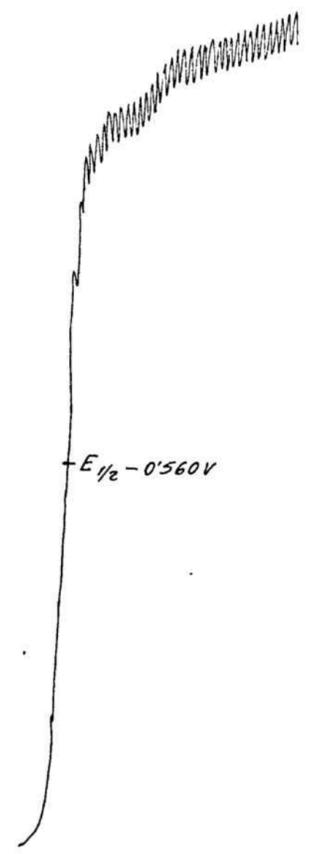
12
Mn $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,05



13
Al $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,15



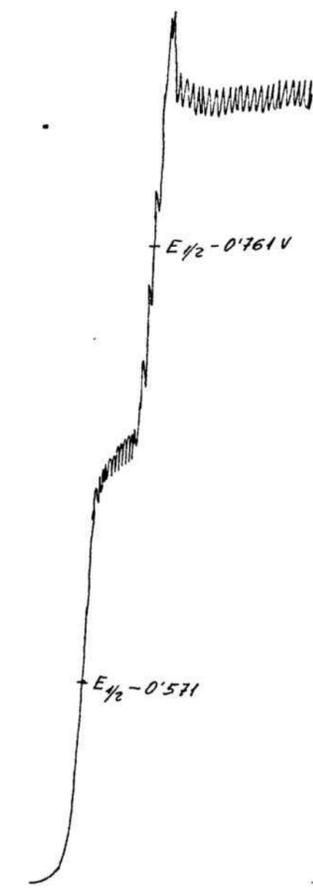
14
Cr $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,15



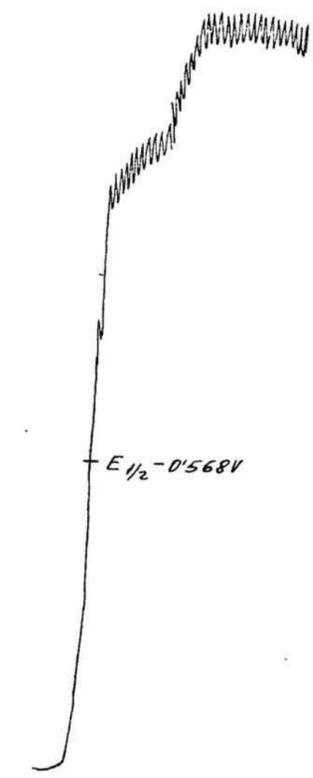
15
Ni $1 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $75 \cdot 10^{-5} M$
pH 9,92



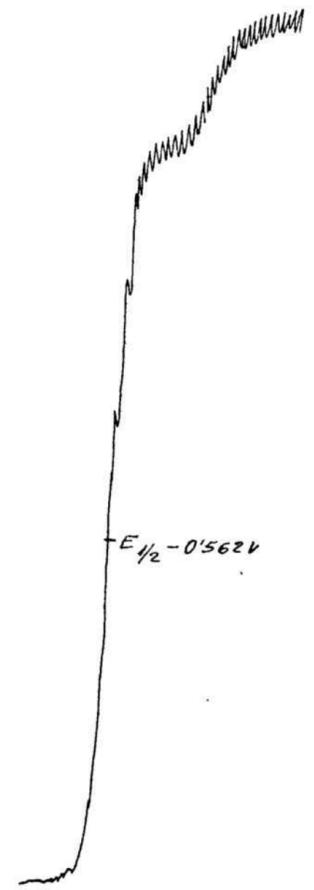
16
Fe²⁺ $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,03



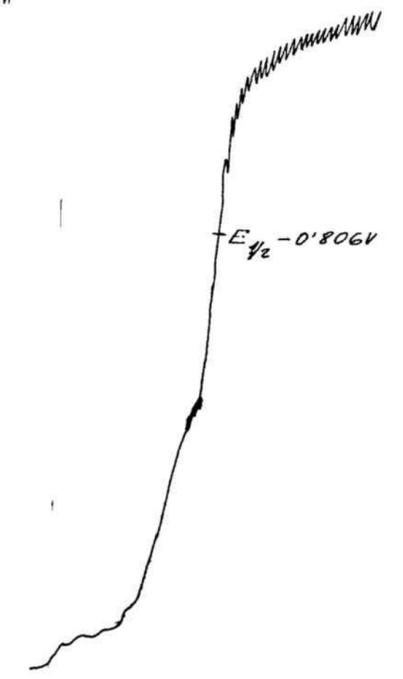
17
Fe³⁺ $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 10,13



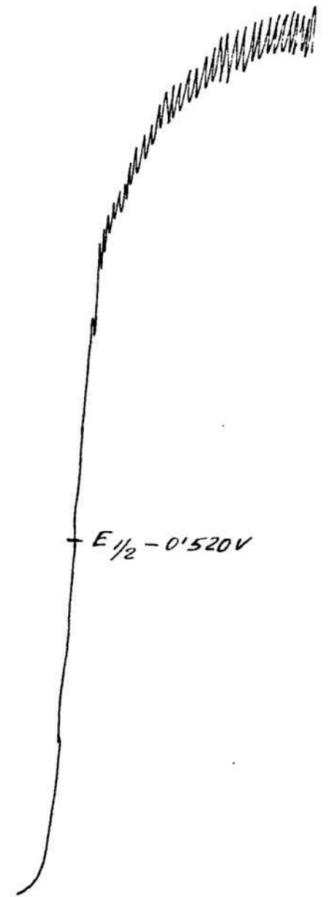
18a
Mg $2 \cdot 10^{-5} M$
DHAB $3 \cdot 10^{-5} M$
pH 9,97



18b
Mg 0.7M aprox.
DHAB $28 \cdot 10^{-4} M$
pH 9,95 (prec.)



19
Ca $14 \cdot 10^{-4} M$
DHAB $14 \cdot 10^{-3} M$
pH 9,9



4. - DETERMINACION POLAROGRAFICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METALICOS A PARTIR DEL DESPLAZAMIENTO DE LA ONDA CATODICA DEL LIGANDO.

4 A) TEORIA

Heyrovský e Ilković^V (75) fueron los primeros en deducir una ecuación que describiera la reducción polarográfica de un complejo formado por un ión metálico con ligandos no reducibles o reducibles a potenciales mucho más negativos que aquél. El análisis de la misma muestra que la variación del potencial de semionda en función del logaritmo de la concentración del agente complejante puede representarse por una línea recta. La fórmula hallada por dichos autores puede escribirse de la forma siguiente :

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{0,0591}{n} \log \beta_p + \frac{0,0591}{n} \log C_X$$

en donde $(E_{1/2})_s$ y $(E_{1/2})_c$ son los potenciales de semionda correspondientes a la reducción del ion simple y del ion en el complejo, respectivamente, β_p es la constante de estabilidad global del complejo MX_p y C_X es la concentración total del ligando X.

Sin embargo, en la deducción de esta ecuación no se tuvo en cuenta (por no estar todavía estudiada en aquella época) la coexistencia de varios complejos consecutivos y hasta que Bjerrum no demostró que la formación de un complejo MX_p en solución debe ir precedida de una serie de etapas intermedias sucesivas en las que existen los de fórmulas MX , MX_2 , ... MX_{p-1} , la ecua-

ción anteriormente indicada era la usada normalmente. El primer tratamiento riguroso para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos mediante el método polarográfico teniendo en cuenta estas etapas intermedias fué el realizado por DeFord y Hume (46) en 1951. La ecuación deducida por estos autores presupone que el proceso electródico sea reversible y que los equilibrios de las reacciones de complejación sucesivas se establezcan rápidamente. Implica además, como en el caso anteriormente tratado por Heyrovský e Ilkovič^v que el ligando no sea reducible en las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo el ensayo, o bien que se reduzca a potenciales mucho más negativos que el ion metálico simple. Dicha ecuación ha sido aplicada posteriormente por Peover (119) al estudio de la formación de complejos moleculares 1:1, utilizando este autor según conveniencia el desplazamiento del potencial de semionda del aceptor o del dador de electrones, recientemente, la ecuación de DeFord y Hume ha sido deducida de un modo más general por Irving (83), que a la vez la ha adaptado a la nueva nomenclatura de la química de los complejos en solución y a ella nos referiremos en nuestro trabajo posteriormente.

En la presente Tesis se estudia la capacidad complejante de varios azoderivados ortosustituídos que, como hemos visto ya en capítulos anteriores, presentan ondas de reducción con potenciales de semionda más positivos que los correspondientes a la reducción de la mayoría de los metales. No pueden, pues, en principio aplicarse los métodos anteriores al estudio polarográfico de tal capacidad complejante. En realidad, los complejos metálicos formados por ligandos orgánicos X que sufren reducción a potenciales más positivos que el ion metálico M no han sido estudiados mediante el método polarográfico hasta la fecha. Hemos juzgado, pues, de interés, proceder a este estudio con el fin de desarrollar un método aplicable a este caso, y hemos partido para tal estudio de bases análogas a las utilizadas por DeFord y Hume en sus trabajos, visto el precedente citado de Peover que, como hemos indicado, comprobó en el caso de los complejos orgánicos moleculares de composición 1:1, su aplicabilidad tanto al aceptor como al dador de electrones. Hemos conseguido establecer, para su aplicación al caso de complejos con ligandos más fácilmente reducibles que el ion metálico central, una ecuación análoga a la de DeFord y Hume en la que las constantes de estabilidad sucesiva de los complejos MX_p vienen

dadas por el desplazamiento que sufre el potencial de semionda del ligando X en presencia de un exceso de ion metálico M. Debido a la participación en la formación del complejo, el grupo reducible del ligando X es estabilizado (al igual que lo es el ion metálico), y su reducción exige entonces potenciales tanto más negativos cuanto más estable termodinámicamente es el complejo formado.

Hemos procedido de dos modos distintos a la comprobación experimental de la validez del nuevo método polarográfico desarrollado por nosotros. En primer lugar hemos determinado según nuestro método las constantes de formación de varios complejos metálicos ya conocidos, conteniendo ligandos más fácilmente electro-reducibles que los iones metálicos simples correspondientes, y hemos comparado los valores obtenidos con los que se encuentran en la literatura determinados por otros métodos. Los complejos estudiados han sido los formados por 1-nitroso-2-naftol con Co(II) y con Ni(II), y por 2,4-dinitrofenol con Mn(II) y con Ni(II). Se ha visto que cuando el complejo metálico estudiado es de una estabilidad relativamente elevada (caso de los de 1-nitroso-2-naftol) se obtienen valores en buena concordancia con los de la literatura, mientras que, cuando la estabilidad del complejo es pequeña (caso de los de 2,4-dinitrofenol), la concordancia es relativamente pobre, dado que al ser menor el desplazamiento del potencial de semi-onda de la onda de reducción del ligando en presencia del exceso de ion metálico, la precisión que se puede alcanzar en la determinación de dicho desplazamiento es correspondientemente peor.

En segundo lugar se ha procedido al estudio del complejo formado por el o, o'-dihidroxiazobenceno con el ion Ni(II), no descrito precedentemente en la bibliografía química. Se ha determinado su constante de estabilidad por el nuevo método polarográfico propuesto en esta Tesis, así como por un método espectrofotométrico clásico debido a Heller y Schwarzenbach (72a). La concordancia entre los valores obtenidos por ambos métodos puede calificarse de excelente.

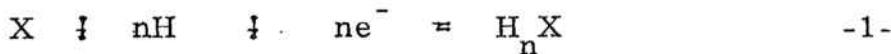
Finalmente, al realizar el estudio sobre la determinación polarográfica de magnesio mediante el o, o'-dihidroxiazobenceno se ha procedido al cálculo de la constante de estabilidad del

del complejo Mg-DHAB por este nuevo método polarográfico obteniéndose una concordancia aceptable con el valor hallado en la literatura.

En lo que sigue damos primero la deducción de las ecuaciones en que se basa nuestro método polarográfico. Seguidamente se procede a una discusión de la ecuación final obtenida, relativa a la aplicabilidad de la misma a casos en que las ondas de reducción de los ligandos no se comporten reversiblemente o no sean controlados por la difusión. Finalmente, se describen las experiencias citadas anteriormente realizadas para la comprobación de la validez del nuevo método. Se deja para el capítulo siguiente el estudio particular, según este nuevo método y según el método espectrofotométrico de Heller y Schwarzenbach, del complejo de Ni(II) con o, o'-dihidroxiazobenceno, y para el capítulo correspondiente a la determinación polarográfica de Mg con DHAB el cálculo de la constante de estabilidad del complejo de Mg y DHAB.

Para la deducción de dicha ecuación seguiremos un razonamiento análogo al de Irving (loc. cit.) y su misma nomenclatura. Para mayor simplicidad omitimos las cargas de los iones. Un rasgo distintivo de nuestro tratamiento es la introducción explícita de la concentración de ion hidrógeno pues al tratarse de la reducción de ligandos orgánicos aquella juega un papel importante, mientras que, por el contrario, puede ignorarse en general al estudiar la reducción de los acuocomplejos metálicos designados como iones "simples", en todos aquellos casos en que el $E_{1/2}$ no depende de la concentración de iones hidrógeno.

Sea la ecuación de la reacción de reducción del ligando X :



El potencial del electrodo de gotas de mercurio en el que se realiza dicha reacción viene dado por :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{H_n X}^{\circ}}{C_X^{\circ} (C_H^{\circ})^n} \frac{\gamma_{H_n X}}{\gamma_X \gamma_H^n} \quad -2-$$

donde C° indica las concentraciones en la superficie de la gota respectivamente de $H_n X$, X y H , γ son los coeficientes de actividad respectivos y E° es una expresión que incluye el potencial normal de oxidación-reducción del par $X-H_n X$, las constantes de disociación ácida de la forma oxidada X y de la reducida $H_n X$ y la concentración de ion hidrógeno. En realidad, la forma general de la expresión del potencial de un electrodo de gotas de mercurio en el que se realice la reducción indicada por la ecuación 1, donde X y $H_n X$ representen sustancias de carácter ácido con constantes de disociación ácida respectivamente iguales a K_p y a K_q° , es, según Heyrovský y Kuta(75), la siguiente :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{i=0}^p K_i}{\prod_{i=0}^q K_i} -$$

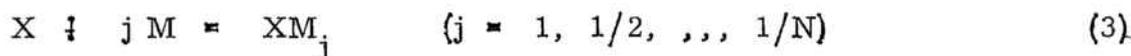
$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{K_1 \dots K_p \{K_1 \dots K_{p-1} [H^{\dagger}] \dots K_1 [H^{\dagger}]^{p-1} [H^{\dagger}]^p}{K_1^{\circ} \dots K_q^{\circ} \{K_1^{\circ} \dots K_{q-1}^{\circ} [H^{\dagger}] \dots K_1^{\circ} [H^{\dagger}]^{q-1} \{ [H^{\dagger}]^q$$

$$- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_n X}^{\circ}}{a_X^{\circ}}$$

Ahora bien, como que, según veremos, la magnitud a determinar experimentalmente para el cálculo que se pretende realizar es la diferencia entre el potencial de semionda del ligando X sin complejar y el del mismo ligando complejado, al hacer dicha diferencia se anulen los dos primeros sumandos de la ecuación anterior.

Por otra parte, siempre que las formas oxidada y reducida sean ácidos suficientemente débiles, se puede simplificar la fracción cuyo logaritmo neperiano figura en el tercer sumando de la expresión anterior, despreciándose los términos en que intervienen las constantes sucesivas de disociación ácida en comparación con aquéllos en que no intervienen. Dicha fracción queda así reducida a $[H^+]^{p-q}$, que es la forma en que aparece en la ecuación 2: Además, como que para llegar a la ecuación final que da el valor de las constantes de formación de los complejos que se busca, debemos efectuar como indicaremos, una substracción de dos valores de $E_{1/2}$ y ambos se miden en presencia de la misma concentración de ion hidrógeno, este término también desaparece en dicha ecuación final. Por todo ello, hemos indicado por E' el conjunto de estos términos, y prescindimos en lo que sigue de la expresión detallada de su valor.

Vamos a limitar el estudio de la complejación del ión metálico M por el ligando X más fácilmente reducible al caso de que se formen solamente complejos mononucleares. Entonces podemos representar simbólicamente el proceso de complejación por la ecuación :



para la que podemos definir la pseudo-constante de formación :

$$\beta_j^* = \frac{a_{XM_j}}{a_X a_M^j} \quad (4)$$

la cual se relaciona con la constante de formación usual β_p (correspondiente a la formación del complejo real $X_p M$, donde $p = 1/j$) según las expresiones siguientes :

$$a_{XM_j} = p a_{X_p M} \quad (5)$$

(Como 1 mol de $X_p M$ corresponde a p moles de XM_j , debe tomarse como concentración de XM_j un valor igual a p^j veces la de $X_p M$) y

$$\beta_j^* = \beta_p \cdot p a_X^{(p-1)} \cdot a_M^{(p-1)j} \quad (6)$$

expresiones que no son válidas para $j = 0$, valor correspondiente al equilibrio de formación del complejo XM_0 , el cual representa en realidad al ligando libre no complejado presente en disolución (pues, según la nomenclatura usual, carece de significación la constante de formación β_p para el valor $p = \infty$). Para este caso debemos introducir la definición $\beta_0 = 1$.

De las expresiones 4 y 5 puede deducirse el valor de la actividad de un complejo particular dado en el seno de la disolución :

$$a_{X_p M} = j \beta_j^* a_X^j a_M^j$$

y, de éste, la expresión de la actividad del mismo en la superficie de la gota de mercurio :

$$a_{X_p M}^o = j \beta_j^* a_X^o (a_M^o)^j$$

admitiendo que también en esta zona se satisface el equilibrio de formación de dicho complejo. Imponiendo la condición de que se debe trabajar en condiciones en que $C_M \gg C_X$, y sustituyendo en la última ecuación las actividades por los productos de las concentraciones respectivas por los coeficientes de actividad, (supuestos iguales en el seno de la solución y en la zona próxima a la superficie de la gota de mercurio) resulta :

$$C_{X_p M}^o = j C_{XM_j}^o = j \beta_j^* C_X^o \gamma_X a_M^j / \gamma_{X_p M} \quad (7)$$

Haciendo la sumación para $j = 0, 1, 1/2, 1/3 \dots 1/N$ tendremos :

$$\sum_0^{1/N} C_{XM_j}^{\circ} = C_X^{\circ} \gamma_X \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M} \right)$$

de donde podemos despejar el valor de $C_X^{\circ} \gamma_X$:

$$C_X^{\circ} \gamma_X = \frac{\sum_0^{1/N} (C_{XM_j}^{\circ})}{\sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M} \right)} \quad (8)$$

expresión que sustituida en la ecuación 2, nos da el siguiente valor del potencial del electrodo de gotas de mercurio en la reducción del ligando X en presencia de un exceso de ion metálico M :

$$E = E' - \frac{RT}{nF} \ln C_{HnX}^{\circ} \gamma_{HnX} \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M} \right) / \sum_0^{1/N} C_{XM_j}^{\circ} (\gamma_X^{\circ}) \quad (9)$$

Si existe en la disolución un exceso de electrolito soporte inerte que elimine la corriente de migración, resulta que la corriente en cualquier punto de la curva polarográfica debida a la reducción de un complejo particular $X_p M$ será

$$i_p = k \cdot I_p (C_{XpM} - C_{XpM}^{\circ})$$

(donde $K = m^{2/3} t^{1/6}$ y $I_p = 607 n D^{1/2}$), y la contribución de este complejo a la corriente de difusión será :

$$(i_d)_p = k I_p C_{XpM}$$

Si definimos una constante de difusión aparente I_j para cada complejo XM_j , igual a j veces la constante de difusión del complejo real $X M_j$, y designamos por I_0 la constante de difusión del ligando libre, podremos expresar la corriente total en un punto cualquiera de la curva polarográfica por :

$$i = k I_{\text{exp}} \sum_0^{1/N} \left(C_{XM_j} - C_{XM_j}^0 \right) \quad (10)$$

y la corriente total de difusión correspondientemente por

$$i_d = k I_{\text{exp}} \sum_0^{1/N} C_{XM_j} \quad (11)$$

donde I_{exp} es la media ponderada de las constantes de difusión de los sucesivos complejos y del ligando libre :

$$I_{\text{exp}} = \frac{I_0 C_X + \sum_1^{1/N} I_j C_{XM_j}}{C_X + \sum_1^{1/N} C_{XM_j}} \quad (12)$$

El valor de I_{exp} es directamente deducible de la onda polarográfica (compárese con Irving, ref. citada, pág. 47).

La concentración de la forma reducida $H_n X$ (que se supone no forma complejos con el ion metálico), en cualquier punto de la onda es directamente proporcional a la corriente :

$$i = k I_{H_n X} C_{H_n X}^0 \quad (13)$$

De las ecuaciones 10, 11 y 13 queda :

$$i = k I_{HnX} C_{HnX}^o = k I_{exp} \sum_0^{1/N} (C_{XM_j} - C_{XM_j}^o) = i_d - k I_{exp} \sum_0^{1/N} C_{XM_j}^o$$

de ahí que :

$$i_d - i = k I_{exp} \sum_0^{1/N} C_{XM_j}^o$$

Si dividimos i por $(i_d - i)$ queda

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{I_{HnX}}{I_{exp}} \frac{C_{HnX}^o}{\sum_0^{1/N} C_{XM_j}^o} \quad (14)$$

Eliminando $C_{HnX}^o / C_{XM_j}^o$ entre las ecuaciones de 14 y 9 se obtiene como expresión del potencial del electrodo de gotas de mercurio en función de i en cualquier punto de la curva de reducción del ligando X en presencia de un exceso de M, la siguiente :

$$E = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{exp}}{I_{HnX}} \gamma_{HnX} \left(\frac{i}{i_d - i} \right) \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M} \right) / (C_H^o \gamma_H)^n$$

Dicha expresión, para $i = i_d/2$, se convierte en la del potencial de semionda del ligando complejoado $(E_{1/2})_c$:

$$(15) \quad (E_{1/2})_c = E' - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{exp}}{I_{HnX}} \right) \gamma_{HnX} \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{XpM} \right) / (C_H^0 \gamma_H)^n$$

Restando la expresión 15 de la siguiente :

$$(16) \quad (E_{1/2})_S = E' - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_s}{I_{HnX}} \right) \left(\frac{\gamma_{HnX}}{\gamma_X} \right) / (C_H^0 \gamma_H)^n$$

obtenida análogamente a partir de la 2, para el potencial de semionda de la reducción del ligando simple X en ausencia de ion metálico, ($I_{exp} = I_s$, $a_M = 0$) llegamos finalmente a la ecuación buscada :

$$(17) \quad \Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_S - (E_{1/2})_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{exp}}{I_s} \gamma_X \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{XpM} \right)$$

de forma análoga a la dada por DeFord y Hume, con la consiguiente inversión de los símbolos correspondientes al ligando X y al ion metálico M.

Para su aplicación, puede ser conveniente poner esta ecuación en la forma :

$$\exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \ln \frac{I_s}{I_{exp}}\right) = \gamma_x \sum_0^{\infty} \left(\beta_1^* a_M^j / \gamma_{x_p M} \right) =$$

$$(18) \quad = F^*([M]) = 1 + \beta_1^* [M] \frac{\gamma_x \gamma_M}{\gamma_{xM}} + \beta_{1/2}^* [M]^{1/2} \frac{\gamma_x \gamma_M^{1/2}}{\gamma_{x_2 M}} + \dots$$

Si por β designamos como es usual las constantes globales estequiométricas de formación de los sucesivos complejos podemos ignorar en esta última ecuación los coeficientes de actividad. En tal caso la función F^* se designa por F^0 . Como que las magnitudes n , F , R , T , $\Delta E_{1/2}$, I_s e I_{exp} son o conocidas o determinadas en el experimento es posible calcular los valores de β_1^* , $\beta_{1/2}^*$, etc., determinando por lo menos $1/j$ valores de la función $F^0([M])$ para diferentes valores de $[M]$, (que, teniendo en cuenta el exceso de M presente en la disolución, puede substituirse por la concentración total de M puesto), resolviendo el sistema de $1/j$ ecuaciones que así puede establecerse. Todos los artificios propuestos para simplificar este cálculo al trabajar con la ecuación de DeFord y Hume, en particular los métodos de recurrencia y de aproximaciones sucesivas, son también aplicables en este caso. Remitimos al lector el trabajo citado de Irving (83) para el detalle de estos métodos. Una vez determinados los valores de β_j^* , se calculan los correspondientes valores de β_p , por medio de la ecuación 6 substituyendo en primera aproximación $[X]$ por el valor calculado a partir de β_1 y refinando si es preciso los valores calculados de β_p por aproximaciones sucesivas :

Discusión de la ecuación 17

Como que en el método de DeFord y Hume, por trabajarse en presencia de un gran exceso de ligando, se forma el complejo máximo de una serie MX_N , y por lo tanto todos los anteriores, obliga ello en rigor a aplicar los laboriosos proce-

dimientos de cálculo citados para hallar todas las constantes de formación de todos los complejos coexistentes que influyen en las determinaciones. En el caso que se estudia aquí, por el contrario, como que se trabaja en presencia de un gran exceso de ion metálico, se forma preponderantemente el complejo mínimo, esto es, el MX. Ello representa una limitación del método pues al influir muy poco los complejos superiores sobre el valor de $\Delta E_{1/2}$ que se mide, las constantes sucesivas superiores a β_1 que se calculen pueden resultar afectadas de grandes errores. El método tiene pues, su máxima validez para la determinación de la constante de formación del complejo $1 = 1$, esto es, de β_1 , para cuyo cálculo basta aplicar directamente la ecuación 17, con un solo valor de $\Delta E_{1/2}$ determinado para un valor dado de $[M]$.

Aplicación a procesos irreversibles

Hasta aquí hemos supuesto que el proceso en el electrodo era reversible y que la velocidad de establecimiento del equilibrio era prácticamente infinita. Estas condiciones se dan, por desgracia, pocas veces en la polarografía orgánica. Sin embargo, para procesos totalmente irreversibles aún es posible aplicar la ecuación anterior, introduciendo la corrección adecuada.

Haciendo uso por ejemplo del mismo tratamiento introducido por Biernat (17) para la reducción irreversible de un ion metálico, la ecuación que da la función $F_0([M])$ resulta en este caso :

$$F_0([M]) = \exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \ln \frac{I_s}{I_{\text{exp}}} \right) \quad (19)$$

expresión idéntica a la 18 con introducción del factor α , denominado coeficiente de transición de la reacción electrodi-
ca, determinable experimentalmente a partir de la forma de la

propia onda polarográfica y que mide en cierto modo la desviación de la reversibilidad de la misma.

Aplicación a procesos no controlados por la difusión

Si la corriente no está controlada por la difusión, o sea, si el establecimiento del equilibrio de complejación indicado por la ecuación 3 no es suficientemente rápido, la expresión 17 de la variación del potencial de semionda debe modificarse, bastando para ello, de acuerdo con la corrección introducida por Korita (100) en la ecuación de DeFord y Hume, adicionar en el segundo miembro de aquélla el sumando $\frac{RT}{nF} \ln$

$\frac{i_e}{i_\infty}$ en donde i_e representa la corriente límite observada e i_∞ la corriente que circularía si la velocidad de reacción fuera infinita. De una manera aproximada la razón i_e/i_∞

puede igualarse al término I_c/I_s , ya que los coeficientes de difusión del complejo y del ligando no complejado no deben ser muy diferentes.

No profundizamos más en estos aspectos por encontrarse descritos en la literatura extensamente (18, 75, 157), pero lo que parece ser cierto es que en todos los casos en que se observa una desviación de la reversibilidad se puede en principio continuar aplicando el método anterior gracias a la introducción de factores correctivos. La limitación del método es por tanto la misma que en el caso clásico en que se calculan las constantes de estabilidad a partir de la variación del potencial de semionda del ion metálico por adición de agente complejante.

4B) COMPROBACION DE LA VALIDEZ DEL METODO PRO - PUESTO.

Para la comprobación experimental de la validez de la ecuación obtenida anteriormente (ecuación 17), se ha procedido a la determinación polarográfica de las constantes de forma

ción de varios complejos metálicos ya conocidos conteniendo ligandos orgánicos más fácilmente electro-reducibles que los metales correspondientes, y comparando los valores obtenidos con los que se encuentran en la literatura determinados por otros métodos.

Los complejos estudiados han sido los formados por alfa-nitroso-beta-naftol con Co(II) y Ni(II) y por 2,4-dinitrofenol con Mn(II) y Ni(II). En todos los casos se ha procedido primero a la determinación de $E_{1/2}$ del compuesto orgánico puro en unas condiciones bien definidas y adecuadas para el estudio posterior de sus complejos metálicos. Posteriormente, se ha determinado exactamente en las mismas condiciones el valor de $E_{1/2}$ de la curva de reducción del propio compuesto orgánico en presencia de exceso considerable y conocido de ion metálico. Los dos valores de $E_{1/2}$ obtenidos y el valor de $[M]$ se han sustituido en la ecuación 17 y se han calculado los valores de β^* correspondientes. Los resultados se han comprobado con los datos de las Tablas de la I. U. P. A. C. (149).

Las determinaciones polarográficas se han realizado como en los capítulos anteriores con un polarógrafo LKB, modelo 3266 B, equipado con un registrador potenciométrico Brown (Minneapolis-Honeywell), con electrodo de gotas de mercurio. Los potenciales se han medido con un potenciómetro Pye, tipo portable, nº 7569 P, que aprecia hasta 10^{-3} volt. Las disoluciones empleadas, así como otras condiciones experimentales, se indican posteriormente en cada caso.

4B. - 1. Complejos de 1-nitroso-2-naftol con Co(II) y con Ni(II)

Las determinaciones se han hecho en un medio agua-dioxano 1:1. El dioxano utilizado ha sido recién purificado por ebullición a reflujo con $FeSO_4$ y $NaHSO_4$ y rectificación posterior comprobándose que era exento de peróxidos y de otras impurezas reducibles en el electrodo de gotas de mercurio hasta un potencial de -1,2 volt. Como electrolito de fondo se ha utilizado una mezcla tampón de ácido acético 0,3 M y de acetato sódico 0,3 M. El 1-nitroso-2-naftol utilizado ha sido un producto Th.

Schuchardt purificado por recristalización en alcohol.

En las determinaciones hechas en ausencia de ion metálico complejable se han polarografiado, entre $\pm 0,2$ V y $-1,5$ V, a $20 \pm 0,2^\circ$ C, disoluciones que eran $1,43 \cdot 10^{-4}$ M en 1 nitroso-2-naftol, con el tampón y el disolvente indicados, en un volumen total de 7,00 ml. El pH de la disolución preparada para polarografiar fué en todos los casos igual a $6,00 \pm 0,05$. Se obtiene una onda de reducción bien definida cuya reversibilidad se ha comprobado por medio del llamado análisis logarítmico de la misma, de $n_{\text{aparente}} = 2$, y con un potencial de semi-onda $(E_{1/2})_s = -0,105$ volt.

Se han realizado determinaciones en las mismas condiciones citadas y con las mismas concentraciones de los reactivos indicados, que contenían además concentraciones diversas de ion metálico, Co(II) o Ni(II), según se indica en la Tabla 4-I. Se obtienen polarogramas en los que la onda de reducción del reactivo se presenta desplazada hacia valores más negativos, tanto más cuanto mayor es la concentración de ion metálico. Los valores de $(E_{1/2})_o$ de estas ondas se indican en la Tabla 4-I.

Las curvas polarográficas obtenidas, tanto en presencia como en ausencia de exceso de ion metálico, se han analizado respecto a su reversibilidad, aplicando los varios criterios existentes al efecto. Para el caso del reactivo solo, se comprobó efectivamente la reversibilidad de la onda, ya indicada por otra parte en la bibliografía (98), si bien la pendiente de la recta de E en función de $\log i/(i_d - i)$ resultó ser de $-0,035$ en vez del valor teórico de $-0,0295$ (para $n=2$). En presencia de exceso de Co la reducción polarográfica es así mismo reversible, pero en presencia de exceso de Ni, sólo se cumplen los criterios de reversibilidad que derivan de la constancia de $i_d / \sqrt{h_{\text{Hg}}}$ y de i_d / C , y no se satisface totalmente el criterio logarítmico, pudiéndose apreciar un cambio de pendiente en la segunda mitad de la onda.

Con los valores de $\Delta E_{1/2}$ obtenidos experimentalmente y los de $[M]$ correspondientes, puede aplicarse la ecuación 17 para el cálculo de las constantes β^* . Para este cálculo suponemos que la relación de coeficientes de actividad es prácticamente igual a la unidad, y que los coeficientes de difusión del complejo metálico y del reactivo simple son aproximadamente iguales. Con estas suposiciones la ecuación 17 se reduce a :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \log \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* [M]^j \right)$$

Si admitimos además, teniendo en cuenta el gran exceso de ion metálico presente, tanto en el caso del Ni como en el del Co, que se forma de modo preponderante el complejo 1:1, esto es, el de fórmula XM, la ecuación se simplifica ulteriormente a

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{2} \log (1 + \beta_1 [M])$$

en la que hemos introducido el símbolo de la constante de formación usual β_1 porque para el complejo 1:1 coincide con el de β_1^* introducido en la deducción de la fórmula general. Los valores de β_1 calculados de este modo para cada polarograma se indican también en la Tabla 4-I.

TABLA 4-I

Cómplesjos de 1-nitroso-2-naftol con Co(II) y con Ni(II)

(en dioxano : agua 1 : 1; t = 20,00 C; pH = 6,00

1-nitroso-2-naftol : conc. : $1,43 \cdot 10^{-4}$ M; $(E_{1/2})_s = -0,105$ v.

(A) Complejos de Cobalto(II)

$[M]$ (molaridad)	$(E_{1/2})_c$ volt	$\Delta E_{1/2}$ volt	$F_0([M])$	$\log \beta_1$
(1) $1,40 \cdot 10^{-3}$	-0.323	0.218	$2,45 \cdot 10^7$	10,24
(2) $7,00 \cdot 10^{-2}$	-0.345	0.240	$1.36 \cdot 10^8$	10,29

(B) Complejos de Niquel(II)

(1) $7,00 \cdot 10^{-2}$	-0.326	0.221	$3.09 \cdot 10^7$	8,64
(2) $1,40 \cdot 10^{-1}$	-0.330	0.225	$4.22 \cdot 10^7$	8,48

Según las Tablas (149), para el Co(II), en dioxano: agua al 75% :
 $\log \beta_1 = \log K_1 = 10,67$; $\log K_2 = 12,14$. Para el Ni(II)
 en dioxano : agua al 50% : $\log \beta_1 = \log K_1 = 8,69$; $\log K_2 =$
 $8,26$; $\log K_3 = 6,10$.

Estos valores de β_1 calculados ponen de manifiesto la validez del método polarográfico de determinación que se propone en esta memoria, pues resultan aceptablemente concordantes entre sí y con los valores publicados en la bibliografía (si bien, al juzgar la concordancia de aquéllos con éstos hay que tener en cuenta que algunas de las condiciones experimentales de trabajo han sido diferentes - por ejemplo, la fuerza iónica de las disoluciones y, en el caso del Co, el contenido en dioxano del disolvente).

En el cálculo anterior hemos supuesto que en las disoluciones estudiadas existe casi exclusivamente el complejo 1:1 y hemos despreciado la contribución de los complejos superiores al desplazamiento de $E_{1/2}$. Hemos comprobado que esta hipótesis simplificadora es válida para el caso del Ni(II) $1,40 \cdot 10^{-1}$ substituyendo en la ecuación 17 los valores β_1 , $\beta_{1/2}$ y β_2 (calculados según la ecuación 6 a partir de los valores de β_p dados en las Tablas y tomando como valor de $[X]$ el que se calcula en primera aproximación a partir de la expresión de y calculando la contribución de los diferentes sumandos al valor teórico de $\Delta E_{1/2}$. Resulta que el término dependiente de vale $10^{8,69} [M]$, mientras que el dependiente de β_2 importa sólo $2 \cdot 10^{5,26} [M]$, o sea, menos de un 1 por mil de aquél y el término dependiente de β_3 es totalmente insignificante.

Como en el método de Deford y Hume, la precisión y exactitud de los resultados depende fuertemente de las de la medición del potencial de semionda. Así, mientras que para valores de $\Delta E_{1/2}$ del orden de 0,220 volt, un error de 1 milivolt en dicha medición produce una variación de 0,04-0,05 unidades en el valor de $\log \beta_1$ calculado cuando la concentración de ion metálico es del orden de $0,7 \cdot 10^{-1} - 1,4 \cdot 10^{-1}$ M, para valores menores de $\Delta E_{1/2}$ la influencia de aquel error sobre el valor β_1 crece rápidamente. Ello es causa de que el método llegue a ser totalmente inaplicable para la determinación de las constantes de formación de complejos débiles o muy disociados, como se indica a continuación.

4 B. - 2. Complejos de 2,4-dinitrofenol con Mn(II) y con Ni(II)

Para comprobar hasta qué extremo el método es válido para la determinación de la constante de formación de complejos débiles se ha ensayado su aplicación a los complejos de los iones Mn(II) y Ni(II) con 2,4-dinitrofenol, los cuales son altamente disociados pues, según los datos publicados (19) poseen las constantes de formación siguientes :

$$\begin{array}{l} \text{complejo de Mn(II)} : \log \beta_1 = 0,35 \\ \text{complejo de Ni(II)} : \log \beta_1 = ? ; \log \beta_2 = 2,68 \end{array}$$

En las determinaciones realizadas se ha trabajado en medio hidro-alcohólico (25% en alcohol), en presencia de mezcla tampón de ácido acético 0,25 M y acetato sódico 0,25 M (pH 5,55 \pm 0,05), a la temperatura de 20,00 C. Se ha utilizado una concentración de 2,4-dinitrofenol igual a $1,25 \cdot 10^{-4}$ M y varias concentraciones de ion metálico, en el caso del Mn(II) entre 10^{-3} y 10^{-1} M, y en el del Ni(II) según se indica en la Tabla 4-II.

El reactivo solo da dos ondas de reducción bien definidas, de $E_{1/2}$ respectivamente -0,315 v y -0,680 v. La primera onda corresponde a un valor de $n=2$ (118).

En presencia de exceso de Mn(II) las ondas de reducción del 2,4-dinitrofenol no sufren apenas desplazamiento, siendo imposible la medición de un $\Delta E_{1/2}$ significativo. Este comportamiento corresponde al esperado visto el valor de β_1 dado por las Tablas.

En presencia de exceso de Ni(II) se observa un desplazamiento de la primera onda de reducción citada, pero no así de la segunda. En la Tabla 4-II se dan los valores de $\log \beta_1$ calculados en el supuesto de que sólo contribuya significativamente al desplazamiento de $E_{1/2}$ el complejo 1:1.

TABLA 4-II

Complejo de 2,4-dinitrofenol con Ni(II)

(en alcohol : agua 1:3; t=20,0°C; pH 5,55)

2,4-dinitrofenol: conc. : $1,25 \cdot 10^{-4}$ M; $(E_{1/2})_s = -0,315$ v (1ª onda)

	Ni(II)	$(E_{1/2})_c$	$\Delta E_{1/2}$	$F_o ([Ni])$	$\log \beta_1$
	moles/litro	volt	volt		
(1)	0.425	-0,326	0,011	2,36	0,50
(2)	0.620	-0,333	0,018	4,07	0,69
(3)	2.5	-0,345	0,030	10,40	0,57

La concordancia de los resultados entre sí es relativamente pobre. Si se supone que, dados los pequeños valores de las constantes de formación, coexisten en la disolución los dos complejos 1:1 y 1:2, y se resuelve el sistema de dos cualesquiera de las ecuaciones de $F_o ([Ni])$ en función de $\Delta E_{1/2}$, los resultados son anormales, y el valor de β_2 obtenido discrepa del de la literatura. En realidad, se pone de manifiesto que el método polarográfico no es apto para hallar las constantes de complejos tan poco estables, ya que un error de 1 milivolt en la medida de $E_{1/2}$ lleva (para las disoluciones de Ni estudiadas) a variaciones de 0,04-0,06 unidades en los $\log \beta_1$ dados en la Tabla, dando origen a errores relativos inaceptables.

CONCLUSION

Como conclusión de todo lo anterior podemos afirmar que el nuevo método polarográfico desarrollado en esta Tesis para la determinación de las constantes de estabilidad de compues-

tos complejos metálicos que contienen ligandos más fácilmente reducibles que el ion metálico central, resulta, dadas las condiciones de trabajo exigidas (exceso de ion metálico), un método especialmente adecuado para determinar β_1 , constante de formación del complejo 1:1, aún en el caso de que éste sea sólo el primero de una serie de complejos sucesivos. La ecuación deducida puede aplicarse de modo directo cuando la reacción de reducción polarográfica del ligando es reversible e instantánea. Se puede también aplicar a procesos irreversibles utilizando el coeficiente de transición introducido por Biernat, y a procesos no controlados por difusión por medio de correcciones empíricas, pero en tal caso la aplicación del método se complica.

La validez del método queda comprobada con la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Co(II) y de Ni(II) con 1-nitroso-2-naftol, la cual da como resultado valores concordantes con los de la literatura. No obstante, dado el orden de magnitud de la precisión con que puede determinarse el desplazamiento del potencial de semi-onda de la reducción del ligando en presencia de exceso de ion metálico, el método resulta inadecuado para complejos débiles, de constantes de estabilidad pequeñas, como por ejemplo, los de Mn(II) y Ni(II) con 2,4-dinitrofenol.

5. - ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION DEL
ION Ni(II) POR o, o' - DIHIDROXIAZOBENCENO

En capítulos precedentes se ha visto, por una parte, que el potencial de semionda correspondiente a la reducción polarográfica de los azoderivados objeto de este estudio sufre un desplazamiento hacia regiones de potencial más negativo por efecto de la presencia de determinados iones metálicos, siendo atribuible tal desplazamiento a la formación de complejos entre el azoderivado y el ion metálico. Por otra parte, se ha visto que a partir de la magnitud de dicha variación del potencial de semionda es posible calcular las constantes de formación de los complejos así formados.

En el presente capítulo se pretende dar una nueva prueba de la validez de las ecuaciones deducidas en el capítulo anterior para el cálculo de las constantes de formación de complejos. Para ello se ha escogido el sistema Ni(II) f o, o' - dihidroxiazobenceno, no descrito previamente en la bibliografía química, y se ha procedido a la determinación de las constantes de formación de los complejos presentes, según el nuevo método polarográfico desarrollado en el capítulo anterior y según un método espectrofotométrico clásico debido a Heller y Schwarzenbach.

En el primer caso, se han comprobado las ondas de reducción que se obtienen para soluciones de DHAB exentas de Ni(II) con las obtenidas en idénticas condiciones en presencia de varias concentraciones en exceso de ion Ni(II). De esta comparación se deducen varios valores de $\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c$, los cuales resultan ser tanto mayores cuanto mayor es la concentración de ion níquel, C_{Ni} . A partir de los valores de $\Delta E_{1/2}$ y de C_{Ni} se pueden calcular las pseudo-constantes de formación β_j^* correspondientes a los equilibrios

$R \dagger jNi = RNi_j$ (donde $j = 1, 1/2, 1/3 \dots$) por aplicación de la ecuación 4-17 (pág.149). En este caso particular puede simplificarse esta ecuación si, por el hecho de trabajar con un exceso elevado de ion metálico, se acepta que existe en la solución de un modo preponderante el complejo 1:1 ($j = 1$) y que posibles complejos superiores se forman en tan pequeña extensión que sólo afectan de un modo despreciable el potencial de semionda del ligando. Por otra parte si se desprecia la corrección de actividad, como es costumbre en el estudio de los equilibrios de complejación, donde se suelen dar las llamadas constantes estequiométricas calculadas a fuerza iónica constante, renunciando al cálculo de las verdaderas constantes termodinámicas, y si se admite que los coeficientes de difusión del ligando libre y del complejo son iguales, la ecuación 4-17 queda reducida a la siguiente expresión :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \log (\beta_1 C_{Ni})$$

Los valores obtenidos para el $\log \beta_1$ en una disolución $7,15 \cdot 10^{-5}$ M de DHAB en función de la C_{Ni} por aplicación de dicha ecuación, según se detalla posteriormente, son los siguientes :

$C_{Ni} \cdot 10^{-2}$ mol/l	6,29	12,6	31,4	62,9
$\log \beta_1$	11,47	11,31	11,14	11,01

los cuales pueden considerarse satisfactoriamente concordante entre sí (valor medio de $\log \beta_1 = 11,23$, desviación máxima $\pm 0,24$).

Si bien la concordancia obtenida parece indicar la bondad del método, se ha pretendido encontrar todavía una confirmación ulterior. Al no poder basar ésta en la comparación con

datos de la bibliografía hallados por otros métodos, al igual que hicimos en el capítulo anterior con los valores de las constantes de formación de los complejos del 1-nitroso-2-naftol y del 2,4-dinitrofenol, por no encontrarse en ella los valores deseados, ya que el reactivo en cuestión no ha sido estudiado hasta el presente bajo este punto de vista, se ha procedido a la determinación de la constante de formación de dicho complejo de Ni(II) por un método ya conocido como de bondad inducible y completamente independiente del comportamiento polarográfico de los componentes del complejo. Para ello se ha elegido el método espectrofotométrico de Heller y Schwarzenbach (72a). Se describe posteriormente con brevedad el fundamento de este método y con mayor detalle su ejecución práctica. Ha dado como resultado para la constante K de equilibrio de la reacción $H_2R + Ni(II) \rightleftharpoons NiR + 2H^+$, el valor de $K = 2,21 \cdot 10^{-8}$ al mismo pH, temperatura y fuerza iónica que en el trabajo polarográfico. Ahora bien, como la constante de formación que se busca β_1 es igual a $K/K_{a1} \cdot K_{a2}$, en donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de acidez sucesivas del DHAB, sustituyendo los valores correspondientes, tomados de Diehl y Ellingboe (48), resulta el valor $\log \beta_1 = 11,64$ en buena concordancia con el valor medio obtenido por el método polarográfico. Por ello se puede llegar a la conclusión de que el método desarrollado en el capítulo IV es de aplicabilidad general en las condiciones allí expuestas.

PARTE EXPERIMENTAL

A) Método polarográfico

Aparatos : Todas las determinaciones polarográficas fueron realizadas con un Polarógrafo LKB, modelo 3266 B, provisto de un registrador potenciométrico Brown (Honeywell-Minneapolis). Los potenciales de la célula polarográfica fueron medidos por un potenciómetro Pye modelo 7569 p. La célula polarográfica en

pleada fue del tipo en H, con puente de agar-agar saturado de KCl con un electrodo de gotas de mercurio ($m \frac{2}{3} \quad t \frac{1}{6} = 2,00 \pm 0,01$, en KCl 1 M, entre $\pm 0,2$ y $-1,00$ v) y un electrodo de referencia de calomelanos saturado.

Las medidas espectrofotométricas fueron tomadas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 UV, con cubetas de 1,00 cm.

Soluciones empleadas :

Solución de DHAB. - $0,5 \cdot 10^{-3}$ M preparada por dilución apropiada de la solución madre 10^{-2} M descrita anteriormente.

Solución de Ni. - Solución de $NiCl_2$ 4,4 M

Solución reguladora del medio. - Solución tampón de ácido acético-acetato sódico-alcohol según se describe en el apartado b) del capítulo 3, pH 5,55.

La determinación polarográfica se llevó a cabo de la siguiente forma : A 1 ml de la solución $0,5 \cdot 10^{-3}$ M de DHAB se le añadió 5 ml de la solución tampón pH 5,55, volúmenes variables de solución de Ni, se ajustó el pH al valor $5,50 \pm 0,05$ por adición de NaOH 2 N, se diluyó con agua hasta 7,0 ml, se calentó a 60° durante 15 min., se enfrió, se pasó N_2 purificado y saturado con vapor de la solución tampón y a continuación se registró el polarograma a la sensibilidad de $0,036 \mu A/mm$. Los valores de $E_{1/2}$ en función de la concentración de Ni presente en la disolución se indican en la Tabla 3-1, en la cual se encuentran también los valores calculados de $F^0(Ni) = \sum \beta_j C_j^{Ni}$ y los valores del $\log \beta_1$ obtenidos a partir de estos datos.

TABLA 5-I

Polarografía de disoluciones de Ni(II) \ddagger DHAB. Determinación de la constante de equilibrio β_1 de la reacción : Ni \ddagger X \rightleftharpoons XNi. (X-DHAB)

$C_X = 7,15 \cdot 10^{-5}$ mol/l pH = 5,50 \ddagger 0,05 $t = 20,0^\circ\text{C}$ \ddagger aprox 0,3

Soln. nº	C_{Ni}	$E_{1/2}$ volt	$\Delta E_{1/2}$ volt	$F_o([Ni])'$	$\log \beta_1$
1	0	-0,295	-	-	-
2	$6,29 \cdot 10^{-2}$	-0,598	0,303	$1,86 \cdot 10^{10}$	11,47
3	$1,26 \cdot 10^{-1}$	-0,602	0,307	$2,57 \cdot 10^{10}$	11,31
4	$3,14 \cdot 10^{-1}$	-0,609	0,314	$4,37 \cdot 10^{10}$	11,14
5	$6,29 \cdot 10^{-1}$	-0,614	0,319	$6,46 \cdot 10^{10}$	11,01

B) Método espectrofotométrico

Aparato : Espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 UV con cubetas de 1,00 cm.

Soluciones empleadas :

Solución de DHAB : 10^{-3} M

Solución de Ni : 10^{-1} M

Solución reguladora del medio : Solución tampón a base de ácido acético-acetato sódico-alcohol idéntica a la utilizada en el estudio polarográfico. pH 5,55.

El procedimiento seguido fué el siguiente : A 1 ml de solución de reactivo se le añade 7 ml de solución tampón, cantidades variables de solución de Ni y agua hasta un total de 10 ml. Después de calentar a 60° durante 15 min y dejar enfriar a temperatura ambiente se determinan los espectros de absorción de las diferentes soluciones así preparadas. En los espectros obtenidos se observa que las soluciones que contienen Ni + DHAB absorben fuertemente a 470 m μ , longitud de onda a la cual se presenta un máximo de absorción pronunciado. La solución que contiene únicamente Ni y tampón, pero no DHAB, no absorbe a esta longitud de onda. La solución que contiene DHAB pero no Ni absorbe a esta longitud de onda pero en extensión considerablemente menor que las soluciones de complejo, como se indica en la Tabla 5-II.

A partir de las absorbancias leídas en los diferentes espectros obtenidos, todas a la misma longitud de onda de 470 m μ , se determinan las absorptividades molares del reactivo puro y del Ni(II) puro, por aplicación de la ecuación $A = 1 \epsilon c$, donde A es la absorbancia experimental, l la longitud del camino óptico a través de la cubeta que contiene la solución (igual a 1.00 cm), ϵ la absorptividad que se busca y c la concentración molar. Para los reactivos puros los valores hallados son :

Para el Ni(II) solo : $C_{Ni} = 1.00 \cdot 10^{-2} M$ $A_{470m\mu} = 0$; Luego $\epsilon_{Ni} = 0$

Para el DHAB solo : $C_{DHAB} = 1.00 \cdot 10^{-4} M$ $A_{470m\mu} = 0,295$

Luego $\epsilon_{DHAB} = 2950$

Para el tratamiento matemático de las absorbancias leídas con las soluciones que contienen el complejo (DHAB)Ni se puede suponer que, como en todas ellas se cumple que $C_{Ni} \gg C_{(DHAB)Ni}$

el equilibrio de formación del complejo se halla prácticamente totalmente desplazado hacia la derecha, o sea, que la concentración de (DHAB)Ni en tales soluciones es prácticamente igual a la de DHAB puesto. Entonces se cumple :

$$A_{(DHAB)Ni} = 1 \cdot \epsilon_{(DHAB)Ni} \cdot C_{DHAB}$$

Se calcula, según Heller y Schwarzenbach, el incremento de absorbancia ΔA experimentado por las soluciones a causa de haberse producido la complejación, y a partir de ΔA se calcula $\Delta \epsilon$, según :

$$\Delta A = A_{(\text{DHAB})\text{Ni}} - A_{\text{DHAB}} - A_{\text{Ni}} = A_{(\text{DHAB})\text{Ni}} - A_{\text{DHAB}}$$

$$\Delta A = 1 \cdot \Delta \epsilon \cdot C_{\text{DHAB}}$$

Los valores de $\Delta \epsilon$ calculados, correspondientes a cada una de las soluciones ensayadas, figuran en la Tabla 5-II. Con ellos, se dispone de los datos suficientes para calcular las variables x e y de la ecuación de Heller y Schwarzenbach :

$$\Delta \epsilon K \frac{C_{\text{Ni}} C_{\text{R}}}{\alpha_{\text{L}} \alpha_{\text{M}} \Delta A [\text{H}]^2} - K \frac{C_{\text{Ni}} + C_{\text{R}}}{\alpha_{\text{L}} \alpha_{\text{M}} [\text{H}]^2} = 1$$

donde :

$$y = \frac{C_{\text{Ni}} C_{\text{R}}}{\alpha_{\text{L}} \alpha_{\text{M}} \Delta A [\text{H}]^2} \quad x = \frac{C_{\text{Ni}} + C_{\text{R}}}{\alpha_{\text{L}} \alpha_{\text{M}} [\text{H}]^2}$$

cuyos valores calculados se incluyen también en dicha Tabla 5-II. En las igualdades anteriores α_{M} representa la razón de concentración de ión metálico no complejoado con el ligando en estudio R partido por la concentración de ion metálico libre. Como que en las soluciones utilizadas al pH de 5.4, el Ni(II) no entra en reacciones competitivos con otros ligandos, como por ejemplo el OH^- , α_{M} es igual a la unidad. En dichas igualdades, α_{L} representa la razón de concentración de ligando R no unido al metal partido por la concentración de ligando libre. Al pH de trabajo y dado el exceso muy grande de Ni(II) presente, el valor de α_{L} se acerca también a la unidad. K representa la constante de equilibrio de la reacción :



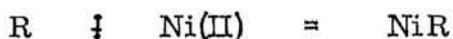
TABLA 5-II

Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad del complejo XNi (X = DHAB). $C_X = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l. pH=5,40 $t=20,0^\circ\text{C}$ $\mu = 0,3$.

sol. nº	C_{Ni}	$A_{470 \text{ m}\mu}$	$\Delta \epsilon 10^4$	$y \cdot 10^{+4}$	$x \cdot 10^{+8}$
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (sin X)	0			
2	----	0,295			
3	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,828	0,533	02,97	1,1
4	$5,04 \cdot 10^{-3}$	0,858	0,563	5,62	3,
5	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,878	0,583	10,85	6..
6	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,882	0,587	16,15	9,..
7	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,914	0,619	20,38	12.:

La representación gráfica de y en función de x da efectivamente una recta, de cuya pendiente ($1,590 \cdot 10^{-4} = 1/\Delta \epsilon$) y ordenada en el origen ($0,72 \cdot 10^{+4} = 1/K \Delta \epsilon$) se deduce el valor de la constante de equilibrio $K = 2,21 \cdot 10^{-8}$.

Ahora bien, la constante de formación que se busca es la que corresponde al equilibrio :



y se designa por β_1 . Esta constante β_1 está evidentemente relacionado con la constante calculada K^1 por la expresión

$$\beta_1 = \frac{K}{K_{a1} K_{a2}}$$

donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de disociación ácida sucesivas del compuesto orgánico que actúa como ligando. Estas constantes han sido determinadas para el o, o'-dihidroxiazobenceno por Diehl y Ellingboe (48), quienes dan los valores de $pK_{a1} = 7,8$ y de $pK_{a2} = 11,5$, a la fuerza iónica de $\mu = 0,1$. Tomando estos valores para el cálculo de β_1 según la ecuación anterior resulta :

$$\log \beta_1 = - 11,64$$

en concordancia aceptable con el valor medio obtenido por el método polarográfico.

Conclusión. - No habiendo aparecido en la literatura química hasta el momento presente ningún estudio cuantitativo de los equilibrios de complejación de iones metálicos en los que participa el o, o'-dihidroxiazobenceno, los resultados obtenidos en el presente capítulo constituyen pues los primeros valores conocidos de constantes de formación de complejos con este ligando. La concordancia de los resultados obtenidos a partir de los dos métodos utilizados permite, además, corroborar una vez más la validez del nuevo procedimiento polarográfico para la determinación de constantes de formación de complejos en los que el ligando es más fácilmente reducible en el electrodo de gotas de mercurio que el ion metálico central.

5 A) COMPLEJACION DE OTROS IONES METALICOS CON
o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

Vista la validez del método polarográfico para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos metálicos que poseen ligandos más fácilmente reducibles en el electrodo gotas que el ion central, demostrada en el capítulo precedente de esta Tesis con el estudio del complejo 1:1 formado por el Ni(II) y el o, o'- dihidroxiazobenceno se ha creído de interés proceder a la aplicación de dicho método a otros complejos metálicos con el mismo ligando. Esta aplicación se ha hecho más con el objetivo de llegara conocer el orden de magnitud de las constantes de estabilidad de algunos complejos de interés (los de los iones Al(III), Co(II), Zn(II), y Mg(II), en particular) que con el de determinar sus valores exactos. Es decir, no se ha hecho un estudio experimental tan completo como en el caso descrito del níquel, sino que se han utilizado directamente los datos obtenidos en la parte 3 C relativa a la descripción del comportamiento polarográfico del o, o'- dihidroxiazobenceno en presencia de metales, datos que se incluyen en las Tablas 3-V y 3VI de dicha parte. En el caso del complejo del Mg(II) se ha partido, además de los resultados del estudio más completo realizado en la parte 7 D (Tabla 7-IV) correspondiente al desarrollo de un método polarográfico para la determinación de microcantidades de dicho ion.

Los datos citados se han sustituido en la ecuación 4-17 y tal como se ha descrito en el caso del Ni(II) se ha procedido al cálculo de las constantes de estabilidad β_1 , habiéndose obtenido los valores que se indican en la Tabla 5-III en la que se incluyen también los correspondientes al Ni(II).

En curso de redacción de la presente Tesis han aparecido unas publicaciones de Diehl relativas a la determinación fluorimétrica de Mg con o, o'- dihidroxiazobenceno que incluyen la determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad β_1 para el complejo formado. El resultado obtenido

por este autor según el método espectrofotométrico es el siguiente: $\log \beta_1 = 4,85$, en muy buena concordancia con el que se obtiene por el método polarográfico.

TABLA 5-III

Constantes de estabilidad de los complejos del DHAB y algunos iones inorgánicos.

pH aprox. 5,7

ION	Conc. mol/l	$\Delta E_{1/2}$	$\log \beta_1$
Al	0,14	0,200	7,7
Ni	0,07	0,298	11,4
Co	0,14	0,138	5,5

pH aprox. 10

ION	conc. mol/l	$\Delta E_{1/2}$	$\log \beta_1$
Al	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,087	6,8 (aprox.)
Zn	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,061	5,9 (aprox.)
Mg	0,7(prec.)	0,137	4,86
	0,14	0,137	5,05

6. - ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTE-
QUIOMETRIA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE o-HI-
DROXIAZOBENCENO Y o, o' -DIHIDROXIAZOBEN-
CENO.

Se ha creído de interés proceder a la determinación de la estequiometría de algunos complejos estudiados en la presente Tesis y en especial de los complejos originados en las reacciones que han motivado la puesta a punto de nuevos procedimientos de determinación cuantitativa de iones inorgánicos. Por ello se ha estudiado la proporción en que se encuentran combinados en solución el ion metálico y el ligando de los siguientes complejos: el formado por paladio y o-hidroxi-azobenceno y los formados por molibdeno o por níquel y o, o'-dihidroxi-azobenceno. Se ha creído necesaria la determinación de la estequiometría de este complejo de níquel por el interés derivado del estudio polarográfico y espectrofotométrico realizado para el cálculo de la constante de formación del mismo, en cuyo cálculo se ha hecho la hipótesis (que se confirma con los resultados del presente capítulo) de que en solución existe de modo preponderante el complejo 1:1. El estudio de la estequiometría de los otros dos complejos citados, paladio y molibdeno, tiene la finalidad de permitir el conocimiento de la composición de los compuestos responsables de las coloraciones que son base de los procedimientos de determinación espectrofotométrica de dichos metales que se describen en capítulos posteriores. No se ha procedido, en cambio, al estudio de la estequiometría del complejo de magnesio con o, o'-dihidroxi-azobenceno (cuya reacción de formación ha permitido también el desarrollo de un nuevo método polarográfico de determinación de magnesio) por haber sido ya realizada recientemente por Diehl (48).

Para la determinación de la estequiometría de los complejos antes citados se ha utilizado el método de las variaciones continuas vulgarmente llamado de Job (89b), y en el caso del complejo de molibdeno y o, o'-dihidroxiazobenceno también el de las razones molares (71 a).

Los resultados obtenidos concuerdan con los que eran de esperar de acuerdo con los conocimientos actuales sobre la química de los compuestos de coordinación. Así, en el caso del o, o'-hidroxiazobenceno, ligando con dos grupos capaces de intervenir en la complejación de iones metálicos, el grupo -OH y el puente azo, se forma con el ion Pd(II) según se describe a continuación un complejo soluble (en agua-dioxano 1:4) con una razón molar metal/ligando igual a 1:2, satisfaciendo el índice de coordinación de 4, usual de este ion metálico. Consideraciones estéricas parecen inducir a creer necesario, para hacer posible la configuración cuadrada plana favorecida en los complejos de Pd(II), que debe coordinarse preferentemente la forma sin- del o-hidroxiazobenceno antes que la forma anti- del mismo (cosa que se ha comprobado por medio de los modelos atómicos a escala, modelo Catalin

En el caso del o, o'-dihidroxiazobenceno, que posee tres grupos capaces de intervenir en la complejación, los dos grupos hidroxilo y el puente azo, se forma con el Ni(II) un complejo soluble (en agua-etanol) con una razón molar metal/ligando igual a 1:1, de acuerdo con lo previsto ya en el capítulo precedente. El índice de coordinación más frecuente del Ni(II), igual a cuatro, debe ser satisfecho evidentemente con intervención de moléculas de agua del disolvente, no pareciendo verosímil que al valor del pH a que se trabaja lo sea con grupos hidroxilo- (según las Tablas publicadas por Ringbom (135a) la fracción hidrolizada de ion Ni(II) no alcanza a ser apreciable, por ejemplo del orden de 0, 01, hasta un valor del pH=8).

En el caso del complejo de Mo(VI) con el mismo ligando (soluble en agua-etanol 1:1) la razón molar metal/ligando hallada es igual a 1:2. No parece que la formación del complejo vaya acompañada de ninguna reacción de oxidación-reducción, es decir, parece ser que el complejo formado es realmente de Mo(VI). No se ha determinado qué tipo de ligando puede satisfacer el resto

de las posiciones de coordinación del Mo(VI) que deja libres el dihidroxiazobenceno, aunque parece verosímil que, dadas las especiales propiedades químicas de este elemento de transición sean precisamente los grupos oxo ya contenidos en el ion molibdato. Resulta muy aventurado afirmar nada, a partir de los únicos datos obtenidos, relativo a la participación o no del propio grupo azo en la coordinación.

Para las determinaciones experimentales de la estequiometría de los complejos formados y estudiados en el presente capítulo se trabajó en condiciones análogas a las utilizadas en las determinaciones cuantitativas correspondientes (véase los capítulos respectivos). Los aparatos empleados en las determinaciones fueron: un espectrofotómetro Beckman, modelo DU, con cubetas de 1,00 cm en todos los casos y un medidor de pH Radiometer, modelo 4.

En todas las experiencias en las que se trabajó según el método de las variaciones continuas se tomaron V ml de solución de ion metálico de concentración M y V' ml de solución de reactivo de concentración M' de tal forma que la relación $V'M'/(VM + V'M')$ variara entre 0 y 1. Al aplicar el método de las razones molares al complejo de Mo y DHAB se preparó una serie de soluciones que contenían una cantidad fina e igual para todas ellas de reactivo, a las que se adicionaron V ml de solución de Mo de molaridad M. Los valores correspondientes de V, V', M y M' junto con las demás condiciones experimentales en las que se trabajó en cada caso particular se describen a continuación.

1. - ESTUDIO DEL COMPLEJO FORMADO POR EL PALADIO Y EL o-HIDROXIAZOBENCENO.

Las diversas soluciones preparadas contenían V ml de solución de Pd $1,07 \cdot 10^{-3}$ M, V' ml de solución de o-hidroxiazobenceno $0,995 \cdot 10^{-3}$ M, 1,0 ml de solución tampón de pH 4,80, preparada a partir de volúmenes iguales de acetato sódico 2 M y ácido acético 2 M, 3 ml de dioxano y agua destilada hasta un total de 10 ml. Las soluciones obtenidas se calentaron a 60-65°

durante 20 minutos, y después de 10 minutos más a temperatura ambiente, se procedió a la lectura en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 546 m μ . En la Tabla 6-I (en la que R = reactivo, n = moles Pd/(moles Pd + moles R) y A = absorbancia leída) se dan los resultados obtenidos.

TABLA 6-I

Método de las variaciones continuas para el compuesto Pd + o-hidroxiazobenceno.

V ml Pd	V ml R	n	A
1,86	0,0	1,00	0,046
1,67	0,20	0,90	0,066
1,49	0,40	0,80	0,120
1,30	0,60	0,70	0,155
1,12	0,80	0,60	0,204
0,93	1,00	0,50	0,256
0,74	1,20	0,40	0,313
0,65	1,30	0,35	0,336
0,56	1,40	0,30	0,319
0,46	1,50	0,25	0,265
0,37	1,60	0,20	0,194
0,28	1,70	0,15	0,155
0,18	1,80	0,10	0,101
0,09	1,90	0,05	0,065
0,00	2,00	0,00	0,005

La representación gráfica de A en función de n da una curva con un máximo y dos tramos prácticamente rectilíneos en sus extremos que se intersectan en un punto de abscisa

$n=0,33$ lo cual corresponde a la formación de un complejo en el que la razón Pd/HAB es igual a 1:2 (Fig. 6-1).

2. - ESTUDIO DEL COMPLEJO FORMADO POR EL MOLIBDENO Y EL o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO.

A) Método de las variaciones continuas.

Se prepararon una serie de soluciones con V ml de solución de Mo $4,236 \cdot 10^{-3}$ M (solución 1) y de Mo $4,236 \cdot 10^{-4}$ M (solución 2), V' ml de solución de o, o'-dihidroxiazobenceno $1,00 \cdot 10^{-3}$ M, 2,0 ml de H_3PO_4 al 20 %, 5,0 ml de etanol y agua hasta un total de 10,0 ml. Después de transcurridos 10 minutos de preparadas las soluciones se efectuó la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro a 500 m μ . En la Tabla 6-II (en la que R=reactivo, n = moles Mo/(moles Mo + moles R)) se dan los resultados obtenidos.

La representación gráfica de los valores de A obtenidos en función de n da una curva con un máximo pronunciado. La intersección de las tangentes a la curva en sus extremos (caracterizados por sendos tramos casi rectilíneos) tiene lugar en un punto de abscisa $n=0,35$ que indica la formación de un compuesto en el que la razón Mo/DHAB es igual a 1:2 (el valor teórico corresponde a $n=0,33$) (fig 6-2).

TABLA 6-II

Método de las variaciones continuas para el compuesto
Mo 4 o, o'-dihidroxiazobenceno.

V ml Mo	V' ml R	n	A
0,60 sol2	2,25	0,10	0,208
1,20 "	2,00	0,20	0,301
1,80 "	1,75	0,30	0,347
2,10 "	1,62	0,35	0,367
2,40 "	1,50	0,40	0,377
2,70 "	1,37	0,45	0,357
0,30 sol 1	1,25	0,50	0,337
0,32 "	1,12	0,55	0,310
0,35 "	1,00	0,60	0,284
0,40 "	0,75	0,70	0,201
0,47 "	0,50	0,80	0,161
0,53 "	0,25	0,90	0,086

B) Método de las razones molares.

Se prepararon una serie de soluciones que contenían V ml de solución de Mo 4, $236 \cdot 10^{-3}$ M (solución 1) o de Mo 4, $236 \cdot 10^{-4}$ M (solución 2), y a ellas se adicionaron en todos los casos 0,5 ml de solución de o, o'-dihidroxiazobenceno 10^{-3} M; 2,0 ml de H_3PO_4 al 20 %, 5 ml de alcohol y agua hasta un total de 10,0 ml. Después de esperar 10 minutos se leyó la absorbancia A a la longitud de onda de 500 m μ en el espectrofotómetro. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6-III en la que n indica la razón (moles Mo/moles R).

TABLA 6-III

Método de las razones molares para el compuesto Mo: 4
o, o-dihidroxiazobenceno (cantidad de éste constante = $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoles)

V ml Mo	n	A
0,35 sol 2	0,10	0,114
0,71 "	0,20	0,161
1,10 "	0,30	0,187
1,40 "	0,40	0,237
1,80 "	0,50	0,268
2,10 "	0,60	0,276
0,25 sol 1	0,70	0,284
0,28 "	0,80	0,292
0,32 "	0,90	0,310
0,35 "	1,00	0,317
0,42 "	1,30	0,328
0,50 "	1,40	0,347

Representados gráficamente los valores de A en función de n se obtienen dos tramos prácticamente rectilíneos, uno primero rápidamente creciente para los valores de n menores, uno segundo casi horizontal para valores de n mayores. Las prolongaciones de estos tramos se intersectan en un punto de abscisa igual a 0,5, lo cual corresponde a la formación de un complejo con 2 moles de R por átomo gramo de Mo, corroborando el resultado anterior, según el método de Job (Fig 6-3).

3. - ESTUDIO DEL COMPLEJO FORMADO POR EL NIQUEL Y EL o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO.

Se prepararon una serie de soluciones que contenían V ml de solución de Ni $1,64 \cdot 10^{-4}$ M, V' ml de solución de o, o'-dihidroxiazobenceno de concentración $1,093 \cdot 10^{-4}$ M, 5 ml de solución tampón de pH 4,80 formado por ácido acético 2 M y acetato sódico 2 M, 1,5 ml de alcohol y agua destilada hasta un total de 10,0 ml. Transcurridos 15 minutos se leyó la absorbancia a la longitud de onda de 540 m μ en el espectrofotómetro y los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 6-IV (en la que R=reactivo, n= moles Ni/(moles Ni + moles R) y A la absorbancia leída).

TABLA 6-IV

Método de las variaciones continuas para el compuesto Ni + o, o'-dihidroxiazobenceno

V ml Ni	V' ml R	n	A
0,09	0,77	0,17	0,137
0,12	0,73	0,20	0,155
0,15	0,69	0,25	0,168
0,20	0,61	0,33	0,237
0,31	0,46	0,50	0,284
0,41	0,30	0,66	0,252
0,46	0,23	0,75	0,222
0,49	0,18	0,80	0,200
0,52	0,13	0,85	0,143
0,61	0,0	1,0	0,0

La representación gráfica de los valores de A obtenidos frente a n da lugar a una curva con un máximo. La intersección de las tangentes a la curva a ambos lados del máximo tiene lugar en un punto para el cual $n = 0,46$ lo cual indica la formación de un compuesto en el que la relación moles Ni/moles R es igual a 1:1 (el valor teórico corresponde a $n = 0,50$) (Fig 6-4).

Fig. 6-I
Pd+HAB
Método de las variaciones
continuas.

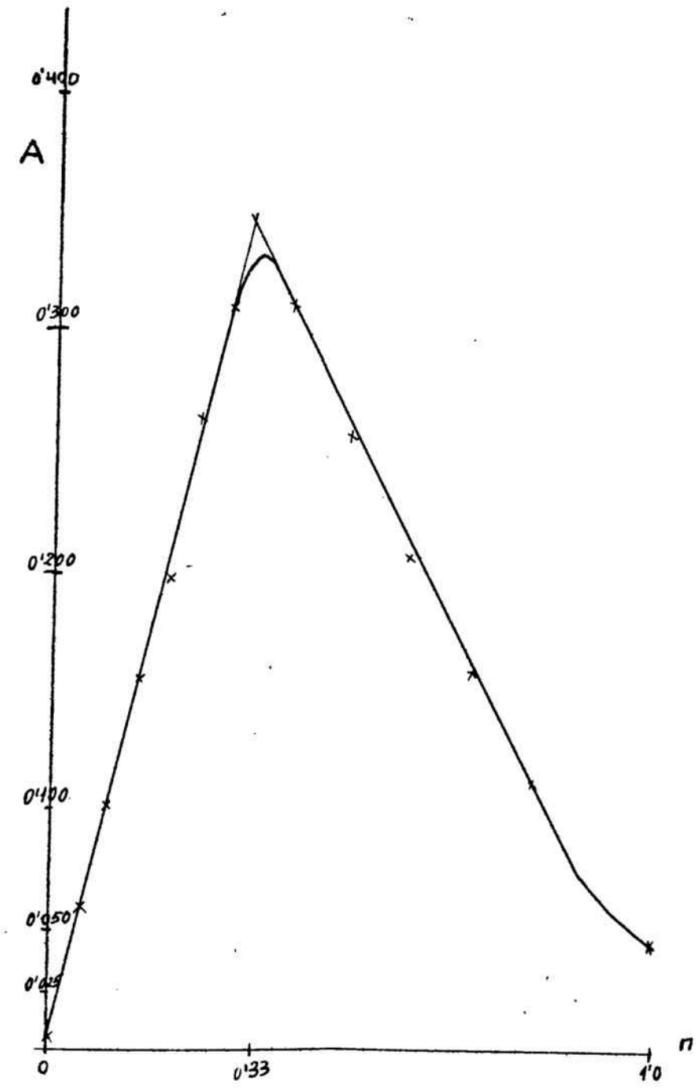


Fig. 6-II
Mo+DHAB
Método de las variaciones
continuas.

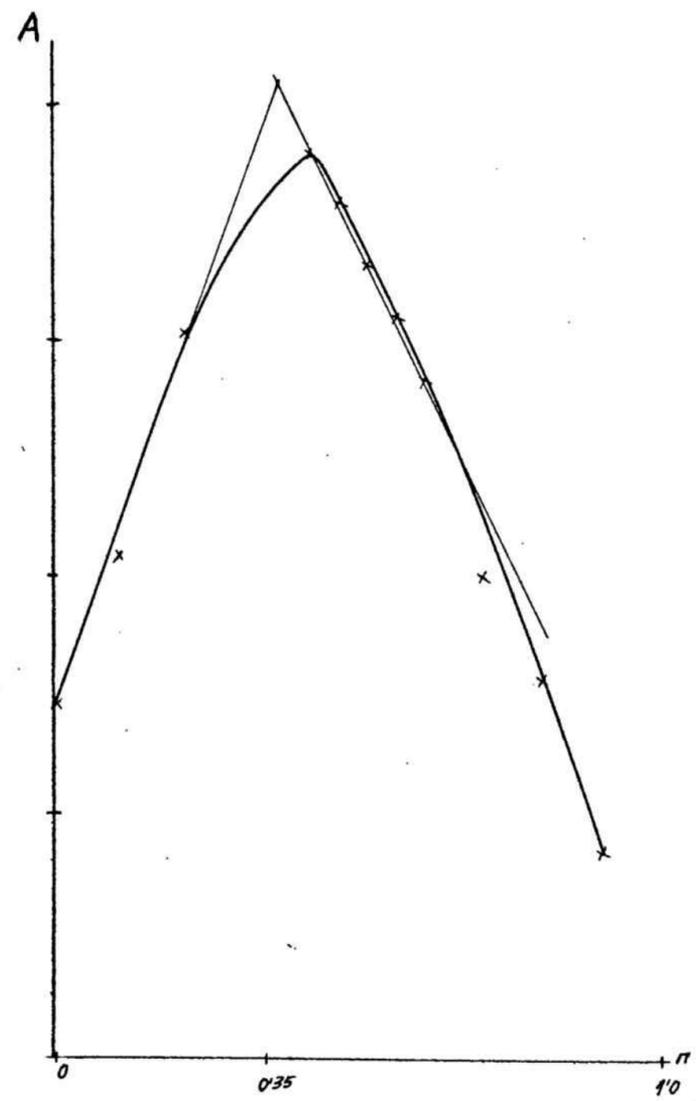


Fig. 6-III
Mo+DHAB
Método de las razones
molares.

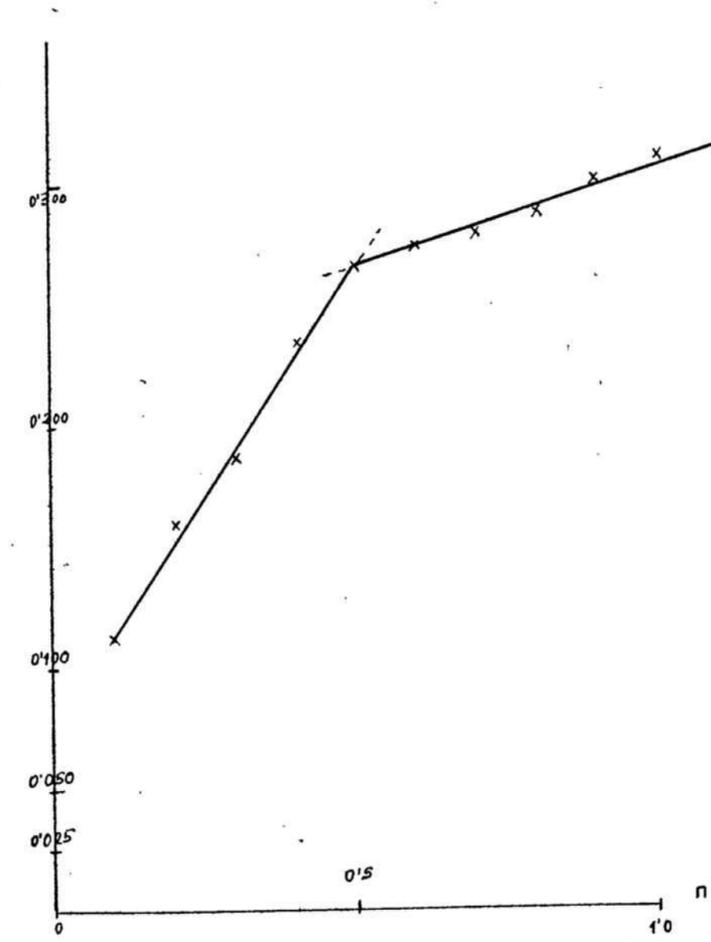
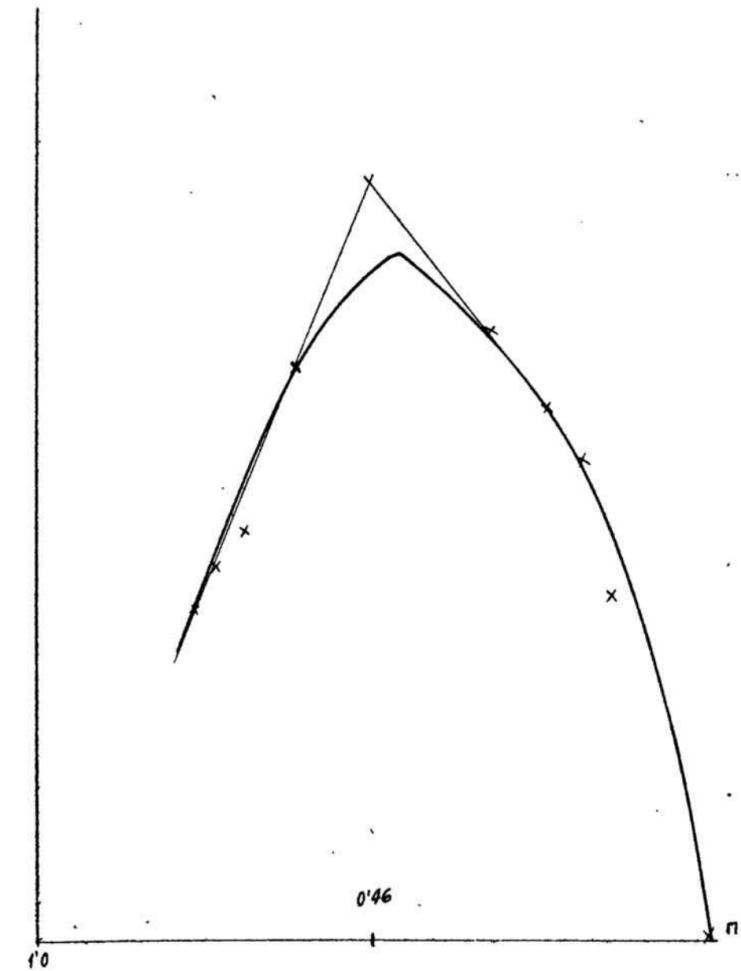


Fig 6-IV
Ni+DHAB
Método de las variaciones
continuas.



7.- APLICACIONES CUANTITATIVAS

El estudio realizado de varios aspectos del comportamiento químico de los azoderivados ortosustituídos que son objeto de esta Tesis y que se describe en las páginas precedentes, ha proporcionado un cuerpo de información que ha sugerido varias posibilidades de aplicación de aquéllos a determinaciones cuantitativas.

Se han utilizado, por una parte, los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad cualitativa de tales compuestos frente a iones inorgánicos, para seleccionar algunas reacciones de formación de complejos coloreados solubles especialmente sensibles o selectivas con objeto de estudiar la posibilidad de desarrollar los correspondientes métodos absorciométricos de determinación de iones. Ello ha sido posible en el caso del Pd(II) con o-hidroxiazobenceno y en el del Mo(VI) con o, o' -dihidroxiazobenceno, obteniéndose en ambos casos procedimientos de determinación de sensibilidad relativamente elevada y prácticamente exentos de interferencias, los cuales se describen en las páginas que siguen.

Por otra parte, el comportamiento polarográfico característico de los azoderivados estudiados, en particular del o, o' -dihidroxiazobenceno, en presencia de iones metálicos, ha sido utilizado como base de nuevos procedimientos cuantitativos para la determinación de iones metálicos, según líneas de trabajo análogas a las utilizadas por Willard y Dean (164) para la determinación de Al(III) con Negro Solochrome etc. Empleando dicha técnica polarográfica se ha podido aplicar cuantitativamente el o, o' -dihidroxiazobenceno a la determinación, no sólo del citado Al(III) sino también de otros iones, como Ni(II) siendo digno de mención el nuevo procedimiento cuantitativo para el Mg(II) que se describe posteriormente, apto para determinar pequeñas cantidades de éste aún en presencia de grandes cantidades de Ca(II).

Se ha estudiado la aplicación de algunos de los procedimientos cuantitativos aquí desarrollados a la resolución de problemas analíticos prácticos: en esta línea de trabajo se ha

conseguido encontrar un procedimiento para la determinación directa de Mo en aceros inoxidable y otro para la determinación polarográfica directa de Mg en aguas.

Todo ello se describe en el capítulo a continuación.

7 A) DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO CON o-HIDROXIAZOBENCENO

Como ya ha sido descrito en la parte cualitativa general de la presente Tesis el o-hidroxiazobenceno da una reacción con el ion Pd(II) prácticamente específica (sólo interfiere Ce(IV), no interfieren los metales nobles) y de sensibilidad relativamente elevada (límite de dilución : $1:7 \cdot 10^5$), que hemos propuesto como nueva reacción para el reconocimiento cualitativo de dicho ion. El hecho de que los metales nobles, y en particular el Pt, no constituyan interferencia en esta reacción de reconocimiento, y de que su sensibilidad alcance un valor relativamente elevado, nos han sugerido la conveniencia de estudiar su posible aplicación cuantitativa a la determinación de paladio. Para la determinación de este metal se dispone ya de varios reactivos excelentes (97a), siendo utilizados de preferencia varias oximas y nitrosoaminas; para su determinación colorimétrica se suele emplear como reactivo la dimetilglioxima o la alfa-furildioxima, siendo en ambos casos necesaria la extracción previa con cloroformo del complejo coloreado formado, o la p-nitrosodifenilamina o la p-nitrosodimetilanilina, con cuyos reactivos se tropieza con la interferencia del Au (que puede eliminarse por extracción previa con éter) y con la del Pt (si está presente en cantidades mayores que el Pd).

La citada reacción con o-hidroxiazobenceno nos ha permitido poner a punto un nuevo método colorimétrico o espectrofotométrico para la determinación de pequeñas cantidades de paladio (de 0,4 a 20 $\mu\text{g/ml}$), que se puede realizar en un medio tamponado de ácido acético y acetato sódico, empleando agua-dioxano aproximadamente 1:4 como disolvente. Según este método no se requiere la extracción previa del complejo coloreado, con las ventajas inherentes a esta técnica de una mayor sencillez operativa, una mayor rapidez y una mayor exactitud (pues se evitan las posibles pérdidas debidas a una extracción incompleta y los inconvenientes debidos a la volatilidad de muchos de los disolventes empleados para las extrac-

ciones), puestas ya de manifiesto en trabajos anteriores de esta misma escuela (4a 23a). Se ha encontrado que, en las condiciones operatorias que se han considerado óptimas y que se describen después, únicamente constituyen interferencia en la determinación del paladio muy grandes cantidades de Ag y de Pt.

Al tratar una solución de Pd(II), de un pH regulado entre 4 y 6, con solución de *o*-hidroxiazobenceno, se produce un precipitado inicialmente amarillo que con el tiempo se oscurece pasando a rojo-ladrillo y finalmente a violeta. Si se calienta a 60 - 65° C, la aparición del color rojo-violeta tiene lugar mucho más rápidamente. Habiéndose observado que dicho precipitado es soluble en algunos disolventes orgánicos, se estudió la posibilidad de obtener la coloración en una fase homogénea ensayando la reacción en presencia de varios de aquéllos miscibles en agua, en particular de varios alcoholes, glicoles, poliglicoles, éteres de poliglicoles y otros poliéteres. Se vió que se formaba una sola fase intensamente coloreada en los casos del dioxano, del butilglicol y del butilcarbitol; se observó que la coloración se desarrollaba lentamente con el tiempo (evolucionando hacia un valor máximo estable durante las primeras 24 horas) pero que se podía acelerar notablemente la estabilización del color calentando unos minutos la mezcla reaccionante en un baño de agua a 60 - 65° C; se comprobó finalmente que la coloración era debida a la formación de un producto en disolución verdadera y no a la dispersión coloidal del precipitado que se obtiene en ausencia del disolvente orgánico, porque, dejando las muestras preparadas en reposo durante varias semanas, éstas conservaron su limpidez y su color, sin depositar producto insoluble alguno.

Se determinaron los espectros visible y ultravioleta de las soluciones obtenidas en agua-dioxano por reacción del Pd(II) con exceso de *o*-hidroxiazobenceno en presencia de diferentes soluciones tampón, y se vió que la coloración era muy débil en medio ácido fuerte, muy intensa a valores del pH de 4,5 a 6,0 y algo más débil en medio alcalino. A los pH de 4,5 a 6, el espectro presenta un máximo a 546 m μ , al que corresponde una absorptividad molar (calculada por átomo-gramo de Pd) de alrededor de 8000. Se comprobó que a dichos valores del pH, a la longitud de onda de 546 m μ y

empleando cubetas de 1 cm de espesor, la coloración obtenida cumple con la ley de Beer en el intervalo de 0,4 a 20 $\mu\text{g/ml}$.

Se ha estudiado si otros iones que suelen encontrarse conjuntamente con el Pd constituyen interferencias en el método de la determinación que se propone, comprobándose que de entre los metales nobles sólo grandes cantidades de Ag (que producen en el medio de reacción una turbidez negruzca) y cantidades de Pt más de 20 veces mayores que la de Pd producen errores en la determinación de éste, pero es posible aún así la determinación del mismo si a las soluciones patrón de Pd se les añade Pt en cantidad similar a la existente en el problema. La determinación de Pd se puede realizar con toda exactitud en presencia de cantidades de Rh, Au, Ir, etc., hasta de más de cien veces mayores que la de Pd presente.

De todo el estudio realizado hemos concluido que la determinación espectrofotométrica de Pd puede realizarse según el siguiente procedimiento.

PROCEDIMIENTO : La muestra que contiene Pd se disuelve por los métodos usuales, y se ajusta con agua la concentración de la solución obtenida para que esté comprendida aproximadamente entre 4 y 200 $\mu\text{g/ml}$ (correspondiendo a diluciones de $1/2.5 \cdot 10^5$ y $1/5 \cdot 10^3$, respectivamente).

En un matraz aforado de 10 ml se introduce un volumen de 1 ml, exactamente medido, de esta solución problema de Pd(II), a continuación se ajusta el pH adicionando 1 ml de solución tampón de ácido acético 2 M y acetato sódico 2 M (de pH entre 4,5 y 6,0), se agrega 1,0 ml de solución de *o*-hidroxiazobenceno al 0,2% en NaOH 0,04 M y se completa a volumen con dioxano. Se introduce el matraz aforado en un baño de agua a 60 - 65° C durante 20 minutos, se deja enfriar y, una vez a la temperatura ambiente (o sea, a los 30 minutos de haber mezclado los reactivos) se lee la absorbancia en el espectrofotómetro, a 546 $m\mu$, (o en un colorímetro provisto de un filtro de transmisión máxima alrededor de dicha longitud de onda) frente a un blanco constituido por 1 ml de la solución tampón descrita, 2 ml de agua y 7 ml de dioxano. El contenido en Pd(II) se lee de

una curva de calibración preparada del mismo modo a partir de soluciones patrón de Pd(II).

Caso de que la muestra problema contenga Pt en cantidad grande (mayor de 20 veces la de Pd) es imprescindible trazar la curva de calibración con soluciones patrón de Pd(II) que contengan cantidades de Pt del mismo orden.

PARTE EXPERIMENTAL

1. - Soluciones empleadas

a) Solución de reactivo : 0,2 g de o-hidroxiazobenceno, se disuelven en 2 ml NaOH 2 M y se diluyen con agua destilada hasta 100 ml.

b) Soluciones de Pd(II) y de otros iones metálicos : Se han preparado soluciones madre de Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ag(I), Au(III), Ir(IV) y Ru(IV) que contenían 1,0 g de ion metálico por litro, a partir de sales de dichos iones, calidad reactivo, de la casa Merck (para el Ir y el Ru se han empleado los hexacloro-complejos preparados por nosotros a partir de los metales puros). La concentración de la solución de Pd(II) se ha determinado gravimétricamente con dimetilglioxima. Por diluciones adecuadas de estas soluciones madre con agua destilada se han preparado las soluciones de trabajo.

c) Soluciones modificadoras del medio : Se han empleado las siguientes ; ácido acético 2 M, pH 2,30; ácido dietilbarbitúrico 0,1 M y su sal sódica 0,1 M pH 8,40 ; y las preparadas por mezcla de diferentes volúmenes de ácido acético 2 M y acetato sódico 2 M, en las razones 10/1 1/1 y 1/9, de pH 3,85, 4,80 y 5,62, respectivamente.

2. - Solubilidad del complejo en diferentes disolventes

A partir de 1,0 ml de solución de Pd(II) al 1 por mil se ha realizado la reacción de precipitación del supuesto complejo agregan-

do 0,5 ml de solución tampón (de pH 4,80) y 0,5 ml de solución de reactivo. Al cabo de algunos minutos se forma un precipitado rojo-violáceo cuya solubilidad en varios disolventes orgánicos se ha ensayado. Los disolventes estudiados han sido; etanol, isopropanol, dioxano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles (200, 300, 400 y 600), metilenglicol, butilglicol, carbitoles (carbitol-solvent, butilcarbitol), n-hexilcellosolve y metilciclohexanol.

Los resultados obtenidos son los siguientes : El precipitado formado en las condiciones dichas se disuelve perfectamente, formando una sola fase, en dioxano (cantidad mínima : 5 ml), en butilglicol (cant. mín. : 7 ml) y en butilcarbitol (cant. mín.: 8 ml), y se extrae completamente en la fase orgánica obtenida después de agitar con 2 ml de n-hexilcellosolve. En los demás disolventes ensayados y en cantidades de hasta 10 veces el volumen de solución que contiene el precipitado, éste no se disuelve apreciablemente.

Se ha comprobado que la fase coloreada obtenida es una verdadera solución y no dispersión coloidal del precipitado inicial, observando las muestras obtenidas durante 94 días y midiendo su absorbancia varias veces durante este período. Todas ellas han conservado su limpidez, sin que separaran sedimento alguno, y han dado lecturas de la absorción en el espectrofotómetro, a 546 m μ , prácticamente constantes.

3.- Espectro visible y ultravioleta. Dependencia del pH.

Aparato empleado : Espectrofotómetro de doble retículo de difracción, provisto de registrador automático, modelo Spectronio 505, de la casa Bausch & Lomb.

Se ha determinado el espectro visible y ultravioleta de las soluciones obtenidas a partir de 1,0 ml de solución de Pd(II) con 114,5 μ g/ml, 0,5 ml de solución tampón, 0,5 ml de reactivo al 0,2% y dioxano en cantidad suficiente para enrasar un matraz aforado de 10 ml, así como los de las soluciones obtenidas análogamente pero en ausencia de Pd(II). Las soluciones tampón utilizadas poseían valores de pH de 2,30, 3,85, 4,80, 5,60 y 8,40.

Los espectros se han determinado 14 horas después de mezclar los reactivos : cuando luego se ha visto que calentando durante 20 min. a 60-65° C la coloración se desarrollaba mucho más rápidamente se ha repetido la determinación de los espectros después de 30 minutos, obteniéndose prácticamente las mismas curvas.

En la zona visible, y a las concentraciones de *o*-hidroxiazobenceno empleadas, este reactivo no presenta a ninguno de los pH estudiados, banda de absorción alguna : el producto de la reacción del Pd(II) con dicho reactivo presenta en cambio una ancha banda de absorción, dependiendo del pH tanto la longitud de onda de absorbancia máxima, como el coeficiente de absorptividad molar correspondiente (que se ha calculado admitiendo la presencia de un átomo-gramo de Pd por mol de complejo formado).

A continuación se dan los valores obtenidos, indicando sucesivamente los de pH, λ máx (en m μ) y A observada para una solución que contenía 11,45 μ g Pd/ml :

<u>pH</u>	<u>λ máx. m μ</u>	<u>A</u>
2,3	472	0,131
3,8	495	0,222
4,8	546	0,831
5,6	546	0,835
8,4	526	0,250

Resulta pues, que en el intervalo de pH comprendido entre 4,5 y 6,0 la coloración que se desarrolla alcanza una intensidad máxima de valor prácticamente constante en todo dicho intervalo (coeficiente de absorptividad molar a 546 m μ del orden de 8000), lo cual hace que el ajuste exacto del pH no sea factor crítico o en el procedimiento de determinación que se propone en el presente trabajo, siendo suficiente fijarlo entre los límites de 4,5 a 6,0 citados.

Incidentalmente, cabe citar que aunque el desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más larga para valores de pH más altos pueda hacer pensar en la formación de un complejo diferente entre el Pd y el reactivo, también éste se disuelve perfectamente en dioxano y en butilcarbitol, dando soluciones verdaderas a todos los pH ensayados.

4. - Variación de la coloración con el tiempo

Habiéndose observado que la coloración que se obtiene por reacción del Pd(II) con *o*-hidroxiazobenceno a un pH entre 4,5 y 6,0 se desarrolla con notable lentitud, se realizó en un espectrofotómetro Beckman, modelo DU, a 546 m μ y empleando cubetas corex de 1,00 cm, la determinación de la variación en función de tiempo de la absorción óptica de dos soluciones preparadas mezclando 0,53 ml de Pd(II) $1,07 \cdot 10^{-2}$ M, 0,5 ml de solución tampón, (respectivamente de pH 4,80 y 5,60), 0,5 ml de reactivo al 0,2%, 8 ml de dioxano y agua hasta 10 ml. En ambos casos se obtuvo un rápido incremento de la coloración en los primeros 120 minutos (por ejemplo, la solución que contenía tampón de pH 4,80 dió las lecturas siguientes : a 10 min, A = 0,131 ; a 30 min, A = 0,208 ; a 60 min, A = 0,301; a 120 min, A = 0,408), aumentando después la absorción más lentamente pero de un modo continuo durante las primeras 24 horas (a las 6 h, A = 0,523, a 8 h, A = 0,526 ; a 24 h, A = 0,536), pudiéndose afirmar pues que a partir de las 7-8 horas su valor se había ya prácticamente estabilizado.

Se ha visto que, si después de mezclar los reactivos se somete la mezcla a un calentamiento a 60-65 $^{\circ}$ C en un baño de agua, durante 20 min y se enfría a temperatura ambiente antes de leer la absorción, se obtiene un desarrollo mucho más rápido de la coloración (con la misma concentración de Pd y al mismo pH se obtuvo, a los 30 min, A = 0,526, valor idéntico que el obtenido en frío al cabo de 8 horas), pudiéndose, pues, afirmar que a partir de los 30 minutos la intensidad ha alcanzado prácticamente su máximo.

§. - Cumplimiento de la ley de Beer

Se ha comprobado que la relación entre la absorbancia de la solución coloreada obtenida por reacción del Pd(II) con el *o*-hidroxiazobenceno, y la concentración en Pd(II) de la misma es rigurosamente lineal en el intervalo entre 0,4 y 20 μ g Pd/ml y en las condiciones que se citan a continuación. Para ello, se ha preparado una serie de soluciones que contenían V ml de Pd(II) $1,07 \cdot 10^{-3}$ M, 0,5 ml de tampón de pH 4,80, 0,5 ml de reactivo al 0,2%, agua hasta 3 ml y dioxano hasta 10 ml. Se han tomado valores de V adecuados para obtener concentraciones finales de Pd comprendidas entre 0,2 y 23 μ g/ml, y se han determinado las absorbancias correspondientes (en cubetas de 1,00 cm a 546 m μ), habiéndose obtenido los valores de A que se dan en la Tabla 7-I. En ella se ve que resulta una estricta proporcionalidad entre las lecturas de la absorbancia y las concentraciones de Pd, entre los límites citados de 0,4 y 20 μ g/ml,

TABLA 7-I. Relación entre la absorbancia y la concentración de Pd(II)

V, ml	0,02	0,05	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00	1,40	1,50
c, μ g/ml	0,23	0,57	1,14	3,43	5,72	8,02	11,45	16,03	17,17
A	0,029	0,046	0,078	0,229	0,409	0,538	0,740	1,013	1,161
<hr/>									
V, ml	1,70	2,00							
c, μ g/ml	19,46	22,90							
A	1,229	1,296							

siendo el intervalo óptimo para la realización de la determinación analítica el comprendido entre 1, 2 y 16 μ g/ml empleando cubetas de 1,00 cm. La representación gráfica de la absorbancia-en

función de la concentración da una recta de pendiente igual a 0,0631 unidades de absorbancia por $\mu\text{g/ml}$, la cual pasa exactamente por el origen.

6.- Interferencias

Interfiere el ion Ce(IV) , que en las condiciones de la determinación da un precipitado amarillo.

Se ha realizado por otra parte, la determinación de Pd(II) a partir de una solución que contenía $5,7 \mu\text{g/ml}$ (la cual da una absorbancia de $A = 0,416$), previa la adición de cantidades de Ag(I) , Pt(IV) , Au(III) , Rh(III) , Ir(IV) y Ru(IV) , diez, veinte y cien veces mayores que la de Pd presente. Los valores de absorbancia obtenidos no difieren significativamente de los que da la solución de Pd solo más que en el caso de la Ag y en el del Pt(IV) , para este último sólo en el caso de una relación de concentraciones de Pt a Pd igual a 20:1 o mayor.

7 B. - DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE MOLIBDENO CON o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

En el estudio cualitativo general descrito anteriormente pudo verse que el molibdeno en medio ácido da lugar a una reacción coloreada con el o, o'-dihidroxiazobenceno, reacción que si bien no es de muy elevada sensibilidad, pues alcanza un límite de dilución de $1 \cdot 10^{-5}$, si en cambio es prácticamente específica, pues la única interferencia que presenta en las condiciones que se indican es el circonio. Esta especificidad de la reacción nos impulsó a considerar la posibilidad de su utilización al análisis cuantitativo y el estudio pertinente realizado nos ha llevado a la puesta a punto de un nuevo método absorciométrico directo de determinación de molibdeno. Además el hecho de que en esta reacción no interfieran los iones Cr, Ni ni Fe nos ha permitido la aplicación del nuevo método a la determinación de Mo en aceros inoxidable directamente sobre la solución de la muestra de acero sin necesidad de separación previa, tal como se describirá más adelante.

En la bibliografía química se encuentran descritos una gran variedad de métodos para la determinación de Mo en general, y particularmente para su determinación en aceros (resúmenes críticos de los principales de estos métodos pueden encontrarse en las obras de Kodama (97a) y de Busev (23b). En su gran mayoría estos métodos presentan la característica común de exigir una primera etapa de separación previa, sea por precipitación, sea por extracción del compuesto formado entre el Mo y el reactivo o entre el Mo y un agente complejante auxiliar, para evitar, entre otras, las interferencias de los iones indicados, en especial la del Fe. Así, por ejemplo, para la determinación de Mo en aceros se utilizan corrientemente bien sea los métodos gravimétricos basados en la precipitación del oxinato o del sulfuro, bien sea el método colorimétrico con tiocianato, previa extracción con disolventes orgánicos del complejo formado. Aunque son métodos de gran exactitud, presentan las limitaciones derivadas del paso previo de separación y, en el caso del método al tiocianato, además, las debidas a la poca estabilidad del color formado.

A pesar de haber sido propuestas múltiples modificaciones a este método para mejorarlo, persisten estas limitaciones en mayor o menor grado.

Basándonos en la reacción con *o, o'*-dihidroxiazobenceno hemos podido desarrollar un nuevo método colorimétrico o espectrofotométrico para la determinación de pequeñas cantidades de molibdeno (de 1 a 16 $\mu\text{g/ml}$), según el cual se obvian las limitaciones citadas, pues puede llevarse a cabo de un modo general directamente sobre la muestra problema de molibdeno, aún en presencia de excesos grandes de otros iones, entre los cuales nos interesa destacar los de Fe, Cr y Ni. Sólo en el caso de coexistir con Zr es necesaria una separación previa.

Tal como se ha descrito antes, el procedimiento de ensayo cualitativo para la detección de Mo consiste en esquema en adicionar a la solución problema una cantidad de HCl 2 M (u otro ácido) hasta un pH 1-2, a continuación el reactivo y finalmente alcohol hasta disolución del precipitado inicialmente formado. Se obtiene así una solución de color rojizo, color que se intensifica durante unos minutos hasta estabilizarse pronto de modo que parece permanente. Sobre esta base se ha procedido a un estudio sistemático para establecer la aplicabilidad de esta reacción al análisis cuantitativo y determinar las condiciones óptimas que permitan alcanzar la máxima sensibilidad. Se determinó en primer lugar que la mezcla agua-alcohol en proporción 1:1 es un buen disolvente del precipitado inicialmente formado al mezclar los reactivos. Se determinaron a continuación los espectros en la zona visible de soluciones obtenidas en este disolvente por reacción de molibdatos con *o, o'*-dihidroxiazobenceno, a diferentes valores del pH, observándose que la ancha banda de absorción que se presenta alrededor de los 500 $m\mu$ tiene su máxima intensidad para valores del pH comprendidos entre 1,5 y 2,0. Este intervalo resulta ser de límites estrechos, pero el ajuste del pH dentro de tales límites tiene una importancia crítica en la realización de la determinación, pues por fuera de ellos la absortividad decrece rápidamente. A la longitud de onda de 500 $m\mu$ y pH 1,8, la absortividad molar del compuesto responsable de la coloración (calculada por átomo-gramo de Mo) alcanza un valor del orden de 7800, ya al cabo de unos 10 minutos de mezclados los reactivos y permanece constante después durante horas. Se

comprobó que en el intervalo citado de pH, a la longitud de onda de 500 m μ y empleando cubetas de 1 cm de camino óptico, la coloración obtenida cumple con la ley de Lambert-Beer en el intervalo de 1,0-16 μ g de Mo/ml.

Se ha comprobado que el anión del ácido utilizado para fijar el valor del pH (HCl o H_3PO_4) no ejerce ninguna influencia sobre la intensidad de la coloración obtenida. Esta constatación es de importancia porque permite la utilización efectiva del ácido fosfórico con la doble finalidad de establecer el valor conveniente del pH y de enmascarar el color propio del ion Fe(III) cuando la determinación del Mo se debe realizar en presencia de gran exceso de Fe.

Se ha estudiado con detalle la influencia que ejercen sobre la intensidad de la coloración grandes excesos de otros cationes, en especial de Cr, Ni y Fe. Sólo en el caso del Fe(III) en medio HCl , tiene lugar una interferencia notable, que sin embargo desaparece por adición de fluoruro amónico o sustituyendo el HCl por H_3PO_4 .

Todo ello nos ha permitido poner a punto un nuevo procedimiento para la determinación absorciométrica directa de Mo en aceros inoxidables 18:10:3 (cifras que dan la proporción aproximada de Cr:Ni:Mo), basado en la coloración que se produce por reacción con o,o'-dihidroxiazobenceno en medio hidro-alcohólico al 50% conteniendo un 4% de ácido fosfórico. Existe una relación rigurosamente lineal entre la absorbancia leída y la concentración de Mo, pero para el establecimiento de la misma es necesario el uso de soluciones patrones de Mo que contengan un exceso adecuado de Fe(III) (por ejemplo, 150 - 200 μ g Fe/ml). Se ha comprobado la validez de este nuevo método para análisis de cuatro aceros inoxidables diferentes cuyo contenido en Mo se determinó previamente por gravimetría con oxina. Los resultados obtenidos por ambos métodos difieren en un 1 - 2% (error relativo), error no superior al de muchos métodos colorimétricos. La extremada simplicidad y rapidez del nuevo método que se propone aquí permite considerarlo como realmente ventajoso para la determinación de Molibdeno en aceros, especialmente para trabajo analítico de control de rutina.

PARTE EXPERIMENTAL

1. - Soluciones empleadas

a) Solución de reactivo al 0,2% : Preparada por disolución de 0,2 g de o,o-dihidroxiazobenceno en 2 ml de NaOH 2 M y dilución posterior a 100 ml con agua destilada.

b) Solución de Molibdeno : Se preparó una solución que contenía 0,7281 g de molibdato amónico (Merck, calidad reactivo) en 1000 ml de agua destilada. Se comprobó la concentración de esta solución por gravimetría con oxina, resultando ser $4,13 \cdot 10^{-3}$ M. Por dilución de una parte alícuota a 10 volúmenes, con agua destilada, se preparó la solución de trabajo ($4,13 \cdot 10^{-4}$ M = $39,6 \mu\text{g Mo/ml}$).

c) Soluciones modificadoras del medio : Para el ajuste del pH de las soluciones estudiadas se han utilizado, en el caso de valores de pH inferiores a 2, ácido clorhídrico 2 M o ácido fosfórico al 20%; en el caso de valores del pH superiores a 2, soluciones reguladoras según Clark y Lubs.

2. Orden de adición de los reactivos. Elección del disolvente

Se ha observado que si a la solución problema de Mo se adicionan los reactivos por el orden siguiente : ácido, o,o-dihidroxiazobenceno y disolvente orgánico, se requiere para disolver el precipitado inicialmente formado una cantidad de este disolvente menor que con cualquier otro orden de adición que se adopte.

Se han ensayado varios disolventes orgánicos, viéndose que son efectivos el alcohol etílico (en la proporción 1:1), otros alcoholes, el dioxano, glicoles y sus éteres (de los que se requiere en muchos casos una proporción mayor). En todo el transcurso de estos trabajos se ha adoptado, pues, el alcohol etílico, adicionado en la proporción 1:1 con respecto al volumen de solución acuosa, como disolvente de aquel precipitado inicial.

3. Espectro visible. Elección de la longitud de onda óptima.

Dependencia del pH.

Aparatos empleados : Espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 UV, cubetas de 1 cm. Espectrocolorímetro Metrohm E 1009, con cubetas de 1 cm. Medidor de pH Radiometer, modelo 4.

Se ha determinado el espectro visible, entre 350 y 750 $m\mu$, de soluciones $8,26 \cdot 10^{-5}$ M en Mo y $0,5 \cdot 10^{-3}$ M en o,o -dihidroxiazobenceno, que contenían por cada 10,0 ml, 0,5 ml de solución al 5% de fluoruro amónico, 2,0 ml de solución tampón Clark y Lubs de pH respectivamente 1,2, 3, 4, 5 y 6,5, 0 ml de alcohol y las gotas de HCl 2M necesarias para obtener los valores de pH indicados posteriormente. Las lecturas se realizaron 20 minutos después de preparadas las soluciones. Los espectros se han obtenido frente a las soluciones en blanco correspondientes, al mismo pH y conteniendo la misma concentración de dihidroxiazobenceno que la solución problema.

Todos los espectros obtenidos muestran una única banda de absorción, muy ancha, con el máximo de absorbancia a los 500 $m\mu$, para todos los valores del pH ensayados. Ahora bien, la absorbancia de las soluciones a esta longitud de onda depende fuertemente del pH, siendo máxima entre 1,5 y 2,0. Algunos valores obtenidos de la absorbancia A a 500 $m\mu$ han sido los siguientes :

pH	0	1,3	1,8	3,2	4,3	5,4
A	0,390	0,630	0,648	0,560	0,485	0,495

(Se indica como pH = 0 el de la solución obtenida substituyendo los 2 ml de tampón de Clark y Lubs por 2 ml de HCl concentrado). El valor de la absorbancia observada al pH 1,8 corresponde a una absorptividad molar, calculada por átomo-gramo de Mo, igual a 7800.

Se ha investigado con mayor detenimiento la variación de la absorbancia en función del pH, en el intervalo aproximado entre pH 1 y pH 2, pues se ha creído de interés comparar en esta

zona el comportamiento de diversas soluciones modificadoras del medio, con el fin de determinar la influencia que la presencia de diferentes aniones podía tener sobre la intensidad de la coloración obtenida. Los aniones comparados han sido cloruro, fluoruro y fosfato. Para ello se ha preparado una segunda serie de soluciones con $\text{Mo } 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o,o-dihidroxiazobenceno 10^{-3} M , alcohol al 50% en vol., y cantidades variables de disolución de H_3PO_4 al 20% designadas por V ml, por cada 10 ml de disolución. Las absorbancias A obtenidas para estas soluciones, así como su pH, se indican a continuación, juntamente con los valores correspondientes a una solución preparada con 1,0 ml de H_3PO_4 al 85% (designada Sol. B) y a una solución preparada con 2 ml $\text{HCl } 2 \text{ M}$ y 0,5 ml de fluoruro amónico al 5% (designada Sol. A) :

	SOL. A	SOL. B	V = 3,0	2,0	1,0	0,5
pH	1,71	1,10	1,50	1,68	1,90	2,10
A	0,301	0,215	0,280	0,298	0,295	0,293

Finalmente, se preparó una tercera serie de soluciones que contenían las mismas concentraciones anteriores de Mo, reactivo orgánico y alcohol, todas ellas en presencia de la misma cantidad de H_3PO_4 (2,0 ml de disolución de H_3PO_4 al 20%, en 10,0 ml de volumen total), pero que presentaban diferentes valores del pH, ajustados por adición de gotas de $\text{HCl } 2 \text{ M}$ o de $\text{NaOH } 2 \text{ M}$. Las absorbancias a $500 \text{ m}\mu$ de estas soluciones fueron las siguientes :

pH	1,20	1,40	1,58	2,30
A	0,286	0,286	0,303	0,268

Todos los resultados obtenidos coinciden en poner de manifiesto que la absorbancia de las soluciones no depende de la naturaleza ni de la concentración, dentro de los límites estudiados, de los aniones cloruro, fluoruro o fosfato, pero si depende, y de un modo crítico, del valor del pH. Conviene, pues, no sólo un ajuste cuidadoso de éste, sino también establecer la curva de calibrado y realizar la determinación del problema con soluciones

del mismo pH, que debe residir en el intervalo óptimo, correspondiente a la máxima sensibilidad del método, comprendido entre pH 1,5 y pH 2,0. Después de los ensayos realizados con muestras de aceros inoxidables, se consideró que el mejor agente para el ajuste del medio y la complejación simultánea del Fe es el ácido fosfórico, y que la cantidad óptima de éste a utilizar es la de 2,0 ml de solución al 20% por cada 10,0 ml de solución problema.

4. Variación de la absorbancia en función del tiempo

En los diferentes experimentos realizados se ha podido observar que, como regla general, la coloración se desarrolla rápidamente y que su intensidad no aumenta ya prácticamente después de los 10 minutos de preparadas las soluciones. Se ha comprobado cuantitativamente la estabilidad con el tiempo de la coloración que presenta una solución $4,13 \cdot 10^{-5}$ M en Mo y 10^{-3} M en reactivo, que contenía además un 20% en volumen de H_3PO_4 al 20% y un 50% de alcohol, y cuyo pH era de 1,70. Las lecturas de la absorbancia de esta solución (tomadas en un espectrocolorímetro Metrohm E 1009 después de varios intervalos de tiempo son las siguientes :

tiempo, min	5	10	25	60	120	24 hor.
A.	0,257	0,260	0,260	0,260	0,263	0,263

5. Variación con la temperatura

Un período de calentamiento de las soluciones una vez preparadas no produce efecto práctico apreciable sobre la intensidad de la coloración ni sobre la rapidez de su desarrollo.

6. Cumplimiento de la ley de Beer

Se ha procedido al estudio de la relación existente entre la absorbancia de las soluciones que contienen molibdeno y o,o dihidroxiazobenceno, y la concentración de Mo en las mismas.

Se ha podido comprobar que la relación es perfectamente lineal en el intervalo de 1,0 - 16 $\mu\text{g Mo/ml}$ si se trabaja en las condiciones óptimas descritas. Para dicha comprobación se prepararon una serie de soluciones que contenían V ml de Mo $4,13 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, según se indica en la Tabla II (para las tres últimas soluciones indicadas en esta Tabla se tomaron en realidad volúmenes diez veces menores de una solución madre de Mo diez veces más concentrada), a los cuales se añadieron 2,0 ml H_3PO_4 al 20%, 0,50 ml de solución al 0,2% de dihidroxiazobenceno, 5,0 ml de alcohol y agua hasta 10,0 ml. Se determinaron a continuación, en un espectrocolorímetro Metrohm E 1009, con cubetas de 1,00 cm, a 500 $\text{m}\mu$, y al cabo de 10-15 minutos de preparadas las soluciones, las absorbancias A correspondientes, cuyos valores se hallan indicados en la Tabla 7-II. Los valores de la Tabla muestran

TABLA 7-II. Relación entre la absorbancia y la concentración de

V, ml	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	4,00	10,00
$\mu\text{g Mo/ml}$	0,98	1,97	2,95	3,94	5,91	7,92	9,85	15,96	19,74
A	0,041	0,086	0,125	0,161	0,260	0,387	0,444	0,750	0,980

una estricta proporcionalidad entre las lecturas de A y la concentración, entre los límites citados de 1,0 y 20 $\mu\text{g/ml}$. El intervalo de concentración óptimo para la realización de la determinación analítica resulta ser el comprendido entre 3 y 16 $\mu\text{g/ml}$, empleando cubetas de 1 cm. La representación gráfica de la absorbancia A en función de la concentración, dentro del intervalo citado, da una recta que pasa prácticamente por el origen, de acuerdo con la Ley de Beer, y cuya pendiente es igual a 0,0448 unidades de absorbancia por $\mu\text{g/ml}$.

7. - Aplicación del método a la determinación de Mo en aceros inoxidables

Como paso previo a la aplicación del método descrito al análisis del Mo en aceros inoxidables se ha realizado un estudio sobre la posible interferencia que los componentes mayores de éstos, Fe, Cr, y Ni, pudieran ejercer en la determinación absorciométrica de aquél.

a). Efecto del exceso de Cr, de Ni y de Fe.

Con este objeto se han preparado soluciones exentas de Mo que contenían separadamente cada uno de los elementos en cuestión a concentraciones análogas a las que se obtendrían si se partiera directamente de un acero inoxidable, se ha ajustado el pH de tales soluciones con HCl, se ha agregado 0,0 -dihidroxiazobenceno y, mantenidas todas las demás condiciones de la determinación iguales a las descritas previamente, se ha procedido a la lectura de la absorbancia.

Se ha comprobado así que Cr y Ni no interfieren en absoluto en la determinación de Mo : la absorbancia leída es igual a cero en ambos casos, para cantidades de $36 \mu\text{g Cr/ml}$ o de $20 \mu\text{g Ni/ml}$ (que son las que coexistirían con unos $6 \mu\text{g Mo/ml}$ en soluciones obtenidas a partir de un acero inoxidable).

En el caso del Fe, por el contrario, se obtienen valores de la absorbancia del orden de 0,097 (para soluciones con $138 - 140 \mu\text{g/Fe/ml}$), que parecen debidos principalmente a la propia coloración de la solución que contiene Fe(III) a concentraciones del orden citado. Se ha ensayado la eliminación de esta interferencia por adición de algunos agentes complejantes del Fe, como el fluoruro amónico y el ácido fosfórico. En presencia de 2 ml de H_3PO_4 al 20% (en 10 ml de solución problema) se reduce la absorbancia a 0,013. En presencia de cantidades mayores H_3PO_4 se hace imposible mantener el pH dentro de los límites pre-establecidos, con lo cual disminuye la sensibilidad en la determinación de Mo.

b) Determinación de Mo en presencia de Fe

Si según el procedimiento descrito para soluciones puras

de Mo, se procede a la determinación absorciométrica de molibdeno en presencia de un exceso de Fe del orden del contenido en los aceros inoxidable 18-10-3, y para determinar el contenido en Mo se lleva la lectura de la absorbancia a una curva de calibrado previamente establecida a partir de soluciones patrones puras de molibdeno, se obtienen, debido a la absorbancia residual citada, resultados que presentan errores por exceso (sobre los obtenidos gravimétricamente) que pueden alcanzar hasta un 8 - 10%.

Pero si se adiciona a las soluciones patrones de Mo una cantidad de Fe correspondiente a la proporción del mismo en el acero inoxidable y se establece una nueva curva de calibrado con estas soluciones, desaparece la discrepancia anterior. La proporción exacta de Fe a agregar no es crítica; basta con que sea de un orden de magnitud adecuado. En efecto, hemos establecido tres de estas nuevas curvas de calibrado, a partir de las correspondientes series de soluciones patrones, preparadas tal como se indicó para las de la Tabla 7-II anterior, pero a las que se habían adicionado respectivamente cantidades totales de Fe de 1,40 mg, 1,75 mg y 2,10 mg, (para 10,0 ml de solución), obteniendo estrecha coincidencia en las tres series de resultados. Los valores de A obtenidos con la serie intermedia, que contiene $175 \mu\text{g Fe(III)/ml}$, se dan como ilustración en la Tabla 7-III siguiente :

TABLA 7-III. Relación entre la absorbancia y la concentración de Mo, en presencia de Fe(III). (Compárese con la Tabla 7-II).

V ml Mo	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$\mu\text{g Mo/ml}$	0,985	1,97	2,95	3,94	5,91	7,98	9,85	12,7
A	0,051	0,108	0,161	0,215	0,310	0,420	0,538	0,7

Los valores de A obtenidos son rigurosamente propor-

cionales a la concentración de Mo, como en ausencia de Fe. Para una concentración dada de Mo, el valor de A resulta algo mayor en presencia de Fe que en ausencia del mismo (compárense los valores de la Tabla 7-III con los correspondientes de la Tabla 7-II. Teniendo, pues, la precaución de preparar las soluciones patrones como se ha indicado, puede realizarse perfectamente la determinación espectrofotométrica de Mo con o, o '-dihidroxiazobenceno.

c) Análisis de Mo en aceros inoxidables 18-10-3

De todo el estudio realizado hemos concluido que la determinación espectrofotométrica directa de Mo en aceros inoxidables del tipo 18-10-3 puede realizarse según el siguiente procedimiento :

PROCEDIMIENTO . Disolver una muestra de alrededor de 1 gramo del acero inoxidable en la mínima cantidad de agua régia, hervir para eliminar el exceso de HNO_3 y diluir a 100 ml con agua destilada. Tomar 10,0 ml de esta solución y diluir de nuevo a 100 ml con agua destilada. Introducir en un matraz aforado de 10,0 ml una porción exactamente medida de la segunda solución diluida, de 0,5 a 2,5 ml, agregar 2,0 ml de H_3PO_4 al 20%, 0,5 ml de solución reactivo de o, o '-dihidroxiazobenceno al 0,2% 5 ml de alcohol etílico 95% y agua hasta el enrase. Comprobar que el pH está comprendido en el intervalo 1,5-2,0. Después de unos 10 min. leer la absorbancia en un espectrofotómetro a 500 $m\mu$, o en fotocolorímetro en el intervalo de longitud de onda más cercano a las 500 $m\mu$. Llevar el valor de la absorbancia leído a la curva de calibrado previamente establecida a partir de soluciones patrones de Mo conteniendo todas ellas 150 - 200 μg Fe(III)/ml y deducir de ella el % de Mo en la muestra.

Se ha comprobado este procedimiento aplicándolo a la determinación de Mo en cuatro muestras diferentes de acero inoxidable 18-10-3 (proporción aproximada de Cr: Ni: Mo), cuyo contenido en Mo se determinó previamente por gravimetría con 8-hidroxiquinoleína. Los resultados obtenidos, valores medio de tres determinaciones en cada caso, son los siguientes :

Muestra nº	% Mo (gravim.)	% Mo (absorciom.)	% error relat.
1.	2,69	2,63	-2,2
2.	2,64	2,70	+2,3
3.	2,71	2,67	-1,5
4.	2,71	2,74	+1,1

Puede observarse que el error relativo cometido es del orden del 1-2%. Este error no es superior al de otros métodos colorimétricos existentes y como que, por el contrario, el nuevo método con o, o -dihidroxiazobenceno presenta la característica de su extremada simplicidad y rapidez, creemos que puede considerarse como realmente ventajoso para la determinación de molibdeno.

7 C. - DETERMINACION POLAROGRAFICA INDIRECTA DE DIVERSOS IONES

En el estudio del comportamiento polarográfico de los azoderivados objeto de la presente Tesis, que se ha descrito anteriormente (capítulo 3 C), se ha visto que la presencia de una serie de iones metálicos provoca el desplazamiento del potencial de semionda de la onda de reducción del reactivo hacia valores más negativos. Como hemos descrito, cuando la concentración de ion metálico presente supera a la del reactivo, es toda la onda la que se desplaza hacia valores más negativos, pero cuando el ion metálico, por el contrario, está en defecto con respecto al reactivo, se obtiene una primera onda al potencial propio del reactivo puro, correspondiente a la reducción del exceso de éste, seguida de una segunda onda a potenciales más negativos, que corresponde a la reducción del complejo formado por el ion metálico y el reactivo. Se ha visto que la altura de esta segunda onda varía con la concentración de ion metálico presente, siendo tanto mayor cuanto mayor es dicha concentración. Ello sugiere la posibilidad de aprovechar dicho comportamiento como base de procedimientos cuantitativos para la determinación de iones metálicos, lo cual será posible siempre que la altura de la segunda onda citada cumpla con la condición de Ilkovic, esto es, sea directamente proporcional a la concentración de ion metálico. Para que se cumpla esta proporcionalidad es condición necesaria, evidentemente, que el complejo formado posea una estabilidad de un orden tal que permita afirmar que en las condiciones de trabajo el ion metálico está complejado de un modo prácticamente cuantitativo. Se ha comprobado que, entre los iones metálicos cuya influencia sobre la reducción polarográfica del o, o '-dihidroxiazobenceno se ha estudiado, todos aquellos que provocan la aparición de una segunda onda bien definida de reducción cumplan la proporcionalidad directa antes indicada. Estos iones metálicos son, a pH = 5.4, los de Al(III), Cr(III), Mn(II), Ni(II) y Cu(II), y a pH = 10.0 los de Al(II), Mn(II) y Mg(II).

Ahora bien, como en la literatura química han aparecido anteriormente trabajos que describen métodos cuantitativos para determinación de iones metálicos basados en el comportamiento análogo de otros colorantes azoicos (por ejemplo, del violeta Solochrome RS), alguno de los cuales se cita y discute en el capítulo siguiente de esta tesis, no nos ha parecido de interés mayor proseguir el estudio del desarrollo de procedimientos de determinación para todos los metales indicados, sobre todo dándose la circunstancia de que los estudios preliminares realizados han parecido sugerir que los nuevos métodos con DHAB no serían superiores a los ya conocidos que emplean como reactivo complejante otros azocolorantes.

Tales consideraciones nos han inclinado a estudiar de un modo completo desde este punto de vista solamente los casos de aquellos iones metálicos para los cuales no existe método de fundamento análogo descrito en la bibliografía. Este es el caso del ion $Mg(II)$, para el cual hemos desarrollado un nuevo método de determinación polarográfica indirecta, con el fundamento antes indicado, como resultado del estudio detallado que se describe en el capítulo siguiente.

7 D. - NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION
POLAROGRAFICA DE TRAZAS DE MAGNESIO MEDIANTE
EL o, o'-DIHIDROXIAZOBENCENO

El desarrollo de nuevos métodos de determinación polarográfica de magnesio presenta un indudable interés por cuanto este ion resulta muy difícil de determinar mediante dicha técnica analítica. Por una parte, en los electrolitos soportes convencionales se descarga en el electrodo de gotas el hidrógeno a potenciales menos negativos que el magnesio, por lo que resulta totalmente enmascarada la onda de éste por la de aquél, y por otra parte ni en los electrolitos soporte usados normalmente para la determinación de los restantes iones del grupo de los alcalinotérreos y de los alcalinos, electrolitos formados por sales de amonio cuaternario, aparece la onda de reducción del Mg bien definida. Unos métodos desarrollados para la identificación del Mg en los que se emplean disolventes no acuosos (acetonitrilo y etilendiamina) tampoco son del todo satisfactorios ya que originan ondas irreversibles y algo distorsionadas y además en todos ellos interfieren los restantes iones del grupo, en especial el Ca.

En el estudio realizado por nosotros acerca del influjo de diversos iones metálicos sobre la reducción polarográfica del o, o'-dihidroxi azobenceno, descrito en el Capítulo 3 de esta Tesis, se observó que la onda de reducción de dicho compuesto en medio amoniacal se desdobra en dos por adición de ciertos iones metálicos, entre ellos el Mg. La primera onda coincide con la del propio DHAB en ausencia de los iones metálicos, mientras que la segunda, debida a la reducción del complejo entre el DIAB y el ion metálico, aparece a potenciales más negativos que la primera y tanto más negativos cuanto más estable es el complejo formado, tal como hemos demostrado en el Capítulo 4.

Se vió además que la altura de esta segunda onda es proporcional a la cantidad de ion metálico presente, dentro de un cierto intervalo de concentraciones del mismo, fenómeno que puede aplicarse a la determinación cuantitativa de estos iones metálicos (hecho descrito por vez primera por Willard y Dean, para la determinación de Al con Violeta Solochrome RS).

Como ya hemos indicado, esta segunda onda que aparece a potenciales más negativos que la onda principal debida al reactivo, se observa en presencia de Mg pero no así en presencia de los iones Ca, Sr y Ba. Hemos comprobado, como se describe a continuación, que este hecho permite, pues, por una parte la detección del Mg en presencia de los restantes iones del grupo, y por otra la determinación cuantitativa del Mg en presencia de dichos iones.

Este conjunto de circunstancias han sido las que nos han llevado a la puesta a punto de un nuevo procedimiento para la determinación polarográfica de magnesio mediante el o, o'-dihidroxiazobenceno aplicable en presencia de los restantes iones alcalinotérreos.

Durante la preparación de esta parte de la presente Tesis salieron a la luz dos trabajos (133, 135) en los que se utiliza como base de sendos métodos de determinación de Mg el citado desdoblamiento de la onda de reducción del ya citado colorante Violeta Solochrome RS en presencia de dicho ion. Aunque el fundamento de estos métodos es análogo al del procedimiento desarrollado aquí empleando como especie electroreducible el DHAB, ambos presentan a diferencia de éste la desventaja de tropezar con la interferencia del Ca (cuando está presente en cantidades superiores a 10 veces la de Mg) así como también con la del Sr y del Ba (cuando la proporción de estos iones respecto a la del magnesio es superior a 25:1 y 40:1 respectivamente). Con el fin de eliminar estas interferencias los autores recurren a la precipitación previa con oxalato; el primer autor recomienda la filtración subsiguiente mientras que el segundo polarografía directamente la solución que contiene el precipitado de los oxalatos, aunque parece que entonces obtiene resultados algo inferiores a los obtenidos en ausencia de los mismos.

En el método polarográfico con DHAB que aquí desarrollamos pudimos observar que el ion calcio puede llegar a interferir también en un cierto grado, pero en mucha menor proporción que en el caso de los métodos que utilizan el Violeta Solochrome RS, posiblemente debido a que el complejo entre el DHAB y el Ca es más lábil que el correspondiente con el Solochrome. Esta circunstancia hace que se pueda determinar mediante el procedimiento que proponemos Mg en presencia de hasta 300 veces su cantidad de Ca sin necesidad de separación previa, con la única precaución de construir la curva patrón a partir de soluciones de Mg que contengan una cantidad de Ca similar a la del problema. Ello es necesario dado que en presencia de Ca disminuye la altura de la onda correspondiente al Mg.

La disminución de la corriente de difusión correspondiente al complejo DHAB-Mg observada en presencia de Ca indica claramente la formación de un compuesto entre el Ca y el DHAB, hecho ya apuntado en el Capítulo 2 de esta Tesis, correspondiente al estudio cualitativo, en el cual se indicó que al adicionar DHAB a una solución de Ca se origina una coloración rojiza con una sensibilidad inferior a 1:10.000. Sin embargo, H. Diehl (47), en un trabajo sobre la determinación fluorimétrica de Mg con DHAB afirma que no se origina cambio de color de la solución que contiene Mg y DHAB por adición de grandes cantidades de Ca, aunque él mismo indica que para obtener mejores resultados en la determinación es conveniente construir la curva patrón a partir de soluciones que contengan Ca en cantidad similar a la del problema.

La verdad es que la formación de complejo entre el DHAB y el Ca viene muy influida por las condiciones experimentales, y hemos podido comprobar espectrofotométricamente, como se describe después, que en las condiciones de trabajo en que se lleva a cabo la determinación polarográfica, el Ca origina realmente una coloración, aunque débil, con el reactivo, atribuible a la formación de un complejo cálcico soluble y confirmando así los resultados polarográficos antes señalados.

El método que a continuación describimos permite la determinación de Mg en soluciones cuya concentración esté comprendida entre $1,0 \cdot 10^{-5}$ M y $2,2 \cdot 10^{-4}$ M (0,25 - 5 ppm), con un error menor del 5% y siendo la menor cantidad determinable de 1,8 microgramos. Para soluciones diluidas de Mg

conteniendo cantidades de Ca de hasta 100 veces la del Mg, puede realizarse la determinación de éste utilizando la misma curva patrón que para el Mg solo. A partir de esta cantidad de Ca y hasta excesos del mismo de unas 300 veces con respecto a la cantidad de Mg presente, debe construirse una nueva curva patrón a partir de soluciones preparadas de modo que contengan cantidades de Ca del mismo orden que la que contiene la muestra problema. A concentraciones superiores de Ca se origina un precipitado y la altura correspondiente a la onda del complejo DHAB-Mg disminuye notablemente. En estos casos se hace necesaria una eliminación previa del Ca por lo menos hasta lograr una concentración del mismo que se encuentre por debajo del límite antes señalado.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

Polarógrafo LKB 3266 B con célula en forma H.
Registrador Honeywell Brown.

El nitrógeno empleado para la desaireación de la solución se hizo pasar previamente a través de un frasco lavador que contenía una proporción de tampón y alcohol igual a la que existía en la célula a polarografiar (como se describe a continuación) con el fin de evitar pérdidas de NH_3 o de alcohol.

Soluciones polarografiadas

Electrolito soporte. - Solución equivolumétrica de NH_3 2 M y NH_4Cl 2 M a la que se añadió un 30 % en volumen de NH_3 concentrado.

Disolvente. - Alcohol etílico de 96° GL previamente purificado por tratamiento con KOH y rectificación subsiguiente, tratamiento con KMnO_4 y de nuevo rectificación posterior con eliminación de cabezas y colas.

Solución de o, o'-dihidroxiazobenceno. - Se partió de la solución al 0,2 % preparada como se indica en el capítulo 2.

Solución madre de Mg. - Se partió de una solución 10^{-2} M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Merck y se preparó por dilución de la misma la de 10^{-3} M utilizada para la preparación de las soluciones a polarografiar según se indica a continuación.

Soluciones madre de Ca, Sr y Ba. - Se partió de soluciones

10^{-1} M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente y por dilución de las mismas se obtuvieron las de concentración apropiada a cada caso, según se indica en lo que sigue.

Técnica general

Se toman los diferentes constituyentes de la solución a polarografiar en las proporciones que se indican a continuación:

0, 2 ml de solución de DHAB 10^{-2} M, 1 ml de electrolito soporte, 2 ml de disolvente (alcohol), los volúmenes adecuados de solución de $\text{Mg } 10^{-3}$ M y de solución de $\text{Ca } 10^{-1}$ M hasta obtener la concentración deseada y finalmente agua hasta 7 ml. Se ajusta el pH al valor deseado por adición de unas gotas de $\text{NaOH } 2$ M o de $\text{HCl } 2$ M, se calienta en tubo cerrado durante 15 min a 60° (basta con tapar el tubo con un tapón de corcho), se enfría y se polarografía la solución previo paso de N_2 purificado y saturado de tampón y alcohol.

1. - Estudio del comportamiento polarográfico del o, o'-dihidroxiabenceno en ausencia de $\text{Mg}(\text{II})$ a varios valores de pH cercanos a 10.

Se realizó este estudio para puntualizar exactamente las condiciones de trabajo que hay que utilizar en el procedimiento de determinación de $\text{Mg}(\text{II})$ que a continuación se desarrolla, ya que en ensayos previos se había observado que la bondad del método depende en gran manera de dichas condiciones. Este estudio constituye a su vez una ampliación, en el campo de pH indicado, del correspondiente estudio descrito previamente en el Capítulo 3 sobre el comportamiento polarográfico de los reactivos objeto de esta Tesis.

Se polarografiaron soluciones de DHAB cuya concentración final en la célula fué de $0,7 \cdot 10^{-3}$ M en este reactivo, y cuyo pH se ajustó a diferentes valores entre 9 y 13, según la técnica general descrita anteriormente. Los valores del potencial de semionda así como los de la corriente de difusión para las dos ondas obtenidas se dan en la Tabla 7-IV, 1ª parte.

Los polarogramas ponen de manifiesto la existencia de

una pequeña onda a potenciales más negativos que los de la onda principal de reducción del azoderivado, cuya existencia, puede justificarse de acuerdo con las teorías de adsorción elaboradas por Nygård y Holleck-Holleck relativas al azobenceno sin sustituir y ya indicadas en el capítulo 3 anterior. Se ha observado que la altura de esta segunda onda es extremadamente sensible al valor del pH, tal como puede verse en la gráfica 7-1, en donde se ha representado la altura de dicha onda en función del pH en las condiciones de trabajo antes señaladas. Para obtener una buena reproducibilidad de los resultados es, pues, de suma importancia el ajuste del pH a un valor lo más constante posible.

2. - Estudio del comportamiento polarográfico del DIAB en presencia de Mg a varios valores del pH cercanos a 10.

Las condiciones experimentales fueron las mismas que en el caso del reactivo solo estudiado anteriormente. La concentración de DHAB fué también la misma que en el párrafo anterior e igual a $0,7 \cdot 10^{-3} M$. Se adicionó ion magnesio en cantidad tal que la solución final a polarografiar fuera de $0,2 \cdot 10^{-3} M$ se ajustó el pH a valores comprendidos entre 9 y 13 y se procedió al registro del polarograma según la técnica general descrita.

Los resultados obtenidos se indica en la Tabla 7-IV, 2ª parte, y se representan gráficamente en la figura 7-1. En la figura puede apreciarse que, aún habiendo utilizado en todos los casos concentraciones constantes de DHAB y de Mg(II), el pH tiene gran influencia sobre la altura de la segunda onda. Por una parte se observa que esta segunda onda, tanto para el caso del reactivo solo como para el caso de reactivo más Mg es de pequeña altura a valores del pH entre 9 y 10 aumentando notablemente a valores superiores del pH aunque hay que notar que por encima del pH igual a 11 la onda resulta mal definida. Por otra parte se observa que la diferencia de alturas entre ambas ondas (la cual en realidad se corresponde con la concentración de complejo) aumenta también al aumentar el pH hasta un valor alrededor de 11. No obstante, aunque ello parecería indicar la conveniencia de realizar la determinación a un pH lo más elevado posible,

TABLA 7-IV

1ª parte. Comportamiento polarográfico del DHAB en ausencia de Magnesio. Variación de la i_d y del $E_{1/2}$ en función del pH.

$$C_R = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

pH	$E_{1/2}$ V		i_d 2ª onda μA
	1ª onda	2ª onda	
9,09	-0,490	-0,728	0,125
9,35	-0,517	-0,770	0,130
9,66	-0,524	-0,776	0,172
10,01	-0,545	-0,828	0,208
10,90	~ -0,614	~ -0,970	0,244 mal definida
12,84	~ -0,810	~ -0,990	0,86

2ª parte. Comportamiento polarográfico del DHAB en presencia de magnesio. Variación de i_d y del $E_{1/2}$ en función del pH.

$$C_R = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad C_{Mg} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

pH	$E_{1/2}$ V		i_d 2ª onda μA
	1ª onda	2ª onda	
9,09	-0,483	-0,723	0,322
9,42	-0,519	-0,775	0,443
9,90	-0,552	-0,838	0,715
10,60	-0,595	-0,960	1,55
12,95	~ -0,810	~ -1,030	1,78

compatible con el mantenimiento en solución del magnesio, ello no es así por cuanto la mala definición de la onda del complejo a este pH hace que la medición de aquella diferencia de alturas venga afectada por grandes errores. Si por el contrario, para eliminar la segunda onda del reactivo se trabaja a pH bajos ocurre que la onda del complejo apenas aparece, lo cual significa que a estos valores del pH no se forma complejo estable entre el DHAB y el Mg. Por todo ello, para la determinación correcta del Mg se han de escoger las condiciones de trabajo, en este caso el valor del pH, más favorables y nosotros hemos adoptado el valor de $\text{pH} = 10,00 \pm 0,05$, vistas las anteriores consideraciones.

3. - Influencia de la temperatura y del tiempo

Se observó que la onda correspondiente al complejo magnésico del DHAB (o sea, la diferencia entre las alturas de la onda perteneciente a la solución que contiene $\text{Mg} \pm \text{DHAB}$ y la propia del DHAB solo) en las condiciones antes indicadas presenta una altura ligeramente mayor si se calienta durante unos 15 min, aunque un calentamiento más prolongado ya no afecta lo más mínimo dicha altura. Esta influencia de la temperatura-tiempo es tanto más acusada cuanto más diluida es la solución de Mg. A concentraciones elevadas, por ejemplo $0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en Mg, no se observa variación alguna de la altura de la onda ni con el tiempo ni con la temperatura aunque hay que tener en cuenta que el registro del polarograma se realiza siempre pasados ya 15 minutos una vez preparada la solución, debido a las diversas manipulaciones y al paso de nitrógeno.

No obstante, para garantizar que el polarograma se toma una vez alcanzado ya el equilibrio en la reacción de formación del complejo, hemos adoptado el procedimiento de calentar la solución en todos los casos durante unos 15 minutos a 60° antes del paso de nitrógeno.

4. - Estudio del cumplimiento de la ley de Ilkovic e intervalo de concentración entre los que se cumple

Vista la posibilidad de aprovechar la segunda onda descrita para la determinación cuantitativa de Mg, se ha procedido al estudio de la relación que existe entre la corriente de difusión y la concentración de magnesio.

Para ello, se prepararon una serie de soluciones que contenían todas ellas la misma proporción de reactivo, solución tampón y alcohol y a las que se añadieron diferentes cantidades de solución de Mg, procediendo, según la técnica general descrita previamente, al registro de los polarogramas respectivos.

Los resultados obtenidos se tabulan en la Tabla 7-V y la representación gráfica de la variación de i_d en función de la concentración de Mg presente en la solución puede verse en la figura 7-2. En la Tabla y figura mencionadas se designa como $(i_d)_{obs}$ el valor de la altura de la segunda onda observada en el polarograma. Como $(i_d)_{corr}$ se designa el valor de la diferencia entre la altura de la segunda onda obtenida en presencia de Mg y la obtenida con reactivo solo en ausencia de aquel, $(i_d)_o$, cuya diferencia se atribuye a la complejación del reactivo con el Mg, por lo que según la ley de Ilkovic debe ser proporcional a la concentración de ion metálico si éste es complejado totalmente. Al aumentar la concentración de Mg por encima del límite superior indicado ($2,2 \cdot 10^{-4}$ M), la variación de la corriente de difusión con la concentración es cada vez menor y ya no se sigue una proporcionalidad directa por lo que se hace imposible la determinación cuantitativa, por lo menos en estas condiciones de trabajo.

5. - Influencia del ion calcio en la determinación del magnesio

Visto que el método da resultados satisfactorios para determinar magnesio en soluciones puras diluidas, se ha querido ver si podría aplicarse a la determinación de magnesio en presencia de calcio, por cuanto que este segundo ion constituye una interferencia frecuente en la determinación de Mg.

La posibilidad de tal aplicación en presencia de Ca viene sugerida por el hecho observado (y descrito ya en la Parte Cualitativa de esta Tesis) de que el Ca no da con DHAB en medio alcalino más que una muy débil reacción coloreada. Unos primeros ensayos polarográficos nos indicaron que la onda del Mg no parece venir afectada por la presencia de Ca.

Ello nos condujo a estudiar con detenimiento la posibilidad dicha. Para ello, se procedió primeramente a observar el comportamiento polarográfico del reactivo DHAB en presencia de calcio en soluciones exentas de magnesio. Las soluciones polarografiadas contenían el reactivo, tampón y alcohol en la misma proporción que en los ensayos anteriormente indicados y se trabajó según la técnica general descrita. La concentración final de Ca en la célula varió entre 0 y 0,5 M (esta última igual aproximadamente a 2.000 veces la concentración media de Mg ensayada anteriormente). Obtenidos los polarogramas correspondientes, no se pudo observar en ellos variación alguna en la altura de la segunda onda de reducción del DHAB ni aún en presencia de las grandes concentraciones de Ca indicadas (a las más elevadas de las cuales aparece un precipitado de hidróxido cálcico), demostrando con ello que, o bien no se forma complejo alguno entre el DHAB y el Ca o bien que éste es tan lábil que no hace variar el potencial de semionda del reactivo de un modo apreciable por lo cual tampoco se puede observar el desdoblamiento de la onda del mismo.

Visto este resultado se procedió a estudiar la influencia de la presencia de cantidades variables de calcio en la determinación de Mg. Para ello se prepararon una serie de soluciones que contenían todas ellas una misma cantidad de Mg y cantidades variables de Ca entre 20 y 300 veces la cantidad de magnesio presente, trabajando por lo demás según la técnica general descrita anteriormente.

De los resultados obtenidos, indicados en la Tabla 7-VI se deduce que cantidades de hasta 100 veces exceso de Ca no hacen variar la corriente de difusión del Mg pero que cantidades mayores hacen disminuir algo su valor, lo cual debe atribuirse evidentemente a una reacción competitiva del Ca con el DHAB.

TABLA 7-V

Datos de calibración para el Mg por el método de comparación directa (en ausencia de calcio)

Concentración final del reactivo en la solución: $0,28 \cdot 10^{-3}$ M

C_{Mg} milimol/l	pH	$(i_d)_{obs}$ μA	$\frac{(i_d)_{corr}}{i_d - (i_d)_0}$ μA	$(i_d)_{corr}/C_{Mg}$	Desviación %
0	9,90	0,093			
0,0036	9,90	0,101	0,0078	2,2	
0,00715	9,90	0,109	0,0160	2,24	
0,0107	9,80	0,1244	0,0314	2,92	‡ 5,6
0,0143	9,90	0,1344	0,0411	2,87	‡ 4,0
0,0286	9,90	0,172	0,079	2,78	‡ 0,9
0,0720	9,90	0,301	0,208	2,88	‡ 4,3
0,115	9,90	0,408	0,315	2,76	0,0
0,143	9,94	0,494	0,401	2,84	‡ 2,9
0,172	9,90	0,526	0,433	2,52	- 8,9
0,215	9,88	0,504	0,511	2,48	-10,6
0,286	9,87	0,628	0,535	1,87	
0,430	9,92	0,842	0,749	1,74	
0,0570	9,90	0,218	0,125	2,20	

Valor medio
de los resulta-
dos del 3º al 10º
= 2,76

TABLA 7-VI

Variación de la i_d de la onda del complejo Mg† DHAB en presencia de cantidades variables de Ca.

$$C_R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{Mg} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

C_{Ca} M	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
pH	9,97	9,97	9,93	9,95	9,99
$(i_d)_{obs}$ μA	0,279	0,301	0,286	0,272	0,258

Se quiso comprobar a continuación si, pese a esta disminución en la corriente de difusión del complejo de Mg en presencia de Ca a concentraciones elevadas, la onda de reducción correspondiente sigue cumpliendo la ecuación de Ilkovič. Para tal comprobación se realiza una serie de ensayos en los que se polarografiaron soluciones que contenían todas ellas una concentración de calcio igual a $2 \cdot 10^{-3}$ M y concentraciones variables de ion magnesio comprendidas entre 0,01 y 0,3 mM, trabajando por lo demás en las mismas condiciones experimentales en las que se llevó a cabo los ensayos en ausencia de Mg.

Los resultados obtenidos en esta nueva serie de experimentos se hallan resumidos en la Tabla 7-VII y en la figura 7-2, en las cuales hemos representado la variación de $(i_d)_{obs}$ en función de la concentración de Mg presente.

De estos resultados se infiere que en presencia de Ca puede todavía realizarse la determinación de Mg según el método descrito, pues continúa existiendo una variación lineal de la altura de la onda en función de la concentración de Mg presente, aunque ahora esta altura sea algo menor que en el caso de trabajar en ausencia de iones calcio. La única precaución adicional a tomar en este caso es, pues, la de construir una curva

TABLA 7-VII

Datos de calibración para el Mg por el método de comparación directa (en presencia de calcio).

Concentración final del reactivo en la solución: $0,28 \cdot 10^{-3}$ M

Concentración final de Ca en la solución: $2 \cdot 10^{-3}$ M

C_{Mg} milimol/l	pH	$(i_d)_{obs}$ μA	$(i_d)_{corr} =$ $i_d - (i_d)_0$ μA	$(i_d)_{corr}/C_{Mg}$	Desviación %
0	9,92	0,0716			
0,0143	9,75	0,100	0,0284	1,98	-3,5
0,0720	9,84	0,230	0,158	2,20	+6,8
0,115	9,81	0,3084	0,2364	2,06	+0,5
0,172	9,84	0,436	0,3664	2,12	+3,3
0,215	9,84	0,480	0,4084	1,90	-0,9
0,286	9,80	0,522	0,4504	1,70	

Valor medio
de los resultados
1º al 5º
= 2,05

patrón a partir de soluciones que contengan una cantidad de calcio aproximadamente igual a la existente en el problema.

6. - Comprobación espectrofotométrica de la existencia de un complejo de calcio y o, o'-dihidroxiazobenceno.

Con el fin de corroborar los resultados polarográficos obtenidos en los que se pone de manifiesto la posible formación de un complejo entre el Ca y el DHAB, a la vez que dilucidar la discrepancia observada en el trabajo de Diehl ya citada anteriormente, se procedió a la realización de un estudio espectrofotométrico en las mismas condiciones experimentales que las ensayadas polarográficamente.

Para ello se realizó la lectura de la absorbancia de una serie de soluciones que contenían una concentración constante de DHAB igual a $0,25 \cdot 10^{-3}$ M y cantidades variables de ion Ca. Las proporciones de tampón, disolvente y agua fueron las mismas que en los ensayos polarográficos anteriores. La lectura de la absorbancia de las soluciones así preparadas se realizaron en un espectrocolorímetro Metrohm a la longitud de onda de 485 m μ frente a una solución en blanco de idéntica composición pero que no contenía ion calcio.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 7-VIII en la que se encuentra el valor de la absorbancia observada a dos tiempos distintos.

TABLA 7-VIII

Estudio espectrofotométrico de la reacción entre el ion Ca y el DHAB. $C_R = 0,25 \cdot 10^{-3}$ M

$C_{Ca^{2+}}$	Absorbancia	
	15 minutos	24 horas
$1,0 \cdot 10^{-3}$ M	0,013	0,022
$2,0 \cdot 10^{-3}$ M	0,080	0,097
$4,0 \cdot 10^{-3}$ M	0,086	0,143

Estos valores obtenidos indican que en las condiciones de trabajo utilizadas tiene lugar realmente la formación de un complejo coloreado entre el ion calcio y el DHAB ya que se observan absorbancias distintas de cero. Los pequeños valores de la absorbancia obtenidos junto con los resultados hallados por el método polarográfico nos permiten admitir la formación de un complejo cálcico del DHAB de muy pequeña estabilidad termodinámica.

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE MAGNESIO

A 0,2-0,4 ml de una solución 10^{-2} M de DHAB añadir 1 ml de electrolito soporte compuesto de una solución equimolar de NH_3 2 M y NH_4Cl 2 M a la que se ha añadido un 30 % en volumen de NH_3 concentrado, 2 ml de alcohol etílico de 96° purificado, solución de magnesio en cantidad tal que su concentración en la célula esté comprendida entre $0,15 \cdot 10^{-4}$ M y $2,5 \cdot 10^{-4}$ M y agua destilada hasta un total de 7 ml. Comprobar el pH de forma que se halle en $10 \pm 0,2$ unidades. Se traza el polarograma y se determina la altura de la segunda onda. Esta altura se lleva a la gráfica que da la concentración de Mg en función de la altura de la onda (en mm o en μA) construida a partir de los polarogramas obtenidos de soluciones patrón de magnesio y realizados en idénticas condiciones que el problema. Los factores que más influyen en la reproducibilidad de los resultados son la cantidad de reactivo añadido y sobre todo el valor del pH final. Este último debe ajustarse hasta valores $\pm 0,05$ unidades de un experimento a otro. Como este ajuste es evidentemente difícil de realizar lo más conveniente consiste en medir el valor del pH al finalizar el polarograma y luego aplicar un factor de corrección a la corriente de difusión obtenida. Dicho factor de corrección puede estimarse en un 8 % por cada 0,1 unidades de pH que se aparte del valor establecido al realizar la curva patrón. Este factor es válido dentro del intervalo de pH 9,8 a 10,4 (ver fig. 7-1).

Las soluciones de magnesio patrón se preparan de la siguiente forma:

A 0,2-0,4 ml de DHAB añadir 1 ml de solución de electrolito soporte, 2 ml de alcohol, y 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 y 1,2 ml de solución de Mg^{2+} 10^{-3} M (ver Tabla 7-V).

Aplicación del método polarográfico anterior a la determinación de magnesio en aguas

Visto por los ensayos anteriores que era posible la determinación de Mg aun en presencia de grandes cantidades de Ca, pareció interesante ensayar la aplicación del método a la determinación de magnesio en aguas. El método es especialmente apto en el caso de tratarse de aguas con elevado contenido en Ca y bajo en Mg, caso el más frecuente, ya que el método usado normalmente en la actualidad basado en determinar el contenido en Mg por diferencia entre el contenido total Ca + Mg y Ca solo por complexometría utilizando dos indicadores diferentes se encuentra afectado por errores relativos elevados en el caso de existir gran cantidad de Ca y poco Mg. En el método polarográfico propuesto se determina directamente el Mg y por ello está exento de esta causa de error. Otra ventaja inherente al método que aquí se propone es la de poder realizar el análisis con muy pequeñas muestras de agua (0,1 - 1 ml) mientras que en el método complexométrico se requieren volúmenes de agua considerables (50-100 ml).

Para confirmar la viabilidad del método se solicitó la colaboración de una empresa dedicada al análisis de rutina de aguas con el fin de que suministrara muestras de aguas analizadas por el método complexométrico en las condiciones usuales en un laboratorio de control y poder comparar estos valores con los hallados por el método polarográfico.

En primer lugar se prepararon unas soluciones que contenían cantidades exactamente conocidas de calcio y magnesio a partir de soluciones madre de estos iones analizadas independientemente por métodos gravimétricos. Estas soluciones de calcio y magnesio se analizaron tanto por la susodicha empresa como por polarografía según el procedimiento aquí descrito. Los resultados comparativos obtenidos se encuentran reseñados en la Tabla 7-IX.

Puede observarse que el error relativo cometido mediante el método polarográfico es algo inferior al cometido por el método complexométrico.

En segundo lugar se analizaron polarográficamente diversas muestras suministradas por dicha empresa y en la Tabla 7-X se comparan los valores obtenidos por ella y por el método polarográfico.

TABLA 7-IX

Resultados obtenidos en la determinación de Mg(II) en agua potable

Gravimétrico		Complexométrico (1)		Polarográfico con DIAB	
Ca mg/l	Mg mg/l	mg/l	% Desviación	mg/l	% Desviación
365	21,8	20,4	- 6,5	21,6	- 0,9
340	34,8	33,1	- 4,9	32,6	- 6,3
320	48,0	50,6	‡ 5,4	50,0	‡ 4
313	52,4	53,5	‡ 2,1	50,0	- 5
298	60,8	62,3	‡ 2,5	60,5	- 0,5
286	68,6	72	‡ 5	71,5	‡ 4,5
267	80,0	83,7	‡ 4,6	77	- 3,8
4006	24,6	33,6	‡ 36	23,8	‡ 3,3

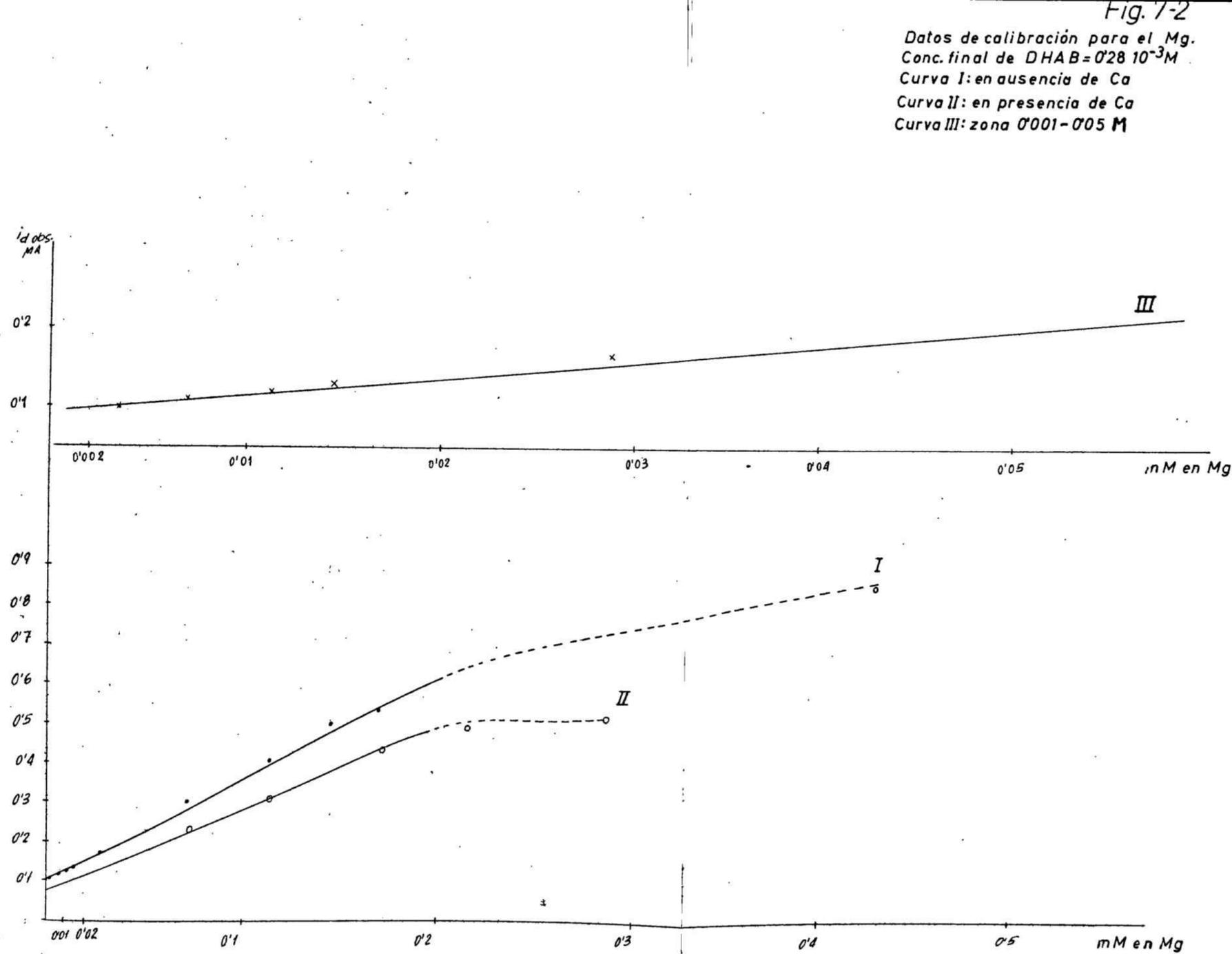
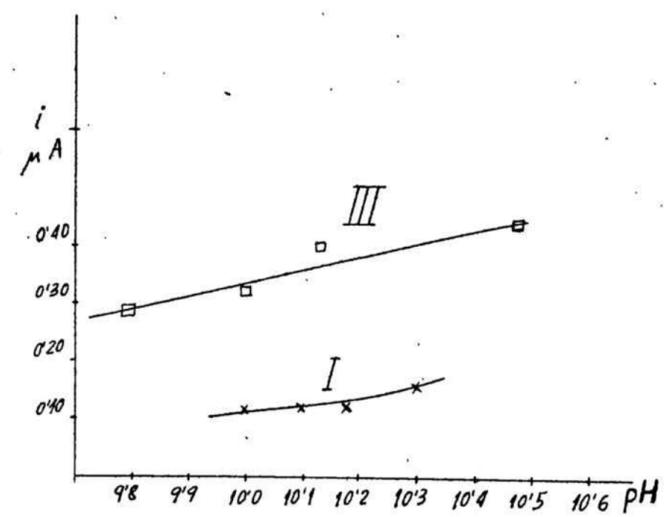
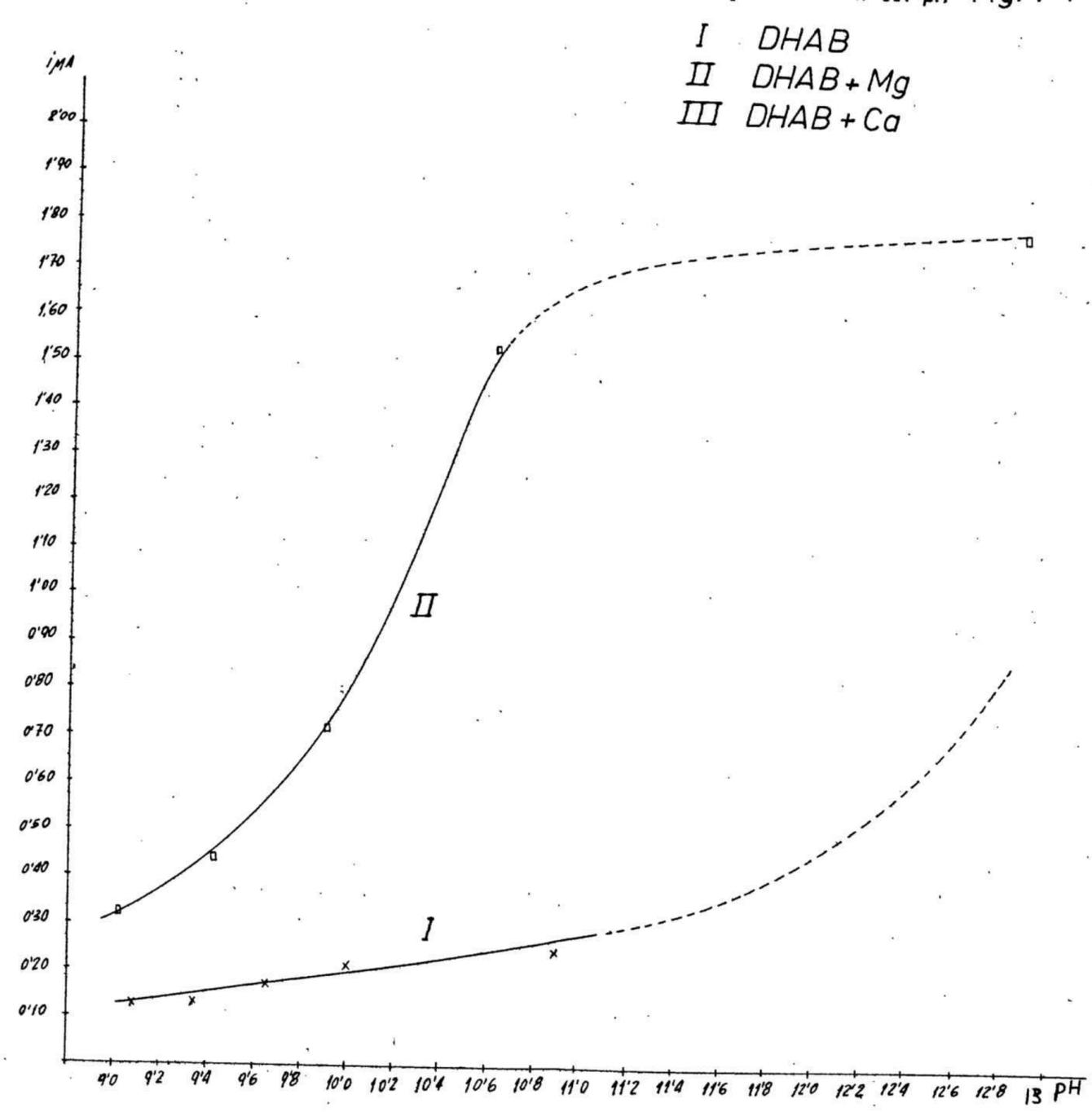
(1) Determinado por diferencia entre el resultado de la valoración complexométrica de Ca ‡ Mg y el de la valoración de Ca solo.

TABLA 7-X

Comparación entre los métodos complexométrico y polarográfico en la determinación de Mg en diversas muestras de aguas

C _{Ca} complexom. mg/l	Mg complexom. mg/l	Mg polarog. mg/l
93,0	33,0	30,4
172,5	38,9	43
169,8	42,3	45,5
85,2	12,6	12,3
120,2	52,8	52,5
179,5	65,4	58,2
90,2	85,6	86,0

De las diversas comparaciones realizadas se llega a la conclusión de que el método polarográfico es especialmente útil en el caso de tratarse de soluciones muy concentradas en Ca y muy diluidas en Mg.



B. CONCLUSIONES

1. - Para estudiar, tanto en el aspecto cualitativo como cuantitativo, la reaccionabilidad de compuestos que poseen el grupo azo y no contienen otros substituyentes que los presentes en las posiciones orto- respecto a dicho grupo, se procede a la preparación, purificación y caracterización de los siguientes reactivos :

o-hidroxiazobenceno, o, o'-dihidroxiazobenceno, o-carboxiazobenceno y o, o'-dicarboxiazobenceno.

2. - En el aspecto cualitativo, se procede al estudio de la reaccionabilidad de dichos cuatro reactivos frente a 47 iones inorgánicos, en diferentes medios disolventes y a diferentes valores de pH, determinándose la sensibilidad y las interferencias de las reacciones que han parecido de mayor interés analítico.

3. - Los ensayos cualitativos sobre la reaccionabilidad han permitido poner de manifiesto los siguientes hechos :

a) El orto-hidroxiazobenceno reacciona en medio ácido fuerte con Ce(IV); en medio tamponado de ácido acético-acetato sódico a pH 4,5 con Ce(IV) y con Pd(II); en medio tamponado de veronal a pH 8,4 con Cu(II), Ni(II) y Co(II).

b) El o, o'-dihidroxiazobenceno reacciona en medio ácido fuerte con Mo(VI) y Zr(IV); en medio de ácido acético-acetato sódico a pH 4,5 con Cu(II), V(V), Zr(IV) y Ti(IV); en medio de veronal tamponado a pH 8,4 con Cu(II), Pb(II), Fe(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), V(V), U(VI), Zn(II) y Mg(II); y finalmente, en medio tamponado de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ de pH 9,5 con Pb(II),

Cu(II), Fe(II), V(V), U(VI), Zn(II), Ca(II), y Mg(II).

c). El orto-carboxiazobenceno y el o, o' -dicarboxiazobenceno reaccionan en medio tamponado acético-acetato de pH 4,5 sólo con el Zr(IV). En medio alcalino dan varias reacciones de precipitación de lacas (con Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), etc.).

4. - Se observa una mayor reaccionabilidad de los derivados hidroxilados en comparación con los correspondientes carboxiderivados, así como también una mayor reaccionabilidad de los derivados disustituidos en orto y orto' frente a la de los monosustituidos, de acuerdo con las predicciones teóricas y confirmando estudios de otros autores realizados con otros derivados azoicos más complejos. Se discuten las posibles causas de este comportamiento, así como la relación entre las solubilidades observadas de los complejos y la carga iónica de los mismos

5. - Determinada la sensibilidad y selectividad de las reacciones anteriores que han parecido de mayor interés analítico, se proponen las siguientes nuevas reacciones de identificación de iones, cuyas técnicas e interferencias quedan descritas :

a) Reacción de identificación de Pd(II) con o-hidroxi-azobenceno, en medio tamponado de ácido acético-acetato sódico, en agua-dioxano 1:1; interfiere Ce(IV); límite de dilución 1:700.000.

b) Reacción de identificación de Ni(II) con o-hidroxi-azobenceno, en medio tamponado de veronal de pH 8,4. Límite de dilución : 1:500.000. En presencia de cantidades de Co(II) no superiores a 100 veces la cantidad de Ni puede procederse a la identificación de éste, con un límite de dilución de 1:400.000.

c) Reacción de identificación de Mo(VI) con o, o'-di-hidroxi-azobenceno, en medio ácido fuerte, en agua-etanol 1:1; interfiere Zr; límite de dilución 1:100.000.

d) Reacción de identificación de Ti(IV) con o,o'-dihidroxiazobenceno, en medio tamponado acético-acetato de pH 4-5. Interfieren Cu, Zr y V, pero en las condiciones que se describen puede realizarse la identificación de Ti aún en presencia de éstos iones. Límite de dilución 1:300.000.

6. - Se procede al estudio de la aplicación de varias de las reacciones anteriores como base de nuevos métodos cuantitativos de análisis. Se han desarrollado sendos métodos espectrofotométricos para la determinación de Pd(II) y de Mo(VI), empleando como reactivos respectivamente el o-hidroxiazobenceno y el o,o'-dihidroxiazobenceno.

7. - La determinación absorciométrica de Pd(II) con o-hidroxiazobenceno se realiza a $546\text{ m}\mu$, en medio acético-acetato, empleando agua-dioxano 1:4 como disolvente, el cual permite trabajar sin extracción previa. En estas condiciones, la absorbancia se ajusta a la ley de Beer entre 0,4 y 20,0 μg Pd/ml. No interfiriendo más que el Zr(IV), la determinación puede realizarse aún en presencia de elevadas cantidades de Ag y de elementos del grupo del Pt.

8. - Se desarrolla un método de determinación espectrofotométrica de Mo(VI) empleando o,o'-dihidroxiazobenceno como reactivo. La determinación se realiza en medio ácido fuerte, con agua-etanol 1:1 como disolvente, sin extracción previa. La absorbancia leída a $500\text{ m}\mu$ cumple con la ley de Beer entre 1,0 y 16,0 μg Mo/ml.

Visto que en presencia de H_3PO_4 no interfieren Fe, Cr y Ni, se estudia la aplicación de este método a la determinación de Mo en aceros inoxidables. Se desarrolla un método rápido y simple para este análisis, bastando disolver la muestra del acero, diluir convenientemente la solución obtenida y realizar la determinación de Mo directamente sobre esta solución, sin necesidad de recurrir a separaciones gravimétricas o extracciones con disolventes. La exactitud y la precisión son adecuadas para finalidades de control industrial o análisis de rutina.

9. - Se ha determinado que, de acuerdo con las predicciones teóricas tal como se describe en la introducción de la Tesis, la razón de ion metálico a ligando en los complejos formados por Pd(II) y o-hidroxiazobenceno y por Mo(VI) y o,o'-dihidroxiazobenceno, responsables de las coloraciones en que se basan las absorciometrías anteriores, razón que se ha hallado por el método de las variaciones continuas y por el de las razones molares, es de 1:2 en ambos casos. La razón ion metálico/ligando en el complejo formado por el Ni(II) y el o,o'-dihidroxiazobenceno resulta ser, en cambio, igual a 1:1. Así pues, las fórmulas de estos complejos deben ser las siguientes :

PdL_2 , $MoOL_2$ o $Mo(OH)_2L_2$ y $NiLX$, donde L representa el ligando orgánico correspondiente y X un ligando neutro probablemente H_2O .

10. - El estudio del comportamiento polarográfico de los cuatro reactivos muestra que los orto-hidroxiderivados del azobenceno (tanto el mono- como el di-substituido) se reducen a potenciales más negativos que los carboxi-derivados correspondientes, y que el dicarboxiazobenceno se reduce aún más fácilmente que el derivado monocarboxílico. Se discuten las posibles razones de estas relaciones de estabilidad. Se determina la variación con el pH de los potenciales de semionda de los cuatro compuestos estudiados, la cual resulta ser :

o-hidroxiazobenceno :	$E_{1/2} =$	10,06 - 0,060 pH
o,o'-dihidroxiazobenceno :	$E_{1/2} =$	-0,01 - 0,056 pH
o-carboxiazobenceno :	$E_{1/2} =$	10,07 - 0,053 pH
o,o'-dicarboxiazobenceno :	$E_{1/2} =$	10,28 - 0,066 pH

11. - Se demuestra que la reducción polarográfica de los cuatro azobencenos substituidos se encuentra controlada por la difusión. Se demuestra así mismo que el proceso electródico de reducción de los cuatro compuestos estudiados puede considerarse reversible cuando se trabaja a concentra-

ciones suficientemente pequeñas (menores que $4 \cdot 10^{-5}$ M), de acuerdo con los resultados publicados por Nygård para el azobenceno no sustituido, pero que se aparta más o menos de la reversibilidad a concentraciones más elevadas.

12. - Se estudia el comportamiento polarográfico de los azobencenos orto-sustituidos en presencia de iones metálicos. La onda de reducción polarográfica del o, o'-dihidroxiazobenceno se desdobra en dos, en presencia de cantidades moderadas de ciertos iones metálicos complejables, dando lugar a la aparición de una segunda onda a potenciales más negativos. Si existe un gran exceso de ion metálico, se obtiene únicamente la segunda onda citada, a potenciales que son tanto más negativos cuanto más elevada es la concentración de ion metálico presente.

13. - Trabajando en las condiciones en que se obtiene una doble onda, esto es, con cantidades de ion metálico en general menores que las de azocompuesto presente, resulta que dentro de ciertos límites de concentración la altura de dicha segunda onda es proporcional a la concentración de ion metálico presente. Este hecho puede utilizarse como base de varios nuevos procedimientos de determinación polarográfica de iones metálicos, entre otros de Al(III), Ni(II), Cr(III), Mn(II) y Cu(II), siendo de especial interés el caso del Mg(II).

14. - Se desarrolla un nuevo procedimiento de determinación polarográfica indirecta de Mg(II), basado en la medición de la corriente de difusión de la segunda onda que presenta el polarograma del o, o'-dihidroxiazobenceno cuando se obtiene a pH 10,0 en presencia de Mg. Este procedimiento resulta ser válido para la determinación de cantidades de Mg(II) comprendidas entre 0,25 y 5,0 $\mu\text{g/ml}$ y puede realizarse aún en presencia de cantidades de Ca(II) de hasta 300 veces la cantidad de Mg presente.

Se ha aplicado este método a la determinación directa de Mg(II) en aguas potables, resultando más exacto que

el método complexométrico usual para las aguas ricas en Ca y pobres en Mg.

15.- El hecho de que el potencial de semionda de la onda de reducción del o, o'-dihidroxiazobenceno en presencia de exceso de iones metálicos varíe en función de la concentración de éstos, ha permitido desarrollar un método para la determinación de las constantes de estabilidad sucesivas de los complejos formados, método en cierto modo análogo al clásico de De Ford y Hume, válido para aquellos casos en que el ligando es electroreducible en el cátodo de gotas de mercurio a potenciales más positivos que el ion metálico central. El método resulta especialmente útil para la determinación de la constante de estabilidad del complejo 1:1. La fórmula que permite calcular las constantes de estabilidad sucesivas a partir del desplazamiento medido del potencial de semionda es la siguiente :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \gamma_X \frac{I_{exp}}{I_s} \sum_0^{1/N} \left(\beta_j^* a_M^j / \gamma_{X_p M} \right)$$

en la que β_j^* representa la constante de equilibrio de la reacción $X + jM \rightleftharpoons XM_j$ ($j = 1, 1/2, 1/3 \dots$), que está relacionada con la constante de formación usual β^p correspondiente a la formación del complejo $X_p M$ (donde $p = 1/j$) por la ecuación :

$$\beta_j^* = \beta_p^p a_X^{(p-1)} a_M^{(p-1)j}$$

16.- Exigiendo la deducción de la fórmula anterior que el proceso de reducción electrodo sea reversible y el equilibrio de complejación se establezca instantáneamente, se discute la aplicabilidad de la misma a los diversos casos en que los procesos electrodo sean irreversibles o no controlados por la difusión, y se proponen las correcciones o adaptaciones convenientes.

17. - Se confirma la validez de la expresión deducida indicada en la conclusión anterior determinando las constantes de estabilidad de los complejos de Co(II) y de Ni(II) del 1-nitroso-2-naftol y obteniendo valores que se hallan en buena concordancia con los ya publicados en la bibliografía química, obtenidos por otros métodos de determinación. Así, para el complejo de Co(II) los datos bibliográficos indican el valor de $\log \beta_1 = 10,7$ y para el de Ni(II) el valor $\log \beta_1 = 8,69$, mientras que según el procedimiento polarográfico aquí desarrollado se obtienen respectivamente los valores 10,3 y 8,64.

18. - El método polarográfico establecido en esta Tesis es comparable en exactitud a otros métodos existentes en la actualidad para los casos en que el complejo estudiado sea de estabilidad moderada o elevada, pero da resultados deficientes en el caso de ser aplicado a complejos lábiles. Ello se pone de manifiesto en la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de Mn(II) y de Ni(II) del 2,4-dinitrofenol, que, según las Tablas son : $\log \beta_1 = 0,36$ para el complejo de Mn y $\log K_2 = 2,68$ para el complejo de Ni. Con el método polarográfico no se pueden obtener en estos casos valores concordantes entre sí, pues el error de lectura de la variación del potencial de semionda adquiere una importancia exoesiva.

19. - Se ha determinado la constante de estabilidad del complejo de Ni(II) y o,o'-dihidroxiazobenceno, de razón molar 1:1 según se ha hallado anterioremente, constante que no se encuentra en la literatura química. Por el método polarográfico desarrollado en esta Tesis se ha obtenido el resultado de $\log \beta_1 = 11,2$; por un método espectrofotométrico debido a Heller y Schwarzenbach se ha encontrado el valor $\log \beta_1 = 11,6$. La concordancia de estos valores constituye una nueva confirmación de la validez del nuevo método polarográfico.

20. - Se han determinado por el nuevo método pola-

rográfico las constantes de estabilidad de los complejos 1:1 formados por el o, o'-dihidroxi-azobenceno con Al(III) y Co(II) en medio débilmente ácido hallando los valores de $\log \beta_1 = 7,7$ y $5,5$ respectivamente, así como las de los complejos que forma dicho ligando con Al(III), Zn(II) y Mg(II) en medio alcalino, con los resultados de $\log \beta_1 = 6,8, 5,9$ y $4,86$, respectivamente. Este último valor está en excelente concordancia con el hallado espectrofotométricamente por Diehl (1948), que ha aparecido en la literatura estando en curso de redacción la presente Tesis.

BIBLIOGRAFIA

=====

1. - L.H. Adcock. - Anal. Chim. Acta 21, 282 (1959).
2. - All-Unión Scientific Research. - Pat. U. R. S. S. 171.657 (1965).
3. - R.G. Anderson y G. Nickless. - Proceedings of the Soc. for Anal. Chem. 3, 9, 149 (1966).
4. - R.F. Apple y J.C. White. - Talanta 8, 419 (1961).
- 4a. - J. Artigas y M. Ciutat. - An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim., 57-B, 445, 1961; 59-B, 511 (1963)
5. - A. Badrinas. - Talanta, 10, 704 (1963).
6. - G. Baiulescu y I. C. Ciurea. - Anal. Chim. Acta, 24 152 (1961).
7. - O. Bamberger. - Ber. 33, 1951 (1900).
8. - O. Bamberger. - Ber. 33, 3188 (1900).
- 8a. - O. Baudisch. - Z. angew. Chem., 30, 133 (1917).
9. - The B.D.H. Book of organic Reagents, (1958).
10. - R. Belcher, T.V. Ramaterishma y T.S. West. - Talanta 9, 943 (1962).
11. - R. Belcher, T.V. Ramaterishma y T.S. West. - Talanta 10, 1013 (1963).
12. - R. Belcher, A. Cabrera y T.S. West. - Anales Real Soc. Fis. y Quim. 54(B), 281 (1963).
13. - R. Belcher, A. Cabrera y T.S. West. - Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim. 61(B), 703, 839 (1965).
14. - R.B. Bentley y J.P. Elder. - J. Soc. Dyers Col. 72, 332 (1956).
15. - D. Betteridge, Q. Fernando y H. Freiser. - Anal. Chem. 35, 294 (1963).
16. - D. Betteridge y J.H. Yoe. - Talanta 9, 355 (1962).
17. - J. Biernat. - Theory and Structure of Complex Compounds B. Jezowska. - Trzebiatowska, ed. Pergamon Press, Oxford 1964, pág. 627.

18. - J. Biernat y J. Korita. - Coll. Czech. Chem. Commun 25, 38 (1960).
19. - M. Bobtelsky y S. Kerts. - Bull. Soc. Chim. France 328 (1955).
20. - K. Brass y F. Wirnitzer. - Atti X Congr. int. Chim. Roma 3, 46 (1938) (C.Z. 1940.II, 201).
21. - L.M. Budanova y S.N. Pinajena. - Z. an. Chim. 20, 320 (1965).
22. - P.J. Burcar, A.J. Boyle y R.E. Mosher. - Clin. Chem. 10, 1028 (1964).
23. - F. Burriel-Marti, A. Cabrera y T.S. West. - Anales Real Soc. Fis. y Quim. (61 (8)), 701 (1965).
- 23a. - F. Byscaróns y J. Marín. - Anal. Real Soc. Esp. Fís. y Quím., 42-B, 1132 (1946).
24. - A.I. Busev y Fan Chang. - Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim, 17, (3), 66 (1962).
25. - A.I. Busev y Fan Chang. - Talanta, 9, 101 (1962).
26. - A.I. Busev y V.M. Ivanov. - Zh. Analit. Khim. 18, 208 (1961).
27. - A.I. Busev y N.G. Polianskii. - "The use of organic reagents in Inorganic analysis". Trad. por J.T. Greaves. - Pergamon Press (1960).
28. - J.O. Cabral y H.A. Turner. - J. Soc. Dyers Col. 72, 158 (1958).
29. - A. Cabrera y T.S. West. - Anal. Chem. 35, 311 (1963).
- 29a. - C.R. Castor y J.H. Saylor. - J. Am. Chem. Soc. 75, 1427 (1953).
30. - K.S. Cervari. - Indian J. Chem. 3 (5) 204 (1965).
31. - S.H. Cheston, S.E. Livingstone, T.N. Lockyer, V.A. Pickles and J.S. Shannon. - Aust. J. Chem., 18, 673 (1965).
32. - K.L. Cheng y B.L. Goydish. - Anal. Chim. Acta 34, 154 (1966).
33. - E.G. Chudinov y G.N. Yakovlev. - Radiokhimiya, 4, 601 (1962).
34. - E.G. Chudinov y G.N. Yakovlev. - Radiokhimiya, 4, 605 (1962).

35. - G.R. Clemo y H.B. Lee. - J. Chem. Soc., 2417 (1954).
36. - R.A. Close y T.S. West. - Talanta, 5, 221 (1960).
37. - E. Coates y J. Rigg. - Trans. Faraday Soc., 58, 88 (1962).
38. - B.A. Cooney y J.H. Saylor. - An. Chim. Acta, 21, 276 (1959).
39. - J.A. Corbett y B.D. Guerin. - The Analyst 91, 490 (1966).
40. - G. Costa. - Ann. Triestini univ. Trieste, Sez. 2, 2223, 115 (1953).
41. - G. Costa. - A. Puleddu. - Contributi teor. esperim. di Polarog. vol. III, 94.
42. - G. Costa. y P. Rozzo. - Contributi teor. esperim. di Polarog. vol. II, 201.
43. - R.M. Dagnall, T.S. West y P. Young. - Talanta, 12, 583 (1965).
44. - J.A. Dean y H. Bryan. - Anal. Chim. Acta, 16, 87 (1957).
45. - J.A. Dean y H. Bryan. - Anal. Chim. Acta, 16, 94 (1957).
46. - D.D. Deford y D.N. Hume. - J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).
47. - H. Diehl. - "Calcein, Calmagite and o,o'-dihidroxi-azobencene Titrimetric, Colorimetric and Fluorimetric reagents for Ca and Mg". - G. Frederick Smith Chem. Co 1964 (Columbus Ohio).
48. - H. Diehl y J. Ellingboe. - Anal. Chem. 32, 1120 (1960)
49. - H. Diehl, R. Olsen, G.I. Spieljoltz y R. Jensen. - Anal. Chem. 35, 1144 (1963).
- 49a. - H.D.K. Drew y R.E. Fairbairn. - J. chem Soc. 823 (1939).
- 49b. - H.D.K. Drew y J.K. Landquist. - J. chem. Soc. 292 (1938).
- 49c. - G. Dusinký y A. Grumtová. Ceskoslov. Farmac. 4, 445 (1955).

- 50.- K. Emi et. al. - Nippon Kagaku Zashi, 78, 736, 741, 974, 977, 979, 1299 (1957).
- 51.- S.V. Elinson. - Zav. Lab. 31, 1434 (1965).
- 51a.-M. Elkins y L.Hunter. - J. chem. Soc. 1598 (1935).
- 52.- V.I. Fadeeva y T.P. Alimarin. - Zh. Analit. Khim. 17, 1020 (1962).
- 53.- J.W. Ferguson, J.J. Richard, J.V.O Laughlin y C.V. Banks. - Anal. Chem. 36, 796 (1964).
- 54.- A.V. Finkel'shtein y A.I. Yaroshenko. - Materialy Konf. po. Itogam, 43 (1965) (C.A. 65, 3717 f (1966)).
- 55.- T.M. Florence. - Anal. Chem. 37, 714 (1965).
- 56.- T.M. Florence. - Aust. J. Chem. 18, 609 (1965).
- 57.- T.M. Florence. - Aust. J. Chem. 18, 619 (1965).
- 58.- T.M. Florence y G.H. Aylward. - Aust. J. Chem. 15 65 (1962).
- 59.- T.M. Florence y G.H. Aylward. - Aust. J. Chem. 15, 416 (1962).
- 60.- T.M. Florence y I.J. Farrar. - Aust. J. Chem. 17, 1085 (1964).
- 61.- T.M. Florence, F.J. Miller y H.E. Zittel. - Anal. Chem. 38, 1065 (1966).
- 62.- J.D. Fredrickson. - Univ. Microfilms (Ann. Arbor Mich.) Publ. no 12, 103
- 63.- D.C. Freeman y C.E. White. - J. org. Chem. 21, 379 (1956).
- 64.- P. Freundler. - Bull. Soc. chim. France (3) 31, 454
- 65.- A.I. Gerkesov y J.V. Pusinov. Z. anal. Chim. 20, 665 (1965).
- 65a.-F. Gerson, E. Heilbronner, A van Veen y B.M. Wepster. - Helv. Chim. Acta 43, 1889 (1960).
- 66.- W.J. Glary, G. Nickless y F.H. Pollard. - Anal. Chim. Acta 26, 575 (1962).
- 67.- W.J. Glary, G. Nickless y F.H. Pollard. - Anal. Chim. Acta 27, 71 (1962).

68. - R. Grieb y A. Niggli. - *Helv. Chim. Acta*, 48, 317 (1965).
69. - G. Häfeli y E. Bayer. - *Naturwiss.* 51, 136 (1964)
70. - R. J. Hall, G. A. Gray y L. R. Flynn. *The Analyst*, 91, 102 (1966).
71. - G. S. Hartley. - *J. chem. Soc.*, 633 (1938).
72. - M. R. Hayes y J. S. Wright. - *Talanta*, 11, 607 (1964)
- 72a. - J. Heller y G. Schwarzenbach. - *Helv. Chim. Acta* 34, 1876 (1951).
73. - A. Hemmeler y E. Boni. - *Studi Urbinati Fac. Farm.* 30, (5), 18 (1956).
74. - M. Herrero-Lancina y T. S. West. - *Anal. Chem.* 35, 2131 (1963).
75. - J. Heyrovský y J. Kůta. - "Principles of Polarography" Academic Press. New York (1966).
76. - P. J. Hillson y P. P. Birnbaum. - *Trans. Faraday Soc.* 48, 478 (1952).
77. - L. Holleck y G. Holleck. - "Polarography 1964", ed. G. Hills, vol 2, MacMillan, London 1966, pag 825.
78. - G. Horn. - *Chem. Zvesti* 16, 348 (1962).
- 78a. - M. Hosain y T. S. West. - *Anal. Chim. Acta* 33, 164 (1965).
79. - D. S. Howell, J. C. Pita y J. F. Marquez. - *Anal. Chem.* 38, 434 (1966).
80. - H. Iida y K. Kayahara. - *Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Toleyo* 51, 392 (1956).
81. - H. Iida y K. Kayahara. - *Rogyo Kagaku Zasshi* 60, 289 (1957).
82. - T. Iijima y M. Sekido. - *J. Soc. Dyers Col.* 76, 354 (1960).
83. - H. Irving. - "Advances in Polarography" I. S. Longmuir ed. Vol 1., Pergamon Press, Oxford 1960, pag 42-67

84. - M. Ishibashu. - Nippon Kagaku Zasshi 79, 441 (1958)
85. - H. Ishii y H. Einaga. - Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1154 (1966).
86. - I. U. P. A. C. "Reagents and reactions for qualitative inorganic analysis". 5th. report 1964. Butterworths.
87. - I. U. P. A. C. 16 Cong. - Chem. Eng. News 29, 4080 (1951).
88. - T. Iwachido. - Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 95 (1960).
- 88a. - H. H. Jaffé y M. Orchin. - "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy". John Wiley & Sons, New York-London 1962, pág. 185.
89. - G. E. Janauer y J. Korkisch. - Talanta, 9, 427 (1962).
- 89a. - J. Jarkovsky y Z. J. Allan. - Col. czech. chem. Comm. 30, 1178 (1965).
- 89b. - J. Job. - Ann. Chim. Phys. 9, 113 (1928).
- 89c. - H. B. Jonassen y E. J. González. - J. Am. Chem. Soc. 79, 4282 (1957).
90. - H. B. Jonassen y J. S. Wilson. - J. Am. Chem. Soc. 75, 4201 (1953).
91. - H. B. Jonassen, J. S. Wilson y J. Cook. - J. Am. Chem. Soc. 73, 4683 (1951).
92. - M. Kaneniva. - J. Pharm. Soc. Japan, 76, 136 (1956).
93. - M. Kaneniva. - J. Pharm. Soc. Japan, 76, 787, 792, 795 (1956).
94. - A. Kawase. - Talanta, 12, 195 (1965).
95. - D. R. Kearns. - J. Phys. Chem., 69, 1062 (1965).
96. - J. R. Kirby, R. M. Milburn y J. H. Saylor. - Anal. Chim. Acta, 26, 458 (1962).
97. - S. J. Kniseley y L. J. Throop. - Anal. Chem., 38, 1270 (1940).
- 97a. - K. Kodama. - Methods of Quantitative Inorganic Analysis, Interscience Publ., Nueva York, 1963, pág. 242.
98. - I. M. Kolthoff y A. Langer. - J. Am. Chem. Soc. 62, 3172 (1940).

99. - M.A. Konstantinova y Shlezinger. - "Fluorimetric Analysis". S. Mouson, Jerusalem (1965).
100. - J. Korita. - Coll. Czech. Chem. Comm. 24, 2903 (1959).
101. - J. Korkisch, I. Hazan y G. Arrhenius. - Talanta, 10, 865 (1963).
102. - M. Kozeny y V. Valich. - Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 1031 (1960).
103. - P. Kusakul y T.S. West. - Anal. Chem. 32, 301 (1960).
104. - M. Lastovková y A. Vacková. - Cečkoslov. Farmac. 570, (1958).
105. - C.W. Latimer y C.D. Houston. - Anal. Chim. Acta, 282 (1959).
106. - I.G. Ludwigshafen. - Comunicación no publicada, seg. H. Pfitzner en Angew. Chem. 62, 242 (1950).
107. - N. M. Mackenzie, H.E. Millson y S.L. West. - Ind. Eng. Chem. 44, 1017 (1952).
108. - Ch. K. Mann. - Dissertation Abstr. 15, 1717, 1955, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich., Publ. No 13, 142 pag.
109. - Ch. K. Mann y J. H. Yoe. - Anal. Chem., 28, 202 (1956).
110. - M. Matrka y F. Navratil. - Chem. Prumysl 12, 611 (1962).
111. - H. Matsuda y Y. Ayabe. - Z. für Elektrochemie, 66, 469 (1962).
112. - M. Moelants y R. Jansen. - Bull. Soc. Chim. Belge 66, 209 (1957).
- 112a. - G.T. Morgan y J.D. Main Smith. - J. Chem. Soc. 125, 1731 (1924).
113. - H. Mottola. - Talanta, 11, 715 (1964).
- 113a. - A.A. Nemodruk y R. Yu. Deberdeeva. - Radiokhimiya (2), 248 (1966).

114. - B. Nygård. - Arkiv för Kemi, 20 (14), 163 (1962).
115. - B. Nygård. - "Polarography 1964" ed. G. Hills, vol 2, MacMillan, London 1966, pag. 835.
- 115a. - Y. Oka. - Japan Analyst, 3, 277 (1954).
116. - R. Olsen y H. Diehl. - Anal. Chem., 35, 1142 (1963).
117. - S.M. Palmer y J.F. Reynolds. - Z. anal. Chem. 216 (2), 202 (1966).
- 117a. - S.M. Palmer y J.F. Reynolds. - Z. anal. Chem. 224(1), 252 (1967).
- 117b. - J. Palomares Delgado. - Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim. 62 (B), 275 (1966).
118. - J. Pearson. - Trans. Faraday Soc., 44, 683 (1948).
119. - M.E. Peover. - Trans. Faraday Soc., 60, 417 (1964).
- 119a. - M. Perkins y G.F. Reynolds. - Anal. Chim. Acta 18, 616 (1958).
- 119b. - M. Perkins y G.F. Reynolds. - Anal. Chim. Acta 18, 625 (1958).
- 119c. - M. Perkins y G.F. Reynolds. - Anal. Chim. Acta 19, 54 (1959).
- 119d. - M. Perkins y G.F. Reynolds. - Anal. Chim. Acta 19, 194 (1958).
- 119e. - D.D. Perrin. - "Organic Complexing Reagents" Interscience Pub. (1964).
120. - P. Pfeiffer. - Ber., 44, 2653, 1911; Ann., 398, 137 (1913).
121. - P. Pfeiffer. - J. Prak. Chem., 150, 261 (1938).
122. - P. Pfeiffer y S. Saure. - Ber., 74, 935 (1941).
123. - H. Pfitzner. - Angew. Chem., 62, 242 (1950).
124. - G. Pilloni y G. Plazzogna. - Anal. Chim. Acta, 35 325 (1966).
125. - F.H. Pollard, P. Hanson y W.J. Glary. - Anal. Chim. Acta, 20, 26 (1959).

126. - F.H. Pollard y J.V. Martin. - *Analyst*, 81, 348 (1956)
127. - N.S. Poluektov et. al. - Ref. Zhur. Khim, 1960, Abst. no 47.061 (Belcher y Wilson: "New methods in anal. Chem". 2nd. ed. (1964).
128. - G. Popa, G. Baiulescu, C. Greff y S. Moldoveanu. - *Anal. Chim. Acta*, 34, 78 (1966).
129. - G. Popa, G. Baiulescu y L. Stoichitoiu. - *Stud. Cercet. Chim. (Cluj)* 13, 601 (1964).
130. - I.Y. Postovskii y I.F. Vladimirtsev. - *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 432 (1957).
131. - Z.V. Pushkareva y M.K. Mursthtein. - *Doklady y Akad. Nauk S.S.S.R.* 156 (No 2) 389 (1964).
132. - R. Püschel. - *Z. anal. Chem.* 221, 132 (1966).
- 132a. - R. Püschel etal. - *Chemist Analyst* 55, 40 (1966).
133. - C.M. Pyburn y G.F. Reynolds. - *Z. anal. Chem.* 216 (2), 208 (1966).
- 133a. - L.W. Reeves. - *Can. J. Chem.* 38, 748 (1960)
134. - G.F. Reynolds. - *Z. anal. Chem.*, 173 (1), 24 (1960).
135. - M.L. Richardson. - *Talanta* 12, 1009 (1965).
- 135a. - A. Ringbom. - "Complexation in analytical Chemistry" *Interscience* (1963).
136. - R.C. Rooney y P.J. McIver. - *Analyst* 87, 895 (1962).
137. - D.J. Rosie y D.N. Cooke. - *Anal. Chem.* 27, 1360 (1955)
138. - P. Rüetschi y G. Trümpler. - *Helv. Chim. Acta* 35, 1021 (1952).
139. - I. Rusznák, F. Péter y B. Mihalik. - *Textil Praxis*, 824 (1959).
140. - I. Rusznák, F. Péter y Gy. Pályi. - *Acta Chim. Hung. Tomus* 35, 199 (1963).
141. - S.B. Savvin. - *Talanta*, 11, 1 (1964).
142. - J.H. Saylor y J.W. Ledbetter. - *Anal. Chim. Acta*, 32, 398 (1965).
143. - G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 35, 716 (1952).

- 143a. -G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 44, 2193 (1961).
- 143b. -G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 45, 809 (1962).
- 143c. -G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 45, 1026 (1962).
- 143d. -G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 46, 1132 (1963).
144. - G. Schetty. - *Chimia*, 18, 244 (1964).
145. - G. Schetty. - *Helv. Chim. Acta*, 48, 1042 (1965).
- 145a. -K. Schwabe. - "Polarographie und Chemische Konstitution Organischer Verbindungen". Akademie Verlag Berlin (1957).
146. - G. Schwarzenbach y W. Biedermann. - *Helv. Chim. Acta*, 31, 678 (1948).
147. - T. Sekine. - *Denki Kagaku* 28 (8), 1960 (C.A. 61, 14187 g (1964)).
- 147a. -J.G. Sen Gupta. - *Anal. Chem.* 39, 19 (1967).
148. - M. Shikata y J. Tachi. - *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ.* 17, 45 (1931).
149. - L.G. Sillen y A.E. Martell. - "Stability Constants of Metal Complexes" 2nd. ed. The Chemical Society, London (1964).
150. - E.M. Skobets y L.N. Ivashchenko. - *Ukr. Khim. Zh.* 29 (7), 751 (1963).
151. - F.A. Snavely y W.C. Fernelius. - *Science*, 117, 15 (1953).
152. - F.A. Snavely, W.C. Fernelius y B.E. Douglas, J. *Soc. Dyers Color.* 73, 491 (1957).
153. - E. Sonntag. - *Kohasz. Kapok* 95 (11), 523 (1962).
154. - O.A. Stamm. A. Zenhäusern y H. Zollinger. - *Chimia* 19, 224 (1965).
155. - B.I. Stepanov y B.A. Korolev. - *Tr. Vses. Mezhouz.* 1961, 57 (C.A. 61, 202 c) (1964).
156. - D.S. Turnham. - *Polarography 1964*" ed. G. Hills vol 1, MacMillan, London 1966, pag 535.

- 156a. - K. Ueno. - J. Am. Chem. Soc. 79, 3066 (1957)
157. - A. A. Vlček. - "Progress in Inorganic Chemistry".
A. Cotton ed. vol. 5, Interscience Pub. New York
1963, pag. 211.
158. - I. F. Vladimirtsev y I. Ya. Postovskii. - Doklady Akad.
Nauk S. S. S. R. 83, 855 (1952).
159. - A. Volpi. - Gazz. chim. ital., 77, 473 (1947).
160. - S. Wawzonek y J. D. Fredrickson. - J. Am. Chem.
Soc. 77, 3985 (1955).
161. - S. Wawzonek y J. D. Fredrickson. - J. Am. Chem.
Soc. 77, 3988 (1955).
162. - F. J. Welcher. - Organic analytical reagents. Vol. I-IV,
Van Nostrand Co. (1947-48).
163. - I. Wilczynska. - Chem. Anal. (Warsaw) I, 214 (1956).
164. - H. H. Willard y J. A. Dean. - Analytical Chemistry, 22,
1264-67 (1950).
165. - A. Winkel y H. Siebert. - Ber. 748, 670 (1941).
166. - Y. Yagui. - Bull. Chem. Soc. Japan 36, 487 (1963);
37, 1875 (1964).
167. - H. Zollinger. - Helv. Chim. Acta 34, 600 (1951)