

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE $ZnSO_4$ POR
MEDIDAS DE F.E.M.

J. Morales, M. C. Arévalo y A. Arévalo

Departamento de Química Física

Universidad de La Laguna (Tenerife)

SUMMARY.- A simple system is described to obtain the activity coefficients on $ZnSO_4$ aqueous solutions from e.m.f. measurements, using a electrochemical double cell.

RESUMEN.- Se describe un sistema para obtener coeficientes de actividad de disoluciones acuosas de $ZnSO_4$ por medidas de f.e.m. utilizando un montaje de pila doble.

INTRODUCCION

Las células electroquímicas se utilizan para determinar diversas magnitudes termodinámicas como son ΔG , ΔH , ΔS , constantes de equilibrio, coeficientes de actividad, etc. La bondad de los datos termodinámicos obtenidos a partir de pilas galvánicas está relacionada con la no existencia de potenciales de difusión por lo que debe trabajarse, siempre que sea posible, con sistemas que no contengan puentes salinos, ni uniones líquidas entre dos o más disoluciones electrolíticas; lo anterior justifica que las células de concentración sin transporte, llamadas también pilas dobles de Helmholtz¹, constituyan sistemas muy adecuados para la determinación directa de numerosas magnitudes termodinámicas².

En esencia, una pila doble, no es sino la asociación de dos pilas electroquímicas, conectadas sin uniones líquidas, a través

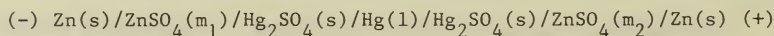
de un electrodo común. Aunque su formulación es muy sencilla, en la práctica su uso puede implicar algunas dificultades de tipo experimental. Así por ejemplo, en la determinación de coeficientes de actividad a partir de medidas de f.e.m. de pilas dobles se precisan electrodos reversibles a los cationes y aniones de la especie ionica a estudiar, lo que obliga, en el caso de los cationes de los metales alcalinos y alcalinoterreos a utilizar electrodos de amalgama o electrodos de vidrio selectivos al catión, con las consiguientes complicaciones que ello conlleva³.

La presente comunicación tiene por objeto presentar un nuevo sistema que permite determinar coeficientes de actividad de disoluciones concentradas de $ZnSO_4$ por medidas de f.e.m. de pilas de concentración sin transporte siguiendo el método descrito por Glasstone⁴. La elección del electrólito obedece al hecho de que el Zn puede ser utilizado muy satisfactoriamente como electrodo reversible a sus iones en células para la medidas de datos termodinámicos, ya que tiene una corriente de intercambio (velocidad en el potencial de equilibrio) muy elevada tanto para la reacciones de oxidación como para la de reducción.

La puesta a punto de la experiencia se ha realizado con vistas a su inclusión en el curso de prácticas de laboratorio de la asignatura "Ampliación de Química Física" de segundo ciclo de Química (especialidad Fundamental).

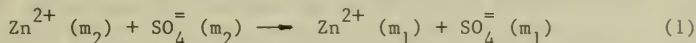
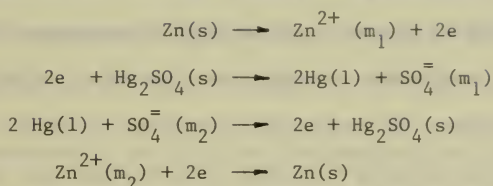
ASPECTOS TEORICOS

Consideremos la pila:



siendo $m_2 > m_1$.

Las reacciones en los electrodos son:



De acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de la pila en el equilibrio viene dado por:

$$E = \frac{\beta}{2} \log \frac{a_{\text{ZnSO}_4(\text{m}_2)}}{a_{\text{ZnSO}_4(\text{m}_1)}} \quad (2)$$

Para un electrólito 2:2 se cumple que:

$$a = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 m_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 m^2$$

y la ecuación (2) puede ponerse de la forma:

$$E = \beta \log \frac{m_2 \gamma_{\pm}(2)}{m_1 \gamma_{\pm}(1)} \quad (3)$$

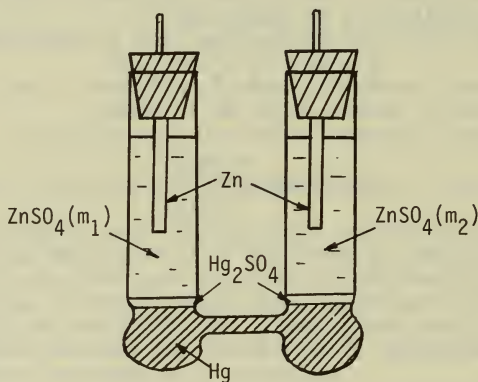
El coeficiente de actividad de la disolución mas diluida, $\gamma_{\pm}(1)$ puede conocerse haciendo uso de alguna ecuación teórica, siempre que la concentración m_1 esté dentro del rango de validez atribuido a dicha ecuación. A partir de la relación (3) y del valor de $\gamma_{\pm}(1)$, los coeficientes de actividad de disoluciones mas concentradas, que m_1 pueden determinarse por medidas de f.e.m. de las correspondientes pilas.

PARTE EXPERIMENTAL

Por pesada directa se preparan disoluciones acuosas de ZnSO_4 de concentraciones 0.01, 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0 m, el contenido en cinc de las cuales se determina por vía electrolítica⁵.

El Hg_2SO_4 se prepara a partir de nitrato mercurioso obtenido mezclando 20 gr de Hg con 3 ml de HNO_3 concentrado. Cuando la reacción se ha completado se mezcla todo con 40 ml de HNO_3 diluido (1:40) y caliente. La disolución resultante se filtra y se deja caer lentamente en forma de un fino chorro sobre 200 ml de H_2SO_4 (1:3) caliente a los que se han añadido un poco de Hg. El Hg_2SO_4 se lava varias veces por decantación con H_2SO_4 0.1 N, se filtra y se seca a vacío. Antes de usarlo se mezcla en un mortero con un poco de mercurio.

Se preparan cuatro pilas dobles como la esquematizada en la figura:



Sobre un lecho de mercurio, que impide la conexión entre ambos brazos de la célula de vidrio, se deposita una fina capa de $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$. El brazo de la izquierda se llena en todos los casos con la disolución mas diluida y el de la derecha con cada una de las cuatro diferentes disoluciones a las que se van a medir los coeficientes de actividad. La pila se completa con dos electrodos de Zn, consistentes en láminas de cinc electrolítico, ensartadas en sendos tapones de corcho o goma. Antes de introducirlos en la

célula, los electrodos de cinc deben activarse ,para lo cual, se lijan suavemente, se meten unos instantes en disolución diluida de sulfurico, se lavan con agua y se secan.

Construidas las pilas se introducen en un termostato a 25°C y, alcanzado el equilibrio térmico, se miden sus potenciales con precisión de ± 0.1 mV. Las medida se repiten a intervalos de 5 minutos hasta conseguir lecturas estables.

RESULTADOS

El coeficiente de actividad de la disolución 0.01 m de $ZnSO_4$ se obtiene a partir de la ecuación de Bromley⁶ :

$$\log = - \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + a \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B) |Z_+ Z_-|}{\left(1 + \frac{1.5}{|Z_+ Z_-|} I\right)^2} I + BI$$

siendo $A = -0.511 \text{ Kg}^{1/2} \cdot \text{mol}$ (a 25°C)

$a = 1.0$ (para electrólitos 1:1, 2:1, 1:2, 2:2 y 3:2)

$B = -0.0240 \text{ Kg/mol}$

La elección de la ecuación de Bromley obedece a dos razones: es muy cómoda de usar (para electrólitos 2:2 tiene un solo parametro ajustable) y es válida para concentraciones muy superiores a la 0.01m lo que asegura un cálculo correcto del coeficiente de actividad de esta disolución sin necesidad de recurrir a ecuaciones mas elaboradas que implican mas parametros.

En la Tabla se recogen, para los distintos valores de m_2 , los potenciales de las pilas y los coeficientes de actividad obtenidos haciendo uso de la ecuación (4) y valores bibliográficos de los mismos dados por Robinson y Stokes.⁷

TABLA

c ZnSO ₄	m	E (mV)	γ_{\pm} (obt.)	γ_{\pm} (bibl.)
0.1		30.0	0.14	0.150
0.2		38.5	0.10	0.104
0.5		48.6	0.06	0.0630
1.0		57.6	0.04	0.043

La bondad de los datos que proporciona la pila doble se pone de manifiesto al compararlos con los obtenidos por otros métodos y que aparecen en la última columna de la Tabla.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kortum, G. y Bockris, J.O'M. Textbook of Electrochemistry (Vol I).; Elsevier Publishing Company: New York, 1951, p 267.
- 2.- Rock, P.A.; J. Chem. Educ. 47, 683-686, (1970).
Rock, P.A.; J. Chem. Educ. 52, 787-789, (1975).
- 3.- Pytkowicz, R. Activity coefficients in electrolyte solutions; CRC Press Inc.: Boca Ratón (Florida), 1979, p 84 y sigs.
- 4.- Glasstone, S. An introduction to Electrochemistry; D. Van Nostrand Company Inc.: New York, 1949, p 304 y sigs.
- 5.- Treadwell, F.P. Tratado de Química Analítica; M. Marín Ed.: Barcelona, 1945, p 123 y sigs.
- 6.- Bromley, L.A. AICHE Journal 19, 313-320, (1973).
- 7.- Robinson R.A. and Stokes R.H. Electrolyte Solutions; Butterworths Scientifics Publications: London, 1959, p 502.

POTENCIAL DE UNION LIQUIDA ENTRE DOS DIFERENTES ELECTROLITOS UNIVALENTES, CON UN ION COMUN, A LA MISMA CONCENTRACION.

J. Morales, P. Esparza y A. Arévalo,

Departamento de Química Física

Universidad de La Laguna, (Tenerife)

SUMMARY.- A system is described for the calculation and indirect measurement of liquid junction potential between two different univalent electrolyte both at same concentration, with one ion in common.

RESUMEN.- Se describe un sistema para el cálculo y la medida indirecta del potencial de unión líquida que aparece al poner en contacto dos disoluciones de electrólitos univalentes, diferentes, con un ión común ambas a la misma concentración.

INTRODUCCION

Debido a las distintas movilidades de los iones, siempre que a través de una interfase se pongan en contacto dos disoluciones diferentes, se producirá una separación de cargas que crearán una diferencia de potencial que se conoce como potencial de difusión o potencial de unión de líquidos, E_j .

Cuando se trabaja con pilas con dos, o mas electrólitos, los potenciales de difusión constituyen una dificultad, de ordinario, difícil de soslayar, al menos que se trate de una pila doble o pila de concentración sin transporte.

En muchos casos es posible minimizar el efecto del potencial de difusión, haciendo uso de puentes salinos, pero en otros mu-

chos experimentos electroquímicos, esto no puede hacerse y existe la incertidumbre de un potencial de difusión cuyo valor, a priori, se desconoce.

La presente experiencia se centra en la medida y posterior cálculo teórico de coeficientes de difusión entre dos diferentes electrolitos univalentes, con un ión común, a la misma concentración, con vistas a iniciar en la obtención de estos datos de tanto interés en la electroquímica.

ASPECTOS TEORICOS

La medida potenciométrica directa de un potencial de difusión no puede realizarse, puesto que es imposible medir el potencial de un solo electrodo. Por tanto, no se puede asignar, sin ambigüedad, la fracción del potencial total de una célula con unión líquida que se debe al potencial de difusión. Sin embargo, en el caso de uniones entre dos disoluciones diluidas de un mismo electrolito 1:1, los valores calculados parecen ser bastante exactos, independientemente de la forma en que se realice el contacto.

La ecuación básica que relaciona el potencial de difusión E_j con los números de transporte, t_i , los valores algebraicos de las cargas, z_i y las actividades a_i de los iones que forman la unión es:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (1)$$

donde n indica que el sumatorio se extiende a los diferentes tipos de iones presentes. La ecuación anterior se obtiene a partir

de aproximaciones termodinámicas y difusivas¹, y en ella está implícito que el transporte del disolvente, a través de los iones solvatados, es despreciable.

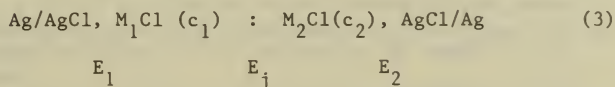
Para llevar a cabo la integración de la ecuación (1) es preciso conocer como varía la concentración de cada ión a través de la región de transición, así como también, la dependencia de los coeficientes de actividad y los números de transporte con la concentración c_i de los iones.

Debido a su dificultad, el caso general no puede resolverse analíticamente, si bien puede obtenerse una solución aceptando que en la zona de difusión los coeficientes de actividad de los iones son iguales y que, en dicha zona, la concentración de cada ión varía linealmente entre los valores de concentración c_1 y c_2 que tienen los iones en las disoluciones de cada electrodo, o dicho de otra manera, que el gradiente de concentración en la zona de contacto es lineal. En base a estas simplificaciones Henderson obtuvo que

$$E_j = - \frac{RT}{F} \frac{\sum u(c_2 - c_1)}{\sum uz(c_2 - c_1)} \ln \frac{\sum uzc_2}{\sum uzc_1} \quad (2)$$

donde u es la movilidad iónica [$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1} \text{V}^{-1}$] y z la valencia del ión.

Sea la siguiente pila con unión de líquidos:

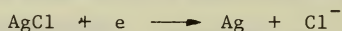


donde M_1 y M_2 son dos cationes univalentes diferentes.

Definiendo E_p , potencial de la pila, como el potencial del semi-electrodo de la derecha, E_2 , medido con respecto al semi-electrodo de la izquierda, E_1 , puede escribirse que:

$$E_p = E_2 - E_1 + E_j$$

Como quiera que los potenciales reversibles de las semi-pilas pueden calcularse, para cada semi-reacción:



a partir de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

el potencial de la pila puede escribirse como:

$$E_p = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-_2}}{a_{\text{Cl}^-_1}} + E_j \quad (4)$$

Evidencias experimentales citadas por Rock³ indican que, solo es posible hacer una estimación del potencial de unión de líquidos, entre electrólitos diferentes, con precisión de ± 1 mV, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- a) La unión debe estar formada por sales del mismo tipo que tengan un ión común.
- b) El disolvente ha de ser el mismo y la concentración de ambas disoluciones debe ser inferior a 0.1 M, y
- c) El número de transporte de los iones no comunes no ha de ser muy diferente.

Para uniones entre electrólitos univalentes a la misma concentración, como es el caso de la pila (3), la ecuación de Henderson se reduce a ,

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{M_2}^+ + u_{Cl^-}}{u_{M_1}^+ + u_{Cl^-}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{M_2Cl}}{\Lambda_{M_1Cl}} \quad (5)$$

que se conoce como ecuación de Lewis-Sargent

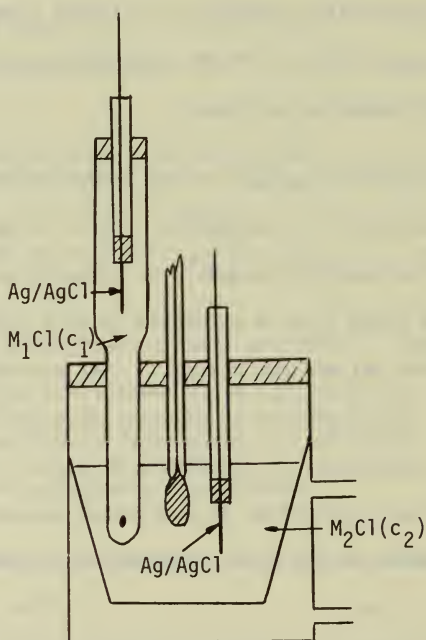
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se construyen pilas del tipo de la (3), utilizando como parejas de electrólitos KCl:NaCl, KCl:LiCl y NaCl:LiCl siendo en todos los casos $c_1 = c_2 = 0.1M$. Los tres electrólitos cumplen las condiciones impuestas por Rock.

Los electrodos Ag/AgCl se han preparado por vía electrolítica. Como soporte se ha utilizado un hilo de Ag de 1 mm de diámetro y 2 cm de longitud soldado a un alambre de cobre. El aislamiento del cobre y de la soldadura se hace con un tubo de vidrio de pared fina sellado con Poxipol. Como electrólito se ha usado HCl 0.1 M. El cátodo fué un cilindro de malla de platino, colocándose, axialmente, el electrodo de plata. La electrolisis se realizó a una intensidad de 0.4 mA/cm^2 durante 30 minutos. Confrontados entre sí los electrodos dieron una diferencia de potencial de $\pm 0.1 \text{ mV}$.

Los productos utilizados (HCl, KCl, NaCl y LiCl) fueron todos de calidad Merck p.a. sin ulteriores purificaciones. El agua fué bidestilada.

Las pilas se construyeron según se esquematiza en la figura. En una célula Metrohm, con doble camisa a efectos de termostata- do y tapa con bocas normalizadas, se dispone una de las disolu- ciones, la otra se coloca en una camisa Ingold en cuyo extremo hay un contacto de porcelana porosa a través del cual se realiza la unión salina. En una de las bocas de la célula y en el extremo de la camisa se colocan sendos electrodos de Ag/AgCl, poniéndose en otra de las bocas un termómetro en décimas. Todas la medidas se han realizado termostatando a 25.02C



Alcanzado el equilibrio térmico (aproximadamente 30 minutos) se procede a medir el potencial de la pila, a intervalos de cinco minutos, hasta la obtención de un valor constante. La medida del

potencial se realizó haciendo uso de un multímetro digital Keithley mod. 191.

Dado que los coeficientes de actividad de las disoluciones 0.1M de LiCl, NaCl y KCl que aparecen en la bibliografía⁵, son, respectivamente, 0.773, 0.787 y 0.791, los términos logarítmicos de la ecuación (4) prácticamente se anulan y los potenciales medidos de las pilas coinciden con los potenciales de unión de líquidos. En la primera columna de la Tabla I se recogen los resultados obtenidos.

TABLA I

Concentración/ M	Unión	E_j /mV (medido)	E_j /mV (calculado)
0.1	KCl:NaCl	6.2	6.0
	KCl:LiCl	8.7	7.5
	NaCl:LiCl	2.5	1.5

A fin de poder realizar el cálculo teórico de los potenciales de unión de líquidos, se procede a determinar las conductividades específicas de las distintas disoluciones electrolíticas, haciendo uso de un conductómetro Radiometer CDM 80. Los resultados se recogen en la Tabla II.

TABLA II

Concentración/M	Electrolito	κ /mS.cm	Λ /cm $\cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$
0.1	LiCl	9.5	95
	NaCl	10.3	103
	KCl	13.0	130

En la primera columna aparecen las conductividades específicas en mS/cm proporcionadas directamente por el aparato y en la segunda las conductividades específicas en $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$, que están en buena concordancia con datos bibliográficos⁶. A partir de estas conductividades equivalentes y haciendo uso de la ecuación de Lewis-Sargent se determinan los E_j (calculados) que aparecen en la segunda columna de la Tabla I.

A concentración 0.1 M, los números de transporte de los iones Li^+ , Na^+ y K^+ recogidos en la bibliografía⁷ son, respectivamente, 0.316, 0.385 y 0.490. La mayor diferencia en los números de transporte de los iones K^+ y Li^+ explica que el sistema formado por KCl:LiCl presente el mayor potencial de difusión. Por el contrario, el sistema NaCl:LiCl tiene el menor potencial de difusión debido a la mayor similitud entre los números de transporte de los iones Na^+ y Li^+ .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bard, J. A., Faulkner L. R., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. New York 1980, pag. 624 y sig.
- 2.- Hendersons, P., Z. Physik. Chem., 1907, 59, 118.
- 3.- Rock, P. A., Electrochim. Acta 1967, 12, 1531.
- 4.- Lewis G.N., Sargent L. W., J. Am. Chem. Soc., 1909, 31, 363.
- 5.- Robinson R. A., Stokes, R. H., Electrolyte Solutions, Butterworths Scientifics Publications, London, 1959, pag. 491.
- 6.- Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic solutions, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958, pag. 697.
- 7.- Referencia 5, pag. 158

EL 2-(4',5'-DIFENIL-2'-IMIDAZOLILAZO)-4-CLOROFENOL COMO REACTIVO CROMOGENICO E INDICADOR METALOCROMICO PARA COBRE(II)

Argelio González, Vicente Ojeda, Venerando González.

Departamento de Química Analítica, Bromatología y Toxicología.
Universidad de La Laguna. 38204 - Tenerife. España.

ABSTRACT

In a 50% (V/V) ethanol-water medium at $I = 0.1M NaClO_4$, Cu (II) and 2-(4',5'-diphenyl-2'-imidazolylazo)-4-chlorophenol form the complexes $CuHR^+$ ($\log \beta_{111} = 8.96 \pm 0.16$) and $CuH_3R_2^+$ ($\log \beta_{132} = 14.79 \pm 0.10$). The latter conforms to Beer's law between 0.10 and 3.0 ppm Cu at pH 3.5 with molar absorptivity of $1.93 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 610 nm. End point sharpness, titration errors and pH ranges are theoretically established for the use of that reagent as metallochromic indicator for copper, results are checked experimentally.

KEYWORDS: Copper(II); 2-(4',5'-diphenyl-2'-imidazolylazo)-4-chlorophenol; spectrophotometry; complexation equilibria; metallochromic indicator.

INTRODUCCION

Entre los componentes heteroazoicos, los derivados del núcleo imidazol han sido escasamente estudiados como reactivos analíticos. Así Yamauchi *et al.* (1-5), Mattison *et al.* (6) y Shibata *et al.* (7,8) han sintetizado algunos derivados azoicos del 4,5-difenilimidazol utilizándolos como reactivos cromogénicos y/o indicadores metalocromicos de iones inorgánicos.

En la publicación anterior (9) se ha dado cuenta de la síntesis del 2-(4',5'-difenil-2'-imidazolilazo)-4-clorofenol, 4CL-DFIAF, del que se ha estudiado sus equilibrios ácido-base y de complejación con vanadio (V).

En el presente trabajo se da cuenta de los estudios espectrofotométricos realizados en el sistema cobre(II)/4Cl-DFIAF, estableciéndose la posibilidad de utilizar este reactivo para la determinación espectrofotométrica y como indicador metalocromico de cobre (II).

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

Se han descrito anteriormente (9).

Reactivos

Disolución 10^{-3} M de 4Cl-DFIAF (9) en etanol absoluto. Disolución estándar 10^{-2} M de EDTA. Disolución estándar 10^{-1} M de Cu(II) preparada a partir de CuO y HClO_4 y valorada complexométricamente. Disoluciones reguladoras ácido acético-acetato sódico, ácido monocloroacético-monocloroacetato sódico y amoníaco-perclorato amónico preparadas en la forma usual.

Todos los reactivos utilizados son de calidad analítica y el agua desionizada. Los valores de pH en el medio etanólico empleado no han sido corregidos.

Determinación espectrofotométrica de cobre

A la muestra conteniendo 2,5-75 μg de cobre, en un matraz aforado de 25 ml, se añaden 5 ml de disolución etanólica 10^{-3} M de 4Cl-DFIAF, 1 ml de NaClO_4 2,5M, 5 ml de disolución reguladora de ácido monocloroacético-monocloroacetato sódico de pH 3,5, 7,5 ml de etanol y se enrasa con agua desionizada. Al cabo de 15 minutos se mide la absorbancia a 610 nm frente a un blanco preparado de forma similar pero que no contiene cobre.

Determinación complexométrica de cobre con 4Cl-DFIAF como indicador metalocrómico

A la disolución problema de cobre se le añaden 2 ml de disolución reguladora de ácido acético-acetato sódico de pH 5,4, 5-6 gotas de disolución etanólica 10^{-3} M de 4Cl-DFIAF y agua desionizada hasta completar unos 25-30 ml. La valoración se lleva a cabo por adición de disolución estándar 10^{-2} M de EDTA hasta cambio del color azul del complejo al amarillo correspondiente al reactivo libre.

RESULTADOS Y DISCUSION

Equilibrios de complejación en el sistema Cu(II)/4Cl-DFIAF

Debido a la insolubilidad de los complejos formados en este sistema, los estudios espectrofotométricos se han realizado en un medio 50%(V/V) etanol-agua a $I = 0,1\text{M}$ en perclorato sódico, condiciones en las que el reactivo presenta $\text{pK}_{a1} = 2,28 \pm 0,08$, $\text{pK}_{a2} = 8,14 \pm 0,06$ y $\text{pK}_{a3} = 13,00 \pm 0,14$ (9).

En los espectros de absorción en función del pH de disoluciones equimolares de Cu(II) y 4Cl-DFIAF, se observa a pH 2-4 la aparición de una banda de absorción a 575-625 nm que coexiste con el máximo de absorción correspondiente al reactivo libre a esos pHs, y un punto isosbético a 515 nm, mientras que a pH > 4

se define perfectamente un máximo a 610 nm y un nuevo punto isosbético a 505 nm.

Las curvas de absorbancia-pH, Fig. 1, para disoluciones con $C_{Cu}/C_R \geq 1$ indican que el proceso de complejación comienza a $pH \geq 1,5$, formándose una especie compleja estable a $pH 4-5$. Sin embargo, las curvas obtenidas para disoluciones en que $C_{Cu}/C_R = 1/10$ presentan dos tramos perfectamente definidos. Uno a $1,5 \leq pH \leq 3,0$, coincidente con el de las curvas realizadas en exceso de ion cobre, y un segundo tramo peor definido que el anterior a $pH \geq 4,5$. Todo ello indica la formación de, al menos, dos especies complejas.

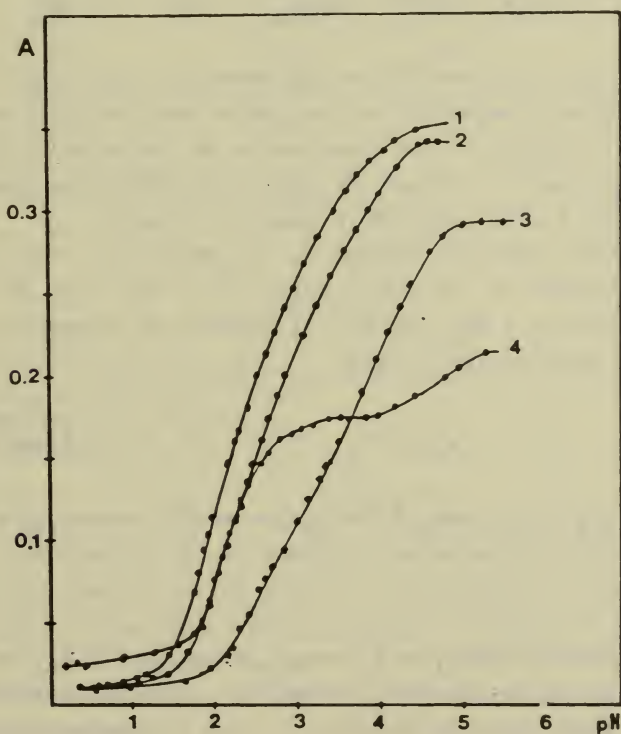
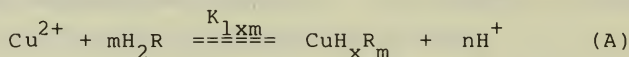


Figura 1.- Curvas absorbancia-pH para el sistema Cu(II)/4Cl-DFI AF, 50% (V/V) etanol-agua, $I = 0,1M NaClO_4$, 610 nm: $C_R = 2 \times 10^{-5}M$, $C_{Cu} = 1) 6 \times 10^{-4}M$; 2) $2 \times 10^{-4}M$; 3) $2 \times 10^{-5}M$; 4) $C_R = 1 \times 10^{-4}M$, $C_{Cu} = 1 \times 10^{-5}M$.

La determinación de las estequiometrías a pH 3,5 y 5,9, y 610 nm, por el método de las variaciones continuas, indica la formación de un complejo 1:2, Cu:R. Sin embargo, por el método de la relación molar se encuentran estequiometrías 1:1 y 1:2, Cu:R. El que en algunos casos se encuentren puntos de corte para Cu:R = 1,5 parece indicar un equilibrio lábil entre estos dos complejos.

De acuerdo con lo anterior y teniendo en cuenta los valores de pK_{a1} y pK_{a2} del reactivo, podemos admitir los siguientes equilibrios de complejación:



con la posible intervención de las especies H_2R y H_3R^+ del reactivo para originar complejos en los que m toma valores uno o dos.

Para el cálculo de las constantes de los equilibrios anteriores se ha aplicado el método de análisis gráfico de Sommer *et al.* (10) adaptado a nuestras condiciones de trabajo.

a) Disoluciones con exceso de ion metálico.- Teniendo en cuenta las constantes de los equilibrios (A) y (B), los balances de masa del reactivo y del cobre y el balance de absorbancia, se obtienen para el equilibrio (A):

$$C_R/A = m/\epsilon_C + |(AZ - C_R \bar{\epsilon}_R)(Z\epsilon_C - m\bar{\epsilon}_R)^{m-1} |H^+|^n / C_{Cu} K_{1xm} |^{1/m} / A \epsilon_C |I|$$

$$\log |(AZ - C_R \bar{\epsilon}_R)(Z\epsilon_C - m\bar{\epsilon}_R)^{m-1} / (C_R \epsilon_C - mA)^m| = \log K_{1xm} + \log C_{Cu} + npH \quad |II|$$

siendo $Z = 1 + (|H^+|/K_{a1})$; $\bar{\epsilon}_R = \epsilon_{H_2R} + (\epsilon_{H_3R} |H^+|/K_{a1})$ y ϵ_C la absorbividad molar de la especie compleja formada. Cuando en las ecuaciones anteriores se hace $m = 1$, se convierte en |IA| y |IIA|, y cuando $m = 2$ se obtendrán las |IIIA| y |IVA|.

De igual forma para el equilibrio (B) se obtendrán las expresiones |IB| a |IVB|, en las que en lugar de Z aparecerá $Z' = 1 + (K_{a1}/|H^+|)$, $\bar{\epsilon}_R$ se sustituirá por $\bar{\epsilon}'_R = \epsilon_{H_2R} + \epsilon_{H_3R} K_{a1}/|H^+|$ y n por q.

Para las disoluciones que contienen exceso de ion metálico,

TABLA I

Valores de las constantes de equilibrio y absortividades molares de los equilibrios de complejación en el sistema Cu (II)/4Cl-DFIAF 50%(V/V) etanol-agua, I = 0,1M NaClO₄, 610 nm.

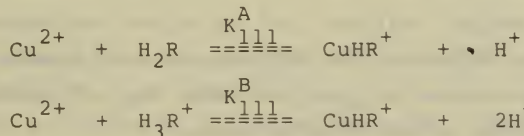
C_{Cu}/C_R	Ecuación utilizada	n ó q	$\epsilon_c \times 10^{-4\#}$	logK
				$\log K_{111}^A$
30/1	IIA	0,95*		0,82
"	IA	1**	1,64	0,84
10/1	IIA	0,92*		0,96
"	IA	1*	1,70	0,75
				$\log K_{111}^B$
30/1	IIB	2,0*		-1,45
"	IB	2**	1,62	-1,40
10/1	IIB	1,92*		-1,31
"	IB	2**	1,71	-1,58
				$\log K_{132}^A$
1/10	VIA	1,05*		6,61
"	VA	1**	1,72	6,60
				$\log K_{132}^B$
"	VIB	3,05*		2,05
"	VB	3**	1,72	2,19

Valor calculado, en l.mol⁻¹.cm⁻¹

* Valor calculado

** Valor supuesto

sólo se obtienen resultados concordantes cuando m = 1, es decir, suponiendo la formación de un complejo de estequimetría 1:1. Asimismo, según se observa en la Tabla I, la ecuación |IIA| muestra la liberación de un protón, mientras que la |IIB| pone de manifiesto la liberación de dos protones. Por tanto, podemos admitir que, en estas disoluciones, el Cu(II) y el 4Cl-DFIAF reaccionan según los equilibrios,



para dar origen a una misma especie compleja, CuHR⁺, con una ab-

sortividad molar media calculada de $1,67 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($1,72 \times 10^4$, experimental), y $\log K_{111}^A = 0,84 \pm 0,10$ y $\log K_{111}^B = -1,44 \pm 0,13$, como valores medios.

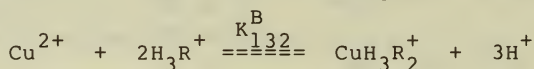
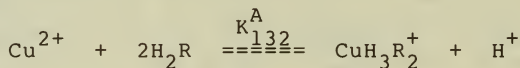
b) Disoluciones en exceso de ligando.- Para los equilibrios (A) y (B) antes propuestos y mediante consideraciones similares a las planteadas en el apartado a), se deduce que

$$C_{\text{Cu}}/\Delta A = (1/\epsilon_c) + (|\text{H}^+|^n Z^m / C_{\text{Cu}}^m \epsilon_c K_{1xm}) \quad |VA|$$

$$\log |Z^m \Delta A / (C_{\text{Cu}} \epsilon_c - \Delta A)| = \log K_{1xm} + m \log C_R + n \text{pH} \quad |VIA|$$

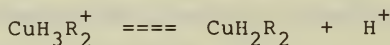
en las que ΔA representa la diferencia entre las absorbancias del complejo y del reactivo libre, en iguales condiciones. Para el equilibrio (B) se obtendrán las ecuaciones |VB| y |VIB| con los mismos cambios respecto de |VA| y |VIA| que anteriormente.

La aplicación de estas ecuaciones al primer tramo de las curvas A-pH obtenidas de disoluciones en las que $C_{\text{Cu}}/C_R = 1/10$, en la zona $1,5 \leq \text{pH} \leq 3,0$, sólo conduce a resultados concordantes cuando $m = 2$. Por tanto, en estas disoluciones, las posibles reacciones entre Cu(II) y 4Cl-DFIAF serían:



de acuerdo con el número de protones liberados según la Tabla I, resultando $\log K_{132}^A = 6,61$, $\log K_{132}^B = 2,12$ y $\epsilon_c = 1,72 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, como valores medios.

Al comentar las curvas A-pH en exceso de reactivo habíamos dicho que a $\text{pH} > 4$ aparece una nueva especie compleja, posiblemente por pérdida del protón hidroxílico de la molécula de ligando según



sin que hayamos podido realizar los cálculos correspondientes debido a la pequeña variación de absorbancia en el mismo ($\approx 0,035$ unidades) y por la relativa insolubilidad de la especie formada que origina turbidez en las disoluciones.

A partir de las constantes calculadas para los diferentes equilibrios y los valores de pK_a del reactivo se calculan las si-

guientes constantes de estabilidad: $\log \beta_{111} = 8,98 \pm 0,16$ para CuHR^+ y $\log \beta_{132} = 14,79 \pm 0,10$ para CuH_3R_2^+ , como valores medios. Determinación espectrofotométrica de cobre con 4Cl-DFIAF.

El complejo CuH_3R_2^+ a pH 3,5 (ac. monocloracético/monocloracetato sódico) cumple la ley de Beer entre 0,10 y 3,0 ppm de Cu, con una absorptividad molar de $1,93 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 610 nm y 0,60-2,0 ppm de Cu como zona óptima para las determinaciones, según el correspondiente gráfico de Ringbom. El estudio estadístico realizado sobre diez muestras conteniendo 1,25 ppm de cobre, cada una, indica el error relativo de $\pm 0,44\%$ ($P = 0,05$).

Las máximas interferencias al método corresponden a los iones Ti(IV), V(V), Pd(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), Fe(II,III) y Bi(III). Otros iones como U(VI), Ga(III), In(III), Pb(II), Zr(IV) y citrato pueden estar presentes hasta una relación 1/1 respecto del cobre presente; Zn(II) y Mn(II) hasta relaciones $C_x/C_{\text{Cu}} = 10$; Cd(II), Sb(III) y Sn(II) hasta 20 veces; Cr(III) hasta 30 veces; Al(III) hasta 50 veces y alcalino-térreos, As(III), Mo(VI), fosfatos, haluros y tartratos hasta más de 100 veces. La presencia de tartrato como agente enmascarante permite aumentar el nivel de tolerancia de algunos iones, así Cd(II) hasta 50; Ga(III) y Sb(III) hasta 10 y Al(III) hasta 100 veces la concentración presente de cobre.

El 4Cl-DFIAF como indicador metalocrómico de cobre(II).

Conocidas las reacciones que el Cu(II) origina con el 4Cl-DFIAF y la diferencia que existe entre los colores que presentan el reactivo (amarillo) y los complejos (azul), se ha procedido a establecer las condiciones experimentales óptimas para la utilización de este reactivo como indicador metalocrómico de cobre.

Las previsiones teóricas para determinar el intervalo de pH al cual se obtiene un punto final bien definido y un error de valoración mínimo, se han realizado mediante la utilización de las ecuaciones establecidas por Yamauchi *et al.* (5) con algunas modificaciones (11) introducidas para tener en cuenta las reacciones laterales asociadas a la utilización de disoluciones reguladoras de pH.

La aplicación de dichas ecuaciones a valoraciones realizadas con: $C_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{R}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{HAC}} = 0,1 \text{ M}$ y $C_{\text{EDTA}} = 10^{-2} \text{ M}$, conduce a las variaciones de la fracción de indicador no complejado con el Cu(II), $y = |R|/C_{\text{R}}$, con la fracción valorada, $x = C_{\text{EDTA}}/C_{\text{Cu}}$, representadas en la figura 2, así como a las variaciones de

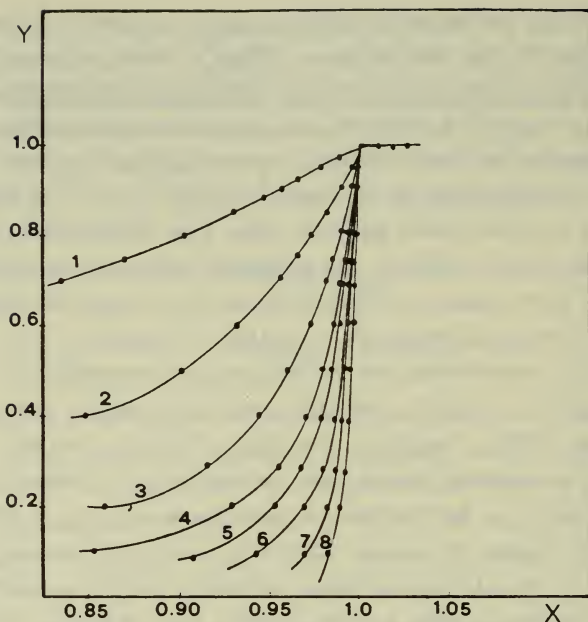


Figura 2.- Curvas de cambio de color. pH = 1) 2,5, 2) 3,0, 3) 3,5, 4) 4,0, 5) 4,5, 6) 5,0, 7) 5,5, 8) 6,0.

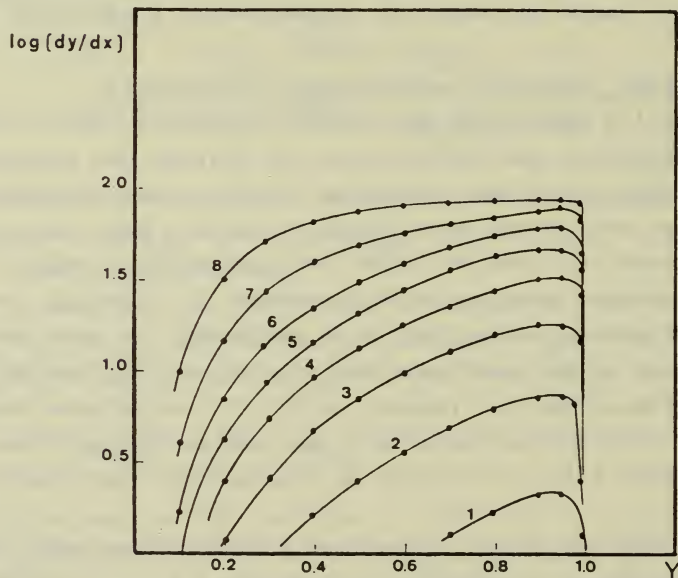


Figura 3.- Variación del índice de nitidez en función de la fracción de indicador libre. pH = 1) 2,5, 2) 3,0 3) 3,5 4) 4,0, 5) 4,5, 6) 5,0, 7) 5,5, 8) 6,0.

$\log(dY/dX) \text{ vs } X$, agrupadas en la fig. 3.

En general, puede admitirse (12) como punto final teórico aquel en que para $y = 0,8$, se obtienen valores de $X = 0,99-1,00$; y que los virajes son suficientemente netos cuando para $Y = 0,8$ se alcanzan valores de $\log(dY/dX) > 1,40$. En las condiciones experimentales preestablecidas, ambas condiciones se alcanzan para $pH > 4,0-4,5$. Para $pH > 4,5$ los errores teóricos calculados resultan inferiores a 0,45%.

Experimentalmente se han realizado valoraciones complexométricas de Cu(II) a $pH = 5,4$ (acético/acetato) con 4Cl-DFIAF como indicador, estableciendo el punto final visualmente. Los resultados obtenidos indican que se pueden valorar cantidades del orden de 0,95 -3,18 mg de cobre con errores relativos inferiores al $\pm 2\%$.

REFERENCES

- (1) Yamauchi, O, Tanaka, H y Uno, T.: Chem. Pharm. Bull. (Japón), 14, 948 (1966).
- (2) *ibid*: 14, 952 (1966).
- (3) *ibid*: 15, 1453 (1967).
- (4) *ibid*: Talanta, 15, 177 (1968).
- (5) *ibid*: 15, 459 (1968).
- (6) Mattison, L.E., Metaxas, J.M., y O'Dell, C.S.: Anal. Chem., 41, 1690 (1969).
- (7) Shibata, S., Furukawa, M. y Nakashima, R.: Anal. Chim. Acta, 81, 131 (1976).
- (8) Miwa, S., Furulawa, M. y Shibata, S.: Anal. Chim. Acta, 120, 495 (1980).
- (9) González, A., González, V. y García Montelongo, F.: Quim. Anal. 6,224 (1987).
- (10) Mushran, S.P. y Sommer, L.: Coll. Czech., Chem. Commun., 34 3693 (1968).
- (11) González, V.; Afonso, A. y García Montelongo, F.: An. Quim., 80B, 88 (1984).
- (12) Tanaka, M. y Nakagawa, G.: Anal. Chim. Acta, 29, 123 (1969).