



FACULTAD DE QUIMICA

USO DEL 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
COMO REACTIVO ORGANICO EN EL ANA-
LISIS QUIMICO DE ALGUNOS METALES.

T R A B A J O

M O N O G R A F I C O

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A:

RAFAEL RUIZ MENDOZA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

- I. INTRODUCCION
- II. GENERALIDADES
 - 2.1 De'l Reactivo
 - 2.2 De Elementos
 - 2.3 De los Métodos
- III. TECNICAS
- IV. DISCUSION Y RESULTADOS
- V. TABLAS Y FIGURAS
- VI. CONCLUSIONES
- VII. BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

En los últimos años, los reactivos orgánicos han tenido un desarrollo muy significativo dentro de la química analítica. Esto ha tenido como consecuencia el tener un amplio campo de aplicación.

Los reactivos orgánicos tienen algunas ventajas bastante apreciables si las comparamos con los reactivos comunes usados en el análisis, como por ejemplo: que son insolubles en el agua, específicos, tienen una gran sensibilidad, etc..

Debido a esto, los reactivos orgánicos pueden ser empleados en el análisis gravimétrico, volumétrico, colorimétrico, fluorométrico, etc..

Entre los reactivos orgánicos, se encuentra el 1-(2-piridilazo)-2-naftol, que dada su versatilidad puede ser empleado como indicador o como reactivo en la determinación de elementos de los grupos I, II, III, V, VI, VII y VIII; esencialmente, elementos de transición.

El presente trabajo está enfocado a recopilar información sobre el uso de este reactivo, así como las condiciones de trabajo, técnicas, campo de aplicación y ventajas o desventajas.

Cabe hacer la aclaración de que la información en el presente trabajo, es una recopilación de datos obtenidos a través

2.

de artículos, revistas, libros, reportes e investigaciones. Se trató de obtener una bibliografía bastante amplia sobre el tema y lo más actualizada posible.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2. 1 DEL REACTIVO.

En 1915 y 1918⁽¹⁻⁴⁾, A. E. Tschitschibabin, reportó la síntesis de algunos compuestos o-hidroxis, Liu⁽⁵⁾ encontró que uno de estos, el 1-(2-piridilazo)-2-naftol, formaba que latos con muchos metales pesados.

Desde el trabajo original⁽⁶⁾, se propuso al 1-(2-piridilazo)-2-naftol (o-p-PAN) como reactivo analítico, por lo cual se han desarrollado muchas investigaciones con respecto al uso de este compuesto colorido.

El o-p-PAN es una sustancia amorfa, de color rojo-naranja, casi insoluble en agua, pero soluble en diversos solventes orgánicos dando lugar a disoluciones coloridas.

Fue preparado a partir del 2-naftol con piridil diazotato en alcohol absoluto y burbujeando lentamente en la disolución, dióxido de carbono.

La sal de diazonio se preparó agregando una disolución de etilato de sodio a una mezcla de 1-amino piridina y nitrito de butilo obteniendose generalmente resultados bajos y productos mal definidos⁽³⁾.

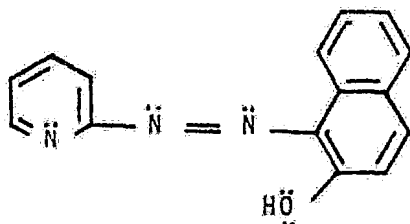
Por otro lado, se ha demostrado⁽⁷⁻⁹⁾ que la reacción entre dos hidrazopiridinas con una quinona, da productos relativamente puros de composición definida en rendimientos de 40 a 60%.

El α - β -PAN es notable por su alta sensibilidad, la que es comparable a la obtenida con la ditizona (difeníl tiocarbazona), y la versatilidad es comparable con la 8-hidroxiquinoleína.

La gran ventaja del α - β -PAN es que sus disoluciones y las disoluciones de sus complejos son excepcionalmente estables para un reactivo sensitivo.

Las disoluciones del reactivo pueden ser mantenidas por varios meses sin cambio en la absorbancia⁽¹⁰⁾, lo cual hace del α - β -PAN un reactivo apropiado para su uso en determinaciones automáticas.

La fórmula desarrollada del α - β -PAN es la siguiente⁽¹¹⁾:



Es por consiguiente un ligando tridentado: el átomo de hidrógeno del heterociclo, el grupo hidroxilo y el átomo de nitrógeno del grupo azo son los que intervienen en la quelación.

Este reactivo, reacciona con muchos cationes para formar

Existen algunos métodos comunmente disponibles químicos y espectrofotométricos; que en ocasiones son inapropiados para la determinación de algunos elementos y cuentan con algunas desventajas. Por ejemplo, el método del permanganato⁽¹³⁾ para la determinación del manganeso(II) a ión permanganato con un agente apropiado, tiene la desventaja de que es tedioso, porque primero se tienen que eliminar los cloruros y la oxidación se hace a temperaturas elevadas, y además, es de baja sensibilidad.

Otro método como el de la formaldoxima⁽¹³⁻¹⁶⁾ aplicado a la determinación de manganeso en agua, en el cual, la interferencia del fierro se anula por la descomposición del complejo de fierro-formaldoxima; es más sensible, simple y rápido, pero las condiciones para la descomposición selectiva del complejo de fierro es algo crítica. El método basado en el quelato con PAR (piridilazo resorcinol), es muy sensible, pero la absorbancia del reactivo es muy alta y el quelato bastante sensible. También se ha examinado un sistema mixto de disolventes⁽¹⁷⁾, en el cual un volumen grande de disolvente se agrega para solubilizar al quelato de Mn-PAN, siendo esto una desventaja por la dilución causada.

En determinaciones colorimétricas, por ejemplo en la de zirconio con rojo de alizarina-S^(18,19) no es particularmente sensible, específica o rápida.

En métodos espectrofotométricos basados en naranja de xile-

no¹(20), no tienen la sensibilidad deseada; la absorbancia del complejo zirconio naranja de xileno¹ es muy dependiente de la acidez, aunque sigue la Ley de Beer.

Se han propuesto métodos más sensibles para la determinación de estos elementos en pequeñas cantidades, los cuales implican al α - β -PAN (PAN), como reactivo cromogénico; estos métodos son simples, rápidos y altamente sensibles.

Algunos investigadores, en el desarrollo de estos métodos han notado hechos altamente significativos en la determinación de elementos, los cuales se han aprovechado con buenos resultados.

Las aplicaciones del PAN como reactivo espectrofotométrico está generalmente asociado con la extracción de sus quelatos con un disolvente orgánico. En ocasiones, esto puede ser eliminado, debido a la gran selectividad del PAN que hace posible realizar determinaciones simultáneas.

De acuerdo con esto, si los quelatos de PAN pudieran disolverse en agua, podría establecerse algún método espectrofotométrico altamente selectivo y simple.

Otro hecho importante es que los quelatos de metales ligeros, tal como el Al(III)⁽²¹⁾ y el PAN fluoresce como se simboliza:



donde el Al-PAN es el primer singlete excitado y el $(\text{Al-PAN})_0$

es el estado basal del quelato.

En contraste, pocos complejos de iones de transición con subniveles d llenos parcialmente son fluorescentes donde la transferencia de energía intramolecular del ligando a un electrón del ión metálico de transición (transición $d^* \rightarrow d$) produce una emisión fluorescente o fosforescente.

Los quelatos de Cr(III) con varias dicetonas fluorescen de la misma forma⁽²²⁾.

Se han reportado pocos quelatos de transición diamagnética luminiscente por una transición $T_1^* \rightarrow d$.

También varios investigadores^(21,24,25), han notado que la estabilidad y fluorescencia del Al-PAN depende marcadamente de la cantidad presente de etanol en la disolución que contiene al complejo.

En etanol al 95%, la fluorescencia es baja y el complejo se descompone gradualmente en un período de treinta días o más. El uso de etanol absoluto incrementa la intensidad de la fluorescencia y mejora la estabilidad, aún cuando la descomposición lenta ocurre a una velocidad medible durante un período mínimo de veinticuatro horas.

La adición de algunos ácidos intensifica la fluorescencia y mejora la estabilidad del Al-PAN, lo que hace posible desarrollar un método mejorado para la determinación del aluminio.

2.2 DE ELEMENTOS.

ELEMENTOS DE TRANSICION. QUIMICA GENERAL (26-28).

En la tabla periódica larga, están situados entre los grupos IIa y IIb un conjunto de elementos conocidos como elementos de transición.

El término "de transición" admite diversas interpretaciones, sin embargo, hay un acuerdo casi general de definirlos como aquellos cuyos subniveles d y/o f están parcialmente llenos. En la Tabla 1 puede comprobarse que esta definición se cumple para todos los elementos englobados en el grupo de elementos de transición excepto los del grupo de zinc, IIb, ya que en estos el subnivel interno, d, justamente acaba de completarse, por lo que no presentan ninguna de las características inherentes a la existencia de subniveles incompletos, poseen una estructura electrónica semejante a la de los elementos del grupo IIa, es decir, subniveles internos completos y dos electrones s en la capa externa, razón por la cual, hay marcadas semejanzas en el comportamiento de los elementos de ambos grupos.

Existen algunos elementos que poseen características propias de los elementos de transición sin pertenecer a ellos. Se observa una característica común de estos elementos, que es la posesión de hasta cuatro electrones por encima de lo que podría llamarse configuración de gas cuasiinerte, es decir, configuración de gas inerte más un subnivel d completo

con diez electrones.

Otra característica estructural de algunos de estos metales que afecta considerablemente a su química es el "efecto del par inerte": los dos electrones s externos no participan en la formación del enlace.

Este efecto se manifiesta en el talio y en los elementos de los grupos IIb, IVb y Vb; disminuye su grupo de valencia en dos y capacita a los elementos para mostrar considerables propiedades metálicas y para la formación de iones positivos claramente estables.

En sus compuestos estos elementos aparecen en forma de cationes monovalentes, divalentes y trivalentes. Dichos compuestos son, por lo general, coloridos y diamagnéticos.

Los cationes, sin embargo, a causa de la presencia del subnivel d, son más polarizables que aquellos iones isoelectrónicos con los átomos de verdaderos gases nobles.

Esta polarizabilidad capacita a los iones para formar compuestos covalentes y complejos. En sus reacciones muestran una electronegatividad sensiblemente mayor a la de los metales de los grupos precedentes.

La sobreposición de propiedades entre los metales de los subgrupos b y de transición aparece claramente en el cobre, plata y oro.

En sus compuestos monovalentes se comportan como elementos típicos de subgrupo b. Sin embargo, los electrones d pueden

utilizarse en la formación de enlaces para dar compuestos de estos elementos en estados di y trivalentes.

En estos compuestos, el subnivel d está incompleto y su química es la típica de los compuestos de metales de transición.

El zinc, cadmio y mercurio no presentan características de transición, sin embargo, se mencionan en esta sección, pues al ser los elementos de cierre de cada serie de ellas, se aprecia por contraste la desaparición de tales características al completarse el subnivel d.

El galio, indio y talio se encuentran en el grupo del aluminio, grupo IIIb, guardan una estrecha semejanza con este elemento, también se mencionan en esta sección debido a la existencia de subniveles d completos con sus estructuras electrónicas.

Son metales débiles con óxidos anfóteros, hidruros inestables y muchas de sus sales hidrolizables en disolución.

Las propiedades metálicas aumentan al bajar dentro del grupo, de forma que el talio es un metal fuerte. Por lo general, son trivalentes, pero el talio presenta en sus compuestos, una forma monovalente estable, debido al efecto del par inerte.

En el grupo IVb, el germanio marca la transición entre los no metales, carbono y silicio, en la parte superior del grupo y los metales estaño y plomo.

Los elementos de este grupo tienen cuatro electrones; dos s y dos p en el nivel energético externo y la forma de adquirir una configuración de gas cuasiinerte, con un mínimo de consumo de energía compartiendo cuatro electrones para formar cuatro enlaces covalentes. Así sucede comunmente en los compuestos de germanio y estaño; en algunos complejos la covalencia aumenta a seis.

EFFECTO DEL PAR INERTE.

Se obtiene una configuración de gas cuasiinerte cuando el átomo utiliza únicamente los dos electrones p en la formación de un compuesto; los dos electrones s permanecen inertes, formando una configuración de pseudohelio. Este efecto se conoce con el nombre de par inerte.

Se produce con mayor facilidad en átomos grandes, donde la atracción ejercida por el núcleo sobre los dos electrones p es pequeña.

Se observa claramente en la química del plomo, cuyo estado divalente es más estable que el tetravalente. También se manifiesta en la química del estaño, pero en este caso y debido al menor tamaño del átomo, el ión tetravalente es más estable que el divalente.

La triada arsénico, antimonio y bismuto es semejante al grupo IVb. El arsénico muestra propiedades semejantes al germanio, aunque, lógicamente sus características no metáli

cas son más acusadas por encontrarse más a la derecha en la tabla periódica.

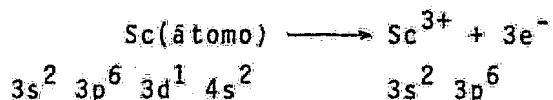
El antimonio y bismuto son metales débiles. Los tres elementos actúan como tri y pentavalentes, siendo el primer caso debido al efecto del par inerte.

Los compuestos de la forma pentavalente son covalentes y en ellos, los elementos se comportan como no metales, a semejanza de los primeros componentes del grupo, nitrógeno y fósforo.

En algunos elementos, la posesión del subnivel d completo proporciona a estos elementos propiedades como las que han sido expuestas anteriormente.

Los elementos del grupo Ib, cuando se encuentran en estados de oxidación distintos de +I (por ejemplo: Cu^{2+} , Ag^{2+} y Au^{2+}), cuyos electrones d se utilizan en la formación de enlaces, entran en la definición de elementos de transición.

Los elementos del grupo IIIa; escandio, itrio, lantano y actinio tienen dos electrones s en una capa externa y un electrón d en la penúltima capa, pierden con facilidad tres electrones y su química en especial, la del escandio, es la de iones tripositivos:



El escandio no tiene características de elemento de transición, sin embargo, se incluye ya que su grupo, como el IIb,

al otro lado de la serie, es un grupo extremo y sus propiedades contrastan con las de los verdaderos elementos de transición y dan lugar a una discusión más completa.

A continuación se describen las propiedades de los elementos de transición y su variación a través del período.

PROPIEDADES GENERALES.

TAMAÑO.

El radio covalente de los elementos decrece de izquierda a derecha a través de la hilera en las series de transición, hasta antes del final, el tamaño se incrementa ligeramente como se aprecia en la Tabla 2.

Pasando de izquierda a derecha aumenta el número de cargas positivas así como el número de electrones orbitales.

Los electrones orbitales protegen la carga nuclear en forma incompleta (los electrones d protegen en forma menos eficiente que los electrones p y estos a su vez protegen menos que los electrones s), de aquí que la carga nuclear atrae los electrones más externos, lo que provoca una contracción en el tamaño.

Los átomos de los elementos de transición son más pequeños que aquellos de los elementos de los grupos I o II en el mismo período. Esto es en cierto modo, por la razón expuesta anteriormente y en parte porque los electrones orbitales se agregan a la penúltima capa d, que en la capa más ex

terna del átomo.

Los elementos de transición se dividen en grupos verticales de tres o algunas veces de cuatro elementos; los cuales tienen estructuras electrónicas similares. Descendiendo en los grupos principales de los bloques s o p, el tamaño de los átomos se incrementa debido a la presencia de capas 'extra' de electrones. Los electrones del primer grupo en el bloque d muestra el incremento esperado en tamaño $Sc \rightarrow Y \rightarrow La$, pero en los grupos subsecuentes hay un incremento en el radio de 0.1 a 0.2 Å entre el primer miembro y el segundo, pero apenas hay un incremento entre el segundo y tercer elementos.

Esta tendencia se muestra en el radio covalente (Tabla 2) y en el radio iónico (Tabla 3).

Interpuestos entre el lantano y el hafnio hay catorce elementos en los cuales, la antepenúltima capa 4f es parcialmente llenada.

Hay un decremento gradual en el tamaño de los elementos lantánidos del cerio al lutecio, llamada contracción lantánida. Este decremento en tamaño causada por la contracción lantánida casi cancela el incremento en tamaño al descender en el grupo.

Dado que el segundo y tercer elementos en un grupo tienen radio similar, también tienen energía reticular, energía de solvatación y energía de ionización similar y las diferen--

cias en propiedades entre el primero y el segundo elementos de un grupo son consecuentemente mayores que entre el segundo y tercer elementos.

Los efectos de la contracción lantánida, empiezan a decrecer hacia la derecha del bloque d.

DENSIDAD.

Los volúmenes atómicos de los elementos de transición son bajos comparados con los de los grupos I y II, dado que los orbitales interiores son llenados y la carga nuclear incrementada atrae los electrones. En consecuencia, las densidades de los metales de transición son altas. De hecho, el escandio, con una densidad de 3.0 g/cm^3 y el titanio, con densidad de 4.5 g/cm^3 son los únicos elementos con densidad menor que 5 g/cm^3 .

PUNTOS DE FUSION Y EBULLICION.

Los puntos de fusión y ebullición de los elementos de transición generalmente son muy altos (Tabla 4). El zinc, cadmio y mercurio son excepciones notables dado que el bloque d está completo. Aparte de estos y del lantano y de la plata, cuyos puntos de fusión son $920 \text{ }^\circ\text{C}$ y $961 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, los demás funden arriba de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esto contrasta marcadamente con los metales del bloque s donde el litio funde a $781 \text{ }^\circ\text{C}$ y el cesio funde a $29 \text{ }^\circ\text{C}$.

REACTIVIDAD DE LOS METALES.

Los metales muestran una tendencia incrementada a permanecer sin reaccionar o nobles. Esto es favorecido por los altos calores de sublimación. Los átomos más pequeños tienen altas energías de ionización, pero esto es compensado por sus altas energías de solvatación.

Esta tendencia es más pronunciada en el platino y en el oro, pero es compensada por sus altas energías de solvatación.

ENERGIA DE IONIZACION.

La facilidad con la cual un electrón puede ser removido de un átomo (esto es, energía de ionización) en los metales de transición, es intermedia entre aquellas de los bloques s y p. Los valores para la primera energía de ionización (Tabla 5), varía en un amplio intervalo de 541 kJ mol^{-1} para el lantano a 1007 kJ mol^{-1} para el mercurio, comparable con los valores del litio y del carbón respectivamente.

Esto sugiere que los elementos de transición son menos electropositivos que los grupos I y II y pueden formar enlaces covalentes o iónicos dependiendo de las condiciones.

Generalmente los estados de valencia bajos son iónicos y los estados de valencia altos son covalentes. La tendencia a ser iónicos decrece conforme el átomo es más grande.

COLOR.

Los compuestos iónicos y covalentes de los elementos de transición son usualmente coloridos, en contraste con los compuestos de los elementos de los bloques s y p, los cuales casi siempre son blancos.

El color está asociado con la habilidad de promover un electrón de un nivel de energía a otro. Exactamente, la cantidad de energía para hacer esto, se obtiene absorbiendo la luz de una longitud de onda particular.

Los orbitales d, no son todos idénticos en energía, y en los elementos de transición que tienen una capa d, parcialmente llena es posible promover electrones de un nivel d a otro nivel d. Esto corresponde a una pequeña diferencia de energía y la luz es absorbida en la región visible.

Si la luz roja es absorbida, entonces la luz transmitida tiene un exceso de los otros colores del espectro, particularmente el azul, así que el compuesto aparece azul, por ejemplo, el Cu^{2+} .

Algunos compuestos de los metales de transición son blancos, por ejemplo, el ZnSO_4 y el TiO_2 . En estos compuestos no es posible promover electrones en el nivel d, como en el Zn^{2+} , porque el nivel d está lleno y en el Ti^{4+} el nivel d está vacío.

En los elementos de los bloques s y p no puede haber cualquier transición $d \rightarrow d$ y la energía para promover un elec

trón s o p a un nivel de energía más alto es mucho más gran de y puede corresponder a la luz ultravioleta; en este caso el compuesto no aparecerá colorido al ojo humano.

PROPIEDADES MAGNETICAS.

Muchos de los compuestos de los elementos de transición son paramagnéticos, dado que tienen los electrones desapareados en el átomo, al igual que sus 'espines'. Otras substancias en las cuales todos sus espines electrónicos están apareados son llamadas diamagnéticas.

Se ha notado que el fierro, cobalto y níquel son ferromagnéticos, esto es, que pueden ser magnetizados.

El momento magnético, el cual se mide usando una balanza magnética (balanza de Gouy), da información importante acerca del número de electrones desapareados presentes en el átomo y de los orbitales que están ocupados, y en algunos casos, indica la estructura de la molécula o el complejo.

El momento magnético es proporcional al número de electrones desapareados. La variación para los elementos de la primera serie de transición se muestra en la figura 1, en la que aparece el máximo correspondiente al manganeso.

Como se mencionó anteriormente, el momento magnético de un elemento, indica el número de electrones desapareados y su disminución revela el apareamiento que tiene lugar al producirse enlaces.

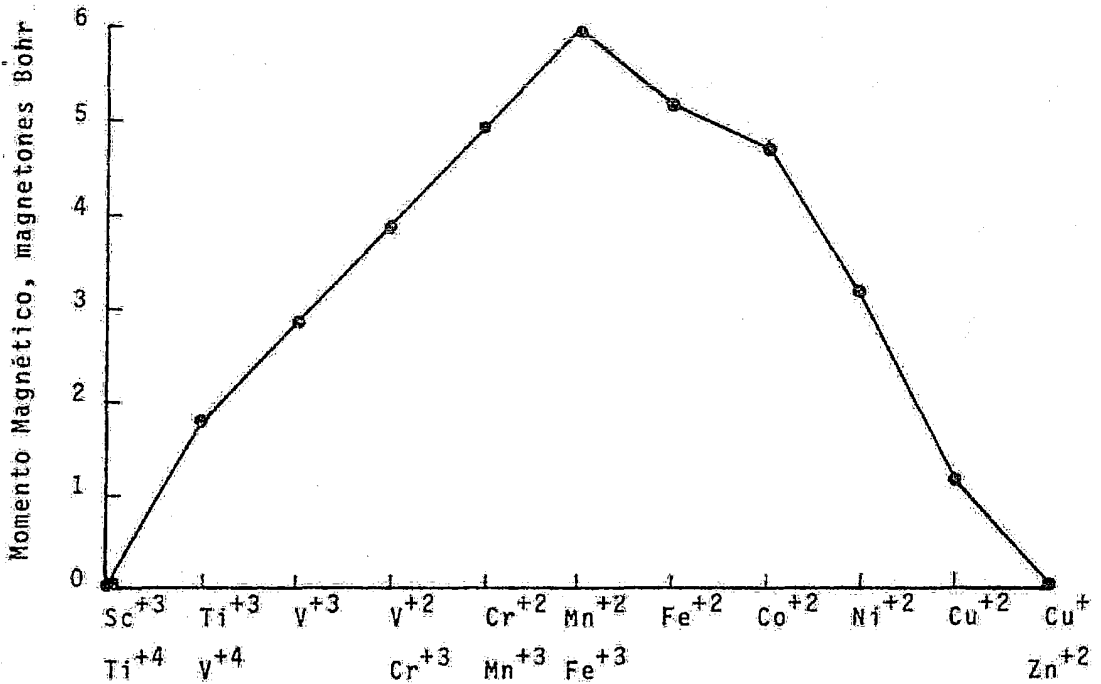


Figura 1. Momentos magnéticos de algunos iones frecuentes de los elementos de la primera serie de transición.

El conocimiento de como se ocupan los orbitales, deducido de la medida de momentos magnéticos, nos proporciona así mismo, información acerca del tipo de enlace establecido y la forma de la molécula a que da lugar el ión.

PROPIEDADES CATALITICAS.

Muchos metales de transición y sus compuestos, tienen propiedades catalíticas, quizás los más comunes son: FeSO_4 ; H_2O_2 (usado como reactivo de Fenton para la oxidación de alcoholes a aldehídos); Fe/Mo (manufactura de NH_3); Pd para hidrogenación (como el fenol a ciclohexanona); Pt/PtO (catalizador de Adams) para reducciones; Pt (anteriormente usado para SO_2 a SO_3); Pt/Rh (oxidación de NH_3 a NO); Cu/V (oxidación de mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona a ácido adipico para nylon 66); V_2O_5 (SO_2 a SO_3); Cu (manufactura de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ para silicones; Ni (Níquel-Raney) numerosos procesos de reducción (como manufactura de hexametilén diamina) y TiCl_4 (catalizador Ziegler-Natta para polieteno).

En algunos casos los metales de transición con su valencia variable pueden formar compuestos intermedios inestables y en otros casos proveen una superficie de reacción apropiada.

VARIABILIDAD DE VALENCIA.

Una de las muchas características notables de los elementos de transición es que exhiben una valencia variable, en contraste con los elementos del bloque s, donde la valencia es igual al número del grupo. La valencia variable ocurrirá hasta cierto punto limitada, pero la valencia siempre cambia por dos como en: TlCl_3 y TlCl ; SnCl_4 y SnCl_2 ; PCl_5 y PCl_3 y es debida a diferentes causas.

El término estado de oxidación es preferido al de valencia y se define como la carga dejada en el átomo central cuando los otros átomos del compuesto han sido eliminados como iones como N^{3-} , O^{2-} , Cl^{-} y H^{+} . Entonces el Tl muestra estados de oxidación de (+III) y (+IV); Sn de (+IV) y (+II) y P de (+IV) y (+III).

El número de oxidación se encuentra de igual forma para compuestos iónicos o covalentes aún sin conocer el tipo de enlace.

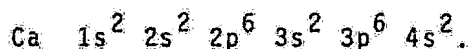
Es obvia la existencia, para el manganeso, de un máximo que disminuye hacia los extremos, la variedad de estados de oxidación se debe a la pequeña diferencia existente entre las energías de los subniveles 4s, 3d y 4p.

Esto hace que los electrones de estos subniveles sean muy versátiles en la formación de los enlaces. Así mismo, los niveles de energía parecida, parcialmente desocupados proporcionan a los átomos la capacidad de comportarse como buenos aceptores de electrones en la formación de compuestos de coordinación.

A excepción del escandio, todos los elementos de la serie, tienen una valencia estable de +2, debido a la pérdida adicional de todos o parte de los electrones 3d. Por ejemplo, para formar compuestos con estado de oxidación +VII, tales como el ión permanganato, MnO_4^{-} , el manganeso hace uso de dos electrones 4s y cinco electrones 3d, formando cuatro en

líces con el oxígeno para dar un ión tetraédrico; el octavo electrón requerido lo aporta, naturalmente, el metal que forma el catión en el enlace iónico.

Los estados de oxidación mostrados por los elementos de transición pueden relacionarse a su estructura electrónica. El calcio, elemento precedente en la primera serie de elemen--tos de transición, tiene la estructura electrónica:



Podría esperarse que los siguientes diez elementos de tran--sición tuvieran este arreglo electrónico con uno a diez e--lectrones 3d agregados. Esto es verdad excepto en el caso del cromo y del cobre, donde uno de los electrones s se mueve en la capa d, a causa de la estabilidad adicional cuando los orbitales d están llenos o semilLENOS exactamente (Tabla 6).

Tabla 6.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Estructura	$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^8 s^2$	$d^9 s^2$	$d^{10} s^2$
Electrónica				$d^5 s^1$					$d^{10} s^1$	
Estados de Oxidación	II	II	II	I	II	II	II	II	I	II
	III	III	III	III	III	III	III	III	III	
		IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV		
			V	V	V	V	V			
				VI	VI	VI				
					VII					

Por tanto, el escandio tendrá un número de oxidación de (+II) si ambos electrones s son usados para el enlace y (+III) cuando dos electrones s y un electrón d están involucrados en el enlace.

El titanio tiene un estado de oxidación de (+II) cuando ambos electrones s son usados y (+IV) cuando dos electrones s y dos d son usados.

Similarmente, el vanadio muestra números de oxidación (II), (III), (IV) y (V).

En el caso del cromo, usando el electrón s para el enlace, obtenemos un número de oxidación de (+I), de aquí que usando varios números de estados de oxidación, de electrones d obtenemos +(II), (III), (IV), (V) y (VI). El manganeso tiene estados de oxidación II, III, IV, V, VI y VII.

Entre estos primeros cinco elementos, la correlación entre la estructura electrónica y estados de oxidación mínimo y máximo en compuestos simples es completa.

En los estados de oxidación de estos primeros cinco elementos, todos los electrones s y d son usados para el enlace, así que las propiedades dependen sólo del tamaño y de la valencia y consecuentemente muestran algunas similitudes estos elementos de los grupos principales en estados de oxidación similares. Por ejemplo, el CrO_4^{2-} y el TiO_4^{2-} son isoestructurales tanto como el SiCl_4 y el TiCl_4 .

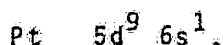
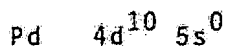
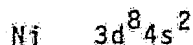
Dado que la configuración d^5 es excedida en los últimos cinco elementos, la tendencia de los electrones d para participar en los enlaces decrece. Entonces el fierro tiene un estado de oxidación de (+VI), aunque el segundo y tercer elementos consiguen un estado de oxidación máximo de (+VIII) en el RuO_4 y OsO_4 . La diferencia entre el fierro y los otros dos elementos se atribuyen principalmente al incremento de tamaño.

Varios de los elementos tienen valencia cero y otros estados de valencia bajos en los complejos, particularmente con el monóxido de carbono y el dipiridil.

Este tipo de tabla de estados de oxidación sólo es parcialmente válida en el caso de otros períodos de elementos de transición.

En los períodos segundo y tercero se encuentra un estado de oxidación máximo de (+VIII) en el grupo del hierro. También las estructuras electrónicas del segundo y tercer períodos no siguen exactamente el patrón del primer período.

Las estructuras del grupo del níquel son:



ESTABILIDAD DE VARIOS ESTADOS DE OXIDACION.

Los compuestos se consideran como estables si existen a temperatura ambiente y no son oxidados por el aire, hidrolizados por el vapor de agua o desproporcionados a temperaturas normales.

Dentro de cada grupo de transición, hay diferencia en la estabilidad de los varios estados de oxidación que existen y en general, la segunda y tercera serie de elementos exhiben altos números de coordinación y sus altos números de oxidación son más estables que los elementos correspondientes en

la primera serie.

Esto puede observarse en la Tabla 7 la cual muestra los óxidos y los haluros conocidos de la primera, segunda y tercera series de elementos de transición.

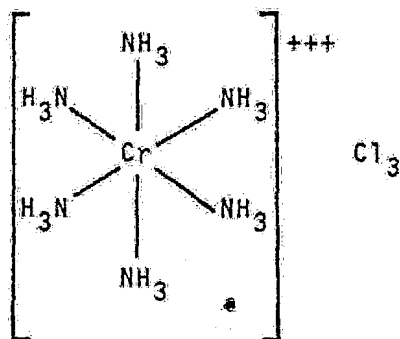
Los estados de oxidación estables forman óxidos, fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros.

Los estados de fuerte reducción probablemente no forman fluoruros y/o óxidos, pero pueden formar los haluros pesados.

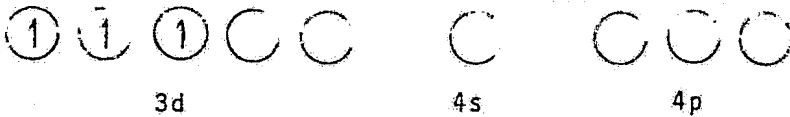
HABILIDAD PARA FORMAR COMPLEJOS.

Los elementos de transición forman muchos compuestos de coordinación, en contraste a los elementos del bloque s y del p, esto es debido a la existencia de orbitales vacíos de baja energía disponibles para la formación de enlaces, que confiere a los elementos de transición propiedades de buenos aceptores de electrones en la formación de complejos de coordinación y la posesión de electrones desapareados también les proporciona adaptabilidad en la formación de enlaces covalentes.

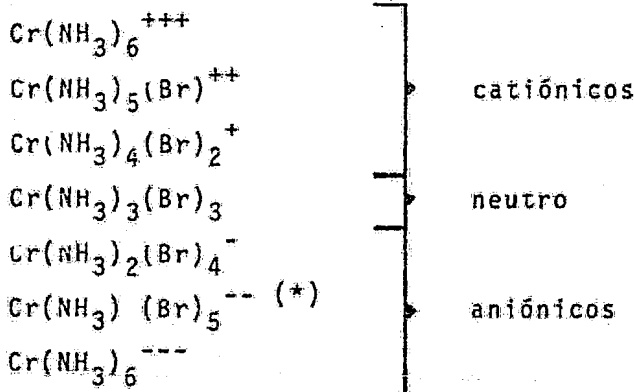
Los complejos pueden ser catiónicos como el cloruro de hexa aminocrómico:



• El ión crómico con su configuración electrónica externa:



tiene seis orbitales; dos 3d, uno 4s y tres 4p, de similar energía, disponibles para la formación de enlaces. Estos orbitales se llenan con seis pares de electrones cedidos por seis moléculas de amoníaco. Puesto que la carga del amoníaco es cero, la carga del complejo se mantiene tripositiva. Cuando las moléculas se reemplazan, por ejemplo, por iones bromuro que pueden proporcionarse fácilmente añadiendo exceso de iones en forma de bromuro potásico, se obtiene una serie de complejos: primero catiónicos, luego neutro y finalmente aniónicos. La serie completa es la siguiente:



(*) Su existencia no está probada.

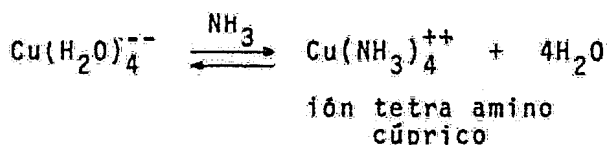
Se observa que las configuraciones electrónicas alrededor del átomo metálico central permanecen invariables a lo largo de toda la serie, porque el enlace con dicho átomo impli

ca la donación de un par de electrones procedente de cada molécula de amoníaco o de cada ión bromuro indistintamente; la substitución de amoníaco por bromuro, sencillamente, cambia la carga del ión.

Los iones o moléculas unidos al átomo central de un metal de transición, por ejemplo, el bromuro y amoníaco mencionados, se llaman ligandos.

Un ligando tan frecuente que ni siquiera es mencionado, es la molécula de agua. En muchas reacciones en que intervienen disoluciones acuosas de sales metálicas, con frecuencia se habla de especies iónicas tales como Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.; debe recordarse que estas especies son compuestos de coordinación, en las cuales los ligandos son moléculas de agua. Estos complejos se llaman acuocomplejos.

Se forman complejos de coordinación en reacciones que tienen lugar en disolución acuosa y en las cuales se produce la substitución de moléculas de agua por otros ligandos. Por ejemplo, la reacción entre las sales cúpricas y disolución amoniaca¹ puede representarse como:



Cada reacción de este tipo implica una serie de reacciones, en cada una de las cuales una molécula de agua es reemplaza

da por otra de amoniaco; la reacción precedente no es más que el resultado final de una serie de cuatro reacciones. El equilibrio no está totalmente desplazado hacia la derecha, como lo demuestra el hecho de que se pueda precipitar sulfuro de cobre a partir de disoluciones del complejo, así como que el complejo reaccione con los ácidos para dar sales amoniacales; los componentes de un complejo estable no reaccionan. Sin embargo, el ión tetraaminocúprico es lo suficientemente estable como para que a partir de su disolución cristalice en compuestos del tipo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

Estas sales se descomponen lentamente en el aire en frío y rápidamente en caliente para dar amoníaco y la correspondiente sal cúprica hidratada (acuocomplejo).

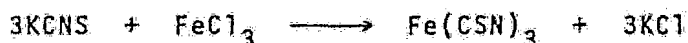
La constante de equilibrio para la reacción de formación del ión tetraaminocúprico es:

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}][\text{NH}_3]^4}$$

Como la reacción ocurre en medio acuoso, la concentración de agua puede considerarse constante y queda englobada en el valor de K, razón por la cual no aparece de forma explícita en la expresión anterior.

Los valores de K dan la medida exacta del desplazamiento hacia la derecha que experimenta el equilibrio de estas reacciones y, en consecuencia, informan de la estabilidad del

complejo. Estas constantes permiten medidas de precisión y proporcionan información exacta acerca de las especies complejas presentes en disolución. Por ejemplo, inicialmente se pensó que el color rojo sangre, producido al añadir una solución de iones férricos sobre otra que contiene iones sulfocianuro, CNS^- , era debido a la formación de tiocianato férrico:



o, en solución acuosa:

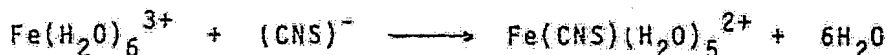


Se creyó que el color rojo sangre resultaba del ión $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$. Sin embargo, las constantes de estabilidad, determinadas mediante medidas espectroscópicas muy precisas, indican que la constante de estabilidad más alta es la primera, es decir:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{CNS}^-]}$$

demostrándose que únicamente se reemplaza una molécula de agua y que el ión más estable no es el $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$, ni el $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ sino el $\text{Fe}(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$.

La reacción es:



Muchos compuestos de coordinación comunes son más estables

que aquellos anteriormente citados. Considerese el equilibrio:



Los iones ferrosos en disolución reaccionan con los iones cianuro para dar el complejo ferrocianuro potásico, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. El equilibrio en este caso está desplazado hacia la derecha (la constante de estabilidad más alta es aquella en que el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ aparece en el numerador) y, a diferencia del ión tetraaminocúprico, el ión ferrocianuro no muestra propiedades de ninguno de sus componentes: el ácido sulfhídrico no precipita sulfuro ferroso de la disolución, ni los ácidos liberan ácido cianhídrico.

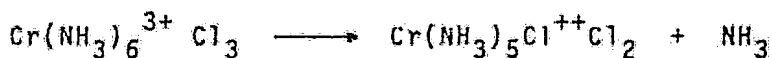
Los estados intermedios de esta reacción, en las que moléculas de agua van siendo reemplazadas por los iones cianuro, tienen una breve existencia y carecen de importancia.

Evidentemente, un estudio general de los complejos de todos los metales de transición escapa de los propósitos de esta sección, se considerarán, en general, los factores que influyen en la formación de complejos, tanto moleculares como iónicos, estudio que junto con los ejemplos típicos de estos compuestos, proporcionen una panorámica adecuada.

Los factores que rigen la formación de compuestos de coordinación son: las condiciones físicas ambiente, las concentraciones y la naturaleza del catión central y los ligandos.

CONDICIONES FISICAS.

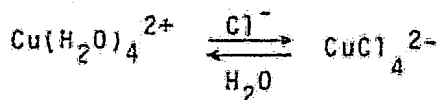
Los compuestos serán más estables a altas temperaturas cuando los ligandos son volátiles, como el agua y el amoníaco. Un ejemplo típico lo proporciona la descomposición del ión cúprico hidratado, azul, que se transforma en sal anhidra e incolora al calentarlo fuertemente. Otro ejemplo interesante lo constituye el cloruro de hexaaminicrómico, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Al calentar, la molécula más volátil de amoníaco sale fuera; las moléculas que rodean al átomo de cromo van siendo reemplazadas por los iones cloruro que pasan del anión externo a formar parte del complejo:



El mismo efecto tiene lugar, si el ligando es volátil al disminuir la presión.

CONCENTRACION.

Muchos complejos que son estables en estado sólido se descomponen en disolución acuosa. Por ejemplo, los tiocianatos de un metal alcalino, $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$. De forma semejante, la disolución de iones cúpricos hidratados se vuelve verde en presencia de un exceso de iones cloruro, debido a la formación del ión tetraclorocúprico:



que, a su vez, se descompone con reinversión de la carga y reaparición del color azul del ión hidratado, al añadir can-
tidad suficiente de agua.

Otros ligandos que muestran una marcada tendencia a produ--
cir la disociación de los complejos existentes y entrar
ellos mismos en la coordinación, son el cianuro, CN^- ; tio--
cianato, CNS^- ; bromuro, Br^- ; oxalato, $C_2O_4^{2-}$ y nitrilo, NO_2^- .
Otros iónes, sin embargo, no producen este fenómeno; aún
cuando sus concentraciones son muy altas, las constantes de
estabilidad de los compuestos de coordinación que contengan
tales ligandos, deben ser, por consiguiente, pequeñas y los
complejos inestables.

El más corriente entre este tipo de ligandos, es el perclo--
rato, ClO_4^- . Cuando en la investigación de un metal de tran--
sición se desea que la formación de complejos sea mínima (a
excepción del acuocomplejo), se emplean disoluciones del
perclorato del metal.

NATURALEZA DEL ION CENTRAL.

Además de la disponibilidad de orbitales vacíos de baja e--
nergía, capaces de aceptar pares electrónicos, tales como
los que existen en los metales de transición, también pro--
porciona propiedadesceptoras, y como consecuencia, facili-
dad de formación de complejos, la posesión de alta carga es
pecífica, es decir, gran carga nuclear y pequeño radio ató-

mico.

No existe, sin embargo, una relación directa entre la carga específica y la estabilidad, aunque en la serie de iones divalentes Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} y Cu^{++} , en los que el tamaño del ión aumenta, de donde se desprende una disminución de la carga específica, la estabilidad de los complejos formados disminuye del Mn^{++} al Cu^{++} .

La estabilidad de los complejos de un metal y un ligando dados, varía considerablemente con el estado de valencia del metal. Un ejemplo adecuado lo proporcionan los complejos hexaaminados del cobalto. El ión hexaaminocobaltoso es inestable y se descompone fácilmente:



En cambio, el hexaaminocobáltico, $Co(NH_3)_6^{+++}$, es estable, las moléculas de amoníaco se eliminan con la máxima dificultad.

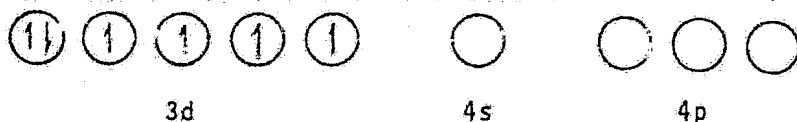
Una explicación de esta estabilización de una valencia inestable (Co^{3+} es inestable) estriba en que en el ión estable hexaaminocobáltico, los electrones dados por las seis moléculas de amoníaco llenan el penúltimo nivel, 3d, y las capas externas 4s y 4p; por lo que el ión cobáltico adquiere una configuración electrónica 2, 8, 18, 8 semejante a la del kriptón, pues le sobra un electrón.

Se supone que en este caso, los electrones cedidos entran en los niveles externos, donde la estructura 2, 8, 18, 12,

que no es estructura de gas inerte y por consiguiente, el complejo es menos estable que el cobáltico.

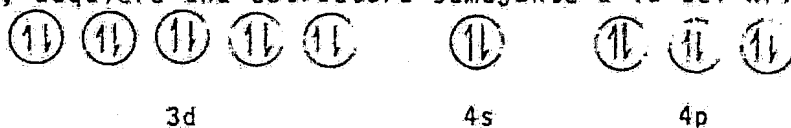
La fuente de inestabilidad es la instalación de los doce electrones adquiridos por el ión cobaltoso en los niveles exteriores. Esta teoría pone de manifiesto lo anterior mediante medidas magnéticas.

El ión cobáltico tiene la estructura:



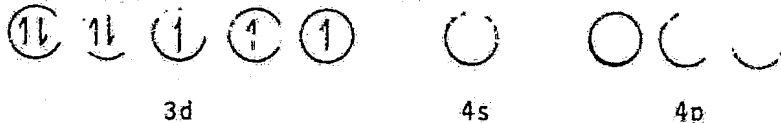
con cuatro electrones desapareados y por ello es paramagnético.

Al aceptar los doce electrones en sus orbitales 3d, 4s y 4p, adquiere una estructura semejante a la del kriptón:



Todos los orbitales están ahora ocupados y todos los electrones están apareados, por lo que el ión hexaaminocobáltico es diamagnético.

El ión cobaltoso tiene la estructura:



Posee tres electrones desapareados y es paramagnético. Si se acepta que los electrones de los ligandos se introducen en orbitales distintos del 3d, (es decir, 4s y 4p y 5s y 5p), los tres electrones 3d permanecen desapareados, por lo que es de esperar, y así se confirma mediante medidas magnéti--

cas, que el paramagnetismo del ión cobaltoso se mantenga en el complejo.

A continuación se muestra una Tabla de la estabilidad de algunos ligandos más frecuentes:

ESTABILIDAD DE ALGUNOS LIGANDOS FRECUENTES

Estabilidad Decreciente →

NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N

H_2O , ROH , R_2O , RCOR , RCHO

CO (carbonilo), NO (nitrosilo)

CN^- , SCN^- , F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- . $\text{R} = \text{alquilo}$

NATURALEZA DE LOS LIGANDOS.

Como ligandos actúan casi todos los iones y moléculas que poseen en su estructura un par de electrones no compartidos. La habilidad de los complejos formados, depende de la energía de los enlaces que unen los átomos del ligando, lo cual depende a su vez, de la naturaleza del catión central y de los ligandos. La Tabla anterior muestra la variación de la estabilidad de complejos que contienen algunos grupos de ligandos.

En general, un ligando capaz de unirse mediante un enlace más fuerte, desplaza a otro más débil para formar un complejo más estable. Esta norma es simplemente una línea general

de actuación, ya que en ocasiones este orden se invierte. Los complejos de mayor estabilidad son los que se forman cuando el complejo puede ocupar más de una posición en la coordinación del catión central mediante enlaces covalentes o covalentes coordinados. Estos grupos se denominan polivalentes o polidentados.

Los más corrientes son los que se unen al catión central por dos enlaces, grupos bidentados.

Estos grupos también se denominan quelatos, nombre que así mismo se aplica a los compuestos que lo contienen.

Otros complejos que contienen ligandos orgánicos y que son de interés general, son los que incluyen olefinas, por ejemplo, el platinodiodiclorodietileno, $(C_2H_4)_2PtCl_2$. Presentan un particular interés aquellos que incluyen el grupo ciclopentadieno:



como el ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$.

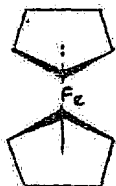
Ambos tipos de compuestos presentan interesantes facetas estructurales en las que los enlaces metal-ligando son de tipo clásico, pero en realidad constituyen una nueva clase de enlace.

En los complejos olefinicos el doble enlace se une al átomo metálico por sobreposición de los orbitales p del enlace π

con los orbitales d del platino, con lo que el doble enlace pertenece intacto.

En el caso del ferroceno, las medidas experimentales no dan cuenta de ninguna estructura de tipo clásico.

Wilkinson sugiere la siguiente estructura:



que ha sido aceptada y los compuestos de este tipo se toman como ejemplo de un nuevo sistema aromático.

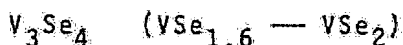
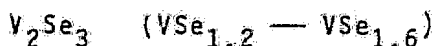
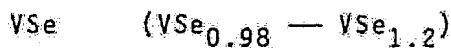
NOTA SOBRE LA TEORIA DEL CAMPO LIGANDO.

La teoría del campo ligando, es una teoría acerca de las estructuras de los elementos de transición, en la cual se presta atención a la naturaleza de los orbitales que alojan electrones no implicados en el enlace. Su aplicación al explicar los fenómenos de la química de los metales de transición, especialmente en sus aspectos cuantitativos, ha sido muy satisfactoria.

La teoría de Pauling adoptada en este capítulo, aunque más simple, no queda en absoluto invalidada, pero sí muy ampliada por la del campo ligando.

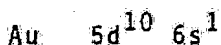
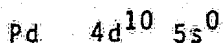
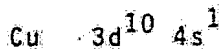
FORMACION DE COMPUESTOS NO ESTEQUIOMETRICOS.

Otra característica de los elementos de transición es la existencia de compuestos no estequiométricos, esto es, compuestos de proporciones y estructuras indefinidas. Por ejemplo, el óxido de hierro(II), FeO , su fórmula no implica que los átomos de hierro y oxígeno se encuentren en la relación 1:1, porque el análisis muestra que la fórmula varía entre $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$ y $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$. El vanadio y el selenio forman una serie de compuestos con intervalos de $\text{VSe}_{0.98}$ a VSe_2 :



Esta no estequiometría la muestran algunos compuestos del grupo VI (O, S, Se, Te) y es debida a la valencia variable de los elementos de transición y también a defectos en las estructuras sólidas.

Los niveles d en el cobre están completos, así como en el paladio y en el oro en sus respectivas series:



pero en sus estados de oxidación más comunes como son Cu(II) , Pd(II) y Au(II) tienen una configuración d^9 o d^8 con un nivel d parcialmente lleno y son típicamente elementos de transición. Sin embargo en el zinc, cadmio y mercurio los

iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} tienen una configuración d^{10} , así que estos elementos no exhiben características propias de los elementos de transición.

ABUNDANCIA.

Considerando la primera serie de elementos de transición, aquellos con números atómicos 'pares', son en general, más abundantes que aquellos con números atómicos 'impares' en la misma parte de la Tabla 7.

El manganeso es excepcional. El segundo y tercer períodos de estos elementos son generalmente menos abundantes que los del primer período.

De los últimos seis elementos del segundo y tercer períodos (Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg), ninguno tiene más de 0.15 partes por millón en la corteza terrestre.

ELEMENTOS DE TRANSICION DE LOS ULTIMOS PERIODOS.

La estructura electrónica externa de los elementos de transición del segundo y tercer períodos, es en general, similar a las de los del primero y los elementos muestran propiedades semejantes: dentro de cada subgrupo; los dos últimos elementos guardan estrecho parecido y a lo larga de cada período, las características propias de los elementos de transición (estados de oxidación, color, paramagnetismo, etc.) debido a la existencia de los electrones desapareados,

siguen un ritmo de evolución en la misma línea que el estudiado para el primer período.

Se dan, sin embargo, diferencias importantes y significativas, como son: la estabilidad de los estados de oxidación más altos, ausencia de iones simples, variación anormal del volumen atómico y capacidad para formar polianiones complejos estables de gran tamaño.

ESTADOS DE OXIDACION.

Como la diferencia de energía entre electrones de niveles alejados del núcleo es pequeña, estos electrones pueden pasar de su nivel al siguiente con mayor facilidad que los que se encuentran en niveles próximos al núcleo.

Cuando estos electrones móviles son los electrones de valencia del elemento, la máxima estabilidad se encuentra en los estados de mayor oxidación, como ocurre en los elementos de referencia, cuyos principales estados de oxidación se relacionan en la Tabla 8:

Tabla 8. Estados de Oxidación de los Últimos Metales de Transición.

Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
			-I			
			0			
			I			
	II	II	II	II	II	II
III	III	III	III	III	III	III
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	V	V	V	V		
		VI	VI	VI	VI	
			VII	VII		
				VIII		

Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
			-I			
			0			
			I			
	II	II	II	II	II	II
III	III	III	III	III	III	III
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	V	V	V			
		VI	VI	VI	VI	
			VII	VII		
				VIII		

Tanto el molibdeno como el tungsteno son más estables en el estado +VI, pero para el cromo, que ocupa la cabecera del grupo, el estado más estable es el +III, siendo muy oxidante cuando se encuentra en la forma +VI, como es el caso de los cromatos y de los dicromatos. El tungsteno forma hexacloruro y hexabromuros estables, siendo el único elemento capaz de dar este último compuesto.

El Re_2O_7 , es el producto final, estable, de la descomposición de muchos compuestos del renio, lo que demuestra que su valencia más estable es +VII; en cambio para el manganeso el estado +VII es inestable; el Mn_2O_7 se descompone explosivamente y sus otros compuestos de esta valencia son fuertemente oxidantes, como el permanganato.

Con valencia +IV, el manganeso es medianamente oxidante, y el renio medianamente reductor. El rutenio y el osmio dan compuestos estables en el estado +VIII, por ejemplo, RuO_4 y OsO_4 .

ESCASEZ DE IONES SIMPLES.

Esta propiedad también se explica en base a la estructura electrónica. La movilidad de los electrones de valencia, confiere a los iones de estos elementos la capacidad de aumentar su estabilidad formando complejos distintos de los relativamente inestables acuocomplejos. Tales iones, cuando existen, pertenecen a los metales más nobles, especialmente

rutenio y rodio. También se ha registrado la existencia de un ión tripositivo del molibdeno, estable en solución acuosa sin formación del complejo.

VARIACION DEL VOLUMEN ATOMICO.

Dentro de cada subgrupo de elementos de transición, sobre todo en los subgrupos de la izquierda, son notablemente semejantes entre sí.

Esta semejanza se debe a que tanto los átomos como los iones, son casi idénticos, fenómeno que a su vez, se deriva de la contracción lantanida. Los lantanidos son una serie de catorce elementos situados al principio de la tercera serie de transición.

En ellos, la carga positiva del núcleo de los átomos, es decir, el número atómico, aumenta desde el 57 en el lantano a 71 en el lutecio y la atracción en los electrones externos hacia el núcleo se incrementa en consonancia.

Los catorce electrones adicionales se alojan en la antepenúltima capa, "razón por la cual el volumen disminuye", los radios atómicos y iónicos de los elementos siguientes a los lantanidos son menores de lo que cabría esperar y muy semejantes a los de los elementos del período anterior.

Debido a este efecto de contracción cabe decir que se pone de manifiesto especialmente la gran dificultad que presenta la separación química del zirconio y el cadmio o el niobio

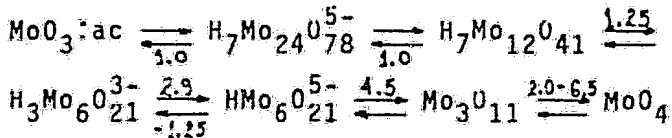
y el tantalio.

FORMACION DE POLIANIONES.

La formación de polianiones complejos por la condensación de los aniones simples se encuentra en la química de muchos elementos, pero nunca con tanta variedad y complejidad como en el caso de los elementos de transición estudiados, especialmente el molibdeno y el tungsteno.

Si el anión está formado por un metal y el oxígeno, los compuestos se llaman isopolianiones y sus ácidos isopoliácidos; por ejemplo el H_2MoO_4 . Si se encuentra presente más de un elemento, además del metal, se llaman respectivamente, heteropolianiones y heteropoliácidos. Un ejemplo de estos que se obtiene en el 'reconocimiento' del molibdato con el fosfato es el ácido polifosfomolibdico; $xH_2O \cdot P_2O_5 \cdot yMoO_3$.

Las fórmulas y estructuras de muchos de estos compuestos no se conocen con precisión, pero su complejidad depende en gran parte del pH de la solución, como se aprecia en los sistemas de equilibrio del ácido molibdico:



El tungsteno se comporta de forma semejante al molibdeno.

2.3 DE LOS METODOS.

Desde que el color ha sido reconocido como una característica de ciertos materiales bajo algunas condiciones dadas, se le ha utilizado como medio de identificación.

Probablemente, el primero que utilizó estos métodos en análisis fué Pliny, 60 años d. C., para identificar fierro en vinagre, usando una solución de extracto de nueces.

Herapath en 1852, usó tiocianato de potasio como un reactivo para identificar fierro y Nessler en 1856 determinó colorimétricamente el amoniaco.

Tradicionalmente los esquemas de análisis cualitativo han recurrido a pruebas del color, tales como el observar el tono anaranjado del cromato de plomo para confirmar la presencia de este compuesto o de iones cromo.

Este tipo de pruebas están limitadas tanto en precisión como en alcance, ya que se basan en el ojo humano como detector de energía radiante. Sin embargo, se han establecido un gran número de pruebas visuales, tanto cualitativas como cuantitativas, dignas de confianza.

La gran difusión de estas técnicas son consecuencia de la perfección de otros detectores de radiación, junto con el adelanto general de la instrumentación.

En alcance, estas cubren el espectro electromagnético desde el lejano infrarrojo (IR) hasta la totalidad del ultravioleta (UV).

Dado que estas técnicas se ocupan de la medición de la intensidad o poder de radiación, como función de la longitud de onda, puede utilizarse el término fotométrico o espectro fotométrico para identificarlas. En algunos casos su sensibilidad es tan grande que pueden detectarse concentraciones tan pequeñas como 0.01 a 0.001 partes por millón.

Las técnicas fotométricas se basan en la capacidad que tienen las sustancias de interactuar con frecuencias de radiación características. Ya que cada especie aislada de ión, átomo o molécula exhibirá un conjunto de niveles de energía definidos, absorberá sólo las frecuencias que corresponden a la excitación de un nivel a otro.

El espectro de absorción de una sustancia desconocida puede medirse mediante el análisis cualitativo para establecer su identidad. Los procedimientos cuantitativos pueden diseñarse seleccionando la intensidad de absorción al número de las especies de interés que se encuentran en la trayectoria óptica.

Por otro lado, los métodos colorimétricos clásicos, se distinguen por su dependencia en la percepción subjetiva del color que se origina en el cerebro humano. El color está restringido a las frecuencias visibles en el espectro electromagnético.

Esencialmente se relaciona con:

1.-) alguna fuente de energía; 2.-) a la constitución quí-

mica del material a la que el color está adscrito y 3.-) al ojo del individuo que observa el color. Cuando varía cualquiera de estos elementos, la calidad del color cambia. Por lo general, los métodos clásicos demuestran ser menos seguros que los instrumentales, a causa de la fatiga, la poca habilidad para establecer intensidades y otras características del ojo común.

LEY DE BEER.

Cuando un haz de radiación policromático pasa a través de un medio, ya sea un gas o un líquido, se registra cierta pérdida en la intensidad. Se produce, primero, una reflexión en las fronteras de fase (interfases) como resultado de las diferencias en los índices de refracción entre el medio y sus contornos. Segundo, la dispersión motivada por las deshomogeneidades (en las mezclas) o por fluctuaciones térmicas en el volumen del medio, produce una pequeña pérdida adicional en la potencia del haz principal.

Ninguna de estas es tan significativa en la disminución como es el hecho de que el medio en sí mismo no sea perfectamente transparente sino que absorberá las frecuencias radiantes que producen los cambios de energía dentro de sus moléculas y iones. La figura 2 muestra una representación del efecto de reflexión y dispersión.

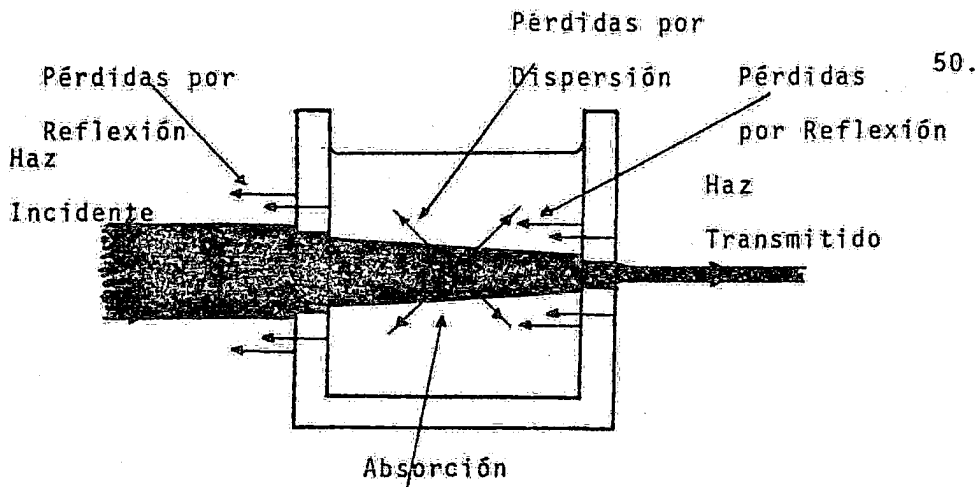


Figura 2. Efecto de un medio líquido o gaseoso sobre un haz de radiación policromática.

Puesto que la absorción no puede medirse directamente, se hace a través de una cantidad medible, en este caso, el poder radiante P del haz. P es sencillamente, la energía de la radiación que llega a una superficie dada por segundo.

La absorción depende de:

- a.-) La naturaleza del medio, es decir, de su composición y
- b.-) la longitud de la trayectoria óptica en el medio.

Esta dependencia está expresada mediante la Ley de Beer. Al obtener esta ley, es importante tomar en cuenta las suposiciones que se hacen:

- 1.-) La radiación incidente es monocromática.
- 2.-) Los centros absorbentes (moléculas o iones) actúan independientemente unos de otros sin tomarse en cuenta su número o tipo, y
- 3.-) la absorción está limitada a un volumen de corte sec--

cional uniforme.

La Ley de Beer puede expresarse como: La absorción de un medio es directamente proporcional al número de centros de absorción.

En otras palabras, el espesor de cada centímetro de una solución que obedece a la Ley de Beer, absorberá una fracción igual del poder incidente sobre él.

De la ecuación diferencial de la Ley de Beer se obtiene

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kn \quad (1)$$

donde P_0 es el poder incidente sobre la muestra,

P el poder que sale de ella

k una constante y

n el número de centros absorbentes de un tipo que hay en un corte seccional de unidad de volumen.

Esta ecuación indica que el poder del haz emergente disminuirá logarítmicamente (exponencialmente) conforme aumenta el número de centros en el haz.

La ecuación (1) se utiliza en mejor forma cuando el número de lugares absorbentes del haz se expresa en términos de una longitud de trayectoria para el haz y de la concentración del absorbente.

Suponiendo que se trata de una celda rectangular, el número total N de elementos absorbentes del haz será:

$$N = C \times 6.02 \times 10^{23} \times b \times s$$

dónde C son las moles/l de sustancia absorbente

6.02×10^{23} es el número de moléculas en una mol (Número de Avogadro)

b el espesor del recipiente medido en cm y

S la superficie de corte transversal perpendicular a la radiación, medida en cm^2 .

El número n de elementos absorbentes en una unidad de superficie de corte transversal de la trayectoria será:

$$\frac{N}{S} = n \times cb$$

Por conveniencia, el término logarítmico de la ecuación (1) puede cambiarse al logaritmo de base 10, designado por "log", la concentración a unidades de molaridad y la constante k modificada en forma acorde, la ecuación (1) se escribe ahora como:

$$\log \frac{P}{P_0} = -\xi bc = \log T \quad (2)$$

En este caso ξ es el coeficiente de extinción molecular y

T; la transmitancia, la fracción del poder incidente transmitido.

Tomando el recíproco del lado izquierdo tenemos:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = \xi bc \quad (3)$$

donde A es la absorbancia.

La ecuación (3) es la presentación matemática más simple de la Ley de Beer.

Frecuentemente se usan otras unidades de concentración como g/l, en este caso ξ es reemplazada por a, la absorbancia (específica).

En la fotometría de absorción, la transmitancia y la absorbancia son elementos esenciales. Sin embargo, la absorbancia es más útil debido a la dependencia lineal que muestra sobre la concentración y la longitud de la trayectoria.

En la figura 3 se demuestra el carácter de la representación gráfica del $\log A$; la forma del espectro de absorción no cambia con la concentración, a pesar de que la 'altura' de la curva si lo hace; en otras palabras, la pendiente de la curva del $\log A$, depende sólo de la absorbancia de una substancia.

En gráficas más comunes de A vs λ , las curvas cambian tanto en pendiente como en posición, conforme varía la concentración.

El comportamiento de las gráficas del $\log A$, se entiende mejor tomando el logaritmo de ambos lados de la ecuación (3):

$$\log A = (\log \xi bc) = \log \xi + \log bc \quad (4)$$

En esta forma el poder de absorción ξ , el único factor que depende de la longitud de onda y de la naturaleza de una substancia, se separa del término dependiente de la concentración. Así, el contorno de una familia de curvas de $\log A$, es específico para cada substancia; sin embargo, la altura de una curva sobre la abscisa, es directamente proporcional al $\log bc$.

La restricción de que los centros de absorción no interactúan entre sí o con otras especies hace que la Ley de Beer sea limitada y se aplique principalmente a soluciones diluidas (concentraciones $< 10^{-2}M$).

La interferencia tendrá el efecto de alterar la distribución de la carga, ya sea en las especies absorbentes o excitadas o en ambas y en consecuencia cambia la energía necesaria para la excitación. Como resultado, pueden alterarse la posición, forma y altura de la región de absorción. No todas las interacciones se realizan entre moléculas adyacentes, ya que pueden ejercerse influencias a distancias relativamente grandes por medio de fuerzas electrostáticas.

Otra limitante sobre la Ley de Beer se debe al hecho de que el índice de refracción de la solución se altera conforme cambia la concentración. Se puede demostrar que $\xi \cdot n / (n^2 + 2)^2$ más que ξ misma, es constante con la concentración.

Cuando la variación de $n/(n^2 + 2)^2$ excede al error experimental sobre una región de concentración de interés, la Ley de Beer, no podría aplicarse. En este caso, se utiliza una corrección a altas concentraciones; sin embargo, las desviaciones superiores al 0.01% de esta causa ocurren a concentraciones superiores a $10^{-2}M$.

Debe resaltarse el hecho de que para sustancias que siguen la Ley de Beer, la absorbancia molar o coeficiente de extinción molecular ξ es independiente de la concentración y longitud de la trayectoria óptica.

Se trata de una constante característica determinada por la naturaleza de la sustancia absorbente en sí misma, el solvente y por la longitud de onda de la radiación incidente.

La Ley de Beer puede aplicarse a mezclas de diferentes absorbentes, en tanto que estos actúen independientemente. Cada especie tendrá una absorbancia molar o específica diferente y estas pueden sumarse.

La ecuación (3) aplicable a mezclas homogéneas es:

$$\log \frac{P_0}{P} = A_t = \xi_1 b c_1 + \xi_2 b c_2 + \dots = b \sum_i \xi_i c_i \quad (5)$$

En donde la longitud de trayectoria b se toma como constante.

La Tabla 9 muestra un resumen de las definiciones y conceptos más utilizados en la fotometría de absorción; otros

símbolos y nombres que han sido dados a estas variables se anotan entre paréntesis.

El uso experimental de la Ley de Beer requiere de algunas formas de minimizar las pérdidas de radiación debidas a la reflexión y refracción.

En la práctica, una limpieza razonable reduce la dispersión a valores muy ínfimos. La reflexión no se puede manejar de manera tan sencilla, ya que se registra en cierta medida en cualquier sistema óptico.

El procedimiento más usual para eliminar este tipo de error es el método relativo que involucra un testigo.

Para esto, se usan celdas idénticas para la muestra y referencia (testigo) y el poder transmitido cuando la celda de referencia se encuentra en el haz, se define como P_0 .

Cuando la celda la reemplaza, el cambio en el poder transmitido, debe ser el resultado de sólo la absorción de la muestra. Las pérdidas por reflexión (y con frecuencia por dispersión) de las celdas, deben ser idénticas y se compensarán casi totalmente.

La transmitancia deseada es:

$$\frac{P_{\text{muestra}}}{P_{\text{referencia}}} = T_{\text{muestra}}$$

Esta definición se traduce fácilmente en procedimientos de

operación. La respuesta del fotómetro de absorción que se u se, se ajusta fácilmente a 100% al insertarse la celda de referencia.

En un instrumento de un sólo haz, la lectura subsecuente (cuando la celda de muestra reemplaza a la de referencia) será el %T de la muestra.

Cuando un dispositivo de haz doble se usa, el 100% se fija, generalmente, utilizando celdas de referencia en ambos ha--ces. Luego se inserta la muestra en el haz de muestra y se lee su %T. Si el fotómetro presenta A en lugar de un porcen--taje de T, la respuesta a la celda de referencia estará fi--ja en cero.

FLUOROMETRIA.

Diferentes tipos de sustancias tienen la propiedad de fluo--recer, es decir, absorben radiaciones de longitudes de onda más largas.

Bajo ciertas condiciones, estas sustancias presentan más intensidad de fluorescencia que se relaciona fácilmente con la concentración.

El interés analítico se deriva de la extrema sensibilidad que puede obtenerse en la fluorometría cuantitativa. Sólo en raras ocasiones existe alguna aplicación al análisis cua--litativo, ya que los espectros fluorescentes son muy infe--riores a los de absorción.

Las bases para el fenómeno de la fluorescencia son: a.-) la

excitación de las especies a un nivel electrónico superior mediante radiación EM; b.-) pérdida por parte de la energía suplementaria por medio de colisiones y c.-) radiación, después de un período muy corto, de menos energía de la que fué absorbida.

Debe resaltarse que las especies fluorescentes deben ser expuestas a la radiación que promoverá las transiciones electrónicas, antes de que la fluorescencia pueda registrarse. Ya que esta radiación frecuentemente ocurre en la región ultravioleta, existe la posibilidad de promover reacciones fotoquímicas indeseables.

Cuando se induce un cambio lento, en muchas ocasiones el análisis aún se puede realizar manteniendo los períodos cortos de exposición a la región ultravioleta. Por supuesto, también se investiga la posibilidad de utilizar longitudes de onda aún más largas.

Entre algunas de las sustancias que fluorescen, están las sales cristalinas, los complejos de tintes y metales y los compuestos orgánicos aromáticos y no saturados. La tiamina y riboflavina pertenecen a la última categoría y se calculan directamente por medio de la fluorometría. Sin embargo, la mayoría de los análisis están basados en la formación de una especie fluorescente de sustancia buscada.

La fotometría involucrada en la observación fluorométrica es idéntica a la empleada en los fotómetros de absorción.

Los instrumentos de fluorescencia y absorción difieren como un todo, sólo en dos aspectos; a.-) en los estudios de fluorescencia la fuente debe proporcionar luz monocromática de gran intensidad (en lugar de un espectro continuo) y b.-) la fluorescencia de una muestra es relativamente débil y se mide mejor en ángulos rectos con respecto al haz incidente (mejor que a lo largo de su trayectoria).

Este último arreglo no es una desventaja ya que la radiación fluorescente es emitida en todas direcciones por la mayoría de las muestras. Sin embargo, es evidente que debe darse especial atención para minimizar la radiación dispersa, si se hacen mediciones cuantitativas de fluorescencias débiles.

En los fluorómetros se hace uso de una combinación de filtros para reducir la radiación dispersa. Estos instrumentos usan casi siempre un equilibrio de cero eléctrico u óptico para reducir el efecto de fluctuaciones en la intensidad de excitación en la intensidad de la fotocelda.

Para irradiar con ultravioletas intensos, la fuente frecuentemente es una lámpara de arco de mercurio de alta presión, también se usan lámparas de arco de xenón.

Utilizando dos monocromadores y una fuente continua potente, como por ejemplo una lámpara de arco de xenón, puede montarse un espectrofluorómetro. El primer monocromador se coloca entre la fuente y la muestra, con el fin de seleccionar la

longitud de onda deseada para la irradiación de la muestra. La fluorescencia de ésta, se dispersa y con el segundo monocromador que se dirige hacia el fototubo multiplicador, puede aislarse una longitud de onda de fluorescencia particular que se desee, o puede obtenerse un espectro de fluorescencia mediante la exploración de las regiones ultravioleta y visible.

La intensidad de la fluorescencia es notablemente sensible a condiciones tales como la concentración, la presencia de sustancias 'extrañas', el pH y la temperatura. Estas afectan la estabilidad del estado electrónico excitado, que es un factor crítico, o la estructura de las especies fluorescentes.

La intensidad de la fluorescencia es proporcional a la concentración de las especies sólo en soluciones diluidas sobre una región sumamente limitada.

En concentraciones muy reducidas (inferiores a $10^{-4}M$) la eficiencia de fluorescencia, es decir, la proporción de fluorescencia, con la radiación absorbida, de la mayoría de las sustancias es constante con la concentración y casi igual a 1.

En esta región, la intensidad de la fluorescencia será una medida de concentración. Arriba de $10^{-3}M$, es mayor la probabilidad de que se registren colisiones entre las especies excitadas y no excitadas, con cambios de energía y la subse

cuenta pérdida en forma de actividad térmica decreciendo rápidamente la intensidad de fluorescencia.

A este comportamiento se le da el nombre de 'extinción de concentración'. Conviene establecer una curva de calibración para cada sistema analítico.

Las sustancias extrañas pueden extinguir la fluorescencia. Si al añadir una sustancia a una solución de prueba, se reduce la fluorescencia, el mejor procedimiento es realizar una separación preliminar.

La dilución también es efectiva en algunos casos en los que el nivel de potencia fluorescente no decrece demasiado en el proceso.

Tanto el pH como la temperatura son factores importantes en la determinación del punto de equilibrio en una gran variedad de sistemas.

Un cambio estructural tan simple como la adición o la supresión de un protón, es suficiente para cambiar las bandas fluorescentes o destruirlas. La acidez y temperaturas óptimas para la estabilidad de las especies fluorescentes se encuentran en forma experimental.

CAPITULO III

TECNICAS.

Determinación Espectrofotométrica de Cobalto (30).

Soluciones.

Solución estándar de Cobalto. Preparada de metal poroso de alta pureza.

Solución estándar de Níquel. Preparada de metal poroso de alta pureza.

Otras soluciones de iones metálicos se preparan de reactivos de alta pureza disueltos en una solución adecuada y diluidos a la concentración deseada. La acidez total es de aproximadamente 0.01N.

Solución PAN 0.1% en metanol.

Solución Buffer de pH 0.5. Se prepara de ácido acético 0.5M y acetato de sodio 0.5M.

Solución Surfactante. Preparada a partir de 20 g de Tritón X-100, 2.5 g de dodecilsulfonato de sodio (DBS) y 77.5 g de agua.

Otros reactivos usados son de grado analítico.

Instrumental.

Espectrofotómetro

Técnica.

Agregar a un matraz volumétrico de 50 ml una alícuota de la solución estándar del metal, 5 ml de oxalato de amonio 0.1M y 2 ml de solución surfactante. Agregar 2 ml de solución PAN 0.1% y 5 ml de solución buffer pH 5 (con adiciones apropiadas de solución de hidróxido de sodio si se requiere) y 0.05 g de persulfato de amonio.

Agitar suavemente el matraz hasta que no se formen burbujas. Dejar reposar la solución durante tres minutos, después agregar 5 ml de solución EDTA 0.05M. Llevar la mezcla al volumen con agua destilada y mezclar bien por agitación vigorosa.

Determinar la intensidad del color contra un blanco de referencia, a una longitud de onda de 620 nm.

Determinación Espectrofotométrica de Vanadio (31).

Soluciones.

Solución de la sal metálica. Se prepara una solución de la sal metálica en agua ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) estandarizada por titulación con permanganato. La solución es burbujeada con nitrógeno para checar la oxidación aérea del ión metálico.

Solución PAN. Solución PAN preparada en etanol.

Solución Buffer de Acetato pH 4.4

Solución de Perclorato de Potasio. Esta solución es usada para ajustar la fuerza iónica a 0.05 en el sistema VO^{2+} -PAN.

Instrumental

Espectrofotómetro con celdas de cuarzo de 10 mm

pH-metro de lectura directa con un electrodo ensamblado de vidrio calomel.

Técnica.

Mezclar la solución de la sal metálica con la solución PAN teniendo un mínimo de 30% de etanol, se toma PAN en un exceso de cinco veces.

Se ajusta el pH a 4.4 usando solución buffer de acetato y ajustar la fuerza iónica a 0.05 mediante la adición de solución de perclorato de sodio.

Mantener la mezcla burbujeando nitrógeno puro y mantenida a 12 °C en baño de agua durante 15 minutos.

El volúmen total se mantiene a 25 ml.

Medir la absorbancia a 560 nm y comparar con una gráfica de calibración.

Determinación Espectrofotométrica de Manganeso (32).

Soluciones.

Solución estándar de Manganeso. Se disuelve sulfato de manganeso en ácido clorhídrico 0.1M estandarizado por titulación complejométrica con eriocromo negro-T como indicador.

Solución PAN 0.1% en metanol.

Solución de Tritón X-100, 20% v/v.

Solución de Trietanol amina, 20% v/v.

Solución de Cianuro de Potasio, 5% p/v.

Solución Buffer pH 9.2. Preparada por mezcla de amoníaco 2M y cloruro de amonio 2M.

Otras soluciones se preparan de los iones metálicos de los sulfatos, nitritos o cloruros grado reactivo.

Técnica.

Transferir una muestra conteniendo arriba de 50 μg de manganeso a un matraz volumétrico de 25 ml.

Agregar aproximadamente 10 mg de ascorbato de sodio, agregar 1 ml de trietanol amina, 1 ml de solución buffer, 1 ml de solución Tritón X-100, 0.5 ml de solución de cianuro de potasio y 1 ml de solución PAN, llevar al volúmen y mezclar vigorosamente.

Después de 10 minutos medir la absorbancia a 562 nm contra un reactivo blanco.

Determinación Espectrofotométrica de Zinc (33).

Soluciones.

Solución de Acido Nítrico 50% v/v. Preparar esta solución de ácido nítrico de densidad 1.42.

Solución de Acido Clorhídrico, 50 y 25% v/v. Preparar estas soluciones de ácido clorhídrico de densidad 1.18.

Solución de Hidróxido de Potasio 4% p/v acuoso.

Solución de Dioctil amina 5% p/y en xileno.

Solución de Bíciclohexanona Oxalilhidrazona, 0.1% p/y etanólico. Disolver 0.1 g de bíciclohexanona oxalilhidrazona en 100 ml de etanol 50% v/v.

Cloroformo.

Cloruro de Amonio.

Sulfato de Amonio anhidro.

Acido Ascórbico.

Solución PAN 0.1% p/v etanólico. Disolver 0.1 g de PAN en 100 ml de etanol (ver figura 14 para calidad del sólido).

Solución estándar de Zinc. Disolver 100 mg de zinc en 10 ml de solución de ácido clorhídrico 50% v/v y diluir la solución a 1 litro.

Para la preparación de la gráfica de calibración, diluir 10 ml de esta solución a 100 ml con ácido clorhídrico 25% v/v.

1 ml de la solución = 10 ug de zinc.

Técnica.

Pesar 300 mg de níquel conteniendo no más de 15 μg de zinc, en un vaso de precipitados de 100 ml, disolver la muestra en 2 ml de ácido nítrico 50% v/v.

Agregar 2 ml de ácido clorhídrico de densidad 1.18, evaporar la solución a sequedad y disolver el residuo en 5 ml de agua. (Cualquier precipitado de ácido tungsténico no afectará la ejecución del método, pero puede ser eliminado por centrifugación, si se requiere).

Agregar 20 mg de ácido ascórbico, transferir la solución con ayuda de 5 ml de agua a un embudo de separación cilíndrico de 100 ml.

Agregar 10 ml de ácido clorhídrico 50% v/v y 10 ml de solución de dioctil metilamina 5% p/v, tapar el embudo y agitar durante 1 minuto, dejar reposar las fases. Deshechar la fase acuosa.

Agregar a la solución remanente, 10 ml de ácido clorhídrico 25% v/v, agitar durante 1 minuto, deshechar la capa inferior. Repetir este lavado.

Agregar 10 ml de hidróxido de potasio 4% p/v a la capa orgánica, agitar el embudo durante 1 minuto, permitir que las capas se separen y drenar la capa inferior en un embudo de separación de 100 ml conteniendo aproximadamente 0.5 mg de cloruro de amonio. Deshechar la fase orgánica. Diluir la solución acuosa aproximadamente a 30 ml.

Agregar 5 ml de biciclohexanona oxalilhidrazona 0.1%, mezclar los reactivos y dejarlos reposar durante 3 minutos.

Agregar con una pipeta, 1 ml de solución PAN 0.1% p/v, mezclar las soluciones, agregar 10 ml de cloroformo y agitar el embudo durante 1 minuto, permitir que las fases se separen, drenar la capa inferior en un matraz de 25 ml seco y limpio.

Repetir la extracción con dos porciones de 5ml de cloroformo.

Combinar los extractos y diluir hasta la marca con cloroformo. Transferir esta solución a un vaso de precipitados de 50 ml, seco, conteniendo 1 g de sulfato de sodio anhidro, agitar el vaso de precipitados para eliminar cualquier residuo de agua y medir la absorbancia a 560 m μ , en una celda de 1 cm contra cloroformo.

Una muestra blanco sin contener níquel se lleva a través del procedimiento.

Se prepara una gráfica de calibración agregando alicuotas de una solución de zinc en ácido clorhídrico diluido (conteniendo 2, 4, 6, 8 y 15 μ g de Zn) a 10 ml de agua aplicando el procedimiento desde: "Agregar 10 ml de ácido clorhídrico 50% v/v ...", teniendo cuidado en la obtención limpia de las fases acuosa y orgánica, una simple lavada será suficiente, pero un segundo lavada provee mayor seguridad.

Determinación Espectrofotométrica de Zirconio⁽³⁴⁾.

Soluciones.

Solución de m-cresol Púrpura 0.1%. Para ayudar a la disolución del compuesto colorante, agregar unas gotas de solución de amoniaco.

Solución de Ácido Fluobórico 5% v/v.

Solución de Nitrato de Aluminio. Disolver 22.5 g de nitrato de aluminio nonahidratado en 11.6 ml de agua. Calentar a ebullición incipiente. Agitar, agregar solución de permanganato de potasio al 1% gota a gota hasta que un color rosa persista durante 1 ó 2 minutos. La solución llega a ser amarillo pálido en reposo. Enfriar y agregar 1.5 ml de ácido nítrico concentrado.

Piridina. Fresca o redestilada.

Di-n-butil fosfato (HDBP), $2.3 \times 10^{-3}M$. Diluir 0.50 ml a 1 litro con tolueno.

Solución PAN 0.05% en metanol. Mezclar 91 ml de piridina, 228 ml de solución PAN 0.05% y diluir a 1 litro con tolueno.

Soluciones de Tolueno 5.6 mg/ml. Disolver 1.1 g de cloruro de zirconilo (libre de hafnio) en ácido clorhídrico diluido. Agregar suficiente ácido clorhídrico concentrado para hacer un volumen final de 100 ml 6M en ácido. Preparar soluciones de trabajo por diluciones adecuadas.

Técnica.

Transferir una alícuota, conteniendo de 10-80 μg de zirconio, en un embudo de separación de 25 ml, conteniendo 1 ml de ácido fluobórico al 5%. Agregar 2 gotas de indicador m-cresol púrpura y agregar gota a gota, solución de amoníaco 7M hasta que el color cambie a amarillo.

Diluir a 5 ml, agregar 2.5 ml de solución de nitrato de aluminio y exactamente 5 ml de HDBP $2 \times 10^{-3}\text{M}$. Agitar durante 30 segundos, dejar que las fases se separen y drenar la fase acuosa (Si $\text{U}:\text{Zr} > 20$ limpiar la fase orgánica agitandola durante un minuto con 5 ml de ácido clorhídrico 0.5M y 1 ml de solución de tiocianato de amonio al 10%; repetir si una cantidad mayor a 40 mg de uranio están presentes).

Transferir exactamente 3 ml de la fase orgánica a un frasco volumétrico de 25 ml. Diluir al volumen con la solución PAN, mezclar durante la adición.

Dejar reposar durante 1 hora para que se desarrolle el color. Medir la absorbancia a 555 nm en celdas de 10 mm contra un blanco llevado a través del procedimiento. Calibrar como es usual.

Muestras grandes como son de 15 ml pueden concentrarse por precipitación de hidróxido de zirconio con solución buffer amonia-cloruro de amonio pH 10, y 10 mg de U como portador. El precipitado es centrifugado, lavado con agua, disuelto con 1 ml de solución de ácido fluobórico al 5% y pocas go--

tas de ácido nítrico 3M y posteriormente se lleva a través del procedimiento.

Determinación Fluorométrica de Aluminio. Método I (35).

Soluciones.

Solución PAN en etanol.

Solución de Aluminio. Preparada con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Instrumental

Fluorómetro.

Técnica.

Obtener una gráfica lineal en un intervalo de 4 a 12×10^{-12} mg de Al^{3+} por 50 ml de solución etanol-agua al 95% usando 2.5×10^{-5} g por ml de PAN.

Estas soluciones se preparan por dilución volumétrica de 1 ml de PAN 5×10^{-3} y un volumen apropiado de ión Al^{3+} 1×10^{-3} M de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a 50 ml con etanol al 95%.

Las soluciones usadas para obtener una curva de calibración son dadas en la Tabla 16.

La fluorescencia se mide en un fluorómetro usando la línea de 436 nm y el filtro secundario de 530 nm.

Dos máximos de excitación; 350 y 545 nm permiten el uso de filtros primarios de 320 a 345 nm y 500 a 550 nm respectivamente. El máximo de emisión es a 590 nm. El filtro secundario transmitirá de 560 a 600 nm.

Determinación Fluorométrica de Aluminio. Método II (36).

Soluciones.

Solución estándar de Aluminio. Se usa aluminio puro 99.99% para preparar soluciones acuosas y soluciones de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ grado analítico se usan para soluciones etanólicas. Preparar una solución etanólica de 1000 ppm de aluminio disolviendo 0.0138 g de nitrato en 250 ml de etanol absoluto.

Etanol. Etanol absoluto comercial doblemente destilado y pasado por un tamiz molecular.

Acido Clorhídrico. Reactivo grado analítico doblemente destilado.

Solución PAN $1 \times 10^{-3} M$. Se prepara disolviendo 0.0678 g del reactivo en 250 ml de etanol absoluto.

Técnica.

Las longitudes de onda para el Al-PAN y el Al-PAN acidificado son 510 y 560 nm para excitación y emisión (o análisis) respectivamente.

El espectro de excitación y emisión para el Al-PAN son idénticos a aquellos para el Al-PAN acidificado, excepto para la altura del pico principal de fluorescencia a 560 nm (figura 15).

En todos los casos se usan celdas de cuarzo de 1 cm conteniendo las soluciones y se usa un fluorómetro.

Para aproximarse al equilibrio, se permite que las soluciones preparadas reposen a temperatura ambiente durante 24 horas o se calientan en baño maría durante 1 hora y se dejan enfriar durante 15 minutos.

Ensayo del Efecto de los Ácidos.

Se prueban primero, soluciones acuosas del ácido preparadas en un intervalo de $1 \times 10^{-14} \text{N}$ a 1N y las soluciones de Al^{3+} $1 \times 10^{-4} \text{M}$ y PAN se hacen por dilución de las soluciones madres.

Se agregan 1 ml de Al^{3+} $1 \times 10^{-4} \text{M}$, 0.25 ml de solución ácida y 5 ml de solución PAN $1 \times 10^{-4} \text{M}$ a un matraz volumétrico de 25 ml y la mezcla se diluye con alcohol absoluto. De esta forma el etanol se mantiene constante a 99% para cada una de las concentraciones usadas, dejando que las soluciones

lleguen al equilibrio.

Determinación del Aluminio.

Las soluciones madres del aluminio y PAN se diluyen para dar el nivel de concentración deseado. El ácido nítrico $1 \times 10^{-3} \text{M}$ se prepara y estandariza contra borax. Este ácido se estandariza exclusivamente para todas las determinaciones de aluminio.

Las curvas de calibración se preparan cubriendo varios intervalos y la técnica usada se ilustra posteriormente.

El procedimiento descrito puede adaptarse a otras concentraciones con tal que la relación Al-PAN sea mantenida 1:5.

La concentración de ácido usada siempre es de 0.1M cuando se usa una dilución de 100 veces.

Se prepara una curva de calibración en el intervalo de 0 a 30 ppb de Al^{3+} agregando de 0 a 3 ml de Al $1 \times 10^{-4} \text{M}$, 0.25 ml de ácido nítrico 0.1M y 5 ml de PAN $1 \times 10^{-4} \text{M}$ en el orden anterior a un matraz volumétrico de 25 ml y se diluye el contenido hasta la marca con etanol absoluto. Se permite que las soluciones alcancen el equilibrio. Las soluciones desconocidas se tratan similarmente.

Procedimiento de Extinción.

Los procedimientos de Shenk y Dilloway⁽²¹⁾ para la determinación de Ni(II) y fluoruro se siguen excepto aquellas deter

minaciones ensayadas a un nivel de $1 \times 10^{-6} M$.

Se notará que la solución madre de Al-PAN usada para la determinación de níquel no es apropiada para la determinación de fluoruro a causa del exceso de aluminio.

Análisis de Muestras.

Determinación de Aluminio en Plantas.

Se obtiene material de plantas presecando y pulverizando..

Muestras de 1 g se colocan en un horno a 90 °C durante 18 horas para obtener peso constante. Este período de calentamiento es suficiente para todas las muestras usadas.

Transferir a un crisol de platino y calentar suavemente a la flama de un microbunsen hasta que la emisión de componentes volátiles cese. Calentar el crisol en una mufla a 500 °C durante 12 horas. El calentamiento se continua si después de este período permanecen manchas de carbón.

Dejar enfriar y colocar el crisol en baño maría y digerir las cenizas con 5 ml de ácido clorhídrico 10M. Para las muestras analizadas, la disolución completa se realiza, permitiendo que la digestión se enfríe.

Determinación de Aluminio en Bronces.

El procedimiento para el análisis de bronce es el siguiente:

Pesar una cantidad del material correspondiente a 40 μg

de aluminio en la solución final (usualmente 0 a 0.1 g), di solver el bronce con 2 ó 3 gotas de ácido nítrico concentrado. Calentar la disolución suavemente y permitir que se enfríe.

Preparar una columna de intercambio aniónico como describe Lewis et al⁽²⁵⁾ excepto que se usa una resina amberlite CG 400 (malla 100-200) y la longitud de la columna es de 15 cm. Pretratar la columna con lavados alternados de 100 ml de agua destilada y 100 ml de ácido clorhídrico 10M, repetir el proceso tres veces. La columna queda lista después del últi mo lavado con ácido.

Agregar la solución muestra de ácido clorhídrico 10M (dige rida de cenizas o disolución de bronce) preparada como se describe anteriormente, a la columna de intercambio iónico y lavada dentro de la resina con 10 a 15 ml de ácido clorhídrico 10M. Eluir la columna con 100 ml de ácido clorhídrico 10M, la colección del eluato se inicia inmediatamente después de la adición del ácido.

Cuando se tratan varias muestras sucesivamente, la columna es lavada con 100 ml de agua destilada seguida de 100 ml de ácido clorhídrico antes de la adición de la siguiente muestra.

Colocar el eluato en un vaso de precipitados sobre una parrilla caliente y evaporar bajo calentamiento moderado (abajo de 140 °C) hasta aproximadamente 5 ml. Asegurarse de que la

temperatura no exceda los 140 °C o la evaporación a sequedad ocurrirá a causa de las pérdidas de potencial del aluminio como cloruro.

Ajustar el pH de la solución a pH 1.3. La etapa de ajuste de pH usada, hace que la adición posterior sea innecesaria. Cuando una dilución de 50 veces de la muestra en la etapa fluorométrica es usada, un pH 1.3 en la muestra digerida produce la concentración correcta de ácido en la solución final Al-PAN.

Transferir una alícuota de 1.0 ml de la muestra digerida a un matraz volumétrico de 50 ml conteniendo 3 ml de PAN $1 \times 10^{-3} M$ y aforada con etanol absoluto. Después de un tiempo de desarrollo adecuado, las mediciones de fluorescencia se hacen en forma usual.

Determinación de Níquel por Extinción de Fluorescencia (21).

Soluciones.

Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

Solución PAN $1 \times 10^{-3} \text{M}$ en etanol absoluto.

Solución de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

Instrumental.

Filtro primario de 254-420 nm.

Filtro Secundario de 415 nm.

Celdas de Cuarzo.

Se hace un barrido desde 250 a 560 nm de excitación y se analiza desde 250 a 650 nm.

Técnica.

Preparar una solución madre de Al-PAN en etanol absoluto de concentración apropiada (5 a 10 veces la concentración de la determinación más baja del Ni(II)). Esta solución se prepara un día antes de usarla.

Preparar una serie tipo para la curva de calibración haciendo adiciones de 0.5 en 0.5 hasta 10 ml de una solución de níquel a exactamente 40 ml de solución de Al-PAN en un matraz volumétrico de 50 ml, diluir a la marca con etanol de 95%. Dejar que llegue al equilibrio a temperatura ambiente durante 4 horas, o, alternativamente, calentar en baño de agua a 40 °C durante 40 minutos y enfriar a temperatura ambiente (23 °C) durante 10 minutos.

Colocar el fluorómetro en posición cero, con una solución madre de Al-PAN sin contener níquel (40 ml de la solución madre diluida a la marca con etanol de 95%), usando el control blanco.

El valor del 100% de emisión se obtiene utilizando la concentración mayor de Ni(II).

Determinación Fluorométrica de Cobalto. (21)

Soluciones.

Solución de Cobalto(II) 1×10^{-4} M.

Solución PAN 1×10^{-3} M en etanol.

Otros reactivos usados son de grado reactivo.

Instrumentación.

Fluorómetro.

Celdas de Cuarzo.

Técnica.

Preparar series tipo para la curva de calibración transfiriendo alícuotas de las respectivas series madres a un matraz volumétrico de 50 ml diluyendo a la marca con etanol de 95% o etanol absoluto, dependiendo del procedimiento deseado. En etanol de 95% hay un 'período de inducción' de aproximadamente 10 minutos antes de que más del 1% de fluorescencia sea observado. Después de media hora, la fluorescencia de las series tipo para la curva de calibración se incrementa a niveles constantes y pueden ser medidos.

El análisis del Co(II) desconocido es similarmente conducido excepto que durante el período de 10 minutos de inducción la emisión de otros complejos pueden medirse para corregir posibles influencias.

En etanol absoluto, la intensidad de fluorescencia se incrementa rápidamente con el tiempo, pero la fluorescencia de las soluciones tipo para la curva de calibración se estabilizan a valores constantes después de media hora de espera.

Determinación Espectrofotométrica de Cromo⁽³⁷⁾.

Soluciones.

Solución madre de Cr(III) conteniendo 2 mg/ml de cromo preparada a partir de nitrato de cromo(III) y estandarizada volumétricamente. Las soluciones experimentales se obtienen por diluciones de la solución madre.

Solución PAN 0.1%. Preparada en alcohol metílico.

Solución Buffer pH 3.5. Preparada con acetato de sodio 0.2M y ácido acético 0.2M.

Instrumentación.

Espectrofotómetro con celdas de cuarzo de 10 mm.

Registrador

pH-metro.

Técnica.

Tomar una alícuota de Cr(III) conteniendo menos de 20 µg de cromo, agregar 5 ml de solución buffer pH 3.5 y 1 ml de solución de PAN 0.1%.

Aforar completamente y aforar a 15 ml. Calentar en baño de agua durante 35 minutos. Dejar enfriar y llevar a un volumen de 25 ml, vertir en un embudo de separación y agregar 10 ml de butanol para la extracción. Esperar durante un intervalo de 20 segundos.

Después de la separación de capas, coleccionar la fase orgánica en un matraz volumétrico de 10 ml, el cual contiene 1 g de sulfato de sodio anhidro.

Medir la absorbancia del quelato café-rojizo a 555 nm contra un reactivo blanco preparado bajo condiciones similares.

Aplicación al Análisis de Acero Inoxidable.

Disolver 0.5 g de acero inoxidable (Bureau of Analysed Samples, New Ham Hall, U. K., No. 332) en 10 ml de ácido sulfúrico 1:4 y diluir a 250 ml.

Acidificar 4 ml de esta solución con ácido clorhídrico 3.5M, transferir a un embudo de separación de 100 ml y eliminar el hierro por extracción con óxido de mesitilo,

Evaporar la capa acuosa a sequedad y diluir el residuo a 100 ml. Tomar una alícuota de esta solución, ajustar a un pH de 3.5 y agregar 1 ml de solución PAN, 1 ml de DMG 0.5% y 5 ml de solución buffer de acetato (pH 3.5).

Calentar el contenido durante 35 minutos, dejar enfriar, transferir a un embudo de separación y extraer el complejo con 10 ml de 1-butanol.

Medir la absorbancia de la fase orgánica a 555 nm.

Determinación Espectrofotométrica Simultánea de Galio
e Indio (39).

Soluciones.

Solución estándar de Indio, 20 µg/ml. Preparación a partir de indio puro y diluir con ácido clorhídrico a dilución apropiada.

Solución estándar de Galio, 20 µg/ml. Preparación a partir de galio puro y diluir con ácido clorhídrico a dilución apropiada.

Solución PAN. Mezclar 150 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) conteniendo 40 mg de PAN con 50 ml de amoníaco al 10% (p/p) y enfriar.

Eter saturado de agua. Agitar 100 ml de agua conteniendo 4 gotas de ácido clorhídrico 6N con 20 ml de eter isopropílico durante 1 minuto.

Otros reactivos químicos se usan con grado reactivo.

Instrumental.

Espectrofotómetro.

Celdas de Sílica de 1 cm.

Técnica.

Preparación de Curvas de Calibración.

Para Galio.

Transferir varias cantidades de galio (0-25 μg) a matraces volumétricos de 10 ml.

Agregar 5 ml de éter saturado con agua y 1 ml de solución de PAN.

Mezclar y diluir hasta el volumen con agua. Después de 10 minutos medir la absorbancia a 545 nm contra un reactivo blanco.

Para Indio.

Transferir varias cantidades de indio (0-45 μg) a matraces volumétricos de 10 ml.

Agregar 1 ml de solución PAN.

Mezclar y diluir hasta el volumen con agua.

Medir la absorbancia a 545 nm contra un reactivo blanco.

Determinación de Indio y Galio en películas delgadas de Germanio.

Atacar la muestra con ácido clorhídrico 1:1 caliente para disolver cualquier exceso de indio y galio en la superficie.

Lavar con agua y secar. Calentar la muestra en un vaso de precipitados pequeño con 4 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1 ml de ácido nítrico concentrado. El vaso de precipitaa

dos es cubierto con un vidrio de reloj mientras la muestra es calentada hasta que se disuelva. Se quita el vidrio de reloj y se evapora hasta aproximadamente 1 ml.

Agregar de 2 a 3 gotas de ácido clorhídrico 7N y evaporar otra vez. Para la muestra rica en germanio, la solución puede llegar a ser turbia, con la adición de más ácido clorhídrico se aclarará la solución.

Evaporar lo más cercano a sequedad. Agregar pocos mililitros de ácido clorhídrico 7N en el vaso de precipitados y transferir cuantitativamente a un matraz volumétrico de 25 ml y afórrar al volúmen con ácido clorhídrico 7N.

Transferir una alicuota adecuada (10 ml) a un embudo de separación de 60 ml. Si se toma una alicuota de 5 ml, agregar 5 ml de ácido clorhídrico 7N al embudo de separación hasta que el volúmen de la fase acuosa sea de 10 ml.

Agregar 10 ml de eter isopropílico y agitar vigorosamente durante 1 minuto. Después, separar las dos fases, drenar la fase acuosa a un vaso de precipitados y agregar 1 ml de ácido clorhídrico 7N. En esta fase se encuentra el indio.

Drenar la fase eterea y lavar con agua; en esta fase se encuentra el galio.

A.) Determinación de Galio.

Evaporar el contenido del vaso de precipitados casi a sequedad a baja temperatura (abajo de 200 °C). Enfriar, lavar el

vaso de precipitados con 5 ml de eter saturado con agua en un matraz volumétrico de 10 ml.

Agregar 1 ml de la solución PAN y aforar hasta el volúmen con agua. Después de un reposo de 10 minutos medir la absorbancia a 545 nm contra un reactivo blanco. Encontrar la cantidad de galio en una curva de calibración construida de forma similar.

B.) Determinación de Indio.

Evaporar el contenido del vaso de precipitados casi a sequedad a baja temperatura (abajo de 200 °C). Enfriar, lavar el vaso de precipitados con 5 ml de ácido clorhídrico de aproximadamente 0.01N en un matraz volumétrico de 10 ml.

Agregar 1 ml de solución PAN y aforar hasta el volúmen con agua. Después de un reposo de 10 minutos medir la absorbancia a 545 nm contra un reactivo blanco. Encontrar la cantidad de indio en una curva de calibración construida de forma similar.

Determinación de Indio en presencia de Cadmio. Solución Acuosa.

Para muestras conteniendo arriba de 10 mg de cadmio, agregar 1 g de yoduro de potasio y algunos cristales de tiosulfato de sodio, proceder como se muestra en B.

Extracción por Disolventes.

Cuando se desea la extracción por disolventes, ajustar la solución muestra conteniendo 1 g de yoduro de potasio y algunos cristales de tiosulfato de sodio a un pH 6.0 usando una solución buffer de acetato.

Transferir a un embudo de separación de 60 ml, agregar 1 ml de solución PAN 0.1% en metanol y mezclar bien. Después de 1 minuto, agregar 10.0 ml de alcohol isoamílico y agitar durante 1 minuto.

Medir el extracto separado a 560 nm contra un reactivo blanco.

Encontrar la cantidad de indio de manera similar.

Determinación Espectrofotométrica de Manganeso. (39)

Soluciones.

Solución estándar de Manganeso. Disolver 0.100 g de manganeso electrolítico en 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y diluir a 500 ml con agua. Diluir 5 ml de esta solución madre a un volumen de 500 ml con agua. Preparación fresca según sea necesario (1 ml de esta solución = 2 µg de manganeso).

Solución PAN 0.1%. Disolver 0.100 g de PAN en alcohol etílico y diluir a 100 ml con alcohol etílico.

Tartrato de Amonio. Solución al 10% (p/v).

Solución de clorhidrato de hidroxilamina 20% (p/v). Preparar una solución fresca diariamente.

Solución Buffer. Disolver 10 g de cloruro de amonio en agua y agregar 100 ml de la solución de amoníaco concentrado. Disolver 1.2 g de cianuro de potasio en esta solución, diluir a 200 ml con agua y guardar en una botella de polietileno.

Solución Cupferrón al 9%. Preparar solución fresca según se requiera.

Cloroformo. Reactivo grado analítico.

Alcohol Isoamílico. Reactivo grado analítico.

Agua. Deionizar agua destilada a través de una columna de resina Dowex 50 W-X8.

Técnica.

Preparación de la Curva de Calibración.

Agregar 1 ml de la solución de tartrato de amonio al 10% a cada uno de siete embudos de separación de 60 ml que están marcados a 25 ml; con una bureta agregar a los últimos seis embudos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ml respectivamente, solución estándar de manganeso (1 ml = 2 μ g de Mn). (La salida de cada embudo, primero es secada con alcohol etílico para eliminar gotas de agua).

El primer embudo tiene el blanco. Agregar a cada embudo 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20%, diluir a la marca de 25 ml con agua, colocar el tapón y mezclar. (Dado que el cloroformo es soluble hasta cierto punto en agua, 10 g/l a 15 °C, el volumen será mantenido relativamente constante).

Trabajar con una solución a un tiempo, agregar 5 ml de solución buffer y 3 ml de solución PAN 0.1%, mezclar bien después de cada adición.

Esperar 3 minutos para que las capas se separen, drenar el extracto de cloroformo en un tubo de centrifuga y centrifugar durante 30 segundos. (Si la fase acuosa permanece mucho en contacto con la fase orgánica se obtienen resultados bajos).

Determinar la absorbancia de cada extracto contra el blan-

co como solución de referencia, usando celdas de 1 cm, a una longitud de onda de 562 nm. Graficar μg de Mn contra absorbancia.

Determinación de Manganeso en metales Niobio y Tantalio.

Transferir una muestra de 0.500 g del metal en polvo a un vaso de precipitados de 250 ml de teflón. Agregar 2 ml de ácido fluorhídrico (pipeta de plástico), cubrir el vaso con un tapón de teflón.

A través del borde del vaso, agregar ácido nítrico concentrado lentamente, aproximadamente 10 gotas a un tiempo, hasta que todo el metal este en disolución. Generalmente 1 ó 2 mililitros es suficiente. Si una pequeña porción de la muestra permanece insoluble, calentar en una parrilla eléctrica suavemente hasta que se disuelva.

Quitar la tapa de teflón y lavar los lados del vaso con una pequeña cantidad de agua. Agregar 3 ml de ácido fórmico para destruir el exceso de ácido nítrico y calentar suavemente hasta que la evolución de los óxidos cafés del nitrógeno cesen.

Lavar los lados del vaso con una cantidad mínima de agua, evaporar hasta aproximadamente 5 ml y agregar 1 ml de ácido fluorhídrico y 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 (Si la solución permanece ligeramente turbia en esta etapa, calentar suavemente hasta que se aclare).

Lavar los lados del vaso con ácido clorhídrico 1:1 y transferir la solución resultante a un embudo de separación de Nalgene de 500 ml. Diluir hasta aproximadamente 100 ml con agua, tapar, mezclar y enfriar sobre hielo aproximadamente durante 1 hora. Después, agregar 100 ml de solución cupferrón al 9% fría y preparada recientemente, mezclar, agregar 50 ml de cloroformo y agitar durante 1 minuto.

Dejar reposar durante 5 minutos para que las capas se separen, drenar y descartar la fase orgánica. Repetir la extracción con 20 ml de solución cupferrón al 9% y 25 ml de cloroformo, y finalmente, con cuatro porciones de 10 ml sucesivamente de cloroformo.

Transferir la fase acuosa a un vaso de precipitados de teflón de 400 ml, cubrir, calentar suavemente para eliminar el exceso de cloroformo, entonces evaporar la solución hasta aparición de humos de trióxido de azufre, agregar 20 ml de ácido nítrico y 20 ml de ácido clorhídrico concentrados para destruir material orgánico residual. Enfriar, lavar los lados inferiores del vaso de precipitados con agua, evaporar otra vez hasta aparición de humos, repetir para asegurar la eliminación completa del ácido fluorhídrico.

Diluir la solución con aproximadamente 10 ml de agua, lavar el vaso de precipitados con ácido clorhídrico 1:1, transferir a un vaso de precipitados de 250 ml y evaporar a sequedad. Otra vez, lavar el vaso de precipitados con ácido clor

hídrico y evaporar a sequedad.

Agregar 5 ml de tartrato de amonio al 10% y 20 ml de agua al residuo en el vaso de precipitados y calentar suavemente hasta que la solución se aclare. Después agregar, 1 ml de ácido clorhídrico y diluir aproximadamente a 35 ml con agua. Usando un pH-metro, ajustar el pH de la solución resultante a 3.5 ± 0.2 con solución concentrada de amoníaco, transferir a un frasco volumétrico de 100 ml y diluir al volumen. Transferir una alícuota apropiada (2-20 ml) de ambas soluciones, muestra y blanco, dependiendo del contenido de la muestra a un embudo de separación de 60 ml y analizar la solución por el procedimiento dado bajo "Curva de Calibración" Cuando se toman alícuotas de 20 ml de la solución muestra 1 μg de Mn = 0.001%.

Determinación de Manganeso en metal Molibdeno.

Disolver una muestra de 0.500 g del metal en polvo en un vaso de precipitados de 250 ml con 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 y 2 ml de ácido nítrico y clorhídrico concentrados. Evaporar la solución resultante hasta aparición de humos de ácido sulfurico, enfriar, lavar los lados inferiores del vaso de precipitados con agua y evaporar hasta aparición de humos para asegurar la eliminación completa del ácido nítrico. Lavar los lados del vaso con una cantidad mínima de agua, evaporar hasta aproximadamente 5 ml y agregar 1 ml de ácido

fluorhídrico y 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 (Si la solución permanece ligeramente turbia calentar suavemente hasta que se aclare).

Lavar los lados del vaso con ácido clorhídrico 1:1 y transferir la solución resultante a un embudo de separación de 500 ml. Diluir aproximadamente a 100 ml con agua, tapar, mezclar y enfriar sobre hielo aproximadamente durante 1 hora.

Agregar 100 ml de solución cupferrón al 9% fría y preparada recientemente, mezclar, agregar 50 ml de cloroformo y agitar durante 1 minuto. Dejar reposar durante 5 minutos para que las capas se separen, drenar y descartar la fase orgánica.

Repetir la extracción con 20 ml de solución cupferrón al 9% y 25 ml de cloroformo, y finalmente, con cuatro porciones de 10 ml sucesivos de cloroformo.

Transferir la fase acuosa a un vaso de precipitados de 400 ml, cubrir, calentar suavemente para eliminar el exceso de cloroformo; evaporar la solución hasta aparición de humos de trióxido de azufre con la adición, cada una de 20 ml de ácido nítrico y clorhídrico concentrados para destruir material orgánico residual.

Diluir la solución con aproximadamente 10 ml de agua, lavar los lados inferiores del vaso de precipitados con ácido clorhídrico 1:1, transferir a un vaso de precipitados de

de 250 ml y evaporar a sequedad. Lavar los lados inferiores del vaso de precipitados con ácido clorhídrico y evaporar nuevamente a sequedad.

Agregar 5 ml de la solución de tartrato de amonio al 10% y 20 ml de agua al residuo en el vaso de precipitados y calentar suavemente hasta que la solución se aclare.

Agregar 1 ml de ácido clorhídrico y diluir aproximadamente a 35 ml con agua.

Usando un pH-metro, ajustar el pH de la solución resultante a 3.5 ± 0.2 con solución concentrada de amoníaco, transferir a un frasco volumétrico de 100 ml y diluir al volumen. Transferir una alícuota de (2-20 ml) de ambas soluciones, muestra y blanco, dependiendo de la cantidad de la muestra a un embudo de separación de 60 ml y analizar la solución por el procedimiento dado bajo "Curva de Calibración".

Determinación de Manganeso en metal Tungsteno.

Disolver una muestra de metal tungsteno de 0.500 g en polvo en un vaso de precipitados de 250 ml de teflón.

Agregar 2 ml de ácido fluorhídrico (pipeta de plástico), cubrir el vaso con una tapa de teflón. A través del borde del vaso, agregar ácido nítrico concentrado lentamente, aproximadamente 10 gotas a un tiempo, hasta que todo el metal este en solución. Generalmente 1 ó 2 ml es suficiente. Si una pequeña porción de la muestra permanece insoluble, calentar

en una parrilla eléctrica suavemente hasta que se disuelva. Eliminar el exceso de ácido nítrico con ácido fórmico, agregar 1 ml de ácido fluorhídrico y 70 ml de ácido sulfúrico 1:1.

Agregar 100 ml de solución cupferrón al 9% fría y preparada recientemente, mezclar, agregar 100 ml de una mezcla de cloroformo y alcohol isoamílico 2:1, agitar durante 1 minuto. Dejar reposar durante 5 minutos para que las capas se separen, drenar y descartar la capa orgánica.

Repetir la extracción con 20 ml de solución cupferrón al 9% y 50 ml de la mezcla cloroformo-alcohol isoamílico y posteriormente con 25 ml, 15 ml y 15 ml de la misma mezcla.

Transferir a un vaso de precipitados y evaporar suavemente la fase acuosa hasta aproximadamente 150 ml. (La solución será negra en esta etapa, dada la gran cantidad de material orgánico presente).

Enfriar sobre hielo, agregar 20 ml de los ácidos nítrico y clorhídrico y dejar reposar a temperatura ambiente hasta que la mayoría del material orgánico se haya descompuesto. Proceder con la determinación del manganeso de acuerdo al método descrito para los metales niobio y tantalio.

CAPITULO IV.

DISCUSION Y RESULTADOS.

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE PAN.

Se hicieron pruebas con cantidades variables de solución de PAN a diferentes concentraciones para cada técnica, requiriéndose una cantidad mínima de la solución de PAN para complejar una determinada cantidad del elemento, considerando un pH de la solución donde haya máxima selectividad del reactivo y el producto sea más estable.

Para cada elemento y técnica hay variación en el mínimo requerido de solución PAN que va desde 1 ml hasta 3 ml para complejar soluciones de aproximadamente 0.4 ug hasta 50 ug. En los métodos fluorométricos, sin embargo, se requiere de un exceso de solución de PAN para detectar trazas de 10^{-15} hasta 80 ug.

En ocasiones es necesario establecer nuevas cantidades de solución de PAN para complejar a algún metal bajo nuevas condiciones.

EFECTO DEL pH.

A través de intervalos de prueba de pH se obtiene un pH optimo en el cual la formación del complejo es completa; el desarrollo del color es completo, la absorbancia es máxima, el complejo es estable y la solución buffer tiene capacidad máxima.

Los valores de este pH óptimo pueden ir desde ácidos hasta

básicos. Por ejemplo, en la determinación espectrofotométrica de Cr(III), el pH es variado en un intervalo de 0.5 a 7, observandose que la absorbancia tiene un máximo de absorción en el intervalo de pH de 3.2 a 3.7 (figura 4), En esta intervalo, el PAN reacciona con el Cr(III), calentando de 80 a 90 °C en presencia de solución buffer de acetato de sodio-ácido acético que es la más apropiada.

En el desarrollo del color de los complejos de galio e indio con PAN, el pH óptimo está entre 5 y 6. En experimentos previos se encuentra que a pH 2.5 a 3, el color se desarrolla lentamente pero es estable por largo tiempo; a pH 5 a 5.5 el color se desarrolla rápidamente pero disminuye en reposo, especialmente en medio cloroformico o en otros solventes orgánicos.

Para pH entre 5 y 6, el color se desarrolla bastante rápido y es notable cuando se agrega acetato de amonio en presencia de metanol, etanol o N,N-dimetilformamida.

En la determinación del manganeso, para el intervalo de prueba de pH (aproximadamente 6 a 10); el complejo Mn(II)-PAN, se forma completamente y se extrae en una etapa simple con 10 ml de cloroformo en el intervalo de pH de 8.8 a 9.2. Sobre la base de estos resultados se selecciona un pH de 9.2. En la determinación de V(IV), el quelato VO^{2+} -PAN inicia su formación a pH 2 y el quelato de color rojo-violeta se forma completamente a pH 3.5. La gráfica pH vs $\lambda_{\text{máx}}$. (figura 5)

muestra que el quelato VU^{2+} -PAN es estable a pH 4.7.

Para la determinación del cobalto se ha encontrado un método simple y altamente sensible, basado con la reacción rápida con el PAN en presencia de un surfactante y cantidades mínimas de persulfato de amonio a pH 5.

Al agregar PAN a una solución neutra o ligeramente ácida de $Co(II)$, se forma el quelato, pero este es rápidamente oxidado por el oxígeno disuelto en la solución, para formar el quelato de $Co(III)$ de color verde, el cual se forma cuantitativa, rápida y completamente en el intervalo de pH 2.4 a 6.5. Se requiere de un período de 10 minutos para el desarrollo completo del color; agregando varios cristales diminutos de persulfato de amonio, el desarrollo se alcanza en 3 minutos a temperatura ambiente.

El espectro de absorción de $Co(III)$, $Ni(II)$ y $Fe(II)$ se presenta en la figura 6 .

El pH de la solución se ajusta a pH 5 con solución buffer de acetato ya que el $Fe(III)$ es enmascarado con oxalato o citrato a este pH, además de que la solución buffer tiene un índice máximo buffer a este pH.

En la Tabla 10 se muestran resultados obtenidos para la selección de este pH.

En la determinación de manganeso, también en presencia de un surfactante, se selecciona un pH 9.2 como el óptimo. A este pH la formación del quelato es completa.

En la determinación del aluminio, el pH es ácido (1.3). La figura 7 muestra la variación de la intensidad con la concentración. Aquí se usa el log ácido en vez del pH, dadas las dificultades asociadas a las mediciones del pH en medio alcohólico. En esta determinación se emplearon tres ácidos para la intensificación de la fluorescencia del complejo; estos ácidos producen intensificación idéntica con el efecto máximo a una concentración de 10^{-3} M.

SELECCION DEL SOLVENTE Y OTROS REACTIVOS.

El PAN es escasamente soluble en agua así como sus complejos. Sin embargo, son solubles en muchos solventes orgánicos. En las determinaciones se prueban varios solventes, en los cuales después de desarrollado el color se determina su espectro de absorción y se elige el solvente que muestra una longitud de onda con el máximo de absorción.

En ocasiones el reactivo utilizado, también absorbe a la máxima longitud de onda, este tipo de interferencia se disminuye empleando un blanco que contiene todos los componentes de la disolución, excepto el constituyente buscado, esto no compensa el error por completo debido al consumo de cantidades variables del reactivo por el constituyente buscado. En tal caso, es conveniente seleccionar una longitud de onda analítica a la que el reactivo no absorba, o absorba poco; la longitud de onda seleccionada normalmente es u-

na, a la que la diferencia entre las absorbancias del compuesto colorido y el reactivo sea máxima.

Entre los solventes estudiados destacan el etanol, benceno, xileno, tetracloruro de carbono, 1-butanol, cloroformo, butil acetato y éteres. Se ha encontrado que en determinaciones como la del cobalto y manganeso, sus quelatos con PAN pueden hacerse solubles en agua mediante surfactantes neutrales, con la ventaja de que para estos se han establecido métodos simples, fáciles y altamente sensibles.

En la determinación del Cr(III) el complejo Cr(III)-PAN sólo es extraído por el 1-butanol y el cloroformo, seleccionándose el 1-butanol ya que la absorbancia es más alta en este solvente que en el cloroformo.

En la determinación del galio e indio, sus complejos con el PAN no son solubles en solventes orgánicos, pero es posible que sean solubles en solución acuosa al agregarles solventes orgánicos miscibles en agua tales como metanol, etanol, dioxano o N,N-dimetilformamida. Anteriormente se descubrió que el isopropil eter causa una notable intensificación en el color del complejo Ga-PAN. La Tabla 11 indica los éteres que dan realce al color, seleccionándose entre estos el isopropil eter dado que es uno de los éteres más comunes en el laboratorio.

La Tabla 12 muestra los resultados del estudio del efecto de la cantidad de isopropil eter saturado con agua sobre el

desarrollo del color del complejo Ga-PAN. Para 38.5 μg de galio y 10 ml de volúmen se requieren 3 ml de solución fresca de isopropil eter saturado con agua para el desarrollo máximo del color.

En la extracción del complejo Mn(II)-PAN, los resultados de pruebas hechas en solventes, muestran que el cloroformo y benceno son extractantes igualmente eficientes. Las absorptividades molares en eter, cloroformo y benceno son: 5.85×10^4 , 4.8×10^4 y 4.7×10^{-4} respectivamente; aún cuando la absorptividad es más grande en el eter, se selecciona el cloroformo ya que es menos nocivo que el eter o benceno. Como se mencionó anteriormente, el quelato Co(III)-PAN se hace soluble en agua por un surfactante neutral, Tritón-X 100, combinado con dodecilmencensulfonato de sodio (DBS); en la figura 8 se omite el DBS, la solución de Co(III) es menos estable, y tiende a ser turbia después de 70 minutos (curva I), y llega a ser turbia en menor tiempo cuando el oxalato o EDTA están presentes (curvas II y III). La curva IV muestra que se requiere la combinación de dos surfactantes para estabilizar la solución.

El quelato Mn(II)-PAN también es solubilizado por el Tritón X-100 en agua. El áscorbato de sodio es usado como agente reductor, ya que en ausencia de éste, el quelato rojo Mn(II)-PAN pierde su color en pocos minutos. El desarrollo del color es completo en 10 minutos cuando se agregan menos de

0.6 ml de la solución de cianuro de potasio, más de esta cantidad inhibe la formación del quelato. El quelato es estable por más de 6 horas.

Se ha encontrado que 1 ml de solución de Tritón X-100 al 20% es suficiente para solubilizar aproximadamente 2 ppm de manganeso como quelato de Mn-PAN. 1 ml de trietanol amina al 20% produce resultados consistentes y reproducibles, la cual se agrega antes de la solución buffer para prevenir la formación de hidróxido de manganeso.

En la determinación fotométrica del zinc, este es determinado en medio clorofórmico después de la separación de la mayoría de elementos interferentes por extracción de iones de clorozincato con dioctil amina y complejación de cobre con biciclohexanona oxalilhidrazona.

El tolueno es usado como diluyente del dibutil fosfato (HDBP), el intervalo de concentración de HDBP es de 1 a $3.8 \times 10^{-3} M$, abajo de $1 \times 10^{-3} M$ la extracción es incompleta y arriba de $15 \times 10^{-3} M$ se forma una emulsión.

La estabilidad y fluorescencia del complejo Al-PAN depende marcadamente de la cantidad presente de etanol en la solución que contiene al complejo. Además se ha encontrado que la adición de algunos ácidos intensifican la fluorescencia y mejoran la estabilidad del Al-PAN.

En etanol al 95% la fluorescencia es baja y el complejo se descompone en un período de 30 días o más. El uso de etanol

absoluto incrementa la intensidad de la fluorescencia y mejora la estabilidad del complejo, aún cuando la descomposición es lenta, ocurre a una velocidad medible durante un período mínimo de 24 horas.

En la figura 9 se muestra el decaimiento de la fluorescencia. El color de fluorescencia del complejo como el color de otros complejos de metales de transición es dada en la Tabla 13.

Con respecto a la fluorescencia, por otro lado, los ácidos clorhídrico, bromhídrico y nítrico, además de estabilizar la fluorescencia elimina completamente cualquier descomposición. Después de la adición del ácido en un período de 40 minutos, la fluorescencia llega a ser estable hasta 10 días, después de este tiempo ocurre una declinación gradual.

La figura 7 muestra la variación de la intensidad con la concentración.

En gráficas similares a la figura 7 a concentraciones bajas de aluminio, la posición del máximo permanece inalterada, esto conduce a la conclusión de que el criterio relevante es la concentración y no la relación metal-ácido.

Para la determinación del Ni(II) se utiliza el quelato fluorescente Al-PAN como un sustrato y es concerniente con la aplicación de la técnica de extinción fluorescente para la determinación de trazas de Ni(II).

Los resultados se muestran en la Tabla 14. Estos resulta--

dos están de acuerdo con la insuficiencia de casos reportados de fluorescencia de quelatos de metales de transición, con la excepción del quelato Co-PAN.

Durante la investigación anterior se encuentra que el cobalto es otro elemento, como ya se mencionó, que también presenta fluorescencia. Una gráfica de Job, indica que cualquiera de las dos o tres moléculas de PAN pueden asociarse con el cobalto en solución.

Esto conduce al uso de gran exceso de PAN para obtener una alta coordinación del PAN. Dada la insolubilidad del PAN en agua, se evalúan como solventes el etanol absoluto y el etanol al 95%.

Usando varios montajes de sensibilidad en el fluorómetro Turner se obtienen varias curvas de calibración en ambos solventes.

En etanol absoluto se obtienen curvas de calibración lineal en el intervalo de 1 a $10 \times 10^{-6} \text{M}$ a un montaje de sensibilidad de 30 X, 1 a $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a un montaje de sensibilidad de 10 X y de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a $1 \times 10^{-4} \text{M}$ a un montaje de sensibilidad de 3 X.

En etanol al 95% se obtienen curvas de calibración lineal en intervalos de 1 a $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a un montaje de sensibilidad de 10 X y en el intervalo de 5 a $9 \times 10^{-5} \text{M}$ a un montaje de sensibilidad de 3 X.

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS.

Se requieren a veces temperaturas elevadas para acelerar la formación del producto coloreado; pero puede también aumentar la velocidad de decoloración.

El control de la temperatura puede ser necesario no sólo para el desarrollo del color sino también durante la medición de la absorbancia, esto es importante cuando se utilizan disolventes orgánicos que tienen un elevado coeficiente de dilatación. También algunas reacciones de formación de color son muy rápidas y otras muy lentas. Además, algunas especies coloridas experimentan 'desvanecimientos' debido a la descomposición por la luz o por el calor, o, aparentemente en reposo.

Lo ideal es que la reacción de formación de color sea rápida, de tal forma que los resultados analíticos se obtengan con rapidez y que las especies coloridas sean estables en el tiempo, para que no sea necesario realizar el análisis en un tiempo prefijado.

La estabilidad durante mucho tiempo es conveniente cuando sea necesario repetir medidas de la absorbancia. Si el desarrollo del color y su desvanecimiento son muy rápidos, es conveniente hacer una gráfica de la absorbancia en función del tiempo para determinar las condiciones óptimas de tiempo para realizar medidas.

En la determinación de cromo, a temperatura ambiente, la reacción de Cr(III) con PAN es demasiado lenta para ser observada, es probable que sea debido a la falta de actividad del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. A temperatura de 80-90 °C la complejación es más rápida, el tiempo de calentamiento se varía de 5 a 120 minutos, y el color estable se forma de 30 minutos en adelante. Bajo estas condiciones se selecciona un tiempo de 35 minutos. El complejo es estable por más de 48 horas. Los complejos de galio e indio son estables bajo las condiciones descritas, en un mínimo de 6 horas.

En la determinación del manganeso, la Tabla 15 muestra resultados de pruebas llevadas a cabo en un medio conteniendo sólo cianuro y cianuro más tartrato, en los cuales el tiempo es desde el inicio de la adición de la solución de PAN hasta el inicio de la adición del cloroformo, varía de 30 segundos a 30 minutos, mostrando el efecto del tiempo sobre la estabilidad del complejo del manganeso.

Se obtienen resultados relativamente consistentes en 30 y 45 segundos; consecuentemente el segundo es escogido para esta investigación, principalmente por conveniencia.

En la figura 8 se muestra la velocidad de desarrollo del color y estabilidad del Co(III). Cuando se omite el DBS, la solución de Co(III) es menos estable y tiende a ser turbia después de 70 minutos (curva I), la solución llega a ser turbia en menor tiempo cuando el oxalato o el EDTA están

presentes (curvas II y III). La curva IV muestra que se requiere la combinación de dos surfactantes para estabilizar la solución. La velocidad del desarrollo del color del quelato de Co(III) no es afectado por la presencia del oxalato o del citrato.

En la determinación del manganeso, el quelato formado es estable por más de 6 horas. El tiempo requerido para el desarrollo del color varía con la temperatura de la solución, 10 minutos son suficientes a temperatura ambiente (15 a 30 °C) a 10 °C se requieren 20 minutos.

Para el quelato de zirconio, en las condiciones descritas, el color es estable durante un mínimo de 64 horas.

En la determinación del níquel, se obtiene una curva de calibración lineal de Ni(II) de 1 a 9×10^{-8} M después de 4 horas de espera para que el Ni(II) desplace al aluminio de su complejo de PAN a temperatura ambiente. Mediciones a corto tiempo confirmaron que el equilibrio no se alcanza hasta que han transcurrido 4 horas.

Este tiempo se reduce a 1 hora por calentamiento a 40 °C en baño maría durante 40 minutos y enfriamiento a temperatura ambiente.

CONFORMIDAD CON LA LEY DE BEER.

Una relación lineal entre concentración y absorbancia simplifica el procedimiento de calibración, así como los cálcu

los en el análisis; también da la seguridad de que las condiciones de análisis que se han establecido son satisfactorias. Aún cuando no es esencial para obtener análisis satisfactorios la conformidad con la Ley de Beer.

En la determinación de Cr(III) la Ley de Beer es obedecida en el intervalo de 0.3 a 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Cr(III). La absorptividad molar es de 1.28×10^4 y la sensibilidad de Sandell es de 0.0004 μg de Cr(III) por cm.

Los complejos de galio e indio con el PAN obedecen la Ley de Beer en el intervalo de 0.5 a 50 μg de galio e indio en 10 ml como se muestra en la figura 13.

Para la determinación del manganeso la Ley de Beer es obedecida en el intervalo investigado, al igual que para la determinación del vanadio en el intervalo de 0.1 a 3.5 ppm de vanadio.

Para el cobalto, a 620 nm la Ley de Beer es obedecida en el intervalo de 0.4 a 3.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$. En la determinación del manganeso la ley es obedecida en cantidades superiores a 2 ppm de manganeso y la absorptividad molar es de $4.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

En el zirconio la ley se sigue sobre el intervalo de concentración de 10 a 80 μg de zirconio por 25 ml. La absorptividad es de 3.6×10^4 .

EFECTO DE DIVERSOS IONES.

El reactivo formador de color debería ser específico o muy selectivo para el constituyente que se analiza. Las substancias extrañas no deberían impedir la reacción de formación de color, ni producir otro análogo (espectro de absorción). Se deben hacer pruebas con las substancias extrañas que es ten presentes en la muestra a analizar; con frecuencia las substancias extrañas son similares en propiedades químicas al constituyente buscado y, por tanto, reaccionan de modo semejante con el reactivo cromogénico.

Algunas veces un cambio de condiciones tales como pH, temperatura, disolvente, etcétera, pueden eliminar la inter-ferencia; si esto no sucede, se procede a enmascarar o a separar el elemento interferente. Si dos substancias reaccionan con el mismo reactivo para dar productos coloridos cuyos espectros de absorción no sean similares se puede realizar su determinación simultánea.

CAPITULO V
TABLAS Y FIGURAS.

Tabla 1.
Estructura electrónica de los elementos de la
primera serie de transición.

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d
Titanio	2	2	6	2	6	2	2			
Vanadio	2	2	6	2	6	2	3			
Cromo	2	2	6	2	6	1	5			
Manganeso	2	2	6	2	6	2	5			
Hierro	2	2	6	2	6	2	6			
Cobalto	2	2	6	2	6	2	7			
Níquel	2	2	6	2	6	2	8			

Período \ Grupo	1	2											3	4	5	6	7	0
1	● H 0.30																● H 0.30	● He 1.20
2	● Li 1.23	● Be 0.89											● B 0.80	● C 0.77	● N 0.74	● O 0.74	● F 0.72	● Ne 1.60
3	● Na 1.57	● Mg 1.36											● Al 1.25	● Si 1.17	● P 1.10	● S 1.04	● Cl 0.99	● Ar 1.91
4	● K 2.03	● Ca 1.74	● Sc 1.44	● Ti 1.32	● V 1.22	● Cr 1.17	● Mn 1.17	● Fe 1.17	● Co 1.16	● Ni 1.15	● Cu 1.17	● Zn 1.25	● Ga 1.25	● Ge 1.22	● As 1.21	● Se 1.14	● Br 1.14	● Kr 2.00
5	● Rb 2.16	● Sr 1.91	● Y 1.62	● Zr 1.45	● Nb 1.34	● Mo 1.29	Tc	● Ru 1.24	● Rh 1.25	● Pd 1.28	● Ag 1.34	● Cd 1.41	● In 1.50	● Sn 1.40	● Sb 1.41	● Te 1.37	● I 1.33	● Xe 2.20
6	● Cs 2.35	● Ba 1.98	● La 1.69	● Hf 1.44	● Ta 1.34	● W 1.30	● Re 1.28	● Os 1.26	● Ir 1.26	● Pt 1.29	● Au 1.34	● Hg 1.44	● Tl 1.55	● Pb 1.46	● Bi 1.52	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															
Lantanidos			● Ce 1.65	● Pr 1.65	Pm	● Sm 1.66	● Eu 1.85	● Gd 1.61	● Tb 1.59	● Dy 1.59	● Ho 1.58	● Er 1.57	● Tm 1.56	● Yb 1.70	● Lu 1.56			

Tabla 2. Radio Covalente de los Elementos
(Los valores numéricos están dados en unidades Angstrom)

Tabla 3

Ca ²⁺	0.99	Sc ³⁺	0.70	Ti ⁴⁺	0.68
Sr ²⁺	1.13	Y ³⁺	0.90	Zr ⁴⁺	0.74
Ba ²⁺	1.35	La ³⁺	1.06	Hf ⁴⁺	0.75

*
|
14 Elementos lantánidos.

Efecto de la Contracción Lantánida sobre el Radio Iónico.
(valores en Å)

Grupo Período	1	2											3	4	5	6	7	0	
1	● H -259																● H -259	He -	
2	● Li 181	● Be 1277											● B ~2030	● C 3930	● N -210	● O -219	● F -220	● Ne -249	
3	● Na 98	● Mg 650											● Al 660	● Si 1420	● P 44	● S 119	● Cl -101	● Ar -189	
4	● K 64	● Ca 838	● Sc 1539	● Ti 1668	● V 1700	● Cr 1875	● Mn 1245	● Fe 1537	● Co 1495	● Ni 1453	● Cu 1083	● Zn 420	● Ga 30	● Ge 959	● As 817	● Se 217	● Br -7	● Kr -157	
5	● Rb 39	● Sr 768	● Y 1509	● Zr 1852	● Nb 2468	● Mo 2610	● Tc 2130	● Ru ~2500	● Rh 1966	● Pd 1552	● Ag 961	● Cd 321	● In 156	● Sn 232	● Sb 630	● Te 450	● I 114	● Xe -112	
6	● Cs 29	● Ba 714	● La 929	● Hf 2222	● Ta 3000	● W 3410	● Re 3180	● Os 2700	● Ir 2454	● Pt 1769	● Au 1063	● Hg -38	● Tl 303	● Pb 327	● Bi 271	● Po 254	● At 302	● Rn -71	
7	● Fr 27	● Ra 700	● Ac 1050																

Tabla 4.

Puntos de fusión de los Elementos

Los valores numéricos están dados en grados Celsius.

e indica valores estimados.

Grupo \ Período	1	2											3	4	5	6	7	0	
1	● H 1311																		● He 2372
2	● Li 520	● Be 899											● B 801	● C 1086	● N 1403	● O 1410	● F 1681	● Ne 2080	
3	● Na 496	● Mg 737											● Al 577	● Si 786	● P 1012	● S 999	● Cl 1255	● Ar 1521	
4	● K 419	● Ca 590	● Sc 631	● Ti 656	● V 650	● Cr 652	● Mn 717	● Fe 762	● Co 758	● Ni 736	● Cu 745	● Zn 906	● Ga 579	● Ge 760	● As 947	● Se 941	● Br 1142	● Kr 1351	
5	● Rb 403	● Sr 549	● Y 616	● Zr 674	● Nb 664	● Mo 685	● Tc 703	● Ru 711	● Rh 720	● Pd 804	● Ag 731	● Cd 876	● In 558	● Sn 708	● Sb 834	● Te 869	● I 1191	● Xe 1170	
6	● Cs 375	● Ba 503	● La 541	● Hf 760	● Ta 760	● W 770	● Re 759	● Os 840	● Ir 900	● Pt 870	● Au 889	● Hg 1007	● Tl 589	● Pb 715	● Bi 703	● Po 813	● At 912	● Rn 1037	
7	Fr	Ra	Ac																

Tabla 5.

Primera Energía de Ionización de los Elementos

(Los valores numéricos están dados en KJ mol^{-1} .)

Tabla 7 (Continuación)

(b) Óxidos y Haluros de la Segunda Serie.

	Zr	Nb	Mo	Tc.	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+II	O	ZrO ₂				RhO	PdO	AgO	CdO
	F						PdF ₂	AgF ₂	CdF ₂
	Cl	ZrCl ₂	Mo ₆ Cl ₁₂ ^c				PdCl ₂		CdCl ₂
	Br	ZrBr ₂ ?	(NbBr ₂) Mo ₆ Br ₁₂ ^c				PdBr ₂		CdBr ₂
	I	ZrI ₂ ?	(NbI ₂)?				PdI ₂		CdI ₂
+III	O	Y ₂ O ₃			Ru ₂ O ₃ ^h	Rh ₂ O ₃	(Pd ₂ O ₃) ^h ?	(Ag ₂ O ₃)	
	F	YF ₃	NbF ₃ ^c	MoF ₃ ^m	RuF ₃	RhF ₃			
	Cl	ZrCl ₃	NbCl ₃ ^c	MoCl ₃ ^m	RuCl ₃	RhCl ₃			
	Br	ZrBr ₃	NbBr ₃ ^c	MoBr ₃	RuBr ₃	RhBr ₃			
	I	ZrI ₃	NbI ₃	MoI ₃	RuI ₃ ?	RhI ₃			
+IV	O	ZrO ₂	NbO ₂	MoO ₂ ^m	TcO ₂ ^m	RuO ₂	RhO ₂	(PdO ₂) ^h	
	F	ZrF ₄	(NbF ₄)	MoF ₄		RuF ₄	RhF ₄	PdF ₄	
	Cl	ZrCl ₄	NbCl ₄ ^m	MoCl ₄ ^m	TcCl ₄	RuCl ₄ ?			
	Br	ZrBr ₄	NbBr ₄ ^m	MoBr ₄					
	I	ZrI ₄	NbI ₄ ^m	MoI ₄					
+V	O		Nb ₂ O ₅	Mo ₂ O ₅					
	F		NbF ₅	MoF ₅	RuF ₅	(RhF ₅)			
	Cl		NbCl ₅	MoCl ₅					
	Br		NbBr ₅						
	I		NbI ₅						
+VI	O			MoO ₃	Tc ₂ O ₃ ?	(RuO ₃) ^h			
	F			MoF ₆	TcF ₆	RuF ₆	RhF ₆		
	Cl			MoCl ₆ ?					
	I								
+VII	O								
	F								
	Cl								
	Br								
	I								
Utros	Compuestos	ZrCl	Nb ₆ F ₁₅ ^c Nb ₆ I ₁₁			RuO ₄		Ag ₂ O AgF AgCl AgBr AgI	

Tabla 7

(c) Oxidos y Haluros de la Tercera Serie.

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+II	O							(PtO) ^h		HgO
	F				(ReF ₂)					HgF ₂
	Cl	HfCl ₂ ?		W ₆ Cl ₁₂ ^c	(ReCl ₂)	OsCl ₂	(IrCl ₂)	PtCl ₂		HgCl ₂
	Br	HfBr ₂ ?		W ₆ Br ₁₂ ^c	(ReBr ₂)			PtBr ₂		HgBr ₂
	I				(ReI ₂)	OsI ₂		PtI ₂		HgI ₂
+III	O	La ₂ U ₃			Re ₂ O ₃ ^h		(Ir ₂ U ₃) ^h	(Pt ₂ O ₃) ^h	?Au ₂ O ₃	
	F	LaF ₃	TaF ₃ ^c				IrF ₃		AuF ₃	
	Cl	LaCl ₃	LaCl ₃ ^c	W ₆ Cl ₁₈ ^c	Re ₃ Cl ₉ ^c	OsCl ₃	IrCl ₃		AuCl ₃	
	Br	LaBr ₃	LaBr ₃	W ₆ Br ₁₈ ^c	Re ₃ Br ₉ ^c	OsBr ₃	IrBr ₃		AuBr ₃	
	I	LaI ₃	HfI ₃		Re ₃ I ₉	OsI ₃	IrI ₃			
+IV	O			WO ₂ ^m	ReO ₂ ^m	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂		
	F	HfF ₄		WF ₄	ReF ₄	OsF ₄	IrF ₄	PtF ₄		
	Cl	HfCl ₄	TaCl ₄ ^m	WCl ₄	ReCl ₄ ^m	OsCl ₄	(IrCl ₄)?	PtCl ₄		
	Br	HfBr ₄	TaBr ₄ ^m	WBr ₄	ReBr ₄	OsBr ₄	(IrBr ₄)?	PtBr ₄		
	I	HfI ₄	TaI ₄ ^m	WI ₄	ReI ₄	OsI ₄	(IrI ₄)?	PtI ₄		
+V	O		Ta ₂ O ₅	(W ₂ O ₅)	(Re ₂ O ₅)					
	F		TaF ₅	WF ₅	ReF ₅	OsF ₅	(IrF ₅)	PtF ₅		
	Cl		TaCl ₅	WCl ₅	ReCl ₅					
	Br		TaBr ₅	WBr ₅	ReBr ₅					
	I		TaI ₅							
+VI	O			WO ₃	ReO ₃	(OsO ₃) ^h	(IrO ₃)	(PtO ₃) ^h		
	F			WF ₆	ReF ₆	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₆		
	Cl			WCl ₆	ReCl ₆					
	Br			WBr ₆						
	I									
+VII	O				Re ₂ O ₇					
	F				ReF ₇					
	Cl									
	Br									Hg ₂ F ₂ ^m
	I									Hg ₂ Cl ₂ ^m
										Hg ₂ Br ₂ ^m
Otros	Compuestos	HfCl				OsO ₄				Au ₂ O Hg ₂ I ₂ ^m

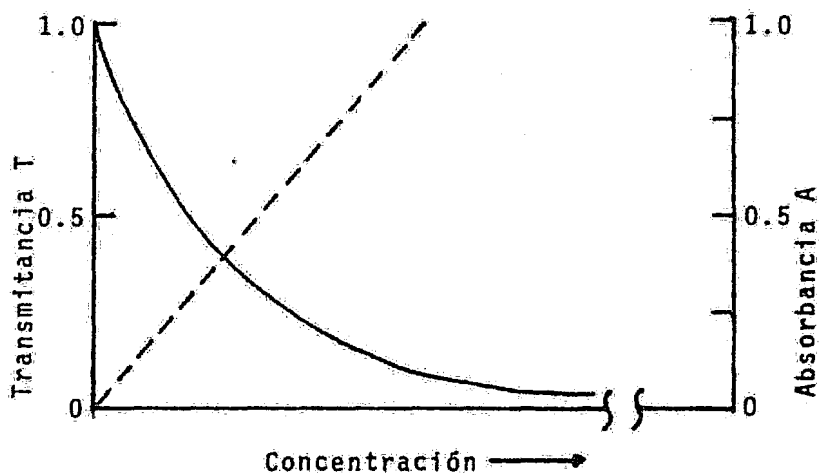


Figura 3. La absorbancia y transmitancia de una solución en una longitud de onda dada, como función de la concentración. La longitud de la trayectoria b y otras variables, son constantes.

Tabla 9

CONCEPTOS Y SIMBULOS DE LA FOTOMETRIA DE ABSORCION*

Término	Símbolo y Definición
Absorbancia (densidad óptica, extinción)	$A (D, E) = \log \frac{P_0}{P}^{**}$
Transmitancia (transmisión)	$T = \frac{P}{P_0}$
Longitud de Trayectoria	b (l, d)
Absorbancia (coeficiente de extinción, índice de absorbancia)	$\alpha(k) = \frac{A}{bc}$ <p>(c en gm/l)</p>
Absorbancia Molar (coeficiente de extinción molar o molecular, índice de absorción molar)	$\epsilon = \frac{A}{bc}$ <p>(c en moles/l)</p>

* Conforme a las recomendaciones del Subcomité de Espectros copia de la Sociedad de Espectroscopistas Analíticos y la ASTM(40)

** La absorbancia se establece también en términos de la proporción de la intensidad I_0/I .

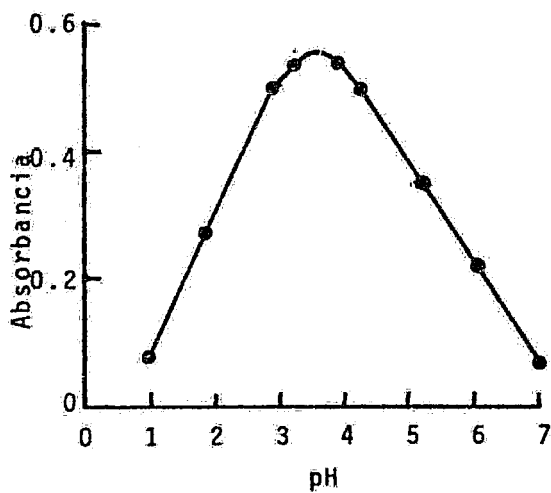


Figura 4. Efecto del pH

$$[\text{Cromo}] = 3.95 \times 10^{-4} \text{M.}$$

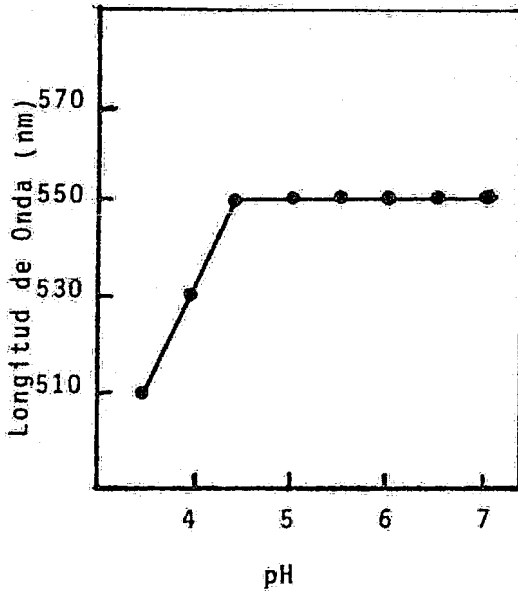


Figura 5. variaci3n de $\lambda_{\text{m\acute{a}x.}$ del quelato VO^{2+} -PAN con el pH.

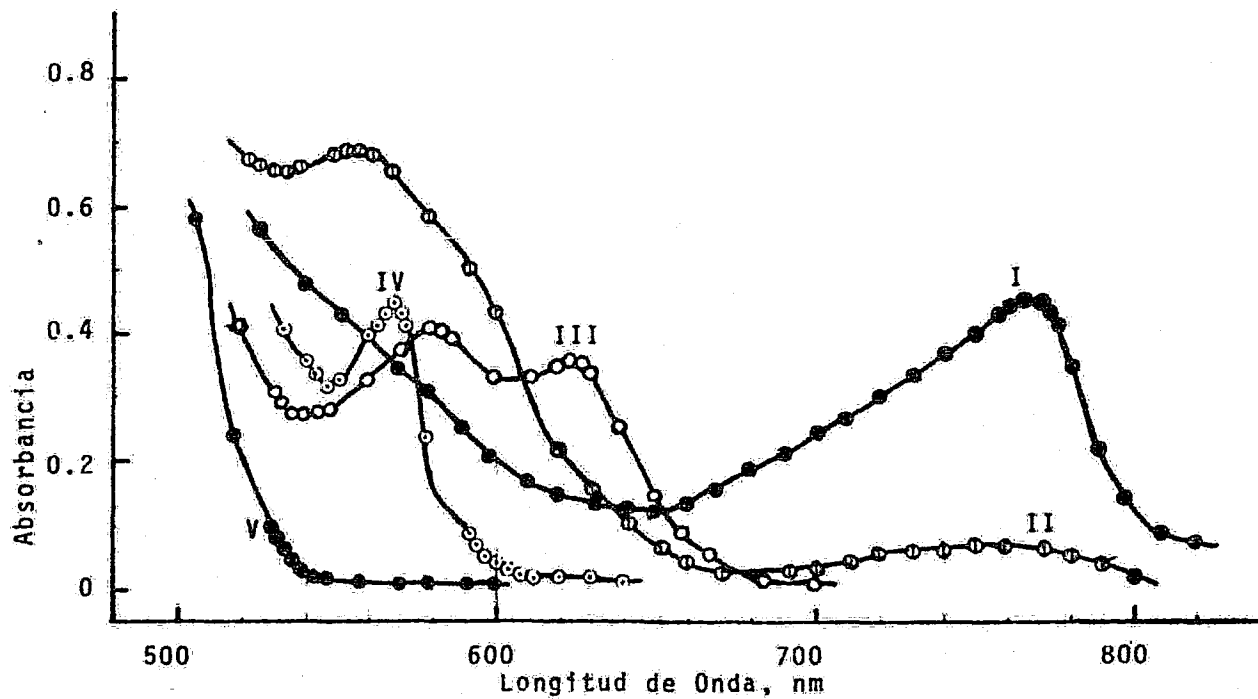


Figura 6. Espectro de Absorción de los quelatos de PAN de cobalto(III), níquel(II) y fierro(III) formados a pH 5.

I. Fe(II) 26 μg ; II, Fe(III) 26 μg ; III, Co(III) 54 μg ; IV, Ni 23 μg ; V, blanco

Tabla 10.

Influencia del fierro(III) en la determinación del cobalto.

Cobalto, μg	Fierro(III)	Absorbancia a 620 nm	Reactivos Enmascarantes.
54	0	0.339	
54	1010	0.340	5 ml de oxala
54	1510	0.339	to de amonio 0.1M
54	2010	0.346	
54	2520	0.352	
27	0	0.169	
27	1010	0.169	5 ml de citrato
27	1510	0.170	de amonio 0.1M
27	2010	0.173	
27	2520	0.176	
27	0	0.170	5 ml de oxalato
27	2520	0.170	de amonio 0.1M
27	3520	0.170	y 0.1 g de cris
27	4530	0.170	tales de KF
27	5040	0.172	

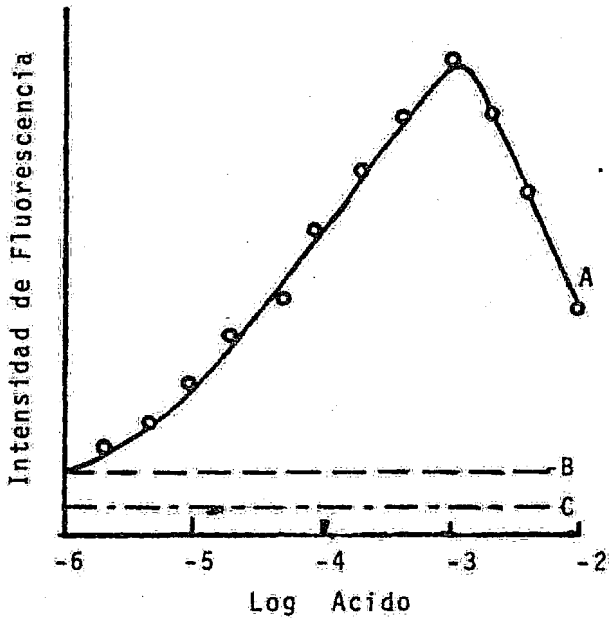


Figura 7. Fluorescencia del Al-PAN contra concentración de ácido.

A, HNO_3 , HCl , HBr . B, Al-PAN sólo. C, H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH .

Tabla 11

Efecto de Solventes Orgánicos.

(Galio presente = 12 μ g. Volúmen total = 10 ml)

Solvente	Absorbancia (545 m μ)	% de intensificación
Ninguno	0.245	—
Etil eter	0.415	69.4
Isopropil eter	0.427	74.3
tert.-Butil eter	0.315	28.6
n-Butil eter	0.430	75.5
n-Amil eter	0.425	73.5
n-Hexil eter	0.425	73.5
Alil eter	0.262	6.9
Alil fenil eter	0.340	40.8
Bis(4-clorobutil) eter	0.262	6.9
Dietilenglico- monoetil eter	0.319	30.2
Penatno	0.425	73.5
Hexano	0.415	69.4
Benceno	0.288	27.6
Ciclohexano	0.425	73.5
Petróleo eter	0.425	73.5
FenetoI	0.420	71.4
AnisoI	0.425	73.5
Bencil isopropil eter	0.415	69.4
Fenil eter	0.425	73.5
O-Nitrofenil fenil eter	0.422	72.2

Tabla 12

Efecto de la cantidad de Isopropil eter saturado con agua.
(38.5 μg de galio, 10 ml de volúmen)

Cantidad agregada (ml)	Absorbancia	
	(A) ^a	(B) ^b
Ninguna	0.820	0.820
0.5	0.845	0.960
1.0	0.840	1.095
2.0		1.240
3.0		1.310
4.0		1.320
5.0		1.340
6.0	0.880	1.330

^a Agitar 10 ml de isopropil eter y dos gotas de HCl 7M con 100 ml de agua (1 min). Dejar reposar durante la noche antes de su uso.

^b Agitar 10 ml de isopropil eter y dos gotas de HCl 7M con 100 ml de agua (1 min). Dejar reposar 10 minutos antes de su uso.

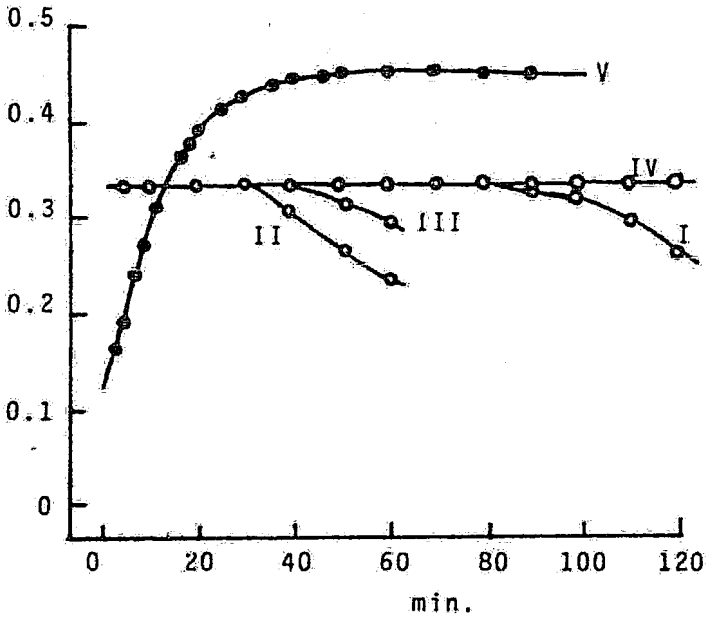


Figura 8. Velocidad de desarrollo del color y estabilidad de los quelatos de PAN para Co (54 μg) y Ni (28 μg) a pH 5.

La absorbancia está medida a 620 nm para Co(I-IV) y a 568 nm para Ni (V). I DBS, oxalato y EDTA están ausentes; II oxalato es agregado antes del desarrollo del color. El DBS está ausente; III El DBS y el oxalato están ausentes. El EDTA se agrega después del desarrollo del color; IV El DBS, oxalato y el EDTA están presentes; V El DBS y el oxalato se agregan antes del desarrollo del color.

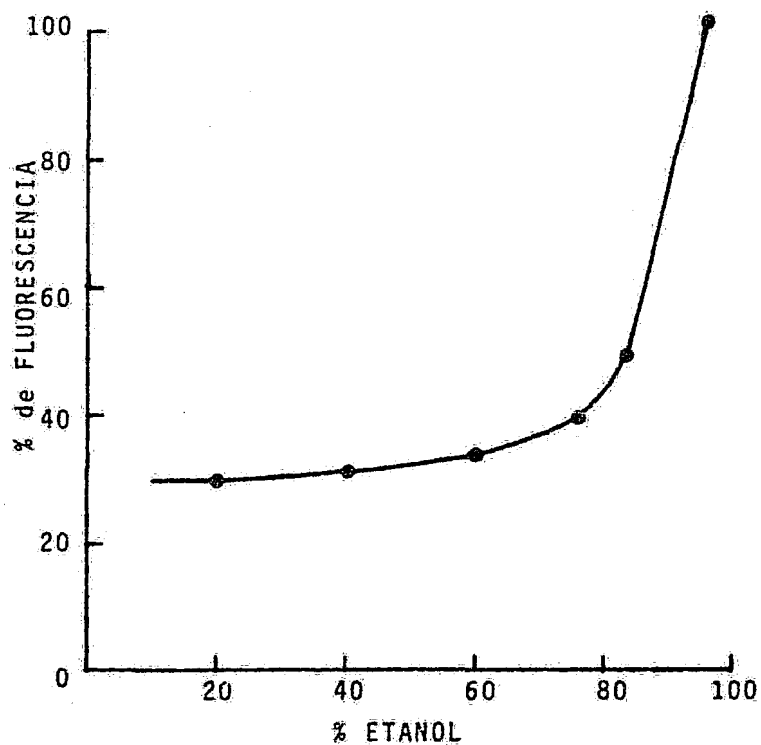


Figura 9. Variación de la fluorescencia con el porcentaje de etanol

Tabla 13

PAN Complejo	Solvente				
	EtOH ^a	Et ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	CHCl ₃
Cr	A	C	Am	Am	Am
Fe	C	C	Am	Am	Am
Mn	R	R	Am	Am	Am
Ni	Ro	P	R	Ro	Am
Zn	Ro	Ro	Ro	Ro	Ro
Co	L	L	Am	V	V
Al	An	Am	Am	Am	Am

A-azul, C-café, V-verde, L-lavándula,
 An-anaranjado, R-rosa, P-púrpura, Ro-rojo,
 Am-amarillo.

^a También se obtuvieron colores idénticos
 en MeOH, PrOH, BuOH, AmOH, HexOH, y
 acetona.

Tabla 14

Investigación de Fluorescencia Posible de Quelatos de Metal-PAN Usando un Espectrofluorómetro.

Complejo	Concentración	Fluorescencia		M. Amp
		Excita- ción	Excita- ción	
PAN (sólo)	$5 \times 10^{-5} M$	Ninguna	Ninguna	0
PAN-Al ³⁺	$2 \times 10^{-5} M$	$355.55 \pm 10^*$	570	3.1
PAN-Co ³⁺ **	$2 \times 10^{-5} M$	320.380	436	2.1
PAN-Cu ²⁺	$2.5 \times 10^{-3} M$	Ninguna	Ninguna	0
PAN-Ni ²⁺	$2.5 \times 10^{-3} M$	Ninguna	Ninguna	0
PAN-Cr ³⁺	$2.5 \times 10^{-3} M$	Ninguna	Ninguna	0
PAN-Mn ²⁺	$2.5 \times 10^{-3} M$	Ninguna	Ninguna	0
PAN-Zn ²⁺	$2.5 \times 10^{-3} M$	Ninguna	Ninguna	0

* El máximo de excitación a 550 nm tiene una meseta ancha alrededor de 430 a 500 nm. El aluminio-PAN es excitado en este intervalo usando un filtro primario (pico a 436 nm).

** Las especies cobalto-PAN son cobalto(III)-PAN como es evidenciado por los máximos de absorción espectral a 380, 590 y 640 nm reportados por Goldstein, Manning y Menis.

Tabla 15. Efecto del Tiempo Sobre la Estabilidad del Complejo Manganeso(II)-PAN.*

Tiempo	Absorbancia	
	I	II
	Cianuro de Potasio tomado, 5 mg	Cianuro de Potasio tomado, 30 mg
30 seg	0.874	0.868
45 seg	—	0.873
1 min	0.879	0.854
2 min	0.847	0.787
3 min	0.834	0.750
5 min	0.813	0.750
15 min	0.781	0.655
30 min	0.781	0.597
	III	IV
	Cianuro de Potasio tomado, 5 mg Tartrato de Amonio tomado, 100 mg	Cianuro de Potasio tomado, 30 mg Tartrato de amonio tomado, 100 mg
30 seg	0.852	0.868
45 seg	—	0.867
1 min	0.867	0.853
2 min	0.824	0.758
3 min	0.807	0.731
5 min	0.787	0.685
15 min	0.752	0.621
30 min	0.765	0.562

* Manganeso tomado, 10 μ g

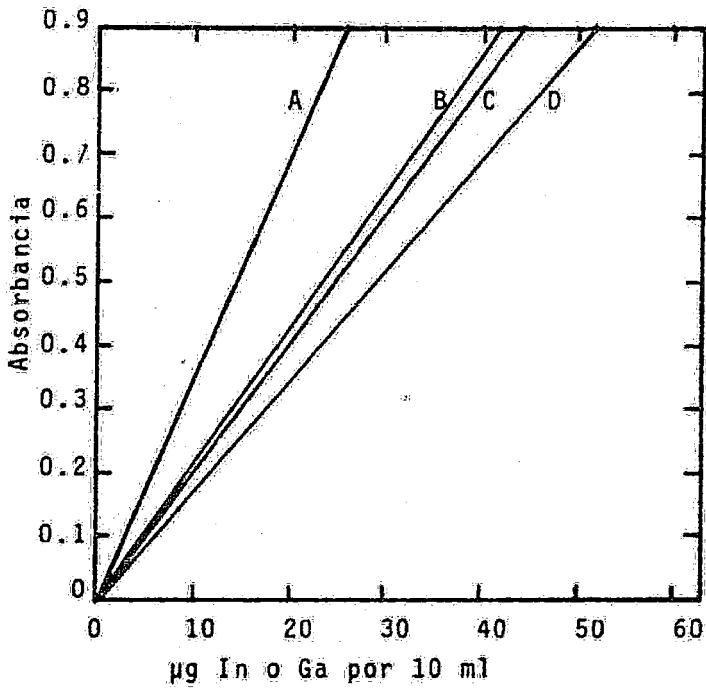


Figura 13. Curvas de Calibración. (A) Ga-PAN, 5 ml de solución isopropil eter- H_2O , 545 nm. (B) In-PAN, 545 nm, (C) Ga-PAN, sin solución eter- H_2O , 545 nm. (D) In-PAN, alcohol isoamílico ext, 560 nm.

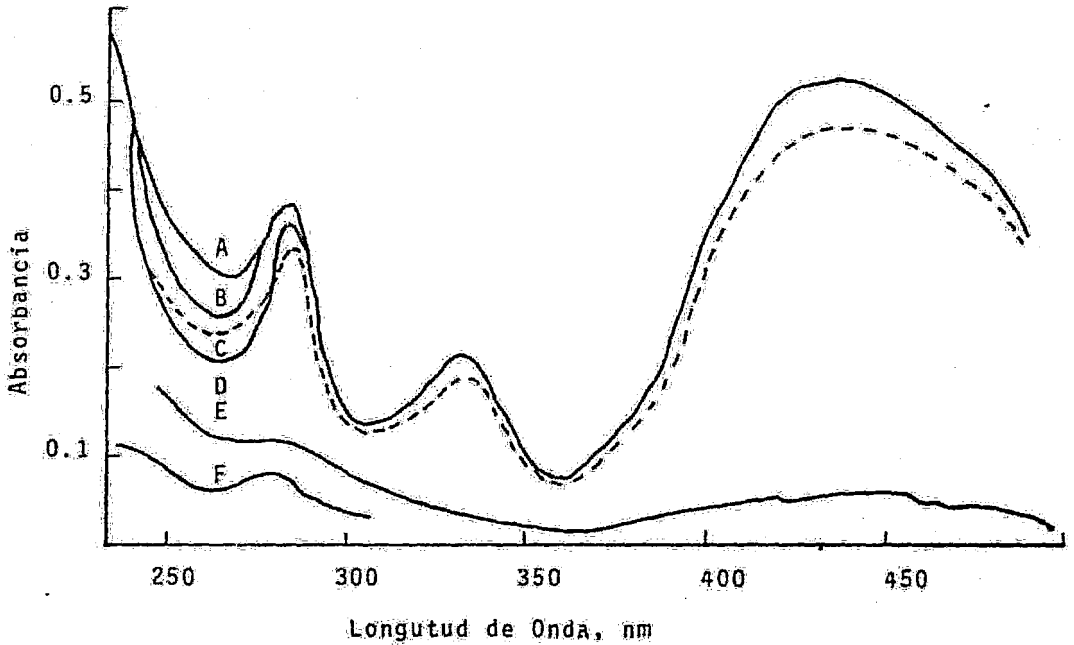


Figura 14. Espectro de Absorción de 0.375 mg de PAN en 50 ml de ácido clorhídrico 0.1N contra agua en celdas de 1-cm.

Curva A, proveedor A

Curva B, proveedor B

Curva C, proveedor C

Curva D, proveedor D

Curva E, proveedor E (primera muestra)

Curva F, proveedor E (segunda muestra)

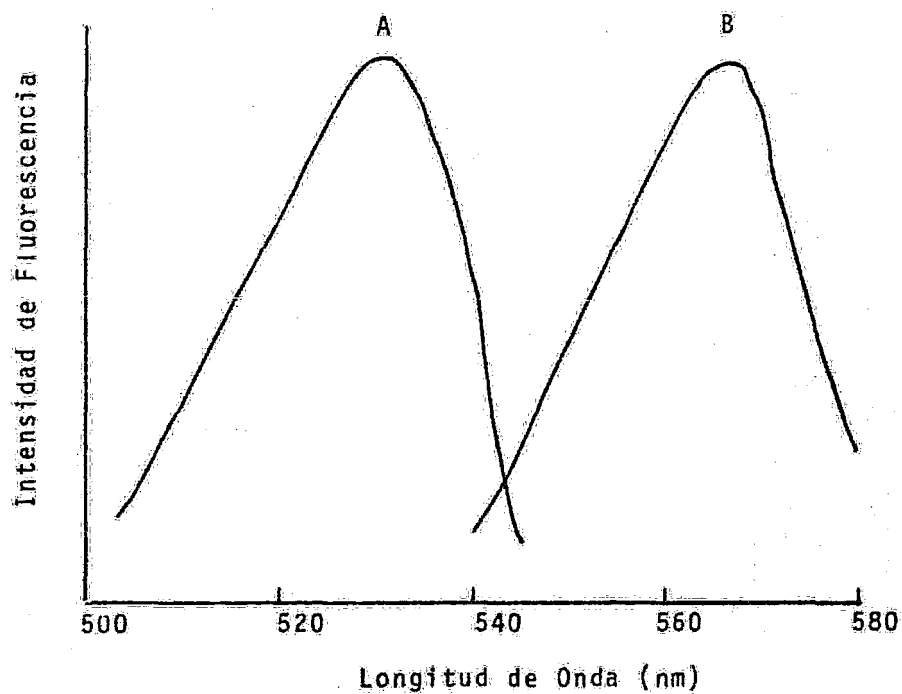


Figura 15. Espectros de Excitación y Emisión para el Al-PAN (y el Al-PAN acidificado).

A. Espectro de Excitación. B. Espectro de Emisión.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

De las diversas investigaciones efectuadas sobre los usos del 1-(2-piridilazo)-2-naftol, se confirma que este reactivo orgánico es apropiado para la determinación y detección de trazas de algunos metales de transición; así como también, en titulaciones complejométricas usándolo como indicador.

Las principales ventajas de este reactivo, son la alta estabilidad de sus complejos y, en algunos casos su alta selectividad.

Una seria desventaja teórica en cualquier método es la presencia de otros iones. Pero el error causado por estos se disminuye apreciablemente buscando las condiciones óptimas de trabajo.

Debe asegurarse la ausencia de los iones interferentes ya sea enmascarándolos o separándolos.

Es recomendable que el orden de adición de reactivos sea seguida, de otra forma, se obtienen resultados bajos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Tschitschibabin, A. E.
J. Russ. Chem. Soc., 47, 1582 (1915)
- 2) Tschitschibabin, A. E.
Chem. Zent., III, 229 (1916)
- 3) Tschitschibabin, A. E.
J. Russ. Phys. Chem. Soc., 50, 513 (1918)
- 4) Tschitschibabin, A. E.
Chem. Zent. III, 1022 (1923)
- 5) Liu, J. Ch.-I.
Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1951
- 6) Cheng, K. L., y Bray, R. H.
Analyst Chem., 27, 782 (1955)
- 7) Pollard, F. H., Nickless, G., y Anderson, R. G.
Talanta, 13, 725 (1966)
- 8) Anderson, R. G., y Nickless, G.
Proc. Soc. Analyst Chem., 3, 149 (1966)
- 9) Anderson, R. G.
Ph. D. Thesis, University of Bristol, 1966
- 10) Galik, A.
Talanta, 16, 201 (1969)
- 11) Desai, N., y Gandhi, H.
Chim. Anal., 50, 297 (19)

- 12) Betteridge, D., y John, D.
Analyst 98 377 (1973)
- 13) Sandell, E. B.
Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd, Ed.,
Wiley, New York (1959)
- 14) Marczenko, Z.
Chim. Anal. Warsaw, 6, 466 (1961)
- 15) Goto, K., Komatsu, T., y Furukawa, T.
Anal. Chim. Acta, 27, 331 (1962)
- 16) Henriksen, A.
Analyst, 91, 647 (1966)
- 17) Cheng, K. L., y Goydich, B. L.
Anal. Chim. Acta, 34, 156 (1960)
- 18) Larsen, R. P., Ross, L. E., y Kesser, G. M.
Talanta, 4, 108 (1960)
- 19) Evans, H. B., Hrobar, A. M., y Patterson, J. H.
Anal. Chem., 32, 481 (1960)
- 20) Cheng, K. L.
Talanta, 2, 61 (1959)
- 21) Shenk, G. H., Dilloway, K. P., y Coulter, J. S.
Anal. Chem., 41, 510 (1969)
- 22) De Armond, K., y Forster, L. S.
Spectrochim. Acta, 19, 1393, 1403, 1687 (1963)
- 23) Hercules, D. M.
Fluorescence and Phosphorescence Analysis
Inter-science-Wiley, New York, N. Y., (1966)

- 24) Shenk, G.H. y Dilloway, K.P.
Anal. Lett., 2, 379 (1969)
- 25) Lewis L. L., Nardoizzi, M. J., y Melnick, L. M.
Anal. Chem., 33, 1351 (1961)
- 26) Lee, J. D.
A New Concise Inorganic Chemistry, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Company (1977)
- 27) Steele, D.
Química de los Elementos Metálicos, 1st ed., Ed. Alhambra (1971)
- 28) Cotton, F., y Wilkinson, P. G.
Química Inorgánica Avanzada, 2nd ed., Ed. Limusa (1980)
- 29) Strobel, Howard A.
Instrumentación Química, 1st ed., Ed. Limusa Wiley (1968)
- 30) Watanabe, H.
Talanta, 21, 291 (1974)
- 31) Mushran, S. P., Prakash, O., y Verma, J. R.
Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 1709 (1972)
- 32) Goto, K., Taguchi, S., Fukue, Y., Ohta, K., y Watanabe, H.
Talanta, 24, 752 (1977)
- 33) Andrew, T. R., y Nichols, P. N.
Analyst, 90, 161 (1965)
- 34) Ross, L. E., Drabek, V. M., y Larsen, R. P.
Talanta, 16, 748 (1969)

- 35) Surak, J. G., Herman, M. F., y Hawort, D. T.
Anal. Chem. 37, 428 (1965)
- 36) Haddad, P. R., Alexander, P. W., y Smythe, L. E.
Talanta, 21, 123 (1974)
- 37) Subrahmanyam, B., y Eshwar, M. C.
Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 347 (1976)
- 38) Cheng, K. L., y Goydish, B. L.
Anal. Chim. Acta, 34, 154 (1966)
- 39) Donaldson, E. M., y Inman, W. R.
Talanta, 13, 489 (1966)
- 40) Hughes, H. K.
Anal. Chem. 24, 1349 (1952)