

43 2e1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE COMPLEJACION MERCURIO - DIFENILCARBAZONA POR ESPECTROFOTOMETRIA Y APLICACIONES

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A N
ROSA ELENA ROBLES RONCES
CARLOS ANDRES GALAN VIDAL

Directora de Tesis:
Q.F.B. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cuatitlán Izcalli, Edo. de México

1990





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

INDICE.

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCION.....	2
3. GENERALIDADES Y ASPECTOS TEORICOS.....	4
3.1. Complejos compuestos de coordinación.....	4
3.2. Difenilcarbazona.....	7
3.3. El método espectrofotométrico como herramienta para la determinación de constantes de formación.....	8
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1. Instrumentación.....	20
4.2. Purificación de difenilcarbazona.....	20
4.3. Condiciones óptimas de trabajo.....	22
4.3.1. Preparación de soluciones.....	22
4.3.2. pH óptimo de trabajo.....	23
4.3.3. Espectros de absorción de difenilcarbazona y del complejo mercurio-difenilcarbazona.....	25
4.3.4. Concentraciones óptimas de trabajo.....	25
4.3.5. Estabilidad del complejo mercurio-difenilcar- bazona en función del tiempo.....	30
4.3.6. Reproducibilidad del método.....	30
4.3.7. Intervalo de concentraciones de trabajo y ley de Beer.....	33
4.3.8. Observaciones y comentarios finales.....	35
4.4. Determinación de la constante de formación del com - plejo mercurio-difenilcarbazona por medio de curvas de variaciones continuas.....	35
4.5. Determinación de la constante de formación del com - plejo mercurio-difenilcarbazona por medio de curvas	

de fracción mol.....	40
4.6. Determinación de la constante de acidez de la dife - nilcarbazona.....	44
5. CONSIDERACIONES TEORICAS ACERCA DE LA CONSTANTE DE FORMA- CION OBTENIDA.....	49
5.1. Dependencia con la fuerza iónica.....	49
5.2. Posible dependencia con el pH.....	51
5.2.1. Perfil teórico $\log Kf' = f(\text{pH})$	51
5.2.2. Perfil experimental $\log Kf' = f(\text{pH})$	58
6. FUNDAMENTACION DE LA TECNICA " VALORACION DE EDETATO DE CALCIO ".....	63
7. CONCLUSIONES.....	76
8. BIBLIOGRAFIA.....	77

OBJETIVOS

I. OBJETIVOS.

Determinar la constante de acidez de la difenilcarbazona en medio acuoso

Determinar la constante de inestabilidad del complejo mercurio-difenilcarbazona en medio acuoso.

Fundamentar la técnica " VALORACION DE EDETATO DE CALCIO " contenida en la farmacopea de los Estados Unidos 1980 (USP XX).

INTRODUCCION

2. INTRODUCCION.

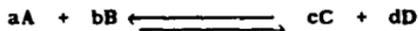
Una reacción química bajo un conjunto de condiciones dadas de temperatura, presión y concentración, presenta siempre un mismo punto donde parece detenerse. Cuando una reacción alcanza este estado se dice que se encuentra en equilibrio; es decir, la velocidad con que desaparecen los reactivos originando productos es exactamente igual a la que presentan los productos para restablecer los reactivos. Es por ello que se tiene un equilibrio dinámico.

Para describir un sistema en equilibrio a una temperatura dada, existe un número característico, conocido como constante termodinámica de equilibrio. Esta expresión, para sistemas diluidos, consiste en una relación del producto de concentraciones molares elevadas al coeficiente estequiométrico de los productos, entre el producto de las concentraciones molares elevadas al coeficiente estequiométrico de los reactivos. (Ecuación 2.1).



$$Q = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (2.1)$$

Sin embargo, en sentido estricto, la constante termodinámica de equilibrio de una reacción, es una relación de las actividades de los productos y de los reactivos. (Ecuación 2.2).



$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.2)$$

Las constantes termodinámicas de equilibrio son herramientas muy importantes para el estudio, justificación, modificación o desarrollo de técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo. Por ejemplo, para justificar o modificar técnicas farmacopeicas, se requiere de un análisis que necesita de los valores de algunas constantes de equilibrio de diversos compuestos. Dichos valores se encuentran comúnmente reportados en la bibliografía, pero en algunos casos éstos no han sido determinados.

La constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona se encuentra reportada en la bibliografía en medios no acuosos, sin embargo, en medio acuoso (donde es utilizada como indicador) no ha sido determinada.

En este trabajo se calcula la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona por técnicas espectrofotométricas utilizando los métodos de fracciones molares y variaciones continuas.

GENERALIDADES Y ASPECTOS TEORICOS

3. GENERALIDADES Y ASPECTOS TEORICOS.

3.1. Complejos. Compuestos de Coordinación.

Un ión complejo es una especie química formada por la asociación de dos o más partículas, cada una de las cuales puede existir en solución de manera independiente. (Figura 3.1.).



Figura 3.1. Ejemplos de iones complejos

Los iones complejos están formados por un catión central de algún metal rodeado por moléculas o bien aniones. El término ión complejo indica una especie con carga en la cual un ión metálico se une por enlaces covalentes coordinados a moléculas neutras, iones negativos o ambos (20). En base a lo anterior, solo entenderemos por compuesto de coordinación, aquellos que contengan iones complejos. (Figura 3.2.)

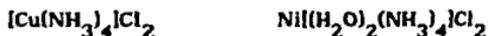


Figura 3.2. Ejemplos de compuestos de coordinación

El catión metálico del ión complejo se denomina, ión central, y a las moléculas o aniones enlazados directamente a él se les conoce como ligandos. Un ligando puede estar constituido por cualquier especie con un par de electrones no compartidos, los cuales pueden ser donados al

ión central, formándose así un enlace covalente coordinado. En general los ligandos contienen uno o más de los átomos de los elementos más electronegativos (C, N, S, O, F, Cl, Br, etc.).

Los ligandos se clasifican de acuerdo a los sitios de coordinación existentes, por ejemplo, los monodentados serán aquellos en el que ión central se une a ellos en solo un sitio de coordinación y polidentados los que se unan por dos o más de estos sitios (bidentados, tridentados, etc.).

A los iones complejos formados por ligandos polidentados, se les denomina quelatos, y al ligando en este caso, agente quelante. (Figura 3.3.).

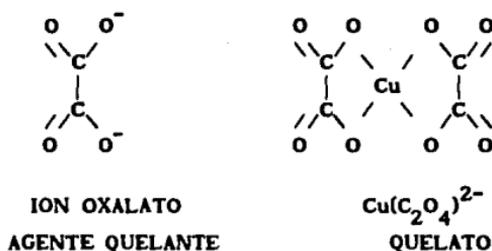


Figura 3.3. Ión oxalato. Agente quelante bidentado.

Un ión central puede formar uno o varios enlaces con el o los ligandos, este número de enlaces es conocido como número de coordinación, siendo los más comunes (en orden de importancia) 6,4, y 2. Dependiendo del número de coordinación, los iones complejos presentarán cierta geometría; y de acuerdo a ésta, podrán o no tener isómeros. (Tabla 3.1.).

Con la finalidad de explicar la formación de iones complejos, se han desarrollado diversos modelos. Los más conocidos son el de enlace de valencia y el de campo cristalino. Sin embargo, ninguno de los dos modelos explica adecuadamente todas las propiedades de los iones complejos. En este sentido se han creado teorías más sofisticadas como la del campo ligando.

NUMERO DE COORDINACION	GEOMETRIA	EJEMPLO
2	LINEAL	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
4	CUADRADA	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
4	TETRAEDRICA	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
6	OCTAEDRICA	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

Tabla 3.1. Número de coordinación del ión central y geometría correspondiente.

En el modelo de enlaces de valencia, los pares de electrones de los ligandos entran en los orbitales híbridos del ión central (sp , sp^3 , dsp^2 y d^2sp^3). En el modelo de campo cristalino, el efecto que provocan los ligandos en el ión central consiste en cambiar las energías relativas de los orbitales, así algunos orbitales aumentan su energía con respecto a otros, dando como resultado los iones complejos.

El modelo de campo cristalino explica el color de los iones complejos en base a las diferencias de niveles de energía que se

presentan cuando se da el desdoblamiento de los orbitales d, ya que en muchos de estos casos, ésta es igual a la magnitud de la energía de los fotones con longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético.

Los compuestos de coordinación son de gran utilidad. Por ejemplo; aumentan la solubilidad de especies insolubles en agua pura, enmascaran iones indeseables, son de utilidad en el tratamiento del envenenamiento con metales pesados y del cáncer. Además, muchas moléculas claves en el funcionamiento de infinidad de organismos vivientes son compuestos de coordinación.

3.2. Difenilcarbazona.

Los cristales de difenilcarbazona (Figura 3.4.) son de color anaranjado-rojizo con un punto de fusión de 157°C (con descomposición) . Es insoluble en agua, pero soluble en algunos solventes orgánicos como: etanol, cloroformo y benceno. (21).

Se utiliza básicamente como indicador para determinaciones de mercurio, ya que reacciona con este metal dándonos como producto un complejo de color violeta. Se sabe además que la difenilcarbazona forma complejos con otros metales, como: galio, cobre, níquel, zinc, vanadio y plomo. Sin embargo únicamente los dos últimos presentan color (rojo y violeta respectivamente). (5).

La difenilcarbazona se comporta como un ácido débil, siendo su color, amarillo tenue en soluciones ácidas y en medio neutro o básico anaranjado intenso.

La difenilcarbazona se adquiere en el mercado nacional mezclada con difenilcarbazona en proporción 60-40 respectivamente. En el

mercado, extranjero es posible adquirirla pura sobre pedido, pero es conveniente señalar que aun en mezcla tiene un precio muy alto.

En la bibliografía se reporta que tanto la difenilcarbazona como la difenilcarbazida (Figura 3.4.b.) reaccionan con Hg (II) dándonos un complejo de color violeta en ambos casos. Dicha reacción de complejación es más cuantitativa en medio ácido con la difenilcarbazona y, en medio básico o neutro, es más estable el complejo formado con la difenilcarbazida.

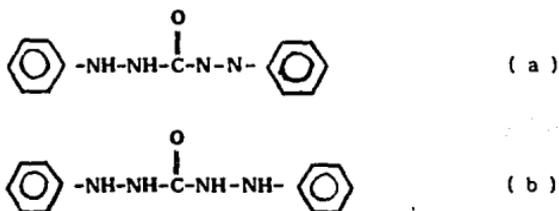


Figura 3.4. Difenilcarbazona (a) y difenilcarbazida (b)

De acuerdo a lo propuesto por Krumholz y Watzek , dos moléculas de difenilcarbazona se descomponen, en una reacción catalizada por el oxígeno, para dar una molécula de difenilcarbazona y otra de difeniloxitetrazoliumbetaina. Además existe evidencia que indica la transformación en solución, de la difenilcarbazida en difenilcarbazona.(12).

3.3. El método espectrofotométrico como herramienta para la determinación de constantes de formación.

Es indudable que uno de los métodos de análisis instrumental más utilizados en la actualidad es el espectrofotométrico. Esta situación

se debe a la gran sensibilidad del método, mayor disponibilidad del equipo (en comparación con otros), versatilidad (ya que casi cualquier sustancia es, mediante un tratamiento adecuado, susceptible de ser analizada por éste método), además de ser una técnica reproducible.

Sin embargo, para llevar a cabo un buen análisis, se requiere de controlar todas aquellas variables externas a fin de minimizar errores. Por ejemplo: limpieza de las celdas, posición de las mismas, temperatura, longitud de onda, etc..

Aún cuando todos los factores externos sean considerados y controlados, es necesario considerar el efecto del ruido instrumental sobre la precisión del método.

Los tipos de ruido que predominan normalmente en un espectrofotómetro, son básicamente tres: el térmico o de Johnson, el de tableteo o de disparo y el de parpadeo, sin embargo, siempre existirá para cierto instrumento, uno de ellos cuyo efecto sobre la precisión sea mayor. Quien define cual de los ruidos predomina, es generalmente el detector, así, en los instrumentos más económicos (colorímetros y espectrofotómetros con dispositivo de lectura de aguja) el ruido que predomina normalmente es el térmico, en instrumentos de mediana calidad con dispositivo de lectura digital, el ruido predominante es el de disparo y finalmente, en los instrumentos más avanzados el ruido de parpadeo, es el que limitará la precisión del método.

Considerando que el espectrofotómetro con el cual trabajamos, está limitado por el ruido de tableteo (Figura 3.5.), podemos trabajar en un intervalo de absorbancias de 0.15 a 2.0 sin cometer un error relativo superior al 1% (27) (32).

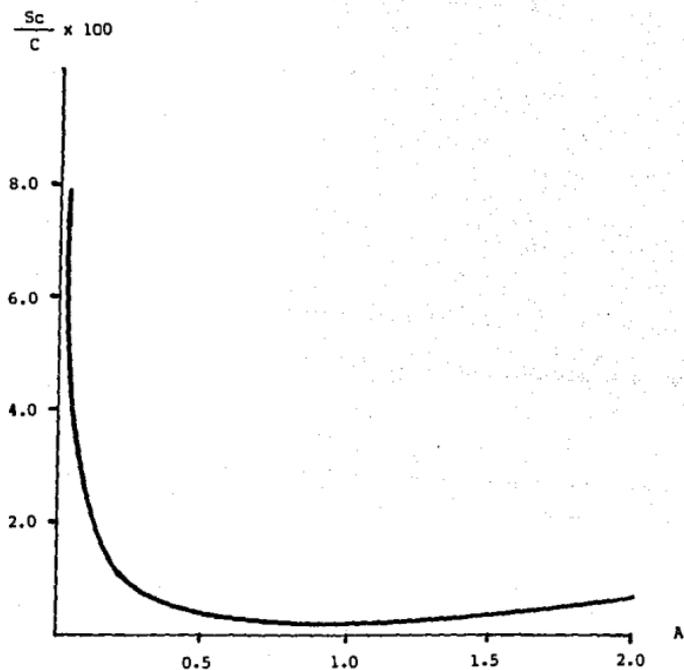


Figura 3.5. Gráfica que relaciona % de error relativo ($Sc/c \times 100$) contra absorbancia cuando el ruido de tableteo es predominante.

La determinación de la constante de formación por medio del método espectrofotométrico, podemos hacerla de dos maneras: a partir de curvas de fracción mol o bien a través de curvas de variaciones continuas.

A continuación se mostrarán algunos desarrollos teóricos para obtener la constante de formación de un complejo 1:1 a partir de curvas de fracción mol y curvas de variaciones continuas.

Se parte de una relación metal-ligando 1:1 dado que los resultados obtenidos por Geralch y Frazier. (12), indican que el complejo mercurio-difenilcarbazona presenta esta relación.

En primer lugar definiremos algunas expresiones de utilidad para nuestras consideraciones.

M = Metal

L = Ligando

ML = Complejo metal-ligando

C = Concentración molar del complejo al equilibrio

C_m = Concentración molar del metal al inicio

C_l = Concentración molar del ligando al inicio

$$\beta_1 = \frac{| ML |}{| M | | L |}$$

De acuerdo a lo anterior, tenemos que en el equilibrio :

$$\frac{| ML |}{| M | | L |} = \frac{(C)}{(C_m - C) (C_l - C)}$$

Rearreglando :

$$\beta_1 C_m Cl - \beta_1 C C_m - \beta_1 C Cl + \beta_1 C^2 - C = 0$$
$$\beta_1 C^2 - C [(\beta_1) (C_m + Cl) + 1] + \beta_1 C_m Cl = 0$$

Como $C_o = C_m + Cl$

$$\beta_1 C^2 - C (\beta_1 C_o + 1) + \beta_1 C_m Cl = 0$$

Dividiendo entre C llegamos a :

$$\beta_1 C - \beta_1 C_o - 1 + \frac{(\beta_1 C_m Cl)}{C} = 0$$

Rearreglando:

$$\frac{(\beta_1 C_m Cl)}{C} = 1 + (\beta_1 C_o) - \beta_1 C \quad (3.1)$$

Además sabemos de acuerdo a la ley de Beer que:

A = Absorbancia

ϵ = Coeficiente de absortividad molar

l = Longitud de paso óptico

C = Concentración molar del complejo al equilibrio (ya definida)

$$A = \epsilon l C$$

Sí $l = 1 \text{ cm.}$, entonces :

$$A = \epsilon C$$

Por lo tanto:

$$C = \frac{A}{\epsilon}$$

Sustituyendo $C = \frac{A}{\epsilon}$ en la (Ecuación 3.1.) llegamos a :

$$\frac{\beta_1 \epsilon \text{CmCl}}{A} = (1 + \beta_1 \text{Co}) - \frac{\beta_1 A}{\epsilon}$$

Dividiendo entre $\beta_1 \epsilon$ encontramos que :

$$\frac{\text{CmCl}}{A} = \frac{(1 + \beta_1 \text{Co})}{\beta_1 \epsilon} - \frac{A}{\epsilon^2} \quad (3.2.)$$

Ahora bien, como:

$X =$ Fracción molar del ligando y

$(1 - X) =$ Fracción molar del metal

Entonces :

$$X = \frac{\text{Cl}}{\text{Co}} \quad \text{y} \quad (1-X) = \frac{\text{Cm}}{\text{Co}}$$

Basándonos en las expresiones anteriores podemos llegar a la siguiente igualdad :

$$\frac{\text{CmCl}}{A \text{Co}^2} = X \frac{(1-X)}{A}$$

Sustituyendo la igualdad anterior en la (Ecuación 3.2.) y dividiendo ésta entre Co^2 encontramos que :

$$\frac{X(1-X)}{A} = \frac{1}{\beta_1 \epsilon \text{Co}^2} + \frac{1}{\epsilon \text{Co}} - \frac{A}{\epsilon^2 \text{Co}^2}$$

Como:

$$Y_1 = \frac{1}{\beta_1 \epsilon \text{Co}^2} + \frac{1}{\epsilon \text{Co}} \quad (3.3.)$$

Tenemos finalmente que :

$$\frac{X(1-X)}{A} = Y_1 - \frac{A}{\epsilon^2 \text{Co}^2} \quad (3.4.)$$

Para manejar la (Ecuación 3.4.) es necesario construir una curva de variaciones continuas y tomar únicamente los puntos de uno u otro lado del máximo. Se recomienda utilizar el lado más regular. (Figura 3.6.) (1).

Haciendo el análisis de los resultados por regresión lineal, obtendremos (Figura 3.7):

Ordenada al origen = Y_1

Variable dependiente = $\frac{X(1-X)}{A}$

Pendiente = $-\frac{1}{\epsilon^2 \text{Co}^2}$

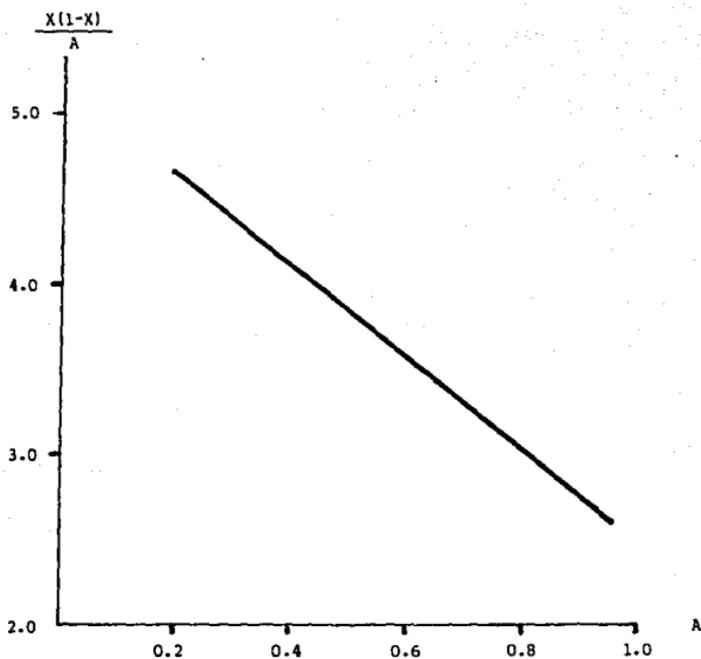


Figura 3.6. Gráfica que relaciona $X(1-X)/A$ contra A de acuerdo a la ecuación 3.4.. Donde la pendiente es igual a $-1/\epsilon^2 Co^2$ y la ordenada al origen es Y_i .

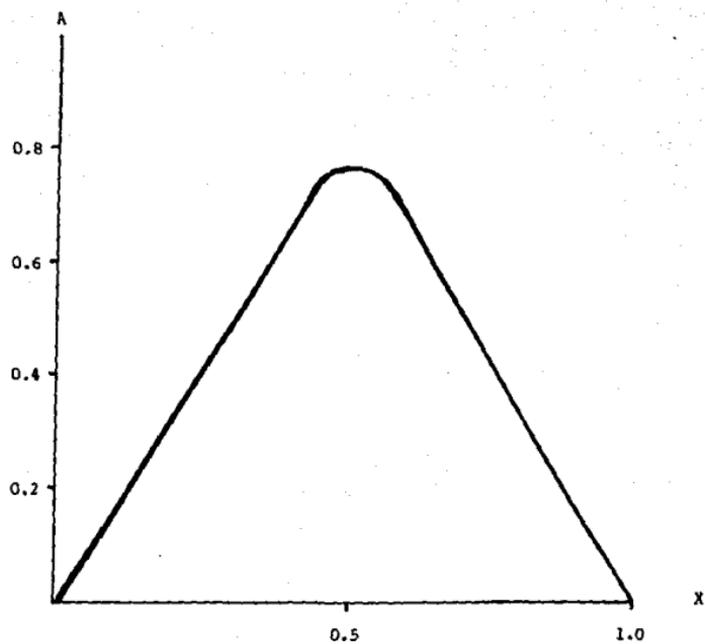


Figura 3.7. Gráfica que representa una curva de variaciones continuas para un complejo con relación metal:ligando 1:1.

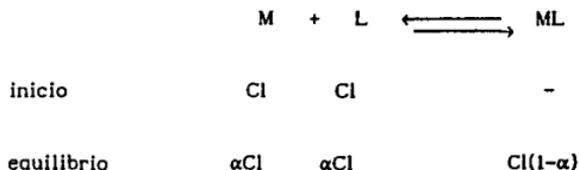
De acuerdo a lo anterior, podemos obtener ϵ y β_1 de la pendiente y la ordenada al origen. Así:

$$m = - \frac{1}{\epsilon^2 Co^2}$$

Como m y Co son conocidas, podemos despejar ϵ . Una vez conocido el coeficiente de absorción molar, podemos sustituir los valores de m , Y_1, Co y ϵ en la (Ecuación 3.3.) y despejar el valor de β_1 .

Utilizando el método de las fracciones molares, es posible calcular la constante de formación. El desarrollo se presenta para una relación metal ligando 1:1.

En una reacción de complejación tendremos:



De acuerdo con la definición que hicimos de β_1 y expresándola en función de las concentraciones de equilibrio, tenemos:

$$\beta_1 = \frac{Cl(1-\alpha)}{(\alpha Cl)(\alpha Cl)} = \frac{Cl(1-\alpha)}{(\alpha Cl)^2}$$

Como puede observarse solo tenemos una incógnita, ya que Cl es la concentración del ligando al inicio y por tanto es conocida. Sin

embargo, la incógnita se puede conocer a partir de la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{A_m - A_e}{A_m}$$

α = Grado de disociación del complejo

A_m = Absorbancia máxima (teórica)

A_e = Absorbancia mínima (experimental) (Figura 3.8.).

Así, sustituyendo C_m y conociendo α podemos determinar el valor de β_1 .

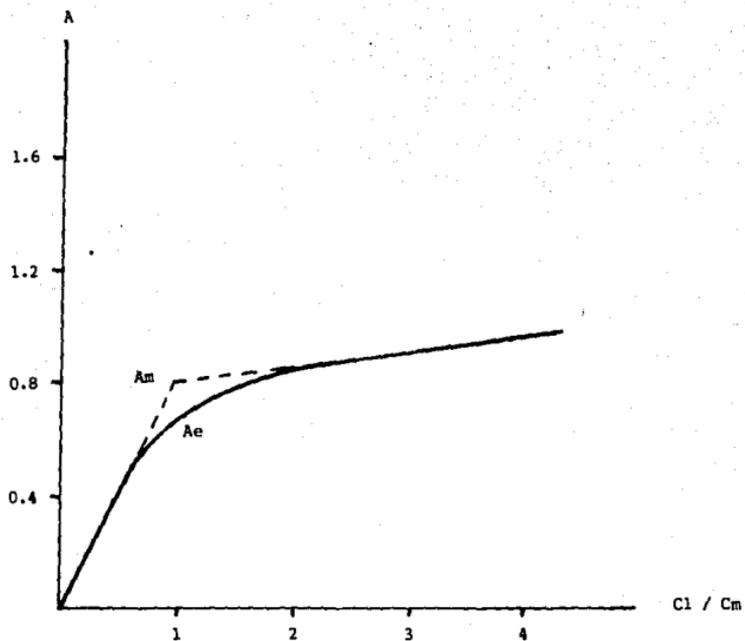


Figura 3.8. Gráfica que representa una curva de fracción mol para un complejo con relación metal:ligando 1:1.

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Instrumentación.

Todas las lecturas espectrofotométricas realizadas, fueron tomadas en un espectrofotómetro BECKMAN modelo 25 de doble haz con celdas de vidrio para la región visible del espectro electromagnético y de cuarzo para la región ultravioleta. Ambos tipos de celdas tienen una longitud de paso óptico de 1 cm.

Para las medidas de pH, se utilizó un potenciómetro CORNING modelo 7 con electrodos de vidrio y de calomel.

Las pesadas se efectuaron en una balanza analítica SAUTER modelo 404/10.

Finalmente para determinar el punto de fusión de la difenilcarbazona purificada y cruda se empleó un instrumento FISHER-JOHNS.

4.2. Purificación de difenilcarbazona.

Para purificar la difenilcarbazona comercial se empleó la técnica descrita por Geralch y Frazier (12), pero con algunas modificaciones. El procedimiento se describe a continuación:

Se pesan 2 g. de difenilcarbazona cruda y se disuelven en 30 ml. de etanol absoluto tibio (aproximadamente 60° C). Esta solución se transfiere a un embudo de separación, en donde se le agregan 160 ml de carbonato de sodio al 6.25 % p/v (previamente filtrado). Posteriormente se procede a hacer una extracción con 40 ml. de éter etílico, dos con 20 ml. c/u y finalmente tres con 15 ml. c/u.

Una vez realizadas las extracciones, se separa la fracción alcalina y se acidifica con HNO_3 3 M. hasta que precipite la difenilcarbazona, misma que se filtra al vacío.

La difenilcarbazona se deseca por 5 días protegida de la luz.

El rendimiento obtenido utilizando éste procedimiento, es sumamente bajo, del orden del 6 %.

El punto de fusión que registramos para la difenilcarbazona fué de 118-120°C, contra 157°C que reporta la bibliografía.(21).

Analizando los resultados presentados por Geralch y Frazier (12) para la determinación de la pureza de la difenilcarbazona y los obtenidos en el experimento (Tabla 4.1 y 4.2) se puede observar que el punto de fusión de la difenilcarbazona purificada es del orden de 119-120°C y el de una mezcla de difenilcarbazona-difenilcarbazona (difenilcarbazona cruda) es de 154-155°C lo cual permite concluir que los datos referentes al punto de fusión en la bibliografía corresponden a mezclas de éstas. Lo anteriormente expuesto es razonable ya que existe una interconversión difenilcarbazona-difenilcarbazona en función del tiempo.(12).

ENSAYO	PRECIPITACION	PUNTO DE FUSION °C	c	PUREZA RELATIVA
1	HNO ₃	119-120	19000	100% *
2	HAc	118-119	18294	96% *
3	H ₂ SO ₄	127-129	16299	86% *
4	HCl	127-128	18079	95% *
5	HAc	118-120	19108	95% **

*GERALCH Y FRAZIER (12).

**ROBLES Y GALAN.

TABLA 4.1 EVALUACION DE LA PUREZA DE LA DIFENILCARBAZONA

SUSTANCIA CRUDA	PUNTO DE FUSION °C
DIFENILCARBAZONA *	154-155
DIFENILCARBAZIDA *	172
DIFENILCARBAZONA **	155-157

*GERALCH Y FRAZIER (12).

**ROBLES Y GALAN.

TABLA 4.2 PUNTOS DE FUSION DE DIFENILCARBAZONA SIN PURIFICAR DIFENILCARBAZIDA.

4.3. Condiciones óptimas de trabajo.

4.3.1. Preparación de soluciones.

Las soluciones base para la preparación de los sistemas fueron

las siguientes:

Nitrato Mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) 0.1 M.. Se pesan 6.5 g. de nitrato mercúrico y se disuelvan en 40 ml. de agua bidestilada agregando 10 ml de HNO_3 6 M., para posteriormente diluir a 200 ml. Esta solución se valora con NaCl 0.100 M. utilizando como indicador la difenilcarbazona cruda al 0.5 % en etanol, ajustando la solución a valorar a un pH de 3.5. La concentración de la solución preparada para este estudio, fué de 0.1013 M.

Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) 6.25 % p/v. Se pesan 12.5 g. de carbonato de sodio y se disuelven en agua bidestilada para posteriormente aforar a 200 ml.. Una vez preparada la solución, se procede a filtrarla por gravedad, utilizando un papel de poro pequeño.

Difenilcarbazona purificada. Se emplea el procedimiento descrito anteriormente.

Difenilcarbazona 1×10^{-3} M.. Se pesan 60 mg. de difenilcarbazona purificada, y se disuelven en 50 ml. de etanol absoluto tibio para posteriormente aforar on agua bidestilada a 250 ml.

4.3.2. pH óptimo de trabajo.

Para determinar el pH óptimo de trabajo se prepararon una serie de sistemas, los cuales cubrieron un intervalo de pH 1.0 hasta 5.0. El ajuste del pH fué efectuado con HNO_3 para valores de pH inferiores a 3.9, y para valor de pH superiores a 3.9 el ajuste se llevó a cabo con NaOH 0.05 M.. Las lecturas fueron tomadas a los cinco minutos de preparado el sistema. Los resultados se muestran en la (Figura 4.1.).

El criterio utilizado para seleccionar el pH óptimo de trabajo,

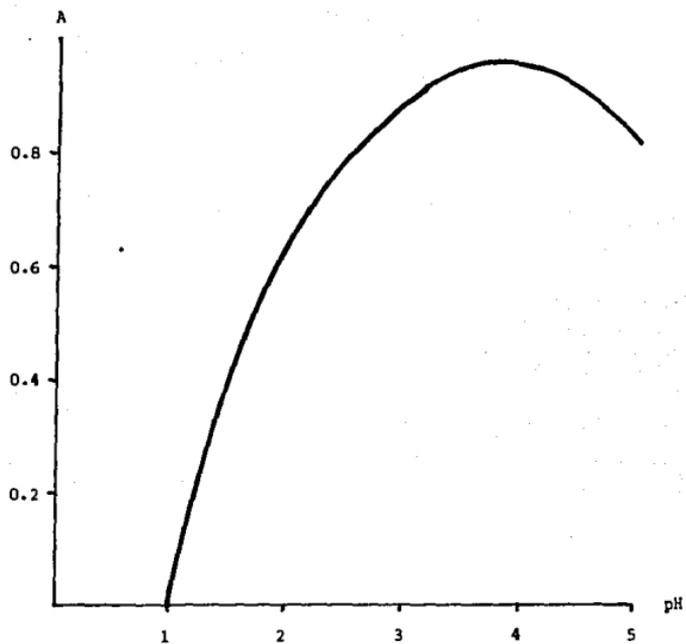


Figura 4.1. Gráfica que relaciona pH contra absorbancia para una concentración de 5×10^{-5} M. del complejo mercurio difenilcarbazona.

fué aquel en que la absorbancia fuera máxima, en otras palabras, donde la sensibilidad del método fuera la mayor posible.

De acuerdo a dicho criterio, se encontró que el pH óptimo de trabajo es de 3.7.

4.3.3. Espectros de absorción de difenilcarbazona y del complejo mercurio-difenilcarbazona.

Los espectros de absorción de la difenilcarbazona se obtuvieron para concentraciones de 2, 4 y 5×10^{-5} M.; pH de 3.7 ajustado con HNO_3 0.05 M. en la región visible-ultravioleta abarcando un intervalo de longitudes de onda de 230 a 750 nm.. Al igual que todos los estudios realizados, las lecturas de los espectros iniciaron a los cinco minutos de preparados los sistemas. (Figuras 4.2 y 4.3).

En lo que respecta a los espectros de absorción visible-ultravioleta del complejo mercurio-difenilcarbazona estos fueron obtenidos en las mismas condiciones que los espectros de absorción de la difenilcarbazona. Las concentraciones utilizadas fueron de 2, 4 y 5×10^{-5} M.. (Figuras 4.4 y 4.5).

De acuerdo a los espectro de absorción del complejo mercurio-difenilcarbazona se encontró que la longitud de onda óptima para nuestro estudio es de 520 nm.

4.3.4. Concentraciones óptimas de trabajo.

Las concentraciones óptimas de trabajo para nuestro estudio, son aquellas cuyas lecturas de absorbancia esten comprendidas entre 0,15 y 2.0 aproximadamente, ya que respetando este intervalo, el error relativo de las lecturas se minimiza.

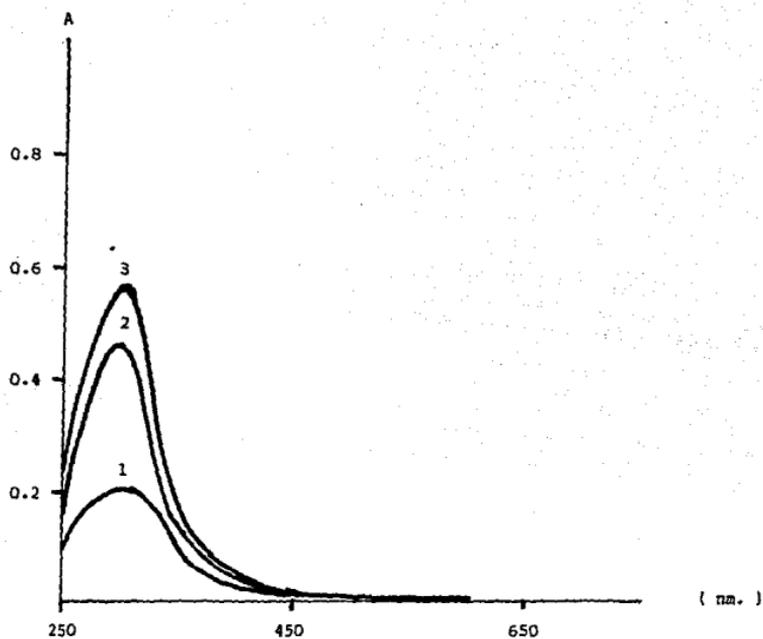


Figura 4.2. Espectros de absorción de difenilcarbazona UV-VISIBLE para concentraciones de $2,4, \text{ y } 5 \times 10^{-5}$ M.. Curvas 1, 2 y 3 respectivamente

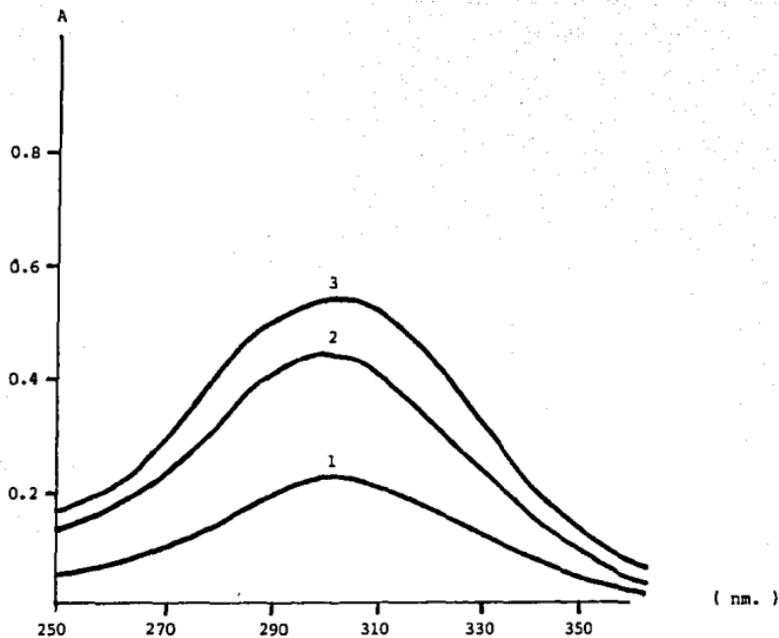


Figura 4.3. Espectros de absorción de difenilcarbazona UV para concentraciones de $2,4$ y 5×10^{-5} M.. Curvas 1, 2 y 3 respectivamente.

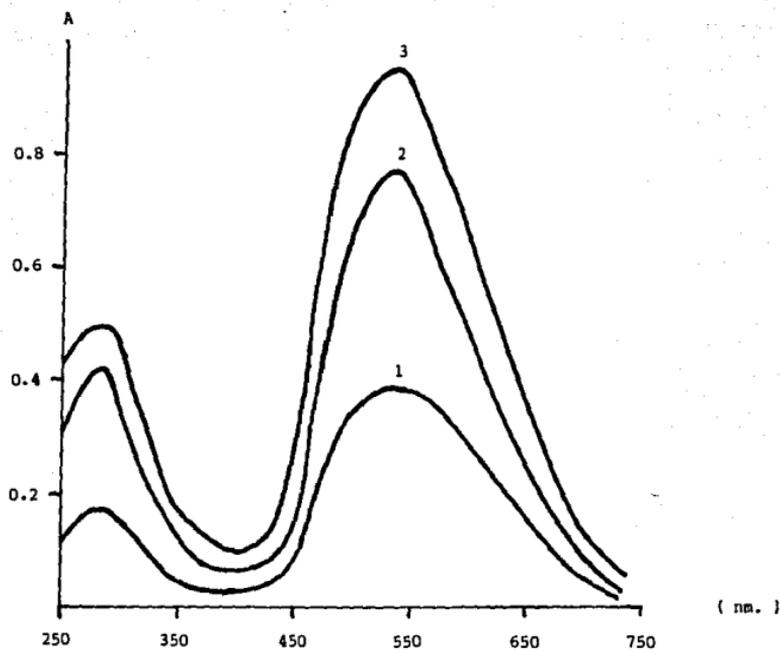


Figura 4.4. Espectros de absorción del complejo mercurio-difenilcarbazona UV-VISIBLE para concentraciones de $2, 4$ y 5×10^{-5} M.. Curvas 1, 2 y 3 respectivamente.

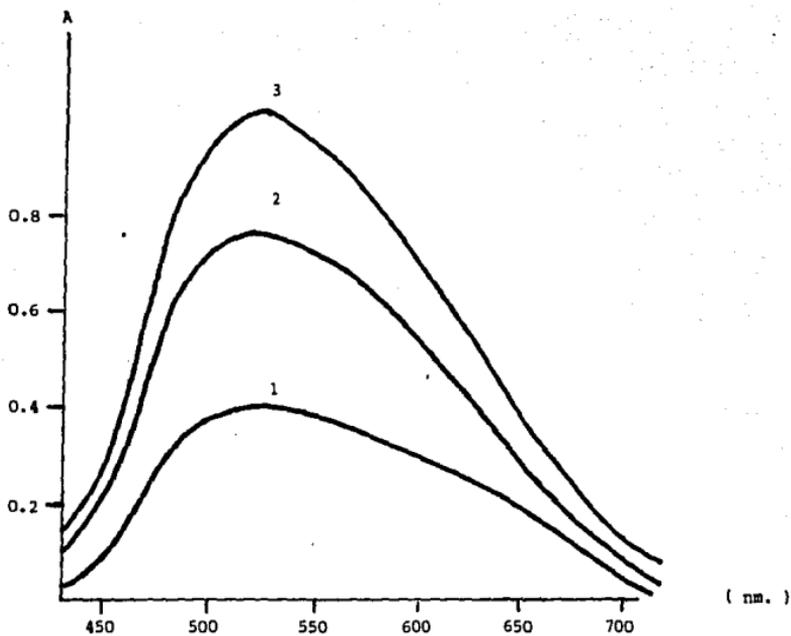


Figura 4.5. Espectros de absorción VISIBLE del complejo mercurio-difenilcarbazona para concentraciones de $2,4$ y 5×10^{-5} M.. Curvas 1,2 y 3 respectivamente.

Otra condición que se debe de cumplir es que las concentraciones de trabajo estén dentro del intervalo donde se cumple ley de Beer, además que el complejo sea estable a las condiciones de trabajo.

De acuerdo a los fundamentos anteriores y a los espectros de absorción obtenidos, se consideró que el intervalo de concentraciones adecuado para realizar nuestro estudio, se ubica entre concentraciones de 1×10^{-5} y 5×10^{-5} M..

4.3.5. Estabilidad del complejo mercurio-difenilcarbazona en función del tiempo.

El estudio de la estabilidad del complejo en función del tiempo, se realizó para tres concentraciones, las cuales fueron; 2, 5 y 10×10^{-5} M. Las demás condiciones óptimas de trabajo, se respetaron. (Figura 4.6.).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró una clara dependencia tiempo-absorbancia la cual se controló en el estudio tomando las lecturas a un tiempo fijo de cinco minutos. De cualquier manera a este tiempo la disminución de la absorbancia con respecto a la inicial es despreciable.

4.3.6. Reproducibilidad del método.

El estudio de la reproducibilidad del método se realizó en base a medidas de precisión, para lo cual se prepararon diversos sistemas a una concentración de 5×10^{-5} M del complejo mercurio-difenilcarbazona, tomando sus lecturas de absorbancia a las condiciones óptimas del estudio y procesando estos datos estadísticamente. Las lecturas de absorbancia obtenidas se muestran en la (Tabla 4.3.).

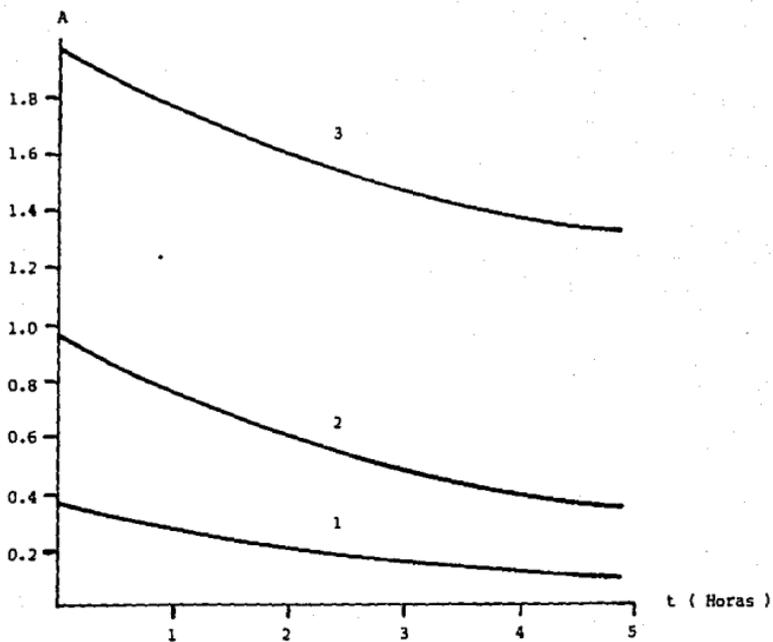


Figura 4.6. Estabilidad del complejo mercurio-difenilcarbazona en función del tiempo. Las concentraciones de trabajo son $2, 4$ y 5×10^{-5} M.. Curvas 1,2 y 3 respectivamente.

SISTEMA	ABSORBANCIA
1	0.953
2	0.928
3	0.944
4	0.940
5	0.935
6	0.939
7	0.932
8	0.927
9	0.933
10	0.945

Tabla 4.3. Medidas de absorbancia para sistemas con una concentración del complejo mercurio-difenilcarbazona de 5×10^{-5} M.

Los parámetros más utilizados para evaluar la precisión del método fueron calculados (4) (17), obteniéndose los siguientes resultados:

$$\bar{A} = 0.9376 \text{ (Absorbancia promedio)}$$

$$S = 8.19 \times 10^{-3} \text{ (Desviación estándar)}$$

$$S^2 = 6.72 \times 10^{-5} \text{ (Varianza)}$$

$$C. V. = 0.874 \% \text{ (Coeficiente de variación)}$$

Además, se realizó una evaluación estadística de la exactitud de las lecturas. (Tabla 4.4.).

ABSORBANCIA PROMEDIO	LIMITES DE CONFIANZA		CONFIANZA
0.9376	$\pm 5.01 \times 10^{-3}$	$\pm 0.53 \%$	90.0 %
	$\pm 6.18 \times 10^{-3}$	$\pm 0.66 \%$	95.0 %
	$\pm 8.88 \times 10^{-3}$	$\pm 0.95 \%$	99.0 %
	$\pm 13.00 \times 10^{-3}$	$\pm 1.39 \%$	99.9 %

Tabla 4.2. Evaluación de la exactitud de las lecturas de absorbancia para la Tabla 4.1.

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos decir que el método empleado tiene buena reproducibilidad. En general, el coeficiente de variación para las concentraciones de trabajo, se ubica entre uno y tres por ciento.

4.3.7. Intervalo de concentraciones de trabajo y ley de Beer.

Para determinar el cumplimiento de la ley de Beer se manejó un intervalo de concentraciones del complejo mercurio-difenilcarbazona de 1 a 10×10^{-5} M. bajo las condiciones óptimas del estudio. (Figura 4.7).

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que para nuestras condiciones, la ley de Beer se cumple dentro de un intervalo de 1 a 10×10^{-5} M. que fué el estudiado. Además, por medio de la curva de calibración, se calculó el coeficiente de absortividad molar que fué de $19\,946 \text{ l. mol}^{-1}\text{cm.}^{-1}$.

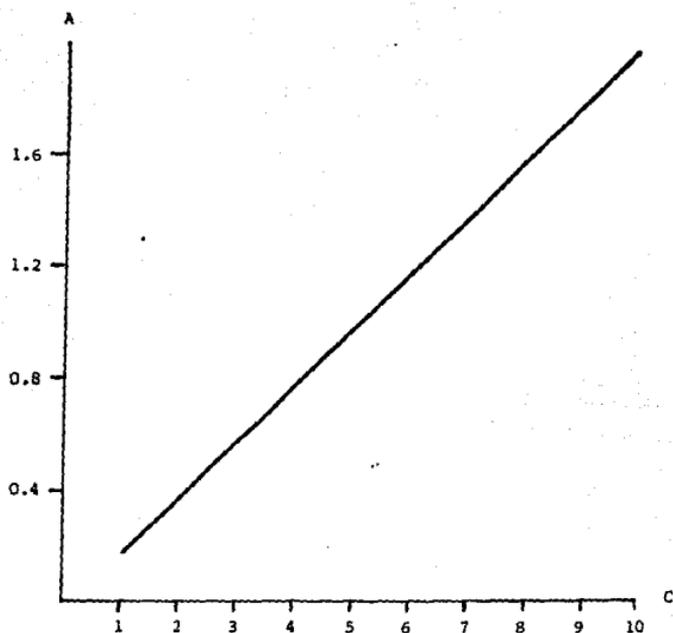


Figura 4.7. Curva de calibración para el complejo mercurio-difenilcarbazona. su ecuación es $A = 19946 (\text{conc.}) - 0.05$ con un coeficiente de correlación $r^2 = 0.9996$. Los límites de confianza para la regresión son: en los extremos 0.162 y 1.936 ± 0.0423 y al centro 1.049 ± 0.0364 , con una significancia del 95 %.

4.3.8. Observaciones y comentarios finales.

De acuerdo a los estudios realizados, se encontró que las condiciones óptimas de trabajo son:

$$\text{pH} = 3.7$$

$$\lambda = 520 \text{ nm.}$$

Intervalo de concentraciones óptimas de trabajo entre 1×10^{-5} y 5×10^{-5} M. (Cumplimiento de ley de Beer y lecturas de absorbancias comprendidas entre 0.15 y 0.95 aproximadamente).

Tiempo de lectura = 5 minutos.

Se encontró además que el método utilizado tiene una buena reproducibilidad. Sin embargo, encontramos evidencia de que con el tiempo o exceso de difenilcarbazona el sistema se desestabiliza. Este fenómeno puede ser controlado agregando un exceso de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

4.4. Determinación de la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona por medio de curvas de variaciones continuas.

Para realizar el estudio por el método de variaciones continuas, se fijaron las condiciones óptimas de trabajo. Se tomaron las lecturas a los cinco minutos de preparados los sistemas.

Se trabajaron dos tipos de curvas, cada una con distinto orden de adición. Encontramos de esta manera, que lo más conveniente es trabajar agregando en primer lugar el nitrato mercúrico, ya que así se obtienen ramas de la curva más regulares. Con este orden de adición se

elaboraron tres curvas, mismas que fueron desarrolladas a partir de soluciones 1×10^{-3} M. tanto de difenilcarbazona como de nitrato mercúrico de acuerdo a la Tabla 4.5. (Figura 4.8.).

SISTEMA	VOLUMEN DE DIFENILCARBAZONA	VOLUMEN DE $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	X	ABSORBANCIA
1	0	10	1.0	0.000
2	1	9	0.9	0.195
3	2	8	0.8	0.373
4	3	7	0.7	0.545
5	4	6	0.6	0.765
6	5	5	0.5	0.967
7	6	4	0.4	0.930
8	7	3	0.3	0.699
9	8	2	0.2	0.520
10	9	1	0.1	0.267
11	10	0	0,0	0.000

Tabla 4.5. Forma de construir los sistemas para las curvas de variaciones continuas y resultados. El volumen de aforo para todos los sistemas fué de 100 ml. (Volumen en ml.).

Para calcular el valor de β_1 se tomó la rama de la curva que corresponde a un exceso de mercurio, ya que ésta, fué la más regular. (sistemas 2, 3, 4, 5 y 6). Además, de ésta manera se favorece la estequiometría 1:1. La información obtenida a partir de las tres curvas de variaciones continuas, se resume en la (Tabla 4.6.).

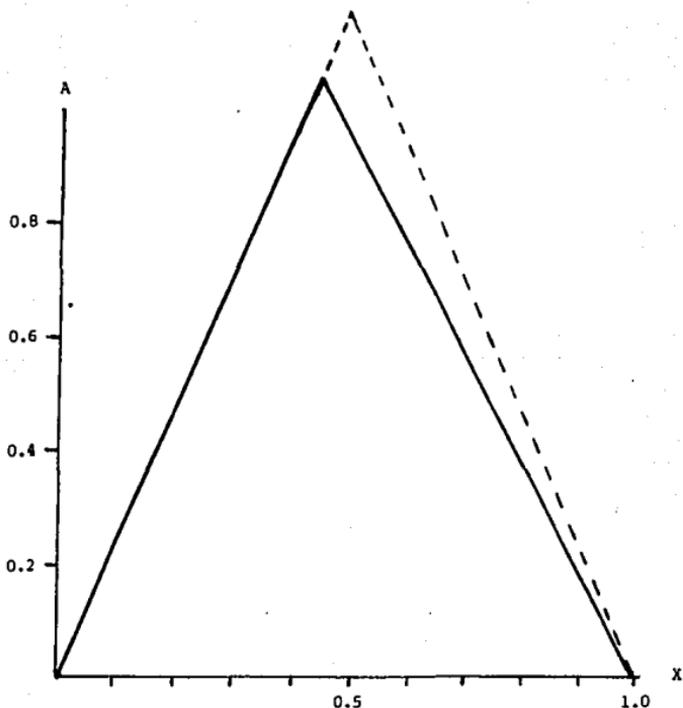


Figura 4.8. Curva de variaciones continuas para determinar la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona (experimental).

TABLA 4.6.				$\frac{X(1-X)}{A}$		
X	A ₁	A ₂	A ₃	A ₁	A ₂	A ₃
0.1	0.195	0.190	0.194	0.462	0.474	0.464
0.2	0.373	0.372	0.374	0.429	0.430	0.428
0.3	0.545	0.566	0.577	0.386	0.371	0.364
0.4	0.765	0.742	0.764	0.314	0.323	0.314
0.5	0.965	0.950	0.948	0.259	0.263	0.264

Tabla 4.6 Resumen de información obtenida a partir de las curvas de variaciones continuas.

El coeficiente de absortividad molar y β_1 , se calcularon de acuerdo al siguiente procedimiento:

Como:

$$Y_1 = \frac{1}{\beta_1 \epsilon C_0^2} + \frac{1}{\epsilon C_0}$$

y

$$A = Y_1 - \frac{1}{\epsilon^2 C_0^2} \left(\frac{X(1-X)}{A} \right)$$

Graficando A contra $\frac{X(1-X)}{A}$; obtenemos los resultados mostrados en la (Tabla 4.7.).

GRAFICA	1	2	3
Y_1	0.5239	0.5301	0.5217
$\frac{1}{\epsilon^2 Co^2}$	- 0.271	- 0.280	- 0.271
$\log \beta_1$	6.16	6.73	6.69
c	19218	18899	19209

Tabla 4.7. Resultados obtenidos a partir de las curvas de variaciones continuas.

Haciendo el análisis estadístico de los resultados obtenidos tenemos finalmente la información contenida en la (Tabla 4.8.).

	PROMEDIO	S	S ²	C.V.	LIMITES DE CONFIANZA	
					90 %	95 %
c	19108	181.63	32990	0.95 %	± 1.6 %	± 2.4 %
$-p\beta_1$	6.52	0.3158	0.099	4.84 %	± 8.2 %	± 12.0 %

Tabla 4.8. Análisis estadístico de los resultados obtenidos de las curvas de variaciones continuas.

Además de los resultados reportados anteriormente, se encontró en base a este estudio que la relación mercurio-difenilcarbazona es de 1:1.20. Este hecho, nos hace pensar en la formación de al menos otro complejo con relación estequiométrica mayor que 1:1, el cual es obviamente menos estable que el de dicha relación. No obstante, el tratamiento de las curvas para una relación metal-ligando 1:1 pudo realizarse, ya que la rama de la curva utilizada corresponde a un exceso de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, lo cual favorece ésta relación estequiométrica (Figura 4.8.).

4.5. Determinación de la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona por medio de curvas de fracción mol.

Para realizar este estudio, se fijaron las condiciones óptimas de trabajo y las absorbancias fueron leídas a los 5 minutos de haber preparado los sistemas.

Se trabajó un solo tipo de curva, adicionando en primer lugar el nitrato mercúrico. Las soluciones empleadas en la elaboración de las tres curvas que se trabajaron fueron:

Difenilcarbazona 8.29×10^{-4} M.

Nitrato mercúrico 5×10^{-4} M.

Dichas curvas se construyeron de acuerdo a la Tabla 4.9. (Figura 4.9.).

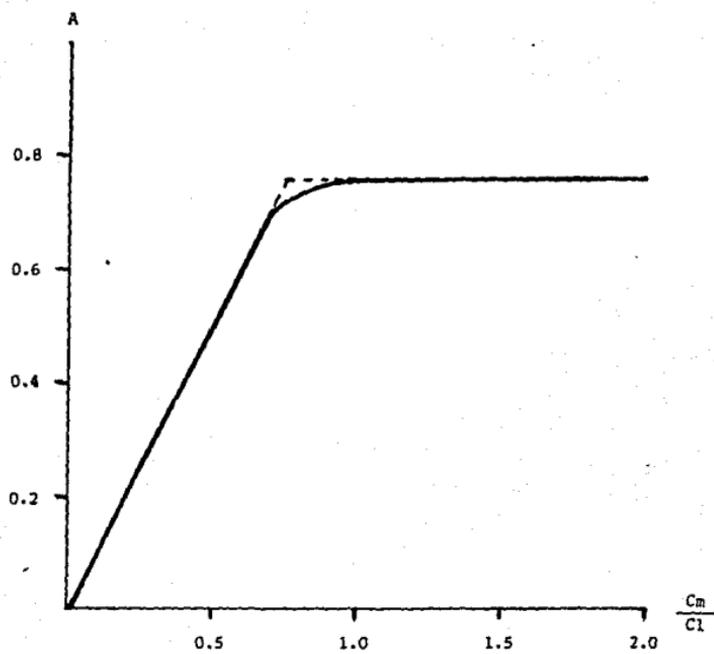


Figura 4.9. Curva de fracción mol (experimental).

SISTEMA	VOLUMEN DE DIFENILCARBAZONA	VOLUMEN DE $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{\text{Cm}}{\text{Cl}}$
1	5	1	0.121
2	5	2	0.241
3	5	3	0.362
4	5	4	0.482
5	5	5	0.603
6	5	6	0.724
7	5	7	0.844
8	5	8	0.965
9	5	9	1.086
10	5	10	1.206
11	5	11	1.327
12	5	12	1.447
13	5	13	1.568
14	5	14	1.689
15	5	15	1.809

Tabla 4.9. Forma de construir los sistemas para las curvas de fracción mol. El volumen de aforo para los sistemas fué de 100 ml (volumen en ml.)

Las lecturas de absorbancia para cada una de las curvas se encuentran en la página siguiente. (Tabla 4.10.).

De acuerdo a la información contenida en la (Tabla 4.9. y 4.10.), se graficó $A = f(\text{Cm/Cl})$ (Figura 4.9.). Así, se encontró que la relación metal ligando, de acuerdo a este estudio, es 1:1.41. Este hecho es debido a que la curva se trabajó con un exceso de difenilcarbazona, el cual, no favoreció la relación estequiométrica 1:1.

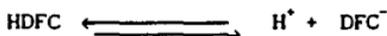
Conforme al estudio realizado, no es posible determinar la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona de acuerdo a lo expuesto en el punto 3.3, pero con la relación metal ligando obtenida por curvas de fracción mol y curvas de variaciones continuas, podemos concluir que existe al menos otro complejo cuya relación metal ligando es superior. Este segundo complejo es por tanto menos estable que aquel con relación 1:1.

SISTEMA	A_1	A_2	A_3
1	0.116	0.126	0.129
2	0.224	0.235	0.234
3	0.333	0.364	0.359
4	0.476	0.484	0.475
5	0.596	0.598	0.606
6	0.711	0.714	0.714
7	0.739	0.744	0.743
8	0.747	0.758	0.746
9	0.754	0.752	0.752
10	0.759	0.753	0.756
11	0.757	0.752	0.752
12	0.753	0.758	0.756
13	0.753	0.759	0.756
14	0.750	0.765	0.757
15	0.755	0.744	0.757

Tabla 4.10. Lecturas de absorbancia para las curvas de fracción mol.

4.6. Determinación de la constante de acidez de la difenilcarbazona.

Haciendo un estudio de absorbancia contra λ para la difenilcarbazona, a diferentes valores de pH, se encontró un punto isosbético, mismo que indica la existencia de un equilibrio ácido-base. (23) (Figura 4.10.).



De acuerdo al espectro de absorción obtenido, a 488 nm. sólo absorbe la forma básica de la difenilcarbazona. Así:

$$A^{(488)} = \epsilon_{\text{DFC}^-}^{(488)} l | \text{DFC}^- |$$

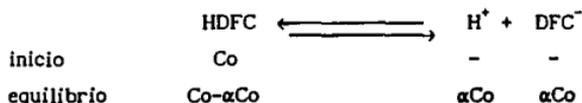
Definiendo la constante de acidez tenemos:

$$K_a = \frac{| \text{H}^+ | | \text{DFC}^- |}{| \text{HDFC} |}$$

De acuerdo a lo anterior, el pH estará definido por la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{| \text{DFC}^- |}{| \text{HDFC} |}$$

Si $C_o = | \text{HDFC} | + | \text{DFC}^- |$, podemos desarrollar lo siguiente:



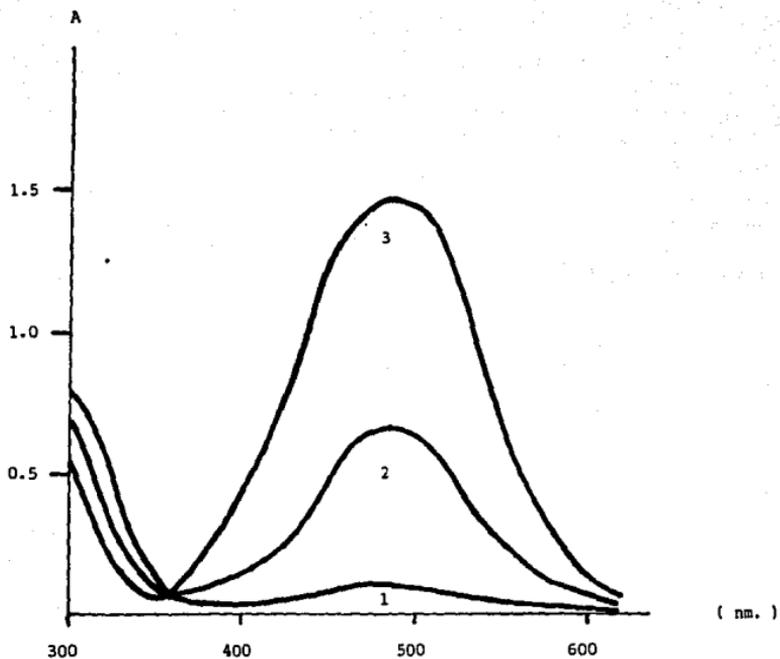


Figura 4.10. Espectros de absorción de difenilcarbazona para valores de pH de 7, 8 y 9. Curvas 1, 2 y 3 respectivamente. La concentración trabajada es 1.5×10^{-4} M.

Entonces:

$$\frac{| \text{DFC}^- |}{| \text{HDFC} |} = \frac{\alpha \text{Co}}{\text{Co} - \alpha \text{Co}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Donde:

$$\alpha = \frac{A^{(488)}}{A_{\text{DFC}^-}^{(488)}}$$

Llegando finalmente a:

$$\frac{| \text{DFC}^- |}{| \text{HDFC} |} = \frac{A^{(488)}}{A_{\text{DFC}^-}^{(488)} - A^{(488)}}$$

Expresión en la cual:

$A_{\text{DFC}^-}^{(488)}$ = Absorbancia máxima para la difenilcarbazona cuando
 $\text{Co} = | \text{DFC}^- |$

$A^{(488)}$ = Absorbancia leída a diferentes valores de pH.

Conforme al desarrollo anterior, encontramos que el pH estará definido por la siguiente ecuación:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{A^{(488)}}{A_{\text{DFC}^-}^{(488)} - A^{(488)}}$$

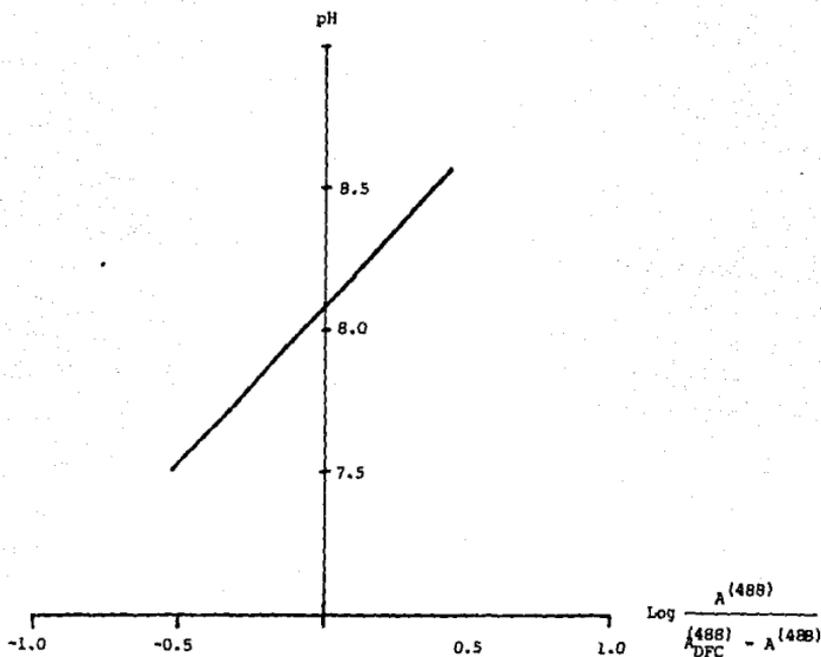


Figura 4.11. Gráfica experimental que relaciona pH en contra de $\log \frac{A^{(488)}}{A_{DFC}^{(488)} - A^{(488)}}$ para determinar la constante de acidez de la difenilcarbazona.

De acuerdo a ésta ecuación, graficando

$$\text{pH contra } \log \frac{A^{(488)}}{A_{\text{DFC}}^{(488)} - A^{(488)}},$$

obtendremos una línea recta con una ordenada al origen igual al pKa y una pendiente igual a 1. (Figura 4.11.).

Haciendo el estudio obtuvimos los siguientes resultados:

$$b = \text{pKa} = 8.06$$

$$m = 1.014$$

Dado que la pendiente es muy próxima a 1, podemos concluir que el cálculo del pKa es adecuado.

CONSIDERACIONES TEORICAS ACERCA DE LA CONSTANTE DE FORMACION OBTENIDA

5. CONSIDERACIONES TEORICAS ACERCA DE LA CONSTANTE DE FORMACION OBTENIDA.

5.1. Dependencia con la fuerza iónica.

El valor obtenido para la constante de equilibrio es, estrictamente un cociente de equilibrio Q , el cual solo es válido para las condiciones de trabajo:

$$Q = \frac{| C |^c | D |^d}{| A |^a | B |^b}$$

La constante termodinámica de equilibrio, está definida en términos de actividades al equilibrio:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Cuando el cociente de equilibrio Q se define en condiciones ideales, se le conoce como constante termodinámica de equilibrio y entonces $Q = K$. La idealidad en este caso, podría ser definida como una solución infinitamente diluida, donde las concentraciones de las especies que participan en el equilibrio, así como la del sistema en general se aproxima a cero.

Obviamente en la práctica difícilmente nos encontramos en condiciones ideales, es por esta razón que Q es diferente de K , ya que factores como la concentración y el tamaño de las especies, así como la fuerza iónica y la temperatura del medio desviarán al sistema del comportamiento ideal.

A partir del valor experimental de Q y del conocimiento del ambiente químico del sistema, es posible hacer una estimación de K ya

que la actividad para cada especie será una función de la concentración de la misma y de su coeficiente de actividad.

$$a = \gamma_i f_i$$

El coeficiente de actividad f_i para cada especie lo podemos calcular a partir de la ecuación extendida de Debye-Hückel.

$$\log f_i = \frac{-AZ_i^2 I^{(0.5)}}{1 + aBI^{(0.5)}} + cI$$

Ecuación en la cual:

A = Valor que involucra la constante dieléctrica del medio y la temperatura. A 25°C en solución acuosa A = 0.51. Si varía la temperatura, A se puede calcular en base a la siguiente expresión:

$$A = 0.4917 + 6.709 \times 10^{-6} t + 3.5213 \times 10^{-6} t^2$$

Z_i = Carga iónica de la especie i

a = Diámetro de la especie i expresada en ångströms

B = Valor que depende como A de la temperatura y del disolvente.

A 25°C en medio acuoso B = 0.328

I = Fuerza iónica. Esta expresión está definida como una sumatoria de las especies en solución:

$$I = 0.5 \sum_i C_i Z_i^2 \text{ donde:}$$

C_i = Concentración molar de cada ión presente en la solución.

Z_i = Carga iónica de la especie i .

Finalmente c es un parámetro lineal empírico que ajusta la ecuación para $I = 0.01$

Dado que tanto a como c en algunos casos (como en el presente estudio) es difícil de obtener, Davies propone una ecuación basada en la expresión de Debye-Hückel, pero donde introduce un tamaño iónico

promedio igualando el producto aB a 1. Además elige un valor de 0.15 para c, ya que corresponde a un comportamiento típico.

$$-\log f_i = Z_i^2 \left[\frac{A I^{(0.5)}}{1 + I^{(0.5)}} \right] + 0.15 I$$

O bien:

$$-\log f_i = Z_i^2 I'$$

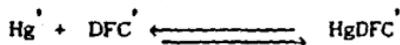
Esta ecuación es el producto de una serie de consideraciones teóricas y estudios experimentales, por lo que debe tomarse con reserva. No obstante podemos decir que es útil para hacer aproximaciones de K cuando las concentraciones no son demasiado elevadas.

Considerando las concentraciones empleadas en el estudio, la fuerza iónica de los sistemas es despreciable, por lo tanto, podemos afirmar que β_1 calculada, es una buena aproximación de la constante de formación. Dicha constante, dista de ser la constante termodinámica de equilibrio, ya que la difenilcarbazona presenta un equilibrio ácido-base anteriormente estudiado, por otra parte, también presentan equilibrios ácido-base el mercurio y el complejo mercurio-difenilcarbazona de acuerdo a la evidencia obtenida en el estudio. Estas interferencias, son estudiadas en el apartado 5.2.

5.2. Posible dependencia con el pH.

5.2.1. Perfil teórico $\log K_f' = f(\text{pH})$.

El equilibrio de formación para el complejo mercurio-difenilcarbazona, lo podemos definir en los siguientes términos:



Donde:

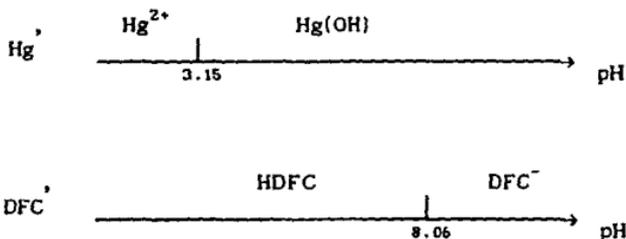
$$K_f' = \frac{|\text{HgDFC}'|}{|\text{Hg}'| |\text{DFC}'|}$$

Dado que se trabajó en medio acuoso y el pH fué ajustado con HNO_3 , es lógico pensar que la única interferencia posible es el pH. Si esto es cierto, entonces tenemos lo siguiente:

$$|\text{Hg}'| = |\text{Hg}^{2+}| + |\text{Hg}(\text{OH})_2|$$

$$|\text{DFC}'| = |\text{HDFC}| + |\text{DFC}^-|$$

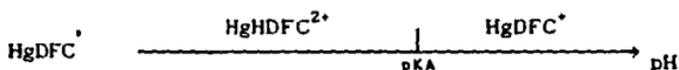
Cuyos diagramas lineales de zonas de predominio, dada la información con la que contamos, son:



Si tomamos en cuenta la forma en que la absorbancia del complejo mercurio-difenilcarbazona varía en función del pH, podemos hacer la siguiente consideración:

$$|\text{HgDFC}'| = |\text{HgDFC}^+| + |\text{HgHDFC}^{2+}|$$

En donde el diagrama lineal de zonas de predominio sería el siguiente:



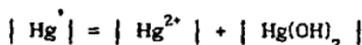
El pKA para HgDFC^{\cdot} puede estar ubicado en tres posiciones:

- a) $\text{pKA} < 3.15$
- b) $3.15 < \text{pKA} < 8.06$
- c) $\text{pKA} > 8.06$

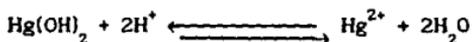
De acuerdo a estas consideraciones, podemos obtener tres diagramas teóricos $\log K_f' = f(\text{pH})$ (Figura 5.1.)

Los perfiles mostrados en la (Figura 5.1.), para las tres posibilidades, pueden ser contrastados con un perfil teórico que podemos obtener a partir de la curva $A = f(\text{pH})$ (Figura 4.1.) para el complejo mercurio-difenilcarbazona. (24). Si ambos perfiles muestran la misma tendencia, entonces podremos pensar en que nuestras consideraciones son confirmadas.

Retomando lo anteriormente expuesto, como



entonces



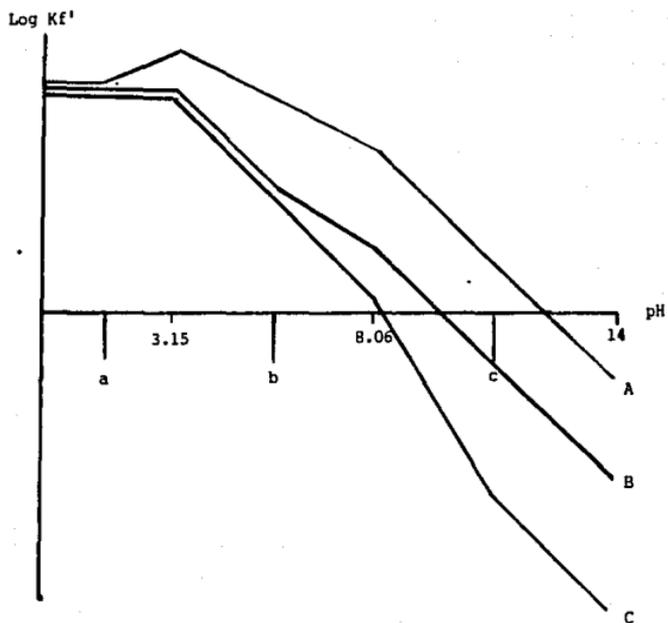


Figura 5.1. Perfil teórico log Kf' contra pH.

donde

$$10^{-6.3} = \frac{|\text{Hg(OH)}_2| |\text{H}^+|^2}{|\text{Hg}^{2+}|}$$

Así:

$$|\text{Hg(OH)}_2| = |\text{Hg}^{2+}| \frac{10^{-6.3}}{|\text{H}^+|^2}$$

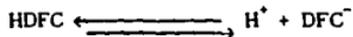
Por lo tanto:

$$|\text{Hg}^0| = |\text{Hg}^{2+}| \left(1 + \frac{10^{-6.3}}{|\text{H}^+|^2} \right)$$

como

$$|\text{DFC}^0| = |\text{HDFC}| + |\text{DFC}^-|$$

entonces



donde

$$10^{-8.06} = \frac{|\text{H}^+| |\text{DFC}^-|}{|\text{HDFC}|}$$

Así:

$$| \text{HDFC}^- | = \frac{| \text{H}^+ | | \text{DFC}^- |}{10^{-8.06}}$$

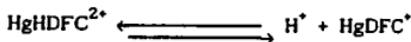
Por lo tanto:

$$| \text{DFC}^+ | = | \text{DFC}^- | \left(1 + \frac{| \text{H}^+ |}{10^{-8.06}} \right)$$

como

$$| \text{HgDFC}^+ | = | \text{HgDFC}^* | + | \text{HgHDFC}^{2+} |$$

entonces



donde

$$K_A = \frac{| \text{H}^+ | | \text{HgDFC}^+ |}{| \text{HgHDFC}^{2+} |}$$

Así:

$$| \text{HgHDFC}^{2+} | = \frac{| \text{H}^+ | | \text{HgDFC}^+ |}{K_A}$$

Por lo tanto:

$$|\text{HgDFC}^{\bullet}| = |\text{HgDFC}^{\bullet}| \left(1 + \frac{|\text{H}^{\bullet}|}{\text{KA}} \right)$$

Finalmente tenemos que:

$$Kf^{\bullet} = \frac{|\text{HgDFC}^{\bullet}| \left(1 + \frac{|\text{H}^{\bullet}|}{\text{KA}} \right)}{|\text{Hg}^{2+}| \left(1 + \frac{10^{-6.3}}{|\text{H}^{\bullet}|^2} \right) |\text{DFC}^{-}| \left(1 + \frac{|\text{H}^{\bullet}|}{10^{-8.06}} \right)}$$

o bien

$$Kf^{\bullet} = Kf \frac{\left(1 + \frac{|\text{H}^{\bullet}|}{\text{KA}} \right)}{\left(1 + \frac{10^{-6.3}}{|\text{H}^{\bullet}|^2} \right) \left(1 + \frac{|\text{H}^{\bullet}|}{10^{-8.06}} \right)}$$

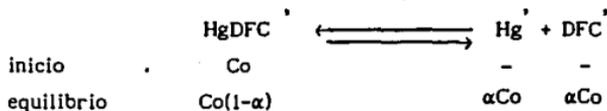
Como pKf^{\bullet} a $\text{pH} = 3.7$ es 6.52, podemos despejar Kf suponiendo un valor para KA . Entonces, si sustituimos valores de pH en la ecuación anterior, obtendremos un perfil teórico, el cual podemos compararlo con un perfil experimental que se obtiene como lo muestra el punto 5.2.2.

5.2.2. Perfil experimental $\log Kf' = f(\text{pH})$.

Suponiendo que solamente el complejo mercurio-difenilcarbazona en su forma HgDFC^+ absorbe, tenemos la siguiente expresión:

$$A^{(520)} = c_{\text{HgDFC}^+}^{(520)} (l) | \text{HgDFC}^+ |$$

como



entonces

$$Kf' = \frac{| \text{HgDFC}^+ |}{| \text{Hg}^+ | | \text{DFC}^+ |} = \frac{\alpha^2 \text{Co}}{1 - \alpha}$$

y como

$$| \text{HgDFC}^+ | = | \text{HgDFC}^+ | + | \text{HgHDFC}^{2+} |$$

si definimos

$$KA = \frac{| \text{H}^+ | | \text{HgDFC}^+ |}{| \text{HgHDFC}^{2+} |}$$

entonces

$$| \text{HgHDFC}^{2+} | = \frac{| \text{H}^+ | | \text{HgDFC}^+ |}{KA}$$

así, encontramos la siguiente igualdad

$$| \text{HgDFC}^{\cdot} | = | \text{HgDFC}^+ | \left(1 + \frac{| \text{H}^+ |}{KA} \right)$$

como

$$| \text{HgDFC}^{\cdot} | = Co(1-\alpha)$$

y

$$| \text{HgDFC}^+ | = \frac{A^{(520)}}{e_{\text{HgDFC}^+}^{(520)} (1)}$$

entonces

$$Co(1-\alpha) = \frac{A^{(520)}}{e_{\text{HgDFC}^+}^{(520)} (1)} \left(1 + \frac{| \text{H}^+ |}{KA} \right)$$

de donde

$$\alpha = 1 - \frac{A^{(520)}}{e_{\text{HgDFC}^+}^{(520)} (1) Co} \left(1 + \frac{| \text{H}^+ |}{KA} \right)$$

si definimos:

$$\alpha_{\text{HgDFC(H)}} = \left(1 - \frac{|\text{H}^+|}{\text{KA}} \right)$$

tenemos:

$$\alpha = 1 - \frac{A^{(520)} \left(\alpha_{\text{HgDFC(H)}} \right)}{\epsilon_{\text{HgDFC}}^{(520)} \cdot (1) \text{Co}}$$

y como

$$Kf' = \frac{\alpha^2 \text{Co}}{1 - \alpha}$$

finalmente tenemos

$$\log Kf' = \log \frac{\alpha^2 \text{Co}}{1 - \alpha} = \log \frac{\left(1 - \frac{A^{(520)} \left(\alpha_{\text{HgDFC(H)}} \right)}{\epsilon_{\text{HgDFC}}^{(520)} \cdot (1) \text{Co}} \right)^2 \text{Co}}{1 - \left(1 - \frac{A^{(520)} \left(\alpha_{\text{HgDFC(H)}} \right)}{\epsilon_{\text{HgDFC}}^{(520)} \cdot (1) \text{Co}} \right)}$$

Sustituyendo en la expresión anterior los valores experimentales de absorbancia y pH obtenidos para la curva $A = f(\text{pH})$ (Figura 4.1.), y definiendo las siguientes constantes:

$$C_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$C_{\text{H}_2\text{DFC}}^{(520)} = 19108.$$

obtuvimos diversos perfiles experimentales, para diferentes valores propuestos de pKA, éstos y los valores de pH trabajados, se sustituyeron en la expresión correspondiente al perfil teórico (5.2.1.), se compararon y se buscó un valor de pKA para el cual ambos perfiles tuvieran la misma tendencia (Figura 5.2.). El valor en el cual la tendencia fué más parecida es un pKA de 1.6, lo cual nos permite concluir que el sistema tiene un comportamiento similar al que se muestra en el desarrollo teórico.

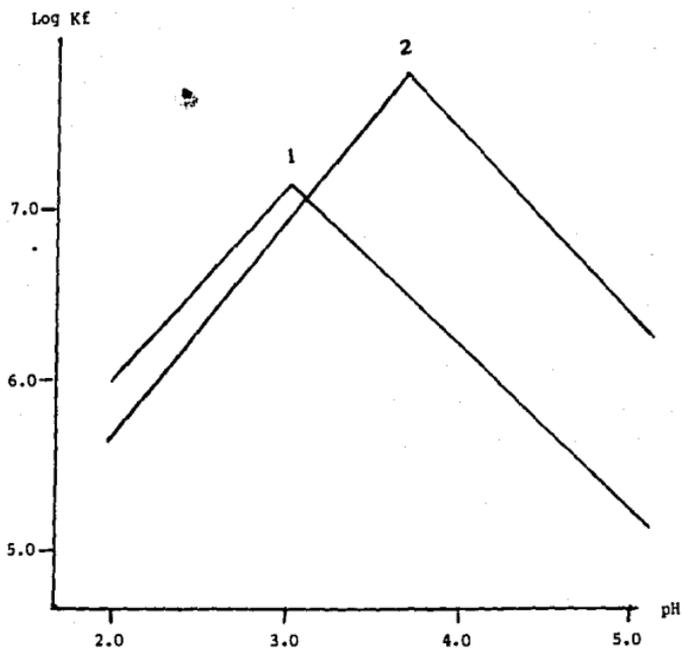


Figura 5.2. Perfil teórico y experimental $\log K_f'$ contra pH. Curvas 1 y 2 respectivamente.

FUNDAMENTACION DE LA TECNICA " VALORACION DE EDETATO DE CALCIO "

6. FUNDAMENTACION DE LA TECNICA " VALORACION DE EDETATO DE CALCIO."

La técnica descrita en la farmacopea de los Estados Unidos (USP XX) (30), es la siguiente:

Se pesan aproximadamente 1.2 g. de edetato de calcio disódico, se transfieren a un matraz erlenmeyer de 250 ml. y se disuelven en 75 ml. de agua. Se agregan 25 ml. de ácido acético 0.1 N. y 1 ml. de difenilcarbazona I.S.. Esta solución es valorada lentamente con nitrato mercúrico 0.1 M. V.S. hasta la aparición de un color violeta. Es necesario, preparar un blanco, valorarlo de igual manera y, en caso necesario, hacer la corrección. Cada ml. de nitrato mercúrico 0.1 M. es equivalente a 37.43 mg. de edetato de calcio disódico. (*).

Para fundamentar la técnica anteriormente descrita, se construyeron diagramas de zonas de predominio en base a las constantes recopiladas de la bibliografía, éstas se enlistan en las (Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.).

Las condiciones a las cuales es llevada a cabo la valoración del edetato de calcio disódico son :

$$pCa = 1.5$$

$$pY = 1.5$$

$$pAcO = 1.6$$

$$pH = 3.2$$

(*) Esta técnica es muy semejante a la reportada en la farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos 1988. (8).

ESPECIES	COMPONENTES	log K	REFERENCIA
HAcO *	$H^+ + AcO^-$	4.76	(25)
H_4Y^{**}	$H^+ + H_3Y^-$	10.15	(22)
H_3Y^-	$H^+ + H_2Y^{2-}$	6.18	(22)
H_2Y^{2-}	$H^+ + HY^{3-}$	2.69	(22)
HY^{3-}	$H^+ + Y^{4-}$	2.00	(22)
CaHY ⁻	$H^+ + CaY^{2-}$	3.10	(25)
HgHY ⁻	$H^+ + HgY^{2-}$	3.10	(25)
HgY ²⁻	$H^+ + HgOHY^{3-}$	9.10	(25)

Tabla 6.1. Constantes de formación de algunos ácidos. (*) = CH_3COO^-
 (**) = $(^-OOCCH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3COO^-)_2$

ESPECIES	-log K _s	REFERENCIAS
$Ca(OH)_2(*)$	5.26	(25)
$Hg(OH)_2(*)$	25.40	(25)

Tabla 6.2. Productos de solubilidad de algunas sales.

ESPECIES	COMPONENTES	log K	REFERENCIA
CaAcO^+	$\text{AcO}^- + \text{Ca}^{2+}$	0.50	(25)
HgAcO^+	$\text{AcO}^- + \text{Hg}^{2+}$	4.65	(22)
$\text{Hg}(\text{AcO})_2$	$\text{AcO}^- + \text{HgAcO}^+$	1.00	(22)
$\text{Hg}(\text{AcO})_3^-$	$\text{AcO}^- + \text{Hg}(\text{AcO})_2$	0.35	(22)
CaOH^+	$\text{OH}^- + \text{Ca}^{2+}$	1.30	(25)
HgOH^+	$\text{OH}^- + \text{Hg}^{2+}$	10.30	(18)
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{OH}^- + \text{HgOH}^+$	11.40	(18)
$\text{Hg}(\text{OH})_3^-$	$\text{OH}^- + \text{Hg}(\text{OH})_2$	-0.50	(18)
CaY^{2-}	$\text{Y}^{4-} + \text{Ca}^{2+}$	10.70	(25)
HgY^{2-}	$\text{Y}^{4-} + \text{Hg}^{2+}$	21.80	(25)

Tabla 6.3. Constantes de formación de algunos complejos.

De acuerdo a dichas condiciones y al diagrama $\text{pCa} = f(\text{pH})$, podemos ver que el calcio se encuentra soluble como Ca^{2+} , ya que el sistema se ubicará en la zona I de dicho diagrama (Figura 6.1.).

La técnica farmacopéica describe que el edetato de calcio disódico, se disuelve en agua agregándole posteriormente ácido acético 0.1N. Conforme al diagrama $\text{pAcO}^- = f(\text{pH})$, el Ca^{2+} se encuentra libre, es decir, dadas las condiciones, el complejo $\text{Ca}(\text{AcO})^+$ no se forma ya que nos encontramos en la zona I del diagrama. (Figura 6.2.).

El edetato de calcio disódico, es valorado con EDTA libre el cual, dado el pH, se encuentra en su forma H_2Y^{2-} . Lo anterior se

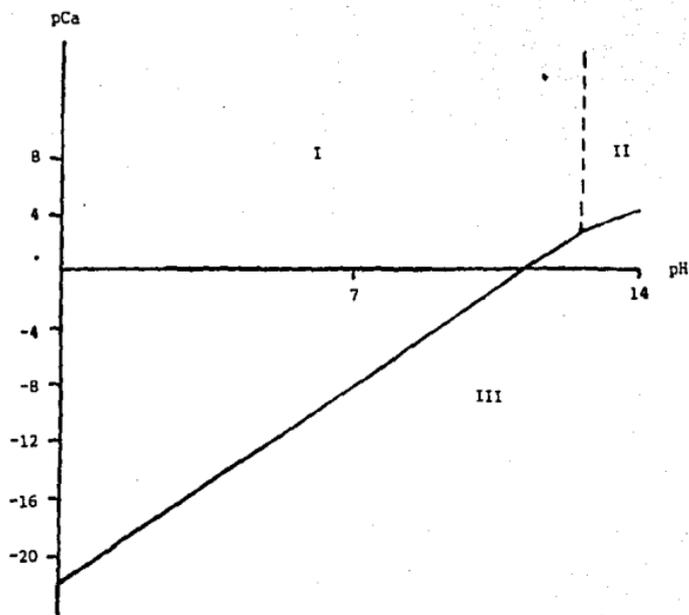


Figura 6.1. Diagrama de zonas de predominio $pCa = f(pH)$.
 Esppecies: I = Ca^{2+} ; II = $Ca(OH)^+$; III = $Ca(OH)_{2(s)}$

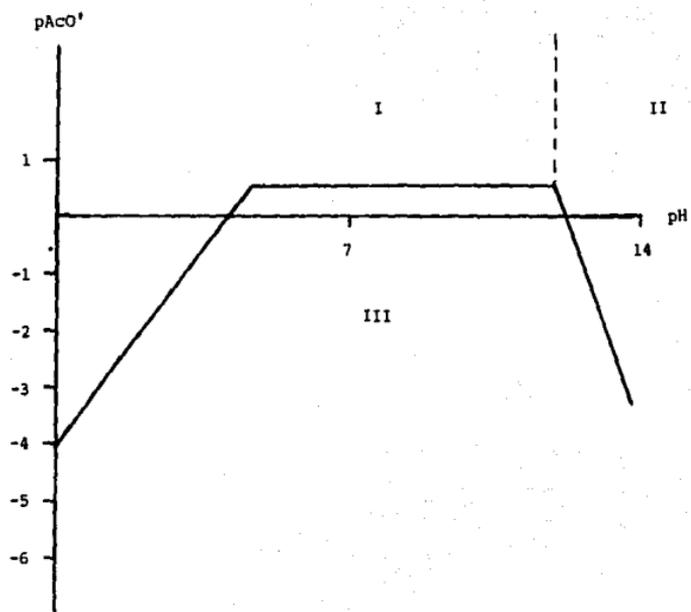
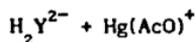


Figura 6.2. Diagrama de zonas de predominio $pAcO' = f(pH)$ para $pCa = 1.5$. Especies: I = Ca^{2+} ; II = $Ca(OH)_{2(s)}$; III = $Ca(AcO)^+$

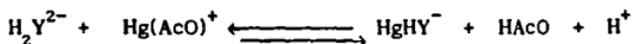
desprende del diagrama $pY' = f(pH)$ para el calcio. (Figura 6.3.).

En lo que respecta al mercurio (nitrato mercurico V.S.), el estudio $pHg = f(pH)$, nos indica que el $Hg(OH)_{2(s)}$ se forma a las condiciones de trabajo (Figura 6.4.), sin embargo, el diagrama de zonas de predominio $pAcO = f(pH)$ nos ubica, para las mismas condiciones, en la zona III; es decir, se forma el complejo $Hg(AcO)^+$ lo cual hace posible tener el mercurio valorante en una forma soluble (Figura 6.5.).

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, la reacción de valoración es



faltando por definir los productos. Para hacerlo, es necesario analizar el diagrama $pHg' = f(pH)$. Dicho análisis, nos lleva a la conclusión que el producto de la reacción es el $Hg(OH)_{2(s)}$ (Figura 6.6.), pero considerando la condición $pY' = 1.5$, (Figura 6.7.) podemos ver que el producto de la reacción de valoración es $HgHY^-$. Así, la reacción de valoración para la técnica "Valoración de Edetato de Calcio" descrita en la farmacopea es:



Esta reacción tiene una constante de equilibrio de:

$$K'' = \frac{K}{|H^+| |HAcO|} = 10^{10.38}$$

para las condiciones existentes en el sistema a valorar. Dicha constante de reacción es mayor que la constante de mercurio-difenilcarbazona; de esta manera, el mercurio reacciona con

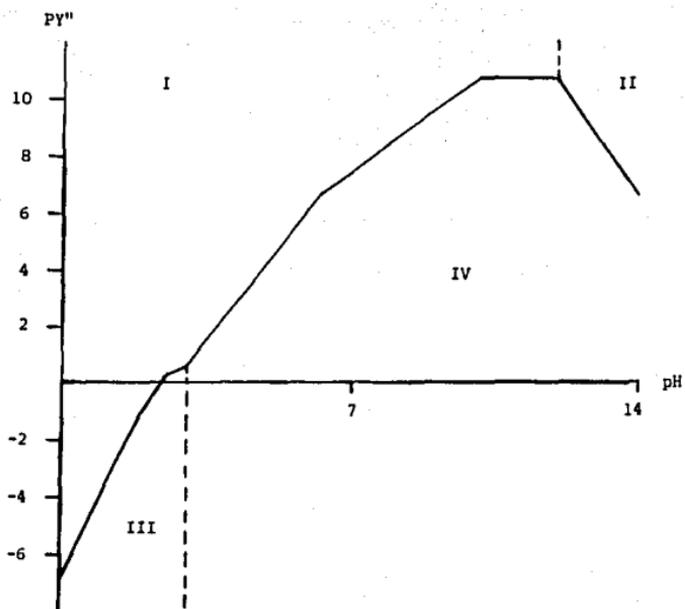


Figura 6.3. Diagrama de zonas de predominio $pY'' = f(pH)$, para $pCa = 1.5$ y $pAcO' = 1.6$. Especies: I = Ca^{2+} ; II = $Ca(OH)_{2(s)}$; III = $CaHY^-$; IV = CaY^{2-} .

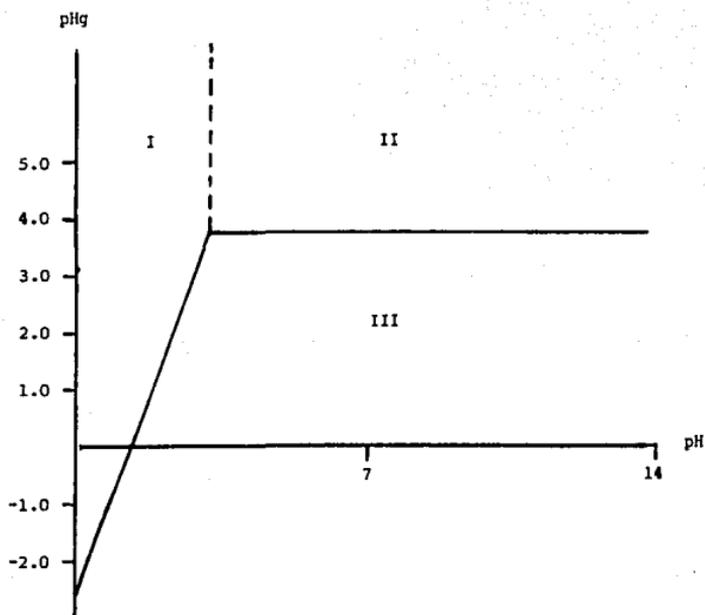


Figura 6.4. Diagrama de zonas de predominio $\text{pHg} = f(\text{pH})$.
 Especies: I = Hg^{2+} ; II = $\text{Hg}(\text{OH})_2$; III = $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

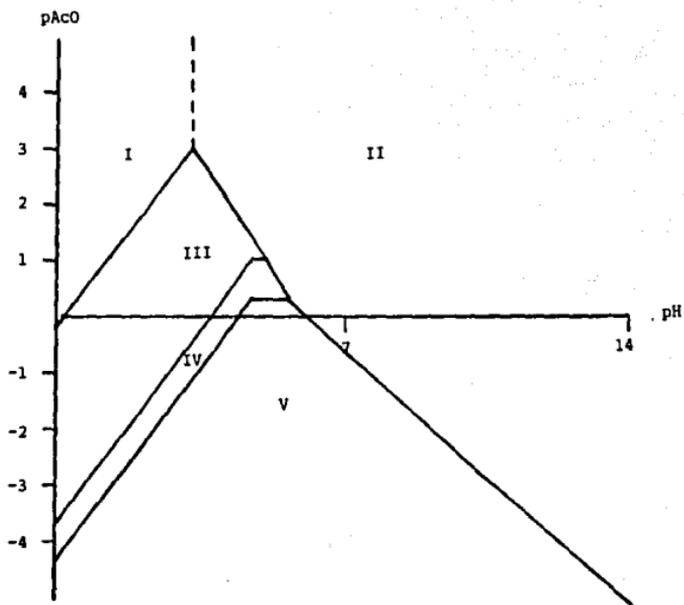


Figura 6.5. Diagrama de zonas de predominio $pAcO = f(pH)$, para mercurio. Especies I = Hg^{2+} ; II = $Hg(OH)_2$; III = $Hg(AcO)^+$; IV = $Hg(AcO)_2$; V = $Hg(AcO)_3^-$.

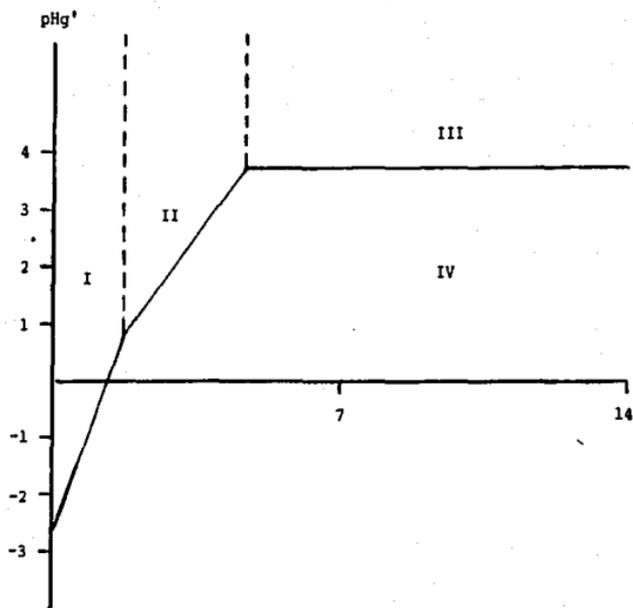


Figura 6.6. Diagrama de zonas de predominio $\text{pHg}' = f(\text{pH})$, para $\text{pAcO} = 1.6$. Especies: I = Hg^{2+} ; II = $\text{Hg}(\text{AcO})^+$; III = $\text{Hg}(\text{OH})_2$; IV = $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}$.

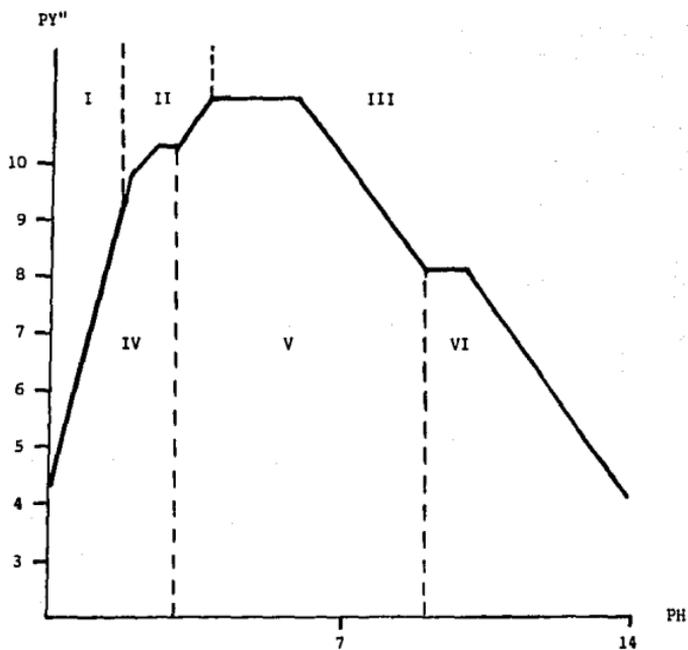


Figura 6.7. Diagrama de zonas de predominio $pY'' = f(pH)$, para $pH' = 3.0$ y $pAcO = 1.6$. Especies I = Hg^{2+} ; II = $Hg(AcO)^+$; III = $Hg(OH)_{2(s)}$; IV = $HgHY^-$; V = HgY^{2-} ; VI = $HgOHY^{3-}$.

el EDTA y sólo hasta que éste se agote, se formará el complejo mercurio-difenilcarbazona indicando el fin de la valoración con la aparición de un color violeta.

Haciendo el análisis de la curva teórica de valoración $pHg' = f(\text{ml de valorante})$ $Hg(NO_3)_2$, encontramos que el pHg'_{trans} es de 6.0. Este hecho relacionado con la constante de complejación mercurio-difenilcarbazona nos hace ver que existe un error por deficiencia, el cual es del orden de 0.063%; mismo que representa un volumen de 0.02ml. Así, el cálculo de la concentración de edetato de calcio, no cambiará de manera apreciable. (Figura 6.8).

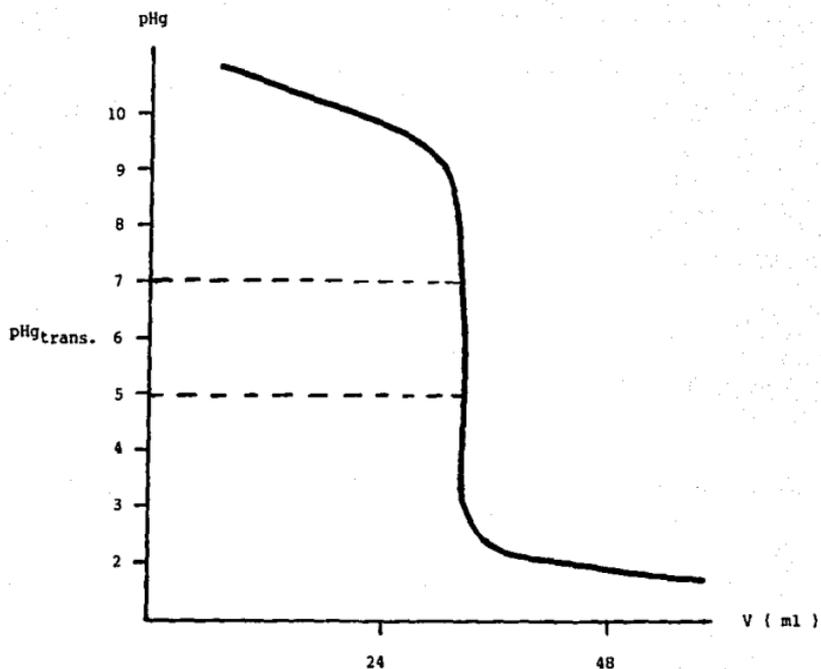


Figura 6.8. Gráfica teórica que relaciona pH_g' contra ml. de valorante, para la valoración de edetato de calcio descrita en la farmacopea USP XX.

CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES.

Se determinó la constante de acidez de la difenilcarbazona en medio acuoso, dicha constante tiene un valor de 8.06.

Se determinó la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona en medio acuoso. Dicha constante es condicional para un pH de 3.7. Su valor es $6.52 \pm 12\%$.

Por el ajuste entre los perfiles teórico y experimental de $\log K_f'$ con el pH se encontró evidencia de la protonación del complejo $HgDFC^+$ encontrándose un estimador del pKa del complejo protonado en el valor de 1.6; esto debe tomarse con reservas ya que el ajuste realizado no es perfecto y se está despreciando la existencia de otros equilibrios (complejos con otra estequiometría, complejos hidroxilados y descomposición de la difenilcarbazona además de suponer que sólo el complejo $HgDFC^+$ absorbe a la longitud de onda de trabajo.

En general, estas tres constantes deben ser confirmadas o afinadas con estudios posteriores de mayor precisión.

A pesar de lo anterior, fue posible fundamentar la técnica de valoración de edetato de calcio en base a los valores de las constantes reportadas en la bibliografía y a la constante de formación del complejo mercurio-difenilcarbazona determinada experimentalmente.

BIBLIOGRAFIA

8. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Adsul, J.S. & Ramanathan, P.S.
Anal. Chem. Acta. 101. 157. (1978)
- (2) Aldrich Chemical Company, INC.
" Catalog Handbook of Fine Chemicals " Aldrich Chemical Co.,
INC.USA. 1988.
- (3) Babor, J.A. y Aznárez, J.I.
" Química General Moderna " México. Epoca. 1977.
- (4) Bauer, E.L.
" Manual de Estadística para Químicos " España. Alhambra. 1974.
- (5) Belcher, R. & Frazier, H.
" Analytical Chemistry. Indicators " Alemania. 1972.
- (6) Castellan, G.W.
" Fisicoquímica " México. Fondo Educativo Interamericano. 1983.
- (7) Clark, F.E.
Anal. Chem. 22 553 (1950).
- (8) Comisión Permanente de la Farmacopea de los Estados Unidos
Mexicanos.
" Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos " México.
Secretaría de Salud. 1988.
- (9) Ewing, G.W.
" Métodos Instrumentales de Análisis Químico " México. Mc. Graw
Hill. 1979.

- (10) Fischer, R.B. y Peters, D.G.
" Compendio de Análisis Químico Cuantitativo " México.
Interamericana. 1981.
- (11) Fritz, J.S. y Schenk, G.H.
" Química Analítica Cuantitativa " México. Limusa. 1986.
- (12) Geralch, J.L. & Frazier, R.G.
Anal. Chem. 30 6 (1958).
- (13) González, M.I. y Rojas, H.A.
Contactos. III 2 (1988).
- (14) González, M.I. y Rojas, H.A.
Contactos. III 3 (1988).
- (15) González, M.I. y Rojas, H.A.
Contactos. IV 1 (1989).
- (16) Gordus, A.A.
" Química Analítica " Colombia. Mc. Graw Hill. 1987.
- (17) Harnet, D.L.
" Introducción al Análisis Estadístico " México. Addison-Wesley
Interamericana. 1987.
- (18) Lurie, Ju.
" Handbook of Analytical Chemistry " Unión Soviética. Mir.
1978.
- (19) Maron, S.H. y Prutton, C.F.
" Fundamentos de Fisicoquímica " México Limusa. 1984.

- (20) Masterton, W.L. et. al.
" Química General Superior " España. Interamericana Mc. Graw Hill. 1985.
- (21) Merck & Co., INC.
" The Merck Index " USA. Merck & Co. INC. 9th ed. 1980.
- (22) Perrin, D.
" IUPAC Chemica Data Series No. 22. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Organic Ligands " Reino Unido. Pergamon Press. 1983.
- (23) Ramette, R.W.
Equilibrio y Análisis Químico " USA. Fondo Educativo Interamericano. 1983.
- (24) Ringbom, A. & Harju, L.
Anal. Chem. Acta. 59 (1972).
- (25) Ringbom, A.
" Formación de Complejos en Química Analítica " España. Alhambra 1979.
- (26) Schenk, G.H.
" Química Analítica Cuantitativa " México. CECSA. 1984.
- (27) Skoog, D.A. y West, D.M.
" Análisis Instrumental " México. Interamericana. 2a. ed. 1986.
- (28) Skoog, D.A. y West, D.M.
" Química Analítica " España. Mc. Graw Hill .Interamericana. 1989.

(29) Still, E.R.

Anal. Chem. Acta. 116 (1980).

(30) United States Pharmacopeial Convention.

" The United States Pharmacopeia USP XX " USA. Twinbrook
Parkway. 1980.

(31) Watty, M.

" Química Analítica " México. Alhambra. 1982.

(32) Willard, H.H. et. al.

" Métodos Instrumentales de Análisis " México. CECSA. 1988.