

34 2c

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

**D E T E R M I N A C I O N
ESPECTROFOTOMETRICA DE TIERRAS
RARAS CON ARSENAZO III
COMO AGENTE CROMOGENICO**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A :
ADRIANA MORALES PEREZ**

DIRECTORA DE TESIS:
M. en C. MARIA GUADALUPE PEREZ CABALLERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





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 está 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.

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	2
2.- ESPECTROFOTOMETRIA.....	5
2.1 Fundamento.....	6
2.2 Agentes cromogénicos empleados en espectrofotometria.....	10
3.- GENERALIDADES.....	13
3.1 Tierras Raras.....	13
3.1.1. Propiedades Fisicoquímicas.....	14
3.1.2. Producción de Tierras Raras.....	17
3.2 Lantano.....	19
3.2.1. Propiedades Fisicoquímicas.....	19
3.3 Arsenazo III.....	20
3.3.1. Propiedades Fisicoquímicas.....	20
3.3.2. Toxicidad.....	23
3.4 Determinación de la relación metal-ligando.....	23
3.5 Cálculo de la K_f	31
3.5.1 Limitaciones de los métodos presentados.....	34

4. - PARTE EXPERIMENTAL E INTERPRETACION DE RESULTADOS.....	36
4.1 Equipo.....	36
4.2 Condiciones óptimas para el estudio espectrofotométrico.....	36
4.2.1. Preparación de soluciones.....	36
4.2.2. Longitud de Onda.....	37
4.2.3. pH.....	38
4.2.4. Concentración de Arsenazo III.....	39
4.2.5 Absorbancia en función del tiempo.....	40
4.3 Curva de calibración.....	41
4.3.1. Reproducibilidad.....	41
4.4 Relación metal ligando.....	42
4.4.1. Relaciones Molares.....	44
4.4.2. Variaciones Continuas.....	46
5. - CONCLUSIONES.....	49
6. - BIBLIOGRAFIA.....	51

C A P I T U L O 1

1. - INTRODUCCION.

La investigación es una actividad apasionante donde los investigadores pueden desarrollar su imaginación creativa. Sin embargo, esta labor no requiere únicamente de potencial humano; sino también de una infraestructura sólida. Desgraciadamente, no todos los países cuentan con las mismas posibilidades económicas para impulsarla.

El interés científico y tecnológico del estudio de las tierras raras, tanto por las particularidades en su estructura electrónica, como por el número y la importancia de sus aplicaciones, es reconocido a nivel mundial y especialmente en los países desarrollados. En México, salvo excepciones, este campo ha permanecido prácticamente inexplorado hasta los últimos años.

Hoy en día se vislumbra la posibilidad de un auge en los siguientes dominios, donde se utilizan las tierras raras (T.R.): fabricación de catalizadores para la industria petrolera, almacenamiento de hidrógeno en la industria nuclear, fabricación de superconductores de alta temperatura crítica, etc.

Debido a esto, los métodos de separación y cuantificación de T.R. se encuentran en continua evolución. El objetivo de una separación, es eliminar una serie de interferencias que se encuentran con las tierras raras en la muestra original. Entre los métodos de separación con que se cuenta, están la Cromatografía de Intercambio Iónico y la Extracción Líquido-Líquido.

Contando con un método de separación adecuado la cuantificación es menos compleja.

Algunos métodos tales como el análisis por activación neutrónica, la fluorescencia de rayos X, inductively coupled plasma (I.C.P.) son muy atractivos por su selectividad y sensibilidad. Sin embargo, no son fácilmente accesibles y siguen siendo costosos en la actualidad.

De aquí el interés de emplear otros métodos de detección, razonablemente sensibles, precisos y más económicos, como por ejemplo la espectrofotometría.

En particular, el presente trabajo tiene el fin de desarrollar un método espectrofotométrico para la determinación de lantano, empleando como agente cromogénico el Arsenazo III.

C A P I T U L O 2

2. - ESPECTROFOTOMETRIA.

2.1 Fundamento

Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia. Los métodos de emisión utilizan la radiación emitida cuando un analito es excitado por energía térmica, eléctrica, o energía radiante. Los métodos de absorción, por el contrario, están basados en la disminución de la potencia de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el analito.

La radiación electromagnética (luz) es una forma de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades. Existen dos teorías que explican el fenómeno luminoso a) La teoría corpuscular propuesta por Albert Einstein en la que se establece que está compuesta de cuantos de energía (fotones) que viajan a la velocidad de la luz (13). Y b) La teoría ondulatoria propone que la luz viaja en el espacio como si estuviera compuesta por ondas; por lo tanto la luz exhibe propiedades de onda como son longitud de onda (λ), velocidad de propagación (C) y frecuencia (ν).

En espectrofotometría la interacción de frecuencias con una muestra, da lugar a un espectro. Si una molécula en el estado

estacionario g se expone a la radiación electromagnética, puede absorber un fotón con frecuencia ν y originar una transición a un estado de energía superior n , la frecuencia de la radiación cumple:

$$E_n - E_m = h\nu \quad (\text{Bohr 1913})$$

La espectrofotometría es uno de los métodos más empleados en el análisis de trazas. En el caso particular de las tierras raras el estudio espectrofotométrico se puede llevar a cabo aprovechando:

- a) La absorción característica de las tierras raras.
- b) La absorción de complejos coloridos de tierras raras con un agente cromógeno

En el segundo caso, es necesario establecer las condiciones óptimas para la formación de complejos coloridos; para posteriormente obtener la curva de calibración $A = f(Ln)^1$ que cumpla la ley de Lambert y Beer.

¹Ln representa a un Lantánido.

La formación de complejos coloridos con las tierras raras, aumenta considerablemente el coeficiente de absorción molar ϵ , en comparación con los iones de las tierras raras sin complejar. Los coeficientes de absorción molar de los complejos son del orden de $7000 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que los valores de los iones de T.R., varían $0.1\text{--}10 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Así, la sensibilidad en el primer caso permite determinar concentraciones del orden de 0.1 mg/lt , mientras que en el segundo caso, sólo es posible determinar concentraciones de 1 mg/lt . en el mejor de los casos.

Los principales factores que se deben tomar en cuenta para la formación cuantitativa de complejos coloridos, así como para su estudio espectrofotométrico son los siguientes:

1.- Longitud de onda

La longitud de onda debe seleccionarse para que la absorción de los complejos sea máxima, y la del reactivo cromogénico presente un valor de absorbancia mínimo.

Determinar este parámetro es importante, puesto que influye notablemente en la sensibilidad del método.

2.- Relación Metal Ligando.

Se debe encontrar una relación metal-ligando, en la cual la absorbancia esté en función del complejo únicamente. Bajo estas condiciones la formación cuantitativa del complejo es más factible.

3.- Estabilidad del Complejo.

En la formación de productos coloridos provenientes de una reacción química, experimentan algunas veces decoloración con el tiempo, los parámetros que determinan generalmente esta pérdida de color son el pH, la luz, etc.

4.- Efecto del pH.

La variación de este parámetro nos da como resultado una disminución o un incremento en la cuantitividad de las reacciones, por lo que este factor, es uno de los más importantes a establecer y controlar cuidadosamente en el sistema.

5.- Conformidad con la ley de Lambert y Beer

Una vez que se determinaron las condiciones adecuadas para la formación de complejos, se procede a la obtención de la curva de calibración, la cual es la base del método analítico.

Esta curva de calibración debe cumplir una serie de lineamientos tales como :

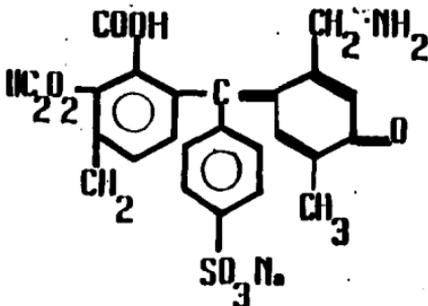
- Comportamiento lineal.
- Reproducibilidad de la curva de calibración.
- Sensibilidad adecuada y precisión.

2.2. AGENTES CROMOGENICOS.

En el análisis espectrofotométrico de las tierras raras se emplean una gran variedad de agentes cromogénicos, los cuales se han dividido en tres grupos fundamentales (13):

GRUPO A) DERIVADOS DEL TRIFENIL METANO.

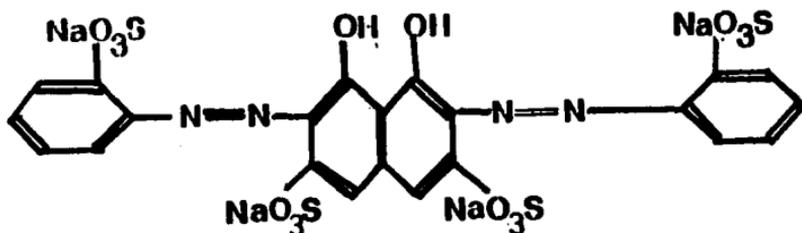
En este grupo están comprendidos el naranja de xilenol, el azul de metilol y el cromoazuro I, entre otros. Empleando estos agentes cromogénicos, es frecuente la adición de agentes surfactantes, con el objetivo de incrementar la sensibilidad del método.



Naranja de Xilenol.

GRUPO B) DERIVADOS DEL ACIDO CROMOTROPICO

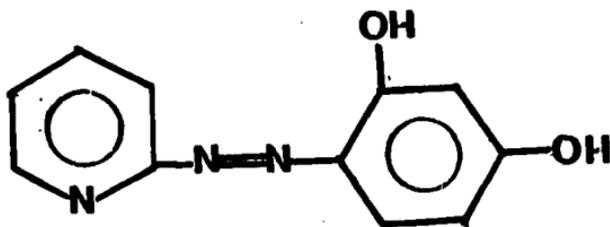
Este grupo presenta una alta sensibilidad, por lo que el uso de agentes surfactantes no es común. Los principales representantes de este grupo son el arsenazo III, el clorofosfonazo y el sulfonazo III.



Sulfonazo III

GRUPO C) DERIVADOS DEL PIRIDILAZO.

Dentro de este grupo se encuentran el 1-(2-piridilazo)-2 naftol (PAN), el 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), la desventaja de los integrantes de este grupo es la baja selectividad y sensibilidad aún con la adición de agentes surfactantes, a excepción del último



PAR

C A P I T U L O 3

3. - GENERALIDADES.

3.1. Tierras Raras.

Las tierras raras están comprendidas entre los números atómicos del 57 al 71, existiendo una excepción; el Itrio, cuyo número atómico es 39 y se considera dentro de la familia de tierras raras por su similitud en la configuración electrónica (1).

La designación de tierras raras se basó originalmente en que estos elementos se encontraban como óxidos en la corteza de minerales relativamente difíciles de encontrar; actualmente se sabe que estos elementos son constituyentes de diferentes minerales y que las cantidades existentes son considerables.

Los orígenes de la química de tierras raras se inicia a partir de la separación de Ytria y Ceria (Berzelius 1803). Estos trabajos continúan hasta 1907, año en que se habían separado ya todas las tierras raras de matrices complejas, a excepción del Prometio el cual fue identificado por Marinsky en 1940 .

3.1.1 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Estados de Oxidación.

El estado de oxidación característico para las tierras raras es +3. La preferencia hacia dicho estado de oxidación aunado a la notable similitud en tamaño, dió lugar a grandes dificultades en la separación de estos elementos antes del desarrollo de los métodos cromatográficos (3, 4).

Los iones de las tierras raras son más reactivos que la mayoría de los metales de transición; en este aspecto se parecen a los metales alcalinos y alcalinotérreos.

El potencial estándar de oxidación nos indica que en disoluciones acuosas ácidas, cada elemento de las tierras raras se comporta como un agente oxidante fuerte.

Configuración Electrónica.

Las tierras raras presentan orbitales del tipo f; los electrones en estos orbitales van aumentando hasta completar 14 electrones, siendo la excepción el Lantano, cuyo orbital f está vacante.

Radio iónico.

Como consecuencia del reducido efecto pantalla de los electrones f , se tiene un continuo incremento en la carga nuclear efectiva y una concomitante reducción en el radio iónico (6).

Aunque esta tendencia se manifiesta en los radios atómicos, se muestra con mayor claridad en el radio de los cationes $+3$.

El incremento de la carga nuclear efectiva atrae a los electrones más cerca del núcleo, lo que trae como consecuencia que el elemento con mayor peso atómico presente el menor radio; este fenómeno se conoce como contracción lantánida (Fig 1.0).

Propiedades Magnéticas y Espectrales.

Los iones de las tierras raras que poseen electrones desapareados son coloridos y paramagnéticos. La diferencia fundamental con los elementos del bloque d , radica en que los electrones f son internos y se encuentran apantallados de la influencia externa de fuerzas. De aquí que sólo existan efectos débiles del campo ligando; como consecuencia, las transiciones electrónicas entre orbitales f dan lugar a bandas de absorción estrechas .

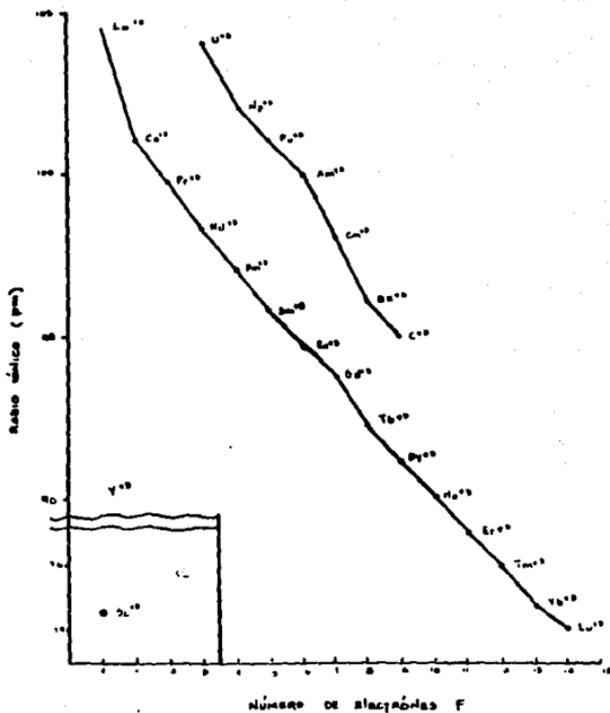


Fig 1.0 - Radios iónicos para la serie de Lántanidos y Actínidos. (Tomada de Huheey E. James Inorganic Chemistry Edit Harper & Row New York 1985. pag 734.)

Electronegatividades.

Los valores de electronegatividades de las tierras raras en la escala de Pauling, se encuentran entre 1.01 y 1.14 (3). Estos valores son ligeramente superiores a los elementos correspondientes al quinto periodo, pero son inferiores a los elementos de transición.

Dentro de la tendencia de las electronegatividades del primero al último de los elementos de las tierras raras, es importante mencionar dos aspectos :

1.- El La, el Gd y el Lu, se caracterizan por presentar un orbital f vacío, semilleno y lleno respectivamente, esto trae como consecuencia que sus electronegatividades sean ligeramente superiores a las de los elementos vecinos.

2.- El Eu y el Yb son elementos que forman fácilmente iones divalentes, presentando una menor electronegatividad que las otras tierras raras, de valor comparable a la de Ca y el Sr (1.04 y 0.99 respectivamente). Esto explica la analogía en las propiedades químicas y cristalográficas del Yb con el Ca y del Eu con el Sr (3).

3.1.2. APLICACIONES

Las tierras raras se emplean poco como elementos puros, pero sus aleaciones (mischmetal) se emplean como reductores en la industria metalúrgica. Un mischmetal contiene alrededor de 50% de Ce, 25% de La, 18% de Nd, 5% de Pr y 1% de Sm (4). En esta industria, las T.R. también se aplican en componentes de aceros y en aleaciones especiales (resistencia de calculadoras).

Los generadores magnetohidrodinámicos que se emplean en la generación de energía por medio de fusión nuclear, requiere potentes magnetos, con lo que crece la importancia de la aplicación de las tierras raras, ya que no existen otros materiales que puedan resistir altas temperaturas sin vaporizarse (10).

Algunos isótopos de las tierras raras poseen ciertas propiedades que permiten su aplicación en la construcción de baterías atómicas, como fuentes de rayos X y de rayos gamma.

3.1.3. PRODUCCION DE TIERRAS RARAS EN MEXICO.

Desde el punto de vista geoquímico, los elementos de las tierras

raras se clasifican como litófilos; es decir, se encuentran asociados con silicatos. Por lo común, las tierras raras están presentes en rocas alcalinas, en algunas pegmatitas, en carbonitas y en fosforitas.

Para México, las tierras raras podrían ser un recurso importante, pues las fosforitas de Baja California se están explotando y procesando en gran escala. Otra fuente potencial importante de tierras raras son las sinitas de nefelina, cuando se procesan para la extracción de aluminio. El contenido promedio de tierras raras en estas rocas es del orden de 1600 ppm, proporción importante si se considera las toneladas procesadas y la posible recuperación de potasio como subproducto. Las carbonitas pueden contener más de 200 ppm; en el noroeste de México se encuentran una serie de vetas con espesores hasta de 9 mts y un contenido promedio de 1.1% de tierras raras.

En la apatita asociada con magnetita-hematita, el contenido de tierras raras varía entre el 1% y el 11%.

Las pegmatitas graníticas presentan las concentraciones más favorables para la mineralización de tierras raras. Se han extraído minerales radiactivos y tierras raras de algunas pegmatitas de un complejo oaxaqueño de la comisión de Fomento Minero en la zona de Telistlahuaca (7 b).

3.2 Lantano.

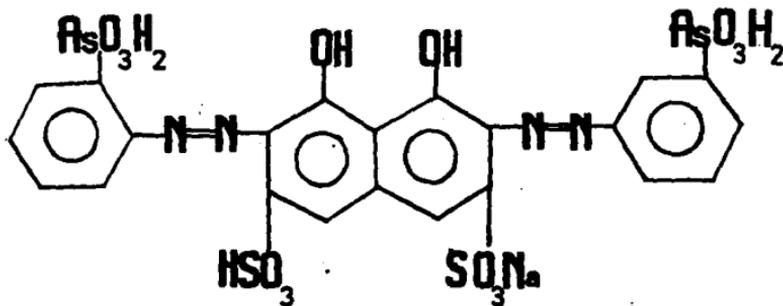
3.2.1 Propiedades Físicoquímicas. (9).

Símbolo Químico	La	
Número Atómico	57	----
Masa Molar	138.91	g/mol
Densidad	6.166	g/ml
Electronegatividad	1.17	----
Potencial de Oxidación 25 ^o	2.522	volts
Punto de Ebullición	920	°C
Punto de Fusión	3453	°C
Capacidad Calorífica	6.27	cal/mol
Entropía S _o 300 ^o K	13.64	Kcal/mol
ΔH transformación	0.095	Kcal/mol
ΔH fusión	2.75	Kcal/mol
ΔH vaporización	100.08	Kcal/mol
ΔH sublimación 25 ^o	103.0	Kcal/mol

3.3. Arsenazo III.

El arsenazo III es un derivado del ácido cromotrópico, cuyo nombre científico es ácido 1, 8 -dihidroxi-naftalen- 3, 6 -disulfónico - 2, 7 - bis ((azo -2) fenilarsonico), el cual fue sintetizado por Kuznetsov en el año de 1941.

3.3.1 Propiedades Fisicoquímicas.



Fórmula Condensada $C_{22}H_{10}O_{14}N_4As_2$

Masa Molar 775.84 g/mol.

Cristales rojo-oscuro muy finos (polvo), soluble en agua ó en ácidos inorgánicos débiles, insoluble en ácidos inorgánicos concentrados o soluciones saturadas de NaCl, en acetona, etanol y éter etílico (11 y 16).

Estable a temperatura ambiente, susceptible al ataque de agentes oxidantes H_2O_2 o agentes reductores $Na_2S_2O_3$ (16).

El arsenazo III es un ácido poliprótico para el cual existen una serie de discrepancias con respecto al número de constantes de acidez que se le asocian:

a) Budesinsky (2) propone cuatro constantes de acidez:

$$K_1 = 12.32$$

$$K_3 = 5.25$$

$$K_2 = 7.48$$

$$K_4 = 2.40$$

b) Spitsyn (24) propone ocho constantes de acidez:

$$K_1 = 12.43$$

$$K_5 = 4.96$$

$$K_2 = 10.18$$

$$K_6 = 3.53$$

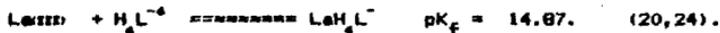
$$K_3 = 8.43$$

$$K_7 = 2.91$$

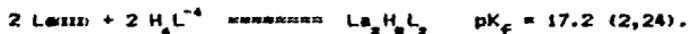
$$K_4 = 6.96$$

$$K_8 = 0.79$$

Los valores de K_f de los autores anteriores para el sistema La-Ars III, también difieren. Spitsyn propone sólo la formación de un complejo monomérico .



Budesinky propone la formación de un dímero, sin indicar si la formación del dímero es a partir del monómero.



3.3.2. Toxicidad.

Una prolongada exposición a los vapores de arsenazo III o ingestión de éste produce dolores quemantes en la garganta y en el estómago, presentando un aliento con olor a ajos y sed extrema con sensación de ahogo.

Antídoto: Dimercaprol (BAL) . Se administra 0.3--0.4 ml/10 Kg de peso corporal cada 24 hrs. En el momento de la ingestión dar 1 ó 2 vasos de agua o de leche con carbón activado. Administrar 15 ml de jarabe de ipecacuana cada 30 minutos.

3.4. Determinación de la relación metal ligando.

Para caracterizar los equilibrios en un sistema químico que contiene iones metálicos, ligandos y sus complejos resultantes, el Químico debe buscar respuesta a varios tipos de preguntas: ¿cuál es la composición estequiométrica de cada complejo?. Cuando varias moléculas del ligando se combinan con un ión metálico sencillo ¿Cuáles son las constantes de equilibrio ? .

La búsqueda de respuestas a preguntas como las anteriores, se puede comenzar postulando un conjunto de reacciones químicas que a, su vez, propone un modelo matemático; se analiza entonces este modelo y tal vez se pueda dar una respuesta aceptable.

La determinación de la estequiometría, del complejo, así como sus constantes de equilibrio empleando la espectrofotometría se puede realizar por dos métodos diferentes:

1.- Método de Variaciones Continuas.

Consideremos la reacción única:



en la que el complejo $M L_n$ es colorido, en tanto que M y L no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo.

Las disoluciones de M y L están preparadas a la misma concentración, y con ellas se hace una serie de sistemas en la que la concentración total de $M + L$ es constante, pero en la que la relación M a L varía .

De acuerdo a la siguiente tabla de variación de cantidades molares:

	M	+	nL	*****	M Ln.
INICIO	$C_0(1-x)$		$x C_0$		
APE	$C_0(1-x - \frac{x}{n} + \epsilon)$		$n \epsilon C_0$		$C_0(\frac{x}{n} - \epsilon)$
	$x < n/n+1$				
PEQ	ϵC_0		$n \epsilon C_0$		$C_0(\frac{1}{n+1} - \epsilon)$
	$x = n/n+1$				
DPEQ	ϵC_0		$C_0(x - n + nx + n \epsilon)$		$C_0(\frac{1}{n+1} - \epsilon)$
	$x > n/n+1$				

APE antes del punto de equivalencia.

PEQ punto de equivalencia.

DPEQ después del punto de equivalencia.

Si la formación del complejo ML_n no es cuantitativa cuando se emplean cantidades estequiométricas de M y L (es decir, si el complejo está parcialmente disociado), la representación de la absorbancia frente a la fracción molar de ligando no da un máximo agudo, sino una meseta; cuanto más extensa es la disociación del complejo, mayor será ésta. Se recurre entonces a la extrapolación de los primeros y últimos tramos de la curva (donde la disociación es mínima debido al exceso de cada uno de los reactivos) para localizar la posición que corresponde a la composición del complejo.

La diferencia entre la extrapolación y la curva experimental obtenida, nos da el valor de c (disociación del complejo).

Lo cual se muestra en la figura 2.0

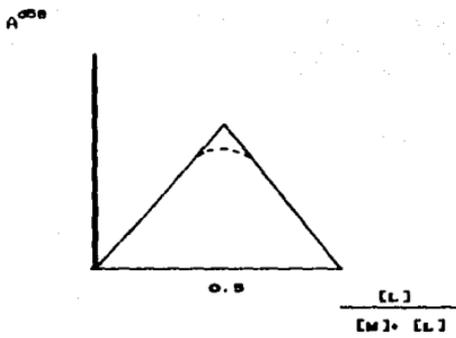


Fig 2.0 Gráfica que representa una curva de Variaciones Continuas para un complejo con relación metaliligando 1:1.

Las expresiones de absorbancia en el PEG, tanto teóricas como experimentales son las siguientes:

$$A_{\text{teórica}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E \cdot c \cdot l \cdot \epsilon \dots\dots\dots 1$$

$$A_{\text{exp}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E \cdot c \cdot l \cdot \epsilon (1 - \alpha) \dots\dots\dots 2$$

dividiendo 1 y 2

$$1 - A_{\text{exp}} = c$$

Atóxico

Las expresiones de absorbancia en cada punto son las siguientes:

$$A_{\text{APE}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E c l C_0 \left(\frac{x}{n} - c \right) \dots\dots\dots 3$$

$$A_{\text{PEQ}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E c l C_0 \left(\frac{1}{n} - c \right) \dots\dots\dots 4$$

igualando 3 y 4 se obtiene:

$$x / 1-x = n$$

2.- Método de Relaciones Molares.

Consideremos nuevamente la reacción única:



con las mismas suposiciones anteriores.

Si el complejo está poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar de $[L] / [M]$, en una serie de disoluciones en las que M permanece constante y L varía, da lugar

a una línea recta que parte del origen hasta el punto en el que la pendiente cambia drásticamente a un valor de cero y la absorbancia permanece constante para la relación molar $[L]/[M]$ del complejo.

	M	+	nL	=====	M Ln
INICIO	C_0		$x C_0$		
APE $x < n$	$C_0 (1 - \frac{x}{n} + \epsilon)$		$n \epsilon C_0$		$C_0 (\frac{x}{n} - \epsilon)$
PEQ $x = n$	ϵC_0		$n \epsilon C_0$		$C_0 (1 - \epsilon)$
DPEQ $x > n$	ϵC_0		$C_0 (x - n + n \epsilon)$		$C_0 (1 - \epsilon)$

Las expresiones de absorbancia para cada punto son :

$$A_{APE}^{\lambda_{\max}} = \epsilon l C_0 (x/n - \epsilon) \dots\dots\dots 5$$

$$A_{PEQ}^{\lambda_{\max}} = \epsilon l C_0 (1 - \epsilon) \dots\dots\dots 6$$

igualando nuevamente 5 y 6 se obtiene :

$x / n - \epsilon = 1$; si ϵ es despreciable, entonces $x = n$.

Si la formación del complejo ML_n no es cuantitativa, cuando se emplean cantidades estequiométricas de M y L la representación de la absorbancia frente a la fracción molar del ligando no da un máximo agudo sino una meseta, por lo que se recurre nuevamente a la extrapolación de los primeros y últimos tramos de la curva, de igual manera que en variaciones continuas:

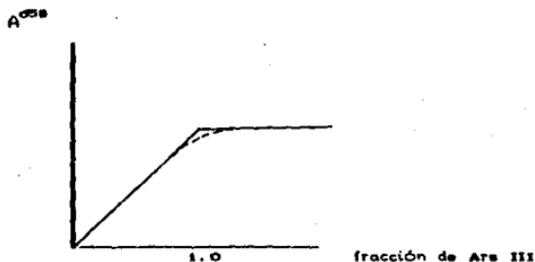


Fig 3.0 Gráfica que representa una curva de Relaciones Molares para un complejo relación metal-ligando 1:1.

$$A_{\text{teórica}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E \cdot c \cdot l \cdot C_0 \dots\dots\dots 7$$

$$A_{\text{exp}}^{\lambda_{\text{máx}}} = E \cdot c \cdot l \cdot C_0 (1 - \alpha) \dots\dots\dots 8$$

dividiendo 7 y 8

$$1 - \frac{A_{exp}}{A_{teórica}} = \epsilon$$

3.5 CALCULO DE LA CONSTANTE DE FORMACION.

1.-Método de Adsul.

Para calcular la K_f por el método de Adsul (1) para un complejo que presente por el método de variaciones continuas una $\chi = 0.5$, lo cual equivale a $n = 1$ y tomando en cuenta el lado de la curva más regular, el cálculo de la constante se realiza de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\chi(1-\chi)}{A^{\lambda_{máx}}} = \frac{1}{C_o^2 Ec \beta} + \frac{1}{C_o Ec} - \frac{A}{C_o^2 Ec} \dots\dots\dots 9$$

donde la pendiente es igual:

$$m = \frac{1}{C_o^2 Ec^2} \dots\dots\dots 10$$

y la ordenada al origen

$$b = \frac{1}{C_o^2 \epsilon_c \beta} + \frac{1}{C_o \epsilon_c} \dots\dots\dots 11$$

2.- Método Clásico.

Esta forma de cálculo de la K_f se basa en la tabla de variación de cantidades molares que se obtuvo para variaciones continuas como relaciones molares.

La K_f para el siguiente equilibrio representativo es la siguiente:



$$K_f = \frac{[M L_n]}{[M][L]^n} \dots\dots\dots 12$$

Las concentraciones de cada especie en el PEG para relaciones molares son las siguientes:

$$[M L_n] = C_o (1 - \epsilon) \dots\dots\dots 13$$

$$[L] = \epsilon C_o = [M] \dots\dots\dots 14$$

sustituyendo 13 y 14 en 12, se obtiene la siguiente expresión:

$$K_f = \frac{|C_o (1 - \epsilon)|}{|\epsilon C_o| |n C_o|^n} \dots\dots\dots 15$$

tanto ϵ como n son ya conocidos.

Para el cálculo de la K_f empleando el método de variaciones continuas nos basamos en la expresión matemática número 12, la cual también es válida para este método.

Las concentraciones de cada especie en el PEG para variaciones continuas son las siguientes:

$$|M| = |L| = 0.5 C_o \epsilon \dots\dots\dots 16$$

$$|ML| = 0.5 C_o (1 - \epsilon) \dots\dots\dots 17$$

sustituyendo 16 y 17 en 12 se obtiene la siguiente expresión:

$$K_f = \frac{|0.5 C_o (1 - \epsilon)|}{|\epsilon C_o| |n C_o|^n} \dots\dots\dots 18$$

3.5.1. Limitaciones de los métodos presentados.

La determinación de la relación metal-ligando y de la K_f mostrada en las secciones anteriores, parte del hecho que sólo hay una reacción química en el sistema en equilibrio.

Cuando hay más de una reacción química en el sistema que se está estudiando, la aplicación de las ecuaciones deducidas no es consistente.

C A P I T U L O 4

4. - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipo .

Las lecturas de absorbancia se efectuaron en un espectrofotómetro Beckman modelo 25 de doble haz, empleando celdas de cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico.

Para preparar las soluciones se pesó la cantidad requerida del reactivo (grado analítico) en una balanza Mettler H - 72, empleando como disolvente agua destilada.

Las medidas de pH se realizaron en un potenciómetro Corning modelo 12 de escala expandida con electrodos de vidrio y calomel.

4.2. Condiciones óptimas para el estudio espectrofotométrico.

4.2.1 Preparación de soluciones

Para la preparación de arsenazo III se pesó 69.89mg para una concentración $9 \times 10^{-5} M$ y se aforó esta solución en un matraz de 10 ml con agua destilada.

Para el $LaCl_3$ se pesaron 306.6 mg, que se aforaron a 50 ml. La valoración de esta sal se realizó complejométricamente, empleando como valorante la sal disódica de EDTA e imponiendo el pH = 5.5 y naranja de xilenol como indicador.

Para preparar el sistema amortiguador ácido cítrico/citrato de sodio se pesaron 26.260 g del ácido, se disolvieron en la cantidad mínima necesaria de agua destilada; a esta solución se le ajustó el pH a 3.2 con HCl/NaOH, una vez ajustado se aforó a 250 ml obteniéndose una concentración 0.5 M.

4.2.2 Longitud de onda.

Para comprobar la pureza del arsenazo III se trazó su espectro de absorción a pH = 1 imponiendo este valor con HCl/NaOH; se comparó con el reportado en la literatura (16 y 17) y se encontró que ambos espectros presentan un máximo a 540 nm y el mismo perfil (Fig 4.0).

El color que presenta el arsenazo III en solución no depende únicamente del pH impuesto, sino también del sistema con que se imponga éste. (18).

La adición de un exceso de La^{+3} con respecto al arsenazo III, nos forma un complejo color verde esmeralda (16) a pH = 3.2 impuesto con HCl/NaOH (Fig 5.0).



Fig 4.0 - Espectro de absorción del Arsenazo III
[Ars III] 9×10^{-6} M, pH= 1 impuesto con HCl/NaOH.

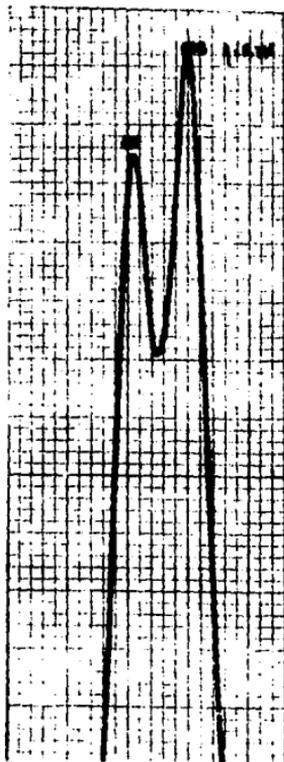


Fig 5.0 - Espectro de absorción del La-Ars III a
 $[La] = 10^{-4} M$ y $[Ars III] = 7 \cdot 10^{-5} M$ pH = 3.2
 impuesto HCl/NaOH.

El complejo La-Ars III presenta dos λ de máxima absorción a 658 y 610 nm, siendo la segunda independiente de la de la concentración de complejo formado (Fig 6.0).

4.2.3 pH.

Para determinar el pH óptimo se prepararon diversos sistemas en el intervalo de pH de 0 a 14, ajustando estos valores con HCl/NaOH .

El pH óptimo para el cual se presentó el valor más alto de absorbancia es 3.2 (Fig 7.0). La gráfica de $A = f(\text{pH})$ muestra que pequeños cambios de pH ocasiona cambios bruscos de absorbancia, por lo que es muy importante controlar el pH.

Para imponer este valor de pH, se eligieron los sistemas ácido acético/acetato de sodio y ácido cítrico/citrato de sodio. Con estos dos sistemas se trazaron los espectros de absorción del sistema, presentándose dos máximos a 658 y 610 nm, el pico de 610 nm es también independiente de la concentración de complejo formado, sin embargo, al comparar éste con el obtenido al imponer el pH con HCl/NaOH, se encuentra que es menor.

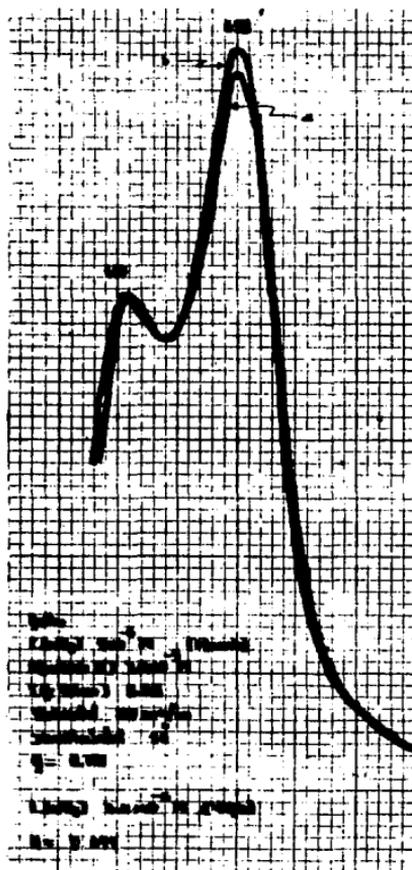


Fig 6.0 - Espectro de absorción del La-Ars III, pH = 3.2
 impuesto HCl/NaOH [Ars III] = $7.8 \cdot 10^{-5}$ M.

- a) [La] 7.810^{-5} M.
- b) [La] 9.810^{-5} M.

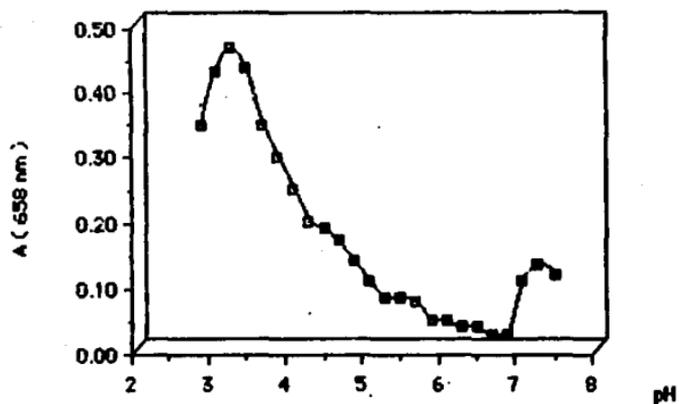


Fig 7.0 - Gráfica de A f(pH) para el La-Ars III,
 $[La] = 8.5 \times 10^{-6} M$ y $[Ars III] = 7 \times 10^{-5} M$; el
 pH se impone con Acido Citrico.

El pico de 658 nm no sufre alteración por la manera de imponer el pH (Fig 8.0). Se eligió el sistema ácido cítrico por dos razones:

- a) Aparentemente es inerte a la formación del complejo.
- b) Disminuye un poco más el pico de 610 nm que en el sistema HAC.¹

4.2.4. Concentración de Arsenazo III.

Para determinar esta variable se prepararon diversos sistemas a un pH de 3.2 impuesto con H_2L^2 y una concentración constante de La^{+3} de $6 \times 10^{-6} M$; la concentración de arsenazo III se varió en un intervalo de concentraciones de $5 \times 10^{-6} M$ a $5 \times 10^{-4} M$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó¹ que una relación de concentraciones de arsenazo III 3.5 veces mayor con respecto al Lantano, produce una absorbancia máxima del sistema, e independiente de la concentración de arsenazo III. Sin embargo, existe otra meseta en la gráfica, la cual nos indica una relación de 1:9.0

HAC ácido acético.

El pico de 610 nm es independiente de la concentración de complejo formado.

² ACIDO CITRICO.

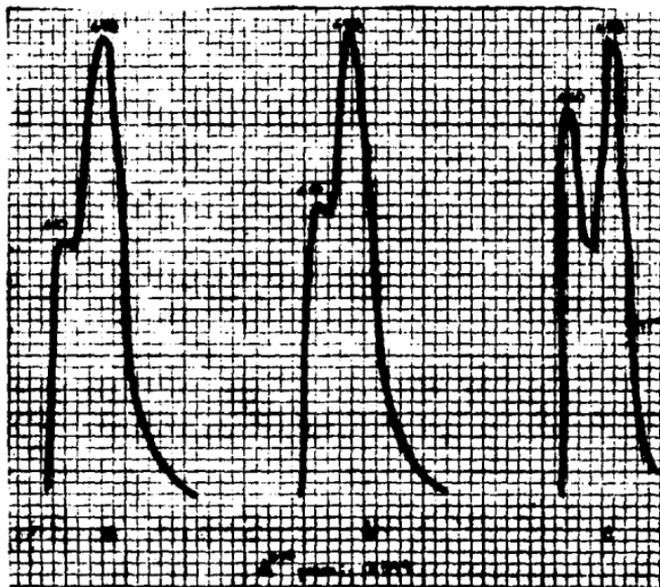


Fig 8.0 - Espectro de absorción del La-Ars III a
 pH= 3.2 a) Ac Cítrico b) Ac Acético c) HCl/NaOH
 [Ars III] 9×10^{-6} M. [La] 8×10^{-6} M.

veces en exceso al arsenazo III. Trabajar a concentraciones tan altas de agente cromogénico es poco práctico, por el aparato que se utilizó y por la cantidad de arsenazo III, que es muy alta.

4.2.5. Absorbancia en función del tiempo.

Este estudio se consideró en dos partes :

a) Estabilidad del arsenazo III.

Los resultados de absorbancia obtenidos en función del tiempo demuestran que el arsenazo III a pH = 3.2 es estable. El valor de absorbancia decae sólo 1.2 % del valor inicial después de 24 horas.

b) Estabilidad del sistema La-Ars III.

La concentración de arsenazo III fue de 7×10^{-5} M y una concentración de La^{+3} 2×10^{-5} M. Los resultados obtenidos nos indican que en un lapso de 30 minutos se mantienen constantes los valores de absorbancia. Para nuestros fines podemos considerar que el sistema La-Ars III es estable a las condiciones impuestas (Fig 9.0).

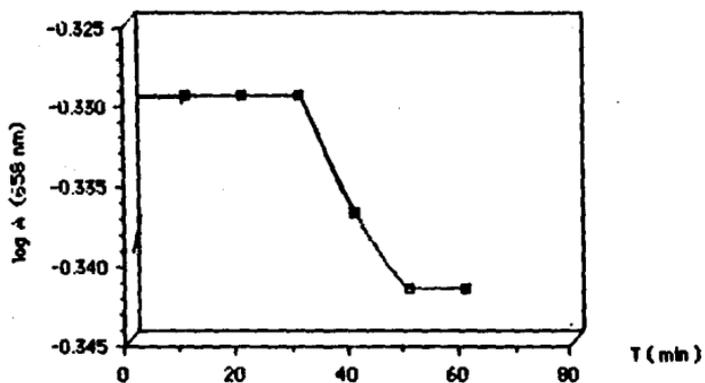


Fig 9.0 - Gráfica de log A f (tiempo) a un pH= 3.2
 impuesto con Ac Eléctrico [Ars]⁻⁵ III 7x10⁻⁵ M [La]⁻⁶ 8x10⁻⁶ M

4.3. Curva de calibración $A = f([La^{III}])$.

La curva de calibración se estableció bajo las condiciones óptimas. El intervalo de concentraciones en el cual se cumple la ley de Lambert y Beer es de $2.2 \times 10^{-6} M$ a $2.2 \times 10^{-5} M$.

Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron por mínimos cuadrados, obteniéndose un coeficiente de correlación lineal $r^2 = 0.9998$ y un coeficiente de absortividad molar $\epsilon = 48413 \text{ Lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Fig 10.0).

La ecuación que se obtiene bajo estas condiciones es la siguiente (14) :

$$A_{\lambda=650 \text{ nm}} = (-0.031514 \times 10^{-5} + 3.0498 \times 10^{-5}) + (48513 \pm 185.496) [La^{III}].$$

4.3.1. Reproducibilidad.

Un parámetro que se utiliza como medida de la reproducibilidad del método, es el coeficiente de variación C.V.; el cual es una medida de la variación relativa de los datos de absorbancia.

Para una concentración de lantano igual a $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. y una concentración de Ars III igual a $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ se obtuvieron los siguientes datos de absorbancia para el sistema La Ars III (10):

$$A_1 = 0.540 ; A_2 = 0.524 ; A_3 = 0.532 ; A_4 = 0.538 ; A_5 = 0.535$$

$$\bar{x} = 0.5338 \quad \sigma = 5.60 \times 10^{-3} \quad s = 3.136 \times 10^{-3}$$

\bar{x} = absorbancia promedio.

σ = desviación estandar.

s = varianza

Por lo tanto el coeficiente de variación C.V. es :

$$\text{C.V.} = \frac{100 \sigma}{\bar{x}} = \frac{100(5.6 \times 10^{-3})}{0.5338} = 1.04908 \%$$

el resultado obtenido demuestra que existe reproducibilidad en el método

4.4. Relación metal-ligando.

Se determinó la estequiometría del complejo por medio de las curvas de relaciones molares y variaciones continuas; se obtuvo un valor de n igual a 1 (Fig 11 y 12) el cual puede corresponder a una

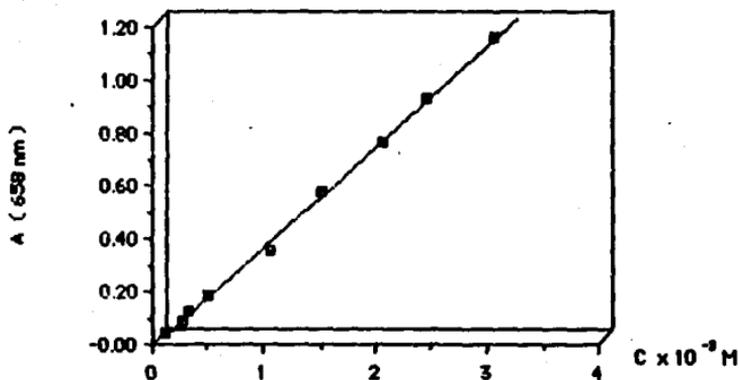


Fig 10.0- Curva de calibración promedio para La-Ars III⁻³
 pH = 3.2 ajustó con ácido cítrico y [Ars III] 7x10⁻³ M.
 Coeficiente de absortividad molar $\epsilon = 48413$ y $r^2 = 0.9998$.

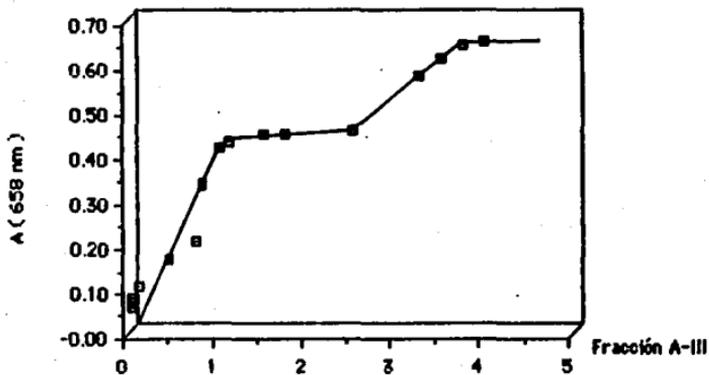


Fig 11.0 - Curva de Relaciones Molares $C_{Lo} = 8 \times 10^{-6} M$
 pH = 3.2 ajustó con ácido cítrico.

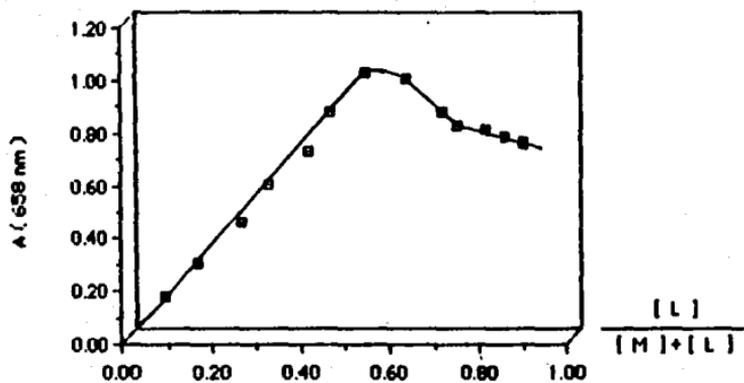


Fig 12.0 - Curva de Variaciones Continuas a pH = 3.2
 acido citrico $C_{total} = 1.957 \times 10^{-4} M$

En el equilibrio número 1 de interferencia, el ácido cítrico forma un complejo con el Lantano libre, lo cual repercute negativamente en la formación del complejo LaL_n . En el segundo equilibrio, el ácido cítrico, en presencia de un exceso de arsenazo III, da lugar a un complejo de estructura química desconocida (sistema X).

Plantear estas opciones, traería varias desventajas para el método analítico ya que existiría una competencia por el Lantano' de parte del arsenazo III como del ácido cítrico, lo cual repercutiría en el no cumplimiento de la Ley de Lambert y Beer.

Si experimentalmente se está cumpliendo la ley de Lambert y Beer en un intervalo amplio de concentraciones, los equilibrios de interferencia no son tan importantes; por lo tanto las desviaciones que se observan en las curvas no se deben únicamente a la presencia del sistema amortiguador. Se realizaron nuevamente las curvas en ausencia de sistema amortiguador (Fig 13 y 14). Como se puede observar, el valor de n es el mismo que se obtiene en el juego de curvas anteriores; sin embargo, la desviación, aunque disminuye, sigue presente.

Podríamos plantear entonces una posibilidad, en la cual en el sistema La-Ars III no exista únicamente un solo equilibrio de complejación, sino x equilibrios de complejación los cuales absorberían a 658nm. Si nuestro sistema estuviese constituido de un

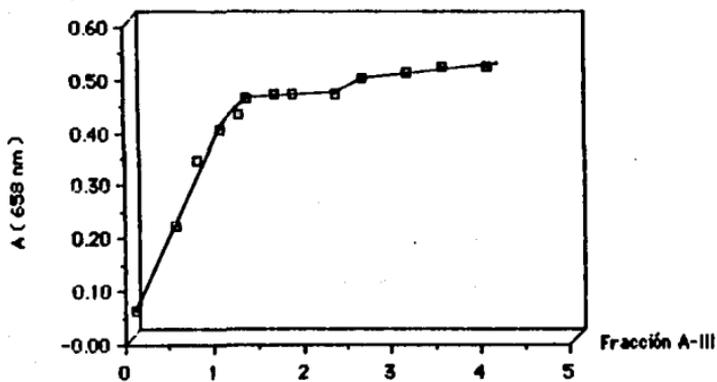


Fig 13.0- Curva de Relaciones Molares a pH = 3.2
 impuesto con HCl/NaOH $C_{Lo} = 8 \times 10^{-6}$ M.

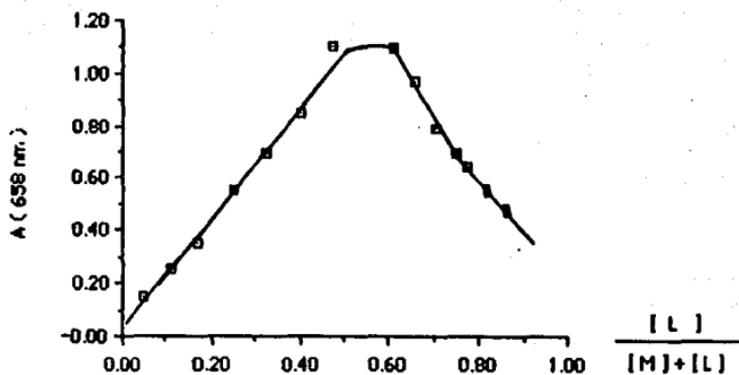


Fig 14.0- Curva de Variaciones Continuas a pH = 3.2
 impuestó con HCl/NaOH $C_{total} = 1.957 \cdot 10^{-4}$ M

solo equilibrio, las k'_f que se obtengan deberan ser autoconsistentes, ya sea para el monomero o para el dimero.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

VARIACIONES CONTINUAS		RELACIONES MOLARES	
$C_{total} = 1.956 \times 10^{-4} \text{ M.}$		$C_{La} = 8 \times 10^{-6} \text{ M.}$	
	Log β		Log β
MONOMERO			
Adsul [•]	6.541	-----	
Clásico	6.461	8.374	
Adsul ^{••}	4.132	-----	
Adsul ^{•••}	3.723	-----	
DIMERO			
Clásico	15.426	20.650	

• El cálculo se realizó con los tres últimos puntos de la curva.

••

El cálculo se realizó con los tres primeros puntos de la curva.

•••

El cálculo se realizó con todos los puntos de la curva.

PARA LAS TRES FORMAS DE CALCULO SE TOMO UNICAMENTE EL BRAZO IZQUIERDO DE LA CURVA.

Analizando los datos de K_f' para el monómero, se puede observar que no existe una autoconsistencia en ninguno de los valores, tanto para relaciones molares como variaciones continuas; solamente existe consistencia en el juego de datos para variaciones continuas realizando el cálculo con los tres últimos puntos, empleando Adsul y por el método clásico.

Podríamos afirmar que ambas curvas están constituidas de por lo menos dos equilibrios de complejación; el primero, que se encuentra al inicio de la curva y el segundo en el punto máximo de ésta, por lo tanto la parte media de la curva está constituida de una mezcla de complejos.

Si se analizan ahora los datos de K_f' para el dímero, se observa nuevamente una inconsistencia en los valores. Para el dímero no se realizó el cálculo de K_f' por Adsul, ya que la función que se obtiene no corresponde a la ecuación de una recta.

Lo anterior es indicativo que a las condiciones óptimas preestablecidas, tenemos una mezcla de complejos en el sistema La-Ars III, los cuales presentan absorción a 658nm.

La existencia de diversos equilibrios de complejación aunado tal vez a la presencia del sistema amortiguador, nos pueda dar la pauta para explicar las desviaciones que se obtienen.

C A P I T U L O 5

5.- CONCLUSIONES.

Se determinó las condiciones óptimas para la formación del complejo La-Ars III; la $\lambda_{\text{máx}}$ para el complejo es de 658 nm, existiendo un segundo pico a 610 nm el cual es independiente de la concentración de complejo formado, la $\lambda_{\text{máx}}$ para el arsenazo III es 540 nm; el pH es 3.2 impuesto con ácido cítrico 0.1 M para el complejo; la relación metal-ligando es 1:3.5 veces en exceso el arsenazo III; las lecturas de absorbancia se deben tomar como máximo 15 minutos después de preparados los sistemas

Se cumple la ley de Lambert y Beer en un intervalo de concentraciones de 2.2×10^{-5} a 2.2×10^{-4} M de LaCl_3 , empleando una concentración de Ars III igual 7×10^{-5} M presentándose una reproducibilidad en el método del 98.95%.

No se determinó la K_f debido a que los métodos empleados no pueden diferenciar entre la formación de un complejo dimerico o monomérico; sin embargo, el cálculo de la constante para una estructura o la otra, es mucho mayor a 1, lo cual es indicativo que la complejación del La (III) por el Arsenazo III es significativa en las condiciones de trabajo.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

C A P I T U L O 6

6. - BIBLIOGRAFIA

1.- Adsul J.S; Ramanathan.

Some new approaches to the deviation of the molar absorptivity and formation constants of a complex from continuous variations data.
Anal Chim Acta --101, 157-167, (1978).

2.- Budesinsky B.

Spektrophotometrische untersuchuna der reaktion von Arsenazo III mit H^+ , La^{+3} , Sa^{+3} , Gd^{+3} , Dy^{+3} und Yb^{+3} .
Collection Czechoslov Chem Commun 28, 2902-2912. (1963).

3.- Cotton F.A.

Química Inorgánica Avanzada.
Edit Limusa México 1985.

4.- Dean John A.

Lange's Handbook of Chemistry.
Edit McGraw-Hill New York 1984.

5.- Eying Leroy.

Science and Technology of rare earth Vol 1.
Pergamon Press, Paris 1964.

6.- Flahuat. J.

Les elements des Terres Rares.
Edit Masson el Paris 1975.

- 7.- Gómez Moliné Rosa Margarita.
Importancia de las Tierras Raras
Ciencia y Desarrollo 76 año XIII (1978).
- 8.- Gschneider K.A.
Rare earth speciality inorganic chemicals
American Chemical Society Special Issues Sales Department.
Washington D.C. 1981.
- 9.- Hampel Clifford.
The Encyclopedia of the chemical elements.
Reinhold Book Corp New York 1982.
- 10.-Harnett Donald L.
Introducción al análisis estadístico.
Edit Addison Wesley México 1987.
- 11.-Huheey James. F.
Inorganic Chemistry.
Edit Harla & Row New York 1985.
- 12.-Kötily and Sůcha
Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry.
Ellis Horwood 1985.

13.-Laufer F. ; Pérez G.

Métodos espectrofotométricos en la determinación de Tierras Raras.

Revista Sociedad Química de México. 36 No 1, 26-34, (1986).

14.-Levine Ira N.

Fisicoquímica.

Edit McGraw-Hill México 1983.

15.-Muk A.A.; Nikole V.N.

Ortho effects of carboxyl, sulpho and arsono groups on the protonation and dissociation constants of mono - azo and bis azo chromotropic acid derivatives.

Talanta 24 1296-1299, (1974).

16.-Ramette Richard.

Equilibrio y Análisis Químico.

Edit Fondo Educativo Interamericano; México 1981.

17.-Bavin S.B.

Analytical use of Arsenazo III.

Talanta 8, 673-686, (1961).

18.-Idem.

Arsenazo III and its analogues III.

Talanta 19, (11), 1437-1441, (1972).

19.-Idem.

The electronic structure of Arsenazo III in media of different acidity.

Talanta 15, 913-920, (1968).

20.-Idem.

The mechanism of complex formation between Arsenazo III and certain elements.

Talanta 11, 7-19 (1964).

21.-Spitsyn P.K.

Spectrophotometric study of Arsenazo III and its complexes.

Zhur Analit Khim. 25, 8 1503-1509, (1970).

22.-Skoog and West.

Química Analítica.

Edit McGraw-Hill México 1989.

23.-Vickery G.K.

Chemistry of Rare Earth.

Butterworths Corp. London. 1970.

24.- Perrin.D.

IUPAC Chemical Data Series No 22 Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part B Organic Ligands United Kingdom. Pergamon Press 1983.