

58
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

CAMPO N° 1

**"ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CROMO (HEXA Y TRIVALENTE)
- DIFENILCARBAZIDADIFENILCARBAZONA, EN MEDIO
ACETONA "**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE :

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

QUE PRESENTAN :

REVILLA VAZQUEZ ALMA LUISA

VARGAS MARTINEZ MARIA GABRIELA

ASESORES :

M. EN Q. MA. TERESA RAMIREZ SILVA

M. EN C. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

ÍNDICE

CAPITULO I

1.1. INTRODUCCIÓN	(1)
1.2. OBJETIVOS	(2)
1.3. ANTECEDENTES	(3)
1.4. ASPECTOS TEÓRICOS	(5)
1.4.1. VARIACIONES CONTINUAS	(5)
1.4.2. RELACIONES MOLARES	(6)

CAPITULO II

OBTENCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE REACTIVOS.

2.1. DIFENILCARBACIDA (Reactivo Comercial)	(7)
2.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA	(7)
2.1.2. IDENTIFICACION Y PUREZA DE DIFENILCARBACIDA (DPCI).	(8)
2.1.2.1. PUNTO DE FUSIÓN	(8)
2.1.2.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO	(8)
2.1.2.3. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA	(10)
2.1.3. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV/VIS DE DPCI, EN ACETONA	(10)
2.2. DIFENILCARBAZONA (Reactivo Comercial)	(11)
2.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA	(11)
2.2.2. PURIFICACIÓN DE LA DIFENILCARBAZONA	(11)
2.2.3. IDENTIFICACIÓN DE LA DIFENILCARBAZONA	(12)
2.2.3.1. PUNTO DE FUSIÓN Y RENDIMIENTO DE LA PURIFICACIÓN	(12)
2.2.3.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO	(12)
2.2.3.3. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA	(14)
2.2.4. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV/Vis DE DPCO, EN ACETONA	(14)
2.3. CROMO (III) (Reactivo Comercial)	(15)
2.3.1. OBTENCIÓN DE PATRONES DE REFERENCIA	(16)
2.3.2. IDENTIFICACIÓN DEL HIDRATO DE Cr(III), EN EL REACTIVO COMERCIAL	(17)
2.3.2.1. CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO	(18)
2.4. ACETONA (Reactivo Comercial)	(18)
2.4.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	(18)
2.4.2. PUREZA DE LA ACETONA	(19)
2.4.2.1. ÍNDICE DE REFRACCIÓN	(19)

CAPITULO III
ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(VI)-DPCI-DPCO

3.1. CONDICIONES DE TRABAJO	(20)
3.1.1. pH ÓPTIMO	(21)
3.1.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS	(22)
3.1.3. ESTADO ESTACIONARIO	(23)
3.2. CURVAS DE VARIACIONES CONTINUAS	(24)
3.3. CURVAS DE RELACIONES MOLARES	(27)
3.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(29)

CAPITULO IV
ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(III)-DPCO

4.1. ATMÓSFERA NORMAL	(30)
4.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO	(30)
4.1.1.1. SOLUCIONES DE CROMO	(30)
4.1.1.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS	(32)
4.1.1.3. ESTADO ESTACIONARIO	(33)
4.1.2. RELACIONES MOLARES	(34)
4.2. ATMÓSFERA INERTE	(36)
4.2.1. CONDICIONES DE TRABAJO	(36)
4.2.1.1. SOLUCIONES DE CROMO	(36)
4.2.1.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS	(36)
4.2.1.3. ESTADO ESTACIONARIO	(37)
4.2.2. RELACIONES MOLARES	(38)
4.2.3. CURVAS DE ABSORBANCIA EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE DPCO	(39)
4.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(42)

CAPITULO V
SISTEMA Cr(III)-DPCI

5.1. ATMÓSFERA NORMAL E INERTE	(43)
5.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO	(43)
5.1.1.1. ESTADO ESTACIONARIO	(43)
5.2. ESTUDIO DE LA POSIBLE DESCOMPOSICIÓN DE DPCI Y DPCO EN ACETONA	(45)

5.2.1. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA	(45)
5.2.1.1. SISTEMAS DPCI Y Cr(III)-DPCI	(45)
5.2.1.2. SISTEMAS DPCO Y Cr(III)-DPCO	(46)
5.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(48)

CAPITULO VI

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS CON TRIANG Y SQUAD

6.1. GENERALIDADES DE LOS PROGRAMAS	(49)
6.2. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	(50)
6.2.1. RESULTADOS DEL PROGRAMA TRIANG	(50)
6.2.2. RESULTADOS DEL PROGRAMA SQUAD	(53)
6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(55)

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

(56)

CAPITULO VIII

ESTUDIOS PROPUESTOS

(59)

ANEXO 1

ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(III)-DPCO, AL EMPLEAR SOLUCIONES ACUOSAS DE CROMO.

A.1. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS	(62)
A.2. ESTADO ESTACIONARIO	(62)
A.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(64)

ANEXO 2

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL Cr(III), EN ACETONA.

B.1 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	(65)
B.2 DETERMINACIÓN DE LA POSIBLE ESPECIE DE Cr(III) PRESENTE EN LAS SOLUCIONES DE ACETONA	(65)

B.2.1. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO, DURANTE LA DISOLUCIÓN DEL Cr(III)	(65)
B.2.2. EVOLUCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD CON RESPECTO AL TIEMPO, EN UNA SOLUCIÓN DE Cr(III)	(67)
B.2.3. EFECTO DE [Cl ⁻] EN SISTEMAS EQUIMOLARES	(68)
B.2.3.1. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS	(68)
B.2.4 EFECTO DE [H ₂ O] EN SISTEMAS EQUIMOLARES	(69)
B.2.4.1. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS	(70)
B.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	(71)

APÉNDICE A

REACTIVOS	(72)
MATERIAL Y EQUIPO	(73)
REFERENCIAS	(74)

ABREVIATURAS

DPCO = Difenilcarbazona

DPCI = Difenilcarbácida

M = Metal

L = Ligante

ML_n = Complejo

[] = Concentración molar

[M]_T = Concentración molar total de M

[L]_T = Concentración molar total de L

R_f = distancia recorrida por la muestra / distancia recorrida por la fase móvil

CVC = Curva de Variaciones Continuas

CRM = Curva de Relaciones Molares

nm = nanómetros

Hrs = Horas

mmol = milimoles

atm. = atmósfera

p. eb. = punto de ebullición

p. fusión = punto de fusión.

vol. = volumen.

c/u = cada una(o).

aprox. = aproximadamente.

MeOH = metanol.

EtOH = etanol.

AcOEt = Acetato de etilo.

AcOH = Ácido acético

CAPITULO I

1.1. INTRODUCCIÓN

La detección y determinación de cromo(VI) a bajas concentraciones en solución acuosa es importante para varios propósitos, particularmente en el análisis de contaminación ambiental en agua (1). Se han sugerido varios agentes para dicha determinación (2), siendo la difenilcarbocida (DPCI) uno de los más sensibles y satisfactorios entre los más utilizados (3,4,5,6,7,8). Las técnicas espectrofotométricas con DPCI son las más conocidas y empleadas para determinar cromo(VI), dado que el método es rápido, simple, muy sensible ($\epsilon \approx 40,000$ l/mol cm.) y selectivo. Algunos metales (por ejemplo vanadio, molibdeno y mercurio) pueden causar una interferencia positiva cuando están a concentraciones mucho mayores que el cromo, y en general su presencia es poco común (9).

Por lo anterior se puede pensar que la reacción es muy conocida, al igual que los parámetros asociados a ella, sin embargo esto no es así. Diversos investigadores proponen distintos modelos químicos para explicar la formación del color, sin llegar a un criterio común; (8,10,11,12,13,14,15,16,17). En este trabajo se estudian algunos sistemas asociados a la cuantificación de cromo(VI) con DPCI, con el objeto de contribuir al conocimiento de su especiación. Para ello se emplean los métodos gráficos tradicionales, (curvas de variaciones continuas y de relaciones molares) junto con métodos computacionales (TRIANG y SQUAD, 18,19).

1.2. OBJETIVO

Estudiar los sistemas Cr(VI)-DPCO, Cr(VI)-DPCI, Cr(III)-DPCO y Cr(III)-DPCI, a fin de

- Proponer el modelo químico asociado a la formación de color
- Determinar las constantes de formación .
- Determinar las diferencias entre los sistemas de estudio.

1.3. ANTECEDENTES

Desde que Cazeneuve (10) observa en 1900 que el cromo(VI) forma un compuesto color magenta (otros lo denominan rojo-violeta) por la reacción con DPCI, algunos artículos han sido publicados por diferentes autores, tratando de explicar el mecanismo de formación del color. A continuación se hace un breve resumen (Tabla 1) con base en las publicaciones asociadas a este problema, de los autores más importantes y sus puntos de vista (17).

TABLA 1. RESUMEN DE LOS PUNTOS DE VISTA DE DISTINTOS AUTORES.

INVESTIGADOR	NATURALEZA DEL COLOR	# OXIDACIÓN DEL CROMO
CAZANEUVE (10)	COMPLEJO DE CROMO	VARIABLE
BABKO Y PALII (20)	PRODUCTO DE OXIDACIÓN	CROMO AUSENTE
BOSÉ (11)	COMPLEJO DE CROMO	II
DAS SARMA Y RAY (12)	COMPLEJO DE CROMO	III
RONALD Y LESTER (13)	COMPLEJO DE CROMO	III
LICHTENSTEIN Y ALLEN (8)	COMPLEJO DE CROMO	II
MINEZEWSKI Y ZMIJEWSKA (16)	COMPLEJO DE CROMO	III
MARCHART (15)	COMPLEJO DE CROMO	III
WILLEMS (17)	COMPLEJO DE CROMO	III

Como se observa en la tabla 1, no hay un esquema único para explicar la formación de color, pero la mayoría de los autores coinciden en la presencia de un complejo de cromo donde el grado de oxidación varía, aunque siempre es diferente de VI, lo que lleva a pensar en una posible reacción redox acoplada como propone Willems (21).

Por otro lado en las últimas décadas, algunos investigadores proponen especies químicas que dan origen a la formación del color, así como las constantes de equilibrio asociadas a dichas reacciones (Tabla 2).

TABLA 2. ESPECIES Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO ASOCIADAS A LA FORMACIÓN DE COLOR PARA LA MEZCLA DE CROMO(VI)-DPCI.

INVESTIGADOR	SISTEMA	RELACIÓN METAL-LIGANTE	CONSTANTE DE DISOCIACIÓN
BOSÉ 1956 (11)	Cr(II)-DPCO	1:1	2.7×10^{-6} *
WILLEMS 1978 (17)	Cr(III)-DPCO	1:1	3.8×10^{-5} **

*Concentración de ácido 0.2N (constantes aparentes).

**Medio acetona, DPCO purificada (constante aparente).

Como se observa, la composición del complejo, su estequiometría, el estado de oxidación de cromo y el valor de la constante de equilibrio determinados por esos investigadores presentan discrepancias que llevan a considerar necesario el continuar con el estudio de este sistema.

1.4. ASPECTOS TEÓRICOS.

La formación de complejos en solución es usada ampliamente en Química Analítica, en valoraciones complejométricas, análisis colorimétricos, indicadores metalocrómicos, etc. El conocimiento de las constantes de equilibrio asociadas a estos sistemas, da la información necesaria para planear, modelar y predecir las condiciones óptimas (y bondad) de los métodos analíticos.

Existen muchos métodos de determinación de constantes de equilibrio, los cuales en forma general se dividen en métodos gráficos y métodos computacionales. Los métodos gráficos tradicionalmente usados son el de Variaciones Continuas y el de Relaciones Molares.

1.4.1. VARIACIONES CONTINUAS (MÉTODO DE JOB)

Este método es popularmente atribuido a Job (22), pero en un principio había sido establecido por Ostromisslensky (23) y Denison (24). Se considera la formación de un complejo ML_n descrito por la ecuación:



donde M y L son incoloros o no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo.

Una serie de soluciones son preparadas de tal manera que la suma total de la concentración molar del metal y el ligante sea una constante ($[M]_T + [L]_T = \text{constante}$) en tanto que la relación de M y L varía.

Por ejemplo se preparan soluciones que contiene, una parte de M y nueve partes de L; dos partes de M y ocho partes de L; tres partes de M y siete partes de L, y así sucesivamente.

Se grafica la absorbancia de cada sistema contra la fracción molar correspondiente de metal $[M]/([M]+[L])$. La gráfica presenta un máximo a la fracción molar que corresponde a la composición del complejo formado.

El método posee algunas suposiciones, como son:

- Sólo se forma una especie en el sistema a través de la reacción de M y L.

- Los reactivos no participan en otros equilibrios como protonación o asociación iónica, en adición a la reacción principal.

La deformación en las curvas es indicio de que alguna de las suposiciones anteriores no se cumple; por lo que, en realidad, muy pocos sistemas que se apegan a éstas.

1.4.2. RELACIONES MOLARES.

Para el uso de este método se hacen las mismas suposiciones que para el método anterior (25,26). La representación gráfica de la absorbancia en función de la relación molar ($[M]/[L]$) en una serie de disoluciones, en que $[L]$ permanece constante y $[M]$ varía, da lugar a una línea recta que parte del origen y llega al punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante para la $[M]/[L]$ del complejo formado.

Si el complejo ML_n formado no es muy estable, se observan desviaciones al comportamiento lineal en la vecindad de la relación molar estequiométrica. Las limitaciones para este método son las mismas que para variaciones continuas, con la excepción de que si antes de usar este método, se sabe el número de especies que absorben en solución, puede estimarse su estequiometría observando más de dos cambios en las pendientes, esto significaría que existe más de un equilibrio predominante.

CAPITULO II

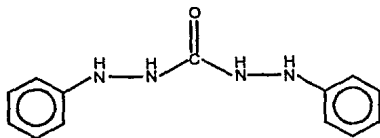
OBTENCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE REACTIVOS.

A fin de asegurar la integridad de los reactivos empleados, se identifica y determina la pureza de los mismos.

2.1. DIFENILCARBACIDA (Reactivo Comercial).

2.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA

Difenilcarbácida (1,5-Difenilcarbohidrazina), P.M. 242.28 g/mol, p.de fusión 168 - 171 °C. Polvo cristalino blanco que gradualmente cambia a rosa, muy soluble en agua, en solución de alcohol caliente, acetona y ácido acético glacial. Fotosensible (27).



DIFENILCARBACIDA

Willems y Lontien han reportado que la pureza obtenida para diferentes reactivos de DPCI, depende de los distintos precursores a partir de los cuales se sintetice (28), por ejemplo:

Urea + Fenilhidrazina → DPCI (61%) + Otros (39%) (29).

Difenilcarbonato + Fenilhidrazina → DPCI (100%) (10).

2.1.2. IDENTIFICACION Y PUREZA DE LA DIFENILCARBACIDA (DPCI).

Aún y cuando el reactivo de la DPCI (Merck) garantiza un 98% de pureza se realizan algunos análisis al reactivo.

2.1.2.1. PUNTO DE FUSIÓN

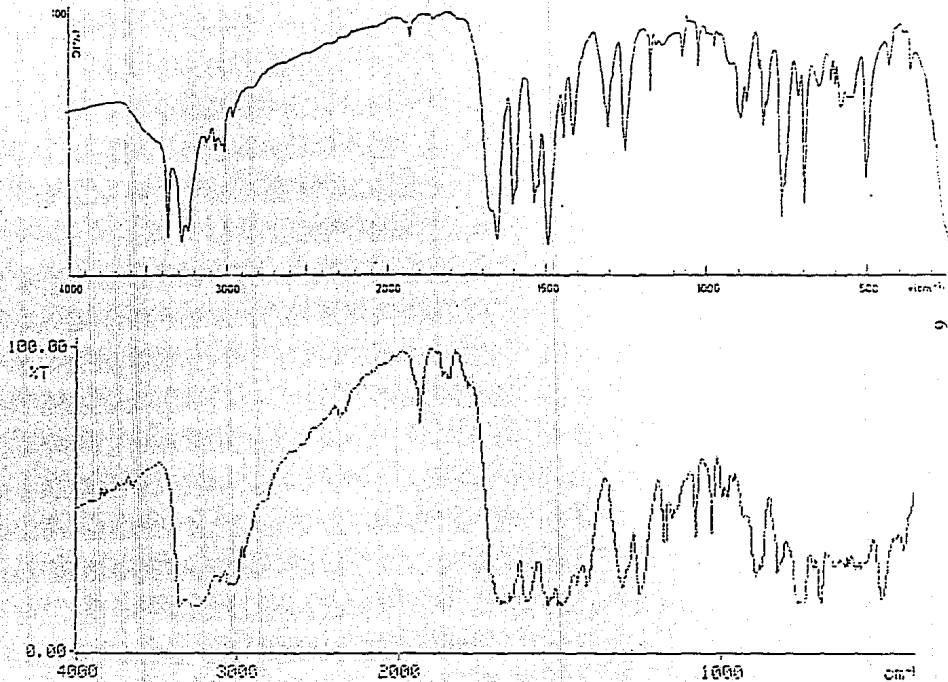
Se determina el punto de fusión, se compara con el reportado (30), obteniendo un valor de 170 °C.

2.1.2.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO

Se realiza el espectro de infrarrojo del reactivo comercial de DPCI en base de KBr (Figura I), y se compara con el reportado en bibliografía (31).

Como se observa de la figura I, los bandas obtenidas en ambos espectros coinciden en la longitud de onda, sin embargo el valor de %Transmitancia es menor en el espectro del reactivo utilizado, lo cual se debe a la distinta cantidad empleada en ambos casos.

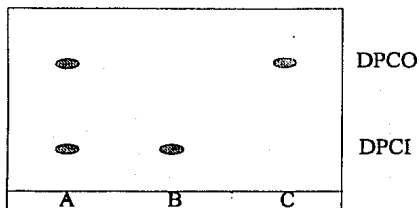
FIGURA 1. ESPECTROS DE INFRARROJO PARA LA DPCI ESTÁNDAR Y REACTIVO COMERCIAL; (arriba referencia, abajo experimental).



2.1.2.3. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA.

Se realizan cromatografías en capa fina (sílice), utilizando como fase móvil una mezcla de $n\text{-C}_6\text{H}_{14}:\text{AcOEt}$ 15:20 con base en la técnica descrita por Malakhova (32). Se eluyen muestras de DPCI reactivo comercial y dado que no se tiene un estándar, se usa mezcla DPCI-DPCO como referencia y DPCO purificada, (Figura II).

FIGURA II. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA DE DPCI Y DPCO



A=Mezcla DPCI/DPCO, B=DPCI, C=DPCO.

Como se aprecia en la figura II, la mezcla referencia presenta 2 manchas mientras el reactivo comercial DPCI solo una. Los R_f en promedio son 0.21 (DPCI) y 0.72 (DPCO) en la mezcla. En el caso de las muestras de DPCI el R_f 0.21 corresponde a DPCI.

Teniendo como base los análisis realizados, se puede decir que el reactivo comercial de DPCI, en efecto no tiene como impureza difenilcarbazona u otro compuesto similar que pudiera ser detectado por este estudio

2.1.3. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV/VIS DE DPCI, EN ACETONA.

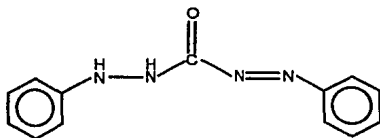
Dado que las soluciones de DPCI que se emplean, se preparan en acetona, el espectro de absorción es realizado en este medio a las concentraciones de trabajo ($5 \times 10^{-3}\text{M}$).

Sin embargo la DPCI genera valores de absorbancia de 0.003 a 0.000 en visible (que se consideran cero por el error del espectrofotómetro), por ello no se presenta el espectro de absorción respectivo.

2.2. DIFENILCARBAZONA (Reactivo comercial).

2.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA

Ácido fenildiazencarboxílico, 2-fenilhidrazina, P.M. 240.26 g/mol, p. fusión (en mezcla con DPCI) 157 °C, con descomposición. Polvo cristalino rojo-naranja. Fotosensible, Insoluble en agua, soluble en acetona, etanol, cloroformo y benceno (27).



DIFENILCARBAZONA

El reactivo comercial de DPCO es preparado por oxidación parcial de (DPCI), con peróxido de hidrógeno (21), lo que lleva a que la DPCO comercial siempre sea una mezcla de DPCI y DPCO, (21,29).

2.2.2. PURIFICACIÓN DE LA DIFENILCARBAZONA (DPCO).

Con el fin de obtener la DPCO pura, se sigue el método descrito por Krumholz y Krumholz (29) y modificado por Gerlach y Frazier (33). Dicho método (30) se basa en la solubilidad de la DPCO en medios alcalinos, a fin de separarla de la DPCI por extracciones líquido-líquido con éter.

PROCEDIMIENTO:

Se pesa aproximadamente 1 g del reactivo, se disuelve en 15 mL de EtOH tibio, (temperatura de 60 °C).

Lo anterior se transfiere la solución a un embudo de separación y se agregan 80 mL de una solución de carbonato de sodio al 6.25% p/v. Con 20 mL de Et₂O se realiza una primera extracción; posteriormente se hacen dos extracciones con 10 mL de Et₂O c/u y finalmente tres extracciones con 8 mL c/u. Las fases etéreas se juntan y desechan. La fracción alcalina se acidifica con HNO₃ 3M, hasta que precipite DPCO, la cual se filtra al vacío y se coloca en un desecador por 5 días (protegida de la luz). El rendimiento que se logra en la purificación se muestra en la Tabla 3.

2.2.3. IDENTIFICACIÓN DE LA DIFENILCARBAZONA.

Los parámetros utilizados para identificar y determinar la presencia de impurezas son punto de fusión, espectro de infrarrojo y cromatografía en capa fina.

2.2.3.1. PUNTO DE FUSIÓN Y RENDIMIENTO DE LA PURIFICACIÓN

El punto de fusión reportado utilizando ácido nítrico para la precipitación (30), es de 119 - 120 °C. Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan en la Tabla 3:

TABLA 3. RESULTADOS DE LA PURIFICACIÓN DE DPCO

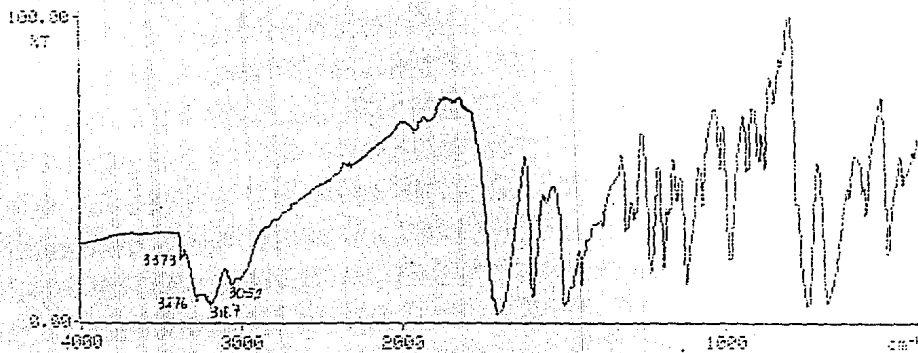
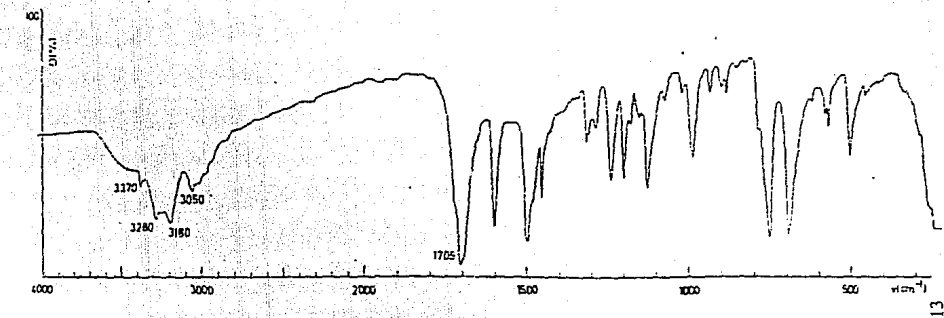
PURIFICACIÓN #	P. FUSIÓN*	RENDIMIENTO
1	120 °C	11.2%
2	120 °C	15.6%

*Es el promedio de tres determinaciones.

2.2.3.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO

Se realiza el espectro de infrarrojo de DPCO purificada y se compara con el reportado por bibliografía (31), Figura III.

FIGURA III ESPECTROS DE INFRARROJO DE DPCO ESTÁNDAR Y PURIFICADA; (arriba referencia, abajo experimental).



Se observa en la figura III los espectros de la muestra DPCO purificada y la referencia presentan el mismo número de bandas en semejante longitud de onda, lo que establece que se trata del mismo compuesto.

2.2.3.3. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA.

Se realizan cromatografías en capa fina (sílice), utilizando como fase móvil una mezcla $n\text{-C}_6\text{H}_{14}:\text{AcOEt}$ 15:20 (31). Se eluyen muestras de DPCO purificada y de referencia (mezcla DPCI-DPCO) disueltas en acetona; los resultados se muestra en la Figura II.

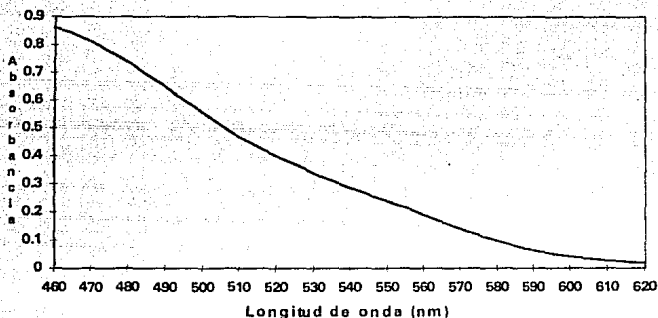
Como se aprecia en esa figura, en la referencia aparecen dos manchas cuyos R_f son 0.72 (DPCO) y 0.21 (DPCI) y se obtiene una mancha en la muestra de DPCO purificada, con un R_f de 0.72.

En base a lo anterior se puede decir que la DPCO purificada no tiene como impurezas a la DPCI u otro compuesto similar, puesto que los puntos de fusión y los espectros de infrarrojo son muy parecidos a los reportados, y en la cromatografía sólo aparece la mancha correspondiente a la DPCO.

2.2.4. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV/VIS DE DPCO, EN ACETONA.

Dado que las soluciones de DPCO que se emplean, se preparan en acetona, el espectro de absorción es realizado en dicho medio, (Figura IV).

FIGURA IV. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE DPCO, EN ACETONA.



$$[\text{DPCO}] = 2.00 \times 10^{-3} \text{M}$$

Como se ve en la figura IV, la DPCO absorbe en visible, sin embargo a las concentraciones empleadas en los sistemas de estudio (10^{-4} A 10^{-5} M), que son de 10 a 100 veces menores, se puede considerar que no absorbe significativamente. Cabe mencionar que en UV, no se puede compensar la absorción de la acetona por el aparato, es por ello, que sólo se presenta la región visible, que es además la de interés.

2.3. CROMO (III) (Reactivo Comercial)

Angelici (34) menciona que el reactivo comercial $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ predomina como el hidrato $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4 + \text{Cl}^-] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tetracuo) en estado sólido y que en solución acuosa (o al estar expuesto al medio ambiente), pasa lentamente a $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^2 + 2\text{Cl}^-] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pentacuo) y rápidamente a $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^3 + 3\text{Cl}^-]$ (hexacuo), (34,35).

Dado que se emplea este reactivo básicamente disuelto en acetona, (como fuente del cromo(III)), es importante determinar el hidrato de cromo predominante en el reactivo analítico utilizado pues puede considerarse como el presente en las soluciones en medio acetona (ver Anexo 2) puesto que en dicho medio se cree que el cromo no se hidrata más, (34,36).

2.3.1. OBTENCIÓN DE PATRONES DE REFERENCIA.

A fin de tener los espectros de absorción de referencia correspondientes a los hidratos del cromo, (Figura V), a parte de los reportados, (34,36), se preparan soluciones de cada uno de ellos, y se obtienen sus espectros de absorción correspondientes.

PROCEDIMIENTO (34,36):

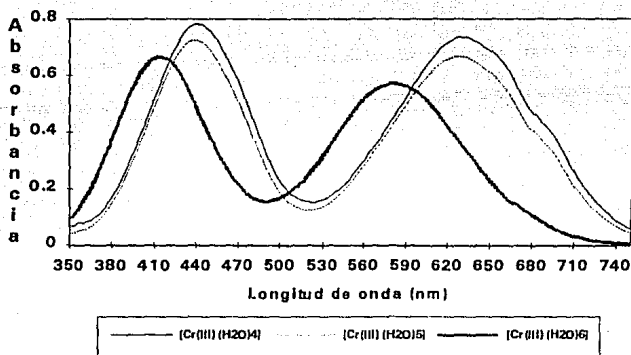
Se prepara una solución de cloruro de cromo 0.3691M (de acuerdo a los datos de la etiqueta del reactivo), en HClO_4 0.0020M, esta solución se considera constituida en su gran mayoría del hidrato tetracu. Se realiza una dilución de 1 en 10, para trazar el espectro de absorción respectivo contra blanco de agua.

Para preparar el hidrato pentacu, de la solución de cloruro de cromo (0.3691M), se toman 10 mL, se ponen en un baño de agua a 50 -55 °C por 1 - 2 minutos y después se le agregan 10 mL de agua desionizada. Se realiza una dilución 1 en 5 para trazar el espectro de absorción respectivo, contra blanco de agua.

Por último, para obtener el hidrato hexacu, a 10 mL de la solución 0.3691M se le añaden 10 mL de agua desionizada y se hierve por 5 minutos, y se le agregan 10 mL más de agua fría. Se hace una dilución 1 en 5 y se traza el espectro de absorción respectivo, contra blanco de agua.

Se obtiene de cada solución el espectro correspondiente de 350 a 750nm, (Figura V), siendo 0.0369M la concentración final de las soluciones de los hidratos.

FIGURA V. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS HIDRATOS DE CROMO(III).



Como se ilustra en la figura V, los espectros de los hidratos tetracu y hexacu son muy parecidos en cuanto a forma, sin embargo la longitud de onda de máxima absorción para sus bandas son diferentes, lo que permite fácilmente la identificación de los hidratos. Por otra parte el espectro de absorción de los hidratos tetracu y pentacu son semejantes en cuanto a forma y longitudes de onda máxima, por lo que la identificación entre estos hidratos por este método no es concluyente por sí sola.

2.3.2. IDENTIFICACIÓN DEL HIDRATO DE Cr(III), EN EL REACTIVO COMERCIAL.

Tomando como base las diferentes características de los hidratos de cromo (34,36,37), se determina el hidrato mayoritario en dicho reactivo.

2.3.2.1. CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Ya que los tres hidratos de cromo presentan diferente carga, su separación es viable por cromatografía de intercambio iónico (34) y su identificación espectrofotométrica es posible, (34,36).

PROCEDIMIENTO (34):

Se empaca una columna (diámetro interno de 1 cm. y longitud de 30 cm.) con una resina catiónica, en la cual se eluye HCl 9M (500 mL) a fin de pasarla a su forma de H^+ , y se lava después con agua desionizada.

Se eluyen 5 mL de una solución de cloruro de cromo 0.37M por la columna, con $HClO_4$ 0.10M, con el cual se separa y eluye el hidrato tetracuo, luego se usa $HClO_4$ 1.00M para obtener el pentacuo, y por último con $HClO_4$ 3.00M para eluir el hexacuo.

Para cada una de las fracciones obtenidas se traza el respectivo espectro de absorción 350 a 750 nm contra blanco de $HClO_4$ a la concentración correspondiente, para cotejarlo con las referencias e identificar los hidratos eluidos.

Con base a la separación realizada por cromatografía de intercambio iónico y los espectros de absorción respectivos se determina que en el reactivo analizado se encuentra presente mayoritariamente el cromo tetrahidratado, en una proporción despreciable el hidrato pentacuo y ausente el hexacuo.

2.4. ACETONA (Reactivo Comercial)

2.4.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

2-propanona, (acetona). P.M. 58.08 g/mol, volátil, (p. eb. 56.2 °C), muy flamable. Líquido incoloro de olor agradable. Soluble en agua, etanol, cloroformo, éter y aceites volátiles (27).

Es un solvente dipolar aprótico (38), por lo que no exhibe una tendencia apreciable a participar en la transferencia de protones, siendo para los electrolitos un buen solvente, moderadamente ionizante, por su naturaleza dipolar (momento dipolar = 2.88) y su constante dieléctrica ($\epsilon = 20.7$).

2.4.2. PUREZA DE LA ACETONA

2.4.2.1. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Un parámetro importante para determinar la pureza de este reactivo es el índice de refracción, por lo cual se determina para el mismo, obteniéndose un valor de 1.3595 (18 °C), que es muy parecido al reportado (27), 1.3591 (20 °C); con base en lo anterior se tiene que la pureza del reactivo es la marcada por la etiqueta.

CAPITULO III

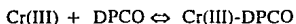
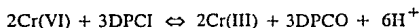
ESTUDIO DE LOS SISTEMAS Cr(VI)-DPCI-DPCO

Al mezclar Cr(VI) y DPCO, no se presenta la formación de color (17), por lo que no se ahonda más en este sistema y se estudia el sistema Cr(VI)-DPCI.

El sistema Cr(VI)-DPCI genera una coloración rojo-violeta, cuyo máximo de absorción se encuentra en 544 nm. A fin de conocer mejor el sistema se realizan curvas de variaciones continuas y de relaciones molares, a las condiciones determinadas previamente.

3.1. CONDICIONES DE TRABAJO

Por principio se elige hacer el estudio del sistema en medio acetona para poder comparar los resultados con los reportados por Willems (17). Dicho investigador propone como ya se menciona en la Tabla 2, que la coloración es debida a un complejo Cr(III)-DPCO, el cual se forma al darse primeramente una reacción redox y acoplada a ésta, una reacción de complejación:

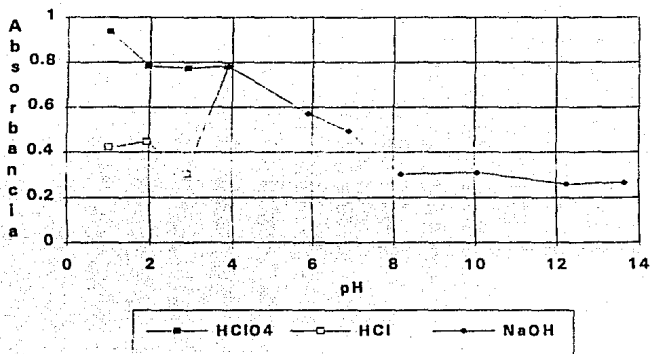


El cromo hexavalente (utilizado en forma de dicromato de sodio) es muy poco soluble en acetona, por lo que se emplea en solución acuosa. En tanto que las soluciones de DPCI se preparan en acetona.

3.1.1 pH ÓPTIMO.

Se hace el estudio del comportamiento del sistema Cr(VI)-DPCI en función del pH de la solución acuosa de cromo. Se utiliza para medios básicos hidróxido de sodio y para medios ácidos se hace el experimento con ácido clorhídrico o perclórico (Figura VI).

FIGURA VI. COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA Cr(VI)-DPCI EN FUNCIÓN DEL pH DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE CROMO, PARA SISTEMAS EQUIVALENTES, ($\lambda = 544\text{nm}$).



$$[\text{Cr(VI)}]=1.606 \times 10^{-4} \text{M} \text{ y } [\text{DPCI}]=1.643 \times 10^{-3} \text{M}$$

Como se observa en la figura VI, el sistema es más colorido en medio ácido, sobretodo en presencia de ácido perclórico.

Se agrega una cantidad constante de ácido perclórico que permita un pH cercano a cero y una fuerza iónica impuesta a 1.0, la cual es importante controlar en el cálculo de constantes de equilibrio.

3.1.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS.

Los sistemas para la curva de variaciones continuas se preparan agregando un volumen constante de 500 μL de la solución acuosa de cromo respectiva y un volumen variable de una solución de $[\text{DPCI}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$, aforándose a 10 mL con acetona, (lo cual se resume en la Tabla 4), la concentración total ($[\text{Cr(VI)}] + [\text{DPCI}]$) es de $5 \times 10^{-4} \text{M}$.

TABLA 4. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(VI)-DPCI, (CVC).

FRACCIÓN Cr(VI)	$[\text{Cr(VI)}] \times 10^{-3} \text{ M}^*$	mL [DPCI]
1.0	10	0
0.9	9	1
0.8	8	2
0.7	7	3
0.6	6	4
0.5	5	5
0.4	4	6
0.3	3	7
0.2	2	8
0.1	1	9

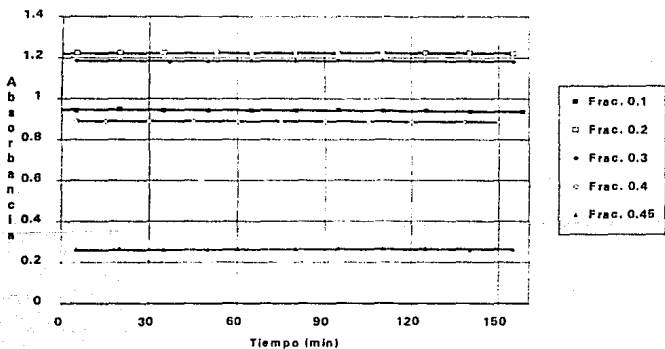
*En las soluciones de cromo $[\text{HClO}_4] = 1.012 \text{M}$

Como se puede apreciar, en cada sistema se tiene un 0.5% (v/v) de agua, (sin tomar en cuenta el agua que pudiera estar presente en la acetona).

3.1.3. ESTADO ESTACIONARIO.

Dado que se desea estimar las constantes de formación de los complejos existentes en el sistema Cr(VI)-DPCI, es necesario determinar el tiempo en el cual se llega a un estado estacionario; por ello se sigue la evolución de algunos sistemas con respecto al tiempo (Figura VII) a las condiciones de trabajo previamente determinadas.

FIGURA VII. EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(VI)-DPCI CON RESPECTO AL TIEMPO.



En la figura VII se aprecia que no existe dependencia de los sistemas con respecto al tiempo. Se elige leer a los 50 minutos a partir de su preparación.

3.2. CURVAS DE VARIACIONES CONTINUAS (CVC).

Se realiza una curva de variaciones continuas (Figura VIIIa y VIIIb), en la cual se tienen concentraciones totales de $5 \times 10^{-4} \text{M}$ en los sistemas, tal como se menciona anteriormente en la Tabla 4.

FIGURA VIIIa. ESPECTROS RELACIONADOS A LA CVC DEL SISTEMA Cr(VI)-DPCI.

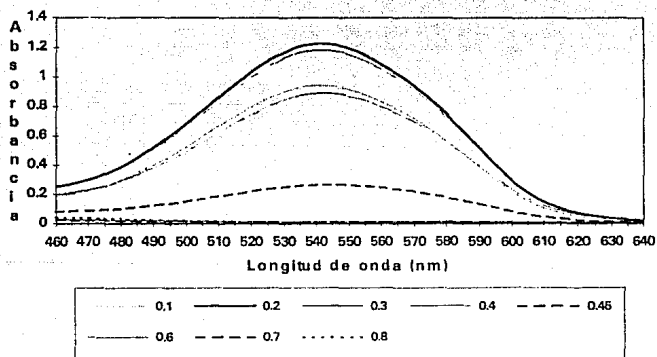
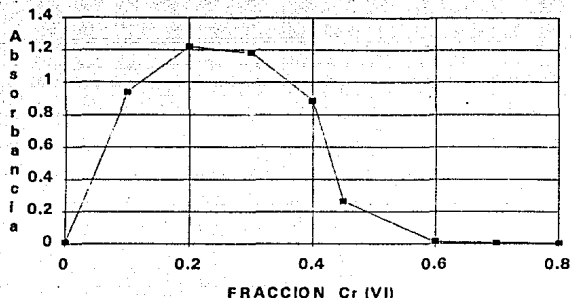


FIGURA VIIIb. CVC PARA EL SISTEMA Cr(VI)-DPCI, CONCENTRACIÓN TOTAL DE $5 \times 10^{-4} \text{M}$, ($\lambda = 544 \text{nm}$).



En la figura VIIIa, los espectros de absorción con diferentes fracciones de cromo no presentan cambio en la forma del espectro y en la longitud de onda óptima (544nm).

Mientras tanto, en la figura VIIIb se aprecia formación de color a fracciones de cromo menores de 0.5, y al parecer el máximo en una fracción de 0.2. de allí que se decide hacer otras curvas de variaciones continuas a partir de fracciones de cromo menores a 0.5, con un mayor número de puntos intermedios. (Figura IX) y con concentraciones diferentes de cromo para tratar de determinar la estequiometría de la reacción.

FIGURAS IX. CVC PARA EL SISTEMA Cr(VI)-DPCI, A CONCENTRACIONES TOTALES DIFERENTES.

FIGURA IXa. CONCENTRACIÓN TOTAL 0.005M

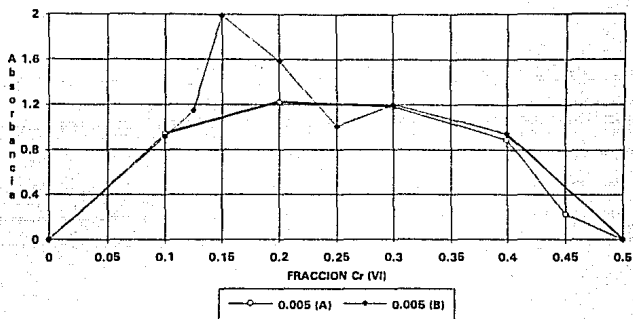
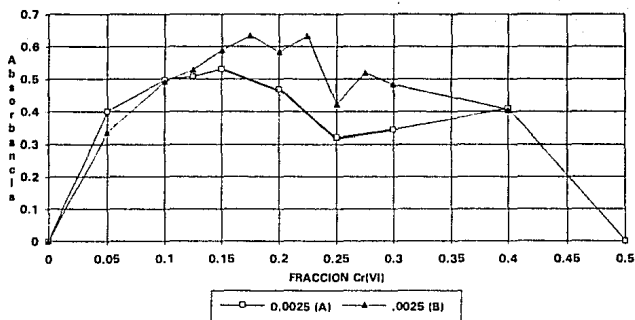


FIGURA IXb. CONCENTRACIÓN TOTAL 0.0025M



Como se observa de las figuras IX, en las CVC se aprecian varios máximos, por lo que se considera que hay más de un complejo (o especie que absorbe en el sistema al equilibrio) u otro proceso que interfiere, siendo necesario realizar otro tipo de curvas a fin de determinar la estequiometría de los complejos presentes.

3.3. CURVAS DE RELACIONES MOLARES (CRM).

Se realizan curvas de relaciones molares para identificar la estequiometría de más de un complejo presente, Figura X.

3.3.1. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS.

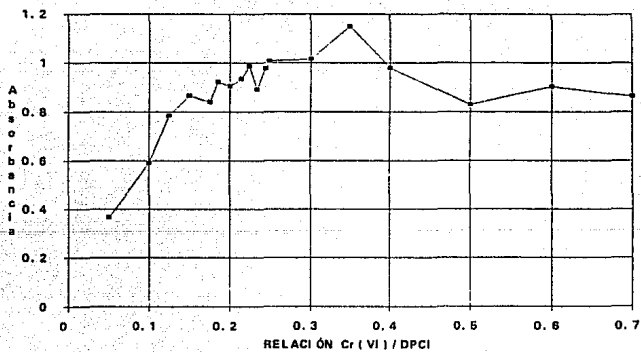
Los sistemas para la curva de relaciones molares se preparan agregando un volumen constante de 5 mL de una solución $[DPCI] = 5 \times 10^{-4} M$ (en acetona) y $500 \mu l$ de la solución de cromo(VI) correspondiente (ver Tabla 5).

TABLA 5. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS (CRM).

[Cr(VI)] INICIAL ($\times 10^{-4}$)M	RELACIÓN Cr(VI)/DPCI	VOL. (ML) [Cr(VI)] _{IN}	VOL. (ML) [DPCI]= 5×10^{-4} M
0.1250	0.050	0.5	5.0
0.2500	0.100	0.5	5.0
0.3125	0.125	0.5	5.0
0.3750	0.150	0.5	5.0
0.4375	0.175	0.5	5.0
0.4625	0.185	0.5	5.0
0.5000	0.200	0.5	5.0
0.5375	0.215	0.5	5.0
0.5625	0.225	0.5	5.0
0.5875	0.235	0.5	5.0

0.6125	0.245	0.5	5.0
0.6250	0.250	0.5	5.0
0.7500	0.300	0.5	5.0
0.8750	0.350	0.5	5.0
1.0000	0.400	0.5	5.0
1.2500	0.500	0.5	5.0
1.5500	0.600	0.5	5.0
1.7500	0.700	0.5	5.0

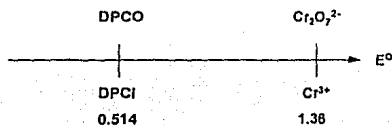
FIGURA X. CRM DEL SISTEMA Cr(VI)-DPCI



La figura X no presenta el comportamiento típico de una curva clásica de relaciones molares, sino una cierta deformación, lo que puede ser atribuido a la existencia de más de un complejo predominante o más de un sólo equilibrio en el sistema Cr(VI)-DPCI.

3.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos confirman al parecer lo reportado por Willems (17), es decir una reacción redox acoplada a una reacción de complejación. La evidencia más importante se da en las curvas de variaciones continuas y relaciones molares, que presentan deformaciones, que pueden ser atribuido a la existencia de más de un equilibrio en el sistema.



$$E^\circ'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.36 - 0.14pH.$$

Por otro lado como se observa en la ecuación el pH influye en el potencial del cromo(VI) (en solución acuosa), disminuyéndolo conforme aumenta el pH. de ahí que la reacción redox sea más cuantitativa en medio ácido:

En base a la complejidad de el sistema Cr(VI)-DPCI, se decide estudiar el sistema Cr(III)-DPCO, que es al parecer el causante de la aparición de color según la mayoría de los autores, (Tabla 1), además se cree más simple y capaz de aportar mayor información.

CAPITULO IV

ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(III)-DPCO.

En la mayoría de los artículos que tratan la reacción del cromo con DPCI y/o DPCO, reportan que el color se debe a la reacción del Cr(III) o Cr(II) con la DPCO, ya sea porque se encuentren presentes o bien porque se formen *in situ*. Willems (17) menciona que la aparición del color rojo-violeta es debido sólo a la reacción Cr(III)-DPCO, es por ello que se decide estudiar este sistema, en medio acetona.

Willems estudia la reacción Cr(III)-DPCO trabajando en atmósfera inerte, por lo que en este trabajo se estudia además el efecto del oxígeno en el sistema, lo cual se considera importante ya que la reacción es empleada generalmente en atmósfera normal.

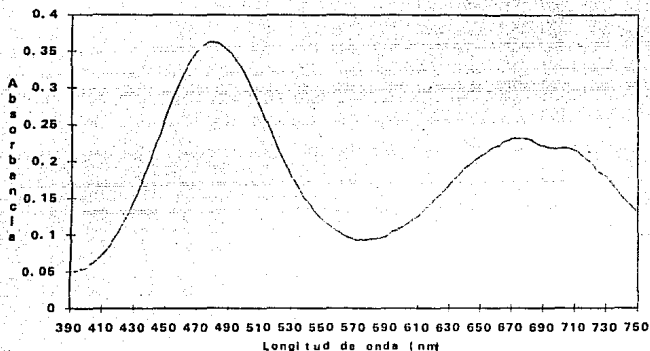
4.1. ATMÓSFERA NORMAL.

4.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO

4.1.1.1. SOLUCIONES DE CROMO (III).

El cloruro de cromo es poco soluble en acetona, por lo que generalmente se prepara en agua. Sin embargo, debido a que la cantidad de agua presente influye en el tiempo en que el sistema Cr(III)-DPCO alcanza el estado estacionario (ver Anexo 1), se decide preparar las soluciones completamente en acetona (Figura XI) y tratar de determinar la especie de cromo presente en este medio (ver Anexo 2), ya que es muy importante conocerla para proponer la posible composición del complejo.

FIGURA XI. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL Cr(III), EN ACETONA, EN EL ESTADO ESTACIONARIO.



$$[\text{Cr(III)}] = 7.9029 \times 10^{-3} \text{M}$$

En la figura anterior se ve un espectro de absorción de Cr(III), que presenta tres máximos (440, 674 y 700 nm). Nótese que la concentración que se usa en el espectro anterior es de dos órdenes de magnitud mayor que la que se utiliza en los diferentes estudios, por lo que el cromo no absorbe significativamente.

4.1.1.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS

Los sistemas para la realización de la curva de relaciones molares se preparan agregando un volumen constante de 1 mL de una solución de [DPCO] = $2.24 \times 10^{-4} \text{M}$ y un volumen variable de una solución de [Cr(II)] = $1.79 \times 10^{-4} \text{M}$, se aforan a 10 mL con acetona, (resumen en la Tabla 6).

TABLA 6. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(III)-DPCO; (CRM).

RELACIÓN [Cr]/[DPCO]	VOLUMEN (mL) [Cr(II)] = $1.79 \times 10^{-4} \text{M}$	VOLUMEN (mL) [DPCO] = $2.24 \times 10^{-4} \text{M}$
0.4	0.5	1.0
0.8	1.0	1.0
1.2	1.5	1.0
1.6	2.0	1.0
2.0	2.5	1.0
2.4	3.0	1.0
2.8	3.5	1.0
3.2	4.0	1.0
3.6	4.5	1.0
4.0	5.0	1.0
4.4	5.5	1.0

4.8	6.0	1.0
5.2	6.5	1.0
5.6	7.0	1.0
6.0	7.5	1.0
6.4	8.0	1.0
6.8	8.5	1.0

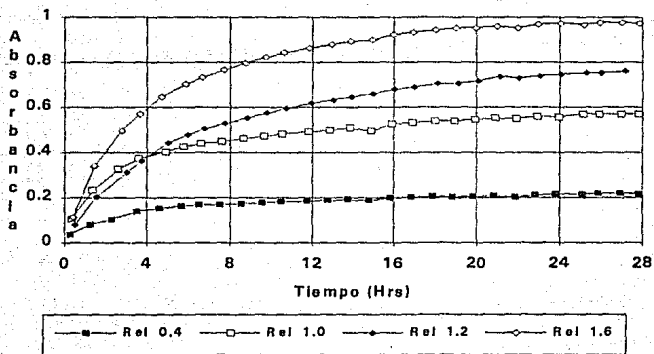
4.1.1.3. ESTADO ESTACIONARIO.

Se preparan sistemas de diferentes relaciones $[Cr]/[DPCO]$ (ver Tabla 7) y se sigue su comportamiento con respecto al tiempo, como se muestra en la Figura XII.

TABLA 7. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(III)-DPCO; { A = f(TIEMPO)}.

RELACIÓN $[Cr]/[DPCO]$	VOLUMEN (mL) $[Cr] = \times 10^{-4} M$	VOLUMEN (mL) $[DPCO] = \times 10^{-4} M$
0.4	0.100	0.250
1.0	0.250	0.250
1.2	0.300	0.250
1.6	0.400	0.250

FIGURA XII EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(III)-DPCO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

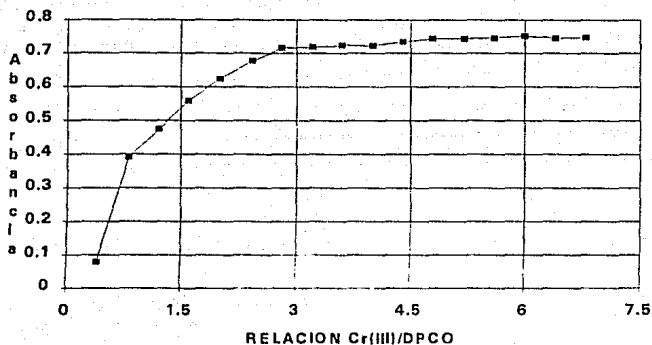


De la figura XII, podemos apreciar que se alcanza un estado estacionario para un tiempo de 25 a 28 horas para las diferentes relaciones molares.

4.1.2. RELACIONES MOLARES

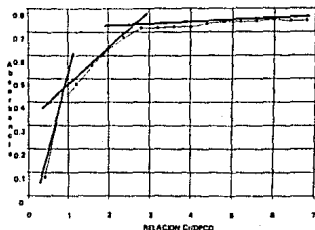
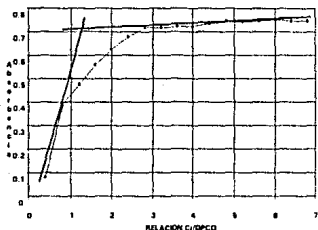
Se realiza una curva de relaciones molares, (Figura XIII), tal como se menciona en el inciso 4.1.1.2 (Tabla 6).

FIGURA XIII CURVA DE RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, ATMÓSFERA NORMAL.



Como se observa en la figura XIII con base en los cambios de pendiente que se presentan, pueden establecerse varias hipótesis (Figura XIVa y XIVb): una de ellas es considerar la formación de un solo complejo, Cr:DPCO 1:1 (aproximando a enteros), o bien la formación de dos complejos, 1:1 y 3:1 (aproximando a enteros).

FIGURAS XIVa Y XIVb. DETERMINACIÓN DE ALGUNAS HIPÓTESIS PARA LA ESTEQUIOMETRÍA DE LAS ESPECIES PRESENTES EN EL SISTEMA.



4.2. ATMÓSFERA INERTE

Como se menciona anteriormente, se estudia el sistema Cr(III)-DPCO en atmósfera inerte a fin de comparar resultados con los obtenidos en atmósfera normal y con los reportados en la literatura (21).

4.2.1. CONDICIONES DE TRABAJO.

Las soluciones empleadas en condiciones de atmósfera inerte, son preparadas con acetona saturada con nitrógeno.

4.2.1.1. SOLUCIONES DE CROMO (III).

Al igual que en el caso de atmósfera normal, las soluciones de cromo se preparan en acetona.

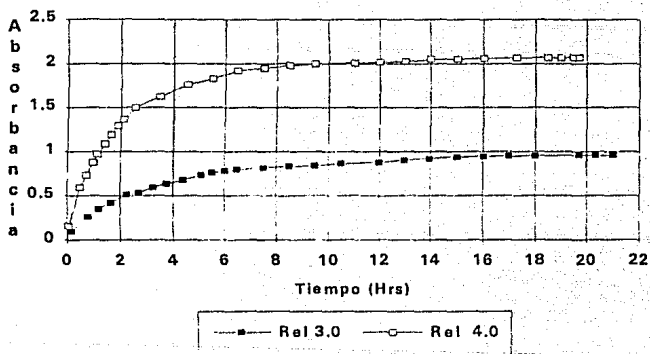
4.2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS

Los sistemas para la realización de la curva de relaciones molares se preparan agregando un volumen constante de 1 mL de una solución de $[DPCO] = 5.60 \times 10^{-4} M$ y un volumen variable de una solución de $[Cr(III)] = 4.48 \times 10^{-4} M$, (Resumen Tabla 6) y se aforan a 10 mL con acetona.

4.2.1.3. ESTADO ESTACIONARIO.

Se sigue la evolución con respecto al tiempo, (Figura XV) de los sistemas cuya relación es 3.0 y 4.0 de la curva de relaciones molares.

FIGURA XV. EVOLUCIÓN DE SISTEMAS Cr(III)-DPCO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

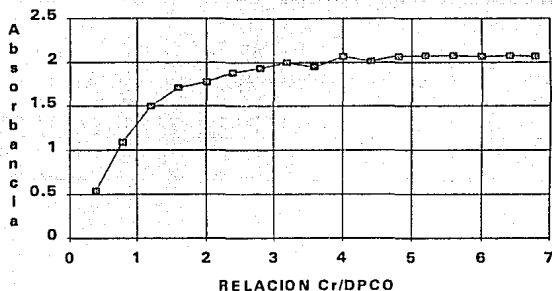


El estado estacionario como se ilustra en la figura XV se alcanza para tiempos de 17 a 21 horas a partir del momento de preparación de los sistemas, (en cualquier relación), lo que concuerda con lo reportado por Willems (21).

4.2.2. RELACIONES MOLARES.

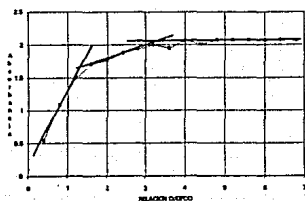
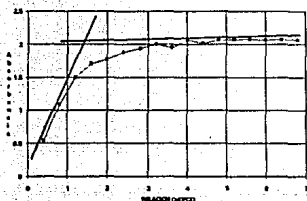
Después del establecimiento de las condiciones óptimas, se realiza la curva de relaciones molares, (Figura XVI) y de la manera que señala el inciso 4.2.1.2.

FIGURA XVI. CRM PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, ATMÓSFERA INERTE.



De acuerdo a los cambios que presenta la figura XVI permite establecer varias hipótesis (Figura XVIIa y XVIIb): una de ellas es considerar la formación de un solo complejo, Cr:DPCO 1:1 (aproximando a enteros), o bien la formación de dos complejos, 1:1 y 3:1 (aproximando a enteros).

FIGURAS XVIIa Y XVIIb DETERMINACIÓN DE LAS POSIBLES ESTEQUIOMETRÍAS Cr(III)-DPCO.



4.2.3. CURVAS ABSORBANCIA EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE DPCO.

Esas curvas, se hacen a fin de determinar si el sistema Cr(III)-DPCO cumple las leyes ideales de absorción y de confirmar que, a concentraciones equivalentes en los sistemas de atmósfera normal e inerte, se llega a los mismos valores de absorbancia, en su estado estacionario respectivo.

Se toma arbitrariamente una relación Cr(III):DPCO 3:1, se preparan los sistemas como muestra la Tabla 8 y los valores de absorbancia se grafican contra milimoles de DPCO (Figura XVIII), puesto que no se sabe con certeza la estequiometría de la(s) reacción(es) y por lo tanto se desconoce la concentración real de el (los) complejo(s) en los sistemas.

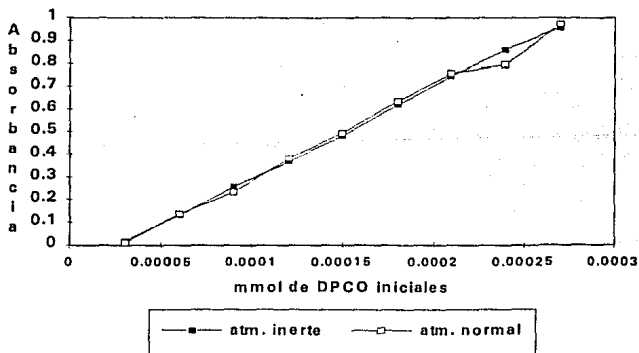
TABLA 8. PREPARACIÓN DE LAS CURVAS $A = f(\text{mmol DPCO})$.

mL. Cr(III) ^{A,B}	mL. DPCO ^{A,B}
0.5	0.5
1.0	1.0
2.0	2.0

2.5	2.5
3.0	3.0
3.5	3.5
4.0	4.0
4.5	4.5

A Curva con atmósfera inerte $[\text{Cr(III)}]=1.798 \times 10^{-4} \text{M}$
 B Curva con atmósfera normal $[\text{Cr(III)}]=1.813 \times 10^{-4} \text{M}$
 En ambas $[\text{DPCO}]=6.00 \times 10^{-5} \text{M}$.

FIGURA XVIII CURVAS A = f (mmol DPCO), PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO.



Como se observa en la figura XVIII, la relación de absorbancia contra cantidad de sustancia inicial de DPCO o Cr(III) es lineal, lo que demuestra el cumplimiento de las leyes de absorción en el sistema. Sin embargo, como la curva no parte del origen, se tiene evidencia de desviaciones químicas a la Ley de Lambert & Beer, a bajas concentraciones de Cr(III) o DPCO; estas desviaciones químicas pueden deberse a la disminución de la cuantitatividad de una o varias reacciones presentes en el sistema.

Los parámetros que definen a las curvas anteriores se muestran en la Tabla 9.

TABLA 9. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LAS CURVAS $A = f(\text{mmol DPCO})$.

PARÁMETRO	ATM. INERTE	ATM. NORMAL
PENDIENTE	$3.98(10^3)$	$3.95(10^3)$
ORDENADA AL ORIGEN	-0.1039	-0.1021
r	0.9997	0.9972
r ²	0.9993	0.9945

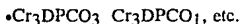
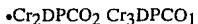
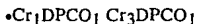
De la tabla anterior se tiene que los parámetros que definen a las dos rectas son muy parecidos; esto da evidencia de que en el estado estacionario cada punto de las curvas alcanza la misma concentración de el (los) complejo(s) formado(s).

4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La coloración rojo-violeta debida a la formación de uno o varios complejos entre los reactivos Cr(III) y DPCO, dan origen a espectros de absorción cuya forma y máximo (544 nm) no varía en el estado estacionario. Las curvas de relaciones molares indican el proceso de complejación. De la información de estas curvas se proponen dos modelos acerca de la composición del sistema Cr(III)-DPCO:

1) La existencia de un sólo complejo de relación 1:1 (ver figuras XVIa y XVIIa), pudiendo ser del tipo Cr_1DPCO_1 , Cr_2DPCO_2 , Cr_3DPCO_3 , etc.

2) La existencia de dos complejos de relación 1:1 y 3:1, (ver figuras XVIb y XVIIb), en donde el par de complejos pueden ser del tipo:



Los dos modelos propuestos son invariables al tipo de atmósfera usada (normal e inerte), su influencia solo afecta al tiempo de estado estacionario de los sistemas, siendo de 17hrs para atm. inerte y de 28hrs para atm. normal. Los dos modelos mencionados anteriormente se alimentan al programa SQUAD a fin de determinar cual modelo explica mejor los resultados experimentales obtenidos.

Las curvas Absorbancia = f (mmol de DPCO) indican que el sistema Cr(III)-DPCO a diferentes condiciones de atmósfera, sigue la ley de Lambert & Beer, en el intervalo de concentraciones de trabajo, y además alcanzan valores semejantes de absorbancia a concentraciones iguales, al ser determinados en su correspondiente estado estacionario.

CAPITULO V

ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(III)-DPCI.

Debido a que no se puede descartar que la reacción entre el Cr(III) y la DPCI produzca la formación de un complejo colorido, que participe en la coloración rojo-violeta tan conocida en los métodos de cuantificación de cromo, se estudia este sistema en el apartado siguiente.

Para determinar si existe un efecto debido a la atmósfera de trabajo, se hacen experimentos con atmósfera normal e inerte.

5.1. ATMÓSFERA NORMAL E INERTE

5.1.1. CONDICIONES DE TRABAJO

El estudio del sistema Cr(III)-DPCI, se realiza tomando como base las condiciones del sistema Cr(III)-DPCO (ver incisos 4.1.1.1 y 4.2.1.1); es decir, se hacen las soluciones de cromo y DPCI en medio acetona, y se utiliza atmósfera inerte o normal, según el caso.

5.1.1.1. ESTADO ESTACIONARIO

Se estudia la evolución de los sistemas (atm. normal e inerte) con respecto al tiempo, (Figuras XIXa y XIXb).

FIGURA XIXa EVOLUCIÓN SISTEMAS Cr(III)-DPCI EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

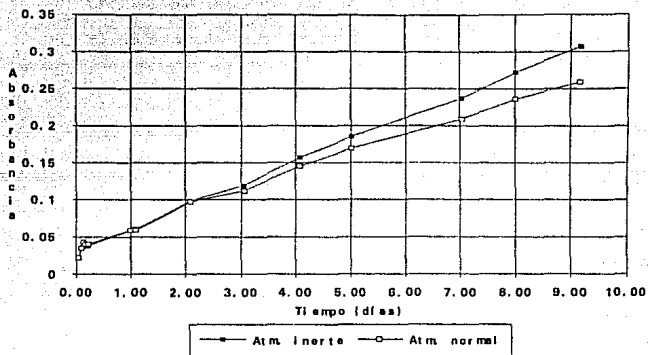
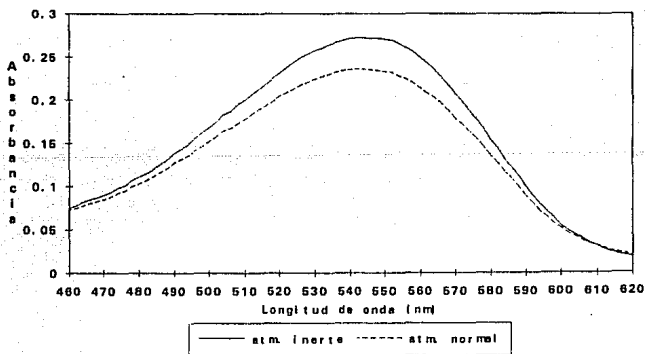


FIGURA XIXb. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA Cr(III)-DPCI.



En la figura XIXa se ve que la evolución de los sistemas es muy larga y parecida, sin llegar a un estado estacionario (en 9 días) y los espectros de absorción, (figura XIXb) tienen un máximo bien definido en 544nm; la pequeña diferencia en la absorbancia máxima de estos dos sistemas se atribuye a pérdida de acetona por evaporación.

Se propone que el desarrollo y aumento del color se debe a la posible descomposición de DPCI en DPCO, (puesto que ésta en soluciones acuosas se ha probado que es muy inestable, 39), por lo cual se realiza el estudio correspondiente.

5.2. ESTUDIO DE LA POSIBLE DESCOMPOSICIÓN DE LA DPCI Y DPCO EN MEDIO ACETONA.

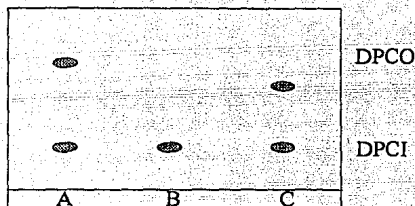
Es de vital importancia determinar si hay una descomposición de la DPCI en medio acetona [en agua está demostrada (39)], ya que el complejo formado puede deberse a la reacción entre los productos de degradación y no con el reactivo original; lo anterior es posible puesto que las evoluciones de los complejos con respecto al tiempo son largas (de varios días). A fin de asegurar que este efecto no tiene lugar también con DPCO (30) se realiza el estudio para ambas sustancias.

5.2.1. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA.

5.2.1.1. SISTEMAS DPCI Y Cr(III)-DPCI.

Se realiza un seguimiento cromatográfico de soluciones de DPCI, y de sistemas Cr(III)-DPCI, (con atmósfera nitrógeno y normal para ambos), por algunos días, de la manera mencionada en el inciso 2.1.14. (Figura XX).

FIGURA XX CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA DE DPCO Y Cr(III)-DPCI.



A=Mezcla DPCO/DPCI. B=DPCI. C=Cr(III)-DPCI

La figura anterior lleva a establecer que:

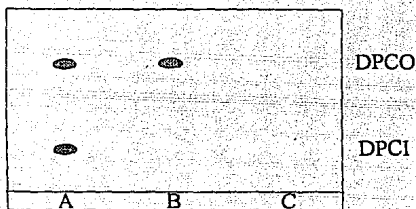
- 1) La DPCI no se descompone al menos en 12 días.
- 2) El complejo Cr(III)-DPCI, presenta desde las primeras horas (2 hrs aproximadamente), la mancha de DPCI ($R_f = 0.21$) y una mancha no relacionada a DPCI o DPCO, cuyo R_f es 0.6, que se debe a una sustancia orgánica distinta de las dos anteriores y que aparece no importando las condiciones de atmósfera trabajadas.

3) El cromo es transparente a la técnica empleada.

5.2.1.2 SISTEMAS DPCO Y Cr(III)-DPCO.

Se realiza un seguimiento cromatográfico de soluciones de DPCO, y de sistemas Cr(III)-DPCO atmósfera de nitrógeno y normal para ambos, (Figura XXI) por algunos días, de la manera mencionada en el inciso 2.2.2.3.

FIGURA XXI. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA DE DPCO Y Cr(III)-DPCO.



A=Mezcla DPCO/DPCI. B=DPCO C=Cr(III)-DPCO

La figura anterior lleva a establecer que:

- 1) La DPCO no se descompone al menos en 12 días.
- 2) El complejo Cr(III)-DPCO, presenta en las primeras horas manchas relacionadas con la DPCO, y al llegar al estado estacionario, no muestra ninguna mancha, (debido a la reacción total del cromo con la DPCO presente), no importando las condiciones de atmósfera empleadas.

5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio determina que la aparición de color es muy lenta y no se alcanza un estado estacionario en al menos 9 días, el espectro de absorción presenta un máximo en una longitud de onda de 544 nm (Figura XXI), lo anterior permite proponer dos hipótesis para el sistema:

1. Dado que en los espectros de absorción la longitud de onda máxima es 544nm al igual que en los sistemas Cr(III)-DPCO, se tiene la formación de el(los) mismo(s) complejo(s). Lo anterior puede deberse a la transformación de una pequeña cantidad de DPCI en DPCO y otro derivado (que aparece en la cromatografía cerca de dos horas después), en presencia de Cr(III). La DPCO formada reacciona con Cr(III) para dar la coloración rojo-violeta conocida.

2. La aparición de color se debe a la reacción muy lenta entre los reactivos, para formar un posible complejo (o complejos) Cr(III)-DPCI que posee(n) un coeficiente de absortividad pequeño; (esto explica la necesidad del uso de concentraciones mayores para tener resultados confiables).

CAPITULO VI

TRATAMIENTO DE LOS DATOS CON TRIANG Y SQUAD.

Hace 30 años la determinación de las constantes de equilibrio se hacía sólo por medio de métodos gráficos, como los mencionados en el inciso 1.4. Estos métodos poseen limitaciones (como el suponer un solo equilibrio químico presente en el sistema). En realidad esto es poco común, por lo que se necesita emplear métodos de mayor alcance, en los cuales se considere la presencia de varios equilibrios en el sistema.

En la actualidad los métodos computacionales son usados, pues no poseen las limitaciones de los métodos gráficos. Estos se diferencian en el algoritmo matemático que emplean (39) y el tipo de propiedad que se les proporciona.

6.1. GENERALIDADES DE LOS PROGRAMAS TRIANG Y SQUAD.

TRIANG es un programa de cómputo escrito en lenguaje Fortran creado por Alcock (40), que se emplea para **determinar el número de especies químicas que absorben en solución**, a partir de datos espectrofotométricos (18). Los datos alimentados son los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda de una serie de soluciones de diferente composición. Estos datos son analizados asumiendo que las leyes de absorción son válidas para el sistema, (18, 39).

SQUAD es un programa computacional creado por Legget (19), escrito en lenguaje Fortran, diseñado para **refinar constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto**. Los datos alimentados son los valores de absorbancia obtenidos de una serie de soluciones de distinta composición química a diferentes longitudes de onda. El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización por mínimos cuadrados no lineales, empleando el algoritmo de Gauss-Newton (39).

6.2 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Los sistemas Cr(VI)-DPCI y Cr(III)-DPCI no se analizan por estos métodos debido a que no son conocidos todos los componentes de los mismos, (inciso 3.4 y 5.3 respectivamente).

Los datos obtenidos acerca del sistema Cr(III)-DPCO son analizados con los programas, primeramente TRIANG para conocer el número de especies químicas que absorben en solución, y posteriormente SQUAD para refinar la(s) constante(s) de equilibrio del modelo químico propuesto.

6.2.1. RESULTADOS DEL PROGRAMA TRIANG.

Se alimentan los valores de absorbancia de 17 espectros con 81 longitudes de onda (460 a 620 nm), que dan un total de 1377 datos; los espectros de absorción utilizados son los obtenidos de las soluciones de la curva de relaciones molares, (incisos 4.1.2 y 4.2.2), cuando se alcanza el estado estacionario en el sistema. Cabe mencionar que se debe proporcionar el valor del error (error experimental + error químico, 39) aceptado en el cálculo del número de especies.

TABLA 10. RESULTADOS DE TRIANG PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, EN ATMÓSFERA INERTE.

ERROR	# ESPECIES
0.002	2
0.003	1
0.004	1
0.005	1

0.009	1
0.010	1
0.020	0

TABLA 11. RESULTADOS DE TRIANG PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, EN ATMÓSFERA NORMAL

ERROR	# ESPECIES
0.001	3
0.003	2
0.004	2
0.008	2
0.009	2
0.010	1

A fin de reafirmar la información aportada por TRIANG se analizan los datos de absorbancia de los espectros en los sistemas de las curvas de relaciones molares, obteniendo el número de especies que absorben, al dividir la curva en dos partes, la primera que corresponde a la parte de la curva de relaciones molares con pendiente positiva y la segunda a la parte con pendiente igual a cero (Tablas 12 y 13).

TABLA 12. RESULTADOS DE TRIANG PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, ATMÓSFERA INERTE.

ERROR	PARTE 1 #ESPECIES	PARTE 2 #ESPECIES
0.001	2	1
0.003	1	1
0.005	1	1
0.010	1	1
0.015	1	0
0.020	0	0

TABLA 13. RESULTADOS DE TRIANG PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, ATMÓSFERA NORMAL.

ERROR	PARTE 1 #ESPECIES	PARTE 2 #ESPECIES
0.001	2	2
0.003	2	1
0.005	2	1
0.010	2	1
0.020	1	1

De los resultados obtenidos anteriormente, se concluye que en el sistema Cr(III)-DPCO en atmósfera inerte sólo existe una especie química que absorbe radiación electromagnética, (intervalo de error de 0.003 a 0.01). mientras que el mismo sistema en atmósfera normal posee dos especies que absorben, (en el mismo intervalo de error).

6.2.2. RESULTADOS DEL PROGRAMA SQUAD.

Se alimentan los valores de absorbancia de 17 espectros con 41 longitudes de onda (460 a 620 nm), que dan un total de 697 datos; los espectros de absorción utilizados son los obtenidos de las soluciones de la curva de relaciones molares (inciso 4.2.2), cuando se alcanza el estado estacionario en el sistema bajo atmósfera inerte.

Con base en los resultados de TRIANG sobre el número de especies que absorben en solución y las estequiometrías propuestas por las curvas de relaciones molares se proponen algunos modelos químicos para el sistema. En la Tabla 14 se muestran los modelos químicos con los que se obtienen mejores refinamientos estadísticos. La elección del modelo que mejor explica los resultados experimentales, se realiza con base en la menor desviación estándar y el valor de U más pequeño. U es la minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos (por mínimos cuadrados no lineales), empleando el algoritmo de Gauss Newton (39).

TABLA 14. RESULTADOS DE SQUAD PARA EL SISTEMA Cr(III)-DPCO, ATM. INERTE.

MODELO	LOG β	σ_p	σ_{Abs}	u
Cr1D1	4.8687	0.0073	0.028263	0.52322
Cr2D2	13.9162	0.0103	0.023216	0.35303
Cr3D3	23.1055	0.0148	0.023341	0.35685
Cr2*	0.0400	42.1984	0.046273	1.4030
Cr1D1	5.1400	0.0365		
Cr2	2.0041	2.8909	0.023233	0.35303
Cr2D2	13.9134	0.0188		
Cr2	3.4177	0.0905	0.022834	0.34099
Cr3D3	23.1348	0.0197		
Cr2	9.3800	21.1249	0.96678	6.1127
Cr3D2	25.5889	31.6719		

* El programa no converge, da los parámetros del último ciclo.

Se hacen corridas con modelos para complejos de estequiometría diferente a 1:1, (por ejemplo 2:1, 3:2, 1:2, etc.), donde algunos no convergen y otros tienen desviaciones estándar y valores de u muy elevados. También se hacen corridas con el trímero de cromo y DPCO (3:1) variando la estequiometría para ésta última; sin embargo, el programa aborta con estos modelos, salvo para el caso de la estequiometría 3:3.

6.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en las tablas 10, 11, 12 y 13, se tiene que TRIANG determina que para atmósfera inerte existe sólo una especie que absorbe radiación electromagnética, mientras que en atm. normal existen dos. Por otro lado, la mejor convergencia de SQUAD (tabla 14), el modelo químico que explica mejor los resultados experimentales del sistema Cr(III)-DPCO en atm. inerte, es el equilibrio químico en el cual se propone la formación del dímero de cromo, seguida por la formación del complejo 3:3. Sin embargo la diferencia entre este modelo y la formación del complejo 2:2 o 3:3 (sin la previa formación del dímero de cromo) no es significativa, por lo que no se puede elegir un sólo modelo químico.

Dado que sistemas equivalentes en concentración, en ambos tipos de atmósfera llegan a absorbancias similares, se propone que el modelo químico que explique el comportamiento en ambos sistemas debe ser el mismo.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Todos los sistemas estudiados (Cr(VI)-DPCI, Cr(III)-DPCO y Cr(III)-DPCI) en acetona presentan la formación de un color rojo-violeta y tienen espectros de absorción semejantes, con un sólo máximo en 544nm, (Tabla 15).

TABLA 15. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS.

SISTEMA	EDO. EST. (HRS)	MÁXIMO	[Cr] _{SIST.}	ABSORBANCIA*
Cr(VI)-DPCI	0.083	544 nm	$1.0 \times 10^{-4} M$	2.23
Cr(III)-DPCO	17 - 21**	544 nm	$1.12 \times 10^{-4} M$	1.77
Cr(III)-DPCI	> 225	544 nm	$5.6 \times 10^{-3} M$	0.31

*Los valores se toman en el máximo y en el tiempo de estado estacionario, excepto en el sistema Cr(III)-DPCI, que se toma la última lectura a los 12 días.

** En atm. inerte; de 25 a 28 Hrs en atm. normal.

Por otra parte el tiempo y los valores de absorbancia a las que llegan en el estado estacionario (Edo. Est.) son distintos para cada sistema, tal como muestra la tabla 15.

En principio, la forma de los espectros de absorción y el valor de la longitud de onda del máximo pueden llevar a pensar que se trata del mismo conjunto de especies responsables de la absorbancia. Sin embargo, el comportamiento del sistema Cr(III)-DPCI, las diferencias señaladas en la tabla 15 y el refinamiento de los diferentes modelos mostrados en la tabla 13, no permiten confirmar esta hipótesis.

En el sistema Cr(VI)-DPCI se observa la formación de un color rojo-violeta evidente desde que se ponen en contacto los reactivos y más cuantitativa a valores de pH ácido. Las especies productoras de el(los) complejo(s), se forman mediante una reacción redox *in situ* (17). La reacción redox entre Cr(VI) y DPCI, produce Cr(III) y DPCO, los cuales a su vez forman el complejo colorido pero puede haber más especies presentes.

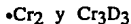
Por métodos gráficos (CVC y CRM) no es posible determinar con seguridad la estequiometría del complejo, debido a que como se menciona en el inciso 1.4, debe darse la condición de un sólo equilibrio predominante, y aquí se tiene asociado un equilibrio redox, previo a la reacción de complejación:



a tales causas es posible la deformación de dichas curvas (incisos 3.2 y 3.3).

Por métodos computacionales tampoco se puede determinar con seguridad la estequiometría, pues es necesario conocer las concentraciones iniciales de los reactivos responsables de la reacción de complejación.

Al estudiar el sistema Cr(III)-DPCO, se determina que el color rojo-violeta sólo es debido a la reacción entre los reactivos y por medio del programa TRIANG se tiene que se forma un sólo complejo (en atm. inerte). La estequiometría del mismo se propone mediante la CRM y se determina mediante el programa SQUAD, resultando varios modelos equivalentes (tabla 14):



Los resultados anteriores sólo son válidos en acetona pues como se explica en el Anexo 1, la cantidad de agua presente afecta el comportamiento del sistema, por lo que no es adecuado extrapolarlos a medio acuoso. Esto es de particular importancia porque que algunos autores (17) realizan el estudio de los sistemas en acetona, para posteriormente extrapolar a agua sus resultados.

La reacción Cr(III)-DPCI produce una coloración rojo-violeta, la cual puede deberse a la formación de un complejo Cr(III)-DPCO, puesto que el reactivo original (DPCI) se descompone en DPCO y otro derivado en presencia de Cr(III), (inciso 5.2.1.1). Sin embargo queda por explicar el mecanismo de transformación de DPCI a DPCO en estos sistemas y la naturaleza de la mancha ($R_f = 0.6$) mostrada en la figura XX.

CAPITULO VIII

ESTUDIOS PROPUESTOS

Debido a que en esta tesis no se esclarece completamente la naturaleza del color rojo-violeta que aparece en los sistemas estudiados, se plantean algunos estudios posteriores que pueden llevar a obtener información concluyente sobre los mismos.

Se propone el estudio del Cr(III) en agua, debido a la existencia conocida de diversas especies de cromo en agua. En medio acuoso están reportadas especies poliméricas (42,43), sin embargo la diferenciación entre éstas y los hidratos de cromo(III) no ha sido concluyente, dado que sus espectros de absorción presentan máximos en longitudes de onda muy parecidas, es necesario hacer uso de métodos más sofisticados como Resonancia de Spin Electrónico (RES), disminución del punto de congelación, susceptibilidad magnética, las cuales si permiten diferenciar especies monoméricas de poliméricas.

El conocimiento de la especie presente de cromo(III) en agua serviría de base para la determinación de la especie química de este compuesto en medio acetona. Para realizar la especiación del cromo en acetona, debe considerarse que este medio favorece procesos como polinucleación (por su bajo poder ionizante), y la no hidratación. Particularmente en el caso de el cromo es de suma importancia saber si existe un cambio en su esfera de coordinación ya que las propiedades químicas se ven alteradas.

Un estudio fundamental es el de la difenilcarbocida en medio acuoso, a fin de elucidar los mecanismos por los cuales pasa a sus derivados como son difenilcarbazona, semicarbocida, fenilhidrazina, difenilcarbadiazona. El estudio de lo propuesto anteriormente en medio acetona ayudaría a determinar si los derivados existen y participan en las reacciones involucradas en los sistemas Cr(VI)-DPCI y Cr(III)-DPCO.

SISTEMA Cr(III)-DPCO.

No se tiene un sólo modelo químico que explique satisfactoriamente la formación del color. A fin de elegir el mejor modelo de los propuestos, teniendo los estudios fundamentales de los reactivos, se sugiere:

Realizar más curvas de relaciones molares con diferente concentración y un mayor número de puntos en relaciones menores de 3.0, (debido a que esta zona es la que aporta más información), para posteriormente alimentarlos a los programas TRIANG y SQUAD.

SISTEMA Cr(III)-DPCI.

En este sistema existe una escasa formación de color, utilizando concentraciones muy altas de los reactivos, además se forma en el proceso al menos un derivado de naturaleza desconocida, lo cual no permite establecer la causa certera del color. Por lo anterior se propone:

Realizar cromatografías en columna del sistema a fin de lograr la separación de cada uno de sus componentes, para posteriormente identificarlos por métodos como resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, espectrofotometría de infrarrojo, etc.

Es muy importante hacer notar que la información obtenida en esta tesis y la que pueda ser elucidada de los estudios propuestos es únicamente válida para los sistemas en medio acetona.

SISTEMA Cr(VI)-DPCI.

En este sistema la existencia de una reacción redox es propuesta por Willems (17), por lo que estudios electroquímicos para dichos reactivos y el sistema, pueden llevar a conocer la existencia de tal reacción e identificar el tipo de productos que se forman, realizando además una cromatografía preparativa aunada a los estudios electroquímicos.

El estudio de cada uno de los sistemas propuestos es por sí solo muy complicado y tardado tanto que en nuestros días no se conocen a fondo, habiendo un sin número de incertidumbres que son necesarias resolver.

ANEXO 1

ESTUDIO DEL SISTEMA Cr(III)-DPCO, AL EMPLEAR SOLUCIONES ACUOSAS DE CROMO.

El cromo(III) es poco soluble en acetona, por lo que el estudio se comienza con soluciones acuosas de éste (puesto que no son soluciones frescas, se tiene $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6^{3+} + 3\text{Cl}^-$, ver inciso 2.3.1) y los demás reactivos en acetona.

A.1. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS

Condiciones de concentración en los sistemas:

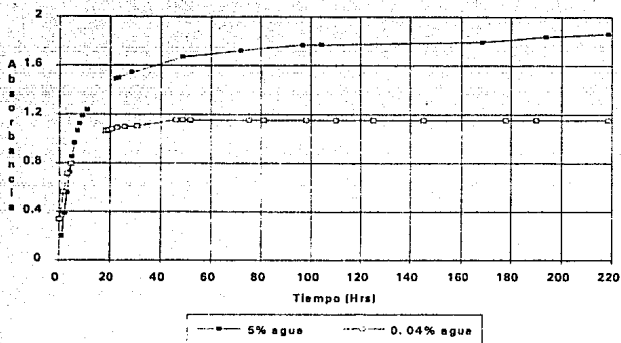
[Cr(III)]	[DPCO]	%Agua añadido
$3.453 \times 10^{-5}\text{M}$	$3.453 \times 10^{-5}\text{M}$	0.04
$5.600 \times 10^{-5}\text{M}$	$1.120 \times 10^{-4}\text{M}$	5.00

Los sistemas anteriores se preparan en atmósfera normal, aforándose a un volumen total de 10 ml con acetona.

A.2. ESTADO ESTACIONARIO.

Se sigue la evolución de los sistemas antes mencionados en función del tiempo, para determinar el estado estacionario de los mismos, (Figura A).

FIGURA A. EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS Cr(III)-DPCO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.



De la figura A es posible apreciar que el porcentaje de agua afecta al tiempo en que el sistema llega al estado estacionario, puesto que está comprobado (inciso 4.1.1.3) que la concentración de los reactivos no cambia el tiempo de estado estacionario en los sistemas. Cabe mencionar que la longitud de onda del máximo es de 544nm.

A.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El porcentaje de agua que contienen los sistemas Cr(III)-DPCO afecta notablemente, en el tiempo para alcanzar el estado estacionario (entre mayor porcentaje de agua mayor tiempo). La hipótesis propuesta para explicar este hecho se basa en que al inicio se tiene la especie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$, ya que no se usan soluciones acuosas frescas de cromo. Las moléculas de agua presentes en la primera esfera de coordinación deben ser desplazadas por otras moléculas, (acetona y/o DPCO); así que entre mayor cantidad de agua exista en el sistema, este desplazamiento es mucho mas lento, con lo que la formación del complejo posee un mayor tiempo de estado estacionario.

Por otro lado se hacen pruebas de solubilidad del cromo(III) en acetona y se tiene que se pueden preparar soluciones de concentración tal que permite hacer el estudio del sistema Cr(III)-DPCO completamente en acetona.

ANEXO 2

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL Cr(III), EN ACETONA.

B.1. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.

Debido a que se utiliza al cromo disuelto en acetona en el estudio de las reacciones Cr(III)-DPCO y Cr(III)-DPCI, y ya que durante la disolución hay un cambio inesperado de color en la solución (de verde a rosa pálido) se decide hacer el análisis respectivo.

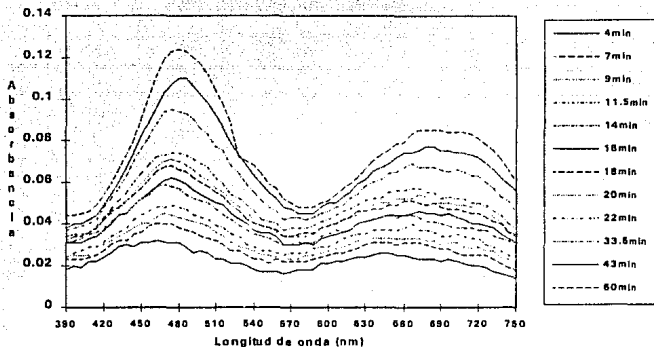
B.2. ESPECIES PROBABLES DE Cr(III) PRESENTES EN ACETONA.

Ya que los hidratos de cromo (III) en solución acuosa son siempre de alguna tonalidad verde y que al preparar soluciones de cromo en acetona, al inicio se tiene un color verde que rápidamente pasa a rosa pálido, se puede suponer la formación de otra especie de Cr(III); como estas soluciones son las empleadas en el estudio de las reacciones Cr(III)-DPCO y Cr(III)-DPCI, es importante determinar la especie de cromo presente.

B.2.1. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO, DURANTE LA DISOLUCIÓN DEL Cr (III).

Al preparar una solución de cromo (III) en acetona, antes de la disolución total muestra un color verde. Al disolverse totalmente se observa ligeramente un color rosa opaco, y en unos minutos se torna rosa pálido. A fin de seguir el comportamiento con base en los espectros de absorción, (Figura B), se colocan 59.5 mg. del reactivo de cromo en 100 ml de acetona con agitación constante; se toman muestras del sobrenadante cada cierto tiempo para obtener el respectivo espectro de absorción, usando como blanco acetona.

FIGURA B. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DURANTE LA DISOLUCIÓN DEL Cr(III), CON RESPECTO AL TIEMPO.



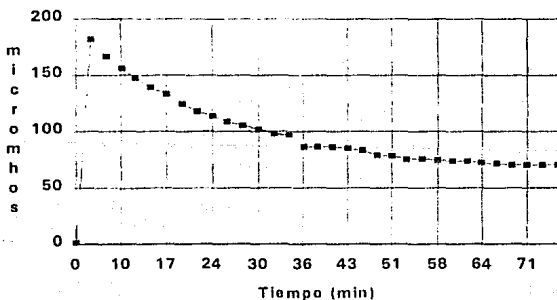
Tal y como muestra la figura B, hay un desplazamiento de los máximos, a medida que se da la disolución del cromo, (siendo más marcado el desplazamiento en el máximo de la derecha), hasta llegar a tener espectros de absorción con los mismos máximos. Cabe mencionar que el aumento en los valores de absorbancia se debe al proceso de disolución que se da con respecto al tiempo.

B.2.2. EVOLUCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD CON RESPECTO AL TIEMPO, EN UNA SOLUCIÓN DE Cr(III).

Puesto que existe un pequeño cambio en los espectros de absorción, que no da la información necesaria para determinar lo que sucede, se realiza un seguimiento en la conductividad del cromo en solución, (Figura C), a fin de estudiar el posible aumento o disminución de carga de la(s) especie(s) en el medio, teniendo como base que los hidratos de cromo son especies con diferentes cargas, (ver incisos 2.3 y 2.3.2.1).

La solución se prepara poniendo cierta cantidad de cromo en acetona, se disuelve rápidamente (10 segundos), se filtra y en el filtrado se determina la conductividad con respecto al tiempo.

FIGURA C. EVOLUCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD, CON RESPECTO AL TIEMPO.



En la figura C, el primer punto corresponde a la conductividad de la acetona. La conductividad aumenta drásticamente al agregar el cromo y disminuye conforme pasa el tiempo, hasta llegar a un valor en el cual permanece constante. Esto quiere decir que al inicio la concentración de los iones en la solución es relativamente alta y que disminuye conforme pasa el tiempo.

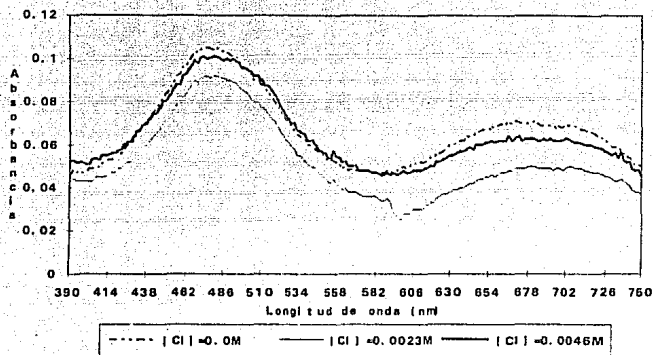
B.2.3. EFECTO DE $[Cl^-]$ EN SISTEMAS EQUIMOLARES

Ya que es probable la formación de complejos $CrCl_n^{3-n}$ estables en acetona, dado que en agua existen (41), se estudia el efecto de la concentración de cloruros en sistemas equimolares.

B.2.3.1. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS

Se prepara una solución de cloruro de litio $4.6 \times 10^{-3} M$; se pesan cantidades iguales de cromo (10 mg.) y se disuelven con la cantidad respectiva de la solución de LiCl aforándose a 25 ml con acetona, ($[Cr(III)] = 1.48 \times 10^{-3} M$). De cada sistema se obtiene el espectro de absorción respectivo contra blanco acetona, (Figura D), después de una hora a partir del momento de su preparación.

FIGURA D. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN, EN FUNCIÓN DE $[Cl^-]$.



Como lo muestra la figura D, los espectros de absorción son semejantes, no importando la concentración de cloruros en el sistema, por lo que se considera que en ese intervalo de concentración de cloruros, es poco probable la formación de especies de tipo $CrCl_n^{3-n}$.

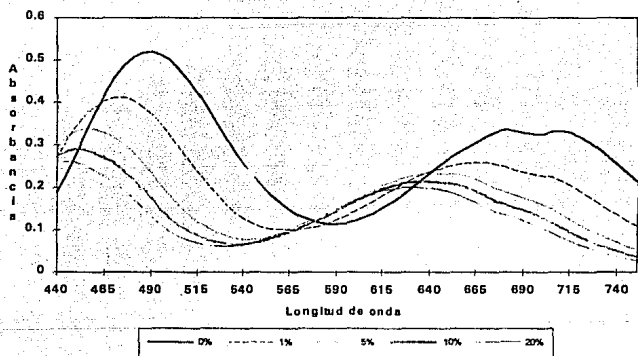
B.2.4 EFECTO DE $[H_2O]$ EN SISTEMAS EQUIMOLARES.

Dado que existe la posibilidad de que la cantidad de agua influya en la existencia de una especie distinta, tal y como sucede en medio acuoso (inciso 2.3.1), se estudia el efecto de ésta, en soluciones de concentración equimolar de cromo.

B.2.4.1 PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS

La solución madre de cromo se prepara poniendo cierta cantidad en acetona, se disuelve rápidamente (10 segundos), se filtra y afora. Los sistemas se preparan utilizando agua desionizada, en diferentes proporciones y alícuotas iguales de la solución de cromo. De cada sistema se obtiene el espectro de absorción respectivo contra blanco acetona, (Figura E), después de una hora a partir del momento de su preparación.

FIGURA E. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN, EN FUNCIÓN DE $[H_2O]$.



Como se observa en la figura E, hay un desplazamiento de los máximos conforme aumenta la cantidad de agua en los sistemas, además la absorbancia disminuye ligeramente en el máximo de mayor longitud de onda.

B.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se menciona anteriormente, durante la disolución del cromo(III), existe un cambio de color de verde a rosa, lo cual permite suponer la presencia de otra especie química en acetona. Dado que los experimentos realizados no son explicados por un sólo modelo, se tienen las siguientes propuestas:

1. Presencia del cromo tetrahidratado $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$:

El modelo se apoya en que ésta es la especie presente en el reactivo comercial (inciso 2.3.2) y al disolverse en acetona permanece como tal, siendo poco probable su posterior hidratación o pérdida de aguas por acetona (38). Además el experimento en el que se analiza la influencia de la concentración de agua en una solución de cromo en acetona, deja ver que al aumentar la cantidad de agua (20%), las bandas del espectro de absorción del cromo sufren un desplazamiento batocrómico, hasta longitudes de onda muy parecidas a las del hidrato tetracu en agua, (Figura E). Por otro lado, la disminución en la conductividad con respecto al tiempo, puede deberse a la menor movilidad (debido al tamaño) de la especie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$: al ser solvatada por el medio.

2. Presencia de polinucleares de cromo:

La disminución en la conductividad en función del tiempo de una solución de cromo(III), se asocia a la formación de especies polinucleares los cuales poseen menor carga neta, esto se favorece en acetona al ser un medio poco ionizante (38), aunado a la existencia de este tipo de especies reportadas en agua. (42.43); en general estas especies en medio acuoso poseen un coeficiente de absorptividad mayor (aprox. el doble) en el máximo de menor longitud de onda (lo que no se ve en especies mononucleares); este fenómeno se observa en los espectros de absorción del cromo en acetona (Figuras XI y B).

APÉNDICE I

REACTIVOS

- Difenilcarbocida (Merck) Reactivo Analítico.
- Difenilcarbazona (Técnica Química S.A.) "Reactivo Analítico".
- Dicromato de potasio (Monterrey) Reactivo Analítico.
- Cloruro de Cromo (Baker) Reactivo Analítico.
- Buffer Trisitol pH=10.0 (Merck).
- Ácido Nítrico (Merck) Reactivo Analítico.
- Ácido Perclórico (Baker) Reactivo Analítico.
- Ácido Clorhídrico (Merck) Reactivo Analítico.
- Hidróxido de sodio (Merck) Reactivo Analítico.
- Acetona (Merck) Reactivo Analítico.
- Alcohol Etilico (Aldrich) Grado HPLC.
- Éter (Baker) Reactivo Analítico.
- Hexano (Merck).
- Acetato de etilo (Merck).
- Yodo (Baker) Reactivo Analítico.
- Agua Desionizada (18MΩcm).
- Agua Destilada
- Nitrógeno (Infra)

MATERIAL Y EQUIPO

- Resina Dowex 50W-X8 (Baker) Reactivo Analítico.
- Placas cromatográficas (Merck).
- Micropipetas de 10, 50, 100, 250 y 500 μ l.
- Equipo de vidrio el necesario.
- Espectrofotómetro UV/Vis DU-65 (Beckman).
- Celdas para espectrofotómetro de 1cm de longitud de paso óptico (Beckman).
- Desionizador Millipore Milli-Q .
- Infrarrojo 1600 Serie FTIR (Perkin Elmer).
- Computadoras 386 y, 486 con coprocesador matemático.
- Balanza H72 (Metler).
- pHmetro Modelo 12 Escala expandida (Corning).
- Electrodo combinado para pH (Corning).
- Aparatos para el punto de fusión:
- Fisher
- Sybron Thermolyne (Bristol Conn.).
- Estufa (BlueM).
- Agitador magnético (Corning).
- Termómetro.

REFERENCIAS

- (1) A. B. Farag, A. M. El-Wakil and M. S. El-Shahawi, *Analyst*, 106 (1981) 809-812.
- (2) Feigel and Anger V., "Spots Test in Inorganic Analysis", 6a. ed., Elsevier, Amsterdam, 1972.
- (3) J. Adam and R. Pribil, *Talanta*, 21 (1990) 616-618.
- (4) K. Ohzeki, T. Sakuma and T. Kambara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 2878-2880.
- (5) V. M. Shinde and S. M. Khopkar, *Z. Anal. Chem.*, (1970) 239-241.
- (6) Q. Monayed, Al-Abachi and E. S. Salih, *Analyst*, (1987) 485-488.
- (7) S. Jaya and T. V. Ramakrishna, *Talanta*, 29 (1982) 69-622.
- (8) I. E. Lichtenstein and T. L. Allen, *Phys. Chem.*, 65 (1961) 1238.
- (9) M. Pettine, T. La Noce, A. Liberatori and L. Loreti, *Anal. Chim. Acta*, 209 (1988) 315-319.
- (10) P. Cazaneuve and Moreau, *Bull. Soc. Chim. France*, 23 (1900) 51.
- (11) M. Bosé, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 201; *Ibid*, 10 (1954) 209.
- (12) Das Sarma and Ray J. N., *Sci. Cult.* 21 (1956) 272.
- (13) R. T. Pflaum and L. C. Howick, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4862-4866.
- (14) A. K. Babko and T. E. Getman, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 2416.
- (15) J. Minezewski and W. Zmijewska, *Rocz. Chem.*, 34 (1960) 1559.
- (16) H. Marchart, *Anal. Chim. Acta*, 30 (1964) 11.
- (17) G. J. Willems, N. M. Blaton, O. M. Peeters and C. J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta*, 88 (1977) 345-352.
- (18) R. M. Alcock, "Solution Equilibria", Ellis Horwood, London, 1980.
- (19) D. J. Leggett, S. L. Kelly, L. R. Shiue, Y. T. Wu, D. Chang and K. M. Kadish, *Talanta*, 30 (1983) 579-586.
- (20) A. K. Babko and L. A. Palli, *Zh. Anal. Khim.*, 5 (1950) 272.
- (21) G. J. Willems and C. J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta*, 68 (1974) 111-118.
- (22) P. Job, *Ann. Chim.*, 9 (1928) 113.
- (23) I. Ostromisslensky, *Ber.*, 44 (1911) 268.
- (24) R. B. Denison, *Trans. Farad. Soc.*, 8 (1921) 20, 35.
- (25) J. H. Yoe and A.L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 111.

- (26) J. H. Yoe and A. E. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 648.
- (27) The Index Merck, 9a. ed. Merck & Co. U.S.A. 1976.
- (28) G. J. Willems, R. A. Lontie W. A. Seth-Paul, *Anal. Chim. Acta*, 51 (1970) 544-548.
- (29) P. Krumholz and E. Krumholz, *Monatsh Chem.*, 70 (1937) 431.
- (30) R. E. Robles y C. A. Galán, Tesis de licenciatura: "*Determinación de la constante de complejación Mercurio-Difenilcarbazona por espectrofotometría y aplicaciones*", F.E.S.-Cuautitlán, U.N.A.M., 1990.
- (31) B. Friese and F. Umland, *Z. Anal. Chem.*, 266 (1977) 107-112.
- (32) N. A. Malakhova, A. V. Cherysheva and K. Z. Brainina, *Electroanal.*, 3 (1991) 691-698.
- (33) J. L. Geralch and R. G. Frazier, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 6.
- (34) R. J. Angelici, "*Synthesis and technique in Inorganic Chemistry*", 2a. ed., Sanders Golden Sunburst Series, New York, 1977.
- (35) J. B. Jonhson and W. L. Reynolds, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 468-473.
- (36) J.P. Barbier, C. Kappenstein and R. Hugel, *J. Chem. Educ.*, 49 (1972) 204-205.
- (37) K. A. Connors, "*Curso de análisis farmacéutico*". Reverte, Barcelona, 1981, pp. 520.
- (38) O. Popovich and R.P. Tomkins, "*Nonaqueous Solution Chemistry*", John Wiley & Sons, Boston, 1981.
- (39) Morales A., Tesis de maestría: "*Estudio de sistemas químicos multirracionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*", F.E.S.-Cuautitlán, U.N.A.M., 1993.
- (40) R. M. Alcock, Ph.D. Thesis. University of Southampton, 1976.
- (41) L. G. Sillen and A. E. Martell, "*Stability Constants of Metal-ion Complexes*", Chemical Society, London, 1964.
- (42) M. E. Thompson and R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2279.
- (43) J. E. Finholt, M. E. Thompson and R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4151.