

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA**



**DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE LOS
COMPLEJOS DEL Co^{2+} CON EL ACIDO SULFO-
SALICILICO EN MEDIO $NaClO_4$ 0.1 M POR EL
METODO DE INTERCAMBIO IONICO.**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUIMICA ANALITICA
P R E S E N T A

UBALDO

ARCE

COLUNGA



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente _____ Dr. Armando Manjarrez

Secretario _____ Dr. Fouad Chouaib

Vocal _____ Dr. Alain Quère

1o. Suplente _____ Dra. Antonia Dosal

2o. Suplente _____ M. en C. Josefina de Gyves

El tema se desarrollo en el Departamento de Químico Analítica
de la División de Estudios Superiores de la U.N.A.M.

Sustentante Ubaldo Arce Colunga

Asesor -..... Dr. Fouad Chouaib

A MIS PADRES

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TAMAULIPAS

A LA DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA
DE LA U.N.A.M.

A LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA U.A.T.

A MIS MAESTROS

Ing. Abraham Nader

Ing. Arturo Bolaños

Ing. Antonio Meneses

Ing. Amado Marina

Dr. Alain Quere

Dr. Helmut Pitsch

Dr. Armando Manjarrez

M. en C. Santiago Capella

Al Dr. Fouad Chouaib por su gran ayuda
en el Desarrollo de este Trabajo.

A TODOS MIS ALUMNOS Y AMIGOS.

I N D I C E

| | Pág. |
|--|------|
| INTRODUCCION | 1 |
| PARTE TEORICA | |
| I. ANTECEDENTES | 6 |
| II. ACIDO SULFOSALICILICO | 8 |
| III. INTERCAMBIO IONICO | 12 |
| IV. COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE | 15 |
| IV.1 Determinación de los Constantes de Intercambio Ionico | |
| K_{2Na}^M y K_{Na}^H | 17 |
| V. COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE CONDI- CIONAL | 21 |
| VI. DETERMINACION GRAFICA DE LOS CONSTANTES - DE FORMACION DE COMPLEJOS | 26 |
| PARTE EXPERIMENTAL | |
| I. GENERALIDADES | 33 |
| I.1 Reactivos | 35 |
| I.2 Resina | 35 |
| I.3 Procedimiento | 36 |
| I.4 Procedimiento | 36 |

| | | |
|-----|---|----|
| I.5 | Determinación de los Coeficientes de Distribución | 37 |
|-----|---|----|

R E S U L T A D O S

| | | |
|-----|---|----|
| I. | ESTUDIO DE LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION | 40 |
| I.1 | Determinación de los coeficientes de Distribución limite | 40 |
| I.2 | Determinación de las Constantes de Intercambio K_{2Na}^{Co} y K_{Na}^H | 41 |
| I.3 | Determinación de los coeficientes de distribución limite condicional | 44 |
| II. | DETERMINACION DE LOS CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS DE Co^{+2} CON EL ACIDO SULFOSALICILICO | 59 |

| | | |
|--|-----------------------------------|----|
| | C O N C L U S I O N E S | 69 |
|--|-----------------------------------|----|

A N E X O S

| | | |
|----------|--|----|
| ANEXO 1. | DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO (C1) DE LA RESINA DOWEX 50 X 8 | 71 |
| ANEXO 2. | DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL COBALTO II | 74 |
| ANEXO 3. | CALCULO DE LA CONCENTRACION DE H^+ EN SOLUCION A PARTIR DEL pH | 81 |
| | REFERENCIAS | 83 |

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

La mayoría de las reacciones químicas en solución pueden expresarse por la ley de equilibrio químico o ley de acción de masas que permite, además de predecir si una reacción se efectúa o no, conocer el grado de ---cuantitividad de la misma, mediante el valor de su constante de equilibrio. Este conocimiento sobre la cuantitividad de las reacciones - es decir sobre el valor de - sus constantes de equilibrio- es de gran importancia -- pues hace posible desarrollar y/o poner a punto las técnicas de Análisis Químico.

En el presente trabajo se determinarán las consta ntes de formación de los complejos del Cobalto II con el ácido sulfosalicílico a temperatura ambiente (20°-25°C) en medio perclorato de sodio 0.1 M por el método de Intercambio Iónico.

El ácido sulfosalicílico es un triácido (simbolizado por H_3L) que forma complejos muy estables con un gran número de iones metálicos, lo cual hace que tenga -

gran importancia en el Análisis Químico.

Permite por ejemplo la determinación espectrofotométrica del Berilio II, Fierro III (1), Cobalto II (2), Galio III (3) y Uranilo (4). Puede utilizarse también como indicador en las valoraciones del Zirconio IV y Fierro III con EDTA (5). Es posible también aprovechar sus propiedades enmascarantes para complejar un elemento metálico que interfiera en una valoración, o para facilitar su separación por extracción con un disolvente intercambio iónico o por electrodeposición.

Para determinar las condiciones apropiadas del uso del ácido sulfosalicílico como agente complejante, se requiere conocer los valores de las constantes de formación de los complejos sulfosalicilatos. En la literatura (6) encontramos que la relación ion metálico-sulfosalicilato de la mayoría de los complejos formados es de 1:1 (ML) y 1:2 (ML₂). Sin embargo éstos pueden presentar propiedades ácido-base por formación de complejos ácidos MH_iL_n o básicos $M(OH)_iL_n$.

La mayoría de las constantes de formación de los complejos sulfosalicilatos han sido determinadas por métodos espectrofotométricos o/y potenciométricos(6), -- los cuales a veces no permiten detectar sus propiedades--

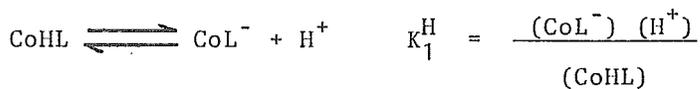
ácido-base, y solo se han determinado estas propiedades para un reducido número de complejos: CeL, DyL, ErL, -- EuL, HoL, LuL, NdL, PrL, SmL, TbL, TmL, TOL⁻, TOL₂⁴⁻, --- VOL⁻ (7), GdL (8), CuL⁻, CuL₂⁴⁻ (9), RaL⁻ (10) y UO₂L⁻ (11).

El método de Intercambio Iónico, que en el desarrollo del presente trabajo se ha utilizado, permite de tectar, en forma sencilla, los complejos, determinar sus constantes de formación y sus propiedades ácido-base.

Se determinarán las constantes de formación del Cobalto II con el ácido sulfosalicílico por la analogía de este ion metálico con el Níquel II y el Cobre II cuyos complejos con el ácido sulfosalicílico tienen propiedades ácido-base (12). Efectivamente se ha encontrado que el complejo CoL⁻ presenta propiedades ácido-base por formación del complejo CoHL, el cual no está descrito en la literatura.

Las constantes de formación β_{CoL} y β_{CoHL} de los complejos CoL⁻ y CoHL se han determinado, así como la constante de disociación K_1^H del ácido CoHL.

Las constantes determinadas son:



los términos entre (), representan las concentraciones de cada especie química.

P A R T E T E O R I C A

I. ANTECEDENTES

El intercambio iónico utilizado como método de determinación de las constantes de formación de los complejos de un ion metálico M^{n+} , con un agente complejante L, utilizando una resina intercambiadora de cationes; consiste en el estudio de la variación del coeficiente de distribución límite del catión M^{n+} , entre la resina y la solución que contiene el agente complejante L, en función de la concentración de éste para diferentes valores de pH. Este método fue utilizado en 1948 (13), en el caso sencillo de elementos metálicos que forman un sólo complejo. Posteriormente Fronaeus (14) generalizó el método para los elementos que forman varios complejos, tomando en cuenta las reacciones secundarias que se superponen a los equilibrios principales de intercambio iónico y de formación de complejos.

Los fenómenos considerados en esta generalización son:

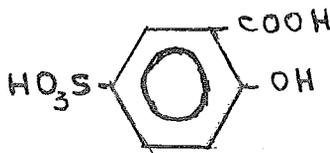
- a) La penetración en la resina de los complejos catiónicos.

- b) La penetración en la resina de los iones H^+ .
- c) La hidrólisis del catión metálico M^{n+} .
- d) La formación de complejos entre el catión metálico M^{n+} y la solución reguladora que impone el pH.

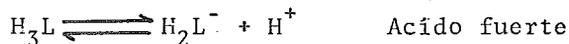
Dado que actualmente, este método es totalmente conocido y debido a la sencillez de mismo para detectar las propiedades ácido-base de los complejos, (15,16, 17), puede utilizarse para la determinación de constantes de formación de complejos cuyos valores se desconozcan y/o para verificar los valores de las constantes obtenidas por otros métodos (espectrofotometría, potenciometría, ... etc.)

II. ACIDO SULFOSALICILICO

El ácido sulfosalicílico o 2 hidróxi-5 sulfo--benzoico, cuya estructura es la siguiente:



y que se simboliza por H_3L . Es un triácido cuya primera constante de acidez es fuerte y las otras dos son débiles:



Las constantes K_{H_2L} y K_{HL} han sido determinadas utilizando el método potenciométrico; algunos valores encontrados en la literatura se presentan en la si--

guiente tabla:

| $-\log K_{H_2L}$ | $-\log K_{HL}$ | Temp. | Medio |
|------------------|----------------|-------|-------------------------------|
| 2.49 | 11.74 | 25°C | NaClO ₄ 0.1 M (18) |
| 2.51 | 11.72 | 20°C | NaClO ₄ 0.1 M (7) |
| 2.50 | 11.70 | 25°C | KNO ₃ 0.1 M (19) |
| 2.32 | 11.30 | 20°C | NaClO ₄ 0.1 M (20) |
| 2.46 | 11.74 | 25°C | NaClO ₄ 0.1 M (12) |

En el desarrollo del presente trabajo se ha considerado los siguientes valores de constantes de acidez:

$$K_{H_2L} = 10^{-2.46} \quad \text{y} \quad K_{HL} = 10^{-11.74}$$

ya que estas fueron determinadas en condiciones de temperatura y fuerza iónica I, idénticas a las utilizadas en este trabajo, es decir:

$$I = 0.1 \quad (\text{NaClO}_4) \quad \text{y} \quad \text{Temp.} \approx 25^\circ\text{C}$$

II.1 COEFICIENTE DE PROTONACION DEL ACIDO SULFOSALICILICO.

Si se designa por (L_T) a la concentración analítica del ácido sulfosalicílico, se puede escribir:

$$(L_T) = (L^{3-}) + (HL^{2-}) + (H_2L^-)$$

Esta relación asociada con las expresiones de K_{H_2L} y K_{HL} , permite escribir:

$$(L_T) = (L^{3-}) (1 + 10^{11.74} (H^+) + 10^{14.20} (H^+)^2)$$

Ahora se puede definir un coeficiente de protonación (21) por:

$$\alpha L(H) = \frac{(L_T)}{(L^{3-})} = 1 + 10^{11.74} (H^+) + 10^{14.20} (H^+)^2$$

Este valor de $\alpha L(H)$ depende únicamente de la concentración de H^+ en solución. En la siguiente tabla se presentan los valores de los $\alpha L(H)$ para cada valor de $-\log(H^+)$, mientras que en la figura 1; la gráfica de esta relación.

| | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| $-\log(H^+)$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| $\log L(H)$ | 14.20 | 10.33 | 7.74 | 5.74 | 3.74 | 1.75 | 0.19 | 0.00 |

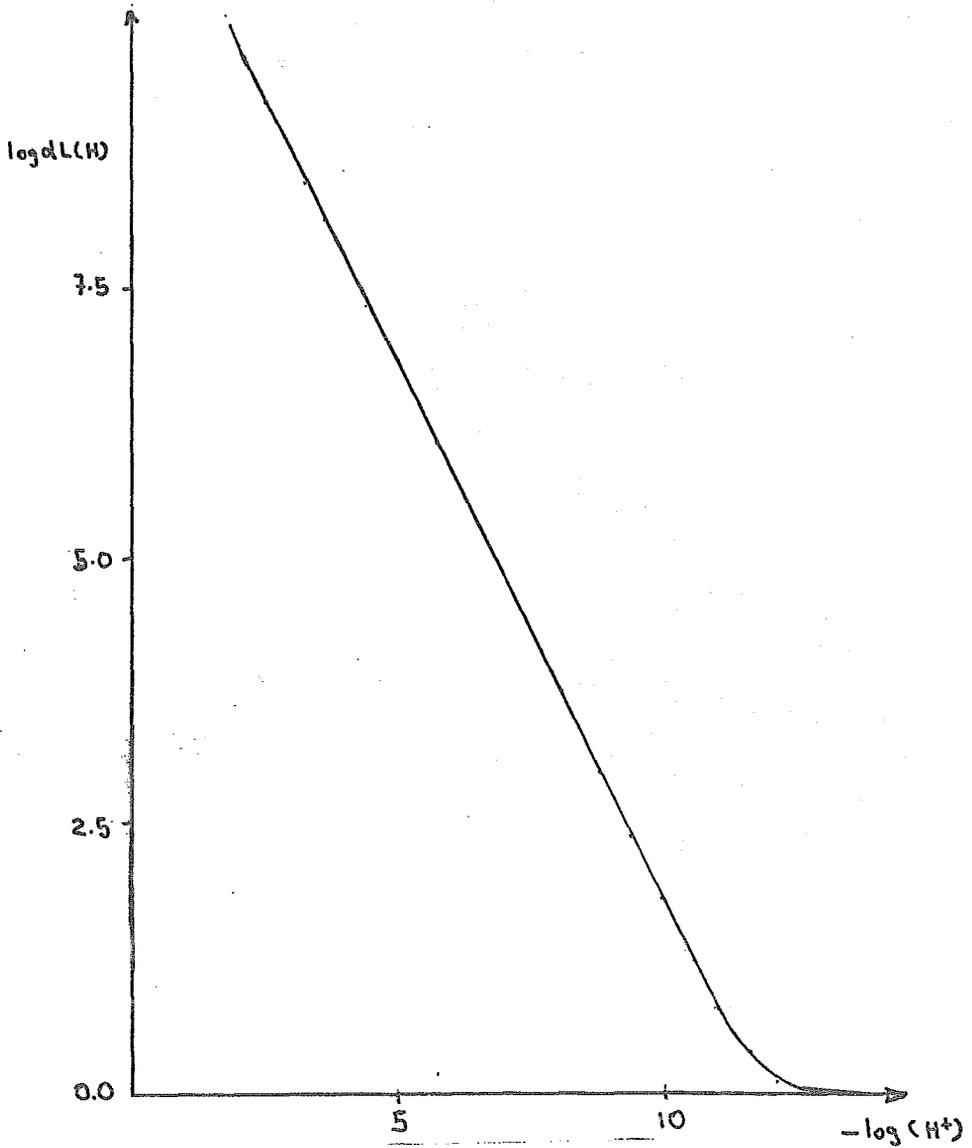


Figura 1

III. INTERCAMBIO IONICO

ESPECIES EN SOLUCION Y EN LA RESINA

Se introduce una resina intercambiadora de cationes en la forma Na^+ en una solución que contiene perclorato de un ión metálico por ejemplo de M^{+2} en concentración baja, ácido sulfosalicílico y perclorato de sodio 0.1 M (para imponer la fuerza iónica). El pH de la solución se impone por medio de una solución reguladora.

Las especies que pueden existir en solución y en la resina después de haberse efectuado todos los equilibrios de intercambio iónico son:

Especies en solución:

1. Los iones M^{+2} y sus complejos:

a) MOH^+ , M(OH)_2 , Debido a la hidrólisis, de fórmula general M(OH)_m^{2-m} .

b) MR^+ , MR_2 , Debido a la solución - reguladora, de fórmula general MR_m^{2-m} .

c) ML^- y ML_2^{4-} . Debido al ácido sulfosalicílico, y sus complejos respectivos con H^+ y OH^- :

- MHL , MH_2L^+ ,, $MOHL^{2-}$, $M(OH)_2L^{3-}$,
de fórmula general $MH_i(OH)_jL^{i-j-1}$.

- MHL_2^{3-} , $MH_2L_2^{2-}$,, $MOHL_2^{5-}$, $M(OH)_2L_2^{6-}$,,
de fórmula general $MH_i(OH)_jL_2^{i-j-4}$.

2. Los iones L^{3-} en sus diferentes formas según el pH: L^{3-} , HL^{2-} o H_2L^- .

3. Los iones Na^+ y ClO_4^- , en concentración alta con respecto a la de las otras especies.

4. Los iones H^+ y OH^- .

Nota: No se consideran los complejos polinucleares del tipo M_nL^{2n-3} debido a que la concentración de M^{2+} es pequeña frente a la concentración de agente complejante L; tampoco se consideran los complejos del tipo $M_n(OH)_m^{2n-m}$

Especies en la resina:

1. Los iones Na^+ , presentes inicialmente en la resina.

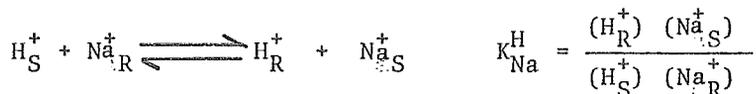
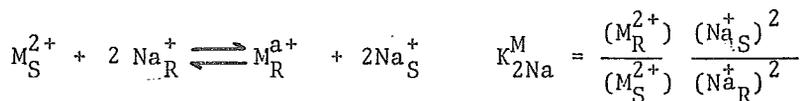
2. Los iones M^{2+} y H^+ que provienen del intercambio entre la solución y la resina.

3. Los complejos catiónicos MX^+ : MOH^+ , MR^+ - ... etc; que provienen también del intercambio; pero cuya concentración comparada con la del M^{2+} en la resina - (M_R^{2+}), es pequeña, debido a que la resina tiene menor -- afinidad por ellos por tener menor carga.

4. Los complejos neutros MX : M(OH)_2 , MHL , -- etc, que entran a la resina por absorción, cuya con centración comparada con (M_R^{2+}) es despreciable.

5. Los aniones X^- ; ClO_4^- , OH^- , etc., que provienen de la distribución de los solutos iónicos entre la solución y la resina (efecto Donnan) (17). Debido a que la concentración iónica es del orden de 0.1 M, este fenómeno resulta despreciable.

De lo anterior se puede concluir que los equilibrios de intercambio que predominan son:



Lo que indica que Na^+ , H^+ y M^{2+} son las especies que predominan en la resina.

IV. COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE

El coeficiente de distribución D de M^{2+} , se define como la relación entre sus concentraciones en la resina (M_R^{2+}) y en la solución (M_S^{2+}):

$$D = \frac{(M_R^{2+})}{(M_S^{2+})}$$

La forma común de la curva experimental de --- $(M_R^{2+}) = f((M_S^{2+}))$ se presenta en la figura 2; donde el valor del coeficiente de distribución D , es igual al de la pendiente de la tangente en cada punto de la curva.

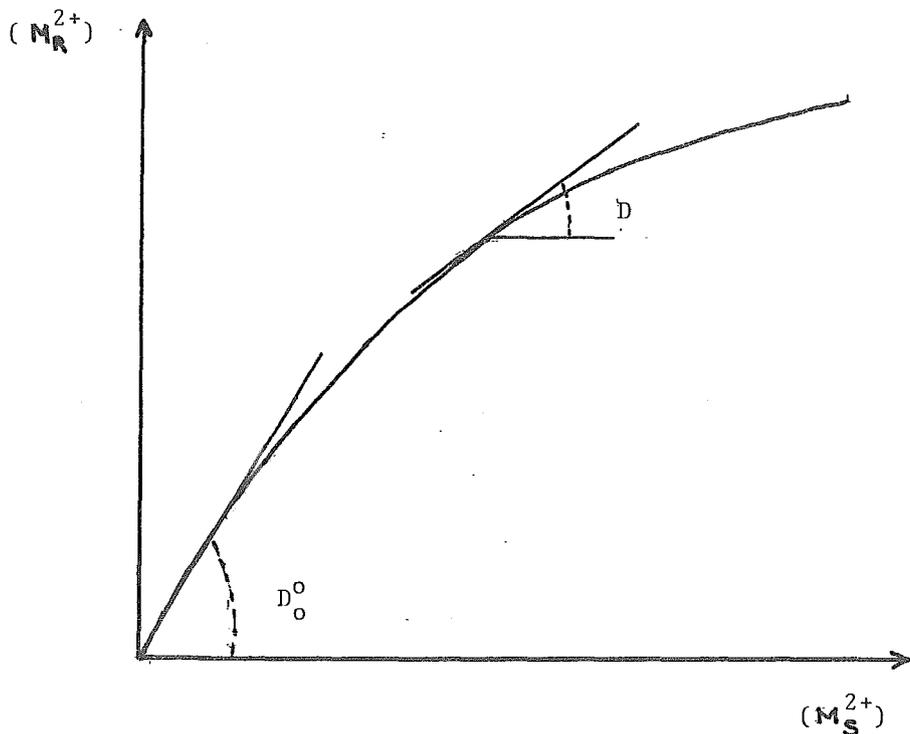


Figura 2

Cuando la concentración de M^{2+} en solución tiende a cero; se define un coeficiente de distribución límite D_0° (pendiente de la tangente que pasa por el origen - de la curva), cuyo valor permanece constante para con---centraciones bajas de M^{2+} ; el cual puede ser expresado - por:

$$D_0^\circ = \frac{(M_R^{2+})}{(M_S^{2+})} = K_{2Na}^M \frac{(Na_R^+)^2}{(Na_S^+)^2}$$

IV.1 DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE INTERCAMBIO IONICO

$$K_{2Na}^M \quad y \quad K_{Na}^H$$

El balance de cargas en la resina es:

$$CI = (Na_R^+) + (H_R^+) + 2(M_R^{2+})$$

CI: Capacidad de intercambio iónico.

En condiciones de distribución límite, la concentración de M_R^{2+} es despreciable frente a la concentración de Na_R^+ ; la expresión anterior se reduce a:

$$CI = (Na_R^+) + (H_R^+)$$

Esta relación asociada con la expresión de K_{Na}^H , permite escribir:

$$(H_R^+) = \frac{K_{Na}^H CI (H_S^+)}{(Na_S^+) + K_{Na}^H (H_S^+)}$$

$$(Na_R^+) = \frac{CI (Na_S^+)}{(Na_S^+) + K_{Na}^H (H_S^+)}$$

Sustituyendo (Na_R^+) por su equivalente en la expresión del coeficiente de distribución límite D_O^0 ; se

tiene finalmente:

$$D_o^o = \frac{K_{2Na}^+ CI^2}{((Na_S^+) + K_{Na}^H (H^+))^2}$$

Cuando la concentración de Na^+ en solución permanece constante, la expresión anterior puede escribirse de tal manera que se obtenga una relación lineal con respecto a (H_S^+) :

$$\frac{CI}{\sqrt{D_o^o}} = \frac{(Na_S^+)}{\sqrt{K_{2Na}^M}} + \frac{K_{Na}^H}{\sqrt{K_{2Na}^M}} (H_S^+)$$

La curva $\frac{CI}{\sqrt{D_o^o}} = f((H_S^+))$ figura 3, es una recta cuya pendiente y ordenada al origen, permiten obtener los valores de las constantes de intercambio iónico K_{2Na}^M y K_{Na}^H . La curva $D_o^o = f(-\log(H^+))$, se presenta en la figura 4:

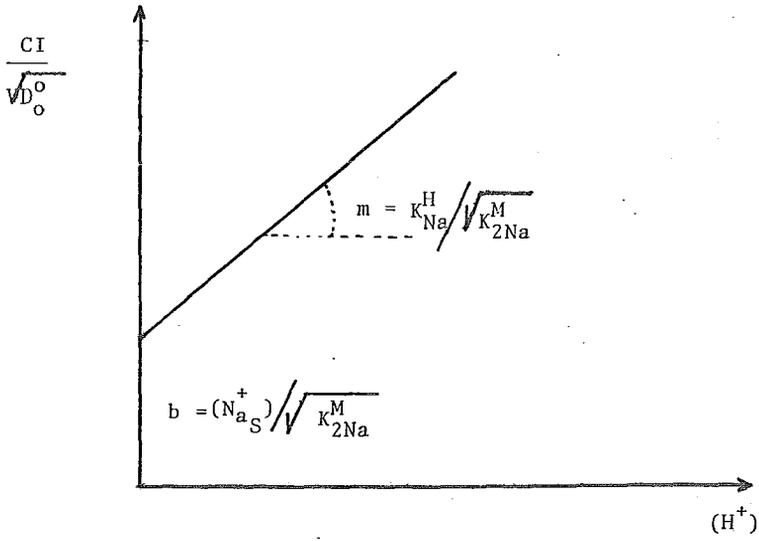


Figura 3

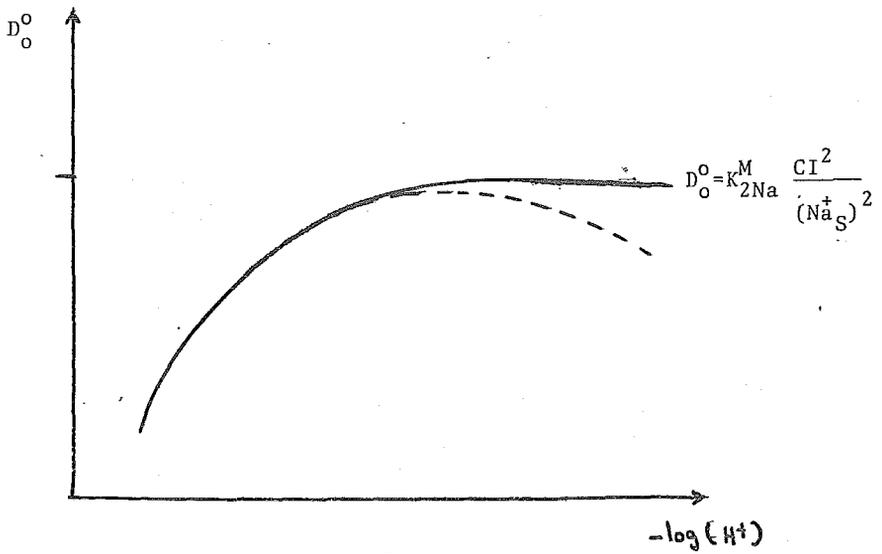


Figura 4

Cuando la concentración de H^+ en solución disminuye (pH aumenta) el término $K_{Na}^H (H^+)$ tiende a ser despreciable frente a (Na_S^+) , llegando a simplificar la expresión del coeficiente de distribución límite D_O^0 en:

$$D_O^0 = K_{2Na}^M \frac{CI^2}{(Na_S^+)^2}$$

y se observa, que en estas condiciones, D_O^0 deja de depender de (H_S^+) .

A partir de un pH dado empieza la hidrólisis del catión M^{2+} para dar origen a los complejos: MOH^+ , $M(OH)_2$, etc., y la curva teórica de $D_O^0 = f(-\log(H^+))$, presenta desviación, representada por la línea punteada. La expresión del coeficiente de distribución límite en presencia de hidrólisis es:

$$D_O^0 = \frac{D_O^0}{\alpha M(OH)}$$

Donde $\alpha M(OH)$ es el coeficiente de complejación del catión M^{2+} con respecto a OH (21), y está definido por:

$$M(OH) = \frac{\sum_{m=0} (M(OH)_m^{2-m})}{(M^{+2})}$$

V. COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE CONDICIONAL

Cuando M^{2+} participa en reacciones químicas con uno o varios ligandos; se define un coeficiente de distribución límite condicional de M, como la relación entre sus concentraciones en la resina y en la solución, cualquiera que sean las formas de las especies en que és te se encuentre:

$$D = \frac{(M_R^{2+})}{(M II_S)}$$

$(M II_S)$: Concentración de M en solución en todas las formas presentes.

En este caso particular la concentración de M II en solución esta expresada por:

$$(M II_S) = (M^{2+}) + \sum_{m=1} (M(OH)_m^{2-m}) + \sum_{m=1} (MR_m^{2-m}) +$$

$$\sum_{ij} (MH_i(OH)_i L^{i-j-1}) + \sum_{ij} (MH_i(OH)_j L_2^{i-j-4})$$

Los equilibrios de formación de los complejos del cation M^{2+} en solución son:

a) Con los iones OH^- :

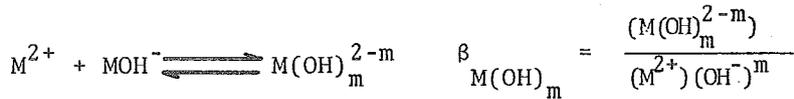


$$\beta_{\text{MOH}} = \frac{(\text{MOH}^+)}{(\text{M}^{2+})(\text{OH}^-)}$$



$$\beta_{\text{M(OH)}_2} = \frac{(\text{M(OH)}_2)}{(\text{M}^{2+})(\text{OH}^-)^2}$$

y de forma general:



Se define un coeficiente de complejación del -
cación M^{2+} con respecto a los iones OH^- (21):

$$\alpha_{\text{M(OH)}} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (\text{M(OH)}_m^{2-m})}{(\text{M}^{2+})}$$

$$\alpha_{\text{M(OH)}} = 1 + \frac{\sum_{m=1}^{\infty} (\text{M(OH)}_m^{2-m})}{(\text{M}^{2+})}$$

Utilizando la expresión de $\beta_{\text{M(OH)}_m}$, se obtiene:

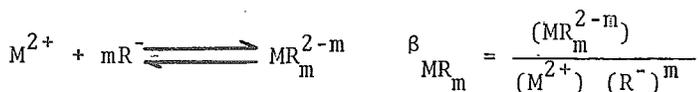
$$\alpha_{\text{M(OH)}} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \beta_{\text{M(OH)}_m} (\text{OH}^-)^m$$

b) Con los iones R^- de la solución reguladora:



.....

y de forma general:



De la misma manera se define un coeficiente de complejación del catión M^{2+} con respecto a los iones R^- :

$$\alpha_M(R) = 1 + \sum_{m=1} \beta_{MR_m} (R^-)^m$$

c) Con los iones sulfosalicilatos L^{3-} (agente complejante):



Estos complejos pueden tener propiedades ácido-base, cuyos equilibrios se presentan de manera general:



y



con sus respectivas constantes de formación:

$$\beta_{jOH}^{iH} = \frac{(MH_i(OH)_j L^{i-j-1})}{(ML^-) K_I (H^+)^{i-j}}$$

$$\beta_{iOH}^{iH} = \frac{(MH_i(OH)_j L_2^{i-j-4})}{(ML_2^{4-}) K_I (H^+)^{i-j}}$$

K_I : constante de autoprotólisis del agua.

Tomando en cuenta estas propiedades, se define un coeficiente de acomplejación del catión M^{2+} con los iones L^{3-} , OH^- y H^+ :

$$\alpha M(L, H, OH) = \frac{\sum_{ij} (MH_i(OH)_i L^{i-j-1}) + \sum_{ij} (MH_i(OH)_j L_2^{i-j-4})}{(M^{2+})}$$

Utilizando las expresiones de β_{ML} , β_{ML_2} , β_{jOH}^{iH} ,

β_{2jOH}^{iH} y $\alpha L(H)$ se obtiene:

$$\alpha_{M(L,H,OH)} = \beta_{ML} \frac{(L_T)}{L(H)} \sum_{ij} \beta_{1jOH}^{iH} K_I^j (H^+)^{i-j} +$$

$$\beta_{ML_2} \left(\frac{(L_T)}{L(H)} \right)^2 \sum_{ij} \beta_{2jOH}^{iH} K_I^j (H^+)^{i-j}$$

Este coeficiente de complejación es una función de (H^+) y la concentración total de ácido sulfosalicílico (L_T) , y puede escribirse:

$$\alpha_{M(L,H,OH)} = \delta (L_T) + \gamma (L_T)^2$$

$$1) \quad \delta = \frac{\beta_{ML}}{\alpha L(H)} \sum_{ij} \beta_{1jOH}^{iH} K_I^j (H^+)^{i-j}$$

$$2) \quad \gamma = \frac{\beta_{ML_2}}{\alpha^2 L(H)} \sum_{ij} \beta_{2jOH}^{iH} K_I^j (H^+)^{i-j}$$

Ahora se define un coeficiente de complejación global del catión M^{2+} :

$$\alpha_M = \frac{(MII)}{(M^{2+})}$$

donde:

$$\alpha_M = \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(R)} + \alpha_{M(L,H,OH)} - 1$$

Finalmente el coeficiente de distribución límite condicional D , se expresa por:

$$D = \frac{(M_R^{+2})}{(MII_S)} = \frac{(M_R^{2+})}{(M_S^{2+}) \alpha M} = \frac{D_o^0}{\alpha M}$$

VI. DETERMINACION GRAFICA DE LAS CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS

Los valores de δ y γ pueden obtenerse mediante el estudio de la variación del coeficiente de distribución límite condicional en función de la concentración total del agente complejante (L_T) para cada valor de pH considerado.

En ausencia de ácido sulfosalicílico el coeficiente de distribución puede escribirse:

$$D^0 = \frac{D_o^0}{\alpha M(OH) + \alpha M(R) - 1}$$

y en presencia de ácido sulfosalicílico:

$$D = \frac{D_o^0}{\alpha M(OH) + \alpha M(R) + \alpha M(L, H, OH) - 1}$$

Combinando estas dos expresiones se tiene:

$$\frac{D_o^o}{D} = \frac{D_o^o}{D_o^o} + \alpha M(L, H, OH)$$

sustituyendo $\alpha M(L, H, OH)$ por su equivalente, se tiene finalmente:

$$\frac{D_o^o}{D} = \frac{D_o^o}{D_o^o} + \delta(L_T) + \gamma(L_T)^2$$

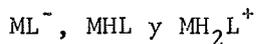
Las curvas $\frac{D_o^o}{D} = f((L_T))$, que se han encontrado en las condiciones experimentales de este trabajo; -- han sido siempre líneas rectas, expresadas por:

$$\frac{D_o^o}{D} = \frac{D_o^o}{D_o^o} + \delta(L_T)$$

Lo cual indica la formación de los complejos $MH_i(OH)_j L^{i-j-1}$ únicamente. En este caso particular de los complejos $CoH_i(OH)_j L^{i-j-1}$.

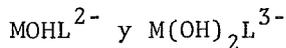
Se ha supuesto que el complejo $MH_i(OH)_j L^{i-j-1}$ es igual al complejo $MH_{i-j} L^{i-j-1}$ si $i > j$ o al complejo $M(OH)_{j-i} L^{i-j-1}$ si $j > i$. Se ha limitado el estudio para valores de:

$i-j = 0, 1$ y 2 que corresponden a los complejos:



y

$j-i = 1$ y 2 que corresponden a los complejos:



Para valores de $i-j > 2$ y $j-i > 2$ son necesarios medios muy ácidos o muy básicos que no se han alcanzado en este trabajo.

Considerando sólo estos complejos, la expresión de $\delta\alpha L(H)$ obtenida de la expresión 1, en función de (H^+) se reduce a:

$$\delta\alpha L(H) = \beta_{ML} \left(\beta_1^{2H} (H^+)^2 + \beta_1^H (H^+) + 1 + \beta_1^{OH} \frac{KI}{(H^+)} + \beta_1^{2OH} \frac{KI^2}{(H^+)^2} \right)$$

que permite conocer las constantes de formación de los complejos $MH_i(OH)_jL^{i-j-1}$.

La curva que representa esta función tiene la forma siguiente:

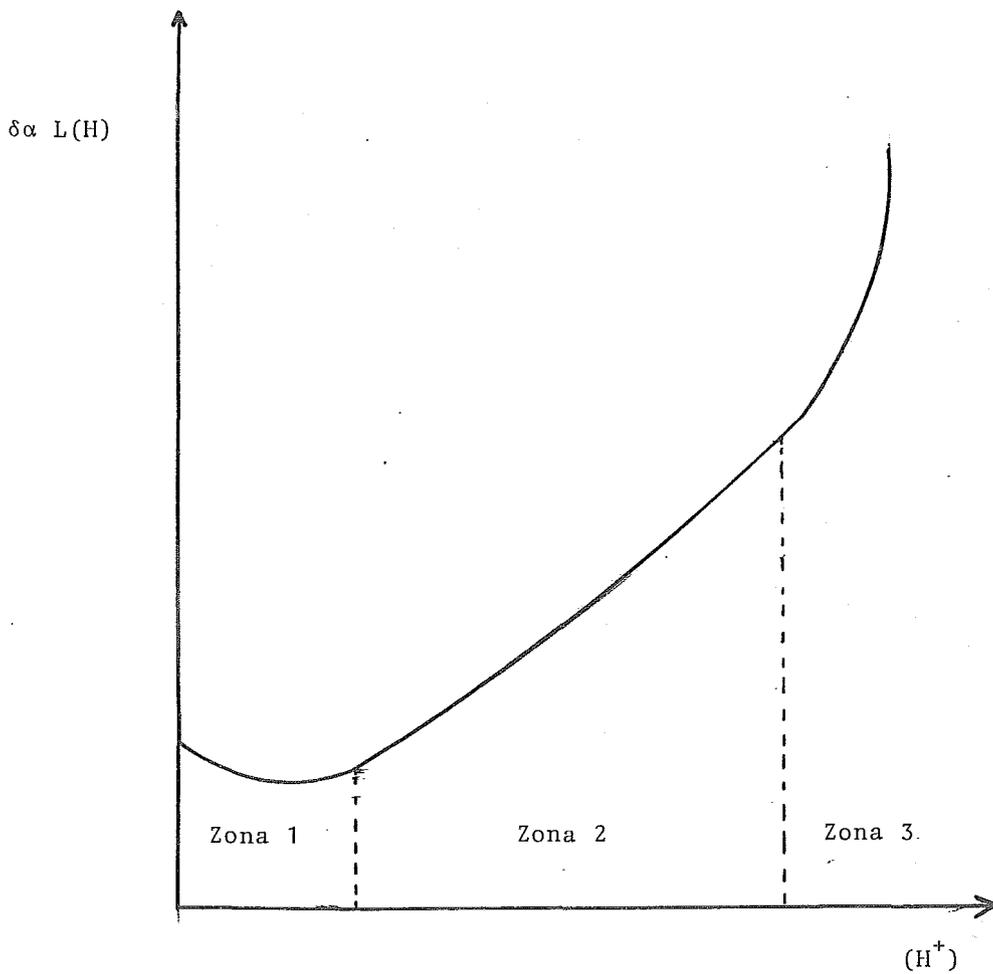


Figura 5

Esta curva puede dividirse en tres zonas:

Zona 1. Donde predominan los complejos MOHL^{2-} y $\text{M(OH)}_2\text{L}^{3-}$ y que corresponde a la expresión:

$$\delta\alpha\text{L(H)} = \beta_{\text{ML}} \left(\beta_1 \frac{\text{OH}}{(\text{H}^+)} + \beta_1 \frac{2\text{OH}}{(\text{H}^+)^2} \right)$$

Zona 2. Donde predominan los complejos ML^- y MHL y que corresponde a la expresión:

$$\delta\alpha\text{L(H)} = \beta_{\text{ML}} \left(1 + \beta_1 \frac{\text{H}}{(\text{H}^+)} \right)$$

Zona 3. Donde predomina el complejo MH_2L^+ y que corresponde a la expresión.

$$\delta\alpha\text{L(H)} = \beta_{\text{ML}} \beta_1 \frac{2\text{H}}{(\text{H}^+)^2}$$

La curva de $\delta\alpha\text{L(H)} = f((\text{H}^+))$ que se ha encontrado en el dominio de valores de pH y de las concentraciones de ácido sulfosalicílico utilizadas en este caso particular, de distribución límite del CoII, es una línea recta, y en consecuencia los complejos presente son: CoHL y CoL^- . Por lo tanto la expresión de $\delta\alpha\text{L(H)}$, es la que corresponde a la zona 2.

$$\delta\alpha L(H) = \beta_{\text{CoL}} (1 + \beta_1^H (H^+))$$

Que permite determinar los valores de β_{CoL} y -

β_1^H

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

I. GENERALIDADES

Las condiciones de trabajo para el estudio experimental de las constantes de formación de los complejos del ácido sulfosalicílico con el Cobalto II en medio perclorato de sodio 0.1 M, mediante una resina intercambiadora de cationes, fueron delimitadas de manera que el coeficiente de distribución del CoII correspondiera a el coeficiente de distribución límite.

Estas condiciones fueron las siguientes:

- a) Concentración inicial de CoII del orden de 10^{-4} M.
- b) Concentración de ácido sulfosalicílico entre $4 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-2}$ M.
- c) Concentración de la solución reguladora -- del orden de 10^{-2} M.

En estas condiciones, la fuerza iónica de la solución varía entre 0.1 y 0.15; el efecto de esta variación sobre las constantes de formación de los complejos y el coeficiente de distribución es pequeño, debido a -- que la variación de los coeficientes de actividad de los iones involucrados f_{x+} (22), Fig. 6, es también pequeña; -

tal que se considera despreciable.

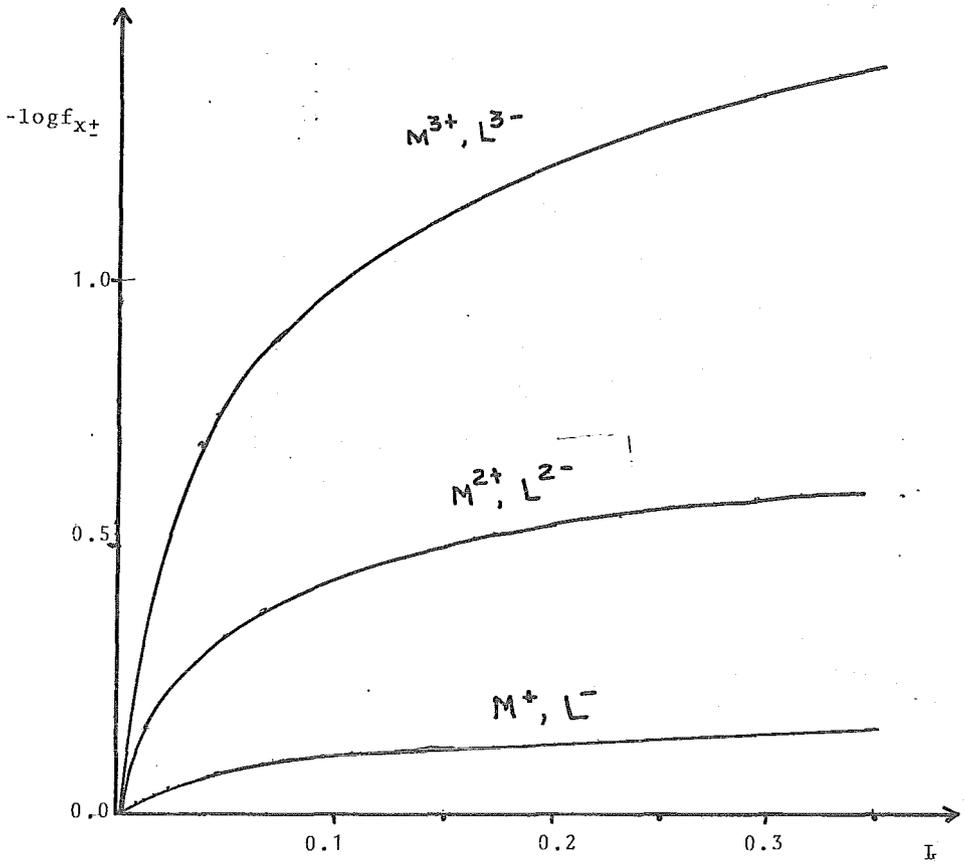


Figura 6

I.1 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados en este trabajo son de grado analítico.

Perclorato de sodio. Preparado a partir de la neutralización del ácido perclórico (J.T. Baker) con hidróxido de sodio (Merck).

Perclorato de cobalto y ácido perclórico $10^{-3}M$. Preparado a partir de la neutralización del carbonato de cobalto (Merck) con un pequeño exceso de ácido perclórico y calentando después para eliminar el CO_2 .

Acido sulfosalicílico (J.T. Baker)

Acido acético (Técnica Química)

Acido fórmico (Merck)

Acido succínico (J.T. Baker)

Fosfato monoácido de sodio (Merck)

1.2 RESINA

Dowex 50 x 8 (200-50 mallas) en forma Na^+ . La resina fue puesta en esta forma después de varios intercambios de Na^+ y H^+ , y posteriormente se dejó secar al aire.

Para conocer la masa de la resina seca utilizada en cada experimento, se determinó su porcentaje de humedad, el cual fue del orden de 20%; secando una muestra en la estufa a 110°C durante 48 horas.

La capacidad de la resina CI, fue determinada y se encontró un valor igual a 5.16 miliequivalentes por gramo de resina seca en forma H⁺. El procedimiento se describe en el anexo 1.

I.3 E Q U I P O

Potenciómetro con escala de pH (Beckman modelo Century 55-1)

Electrodo combinado de vidrio y Ag/AgCl (Beckman).

Espectrofotómetro (Varian modelo 365)

Agitador mecánico.

I.4 P R O C E D I M I E N T O

a) Preparación de soluciones:

Solución A. Con ácido sulfosalicílico de concentración variable, perclorato de sodio 0.1 M y solución reguladora 10⁻² M (o HClO₄).

Solución B. Se prepara de la solución A, por adición de un volumen adecuado de la solución de perclorato de cobalto.

b) Acondicionamiento de la resina.

Una muestra de resina pesada con precisión de aproximadamente igual a 1 g, se lava con 20 ml de la solución A, que contiene todas las especies en solución excepto el ion Co^{2+} .

El objeto del acondicionamiento de la resina, es establecer todos los equilibrios de intercambio iónico parásitos, y evitar así la superposición de éstos al equilibrio principal.

La resina así preparada se separa de la solución de lavado y se pone en contacto con 100 ml. de la solución B; después el sistema se agita durante un tiempo mínimo de 12 horas.

I.5 DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION

Los coeficientes de distribución fueron determinados a partir de las concentraciones de CoII antes y después de haber alcanzado el equilibrio de intercambio,

a temperatura ambiente (20°- 25°C) mediante la fórmula:

$$D = \frac{(\text{CoII}_i) - (\text{CoII})}{(\text{CoII})} \frac{V}{m}$$

(CoII_i): Concentración de cobalto II antes del equilibrio.

(CoII) : Concentración de cobalto II en el equilibrio.

m : Masa de la resina seca.

V : Volumen de la solución.

En efecto, el balance de masa relativo al de -
CoII es:

$$(\text{CoII}_i) V = (\text{CoII}) V + (\text{Co}_R^{2+}) \cdot m.$$

Así

$$(\text{Co}_R^{2+}) = ((\text{CoII}_i) - (\text{CoII})) \frac{V}{m}$$

de donde:

$$D = \frac{(\text{Co}_R^{2+})}{(\text{CoII})} = \frac{(\text{CoII}_i) - (\text{CoII})}{(\text{CoII})} \cdot \frac{V}{m}$$

Las concentraciones de CoII fueron determina--
das espectrofotometricamente, mediante la formación del
complejo $\text{CoII} \rightleftharpoons \text{Sal Nitroso R (23)}$. El procedimiento se
describe en el anexo 2.

R E S U L T A D O S

I. ESTUDIO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION

Se ha estudiado primeramente la variación del coeficiente de distribución límite D_0^0 (en ausencia de agente complejante y solución reguladora) en función del pH (impuesto aquí por el ácido perclórico) y después la variación del coeficiente de distribución límite condicional D en función de la concentración total de ácido sulfosalicílico L_T , para diferentes valores de pH.

I.1 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE

Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla y la representación gráfica de los mismos en las figuras 7 y 8.

| pH | (H ⁺) | D _O ^o | CI/√D _O ^o |
|------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1.51 | 3.99 10 ⁻² M | 969 | 0.166 |
| 1.72 | 2.45 10 ⁻² M | 1106 | 0.155 |
| 1.96 | 1.41 10 ⁻² M | 1268 | 0.145 |
| 2.12 | 9.77 10 ⁻³ M | 1349 | 0.140 |
| 2.55 | 3.63 10 ⁻³ M | 1388 | 0.138 |
| 3.23 | 7.59 10 ⁻⁴ M | 1450 | 0.136 |
| 3.63 | 3.02 10 ⁻⁴ M | 1461 | 0.135 |
| 4.00 | 1.29 10 ⁻⁴ M | 1484 | 0.134 |
| 5.20 | 8.13 10 ⁻⁶ M | 1480 | 0.134 |

Nota: La concentración de H⁺ ha sido calculada a partir del pH. (anexo 3).

I.2 DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE INTERCAMBIO IONICO K_{2Na}^{Co} y K_{Na}^H

La curva experimental $\frac{CI}{\sqrt{D_O^o}} = f((H^+))$, es una lí

nea recta, expresada por:

$$\frac{CI}{\sqrt{D_O^o}} = \frac{(Na^+)}{\sqrt{K_{2Na}^{Co}}} + \frac{K_{Na}^H}{\sqrt{K_{2Na}^{Co}}} (H_S^+)$$

cuya pendiente y ordenada al origen permiten obtener los valores de las constantes de intercambio iónico K_{2Na}^{Co} y K_{Na}^H .

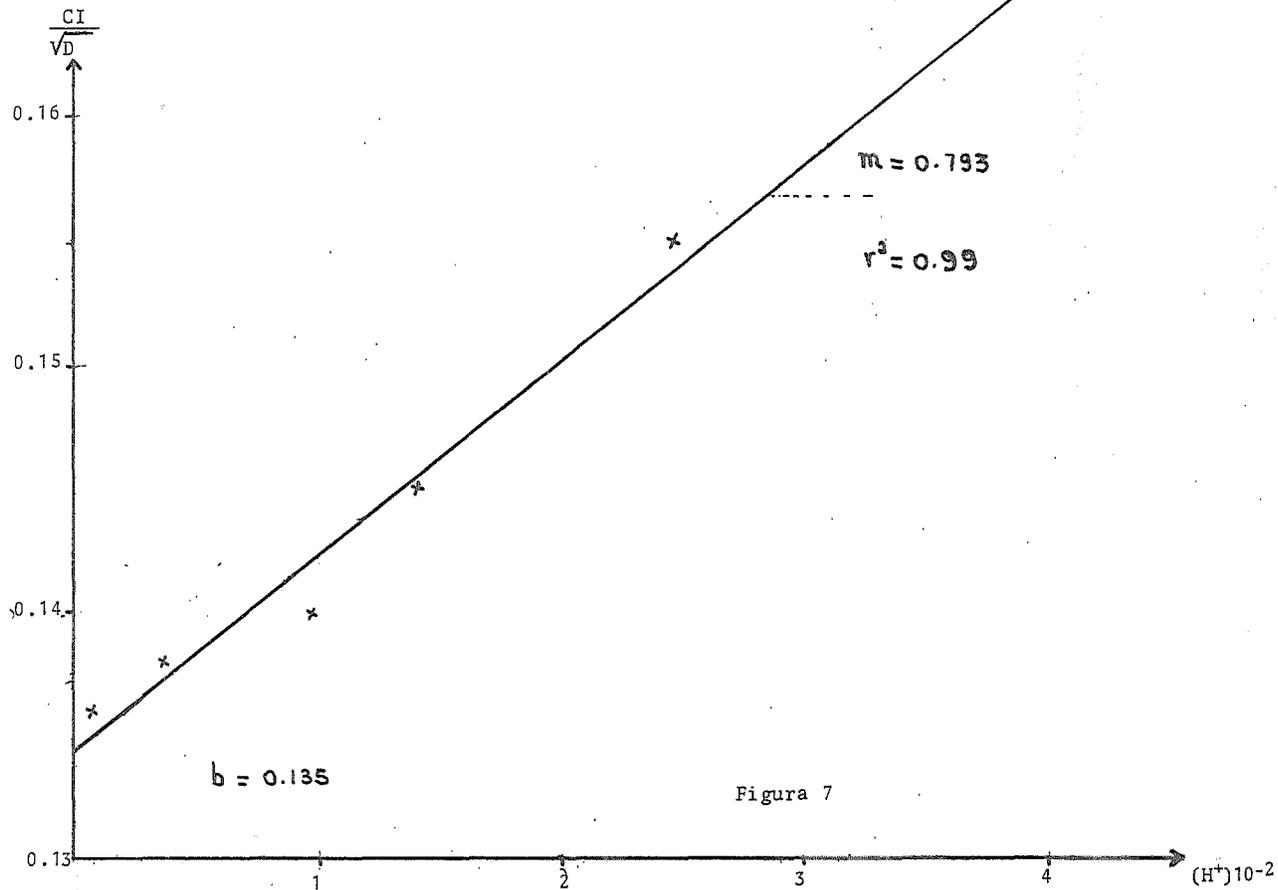


Figura 7

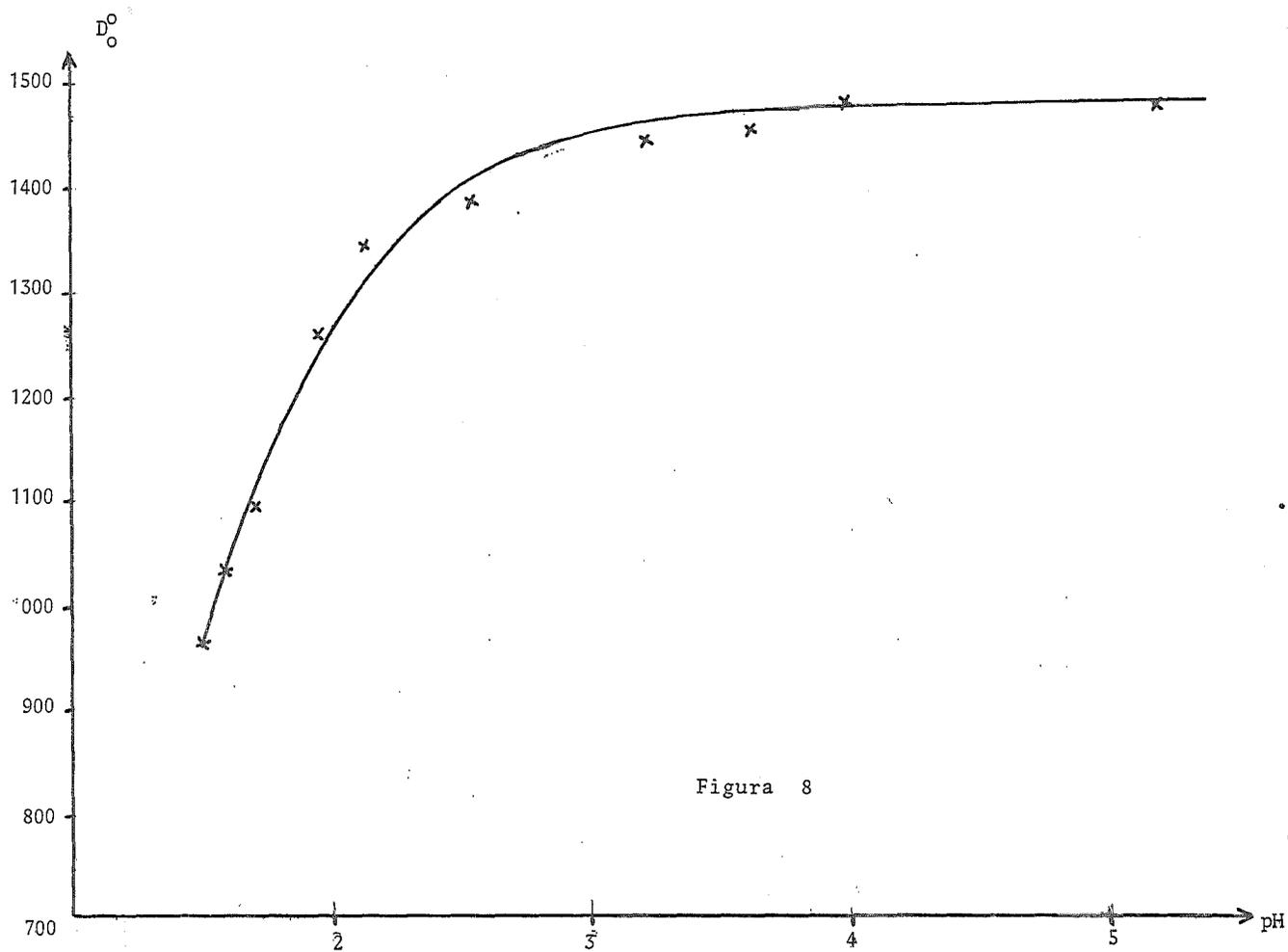


Figura 8

Los valores encontrados son:

$$K_{2Na}^{Co} = 0.56 \pm 0.02 \quad \text{y} \quad K_{Na}^H = 0.60 \pm 0.02$$

a fuerza iónica 0.1 (NaClO₄) y temp. 20°- 25°C.

Los valores de estas constantes determinadas por el método de intercambio iónico en columna (24) son:

$$K_{2Na}^{Co} = 0.60 \quad \text{y} \quad K_{Na}^H = 0.64$$

a fuerza iónica 0.1.

Sin embargo, no se especifica el electrolito -- que impone la fuerza iónica, ni la temperatura en que se efectuó esta determinación.

I.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION LIMITE CONDICIONAL D.

Las curvas experimentales $\frac{D_o^o}{D} = f((L_T))$ que se han obtenido para diferentes valores de pH, son líneas rectas expresadas por:

$$\frac{D_o^o}{D} = \frac{D_o^o}{D_o^o} + \delta(L_T)$$

Donde:

$$\frac{D_o^0}{D^0} : \text{ Ordenada al origen.}$$

δ : Pendiente de la recta.

Lo anterior indica que en los dominios de pH y de concentración de ácido sulfosalicílico utilizados, so lo se presentan lo complejos $\text{CoH}_i(\text{OH})_j \text{L}^{i-j-1}$.

A continuación se dan los valores obtenidos de δ para cada valor de pH y la solución reguladora utilizada en cada caso.

a) pH 2.78 y 3.07, solución reguladora: ácido sulfosalicílico, (Figura 9 y 10)

| pH=2.78±0.05 | | $D_o^0 = 1437 \pm 43$ | |
|-------------------------|--------|-----------------------|---|
| (L_T) | D | D_o^0/D | |
| 9.52 10^{-3}M | 1070.0 | 1.34 | - |
| 1.33 10^{-2}M | 994.0 | 1.45 | |
| 1.91 10^{-2}M | 859.0 | 1.67 | |

$$\delta = 35.10 \pm 0.5$$

| pH=3.07±0.05 | | $D_o^0 = 1460 \pm 43$ | |
|-------------------------|--------|-----------------------|--|
| (L_T) | D | D_o^0/D | |
| 3.81 10^{-3}M | 1231.0 | 1.18 | |
| 9.52 10^{-3}M | 1043.0 | 1.40 | |
| 1.33 10^{-2}M | 907.0 | 1.60 | |
| 1.91 10^{-2}M | 792.0 | 1.84 | |

$$\delta = 43.7 \pm 0.5$$

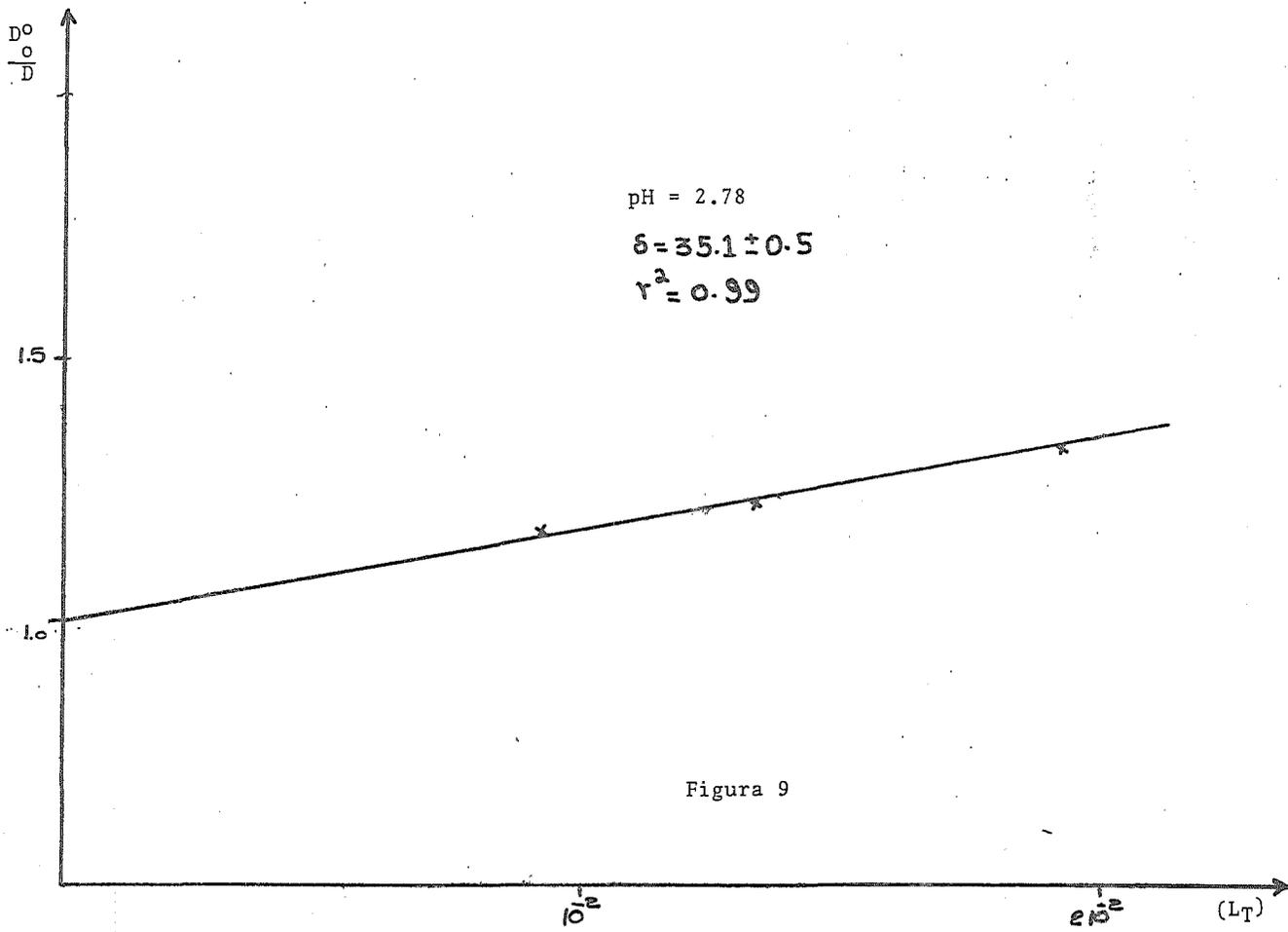


Figura 9

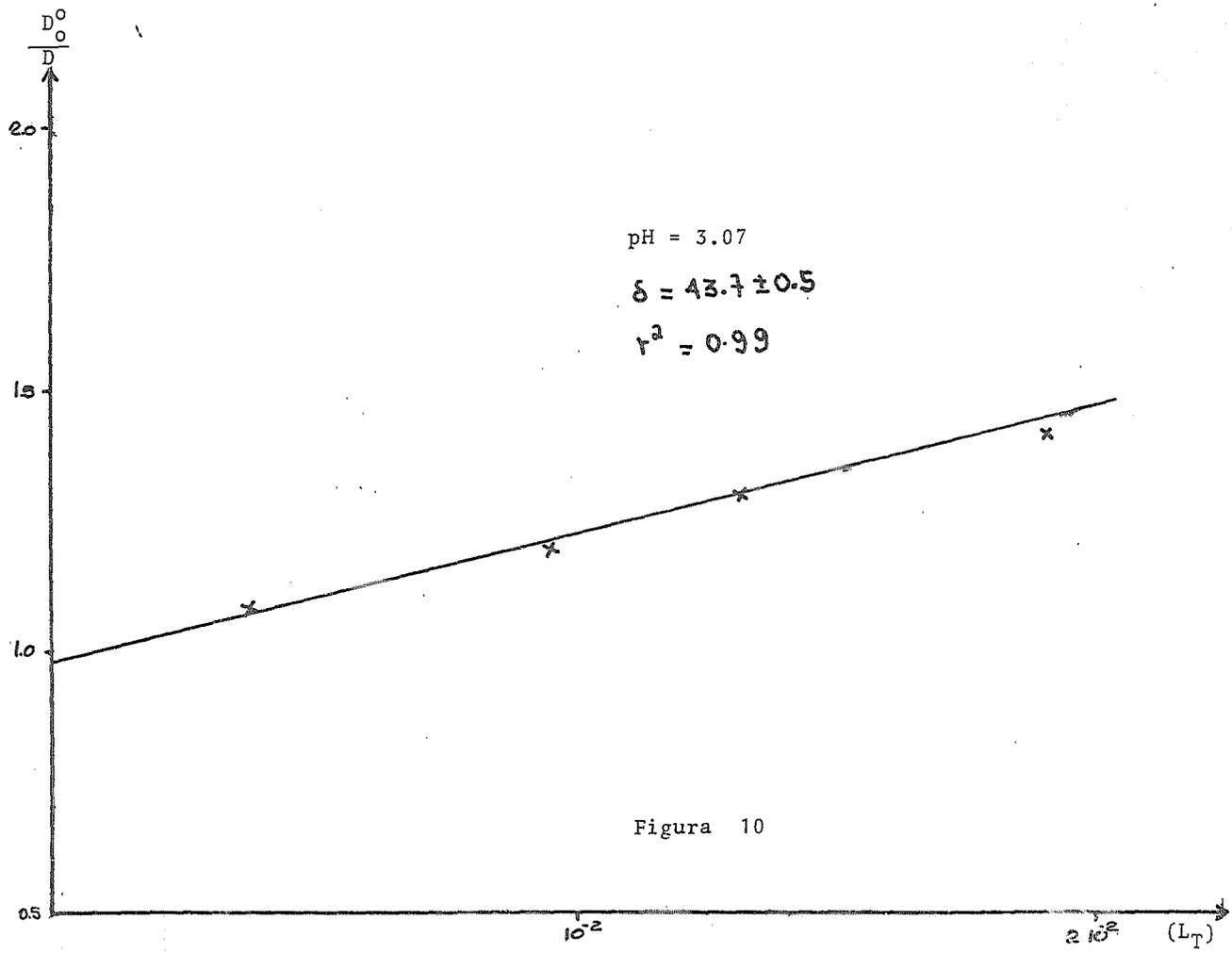


Figura 10

b) pH 3.75, 4.06 y 4.47, solución reguladora preparada a partir de ácido fórmico de concentración $C_T = 9.65 \cdot 10^{-3} M$, figuras 11, 12, y 13.

| pH=3.75 ± 0.05 $D_O^0 = 1480 \pm 43$ | | |
|--------------------------------------|--------|-----------|
| (L_T) | D | D_O^0/D |
| $3.85 \cdot 10^{-3} M$ | 1045.0 | 1.42 |
| $5.77 \cdot 10^{-3} M$ | 931.0 | 1.59 |
| $9.62 \cdot 10^{-3} M$ | 815.0 | 1.82 |
| $1.15 \cdot 10^{-2} M$ | 765.0 | 1.94 |
| $1.92 \cdot 10^{-2} M$ | 645.0 | 2.30 |

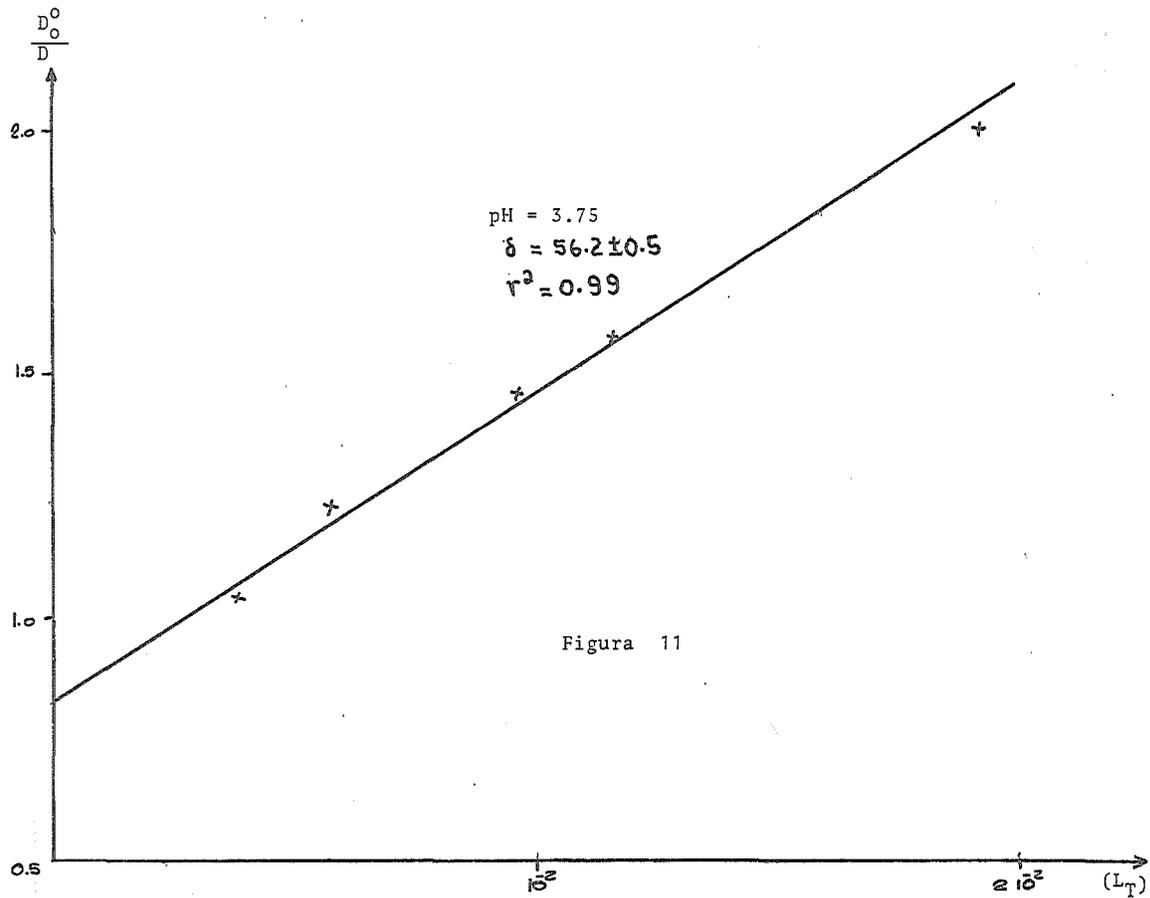
$$\delta = 56.2 \pm 0.5$$

| pH=4.06 ± 0.05 $D_O^0 = 1480 \pm 43$ | | |
|--------------------------------------|--------|-----------|
| (L_T) | D | D_O^0/D |
| 0 | 1245.5 | 1.19 |
| $3.85 \cdot 10^{-3} M$ | 1050.5 | 1.41 |
| $7.69 \cdot 10^{-3} M$ | 922.0 | 1.61 |
| $1.15 \cdot 10^{-2} M$ | 806.0 | 1.84 |
| $1.54 \cdot 10^{-2} M$ | 681.0 | 2.18 |
| $1.92 \cdot 10^{-2} M$ | 627.5 | 2.36 |

$$\delta = 62.4 \pm 0.5$$

| pH=4.47 ± 0.05 $D_O^0 = 1484 \pm 43$ | | |
|--------------------------------------|--------|-----------|
| (L_T) | D | D_O^0/D |
| $3.88 \cdot 10^{-3} M$ | 1057.0 | 1.40 |
| $5.83 \cdot 10^{-3} M$ | 984.0 | 1.51 |
| $9.71 \cdot 10^{-3} M$ | 852.0 | 1.74 |
| $1.17 \cdot 10^{-2} M$ | 795.0 | 1.86 |
| $1.55 \cdot 10^{-2} M$ | 698.0 | 2.12 |

$$\delta = 61.6 \pm 0.5$$



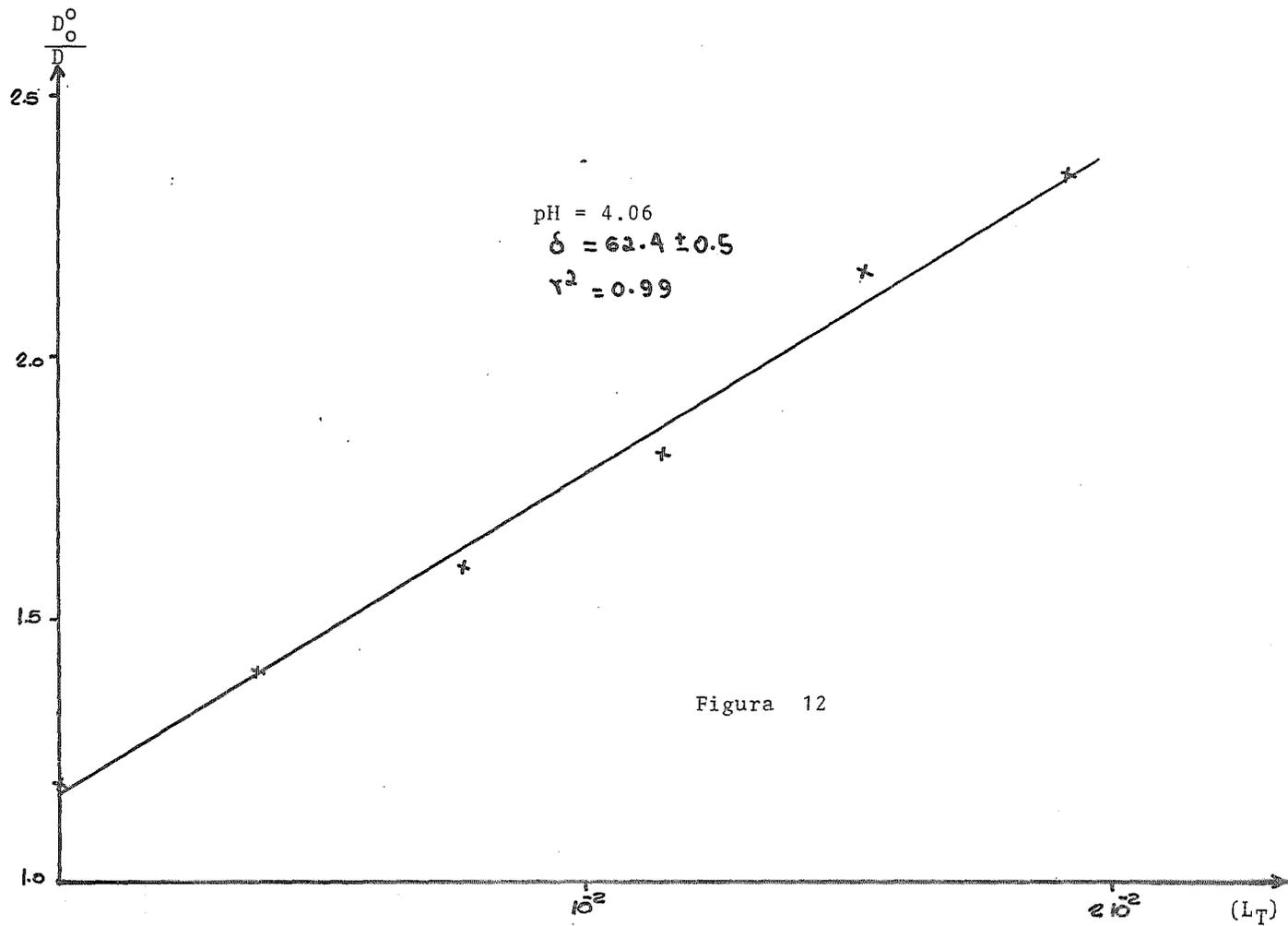


Figura 12

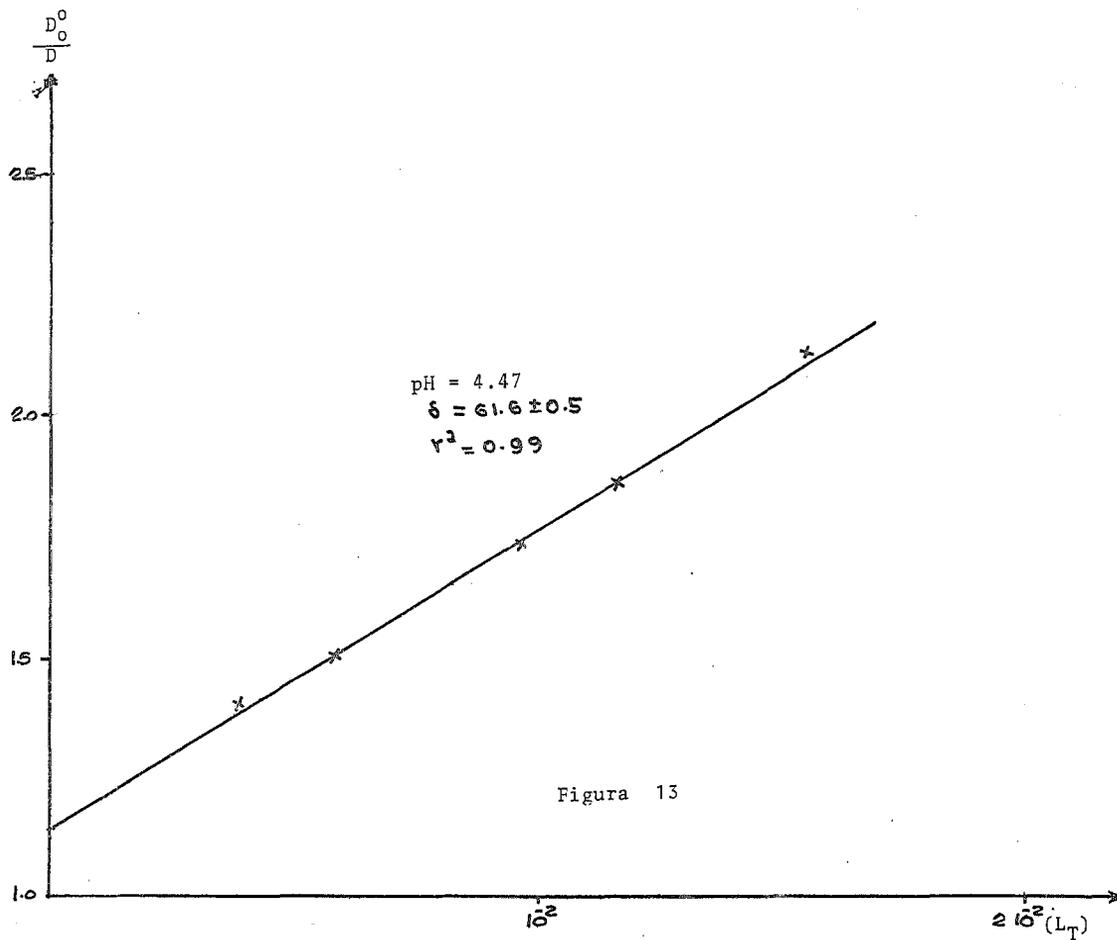


Figura 13

c) pH 5.02 y 530, solución reguladora preparada a partir de ácido acético de concentración $C_T = 9.8 \cdot 10^{-3} M$ (Figuras 14 y 15).

| pH=5.02± 0.05 D = 1484±43 | | |
|---------------------------|--------|---------|
| (L_T) | D | D^0/D |
| 0 | 1160.0 | 1.28 |
| $3.92 \cdot 10^{-3} M$ | 1057.0 | 1.40 |
| $7.84 \cdot 10^{-3} M$ | 828.0 | 1.79 |
| $1.18 \cdot 10^{-2} M$ | 751.0 | 1.97 |
| $1.57 \cdot 10^{-2} M$ | 635.0 | 2.33 |
| $1.96 \cdot 10^{-2} M$ | 604.0 | 2.45 |

$$\delta = 64.2 \pm 0.5$$

| pH=5.30± 0.05 D=1484±43 | | |
|-------------------------|--------|---------|
| (L_T) | D | D^0/D |
| 0 | 1215.0 | 1.22 |
| $3.92 \cdot 10^{-3} M$ | 1008.0 | 1.47 |
| $7.84 \cdot 10^{-3} M$ | 864.0 | 1.72 |
| $1.18 \cdot 10^{-2} M$ | 811.0 | 1.83 |
| $1.57 \cdot 10^{-2} M$ | 690.0 | 2.15 |
| $1.96 \cdot 10^{-2} M$ | 591.5 | 2.51 |

$$\delta = 62.6 \pm 0.5$$

d) pH 5.95 y 6.46, solución reguladora preparada a partir de ácido succínico de concentración $C_T=9.8 \cdot 10^{-3} M$, Fig. 16 y 17.

| pH=5.95±0.05 $D_o^0=1484\pm43$ | | |
|--------------------------------|-------|-----------|
| (L_T) | D | D_o^0/D |
| 0 | 877.5 | 1.69 |
| $3.92 \cdot 10^{-3}M$ | 757.4 | 1.96 |
| $7.84 \cdot 10^{-3}M$ | 674.7 | 2.20 |
| $1.18 \cdot 10^{-2}M$ | 555.7 | 2.67 |
| $1.57 \cdot 10^{-2}M$ | 522.0 | 2.84 |
| $1.96 \cdot 10^{-2}M$ | 460.4 | 3.22 |

| pH=6.46±0.05 $D_o^0=1484\pm43$ | | |
|--------------------------------|-------|-----------|
| (L_T) | D | D_o^0/D |
| 0 | 857.7 | 1.73 |
| $3.92 \cdot 10^{-3}M$ | 740.6 | 2.00 |
| $7.84 \cdot 10^{-3}M$ | 613.2 | 2.42 |
| $1.18 \cdot 10^{-2}M$ | 520.2 | 2.85 |
| $1.57 \cdot 10^{-2}M$ | 482.2 | 3.07 |
| $1.96 \cdot 10^{-2}M$ | 431.9 | 3.44 |

$$\delta = 78.3 \pm 0.5$$

$$\delta = 88.8 \pm 0.5$$

f) pH 7.07, solución reguladora preparada a partir de fosfatomonóacido de concentración $C_T = 9.8 \cdot 10^{-3}M$

Figura 18.

| pH = 7.07±0.05 D = 1484±43 | | |
|-------------------------------|-------|-----------|
| (L_T) | D | D_o^0/D |
| 0 | 610.6 | 2.43 |
| $3.92 \cdot 10^{-3}M$ | 491.6 | 3.02 |
| $7.84 \cdot 10^{-3}M$ | 413.1 | 3.59 |
| $1.18 \cdot 10^{-2}M$ | 372.6 | 3.98 |
| $1.57 \cdot 10^{-2}M$ | 321.8 | 4.61 |
| $1.96 \cdot 10^{-2}M$ | 292.0 | 5.08 |

$$\delta = 134.0 \pm 0.5$$

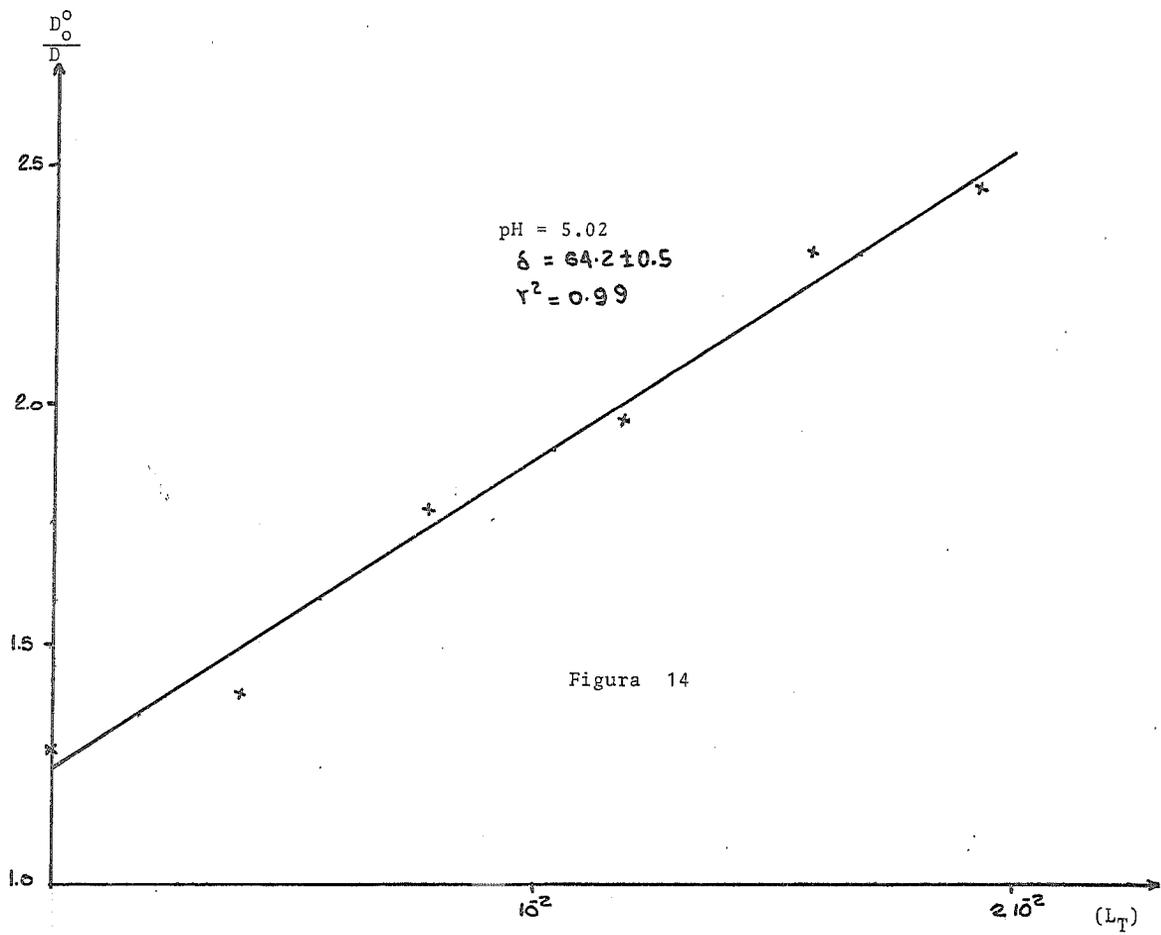


Figura 14

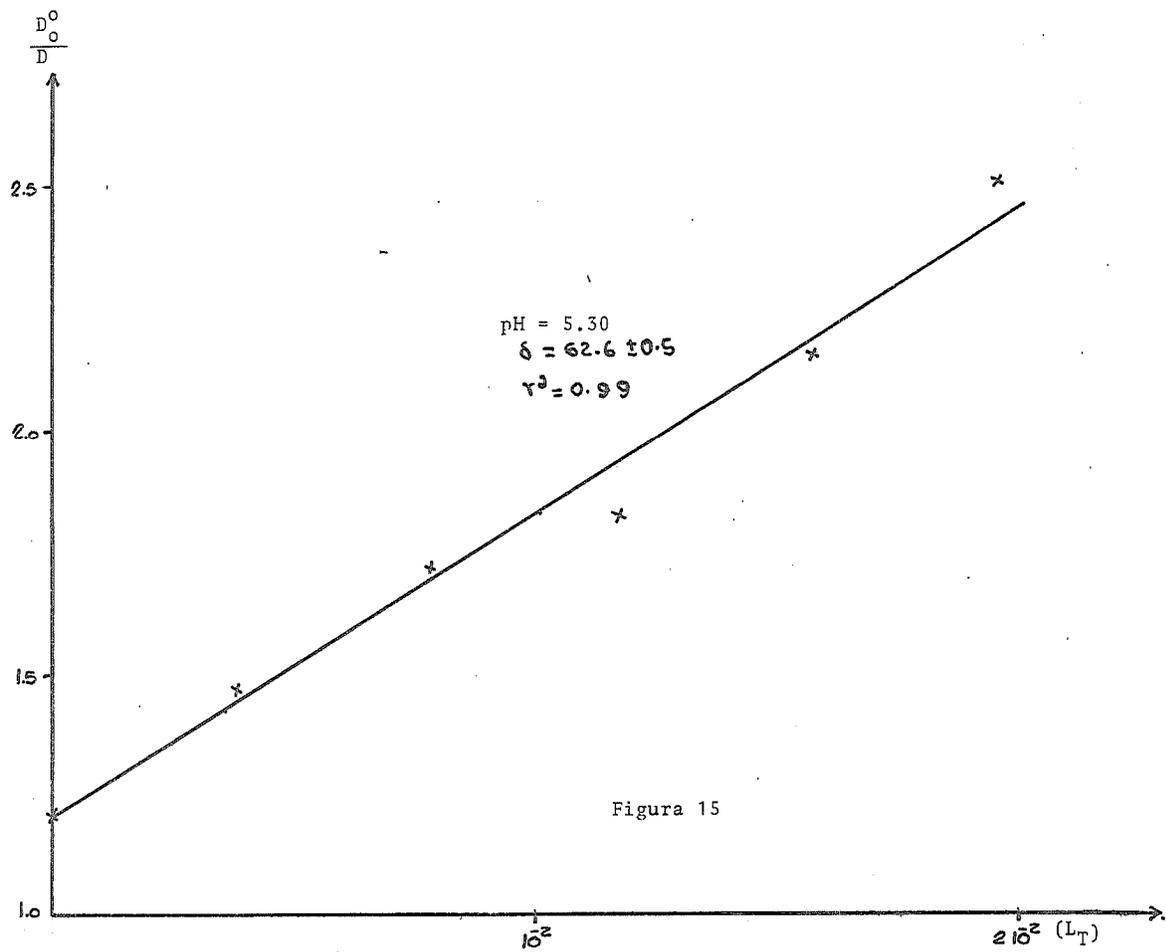


Figura 15

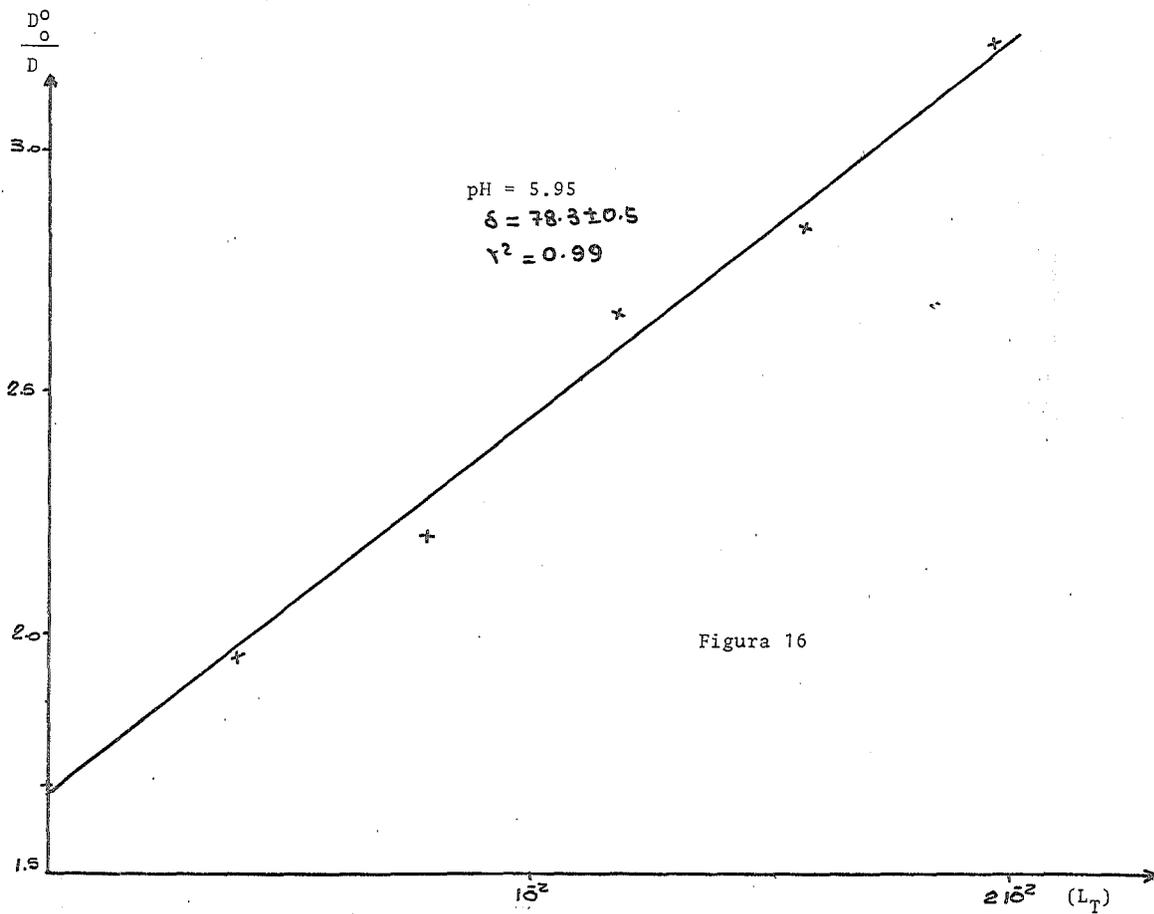


Figura 16

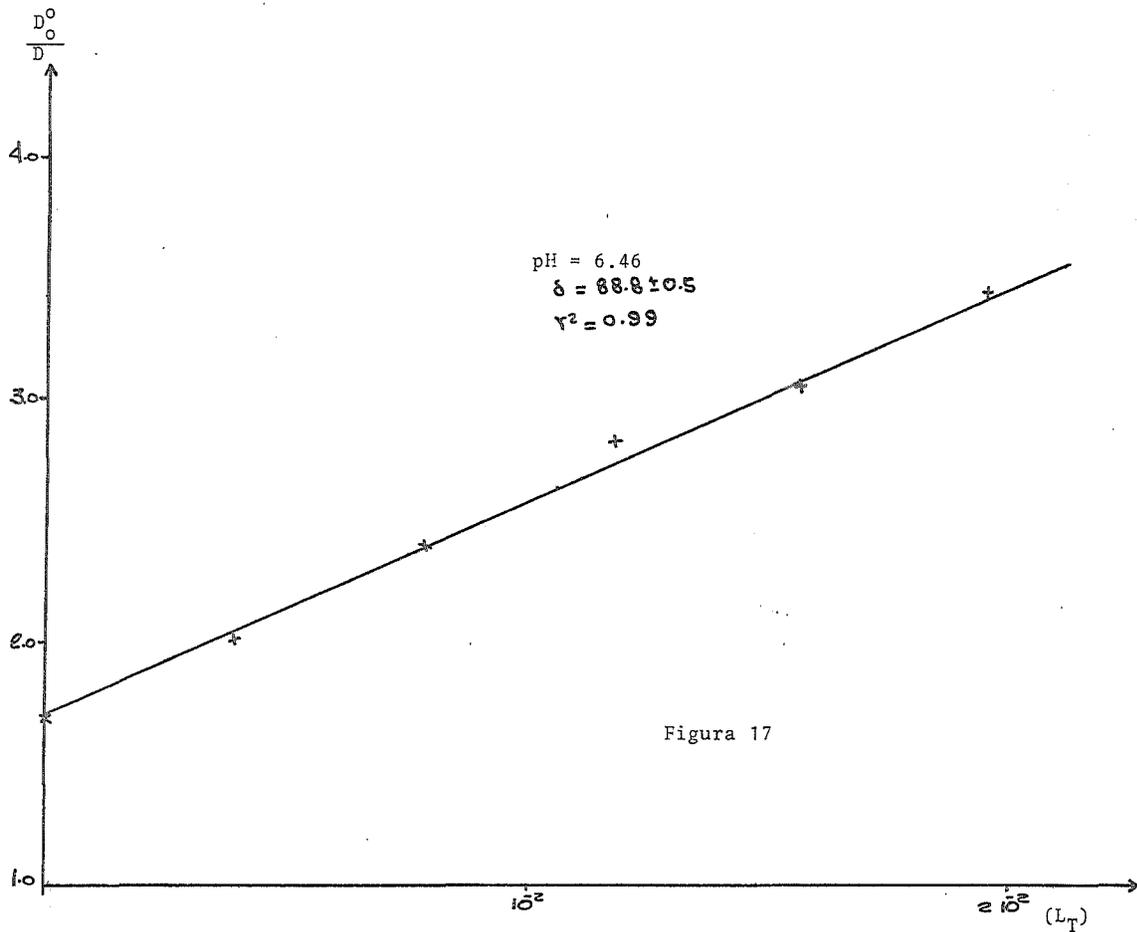


Figura 17

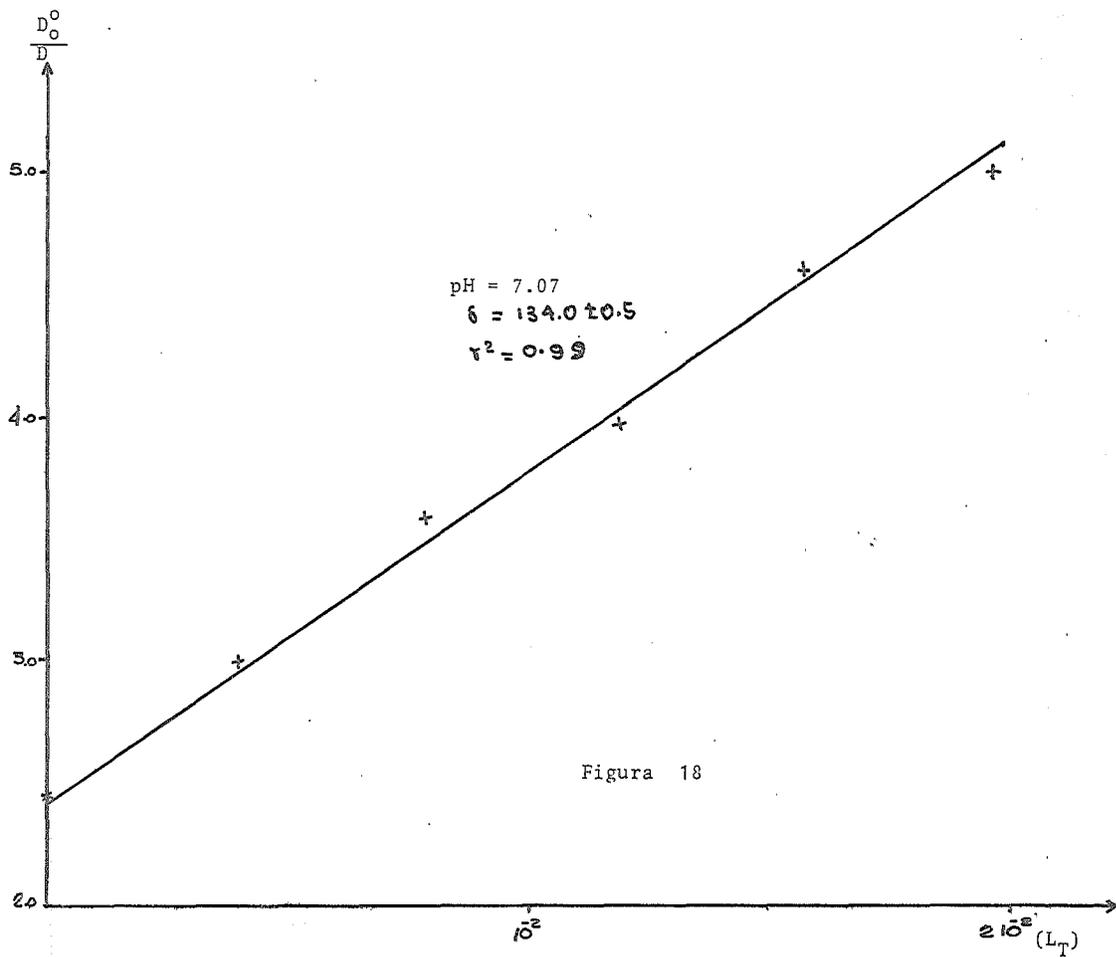


Figura 18

II. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES
DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS -
DE Co^{+2} CON EL ACIDO SULFOSALI-
CILICO

A partir de los valores experimentales de δ a diferentes valores de pH, se trazó la curva $\delta \alpha L(H)$ en función de (H^+) , esta curva es una línea recta (figuras 19, 20 y 21), expresada por:

$$\delta \alpha L(H) = \beta_{\text{CoL}} (1 + \beta_1^H (H^+))$$

cuya pendiente y ordenada al origen permiten obtener los valores de las constantes de formación β_{CoL} y β_1^H

| pH | (H^+) | $\alpha L(H)$ | δ | $\delta \alpha L(H)$ |
|------|----------------|-------------------|----------|----------------------|
| 2.78 | $10^{-2.67} M$ | $1.90 \cdot 10^9$ | 35.1 | $6.65 \cdot 10^{10}$ |
| 3.07 | $10^{-2.96} M$ | $7.94 \cdot 10^8$ | 43.7 | $3.48 \cdot 10^{10}$ |
| 3.75 | $10^{-3.64} M$ | $1.34 \cdot 10^8$ | 56.2 | $7.55 \cdot 10^9$ |
| 4.06 | $10^{-3.95} M$ | $6.37 \cdot 10^7$ | 62.4 | $3.97 \cdot 10^9$ |
| 4.47 | $10^{-4.36} M$ | $2.43 \cdot 10^7$ | 61.6 | $1.49 \cdot 10^9$ |
| 5.02 | $10^{-4.91} M$ | $6.78 \cdot 10^6$ | 64.2 | $4.36 \cdot 10^8$ |
| 5.30 | $10^{-5.19} M$ | $3.55 \cdot 10^6$ | 62.6 | $2.22 \cdot 10^8$ |
| 5.95 | $10^{-5.84} M$ | $7.94 \cdot 10^5$ | 78.3 | $6.22 \cdot 10^7$ |
| 6.46 | $10^{-6.35} M$ | $2.45 \cdot 10^5$ | 88.8 | $2.18 \cdot 10^7$ |
| 7.07 | $10^{-6.96} M$ | $6.03 \cdot 10^4$ | 134.0 | $8.10 \cdot 10^6$ |

Considerando todos los valores de H^+ y $\delta \alpha L(H)$ - se encuentra la relación:

$$3) \delta \alpha L(H) = 3.13 \cdot 10^{13} (H^+) + 1.75 \cdot 10^8$$

Si se consideran los últimos cinco valores de (H^+) y $\delta L(H)$, se encuentra la relación:

$$4) \delta \alpha L(H) = 3.45 \cdot 10^{13} (H^+) + 6.00 \cdot 10^6$$

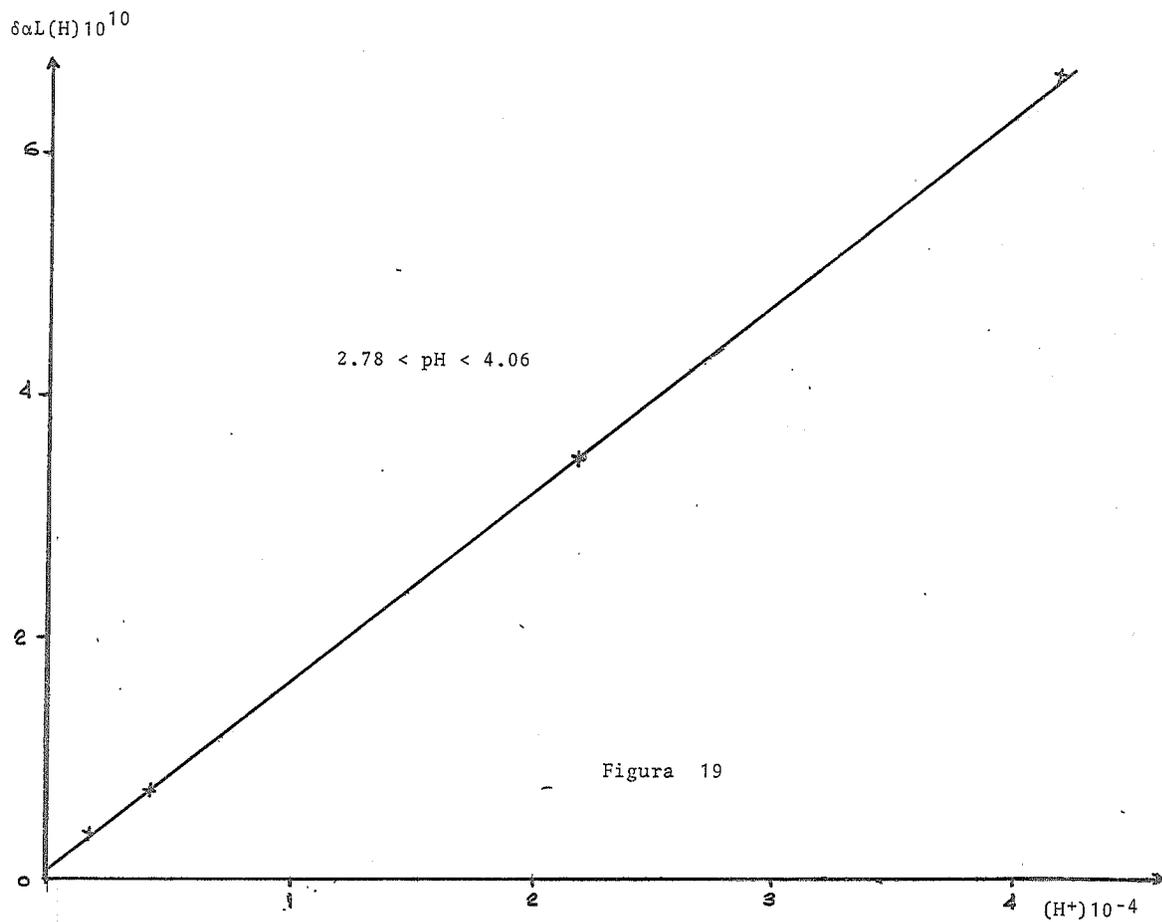


Figura 19

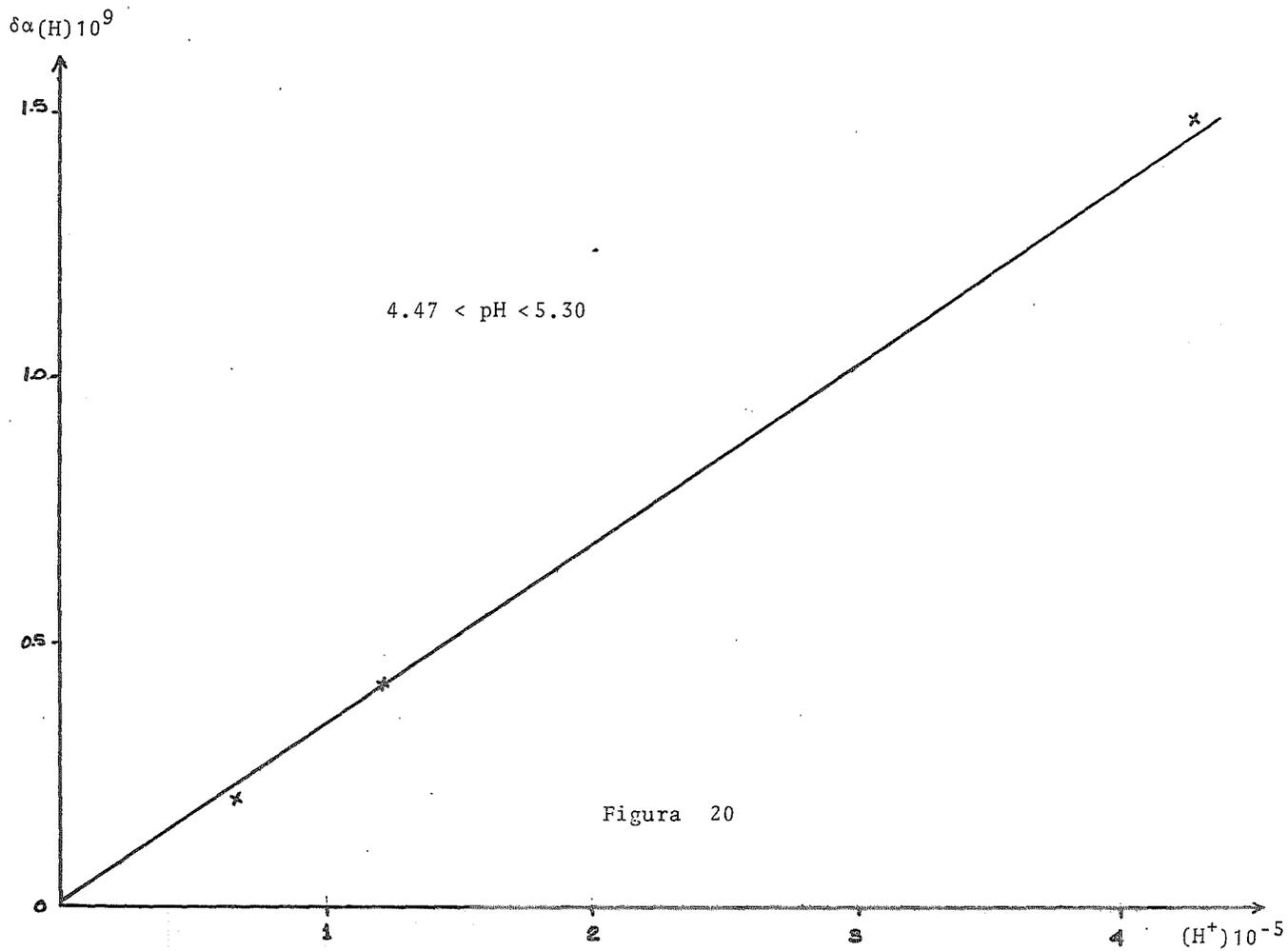


Figura 20

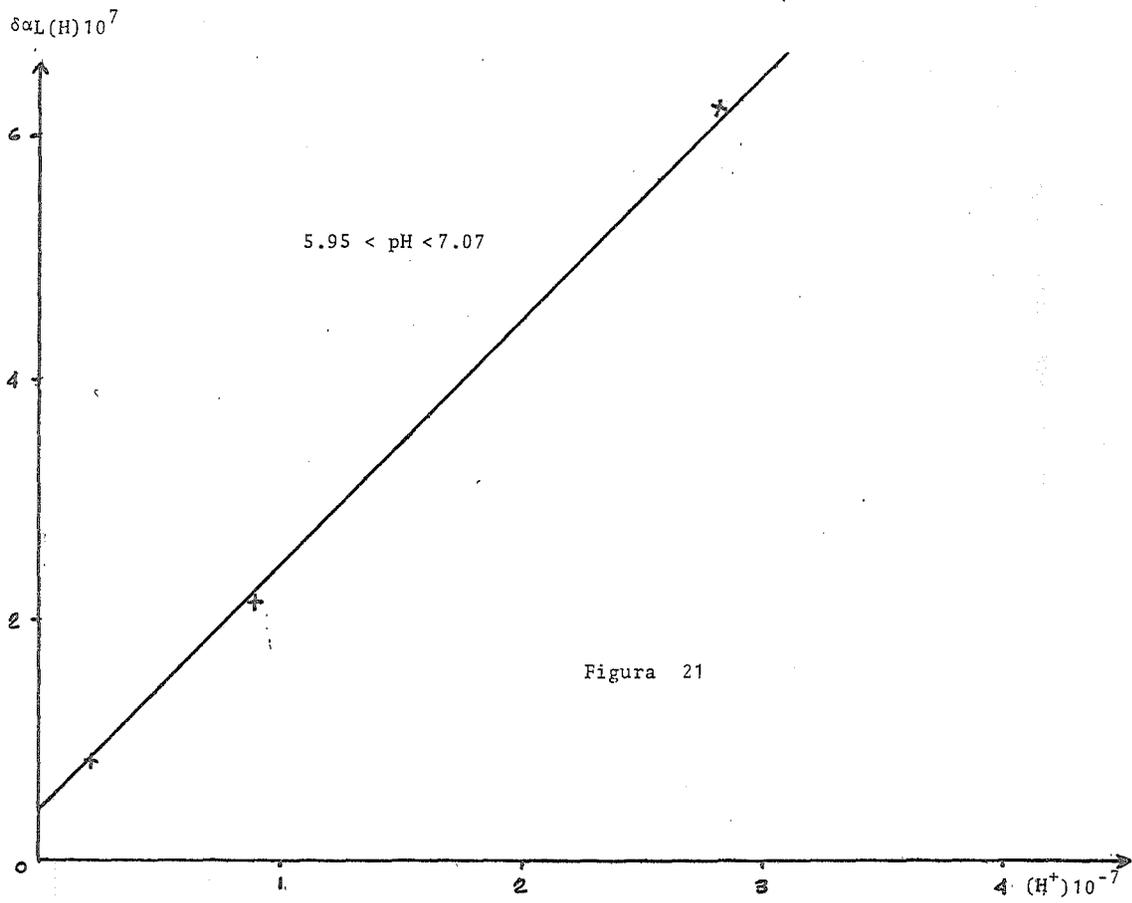
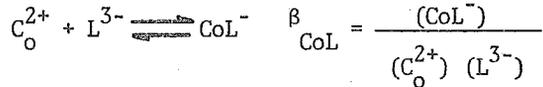


Figura 21

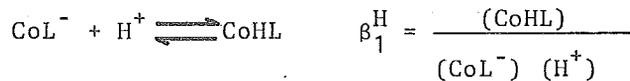
El valor de la constante β_{CoL} del equilibrio:



ha sido calculado a partir de la expresión anterior (con el objeto de considerar los valores de H^+ y $\delta\alpha\text{L}(\text{H})$, más cercanos a la ordenada al origen) e igual a:

$$\beta_{\text{CoL}} = 10^{6.7 \pm 0.1}$$

El valor de la constante β_1^{H} , del equilibrio:



ha sido calculado a partir de la expresión 3:

$$\beta_{\text{CoL}} \beta_1^{\text{H}} = 3.13 \cdot 10^{13}$$

de donde: $\beta_1^{\text{H}} = 10^{6.8 \pm 0.1}$

El valor de la constante de formación β_{CoL} que se ha encontrado es muy parecida a la que cita la literatura.

| $\log \beta_{\text{CoL}}$ | Temp. | Medio | Método | |
|---------------------------|-------|-----------------------------|-----------------|------|
| 6.47 | 25°C | 0.1 M (KCl) | Potenciométrico | (25) |
| 6.13 | 25°C | 0.1 M (NaClO ₄) | " | (18) |
| 6.00 | 20°C | 0.1-0.15 M (KCl) | " | (26) |

El valor de la constante de formación β_1^H , no se cita en la literatura.

A partir de los valores de las constantes de formación que se han determinado β_{CoL} y β_1^H , y de la constante β_{CoL_2} determinada por V.C. Banks y R.S. Singh (18) en las mismas condiciones, de fuerza iónica y temperatura ($\beta_{\text{CoL}_2} = 10^{9.8}$), es posible trazar el diagrama de existencia de las especies en solución: Co^{+2} , CoHL y CoL^- y CoL_2^{-4} en función de (L_T) y del pH.

En la figura 21, se representa la variación de pL_T ($-\log(L_T)$) en función del pH. En la figura 22, el porcentaje de cada especie en función del pH para una concentración de $(L_T) = 10^{-2} \text{M}$.

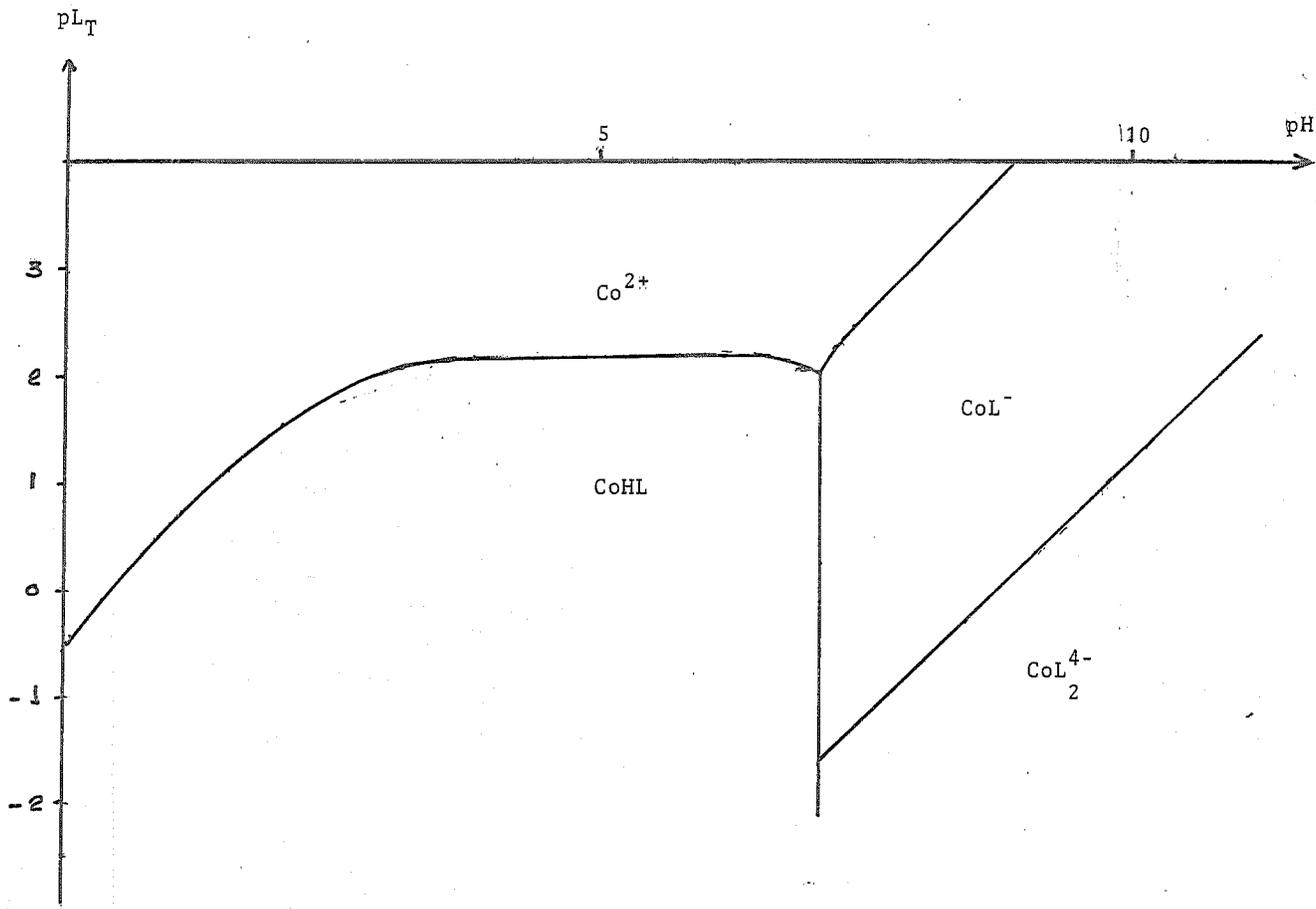


Figura 22

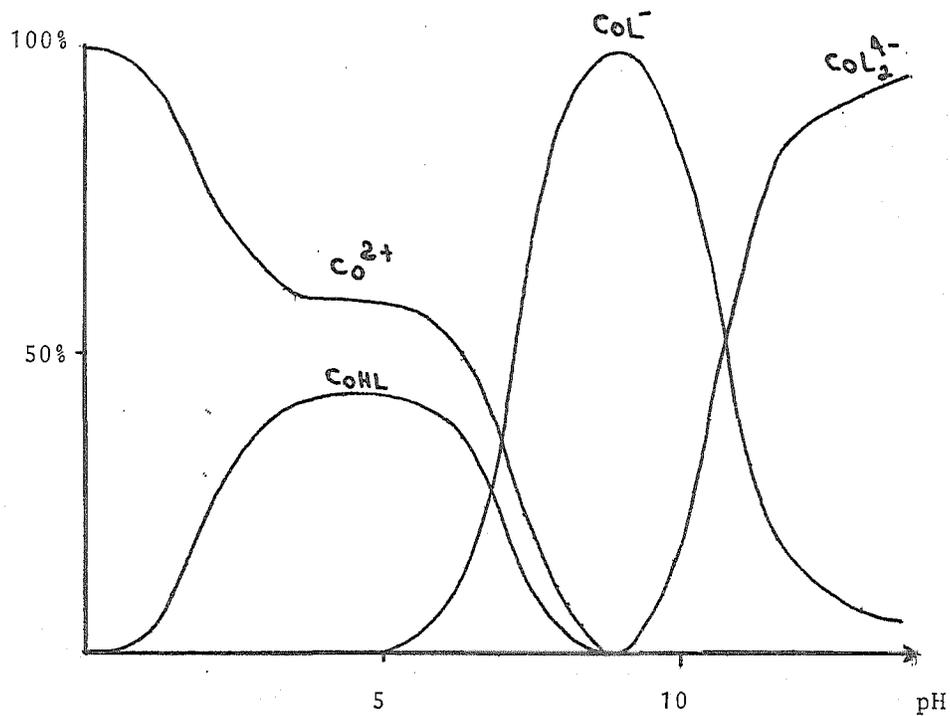


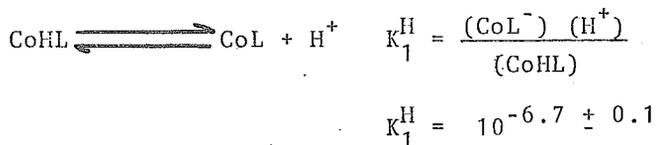
Figura 23

C O N C L U S I O N E S

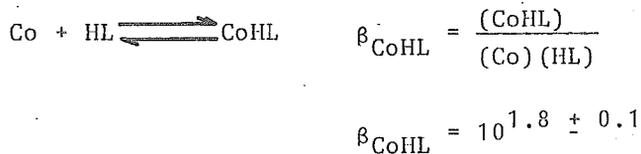
CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir - que efectivamente, el método de intercambio iónico permite detectar de forma sencilla los complejos inferiores de un ión metálico M^{2+} con un ligando L (ML y ML_2), determinar sus constantes de formación y sus propiedades ácido-base, las cuales son difícil de detectar por los métodos clásicos (potenciometría y espectrofotometría).

En este caso particular, el hecho más importante es que el método de intercambio iónico ha conducido a demostrar la existencia del complejo $CoHL$, no citado en la literatura y a determinar los valores de las constantes de formación K_1^H y β_{CoHL} de los siguientes equilibrios;



y



A N E X O S

A N E X O 1

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO (CI)-
DE LA RESINA DOWEX 50 x 8.

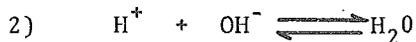
Principio:

La capacidad de intercambio de la resina CI, se determina por titulación ácido-base, cuando la resina se encuentra en la forma H^+ .

Al inicio, los iones H^+ en la resina se intercambian por los iones Na^+ que se encuentran en solución:



a continuación los iones H^+ en solución se titulan con OH^- :



A medida que la neutralización progresa, el equilibrio de la reacción 1, se desplaza hacia la derecha, lo cual asegura la determinación cuantitativa de los iones H^+ en la resina.

Reactivos:

Hidróxido de sodio 0.100 N

Cloruro de sodio 3M

Indicador de fenolftaleína

Procedimiento:

Una muestra de resina pesada con precisión de -- aproximadamente a 1 g, se pone en contacto mediante agitación con 25 ml de cloruro de sodio; se añaden unas gotas de indicador y se titula con hidróxido de sodio, hasta -- que el color rosa de la fenolftaleína persista por dos mi nutos.

Resultados:

La capacidad de la resina se define como la can tidad de miliequivalentes de un ión que un gramo de resina puede intercambiar. Entonces, para obtener el valor de CI, basta con dividir la cantidad de miliequivalentes de H^+ determinados entre los gramos de resina que constituyen la muestra tomada.

Por lo tanto:

$$CI = \frac{V \cdot N}{m}$$

m: Masa de resina seca

N: Normalidad del hidróxido de sodio

V: Volumen de hidróxido de sodio gastados en la titulación.

A continuación se presentan los valores obtenidos de CI en tres determinaciones:

CI

1) 5.18 meq/g

2) 5.16 meq/g

3) 5.14 meq/g

$$\bar{CI} = 5.16 \text{ meq/g}$$

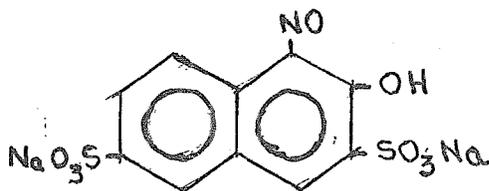
A N E X O 2

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL COBALTO II

Método: Sal Nitroso R.

Principio:

El cobalto reacciona con la Sal Nitroso R (1 nitroso-2 hidroxinaftaleno-3,6 disulfonato de sodio):



para dar un complejo de color naranja soluble en agua:



que tiene su máxima absorbancia a 420 mμ, figura 24

El complejo de cobalto se forma en una solución de citrato -borato-fosfato a un pH muy cercano de 7, a una temperatura de 100°C. En la literatura se informa que en estas condiciones la reacción es total en 3 minutos (27). La estabilidad del complejo se logra por adición de un ácido mineral, de preferencia ácido nítrico porque destruye los complejos de la Sal Nitroso R con los metales pesados que pudieran estar presentes. El sistema se enfría en la obscuridad y la concentración de cobalto en la solución se determina por la medida de la absorban-

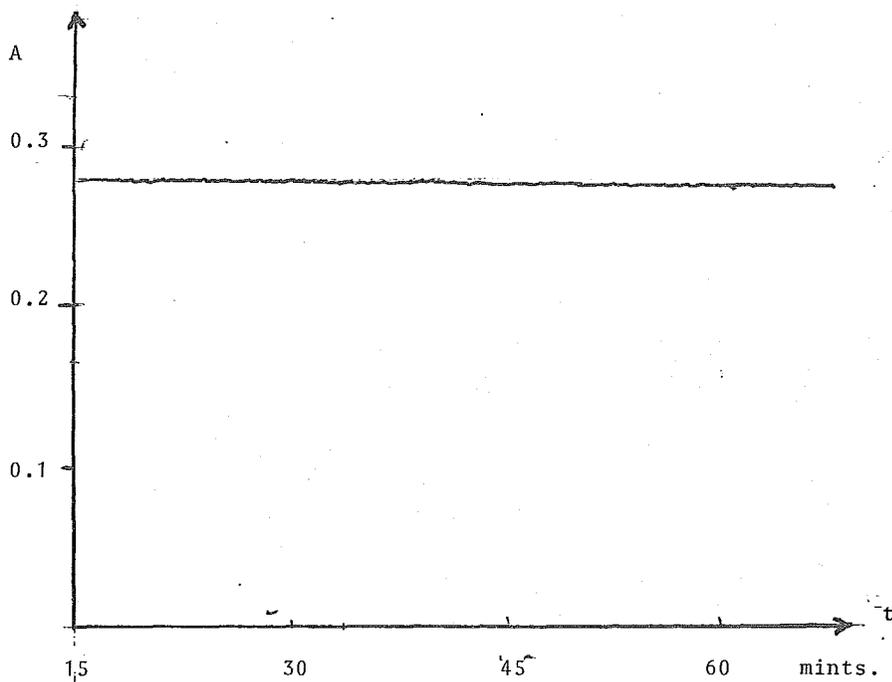


Figura 25

Estabilidad del complejo Co-Sal Nitroso R, después de 15 minutos de su formación.

cia a 420 m μ .

Reactivos:

Solución estandar de cobalto 10^{-3} M en medio ácido clohídrico 0.1 M. Preparada a partir de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y ácido clohídrico.

Solución reguladora. Preparada a partir de una mezcla de las soluciones C y D en una relación 1:2 \circ 1.0. El pH de la solución resultante deberá ser cercano a 8.

Solución C. 6.2 g de ácido bórico, 35.6 g de -- fosfato monoácido de sodio y 500 ml de hidróxido de sodio 1.0 M en un volumen de un litro de agua destilada.

Solución D. 4.2 g de ácido cítrico monohidratado en 100 ml de agua destilada.

Solución Sal Nitroso R al 0.2%

Aparatos y Equipo:

Espectrofotómetro para ser usado a una longitud de onda de 420 m μ con una celda de paso óptico de 1 cm.

Procedimiento:

Se toma un volumen adecuado de la solución de cobalto que ha estado en equilibrio con la resina y se --

transfiere a un vaso de precipitado de 50 ml, se añaden - 5 ml de la solución reguladora y 2 ml exactamente medi-- dos, de Sal Nitroso R; se calienta a baño maría por tres- minutos, se añade 2.0ml de ácido Nitrico y se continua --- calentando por tres minutos más (estos intervalos de -- tiempo deben ser medidos con precisión). Se enfría la so lución en la obscuridad (15 minutos es suficiente, si el vaso se coloca en agua fría (10°- 15°C)) y luego se trans- fiere a un matraz aforado de 50 ml completándose hasta el aforo con agua destilada. Los valores de absorbancia se- leen a la longitud de onda de 420 m μ .

Curva de calibración: Se preparan las siguien- tes soluciones: 10^{-5} , $2.00 \cdot 10^{-5}$, $3.00 \cdot 10^{-5}$, $4.00 \cdot 10^{-5}$, - $6.00 \cdot 10^{-5}$ y $8.00 \cdot 10^{-5}$ M de cobalto en medio perclorato de sodio 0.1 M. Se toman 5 ml de cada una de ellas y se tra- tan de la misma manera que la muestra.

A continuación se presentan los resultados obte- nido en 5 determinaciones para la curva de calibración;

| (Co^{+2}) | A | | | | | \bar{A} |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| $1.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.060 | 0.059 | 0.061 | 0.058 | 0.062 | 0.060 |
| $2.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.131 | 0.129 | 0.125 | 0.125 | 0.125 | 0.127 |
| $3.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.199 | 0.184 | 0.195 | 0.180 | 0.180 | 0.188 |
| $4.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.259 | 0.252 | 0.254 | 0.248 | 0.251 | 0.253 |
| $5.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.318 | 0.311 | 0.313 | 0.313 | 0.313 | 0.314 |
| $6.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.378 | 0.377 | 0.378 | 0.378 | 0.378 | 0.378 |
| $8.00 \cdot 10^{-5} M$ | 0.515 | 0.504 | 0.511 | 0.500 | 0.500 | 0.506 |

La curva de calibración obtenida se encuentra en la figura

Cálculos:

La concentración de cobalto en muestra es - obtenida mediante la fórmula:

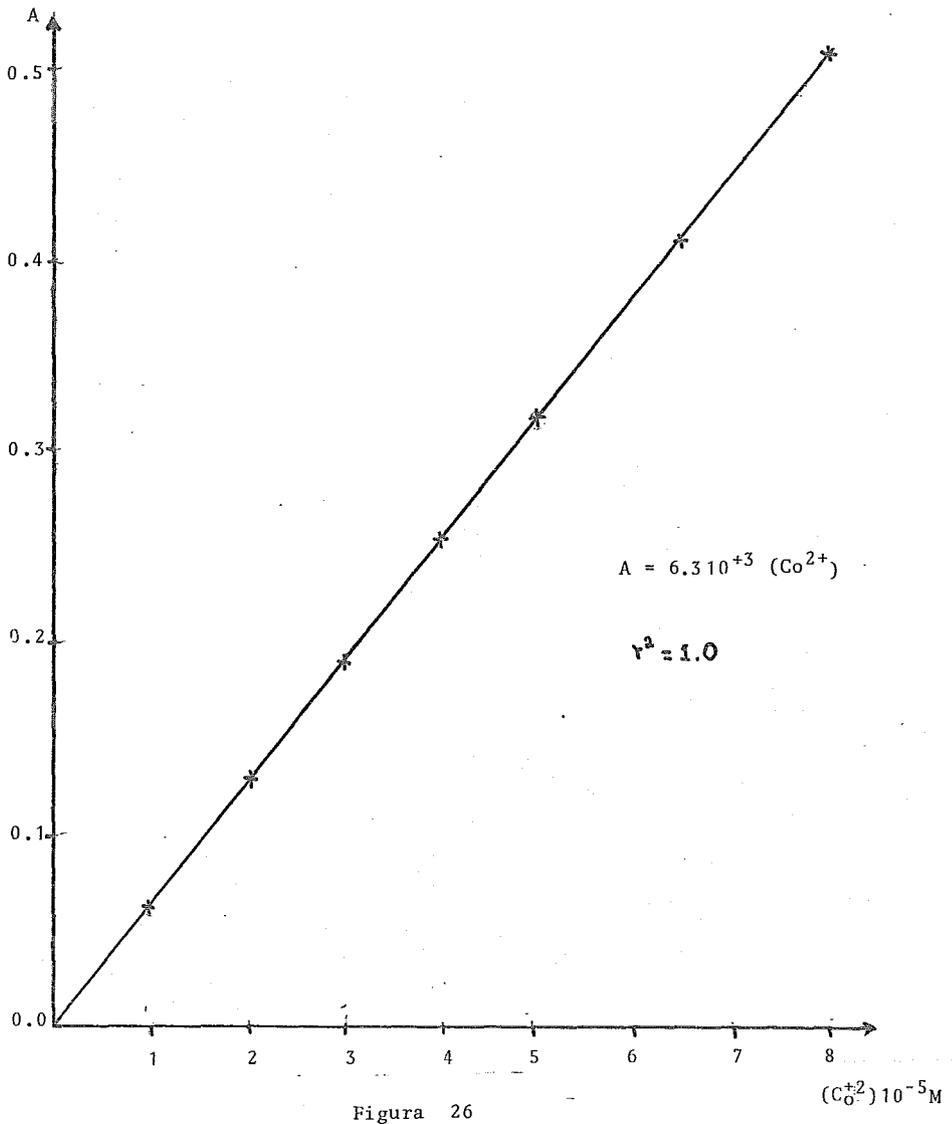
$$(Co^{+2}) = \frac{A}{6.3} \cdot 10^{-3}$$



Observaciones:

QUÍMICA
D. E. P. S.

Como se puede observar este método es muy - sensible ($\epsilon = 6.3 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) para la determinación de cobalto y la absorbancia sigue la Ley de Beer ($A = \epsilon bc$) - en este rango de concentraciones (10^{-5} a $8.00 \cdot 10^{-5} M$).



A N E X O 3

CALCULO DE LA CONCENTRACION DE H^+ EN SOLUCION A PARTIR -
DEL pH

El pH es una medida de la actividad del ion H^+ en solución, y se expresa por:

$$pH = - \log a_{H^+}$$

a_{H^+} : Actividad del ion H^+ .

La relación entre la actividad a_X y la concentración C_X (Mol/l) de un ion en solución se define -- por la expresión:

$$a_X = f_X C_X$$

f_X : Coeficiente de actividad del ion X.

El valor de f_X es una función de la temperatura y de la fuerza iónica de la solución, la cual esta--definida por:

$$I = 1/2 \sum_i C_i z_i^2$$

C_i : Concentración de cada ión presente.

z_i : Carga de cada ión.

Cuando la fuerza ionica $I \leq 0.2$, el coefi--ciente de actividad f_X puede ser calculado con una buena precisión a partir de la ecuación de Davies (22):

$$-\log_{f_{\pm}} = A z_x^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2 I \right)$$

A: Constante de proporcionalidad que depende de la temperatura, e igual a 0.509 a 25°C.

Se ha calculado el coeficiente de actividad del ión H^+ para estas condiciones experimentales:

$I = 0.1$ y temperatura de 25°C

$$f_{H^+} = 10^{-0.11}$$

Sustituyendo el valor de la actividad del ión H^+ en la expresión del pH, se tiene:

$$pH = \log (f_{H^+} (H^+))$$

Entonces la (H^+) está definida por:

$$(H^+) = 10^{0.11-pH}$$

R E F E R E N C I A S

1. - Gaston Charlot; Colorimetric Determination of Elements, Principles and Methods, Elsevier Publishing, New York, 1964, Págs. 183 y 276.
2. - Dutta, Sahai, Sarkar and Mukherjee, Thecnology, 1973, 10(1-2), 25.
3. - Reksc Wladyslaw and Pozan Nauk, Podstawowych Stosow, 1971, 3(2), 37.
4. - J. Havel and L. Sommer, Collect. Czech., Chem. Commun, 1968, 33(2), 529.
5. - G. Schwarzanbach, and H. Flaschka; Second English Edition, Translated by H. M. N. H. Irving, Methuen London, 1969, Págs. 208 y 241.
6. - A. E. Martell and L. G. Sillen; Stability Constants of Metal-Ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances, Second Edition, The Chemical Society, London, Special Publication, No. 17, 1964. Special publication No. 25, Suplement No. 1 to Special Publication No. 17.
7. - C. R. Kanekar, N. V. Thakar and S. M. Jogdeo, Bull. Chem. Japan, 1968, 41, 759.
8. - N. V. Thakar, S. M. Jogdeo and C. R. Kanekar, Nuclear Chem., 1966, 28, 2297.
9. - S. E. Turner and R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 909.

- 10.- J. Schubert, E.R. Russell and L.S. Mayers, J. Biol. Chem., 1959, 185, 387.
- 11.- R.T. Foley and R.C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 909.
- 12.- Fouad Chowaib, Estudio de los Complejos Sulfosalícilatos en Medio Perelorado de Sodio O.I.M. , Tesis Doctoral, Paris Francia, 1968. (Comunicación Personal).
- 13.- J. Schubert, J. Phys. Colloid. Chem. 1948, 52, 340.
- 14.- S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 1951, 5, 849. Technique of Inorganic Chemistry, Vol. 1, Ed. H.B. Jonassen and a Weissberger, London, 1963.
- 15.- Rossoti, and Rossoti; The Determination of Stability Constants, Mc Graw - Hill, New York , 1961, Pág. 240.
- 16.- J.A. Marisky, Advances in Ion Exchange, Ed. M. Dekker Inc. New York, 1966, Pág. 101.
- 17.- F. Helfferich; Ion Exchange Ed. Mc Graw - Hill Book Company Inc, New York, 1962, Pág. 134 y 202.
- 18.- C.V. Banks and R.S. Singh, J. Amer Chem. Soc., 1959, 81, 6159.
- 19.- G.A. L' Heureux and A.E. Martell. J. Inorg. Nuclear Chem. 1966, 28, 481.
- 20.- Cossol Alberto and Bernardo Plinio, Gazz. Chem. Ital, 1972, 102 (12), 118.
- 21.- A. Ringbom; Complexation in Analytical Chemistry, Willey - Intercience, New York . 1963, Pág. 38.

- 22.- C.W. Davies, J. Chem. Soc. 1938, 2093.
- 23.- E.B. Sandell; Colorimetric Determination of Traces of Metals, Third Edition, Willey - Interscience, New York, 1959, Pág. 415
- 24.- Bonner, O.D. and L.L. Smith, J. Phys. Chem., 1957, 61, 326.
- 25.- V.S.K. Nair, Talanta, 1962, 9, 27.
- 26.- O.D. Perrin, Nature, 1958, 182, 741.
- 27.- H.R. Marston and D.W. Dewey, Australian, J. Exptl. Biol. Med Sci., 1940, 18, 343.