

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA PEREZONA

Y SUS REACCIONES CON ESTAÑO"

EUGENIO OCTAVIO REYES SALAS

QUIMICO

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

LAB TESIS 1973
NO M.T. 283
CCHA 290
REC. _____



Jurado asignado:

Presidente : Prof. Francisco Fernández Noriega.

Vocal : Profra. Cira Piña Pérez.

Secretario : Profra. Ma. Antonia Dosal Gómez.

1er. suplente : Profra. Ma. Isabel Carrillo Blando.

2do. suplente : Prof. Fouad Chouaib Rahmy.

El tema se desarrolló en el departamento de Química

Analítica. D.E.S. Fac. Química de la U.N.A.M.

Sustentante : Eugenio Octavio Reyes Salas.

Asesora : Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez.

I N D I C E

I N D I C E .

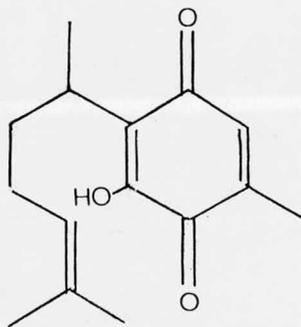
Capítulo	página
I .- INTRODUCCION .	1
II .- TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS.	3
1.- Examen preliminar cualitativo.	3
2.- Examen cuantitativo de la reacción colorida.	4
3.- Técnica auxiliar empleada.	15
III.- PARTE EXPERIMENTAL.	17
1.- Medios experimentales utilizados.	17
2.- Desarrollo de la parte experimental.	19
2.1.- Examen preliminar cualitativo.	19
2.2.- Examen cuantitativo de la reacción colorida.	22
2.3.- Polarografía.	45
IV .- CONCLUSIONES.	48
V .- BIBLIOGRAFIA.	50

I N T R O D U C C I O N

1.- INTRODUCCION .

La perezona, o ácido pipitzahóico (referencia 14), es una quinona que fue aislada por primera vez en 1852 por el Dr. Leopoldo Río de la Loza (ref. 17). En forma natural se encuentra en el pipitzahuac (*Trixis pipitzahuac*, planta de la familia de las compuestas), que era ya conocido en México antes de la conquista española (ref. 18) y se utilizaba por sus propiedades medicinales (ref. 13), principalmente como purgante enérgico.

Esta sustancia ha sido objeto de numerosos estudios relacionados con su aislamiento, síntesis, configuración y transformación en otros compuestos (referencias 4, 5, 9, 11, 13, 15, 16, 19, 20, 22, 25). La estructura correcta, asignada en 1965 (ref. 1 y 3), se indica a continuación:



Esta estructura permite suponer que la sustancia presente propiedades ácido-básicas, oxidorreductoras y complejantes, por lo que el estudio de la perezona reviste gran interés para el químico analítico. En efecto, existe la posibilidad de utilizar este compuesto como indicador ácido-base, ya que se ha visto que en varios disolventes su forma ácida presenta una coloración amarilla y la básica, morada (ref. 5 y 25). De sus características redox puede mencionarse, entre otras, el que la forma oxidada sea colorida y la reducida incolora (ref. 16). Sus propiedades

complejantes han sido demostradas en algunos trabajos efectuados recientemente (ref. 15).

Por todo lo antes mencionado, resulta evidente que la perezona es una sustancia potencialmente útil en análisis químico y que, para poder aprovechar las ventajas que en este campo pudiera ofrecer, se requiere un conocimiento amplio y detallado de sus propiedades y los equilibrios en los que interviene.

Las propiedades complejantes de este compuesto con algunos iones metálicos han sido objeto de estudio de varios investigadores (ref. 15); sin embargo, no se encuentran en la bibliografía estudios que involucren iones que participen simultáneamente en equilibrios redox y de complejación.

Basándose en lo anterior y considerando que el estaño es un elemento que presenta propiedades de complejación y óxidorreductoras, en el presente trabajo, y como una forma de contribuir a este conocimiento, se ha iniciado el estudio de las reacciones entre la perezona y el estaño.

TECNICAS
EXPERIMENTALES
EMPLEADAS

II.- TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS .

De una forma general puede decirse que la espectrofotometría visible es la medida de la energía radiante absorbida por un sistema coloreado. Para una investigación espectrofotométrica del mismo, es necesario considerar numerosos factores, así como un orden para su estudio. Existen diversos métodos que pueden emplearse en este tipo de investigaciones; sin embargo, al iniciar el desarrollo del presente trabajo práctico se decidió seguir, por considerarlo lógico, el orden propuesto por G.F. KIRKBRIGHT (ref. 10), aunque cabe aclarar que se consideraron algunas variables que no fueron especificadas por este autor y que algunos de los estudios que propone no se realizaron en este trabajo.

A continuación se presentan, en forma breve, las técnicas utilizadas.

II.1 .- Examen preliminar cualitativo.

Si el reactivo por estudiar es un compuesto orgánico, se realiza, como primer sondeo, un rápido procedimiento de prueba a pequeña escala.

El reactivo se disuelve en el solvente adecuado y se observan sus reacciones con diversos iones inorgánicos en medios ácido, neutro y alcalino, utilizando pequeñas celdas de vidrio o una placa de gotas.

Cuando se obtienen una o más reacciones coloridas con un reactivo particular, es necesario hacer una consideración cualitativa de la intensidad del color, su velocidad de desarrollo o su decoloración y la dependencia de estos factores con el pH de prueba, el solvente usado para disolver el reactivo y el anión

que acompaña al catión.

En esta etapa es posible también considerar la sensibilidad práctica de la reacción mediante una determinación experimental sobre una placa de gotas; el límite de detección (llamado también límite de perceptibilidad), que es la cantidad mínima de sustancia, expresada en γ , puede ser detectada en un ensaye.

Así mismo, para tener una primera idea sobre la selectividad de la reacción es posible efectuar una investigación cualitativa del efecto de agentes enmascarantes sobre la reacción colorida, en presencia o ausencia de otros iones.

De esta forma, los estudios preliminares efectuados en una placa de gotas o en pequeñas celdas de vidrio pueden dar una gran cantidad de información útil para la planeación y el desarrollo del estudio cuantitativo de la reacción colorida.

11.2 .- Examen cuantitativo de la reacción colorida.

2.1 .- Reactivo.

De ser posible debe escogerse un solvente en el cual el reactivo orgánico en estudio sea apreciablemente soluble. El estudio cualitativo preliminar puede dar una guía sobre el solvente en el cual el reactivo es más estable y la reacción colorida más favorecida.

En el solvente empleado es posible determinar, con experimentos simples, la estabilidad de la disolución del reactivo orgánico ante la hidrólisis, luz natural, luz artificial, oxígeno y dióxido de carbono.

También es posible que el solvente elegido afecte la sensibilidad de la reacción colorida o la estabilidad espectrofotométrica de las especies coloridas formadas.

El solvente empleado para disolver el reactivo puede ser diferente de aquél en el que se efectúen las medidas de absorban-

cia y desarrollo del color, siempre y cuando la mezcla de ambos sea homogénea.

2.2.- Características espectrales.

Deben registrarse los espectros de absorción en la región visible y en ultravioleta cercano (de 300 a 750 nm) para el reactivo orgánico solo y para el reactivo en presencia de varias proporciones variables del ión inorgánico (empleando como blanco el disolvente solo); las proporciones deben elegirse de tal forma que se tengan soluciones con exceso tanto del ión inorgánico como del reactivo. También debe obtenerse el espectro de absorción sustractivo del compuesto coloreado frente al reactivo orgánico empleado como blanco.

Los resultados obtenidos permiten seleccionar la longitud de onda en la cual se obtengan la máxima sensibilidad y la mayor precisión, para lo cual debe elegirse la región de longitud de onda en que las disoluciones muestren una mayor diferencia en absorbancia. Sin embargo, esta longitud de onda elegida deberá ser confirmada cada vez que se varíe algún factor, principalmente el pH.

2.3.- Efecto del pH.

El examen cualitativo preliminar de la reacción colorida da una guía para elegir el intervalo de pH para el desarrollo de color. Dentro de este ámbito se realiza la elección del pH óptimo; para ello se preparan soluciones con concentraciones fijas del reactivo y del ión a determinar (por lo general, en presencia de un exceso conocido de reactivo), en las cuales se varía y controla el pH. La absorbancia de cada disolución deberá medirse frente a un blanco del reactivo, al mismo pH, después de

un intervalo definido de tiempo para que se haya desarrollado el color, y en un ámbito relativamente amplio de longitud de onda (30 a 40 nm) cercano al máximo de absorción del producto, de terminado en el espectro de absorción original.

Lo anterior asegura la observación de cualquier desviación en la banda de máxima absorción, que aparezca por efecto del pH

El efecto del pH se estudiará utilizando soluciones reguladoras y la fuerza iónica de dichas disoluciones deberá permanecer lo más constante posible en el intervalo de pH estudiado.

En una investigación rigurosa es conveniente, también, comparar los resultados obtenidos con el sistema amortiguador de pH original y los obtenidos empleando diferentes soluciones reguladoras para el mismo intervalo de pH; este hecho sirve para comprobar que la sensibilidad y el ámbito de pH óptimo de la reacción colorida no dependen del sistema regulador de pH.

En muchas ocasiones estas severas restricciones a la elección de los sistemas de regulación de pH convenientes, hacen preferible el ajuste del pH de las disoluciones con ácido o base diluïdos antes de las medidas de absorbancia y la comprobación experimental de estos valores de pH después de efectuar dichas mediciones.

Puesto que los valores de pH pueden variar al emplear solventes no acuosos, deben indicarse claramente los componentes del solvente y el método de calibración empleado.

En general, debe evitarse el uso de soluciones reguladoras de pH cuyos componentes puedan dar origen a reacciones secundarias.

2.4 .- Efecto de la concentración de reactivo.

La mayoría de los métodos espectrofotométricos para la determinación de especies orgánicas o inorgánicas se basan principalmente en:

- i) .- Reacciones de formación de complejos,
- ii) .- un proceso de óxidoreducción o
- iii).- un efecto catalítico.

En cada tipo de reacción, la producción de la especie colorida cuya absorbancia es medida (y por lo tanto la sensibilidad del método) está afectada por la concentración del reactivo, y es importante establecer la concentración del mismo requerida en cada caso.

Cuando la reacción colorida involucra el uso de más de un reactivo que desarrolle el color, la concentración óptima de cada uno deberá establecerse en presencia de una concentración fija de los otros (en algunos niveles de concentración).

2.5 .- Orden de adición, velocidad de formación del color y estabilidad.

Con frecuencia, el orden en el cual son mezclados los reactivos, tiene un marcado efecto sobre la reacción colorida y la velocidad de desarrollo del color.

La absorbancia producida en la longitud de onda, ρ ll y concentración de reactivo óptimos, deberá compararse para diferentes órdenes de adición y tiempos de desarrollo del color (manteniendo constante la concentración de la especie por determinar).

Se puede obtener la gráfica de absorbancia en función del tiempo (A vs. t) en la cual se observa, si el comportamiento es ideal, que después de un período corto de tiempo se alcanza un

valor máximo de absorbancia, el cual permanece constante durante un lapso relativamente grande.

La estabilidad del color producido se estudiará en lapsos más grandes que los empleados para el estudio de desarrollo del mismo.

No es necesario que la absorbancia de la disolución permanezca constante indefinidamente, pero sí que sea relativamente constante el tiempo suficiente para evitar trabajar a tiempo fijo.

Las causas de la inestabilidad pueden ser estudiadas posteriormente por medida de la absorbancia del reactivo y del producto (utilizando el solvente como blanco) a diferentes tiempos y bajo diferentes condiciones (por ejemplo, condiciones ambientales, bajo atmósfera de CO_2 , con luz natural, etc.).

2.6.- Efecto de la temperatura.

Muchas de las reacciones que se estudian por determinaciones espectrofotométricas dependen de la temperatura. El estudio de esta variable es importante principalmente cuando la reacción es del tipo de óxido-reducción o se efectúa entre dos o más reactivos orgánicos.

La variación de la absorbancia respecto a la temperatura a la cual se desarrolla el color, deberá ser investigada en el intervalo de temperaturas que probablemente se encuentren en el laboratorio. Se sugiere un ámbito entre 15 y 35 °C.

Si existe una dependencia marcada de la absorbancia respecto a la temperatura de desarrollo y medida del color, debe especificarse la temperatura de trabajo.

2.7 .- Naturaleza del complejo .

Un estudio completo de la determinación espectrofotométrica de un ión metálico con un reactivo orgánico, deberá incluir una investigación de la naturaleza de las especies coloridas cuya absorbancia es medida. Cuando se obtenga un quelato metálico, deberá ser determinada su fórmula empírica en solución. En ocasiones es posible aislar el complejo sólido de la solución, para un análisis elemental directo. Sin embargo, a menudo es difícil o imposible de aislar el complejo sin que sufra cambios y su fórmula empírica deberá encontrarse entonces mediante medidas en solución. A menudo, para este tipo de estudios son aplicadas diversas técnicas como por ejemplo, de polarografía, potenciometría, extracción con solventes, intercambio iónico, etc.

Los métodos más frecuentemente empleados para investigar la relación metal-ligando (M-L) en un complejo colorido y la determinación de las constantes de formación y de disociación, que forman la base de un nuevo método espectrofotométrico, son los métodos de relación molar (ref. 19 y 20), el de variaciones continuas (ref. 21 y 22) y el de relación de pendientes (ref. 23), aunque existen otros interesantes métodos que pueden emplearse. Por lo general estos métodos son adecuados para determinar la relación M-L y la constante de equilibrio para la reacción.

Los resultados obtenidos al emplear los métodos de variaciones continuas y relaciones molares, frecuentemente son utilizados para calcular el grado de disociación del complejo y permiten el cálculo de la constante de estabilidad condicional (para ello deben realizarse experiencias a varias concentraciones).

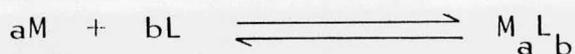
Sabiendo el grado de disociación del complejo puede conocerse la constante de estabilidad (K).

Cabe mencionar que la constante de la reacción de complejación, obtenida por estos métodos, es una constante condicional, la cual depende de la fuerza iónica del medio, del pH del mismo y de los otros equilibrios posibles de las especies presentes.

A continuación se presentan los aspectos fundamentales de los métodos espectrofotométricos más empleados y que se han mencionado antes.

2.7.1 .- Método de variaciones continuas isomolares.

Este método fue ideado por JOB (ref. 8) quien supuso que era solamente aplicable a relaciones molares 1:1 entre los reactivos. VOSBURG y COOPER (ref. 21) demostraron que el método es aplicable a complejos de relación molar superior. El fundamento del método es el siguiente: Se considera la reacción:



en la que el complejo M_aL_b es coloreado; M y L (el metal y el ligando) pueden ser incoloros o coloreados, no debiendo, en este último caso, tener absorción apreciable en la longitud de onda de absorción máxima del complejo.

Las disoluciones de M y de L se preparan en la misma concentración molar y con ellas se hace una serie de disoluciones en la que la concentración molar de $(M+L)$ sea constante, pero en la que la relación de M a L varíe. Se mide la disolución final resultante de la mezcla de las disoluciones preparadas (de la serie), en la longitud de onda óptima (que suele ser la de máxima absorción del complejo M_aL_b) y se representan los valores de la absorbancia (A) frente a la fracción molar de L o de M (en el segundo caso corresponde a $C_M / C_M + C_L$, siendo C_M y C_L

las concentraciones molares de M y de L en las disoluciones de la serie preparada). La gráfica presentará un máximo cuando se empleen cantidades estequiométricas de M y de L., es decir, a la fracción molar que corresponde a la composición del complejo formado.

Cuando el complejo está disociado, al representar la función A vs. fracción molar del catión (o del ligando), no se obtiene un máximo agudo sino achatado, recurriéndose entonces, para localizar el punto de composición estequiométrica del complejo, a la extrapolación de los primeros y últimos tramos de la curva, en donde la disociación ha sido suprimida debido al exceso de uno de los reactivos.

Si no se forma más de un complejo, se obtendrá solo un máximo, pero si se forman más de uno, cada cual con su espectro de absorción característico, deben efectuarse las medidas de la absorbancia a diferentes longitudes de onda (que serán las apropiadas a cada una de las especies complejas formadas) y las diferentes curvas de variaciones continuas obtenidas, darán la composición correspondiente a los diversos complejos.

2.7.2 .- Método de la relación molar.

Considérese nuevamente la reacción:



con las mismas suposiciones anteriores, es decir, que el complejo es coloreado, pudiendo ser M y L incoloros o coloreados.

Manteniendo constante la concentración de uno de los reactivos y adicionando el otro en concentraciones variables, se obtiene la máxima formación del complejo (si éste se encuentra poco disociado), cuando la concentración añadida corresponde a la

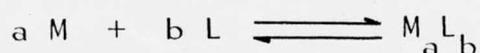
relación estequiométrica. YOE y colaboradores (ref. 23 y 24) demostraron que en este caso, al representar gráficamente la absorbancia frente a la relación molar (L/M cuando se mantiene M constante, o M/L cuando es L la que se mantiene constante) de la serie de disoluciones, se obtiene una línea recta que va desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia la pendiente y alcanza una absorbancia constante (saturación).

Cuando el complejo está disociado en forma apreciable, aparece en la gráfica una curvatura alrededor de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. En este caso, la extrapolación de los tramos inicial y final de la curva, hasta alcanzar el punto de intersección de las dos ramas, puede definir la relación de composición en la reacción.

2.7.3 .- Método de la relación de pendientes.

El método de relación de pendientes, ideado por HARVEY y MANNING (ref. 7) tiene el siguiente fundamento:

Supongamos nuevamente la reacción:



Si en dos series de experiencias, uno de los reactivos se añade en un exceso suficiente para evitar la disociación del complejo, la concentración de la especie formada en cada caso será proporcional a la concentración del otro, teniéndose entonces:

$$\left[M_a L_b \right] = C_M / a \quad \text{y} \quad \left[M_a L_b \right] = C_L / b \quad (1)$$

En el primer caso la concentración del complejo está dada por la relación C_M / a , cuando el ligando (L) está en exceso y en el segundo caso, en que la concentración del complejo depende de C_L / b , cuando el catión metálico está en exceso (C_M y C_L son las concentraciones totales de los reactivos M y L respectivamente).

Si A es la absorbancia de una disolución cualquiera, ϵ (épsilon) el coeficiente de extinción molar del complejo M_aL_b y l el espesor de la celda, se tiene:

$$A = l \left[M_aL_b \right] \quad \text{y} \quad \left[M_aL_b \right] = A / l \quad (2)$$

Igualando (1) y (2), se tiene:

$$\frac{A}{l} = \frac{C_M}{a} \quad \text{y} \quad \frac{A}{l} = \frac{C_L}{b} \quad (3)$$

de donde:

$$A = l C_M / a \quad \text{cuando L está en exceso}$$

$$A = l C_L / b \quad \text{cuando M está en exceso}$$

Trazando para cada serie de experiencias, A en función de las concentraciones totales de M y L, respectivamente, se tienen dos rectas cuyas pendientes son:

$$p_1 = l / a \quad \text{y} \quad p_2 = l / b \quad (4)$$

y por lo tanto:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{b}{a} \quad (5)$$

El método de relación de pendientes presenta ventajas sobre los dos métodos anteriores para los casos en que el complejo está tan disociado que las representaciones de variaciones continuas o de relación molar dan líneas con excesiva curvatura, que conducen a errores grandes en la extrapolación y ambigüedades en

la composición de los complejos. Como en el método de relación de pendientes las medidas se verifican en disoluciones que contienen un gran exceso de uno de los reactivos, se suprime la disociación del complejo. Sin embargo, el método presenta el inconveniente de estar limitado a la formación de un solo complejo simple, ya que si se forma más de un complejo entre M y L, las disoluciones que contengan exceso de M estarán concentradas en el complejo más bajo (con menor porcentaje de L), y las que tengan exceso de L serán ricas en el complejo más alto del sistema (aquel que presente un mayor requerimiento de L), por lo que en las dos series de disoluciones no se miden las mismas especies absorbentes.

2.7.4 .- Otros métodos.

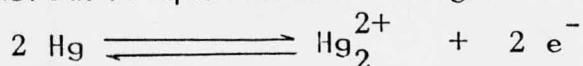
Para el estudio de la naturaleza del complejo existen otros métodos, como el del grado de disociación del complejo o el método de las absorciones proporcionales, que son más recientes que los mencionados en los apartados anteriores, y que han permitido obtener resultados satisfactorios a otros investigadores (ref. 6).

11.3.- Técnica auxiliar empleada.

3.1.- Polarografía. (ref. 2 y 12).

La polarografía es un método electroquímico de análisis que se basa en el estudio de las curvas intensidad de corriente--potencial (i/E) obtenidas con un electrodo de gotas de mercurio (E.G.M.). Este electrodo, que puede actuar como ánodo o como cátodo, consiste en pequeñas gotas de mercurio que caen de un tubo capilar (con un diámetro interno de 0.06 a 0.08 mm, aproximadamente); con este dispositivo se logra una renovación de la superficie del electrodo a medida que se forma la nueva gota de mercurio. La celda electroquímica se completa con un electrodo de referencia.

Con frecuencia, en la práctica, se emplea el E.G.M. para el estudio de las reacciones catódicas en una zona de potencial comprendido entre 0.0 y -2.0 V/ESC. En reducción el dominio de electroactividad está limitado por el medio empleado y en oxidación, por el mercurio que se oxida según la reacción:



En ausencia de reacciones químicas o fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, la intensidad de corriente que se mide (del orden de algunas decenas de microamperios), es una corriente por difusión, cuyo valor límite (meseta de difusión) es proporcional a la concentración de la especie electroactiva, expresándose esta relación como:

$$i_D = nk_D C$$

donde:

i_D : corriente límite de difusión

n : número de electrones que intervienen en la reacción elec -

troquímica.

k_D : constante de difusión (característica de la especie)

C : concentración de la especie electroactiva.

En esta relación se basan las aplicaciones analíticas de la polarografía.

Si las condiciones son adecuadas, la interpretación de las gráficas de intensidad de corriente vs. voltaje, o "polarogramas", permite conocer la naturaleza y las concentraciones de las especies electroactivas.

Cada meseta de difusión, u onda polarográfica, proviene de una nueva reacción en el electrodo, y cada una de estas reacciones se caracteriza por un "potencial de media onda", $E_{\frac{1}{2}}$, que ayuda a la identificación de la sustancia.

La sensibilidad del método permite su aplicación, con una precisión media del 2%, dentro del dominio de concentraciones comprendido entre 10^{-2} y 10^{-5} M. Cuando la concentración es inferior a 10^{-5} M, la intensidad de la corriente de difusión es del mismo orden de magnitud que el de la intensidad de corriente residual; sin embargo, actualmente es posible efectuar estas determinaciones empleando los métodos polarográficos modernos.

P A R T E
E X P E R I M E N T A L

III.- MEDIOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS .

1.1.- Instrumentos.

Las medidas de absorbancia fueron hechas en un espectrofotómetro VARIAN 635 con graficador VP-651B.

Los polarogramas se efectuaron con aparatos TACUSSEL tipo I con graficador EPL2 ; se emplearon, además del electrodo de gota de mercurio, uno de calomel y un electrodo auxiliar de Pt.

Para la determinación del punto de fusión de la perezona se empleó un dispositivo marca FISHER.

1.2.- Material de laboratorio.

Matraces volumétricos de vidrio PYREX de 10, 25, 50 y 100 ml
Pipetas COREX graduadas de 1 y 2 ml, con divisiones de centésimas.

Pipetas volumétricas de 1, 2, 4, 5, y 10 ml marcas PYREX e IVA.
Buretas de precisión de 10 ml con divisiones de centésimas, marca PYREX.

Tubos de ensayo.

Recipientes de uso común en laboratorio.

1.3.- Sustancias empleadas.

Perezona (ver apartado 2.1.1 del capítulo III).

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ R.A. de "Técnica química S.A."

PdCl_2 R.A. marca MERCK.

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ reactivo analítico marca BAKER.

HgCl_2 R.A. marca MERCK.

$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ reactivo analítico marca MERCK.

$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ R.A. marca MERCK.

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Q.P. marca FISHER SCIENTIFIC COMPANY.

Sílica-gel para cromatografía en capa fina, marca MERCK.

III.2 .- Desarrollo de la parte experimental.

2.1 .- Examen preliminar cualitativo.

2.1.1. .- Control de pureza de la perezona.

El desarrollo experimental de un trabajo analítico requiere conocer exactamente las concentraciones de los reactivos empleados en todas las muestras preparadas.

Para iniciar este trabajo se contaba con un reactivo obtenido por extracción de la raíz seca y molida de Trixis pipitza huac, proporcionado por el departamento de Química farmacéutica de la Fac. Química U.N.A.M.; dicho reactivo se suponía puro. Sin embargo, según referencias (ref. 15), la perezona es una sustancia fotoquímicamente inestable y el lote disponible contaba con varios meses de haber sido obtenido, por lo cual se consideró conveniente, pese a que la perezona había sido guardada al abrigo de la luz, controlar su pureza.

El punto de fusión determinado ha sido 101 - 103 °C (sin corregir), mientras que el reportado en la bibliografía (ref.14) es de 103 - 104 °C .

Como una forma de comprobar la pureza del reactivo, se ha empleado la técnica de cromatografía en capa delgada, utilizando sílica gel como soporte y diferentes disolventes como eluyentes (benceno-acetato de etilo en proporciones variadas). Se encontró que, cualesquiera que fuesen las polaridades de los disolventes empleados, se observaba únicamente la aparición de una mancha; por lo anterior se consideró que el reactivo era puro.

2.1.2.- Reaccionabilidad química de la perezona con diversos cationes.

El estudio cualitativo previo sobre la reaccionabilidad de la perezona con diversos cationes metálicos se llevó a cabo en tubos de ensaye, empleando como disolvente etanol y utilizando siempre el mismo orden de adición de reactivos (perezona, cación).

Las condiciones de pH inicial fueron las fijadas por los propios reactivos sin que se utilizara ninguna solución amortiguadora del mismo.

Las observaciones se efectuaron a intervalos regulares de tiempo (cada 15 minutos durante la primera hora y aproximadamente cada 30 minutos hasta la cuarta hora).

Cabe mencionar que los resultados obtenidos cuando se agregaron los acetatos de plata y de mercurio y que se encuentran anotados en la fig. 1, al igual que las demás observaciones realizadas en este experimento, fueron distintos a los observados cuando se agregó acetato de sodio a la disolución de perezona. La anterior aclaración se ha efectuado para evitar confundir los resultados observados con los cambios provocados exclusivamente por reacción del tipo ácido-base de la perezona.

Basándose en los resultados experimentales obtenidos, con los que se han comprobado las propiedades complejantes de la perezona, se seleccionó, para su estudio, el sistema estaño-perezona que parecía dar lugar a reacciones sensibles de dos tipos:

- Formación de complejos
- Oxidorreducción.

L GANDO	CATION	CONDICIONES	RESULTADOS
Perezona	Pd(II)	anión: cloruro presencia de HCl	No se observó cambio alguno
perezona	Ag(I)	anión: acetato	cambio de color a rojo-violeta *
perezona	Hg(II)	anión: cloruro	sin cambio
perezona	Hg(II)	anión: acetato	cambio de amarillo a naranja-rojizo. *
perezona	Cd(II)	anión: nitrato	cambio de amarillo a azul
perezona	Sn(II)	anión: cloruro solución de preparación reciente	decoloración
perezona	Sn(II) Sn(IV)	anión: cloruro disolución preparada 2 días antes de efectuar la mezcla	cambio de amarillo a verde; después de unas horas cambia a anaranjado y luego a café.

* Resultados distintos a los observados cuando se agregó acetato de sodio a la disolución de perezona.

III.2.2.- Examen cuantitativo de la reacción colorida.

Para poder estudiar la influencia de todos los factores que intervienen en una reacción química, es necesario realizar un estudio sistemático para observar la influencia de la variación de cada uno de estos factores cuando se mantienen constantes to dos los demás. En el desarrollo del presente trabajo se mantuvieron constantes algunas de estas variables, cuyo estudio completo se efectuará en una etapa posterior.

Por lo antes mencionado, para este trabajo se ha considerado:

2.2.1.- Influencia del disolvente.

El disolvente puede intervenir de diferentes maneras en el desarrollo de la reacción, debido a su constante dieléctrica, sus propiedades ácidas y básicas, fenómenos de solvatación, etc. Una de las formas de controlar este factor ha sido el emplear, en todos los casos, etanol destilado.

2.2.2.- Efecto del pH.

En este caso se ha preferido trabajar a las concentraciones de H^+ proporcionadas por los propios reactivos, sin utilizar ninguna solución amortiguadora del pH.

En estas condiciones, el pH de cada disolución ha sido dado por la perezona y la sal de estaño empleada (en etanol).

El intervalo de concentraciones empleado ha sido siempre del orden de 10^{-3} a 10^{-4} M, por lo que puede considerarse que las variaciones del pH han sido pequeñas.

2.2.3.- Orden de adición.

Se ha conservado siempre el mismo orden de adición de los reactivos, siendo éste: perezona, catión.

Cuando se utilizaron soluciones del catión con diferentes grados de oxidación, se agregó primero el más oxidado.

2.2.4.- Efecto del anión.

Se ha controlado el efecto del anión empleando siempre la misma sal (en este caso el cloruro).

2.2.5.- Efecto de la temperatura.

En todos los casos se ha trabajado a la temperatura ambiental en el laboratorio.

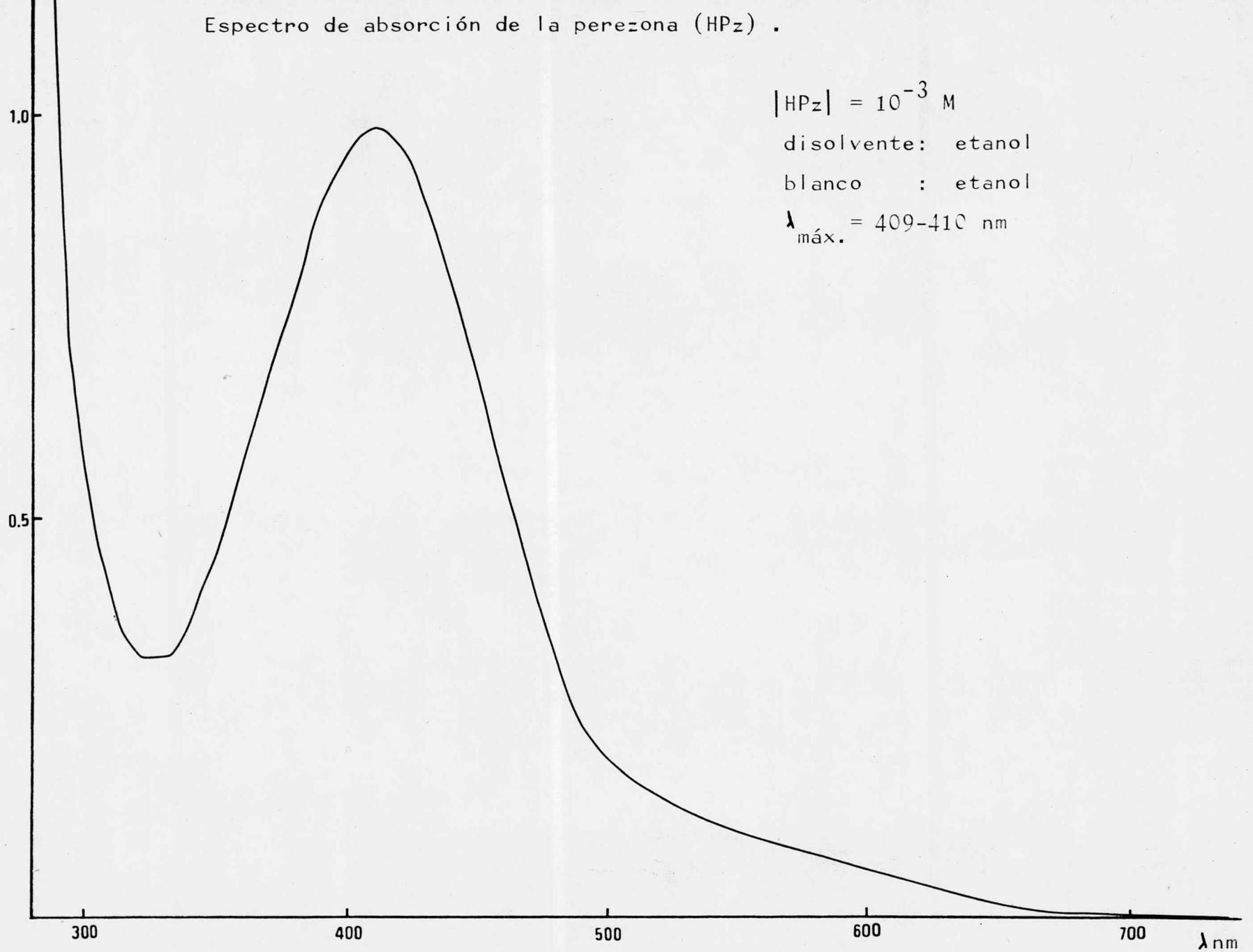
2.2.6.- Estudio del reactivo.

2.2.6.1.- Características espectrales.

Con una disolución 10^{-3} M de perezona se ha trazado su espectro de absorción en el intervalo de 300 a 780 nm, el cual se presenta en la figura II.

Se ha encontrado que, en el intervalo de longitudes de onda estudiado, la perezona presenta un solo máximo de absorción a 409-410 nm.

Espectro de absorción de la perezona (HPz) .



A_{409nm}

Efecto de la luz sobre una solución de perezona en etanol.

$$[HPz] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

blanco : etanol

$$\lambda = 409 \text{ nm}$$

x : solución protegida de la luz

o : solución expuesta a la luz

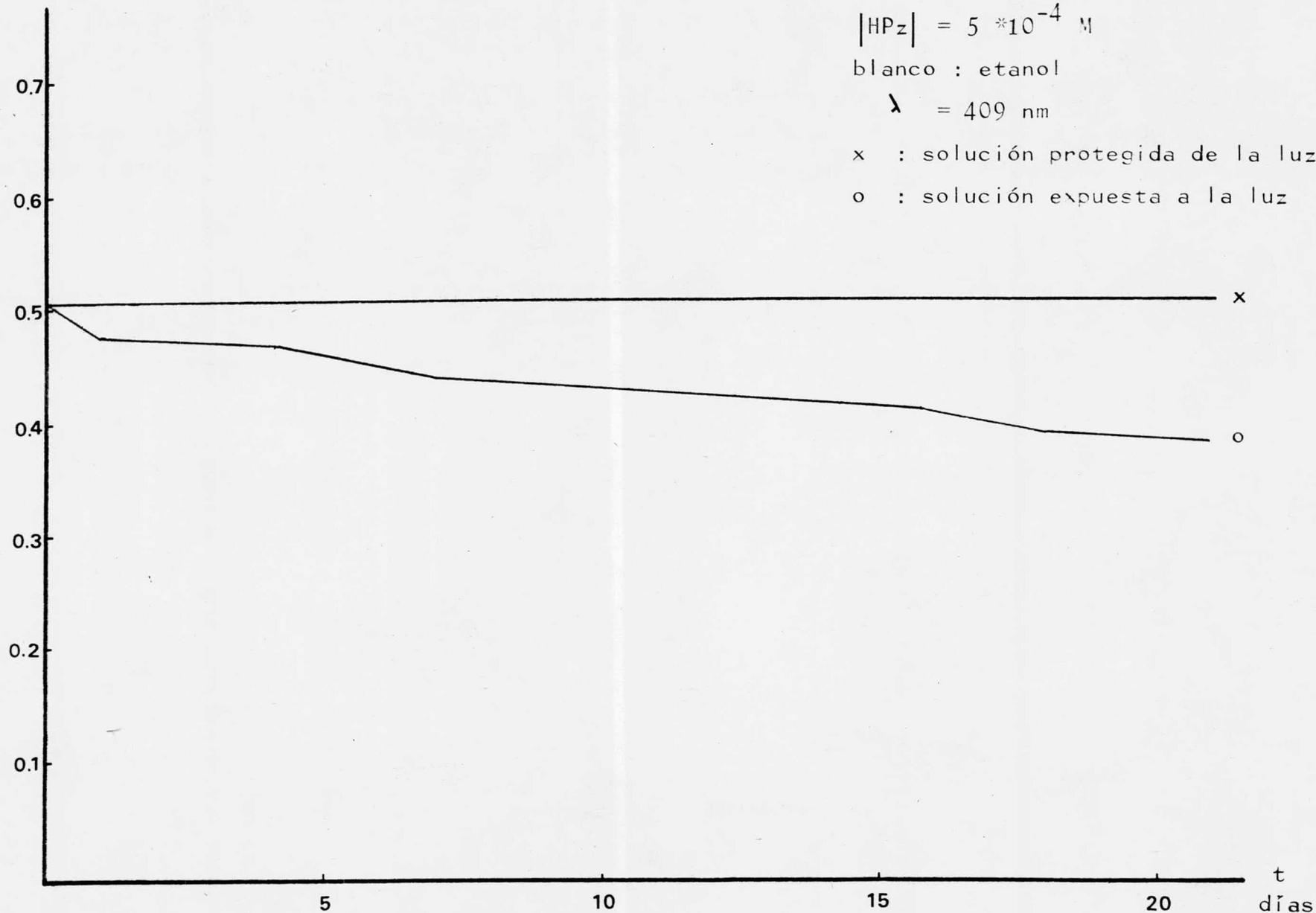


fig. III

A^{409nm}

Gráfica de la absorbancia de la perezona en función de su concentración (C).

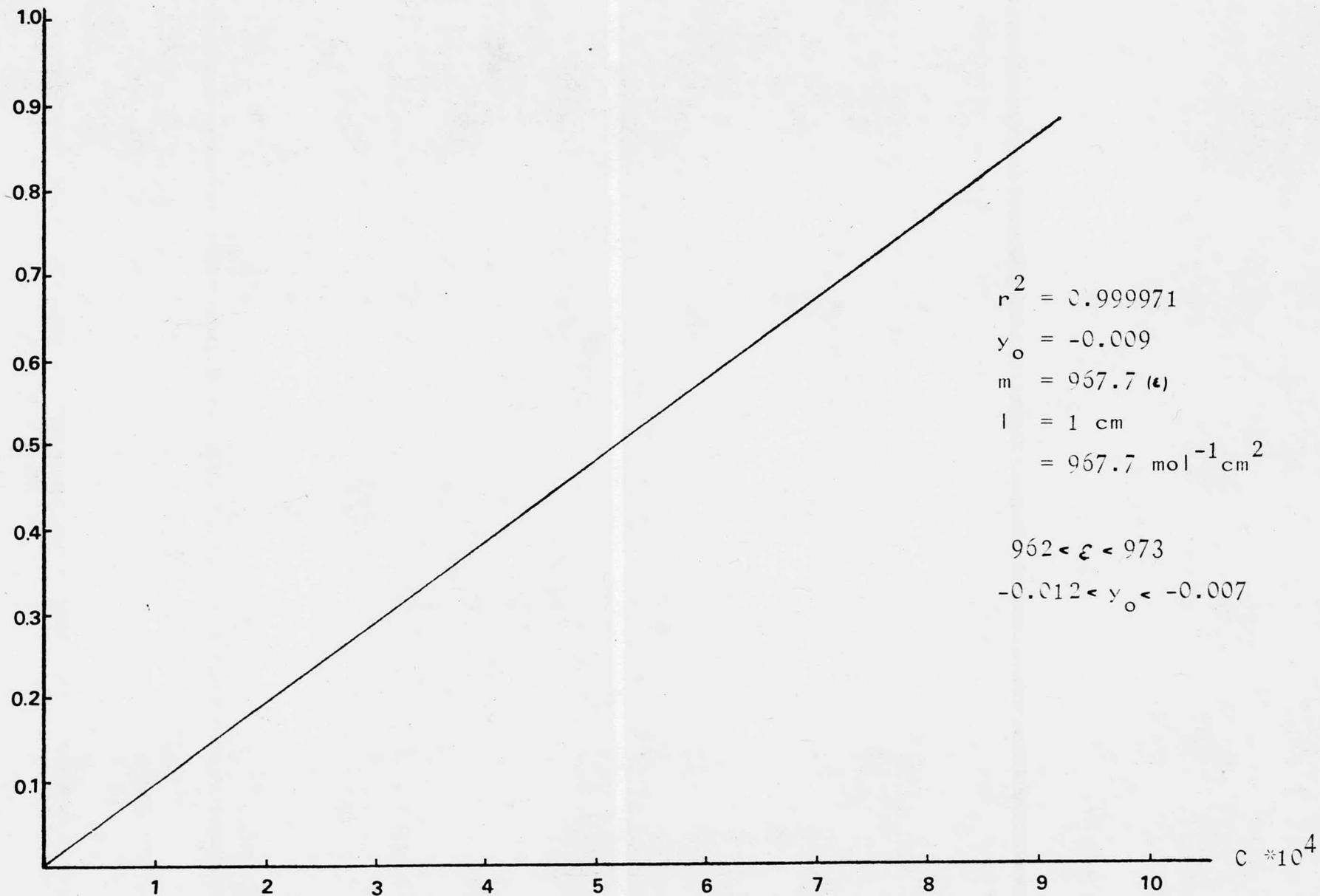


fig. IV

2.2.6.2.- Estabilidad.

Para estudiar la estabilidad de la disolución del reactivo orgánico ante la luz, se preparó una disolución de perezona $5 * 10^{-4}M$ que se dividió en dos partes; ambas fueron colocadas en recipientes similares, tapados, y mientras uno de ellos se mantuvo protegido de la luz, el otro fue expuesto a ella. Las lecturas de absorbancia vs. tiempo, obtenidas a 409 nm, se encuentran representadas en la gráfica de la figura III. La absorbancia de la disolución que fue mantenida en lugar oscuro no sufrió ninguna variación, mientras que la de aquélla que estuvo expuesta a la luz, disminuyó desde el primer día.

De lo anterior puede inferirse que las disoluciones de perezona deben protegerse de la luz, o bien, utilizarse recientemente preparadas.

2.2.6.3.- Verificación de la ley de Beer.

A partir de una disolución de perezona $10^{-3}M$ se hicieron varias diluciones y se midió la absorbancia de cada una de ellas a 409 nm; con los datos obtenidos se trazó la función absorbancia vs. concentración de perezona, que se encuentra representada en la fig. IV y en la cual se han indicado los parámetros convenientes.

En el intervalo de concentraciones estudiado ($2.5 * 10^{-5}M$ a $9 * 10^{-4}M$) se ha observado que la perezona sigue la ley de Beer.

Este experimento se repitió en otras ocasiones, obteniéndose siempre reproducibilidad.

2.2.7.- Estudio del sistema perozona-estaño.

2.2.7.1.- Espectro de absorción del sistema en presencia de un exceso de ligando.

Para una disolución con exceso de perozona, en relación M:L de 1:5, el espectro de absorción obtenido (empleando como blanco el disolvente solo) es igual al de la perozona pura. De lo anterior puede inferirse que, en estas condiciones, o bien no hay formación de complejo o la formación de éste no produce ningún desplazamiento del máximo de absorción del reactivo.

En base a los resultados obtenidos en el examen cualitativo previo (figura I) este experimento se efectuó empleando una disolución de Sn(II) de preparación reciente y otra que tenía ya varias horas de haber sido preparada; en ambos casos se obtuvieron resultados similares.

2.2.7.2.- Espectro de absorción del sistema en presencia de un exceso de catión.

Al mezclar el ligando con exceso de catión en relación M:L de 15:1 y utilizando como blanco el disolvente puro, se obtuvieron dos espectros diferentes. Si la disolución de Sn(II) empleada era de preparación reciente, no se obtenía ningún máximo de absorción en la zona estudiada del espectro (300 - 780 nm). Cuando la disolución del cloruro estanoico había sido preparada 48 h antes de mezclarla con la disolución de perozona, se obtuvieron espectros que se presentan en la figura V.

En dicha figura se observan 3 máximos de absorción (a 348-350 nm, a 418 nm y a 715-730 nm) al efectuar las lecturas de ab

sorbancia de la disolución (que presenta una coloración verde) una hora después de haber mezclado los reactivos; 6 h después de la mezcla se observa una disminución en los máximos a 418 y 725-730 nm y un aumento en el máximo de 348-350 nm; después de haber transcurrido este tiempo, el color observado en la disolución es anaranjado.

De los resultados anteriores es posible considerar que:

- La disolución de Sn(II), recientemente preparada, es lo suficientemente reductora como para reaccionar con la perezona y dar lugar a Sn(IV) y la correspondiente hidroquinona; dicha hidroquinona no forma complejos ni con el Sn(IV) producido, ni con el Sn(II) en exceso.
- Después de cierto tiempo, en una disolución preparada inicialmente con Sn(II), es posible comprobar experimentalmente la coexistencia de Sn(II) y (IV) (apartado III.2.3). Esta solución, con mezcla de cationes, no es lo suficientemente reductora como para dar lugar a una reacción redox con la perezona y, en estas condiciones, predominan equilibrios de complejación.

De lo anterior es posible deducir que la perezona, en presencia de la mezcla Sn(II)-Sn(IV), puede originar:

i).- Un solo complejo que presente 3 máximos de absorción.

Si se considera, por un lado, lo poco común de esta situación y, por el otro, que si ésta se presentara, los 3 máximos de absorción obtenidos deberían aumentar o disminuir en forma proporcional después de haber transcurrido cierto tiempo (por formación o descomposición del complejo), esta posibilidad puede ser descartada debido a que no es ésto lo ocurrido (fig. V).

ii).- Dos complejos. En este caso uno de ellos deberá tener 2 máximos de absorción y el otro sólo uno.

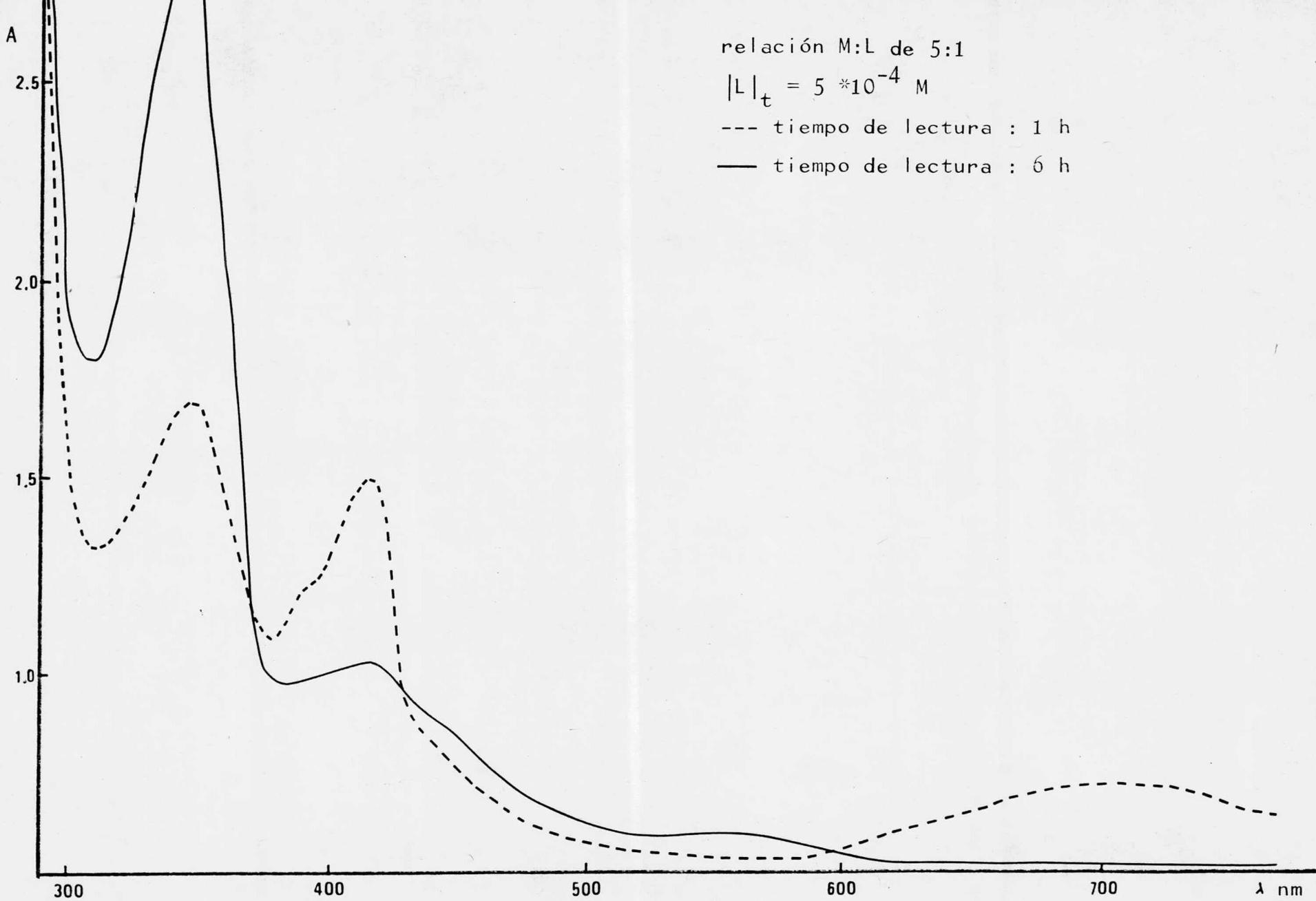


fig. V

Velocidad de desarrollo y estabilidad del color.

A_{348nm}

1.0

0.5

t
h

relación M:L de 10:1

$$|L|_T = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

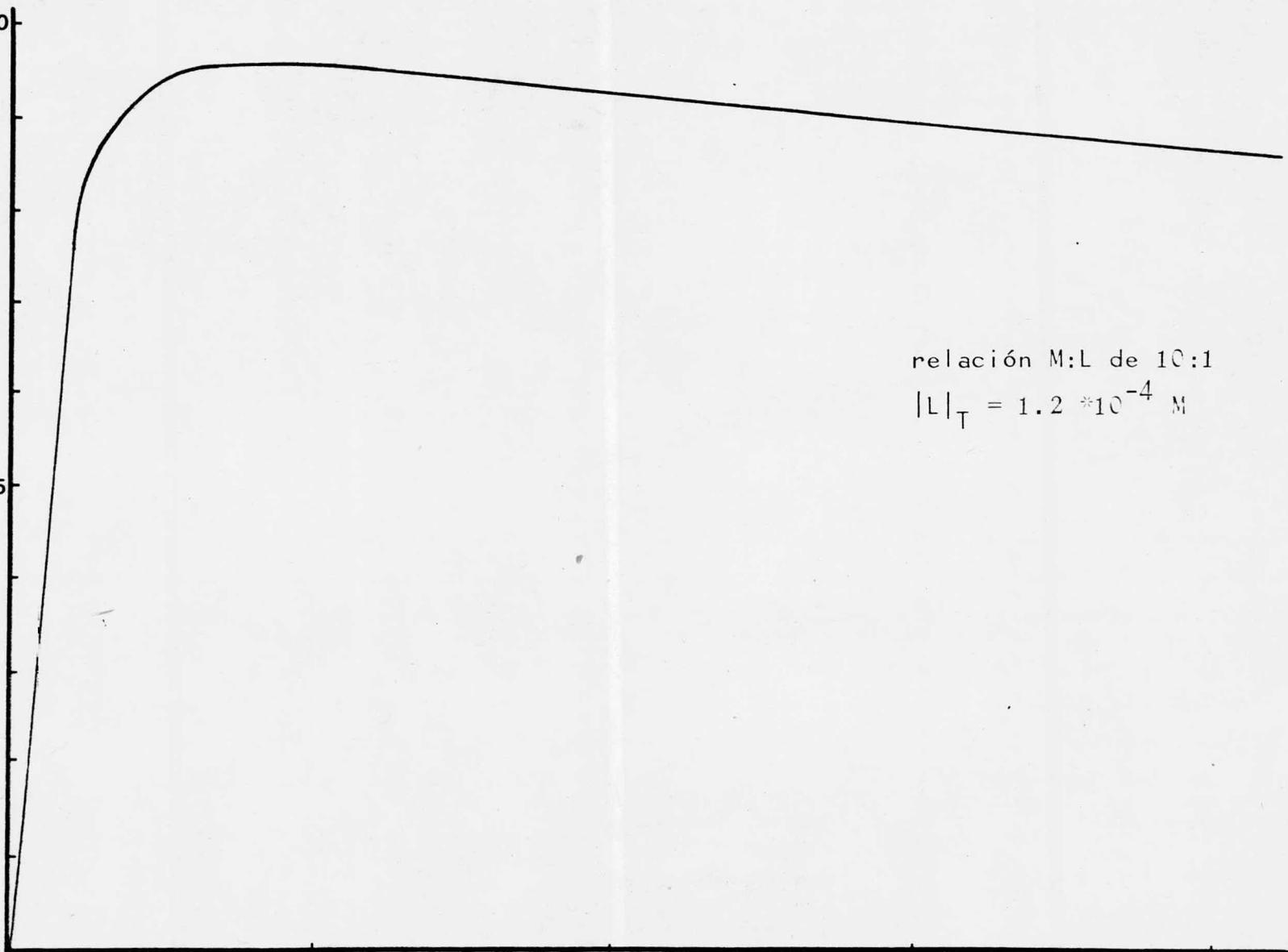
5

10

15

20

fig. VI



iii).- 3 complejos con un máximo de absorción cada uno (a 348-350, 418 y 725-730 nm).

La información que puede ser obtenida del trabajo precedente, no permite descartar ninguna de las dos últimas posibilidades planteadas; sin embargo, las observaciones del aumento de absor**u** bancia en el máximo de absorción a 350 nm y la disminución si - multánea de la de los máximos en 418 y 725-730 nm, permiten con**u** siderar la posibilidad de que, con el tiempo, el equilibrio de formación del complejo que absorbe a 350 nm sea favorecido a **ex** pensas del (de los) otro (s) equilibrio (s).

NOTA.- Para poder dilucidar si los complejos formados son de Sn(II) o de Sn(IV), debería haberse utilizado una disolu - ción que contuviera únicamente Sn(IV). Sin embargo, conside**u** rando que no existe cloruro estánico R.A. en el mercado na - cional y previendo que el pedido de importación habría de tardar varios meses en ser surtido, se decidió trabajar con una disolución que inicialmente contuviera sólo cloruro es - tanoso pero empleándola después de 3 días de haber sido pre**u** parada (lo que da por resultado una mezcla de Sn(II) y de Sn(IV) como ha sido mostrado en los polarogramas).

En la parte final de este trabajo, se pudieron explicar varios fenómenos al emplear el cloruro estánico importado.

2.2.7.3.- Velocidad de desarrollo y estabilidad del color.

Para realizar este estudio se efectuaron, en lapsos regula - res, las lecturas de absorbancia en los máximos de absorción mostrados en la figura V .

A la longitud de onda de 348 nm se observa que durante la primera hora hay un aumento progresivo y considerable de absor-

bancia, el cual disminuye hasta hacerse nulo y llegar a un valor máximo de absorbancia a partir de la tercera hora; este valor permanece constante durante un tiempo aproximado de 2 horas, pasadas las cuales empieza a disminuir (figura VI).

Las lecturas efectuadas en los máximos correspondientes a las longitudes de onda de 418 y 725-730 nm no se encuentran representadas, ya que estos valores resultaron menores a los que podían haberse esperado al considerar lo discutido en el apartado 2.2.7.2 y no dan información sobre la estabilidad del color del complejo (s); sin embargo, para este experimento se utilizó una disolución con relación M:L de 10:1, mientras que en el caso mencionado en aquel apartado la relación fue de 5:1 .

Si se considera que el máximo de absorción a 348-350 nm pudiera corresponder a un complejo polinuclear, estas diferencias podrían ser justificadas, puesto que un exceso de catión desplaza el equilibrio de formación de éste en detrimento de aquellos que tuvieran una relación estequiométrica M:L menor.

2.2.7.4.- Aplicación del método de variaciones continuas.

De acuerdo con el método propuesto por JOB (ref. 21), se preparó una serie de disoluciones en la que la concentración molar M+L se mantuvo constante (e igual a $3 \cdot 10^{-3}$ M) y se varió la fracción molar de cada uno de ellos. La absorbancia de las mismas se midió a las longitudes de onda elegidas, de acuerdo a lo mencionado en el apartado 2.2.7.2., utilizando como blanco el disolvente solo.

Tomando en consideración la ley de aditividad de las absorbancias y sabiendo que la perezona muestra una absorción considerable a las longitudes de onda de 350 y 418 nm (fig. II), se

efectuó, a dichas longitudes de onda, una corrección gráfica de los valores de absorbancia de aquellas disoluciones de la serie en las que pudiera haber exceso de ligando (cuando la fracción molar del ligando, x_L , de la disolución considerada es mayor a la x_L de la disolución de absorbancia máxima). Las gráficas de A vs. x_L (corregidas en los casos necesarios) se encuentran representadas en las figuras VII y VIII .

No obstante que las lecturas de absorbancia no fueron efectuadas en el tiempo considerado como óptimo, 3 - 5 h (debido a que en dicho tiempo los valores de absorbancia no fueron medibles), ha sido posible obtener cierta información.

La representación gráfica de la función absorbancia (A) vs. fracción molar del ligando (x_L) obtenida a 348 nm (figura VII) muestra que, a medida que la fracción molar de perzona aumenta, hay un incremento proporcional de los valores de absorbancia, hasta llegar a un máximo cuando x_L tiene un valor cercano a $1/3$; para valores mayores de x_L los valores de absorbancia disminuyen en forma irregular, indicando la presencia de varios complejos. El máximo observado induce a pensar en la presencia de un complejo del tipo M_2L .

Si se tomara en cuenta la coexistencia de Sn(II) y Sn(IV), así como las estabilidades relativas de los complejos que ambos pudieran formar, podría atribuirse dicho máximo a complejo(s) de relación estequiométrica M:L menor, sin embargo, las experiencias posteriores parecen confirmar la primera suposición.

En forma similar, a 418 nm (fig. VIII) se observa un máximo para un valor de la fracción molar del ligando entre 0.6 y 0.7, que pudiera corresponder a un complejo del tipo ML_2 . Se observa además otro máximo para un valor de x_L comprendido entre 0.3 y 0.4, el cual pudiera corresponder a un complejo de relación es-

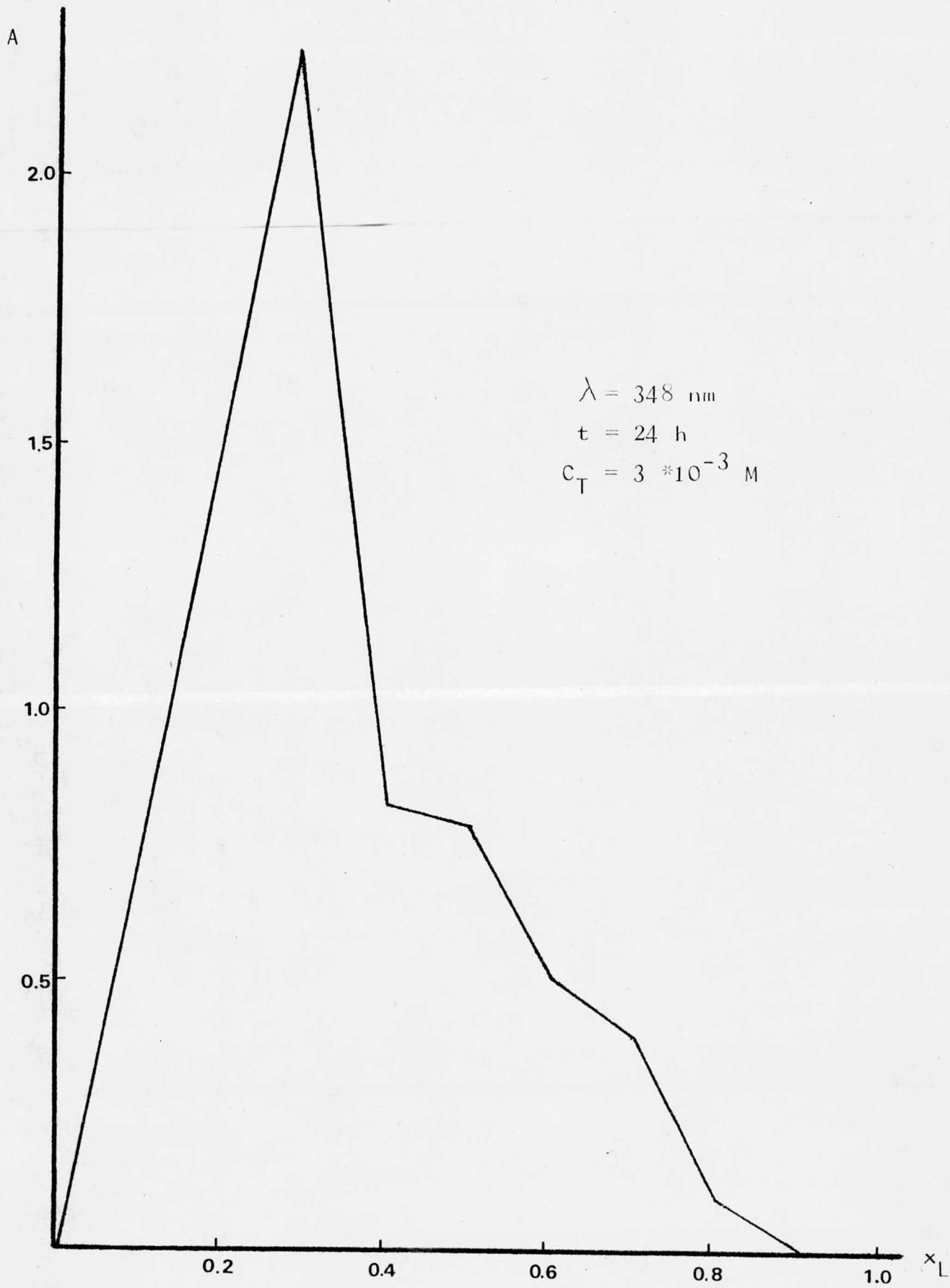


fig. VII

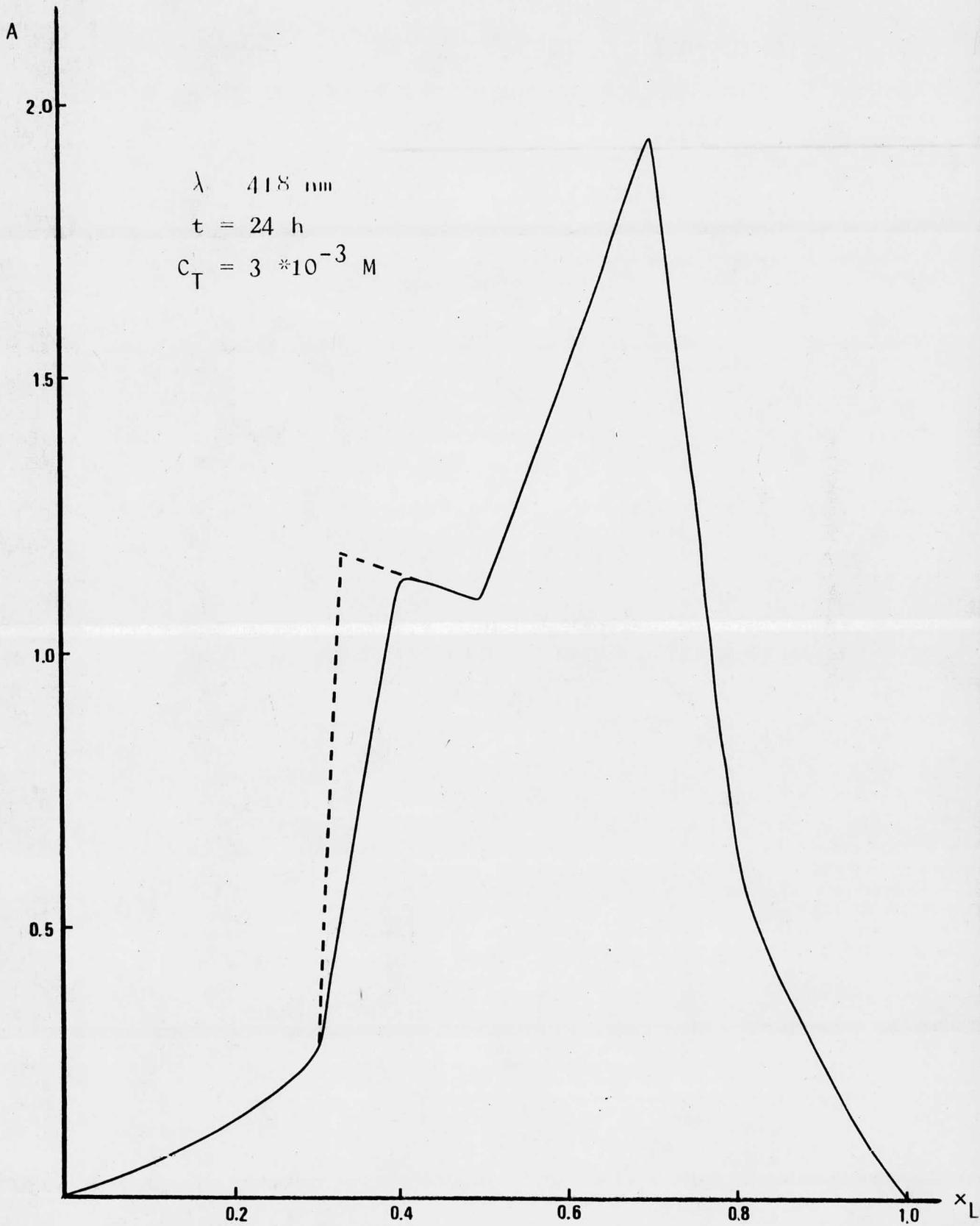


fig. VIII

tequiométrica M_2L o bien M_3L_2 .

2.2.7.5.- Elucidación del grado de oxidación del catión complejoado.

Como se indicó anteriormente (apartado 2.2.7.2 de este capítulo), para tratar de dilucidar el grado de oxidación del catión complejoado, era necesario emplear una disolución que contuviera sólo Sn(IV).

Puesto que en la parte final del trabajo práctico se contaba ya con $SnCl_4$, se obtuvo el espectro de absorción de una disolución que contenía exceso de este catión (relación $M(IV):L$ de 5:1); dicho espectro se muestra en la figura IX donde pueden observarse los máximos de absorción a 418 y a 725-730 nm, pero no el de 350 nm.

Para determinar si el máximo de absorción a 350 nm se debe a la presencia de Sn(II), se preparó una disolución igual a la empleada para obtener el espectro presentado en la figura IX, pero en la cual se agregó además Sn(II) (relación $M(II):L$ de 1:5). Al representar las lecturas de absorbancia en función de la longitud de onda, se observó, respecto a lo presentado en la figura IX, una disminución en el valor de la absorbancia de la disolución a 418 y a 725-730 nm y la aparición del máximo de absorción a 350 nm; este espectro se presenta en la figura X.

Los fenómenos anteriores indican que es el Sn(IV) el que forma, con la perozona, el complejo (o complejos) con máximos de absorción a 418 y a 725-730 nm, mientras que, para tener un complejo con máxima absorción a 348-350 nm, es necesaria la presencia de Sn(II).

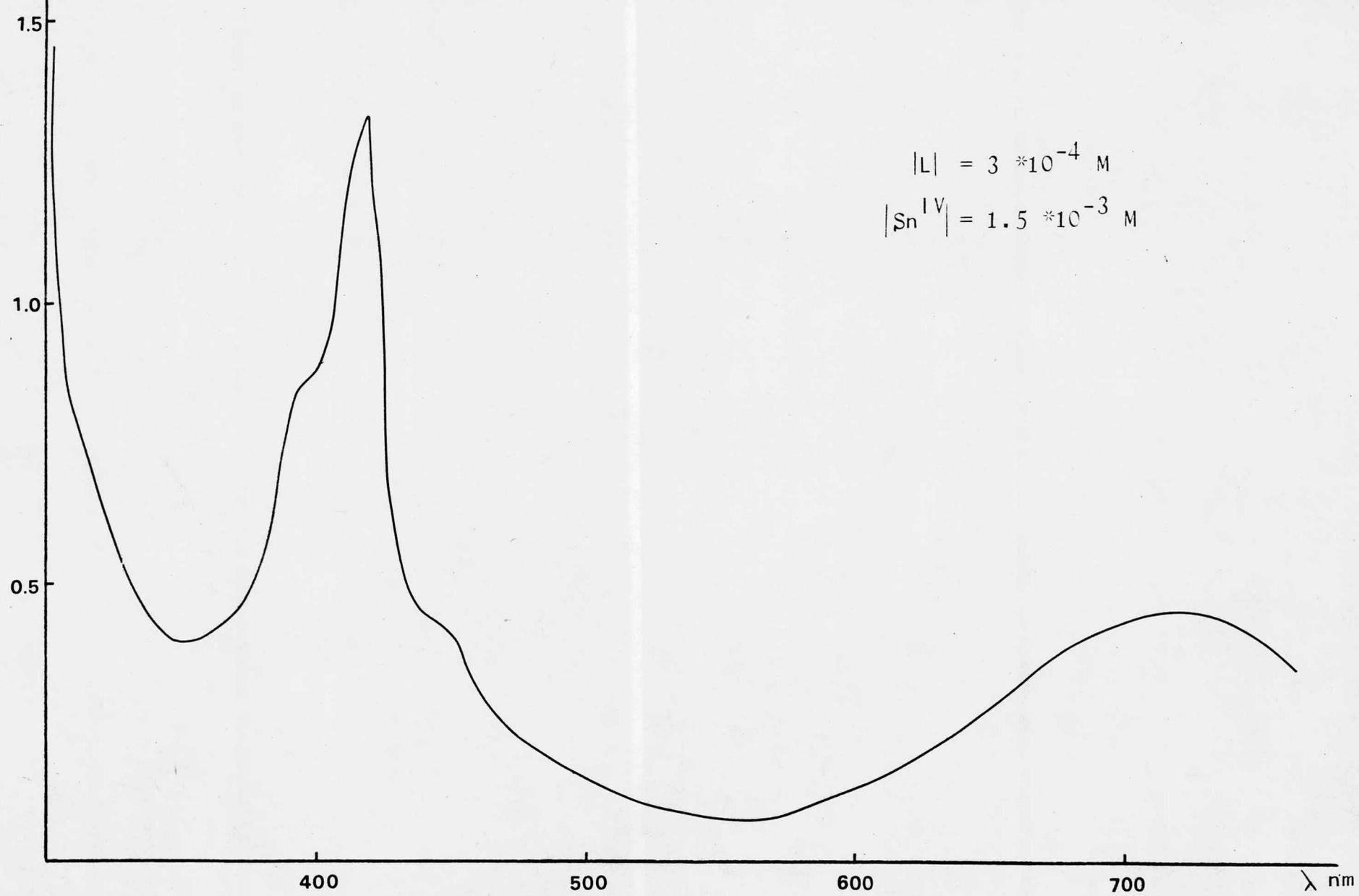


fig. IX

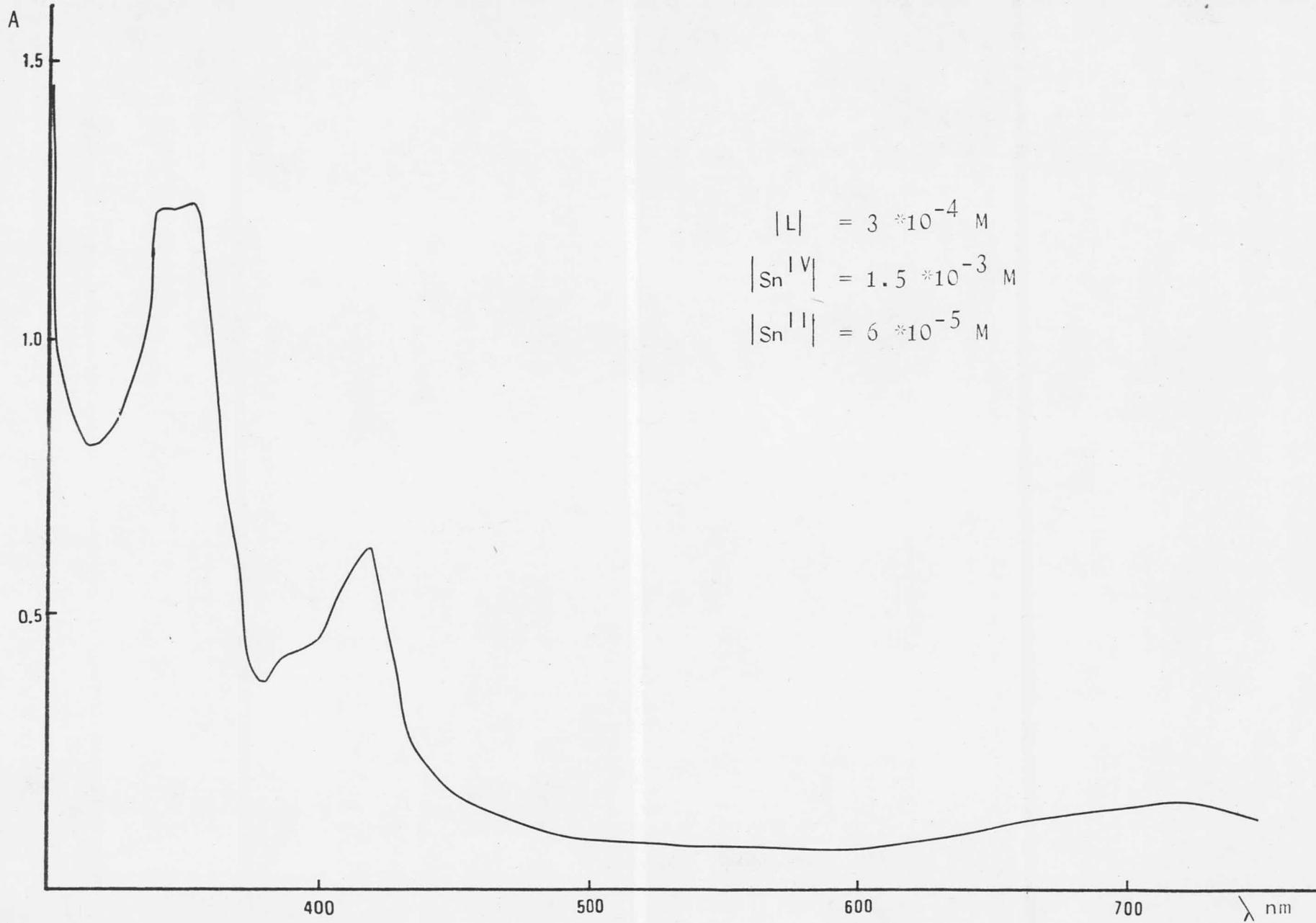


fig. X

Los resultados obtenidos permiten deducir, además, que el complejo de Sn(II) con máximo de absorción a 350 nm, es más estable y/o tiene absorptividad mayor a aquél (o aquéllos) cuyos máximos de absorción se encuentran en 418 y 725-730 nm y que son formados con Sn(IV). Lo anterior se expresa considerando también que posteriormente se demostró que la concentración de Sn(II) en la mezcla era similar a la de Sn(IV) y que la relación metal-ligando es de 1:2 en ambos casos.

2.2.7.6.- Aplicación del método de relaciones molares.

De acuerdo con el método propuesto por YOE (ref. 23 y 24), se prepararon dos series de disoluciones, en cada una de las cuales se mantuvo constante la concentración de uno de los reactivos, M o L, y se varió la concentración del otro (L o M, respectivamente). Se efectuaron las lecturas de las absorbancias de las disoluciones, a diferentes longitudes de onda y utilizando como blanco etanol. En ambas ocasiones, al representar gráficamente la función A vs. C_L/C_M o C_M/C_L , según el caso, se obtuvieron diversos cambios de pendientes que indican la presencia de varios equilibrios de complejación pero que no permiten dilucidar la relación estequiométrica de los complejos formados.

Cabe indicar que la disolución de estaño empleada fue preparada en la forma indicada en el apartado 2.2.7.2 y que, por lo tanto, contenía Sn(II) y Sn(IV).

Sin embargo, al aplicar este método para la perzona en presencia de Sn(IV) sólo, se obtuvieron resultados que proporcionan información útil.

La función A vs. $C_{Sn(IV)}/C_L$ (a una longitud de onda de 418 nm) se encuentra representada en la gráfica de la figura XI en la cual se observa, a partir de un valor de $C_{Sn(IV)}/C_L$ igual a

1.0, un incremento progresivo y considerable de la absorbancia, hasta que, para un valor de $C_{\text{Sn(IV)}}/C_L$ igual a 2.0, es pequeño o nulo. Por lo anterior se deduce que al complejo formado entre Sn(IV) y la perezona, y cuyo máximo de absorción se encuentra a 418 nm, le corresponde una relación estequiométrica Sn(IV):L de 2:1, o sea, es del tipo M_2L .

Debe indicarse que para valores de $C_{\text{Sn(IV)}}/C_L$ comprendidos entre 0.0 y 1.0, se observó primero un pequeño aumento en los valores de absorbancia y después dos pequeños máximos (para valores de la variable independiente de 0.6 y 0.8) que podrían ser originados por la formación de complejos de Sn(IV) de relación M:L menor a 2.0 pero que no son estables y se destruyen (con mayor cantidad de Sn(IV)) en favor de la formación del complejo M_2L .

2.2.7.7.- Influencia de Sn(II) en la mezcla Sn(IV)-L.

Después de conocer los resultados presentados en los apartados 2.2.7.5. y 2.2.7.6. y como una forma de observar la influencia de diferentes cantidades de Sn(II) en una mezcla de Sn(IV)-perezona (con exceso de Sn(IV)), se preparó una serie de soluciones en la que se mantuvieron constantes las concentraciones de Sn(IV) y L ($1.5 \cdot 10^{-3}$ y $3 \cdot 10^{-4}$ M, respectivamente) y se varió la concentración de Sn(II).

Los resultados obtenidos al representar gráficamente la función A vs. $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ total se encuentran en la figura XII; las medidas de absorbancia se efectuaron a 350, a 725-730 y a 418 nm pero a esta última longitud de onda los valores obtenidos resultaron demasiado elevados para ser leídos (como blanco fue utilizado el disolvente solo).

En dicha figura se observa que, a 350 nm, el valor de la absorbancia no varía cuando el valor de $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ se encuentra entre 0.0 y 1.0, pero se incrementa progresiva y considerablemente cuando $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ varía entre 1.0 y 2.0, para permanecer casi constante para valores de la variable independiente mayores a 2.0, lo cual induce a pensar que la relación estequiométrica del complejo Sn(II):Perezona es mayor o igual a 2.0 (las lecturas de absorbancia a 350 nm, mostradas en la gráfica, han sido corregidas por la absorbancia que a dicha longitud de onda tiene el complejo de perezona con Sn(IV)).

En la misma figura XII se muestra que, a 730 nm, hay un aumento en el valor de la absorbancia a medida que $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ varía desde 0.0 hasta 0.6 y que dicho valor decrece cuando $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ varía de 1.0 a 2.0 y permanece constante para valores de la variable independiente mayores a 2.0; ésto induce a pensar que puede existir un complejo entre Sn(II) y L cuya relación estequiométrica, Sn(II):L sea de 2:3 o mayor, o bien que la presencia de Sn(II) desplaza el equilibrio de formación del complejo Sn(IV)-L que absorbe a 730 nm. De cualquier forma, para valores de $C_{\text{Sn(II)}}/C_L$ superiores a 2.0, la influencia de la variación de la concentración de Sn(II) en la absorbancia de las disoluciones a 730 nm, es nula; lo anterior puede atribuirse a la máxima formación del complejo que absorbe preferentemente a 350 nm.

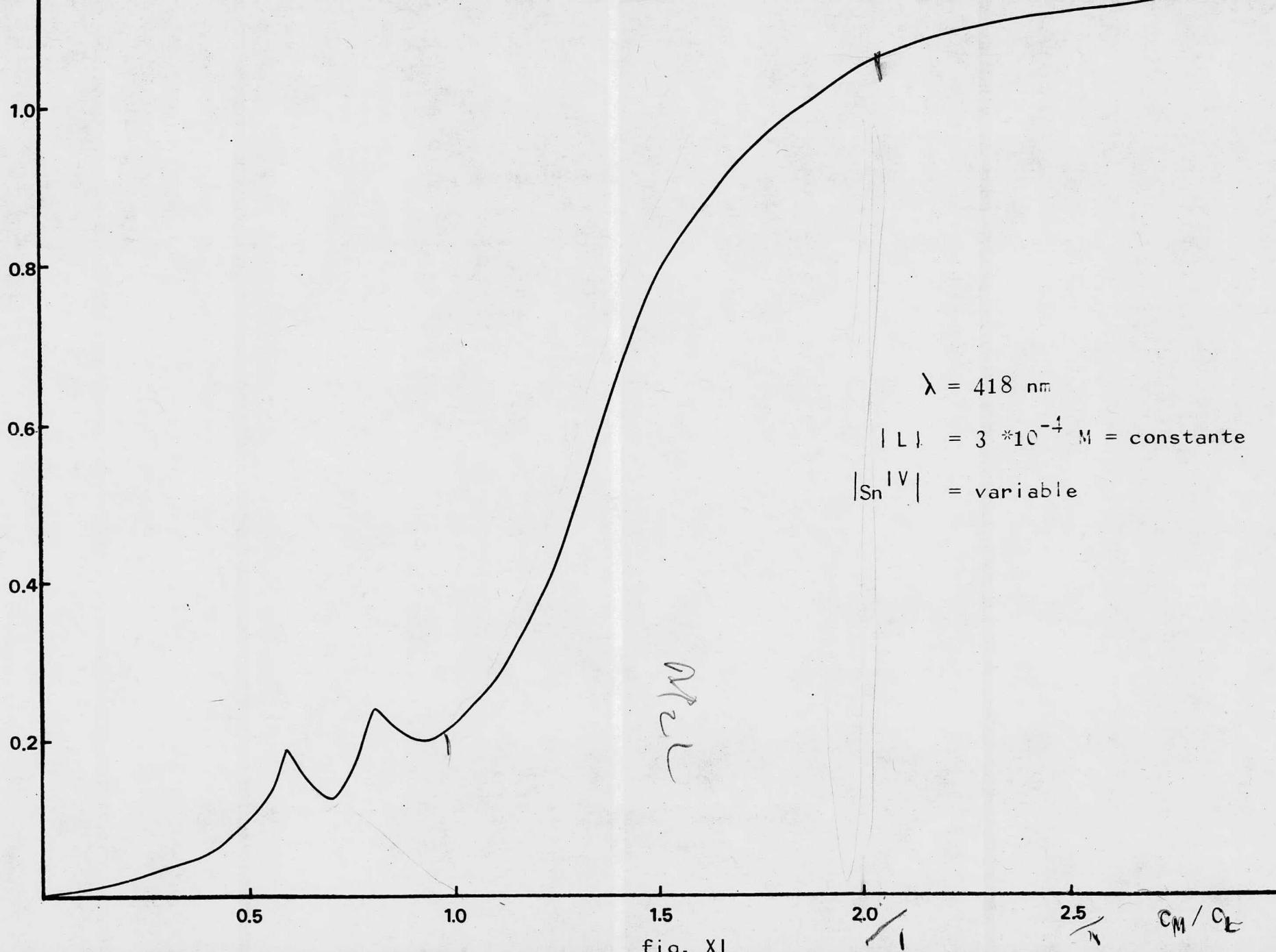


fig. XI

Influencia de la adición de Sn^{II} a la mezcla Sn^{IV} -HPz.

$|\text{L}|_{\text{T}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $|\text{Sn}^{\text{II}}| = \text{variable}$
 $|\text{Sn}^{\text{IV}}| = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $t = 3 \text{ h}$
- - - = 730 nm
— = 350 nm

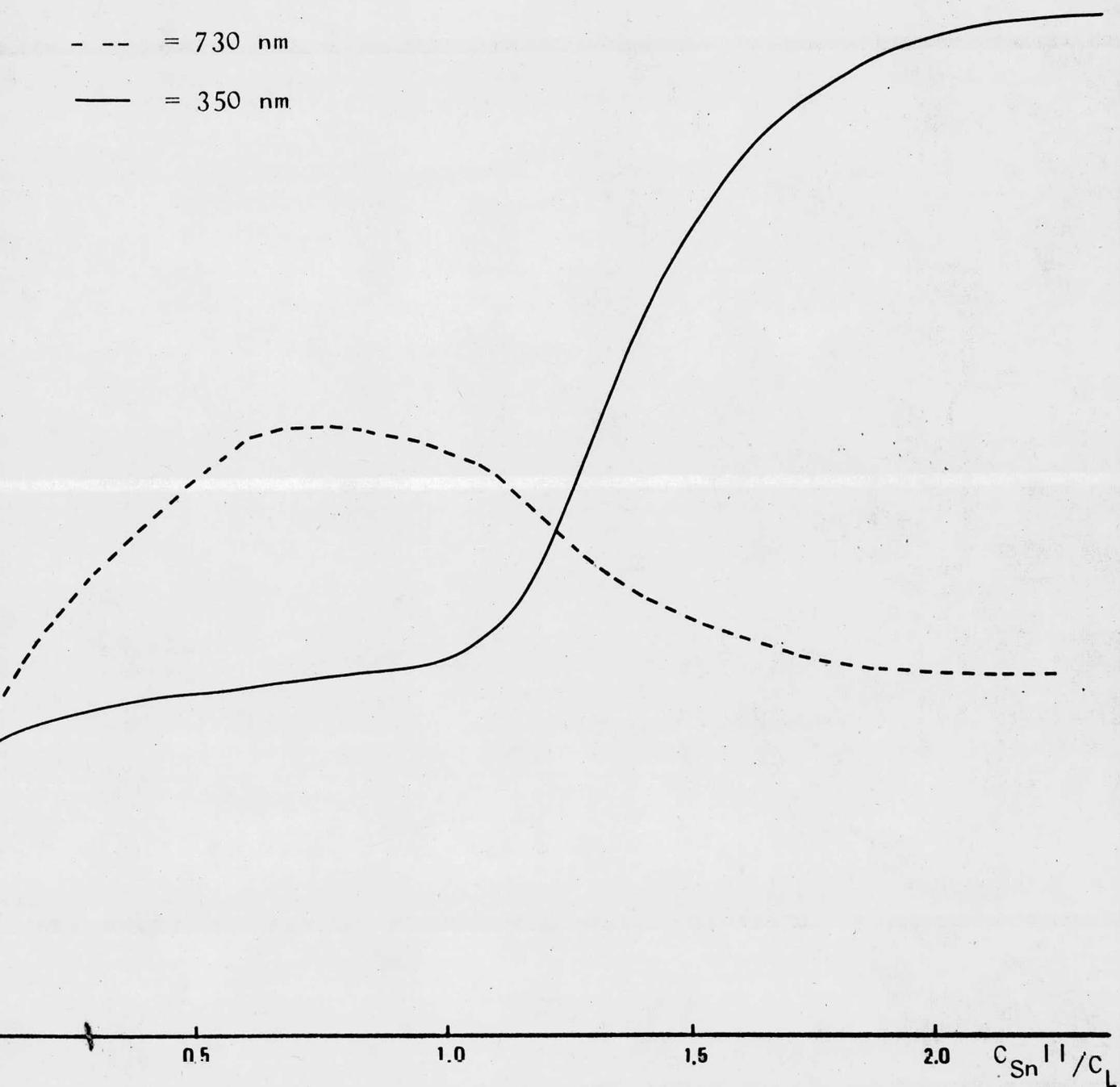


fig. XII

III.2.3.- Polarografía.

Es lógico admitir que el poder reductor de la solución de Sn(II) disminuya a medida que transcurra el tiempo después de su preparación, debido a la formación de Sn(IV). Al efecto, se realizó la prueba de los reductores con azul de metileno, utilizando muestras tomadas en tiempos diferentes a partir de su preparación, de una disolución de Sn(II).

Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

tiempo	5 min	30 min	1 h	1 día	2 días	5 días
resultado	+	+	+	-	-	-

+ : indica la presencia de reductor fuerte.

- : indica la ausencia de reductor fuerte.

Se indica el tiempo que hubo transcurrido desde la preparación de la solución hasta la realización de la prueba.

De lo anterior puede deducirse que una solución de Sn(II) preparada con una antelación de 24 horas o más, pierde su poder reductor por la oxidación parcial del Sn(II) a Sn(IV). Para poder conocer las concentraciones de ambos, existentes en cada solución, se determinaron los polarogramas de diversas disoluciones de Sn(II) que tenían diferente tiempo de haber sido preparadas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

tiempo	% Sn(II)	% Sn(IV)	$E_{1/2}/SCE (Sn^{2+}/Sn^0)$
1 día	59	41	-580 mV
2 días	50	50	-574
6 días	50	50	-570

Se empleó, como electrolito soporte, ácido clorhídrico 3 N.

El valor del potencial de media onda para la reducción del Sn⁴⁺ permaneció más o menos en un valor de -200 mV/SCE, para

todas las muestras.

En los resultados que se acaban de escribir puede notarse que la relación de las concentraciones de Sn(II) a Sn(IV) tiene un valor cercano a 1 (alrededor de 50% cada uno),

En la figura XIII se encuentra representado el tipo de polarogramas obtenidos y se especifican las condiciones de trabajo de los mismos y los valores de los potenciales de media onda resultantes.

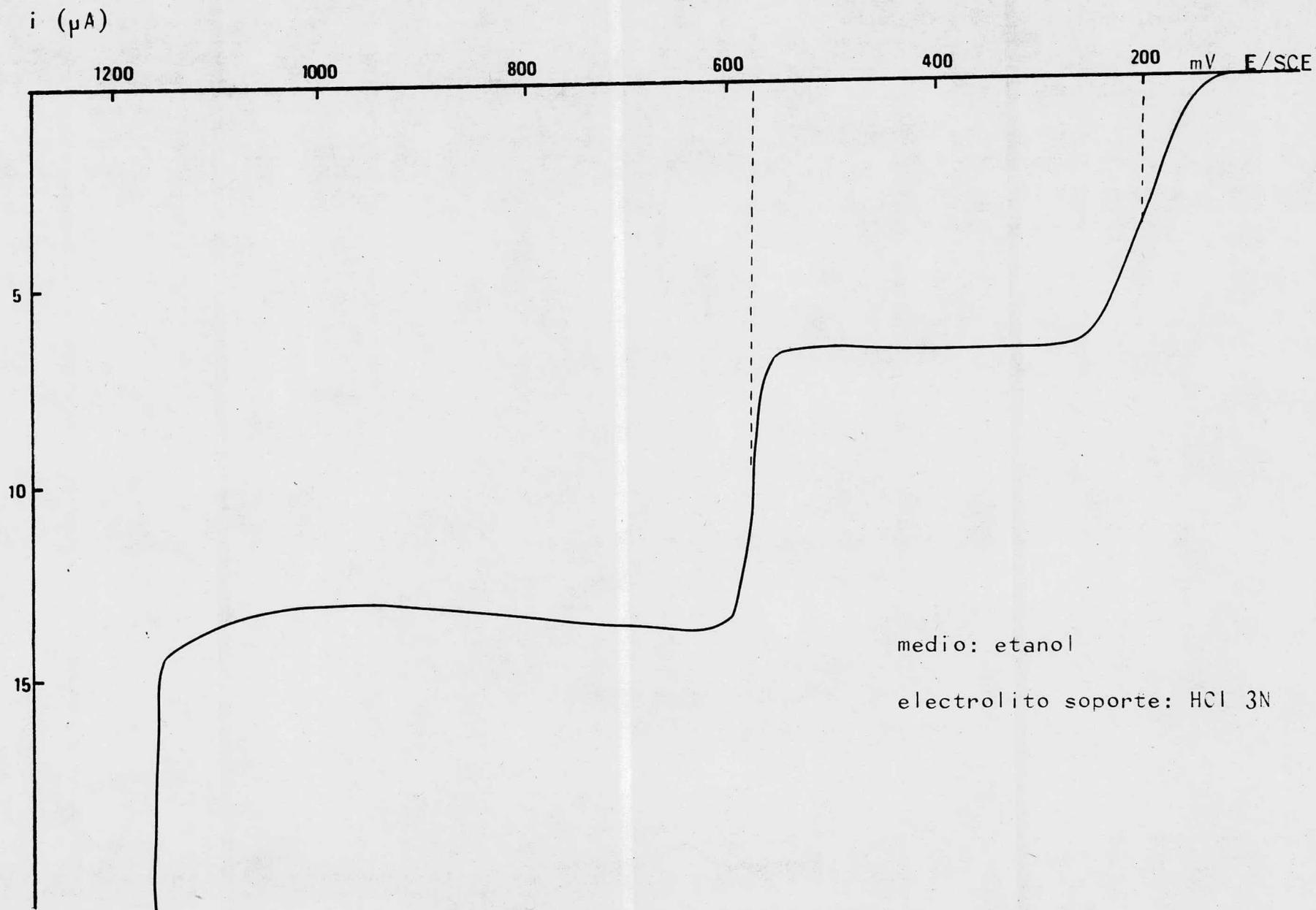


fig. XIII

CONCLUSIONES

IV.- CONCLUSIONES.

Efectivamente, se ha demostrado que la perezona interviene en equilibrios diversos con el estaño, pudiendo ser éstos de complejación o de óxidorreducción. ✓

Como una forma de contribuir al desarrollo del conocimiento sobre las propiedades de la perezona, se escriben a continuación las conclusiones obtenidas en este trabajo de tesis.

- 1.- La perezona es una sustancia con propiedades complejantes y, en ocasiones, el anión que acompaña al catión puede intervenir en el equilibrio de complejación. ✓
- 2.- El espectro de absorción de la perezona, en etanol, presenta un máximo de absorción a 409-410 nm con una absorptividad molar de $968 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. En el intervalo de concentraciones comprendido entre $2.5 \cdot 10^{-5}$ y $9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, la perezona sigue la ley de Beer.
- 3.- La perezona es fotoquímicamente inestable en solución etanólica.
- 4.- La perezona no puede ser reducida por soluciones de Sn(II) que hayan sido preparadas con una antelación de 24 h o más; lo anterior se debe a que, durante este tiempo, la oxidación parcial del Sn(II) a Sn(IV) provoca un aumento en el valor del potencial de la disolución y, por consiguiente, una disminución en su poder reductor.
- 5.- La perezona puede ser reducida por disoluciones de Sn(II) recientemente preparadas.
- 6.- La perezona da lugar a reacciones de complejación con disoluciones en las que se encuentren presentes Sn(II) y Sn(IV). Los complejos formados muestran máximos de absorción en 350, 418 y 725-730 nm. ✓

- 7.- La perezona reacciona con Sn(IV) dando lugar a la formación de uno o más complejos cuyos máximos de absorción se encuentran en 418 y 725-730 nm.
- 8.- El complejo formado entre la perezona y el Sn(II) muestra su máximo de absorción a 350 nm.
- 9.- El complejo formado entre la perezona y el Sn(II) es más estable y/o tiene una absorptividad molar mayor que aquél (o aquéllos) formado (s) con el Sn(IV).
- 10.- La estequiometría probable del complejo formado entre el Sn(IV) y la perezona, cuyo máximo de absorción se encuentra en 418 nm, es del tipo M_2L .
- 11.- La probable estequiometría del complejo formado entre la perezona y el Sn(II), cuyo máximo de absorción se encuentra en 350 nm, es del tipo M_2L .
- 12.- Existe la posibilidad de que el estaño (IV) y la perezona formen algún otro tipo de complejos con relación estequiométrica menor que 2 ; en este caso, la constante de formación de éstos es menor que la del complejo del tipo M_2L , formado por el propio Sn(IV).

B I B L I O G R A F I A

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1 .- Archer, D.A. & Thomson, R.H. Chem. Comm. 354 (1965).
- 2 .- Barthe, M.L. et Hédin, G. "Chimie Analytique" Ed. Armand Colin. París (1973).
- 3 .- Bates, R.B. et al Chem. and Ind. 1793 (1965).
- 4 .- Cortés, E. et al Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. 17, 19-33 (1965).
- 5 .- Del Valle, L.D.I. Tesis. Anales fac. farm. y bioquím. univ. nal. mayor San Marcos. 2 , 80-90 Lima, Perú (1951).
- 6 .- Dosal Gómez, M.A. Tesis doctoral. Univ. Complutense. Madrid (1972).
- 7 .- Harvey, A.E. & Manning, D.L. J. Am. Chem. Soc. 72 , 4448 (1950).
- 8 .- Job, P. Ann. Chim. (Paris)(10), 9 , 113 (1928).
- 9 .- Joseph-Nathan, P. "La química de la perezona" Rev. Soc. Quím. Méx. 18 , 226-241 (1974).
- 10.- Kirkbright, G.F. Talanta 13 , 1-13 (1966).
- 11.- Kögl, F. & Boer, A.G. Rec. Trav. Chim. 54 , 779 (1935).
- 12.- Kolthoff, Elving. Tratise on Analytical Chemistry. Part I vol. 5 Interscience. N.Y. (1964).
- 13.- Martínez, M. "Las plantas medicinales de México". 3^a ed. Ed. Botas. México (1944).
- 14.- Merck index. 9th. ed. Rahway N.J. Merck (1976).
- 15.- Quéré, T.A. Comunicación personal.
- 16.- Remfry, F.G.P. J. Chem. Soc. 103, 1076 (1913).
- 17.- Río de la Loza, L. Disertación presentada a la Academia de Medicina. México (1852).
- 18.- Sahaqún, Fr.B. "Historia general de las cosas de la Nueva España" libro X cap. XXVIII.41 y libro XI cap. VII.138. Ed. Porrúa. México (1969).

- 19.- Saunders, J.M. "Estudio químico del ác. pipitzaónico" An. del Inst. Med. vol. VII p. 74. México (1905).
- 20.- idem. vol. VIII p. 83 (1906).
- 21.- Vosburgh, W.C. & Cooper, C.R. J. Am. Chem. Soc. 63 , 437 (1941)
- 22.- Walls, F. et al Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. 17 , (1965)
- 23.- Yoe, J.H. & Jones, A.L. Ind. Eng. Chim. Anal. Ed. 16 , 111 (1944)
- 24.- Yoe, J.H. & Harvey, A.E. J. Am. Chem. Soc. 70 , 648 (1948)
- 25.- Zugazagoitia, H.D. Tesis. fac. quím. univ. nal. autón. Méx, (1977).