

universidad nacional autónoma de méxico
facultad de química
división de estudios superiores

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
DE LA DIFENILTIOUREA (DPTU)
Y SU COMPLEJO $(AgCl)_2$ DPTU**

tesis que para obtener el título de
maestría en ciencias en química analítica
presenta

melba vélez osorio

méxico d.f.

1976



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE :	Dr. Armando Manjarréz
1er. VOCAL	M. EN C. Luis Cabrera M.
Secretario	Dr. Alain Henriët
1er. Suplente	Dr. Helmut Pitsch
2do. Suplente	M. EN C. Cielita Archundia de la Noe

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Departamento de Química Analítica, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, y Centro de Estudios Nucleares , U.N.A.M.

SUSTENTANTE

Q. Melba Vélez Osorio

ASESOR DE LA TESIS

Dr Alain Henriët

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE Y HERMANOS

A MI AMADO LUIS

Expreso mis sinceros agradecimiento a el Dr Alain Henriet, quien con gran dedicación y sabio consejo brindó toda su colaboración y orientación en el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco a todas las personas que de alguna forma contribuyeron a la realización de esta investigación, a el Dr. Francisco J. Garfias, jefe de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, en cuyas instalaciones se efectuó parte del estudio y quien hizo posible su publicación.

Igualmente agradezco a los miembros del Centro de Estudios Nucleares especialmente a los señores: M. en C. Marcos Rosenbaum P., actual director y su antecesor Ing. Manuel Navarrete T., quienes brindaron su apoyo proporcionando el material radiactivo necesario y los laboratorios adecuados para su utilización.

INDICE

	<u>Página</u>
Introducción	1
I. ESTUDIO DE LA DIFENILTIOUREA	2
A.- Generalidades	3
B.- Propiedades Acido-Base y Constante de Reparto	3
1.- Estudio de la absorbancia de la difeniltiourea en función del pH	5
a. Teoría	6
b. Procedimiento	7
2.- Constante de Reparto de la difeniltiourea entre cloroformo y agua	13
a. Constante de reparto en función del pH.....	13
i-Teoría	14
ii-Procedimiento	17
b. Constante de reparto en función de la concentración de difeniltiourea	35
i-Teoría	35
ii-Procedimiento	36
C.- Conclusiones	40
II. ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$	41
A.- Constante de Reparto Aparente de la plata entre cloroformo y agua, $K'_{\text{Ag(I)}}$	43
1.- Constante de Reparto Aparente de la plata, $K'_{\text{Ag(I)}}$, en presen- cia de precipitado de cloruro de plata: Sistemas Nos 1, 2, 3.	44
a. Teoría	44
b. Procedimiento	56

INDICE

	<u>Página</u>
2- Constante de Reparto Aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, en exceso de difeniltiourea y cloruros. Acción del pH: S ₄ al S ₇	66
a. Teoría	66
b. Procedimiento	67
3- Constante de Reparto Aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, en presencia de concentraciones similares y pequeñas de los reactivos: Sistema N° 8	71
Procedimiento	71
B.- Constante de Disociación, K_m , para el complejo $AgCl(DPTU)_m$...	74
1- Cálculo de los valores de K_m ($m = 1/2, 1/3, 1, 2.$)	75
2- Cálculo de la Constante de Reparto Real del complejo..... $AgCl(DPTU)_m$	76
3- Cálculo de la Constante de Reparto Aparente, $K'_{Ag(I)}$ teórica.	79
a. $K'_{Ag(I)}$ teórica para el sistema N° 2	80
b. $K'_{Ag(I)}$ teórica para el sistema N° 3	81
c. $K'_{Ag(I)}$ teórica para los sistemas Nos 4, 5, 6, 7.	84
d. $K'_{Ag(I)}$ teórica para el sistema N° 8	86
4- Deducción del valor $m = 1/2$	88
C.- Conclusiones	91
III. CONCLUSIONES GENERALES	93
. ANEXO	
I. Síntesis de la difeniltiourea	1
II. Preparación de la dilución acuosa de difeniltiourea.....	1
III. Cálculos	1
A. Análisis de regresión - Método de mínimos cuadrados	1
B. Cálculo de los intervalos de confianza para el coeficiente de absortividad y el término independiente	3
C. Cálculo del coeficiente de correlación	4
D. Tratamiento estadístico para la constante de reparto	4

E. Cálculo del porcentaje de plata como precipitado de cloruro de plata	5
F. Justificación matemática para eliminar la hipótesis $m = 2$..	6

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

El problema de la separación selectiva de metales, en mezclas con propiedades similares, es muy frecuente. Un caso que ejemplifica esta clase de problema, se presentó en la Facultad de Química de la UNAM, en relación con la separación de la plata (Ag^+) presente en una mezcla con cobre (Cu^{2+}), oro (Au^{3+}) y mercurio (Hg^{2+}), elementos que pertenecen al mismo grupo o grupos vecinos de la tabla periódica.

Actualmente se cuenta con varios métodos para el tratamiento del problema arriba mencionado y se inicia además el estudio de otro, con miras a mejorar la selectividad de la separación. Este nuevo método se basa en la formación de complejos de tipo mixto, neutro, con la difenil tiourea (DPTU). Ya se han realizado algunas experiencias referentes a la constante de reparto global de tales complejos (1), (2), (3).

Considerando que el conocimiento más preciso de este tipo de complejos será de gran utilidad en el tratamiento y resolución de problemas analíticos, es muy interesante estudiar el caso particular de la plata (Ag^+), con DPTU, en presencia de cloruros: se estudió el reparto global de la plata y a partir de éste se dedujo la constante de reparto real, la constante de formación y la fórmula del complejo: $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$ ($m =$ número entero o fraccionario). Para tal estudio se utilizó la técnica de dilución isotónica como medio de detección de la plata, según se describe en la segunda parte de este trabajo. En la primera parte se estudian las propiedades de la DPTU, esencialmente sus características ácido-base y la constante de reparto en función de su concentración y del pH, empleando métodos espectroscópicos. Tales datos no habían sido previamente reportados en la literatura y se consideraron necesarios para el estudio de las propiedades del complejo mixto-neutro $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$.

I - ESTUDIO DE LA DIFENILTIOUREA

Los dos principales objetivos de este estudio son : deducir si la DPTU presenta o no propiedades ácido-base y predecir -si es pertinente- su constante de disociación en medio acuoso. Además es interesante de determinar el valor de su constante de reparto entre los disolventes agua y cloroformo.

Estos parámetros que aún no se conocían, son indispensables en el estudio que nos proponemos sobre el complejo $AgCl(DPTU)_m$ (ver Cap.II).

La DPTU absorbe radiaciones electromagnéticas en el ultravioleta. Se realizaron dos estudios espectroscópicos: el primero concierne a la influencia del nivel de acidez del medio acuoso, sobre la banda de absorción de la sustancia, con el fin de poner en evidencia un punto isobéptico y tal vez, deducir eventuales propiedades ácido-base. En el segundo estudio se determina el valor de su constante de reparto entre cloroformo y agua, variando el pH. Además de caracterizar al compuesto, este dato suministra información sobre su comportamiento ácido-base, debido a que si el valor de la constante de reparto varía en el intervalo de pH estudiado esto será indicativo del grado de su disociación.

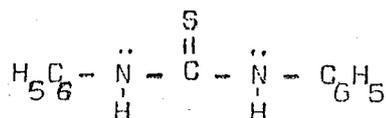
El estudio adicional de la constante de reparto en función de la concentración inicial de la DPTU, nos permitirá considerar si el grado de polimerización de la sustancia se conserva constante en agua y cloroformo, admitiendo que la concentración inicial es exclusiva del monómero.

Para determinar la concentración de la DPTU en cada fase, se estudia la absorbancia del reactivo en cada disolvente, siendo necesario determinar previamente el rango de concentración en que la sustancia cumple la ley de Beer, en los dos disolventes mencionados.

Se citan a continuación algunas de las propiedades de la DPTU, de carácter general y ya conocidas; además se describirá el método empleado para la síntesis de la DPTU y las técnicas que fueron utilizadas para su caracterización.

A - GENERALIDADES

La difeniltiourea a estudiar es la 1,3 difenil,2,tiourea :



conocida también con los nombres de tiocarbanilida, sulfacarbanilida o N,N'-difeniltiourea. Sus propiedades como quelatante (1)(2)(3), acelerador en el proceso de vulcanización (4) e inhibidor de la corrosión, (5), le dan gran importancia analítica e industrial. Nuestro interés se centra en el estudio de sus propiedades aplicables en química analítica.

Debido a la gran dificultad de encontrar el producto puro, se sintetizó según el método descrito por A.I. Vogel (6) con algunas modificaciones (ver Anexo p. 1). El producto obtenido se identificó satisfactoriamente por su punto de fusión y espectro de infrarojo (ver Anexo p. 1). Todos los estudios descritos en este trabajo se efectuaron con el producto así sintetizado.

Enseguida se describe el estudio de las propiedades ácido-base y la constante de reparto de la DPTU.

B - PROPIEDADES ACIDO-BASE Y CONSTANTE DE REPARTO DE LA DPTU

El objetivo de esta parte del trabajo, es constatar si la difeniltiourea exhibe propiedades ácido-base en medio acuoso y determinar además su constante de reparto en función de su concentración y del pH.

A fin de determinar directamente las propiedades ácido-base de la DPTU se estudia su banda de absorción en la región del ultravioleta, variando el nivel de acidez del disolvente acuoso. El desplazamiento, reducción o aparición de un segundo máximo en la banda de absorción, teóricamente permiten localizar un punto isobéptico para la sustancia. (ver

p. 6). A partir de este punto, se puede llegar a calcular el valor de la constante de disociación y por lo tanto sacar conclusiones sobre las propiedades ácido-base de la DPTU. Si por el contrario, la banda permanece invariable en el intervalo de pH escogido no se puede obtener el dato del punto isobéptico ni extraer conclusiones sobre las propiedades ácido-base de la sustancia. En este caso se podrá utilizar el método espectroscópico como método de valoración de la sustancia, dentro del mismo intervalo de pH .

El estudio de la constante de reparto de la DPTU entre cloroformo y agua es de gran utilidad. En efecto, a partir de este estudio es posible conocer la afinidad que presenta la DPTU por los dos disolventes y además, si se realiza a diferentes pH permite conocer las propiedades ácido-base de la misma. Si el reparto de la DPTU entre los dos disolventes presenta variaciones en el intervalo de pH que se estudia, esto implica que la DPTU puede describirse en diferentes especies químicas en la fase acuosa. El cálculo de la constante de disociación de la DPTU, es, en tal caso, posible. (ver p.15).

Al estudiar la constante de reparto de la DPTU en función de su concentración y a pH constante, es posible, por otra parte, predecir cualitativamente si la DPTU presenta o no dimerización en los dos disolventes estudiados.

En la interpretación de estos estudios se considera la DPTU como un reactivo neutro, teniendo en cuenta la primera hipótesis en la cual se asume que el complejo formado por la DPTU con la plata (Ag^+) en presencia de cloruros (Cl^-) es de tipo mixto-neutro.

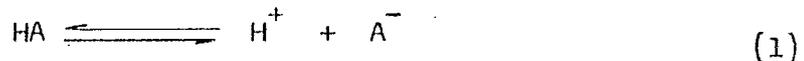
Inicialmente se presenta el estudio de la absorbancia de la DPTU en función del pH

1. Estudio de la absorbancia de la difeniltiourea, en función del pH

Inicialmente se exponen los fundamentos teóricos, seguidos de las condiciones experimentales, resultados y conclusiones.

Equilibrio de disociación de un compuesto HA :

Considerando una sustancia de fórmula general HA, que presenta propiedades ácido-base en el agua, se puede escribir el siguiente equilibrio



La constante de equilibrio está dada por la expresión :

$$K_a = \frac{|H^+| |A^-|}{|HA|} \quad (2)$$

que puede expresarse también en función de la actividad del protón, H^+

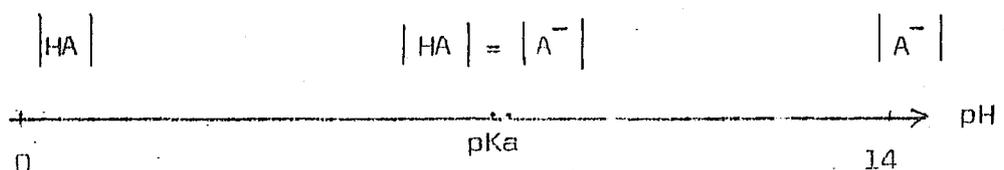
$$|H^+| = K_a \cdot \frac{|HA|}{|A^-|} \quad (3)$$

aplicando logaritmos decimales y multiplicando por -1, se puede escribir en términos de pH :

$$pH = pK_a + \log \frac{|A^-|}{|HA|} \quad (4)$$

el valor de pK_a indica la fuerza ácido-base de la sustancia HA.

De acuerdo con la ley de acción de masas, el equilibrio se desplazará en uno u otro sentido, al aumentar o disminuir la acidez del medio. Por lo tanto la relación $|A^-|/|HA|$ se verá afectada y la cantidad de reactivo en forma asociada dependerá de la actividad del protón, H^+ , en la solución. Así, en una solución acuosa de HA, con un $pH > pK_a$, la especie predominante será la disociada (A^-). Por el contrario, si en la solución existe un grado de acidez tal que el $pH < pK_a$, el compuesto existirá preferentemente bajo la forma asociada HA. Esto puede resumirse con ayuda de un diagrama como el siguiente :



Punto isobéstico :

Suponiendo que el compuesto HA presenta bandas de absorción de radiación electromagnética, cuyos máximos se encuentran a longitudes de onda diferentes para cada una de las dos especies HA y A^- . En tal caso, las soluciones de HA a concentración constante y diferente pH, darían lugar a un conjunto de espectros como se esquematiza en la Figura 1

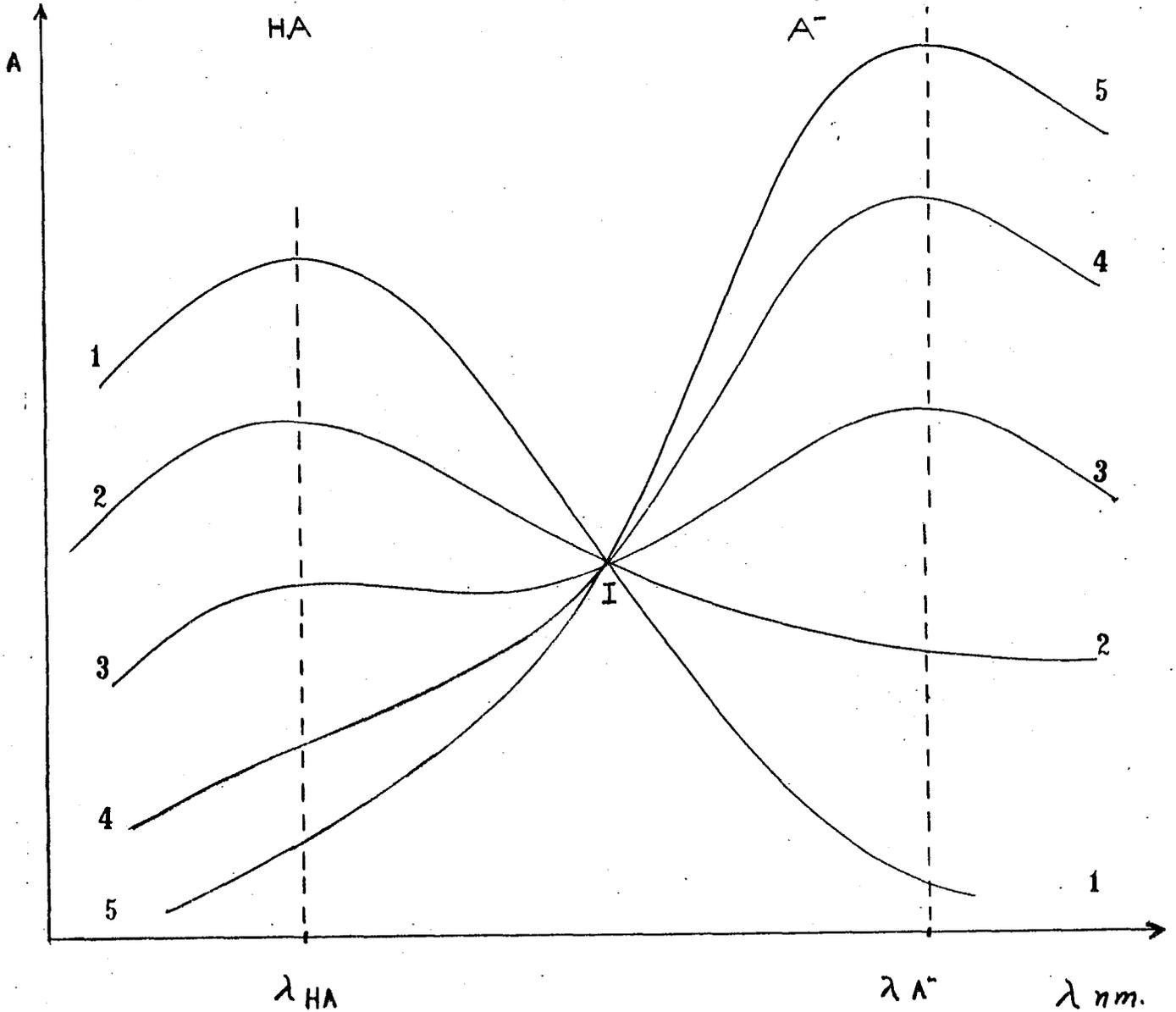


Figura 1 - Espectros de absorción de la sustancia HA, a diferente pH, manteniendo constante la concentración total de HA (λ_A = longitud de onda de máxima absorción para la especie A^- ; λ_{HA} = longitud de onda de máxima absorción para la especie HA). (I = punto isobéstico)

Al variar el pH de la solución, desde medio ácido (curva 1) hasta medio básico (curva 5), la concentración de la especie asociada, HA, disminuirá gradualmente al igual que su absorbancia. Por el contrario, la concentración y la absorbancia de la especie A^- , aumentarán gradualmente. Se notará que en la curva (2) existe mayor concentración de la especie HA (75%); por el contrario, en la curva (4) predomina la especie A^- (75%), en tanto que en la curva (3) las dos especies tienen la misma concentración. Aplicando la relación 4 (p. 5) se concluye que en la solución cuyo espectro es la curva (2), el valor del pH es mayor al de pKa, en la curva (4) es menor y en la curva (3) es igual.

En la gráfica se observa además que todos los espectros se cruzan en un punto. Este punto simbolizado por I se denomina punto isobéptico e indica el valor de la longitud de onda a la cual las dos especies presentan la misma absorbancia. En consecuencia, si la concentración total de $[HA]$: $([HA] + [A^-])$ se ha mantenido constante, se puede concluir que en este punto el coeficiente de absorptividad de las dos especies es exactamente igual.

La existencia de un punto isobéptico para una sustancia determinada, nos indica que esta sustancia presenta propiedades ácido-base, siendo posible calcular el valor de pKa.

Como consecuencia de estas consideraciones, resulta interesante realizar el estudio de la absorbancia de la DPTU en función del pH.

Procedimiento

Para poder llevar a cabo el estudio de la absorbancia de la DPTU en función del pH se determinó previamente el espectro de ultravioleta que presenta la sustancia en fase acuosa (La DPTU no absorbe en la región del visible). Debido a la baja solubilidad de la DPTU en agua, fué necesario di so ver la pre via men te, en un mínimo de metanol (1%) y luego, diluir esta solu ción convenientemente (Anexo , p. 1)

i. Espectro de la difeniltiourea en agua

Este estudio se realizó con un espectrofotómetro "Perkin-Elmer 450". Se empleó una disolución acuosa de (DPTU): 4.4×10^{-5} M, en metanol al 1% (pH=5.7). Se obtuvieron dos espectros, usando como blanco en uno de ellos una disolución de metanol al 1% y en el otro, agua. Los espectros no presentan ninguna diferencia, como se aprecia en la Figura No 2. En esta figura se observa que la DPTU presenta una banda de absorción en la región del ultravioleta; el valor de la longitud de onda de mínima transmitancia corresponde a $\lambda=254$ nm. La presencia del metanol no afecta la banda de absorción de la sustancia, lo cual permite concluir que el metanol no afecta la DPTU en agua. Por tanto, se puede atribuir la banda observada a la DPTU exclusivamente.

A continuación, se varía el pH de la disolución acuosa:

ii. Espectro de la difeniltiourea en disolución acuosa a diferentes niveles de acidez.

Conocido ya el espectro ultravioleta de la difeniltiourea en agua a pH=5.7 y la longitud de onda de máxima absorción, se puede ahora determinar si el espectro es afectado al cambiar el pH de la disolución. Con este fin se prepararon varias disoluciones acuosas a diferente pH, todas con la misma concentración total de (DPTU): 3.0×10^{-5} M. Se corrieron los espectros de estas disoluciones usando el espectrofotómetro "Perkin-Elmer 450". El blanco utilizado para cada disolución fue la disolución buffer respectiva. Los espectros obtenidos se representan en la figura No 3. Los datos sobre las disoluciones buffer usadas, valores obtenidos para el pH y las absorbancias de cada disolución se han reunido en la tabla No 1

De la gráfica anterior se observa que el espectro de absorción obtenido para la DPTU es similar en todo el intervalo de pH estudiado: ($12.6 \geq \text{pH} \geq 1.1$). La banda de la DPTU no sufre modificaciones apreciables: No ocurre desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción y los valores de absorbancia no presentan diferencias significativas.

Figura No 2

Espectro de ultravioleta para la difeniltiourea en agua

Transmitancia vs. Longitud de onda

$\lambda_{max} = 254$

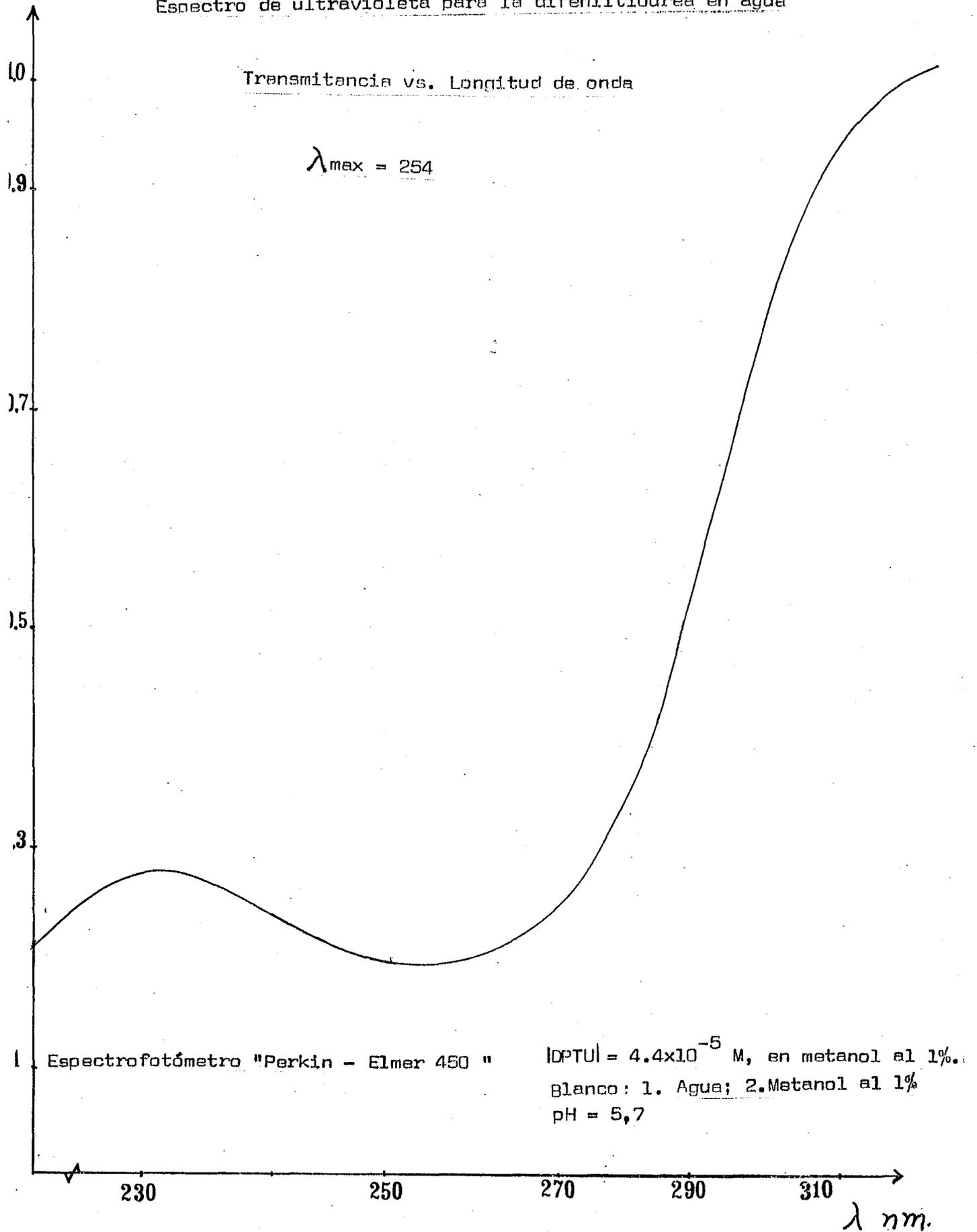
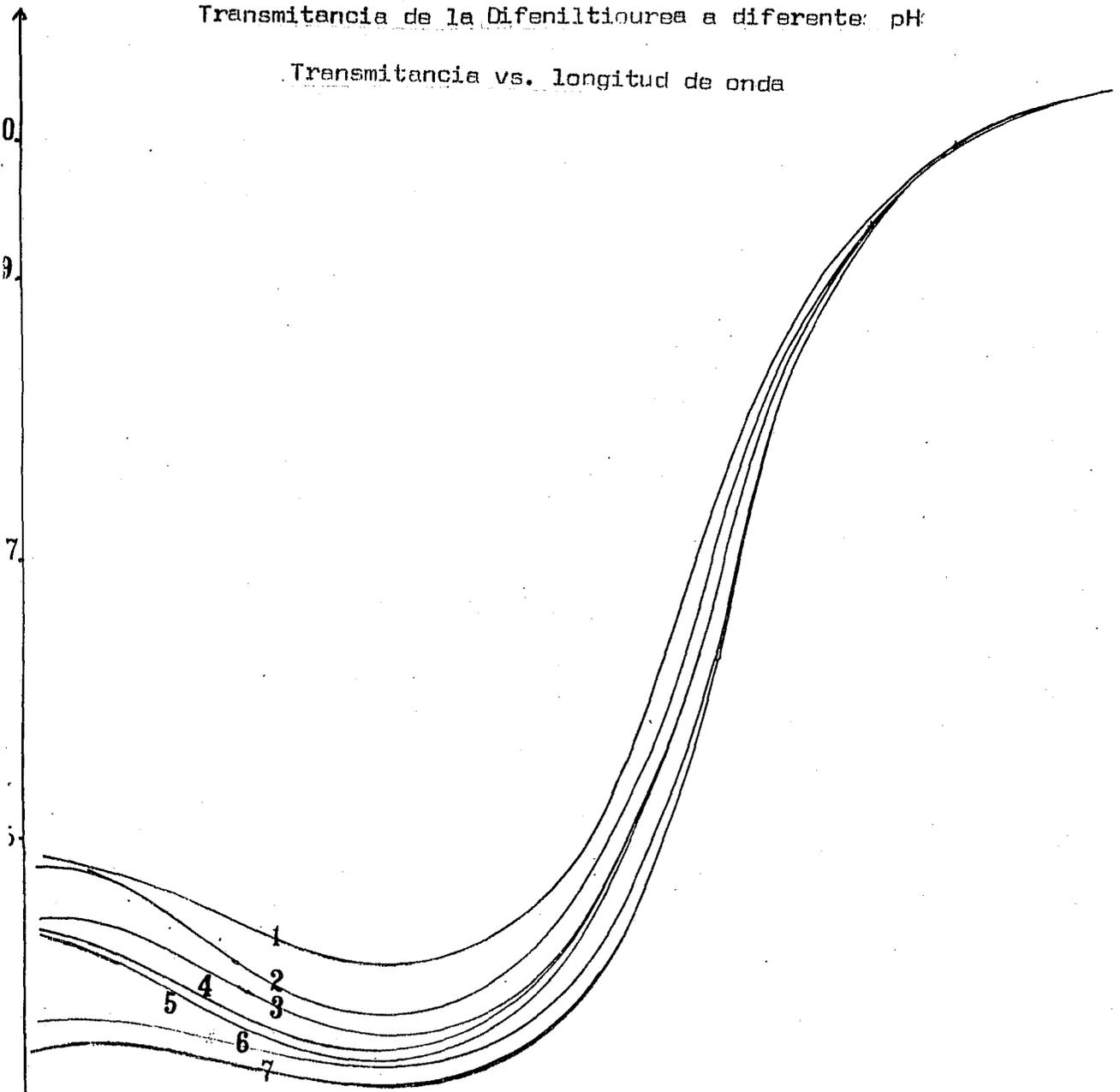


Figura Nº 3

Transmitancia de la Difeniltiourea a diferentes pH:

Transmitancia vs. longitud de onda



Curva Nº	pH
1	0
2	2.8
3	1.1 ; 2.04 ; 4.4 ; 5.5
4	4.7 ; 6.8 ; 9.1
5	10
6	11
7	11.6 ; 12.6

$[DPTU] = 3 \times 10^{-5} M$

Espectrofotómetro "Perkin-Elmer" - 450^a

Blancos = Disoluciones Buffer correspondientes

240

250

270

290

310

λ nm.

TABLA N° 1

VARIACIONES EN LA ABSORBANCIA DE LA DPTU EN FUNCION DEL pH

$[DPTU] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; Fuerza iónica (I) = 0.1 ; $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$
 (Citrato trisódico : HA^{3-}) .Espectrofotómetro "Perkin-Elmer 450 "

Buffer empleado	pH experimental	Absorbancia a 254 nm
HCl 1M ; I = 1.0	0	0.40
HCl 10^{-1} M	1.12	0.45
HCl 10^{-2} M NaCl 0.09 M	2.04	0.45
HA^{3-} 5×10^{-3} M HCl 1.25×10^{-2} M NaCl 5.75×10^{-2} M	2.75	0.43
AcOH/AcO ⁻ 10^{-2} M c/u NaCl 9×10^{-2} M	4.40	0.45
HA^{3-} 5×10^{-3} M HCl 5×10^{-3} M NaCl 6.5×10^{-2} M	4.70	0.47
HA^{3-} 5×10^{-3} M HCl 2.5×10^{-3} M NaCl 6.7×10^{-2} M	5.50	0.45
$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0.025 M c/u	6.80	0.47
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 10^{-2} M NaCl 7×10^{-2} M	9.10	0.47
$\text{HCO}_3^-/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.025 M	10	0.46

TABLA Nº 1
(Continuación)

Buffer empleado	pH experimental	Absorbancia a $\lambda = 254 \text{ nm.}$
$\text{HA}^{3-} 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{NaOH} 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{NaCl} 6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$	11	0.48
$\text{NaOH} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{NaCl} 9 \times 10^{-2} \text{ M}$	11.6	0.50
$\text{NaOH} 1 \times 10^{-1} \text{ M}$	12.6	0.49

No se observa un punto de corte común a todos los espectros, por lo tanto no se puede detectar un punto isobéptico para la DPTU en este intervalo de pH. Con este método no se puede deducir si la DPTU presenta o no propiedades ácido-base. Los resultados obtenidos no permiten afirmar que la difeniltiourea exista bajo una misma forma en el intervalo de pH estudiado. Es posible utilizar este método espectroscópico para determinar la concentración global de DPTU en disoluciones acuosas con pH incluidos en el intervalo $12.6 \geq \text{pH} \geq 1.1$.

Se recurre entonces al estudio de la constante de reparto de la difeniltiourea.

2. Estudio de la constante de reparto de la difeniltiourea

Es de gran interés conocer el efecto que tiene la variación de parámetros como el pH y la concentración de la difeniltiourea sobre su reparto entre cloroformo y agua. En cada caso se justificará el estudio experimental con una breve introducción teórica.

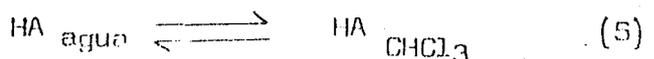
Se analizará primero la influencia de la concentración del protón, H^+

a. Constante de reparto de la difeniltiourea en función de pH

Constante de reparto :

Con el fin de introducir el concepto de la constante de reparto y su relación con el pH, se considera la sustancia HA antes supuesta, la cual es soluble en agua y también en cloroformo.

Al colocar una disolución de HA en cloroformo en contacto con agua, se tiene el equilibrio siguiente :



La constante que describe este equilibrio, denominada constante de reparto se puede expresar como :

$$K_{HA} = \frac{|HA|_{CHCl_3}}{|HA|_{agua}} \quad (6)$$

Es necesario anotar que en este equilibrio se trata de la forma asociada HA . La baja polaridad del disolvente orgánico no permite la extracción de la especie iónica , A^- . Este parámetro K_{HA} es independiente de factores como el pH y la concentración de las especies.

Apoyados en las propiedades ácido-base de la sustancia HA, se puede definir además otro parámetro que se denomina constante de reparto aparente , K' . Esta constante relaciona la actividad de la sustancia HA, en los dos disolventes, incluyendo las diferentes especies químicas en las cuales ella exista, así :

$$K'_{HA} = \frac{\sum |HA|_{CHCl_3}}{\sum |HA|_{agua}} \quad (7)$$

$\sum |HA|_{agua}$: Actividad total de HA en agua.

$\sum |HA|_{CHCl_3}$: Actividad de la especie asociada HA en cloroformo .

Según el equilibrio, (1), de disociación de HA en agua , se tiene el siguiente balance de masas:

$$\sum |HA|_{agua} = |HA|_{agua} + |A^-|_{agua} \quad (8)$$

Sustituyendo (8), en la expresión de K'_{HA} , (7), se obtiene:

$$K'_{HA} = \frac{|HA|_{CHCl_3}}{|HA|_{agua} + |A^-|_{agua}} \quad (9)$$

Esta expresión se puede simplificar y expresar en función de la actividad del protón, H^+ , dividiendo ambos factores entre HA_{agua} y empleando la expresión de K_a (2) y K_{HA} (6), se obtiene finalmente:

$$K'_{HA} = \frac{K_{HA}}{1 + \frac{K_a}{|H^+|}} \quad (10)$$

La última expresión indica, la dependencia de la constante de reparto aparente con respecto a la actividad del protón .

La constante K'_{HA} está en relación directa con la actividad de los iones H^+ de la disolución, es decir en medio ácido predomina la especie asociada HA soluble en cloroformo y en medio básico la especie iónica, A^- , que no es extraída por el cloroformo.

Expresando la ecuación (10) en términos de pH, se puede escribir;

$$\log K'_{HA} = \log K_{HA} + pK_a - pH \quad (11)$$

cuando :

$$\frac{K_a}{|H^+|} > 1 \quad \hat{0} \quad pH > pK_a$$

Como se puede observar , la expresión (11) corresponde a la ecuación de una recta, de pendiente -1 , cuyo corte con el eje de las ordenadas corresponde al valor de la constante : $\log K + pK_a$, en la gráfica de $\log K'$ -vs- pH

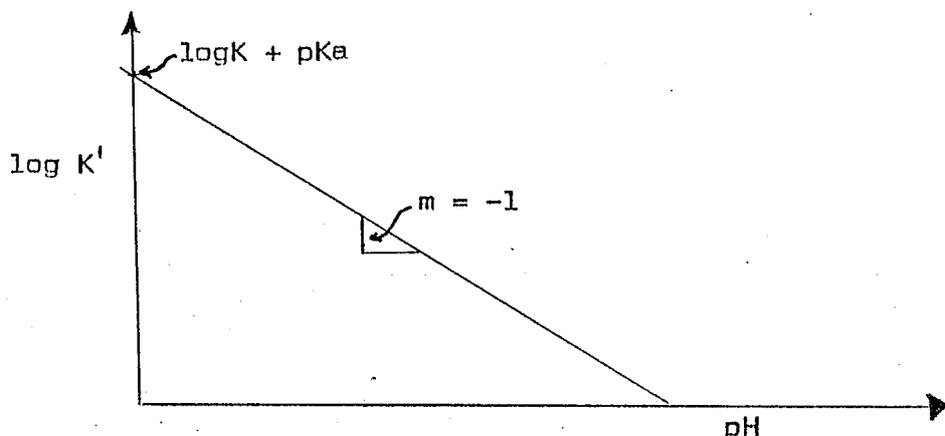


Figura No 4 .- Logaritmo de la constante de reparto aparente, K' , en función del pH .

Se observa que por cada variación de pH , de una unidad , la constante se ve afectada por un factor de diez: aumentando a pH ácido y disminuyendo hacia pH básico .

Es obvio entonces la importancia de determinar la constante de reparto de la difeniltiourea usando fases acuosas a diferente pH .

La concentración de la difeniltiourea se determina por espectroscopía. El estudio del espectro ultravioleta de la DPTU en cloroformo indicará que también en este disolvente presenta un máximo de absorción. Se debe comprobar además que la DPTU cumple con la ley de Beer en ambos disolventes.

La ley de Beer puede expresarse de un modo general en la forma:

$$A = \epsilon lc + b \quad (12)$$

La expresión (12) corresponde a la ecuación de una recta, que pasa por el origen si $b=0$ (cero), si se logra encontrar un blanco perfecto. En esta ecuación (12), A = absorbancia ; ϵ =coeficiente de absorptividad molar, $\frac{1}{\text{mol.cm}}$; l =Longitud de la celda en cm. ; c =concentración molar.

Se ha supuesto que la DPTU existe como monómero en sus disoluciones acuosas y de cloroformo.

En primer término se presenta el estudio del espectro de la DPTU en cada disolvente y finalmente su reparto.

Procedimiento

i. Espectro ultravioleta de la difeniltiourea en cloroformo :

El espectro fué obtenido a partir de una disolución de DPTU 2×10^{-5} M. en cloroformo, empleando el disolvente puro como referencia. Se utilizó un espectrofotómetro "Unicam S.P.500" sin registrador acoplado. Los datos obtenidos (Tabla No2) muestran que la DPTU en cloroformo sí absorbe en la región del ultravioleta. Estos resultados se llevan a una gráfica de Absorbancia -vs- Longitud de onda : Gráfica No 5, en la cual se observa un máximo de absorbancia a la longitud de onda, $\lambda = 274 \text{ nm}$. Se estudia a continuación la absorción de varias disoluciones de DPTU a diferentes concentraciones, para obtener la curva de calibración : absorbancia -vs- concentración. Se utilizó una disolución patrón de $[DPTU] 10^{-3}$ M. en cloroformo, de la cual se hicieron diluciones apropiadas. Las lecturas de absorbancia se efectuaron a la longitud de onda de máxima absorción, en condiciones previamente establecidas, ($\lambda = 274 \text{ nm}$).

Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica No6 : Absorbancia -vs- Concentración de difeniltiourea. Según esta gráfica se observa que los valores obtenidos aparentemente se encuentran alineados, indican-

TABLA No 2

ESPECTRO DE LA DIFENILTIOUREA EN CLOROFORMO

[DPTUI = 2×10^{-5} M

Equipo : Espectrofotómetro

"Unicem S.P. 500", l= 1 cm

Longitud de Onda (λ) (nm)	Absorbancia A
290	0.38
285	0.46
284	0.48
283	0.49
280	0.52
278	0.52
276	0.54
274	0.54
272	0.52
270	0.51
268	0.49
266	0.47
264	0.45
262	0.42
260	0.41

Figura N° 5

Espectro de ultravioleta para la difeniltiourea en cloroformo

Absorbancia vs. Longitud de onda

$\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$

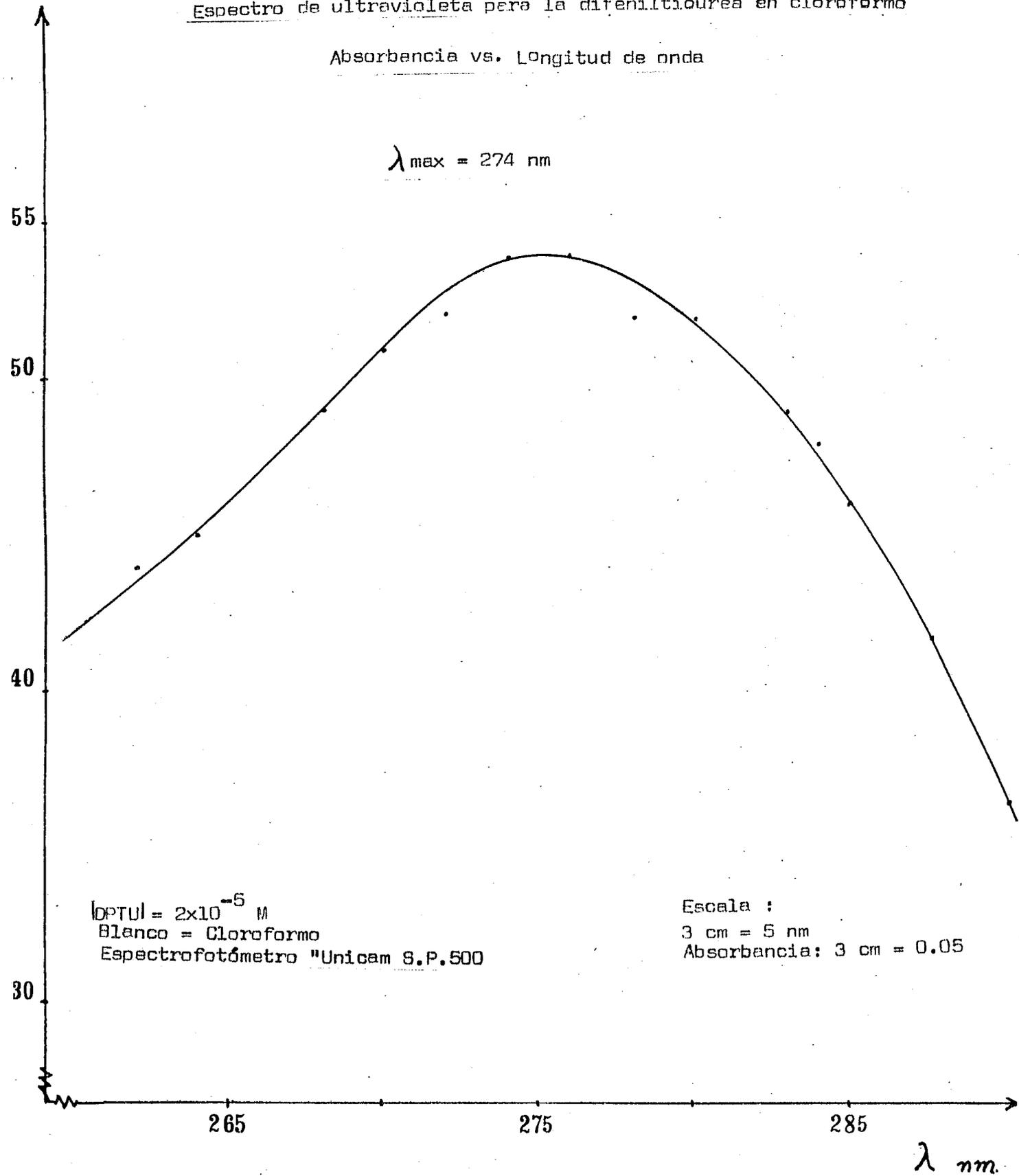
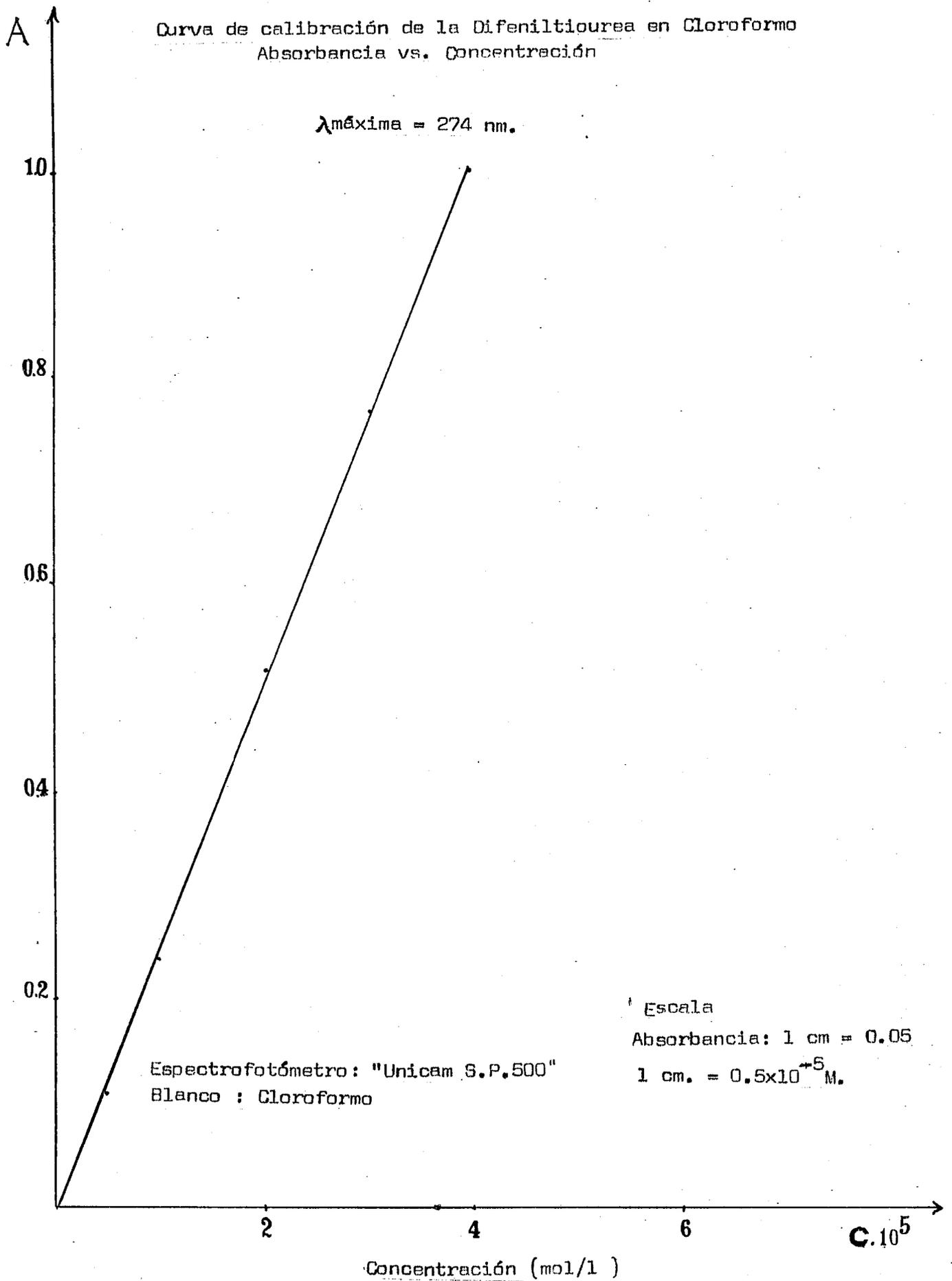


Figura N°. 6

Curva de calibración de la Difeniltiourea en Cloroformo
Absorbancia vs. Concentración

$\lambda_{\text{máxima}} = 274 \text{ nm.}$



do que la ley de Beer se verifica en el intervalo de concentración :
 $0.5 \times 10^{-5} \text{ M} \leq [\text{DPTU}] \leq 4 \times 10^{-5} \text{ M}$. Para calcular la recta, se hace un análisis de regresión para los datos de absorbancia y concentración obtenidos, utilizando el método de los mínimos cuadrados. (Anexo págs. 1, 2, 3)
 La ecuación de la recta de regresión que se obtuvo es la siguiente:
 Tabla N°3.

$$A = 25660 \text{ l Ci} + 0.004 \quad (13)$$

Se calcularon además las desviaciones estándar para la absorbancia, el coeficiente de absorptividad (ϵ) y el término independiente (b) : $\sigma_{A/\text{Ci}} = 1.43 \times 10^{-2}$; $\sigma_{\epsilon} = 415$ y $\sigma_b = 0.009$. Los intervalos de confianza encontrados son:

$$\epsilon = 25660 \pm 1153 \text{ (L.C. 95\%)} * \quad (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (14)$$

$$b = 0.004 \pm 0.02 \text{ (L.C. 95\%)} * \quad (15)$$

El valor del coeficiente de absorptividad molar (ϵ) nos informa sobre la gran capacidad de absorción que posee la difeniltiourea.

El intervalo de confianza para el término b, incluye el valor cero, por tanto no se puede decir que b sea significativamente diferente de cero. Se puede entonces admitir que la recta de la curva de calibración pasa por el origen de las coordenadas según la expresión : $A = 25660 \text{ l Ci}$.

El coeficiente de correlación calculado es , $r = 0.9996$, e indica que la regresión es muy buena y que la absorbancia es una función creciente de la concentración de la difeniltiourea. (Anexo cálculos pag. 4)

Seguidamente se presenta un estudio similar en agua.

ii. Espectro ultravioleta de la difeniltiourea en agua.

El estudio realizado en la sección IOIi, informa sobre la banda

*-. Límite de confianza : L.C.

TABLA Nº 3

CURVA DE CALIBRACION DE LA DPTU EN CLOROFORMO - ANALISIS DE REGRESION

Equipo : Espectrofotómetro "Unicam S.P.500" $\lambda = 274\text{nm.}$, $l = 1\text{cm.}$

$C_i \times 10^6$ (mol/l)	A ABSORBANCIA	$A \times C_i \times 10^8$ (mol/l).Abs.	$(C_i)^2 \times 10^{12}$ (mol/l) ²	A^2 (Absorbancia) ²	$(C_i - \bar{C}_i)^2 \times 10^{14}$ (mol/l) ²
0	0	0	0	0	30625
5	0.11	55	25	121	15625
10	0.24	240	100	576	5625
20	0.52	1040	400	2704	625
30	0.77	2310	900	5929	15625
40	1.01	4040	1600	10201	50625
$\Sigma X = 105$	2.65	7685	3025	19531	118750
$\bar{X} = 17.5$	0.44	1280.83	504.16	3255.1	19791

$$E = 25660 \pm 1153 \text{ (L.C.95\%)} \text{ (l .mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)} \quad b = 0.004 \pm 0.02 \text{ (L.C.95\%)}$$

$$r = 0.9996$$

E = Coeficiente de absortividad molar ; r = Coeficiente de correlación

b = Término independiente

de absorción que presenta la DPTU en la región ultravioleta, en disolución acuosa. Tal experiencia indica que longitud de onda de máxima absorbancia es igual a, $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Con el propósito de verificar si la DPTU, en disolución acuosa, cumple la ley de Beer se prepararon disoluciones con concentraciones diferentes de difeniltiourea, partiendo de una disolución patrón de $[DPTU] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. en agua. La curva de calibración se estudia a la longitud de onda $\lambda = 254 \text{ nm}$ y con disoluciones en las cuales el pH no se ha fijado. (Lo anterior en base al estudio realizado : absorbancia de la DPTU en función del pH , página (8), dicho estudio no reporta variación de la longitud de onda de máxima absorbancia en el intervalo de pH estudiado)

Los resultados de absorbancia obtenidos, están en relación lineal con la concentración de la DPTU en cloroformo (ver gráfica No 7). Estos datos pueden ser tratados estadísticamente según el método de los mínimos cuadrados (Anexo pag. 1) .

La recta de regresión resultante es la siguiente :

$$A = 16082 \text{ l Cl} - 8.53 \times 10^{-4} \quad (16)$$

Las desviaciones estándar calculadas son : $\hat{\sigma}_{A/Cl} = 1.77 \times 10^{-2}$; $\hat{\sigma}_E = 385$; $\hat{\sigma}_b = 1.67 \times 10^{-4}$, utilizando estos valores se calculan los intervalos de confianza respectivos. (Anexo pag. 3)

Los resultados obtenidos para la curva estándar y análisis de regresión realizando, se han reunido en la Tabla No 4.

Figura N°. 7

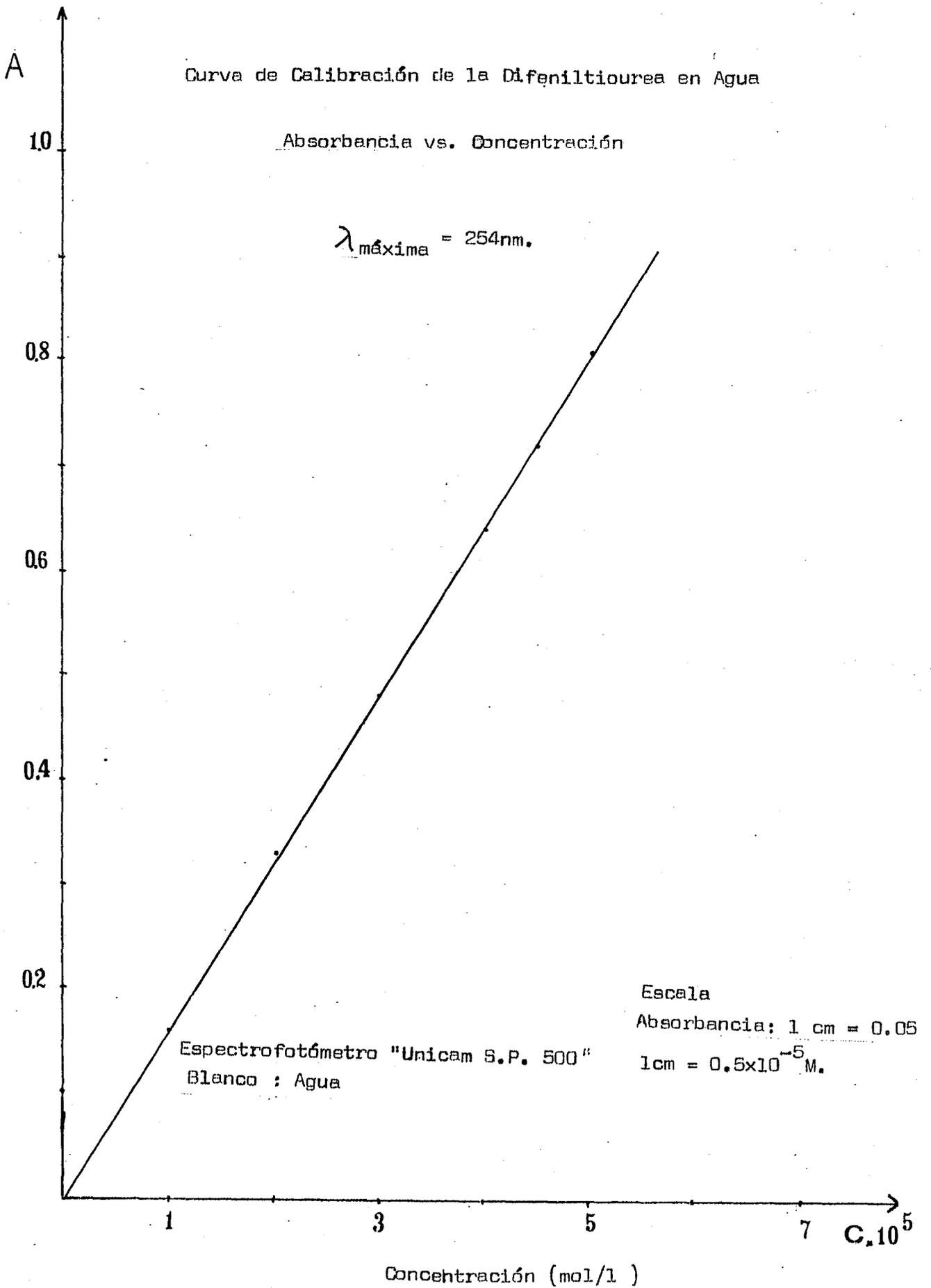


TABLA Nº 4

CURVA DE CALIBRACION DE LA OPTU EN AGUA - ANALISIS DE REGRESION

Equipo :Espectrofotómetro "Unicam S.P.500" $\lambda = 254\text{nm.}$, $l = 1\text{cm.}$

$C_i \times 10^6$ (mol/l)	A Absorbancia	$C_i \times A \times 10^8$ (mol/l).Abs.	$(C_i)^2 \times 10^{12}$ (mol/l) ²	$(A)^2 \times 10^4$ (Abs) ²	$(C_i - \bar{C}_i)^2 \times 10^{12}$ (mol/l) ²
0	0	0	0	0	776
10	0.16	160	100	256	319
20	0.33	650	400	1056.3	62
30	0.48	1425	900	2256.3	5
40	0.64	2560	1600	4096	147.5
45	0.72	3240	2025	5184	294
50	0.81	4050	2500	6561	490
$\sum X = 195$	3.13	12085	7525	19410	209.3
$\bar{X} = 27.86$	0.45	1726	1075	2771	299

$$E = 16982 \pm 990 \text{ (L.C. 95\%)} \quad (1 \text{ .mol}^{-1} \text{ .cm}^{-1}) \quad b = (-3.53 \pm 4.30) \times 10^{-4} \text{ (L.C. 95\%)}$$

$$r = 1.00$$

E = Coeficiente de absortividad molar ; b = Término independiente

r = Coeficiente de correlación

$$\epsilon = 16082 \pm 990 \text{ (L.C. 95\%)} (1 \text{ .mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (17)$$

$$b = (-8.53 \pm 4.30) \times 10^{-4} \text{ (L.C. 95\%)} \quad (18)$$

El valor $\epsilon = 16082 \pm 990$, indica la gran capacidad de absorción de la difeniltiourea.

Según el intervalo de confianza encontrado para el término b, no se puede decir que b sea significativamente diferente de cero, se admite que la recta de la curva de calibración pasa por el origen de las coordenadas, según la expresión: $A = 160821Ci$.

El valor encontrado para el coeficiente de correlación es, $r = 1.00$, indicando que la regresión es muy buena y que la absorbancia es función creciente de la concentración de difeniltiourea. (Anexo cálculos pág. 4)

Se puede concluir entonces que la difeniltiourea cumple la ley de Beer en el agua en un intervalo de concentración: $1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \leq [\text{DPTU}] \leq 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

Se dispone ahora de un método analítico, que permite determinar la concentración de DPTU en cloroformo y agua. Se puede entonces estudiar el reparto de la DPTU entre estos dos disolventes, variando el pH de la disolución acuosa.

iii. Reparto de la difeniltiourea entre cloroformo y disoluciones acuosas a diferente pH.

Con base en los resultados anteriores, las determinaciones de las concentraciones de la DPTU, en cloroformo y agua se efectuaron a las longitudes de onda: $\lambda = 274 \text{ nm}$. y $\lambda = 254 \text{ nm}$. respectivamente.

Se trabajó con volúmenes iguales de los dos disolventes, (25ml),

con el fin de simplificar el cálculo de la concentración de la DPTU en las dos fases después de la extracción. Se preparó una disolución de $[DPTU] = 3 \times 10^{-3}$ M, en cloroformo y varias disoluciones acuosas a diferente pH ($1.2 \leq \text{pH} \leq 12.8$). El nivel ácido de la fase acuosa se fijó, utilizando sistemas amortiguadores de pH (Tabla No 5). Las diversas mezclas se agitaron durante media hora. Luego de separar las dos fases, se determinaron las absorbancias de las alícuotas de cada una de ellas, a las respectivas longitudes de onda de máxima absorción.

A partir de las rectas patrón encontradas, en cada disolvente (13), (16) y los valores de absorbancia obtenidos, se calculan las concentraciones de DPTU en cada fase después de la extracción. El intervalo de confianza, para cada concentración, se expresa utilizando las ecuaciones (7), (8) (Anexo pag. 2,3). Una vez conocidas las concentraciones, es posible calcular la constante de reparto aparente de la difeniltiourea K'_{DPTU} que corresponde a la fracción de las concentraciones de DPTU detectadas en cloroformo y agua, para cada valor de pH. Los valores obtenidos se han recopilado en la Tabla No 5. Estos valores nos enseñan que en el intervalo: $1.2 \leq \text{pH} \leq 10.6$, la constante de reparto aparente, K'_{DPTU} , no varía con el pH. por el contrario en el experimento realizado a $\text{pH} = 12.8$, se observa una constante de reparto aparente, significativamente diferente de los demás valores obtenidos a $\text{pH} \leq 10.6$.

El análisis estadístico se realizó según el método descrito en el anexo de cálculo, página (4), obteniendo los intervalos para los valores de K' , al 95% y 99% de confianza, como se indica en la Tabla No 6. y Figura No 8. De la figura anterior se observa que todos los intervalos se superponen, a excepción del obtenido para, K'_{DPTU} , a $\text{pH} = 12.8$.

TABLA Nº 5

CONSTANTE DE REPARTO DE LA DPTU EN FUNCION DEL pH

SOLUCION	pH	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			K _{DPTU}	
		Absorbancia	$\sigma \times 10^5$ (mol/lit)	$\sigma \times 10^6$ Desv. Est.	A	Absorbancia	$\sigma \times 10^3$ (mol/lit)		$\sigma \times 10^5$ Desv. Est.
BUFFER	$-\log [H^+]$							Constante de reparto	
HCl 1×10^{-3}	1.2	0.44	1/1 2.74	1.12	0.74	1/100	2.66	6.24	104.3
HCl 1×10^{-2} KCl 9×10^{-2}	2.1	0.52	1/1 3.23	1.12	0.68	1/100	2.65	6.02	82
HCl 1.25×10^{-2} KCl 5.75×10^{-2} $HA^{3-} 5 \times 10^{-3}$	3.3	0.33	1/1 3.43	1.12	0.70	1/100	2.71	5.02	111.5
$NaOH/NaO^{-} 10^{-2}$ KCl 9×10^{-2}	4.6	0.43	1/1 2.37	1.12	0.32	1/100	3.17	6.41	119.6
KCl 6.7×10^{-2} $NaOHC. 5 \times 10^{-3}$ $HA^{3-} 5 \times 10^{-3}$	10.5	0.33	1/1 2.25	1.12	0.23	1/250	2.68	15.1	130.7
$NaOH 1 \times 10^{-2}$	10.3	0.30	1/10 1.97	1×10^{-6}	0.04	1/100	2.47	2.47	13.2
Valor Promedio 10.6 ± 0.1			2.62	0.65			2.81	3.74	107.2

σ = Desviación estándar ; HA^{3-} : Citrato tribásico de sodio ; l = 1 cm.

Equipo : Espectrofotómetro "Unicam S.P. 500 " ; $\lambda_{\text{agua}} = 254 \text{ nm}$; $\lambda_{CHCl_3} = 274 \text{ nm}$.

TABLA Nº 6

INTERVALOS PARA K_{DPTU} AL 95% y 99% L.C.

K_{DPTU} EN FUNCION DEL pH

pH -Log H ⁺	K_{DPTU} Constante Reparto	Tang. β	θ Grados	$d_{95\%}$	$d_{99\%}$	$\sigma_{95\%}$	$\sigma_{99\%}$	Intervalo	
								95%	99%
1.2	104.3	0.38	35	2.44	3.56	1×10^{-2}	2.2×10^{-2}	93.2-117.4	89-124
2.1	82	0.65	33	2.438	3.56	7×10^{-3}	1.6×10^{-2}	91 - 74.2	71-96
3.3	111.5	0.48	35	2.438	3.59	1.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}	98-128	93.2-135
4.6	112.8	0.48	35	2.438	3.69	1×10^{-2}	2.3×10^{-2}	106-133	101-141
10.8	130.7	1.32	48	2.438	3.66	1.8×10^{-2}	3.3×10^{-2}	108-169	98 - 173
12.8	13.2	0.81	29	2.400	3.69	2.2×10^{-2}	4.6×10^{-3}	11.3-16.2	10.8-17
1.2-12.8	\bar{K}_{DPTU} 107	0.54	33	2.180	3.01	3×10^{-3}	6×10^{-3}	104-110.3	103 -117

K_{DPTU} = Constante de reparto de la difeniltiurea.

Figura Nº 8

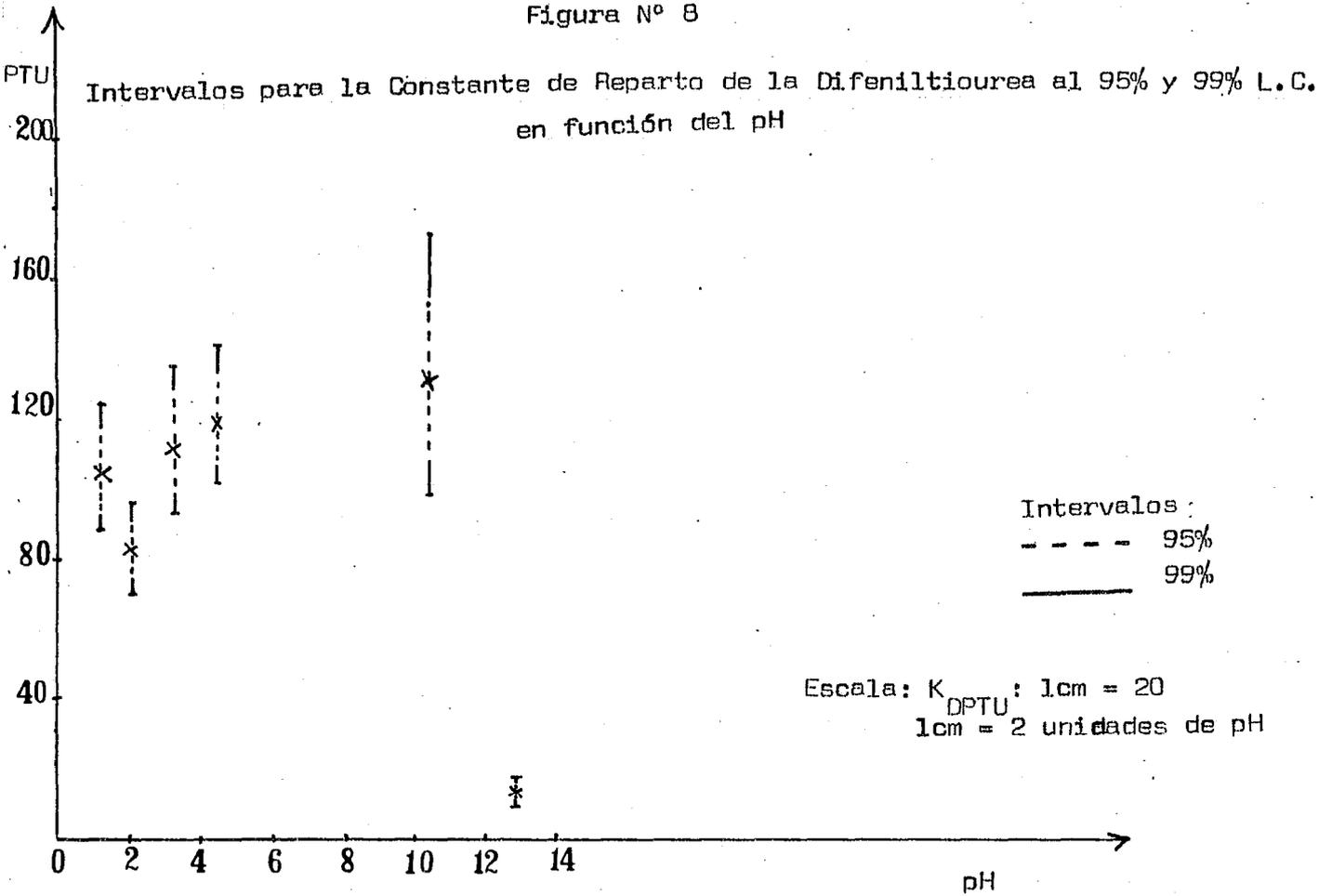
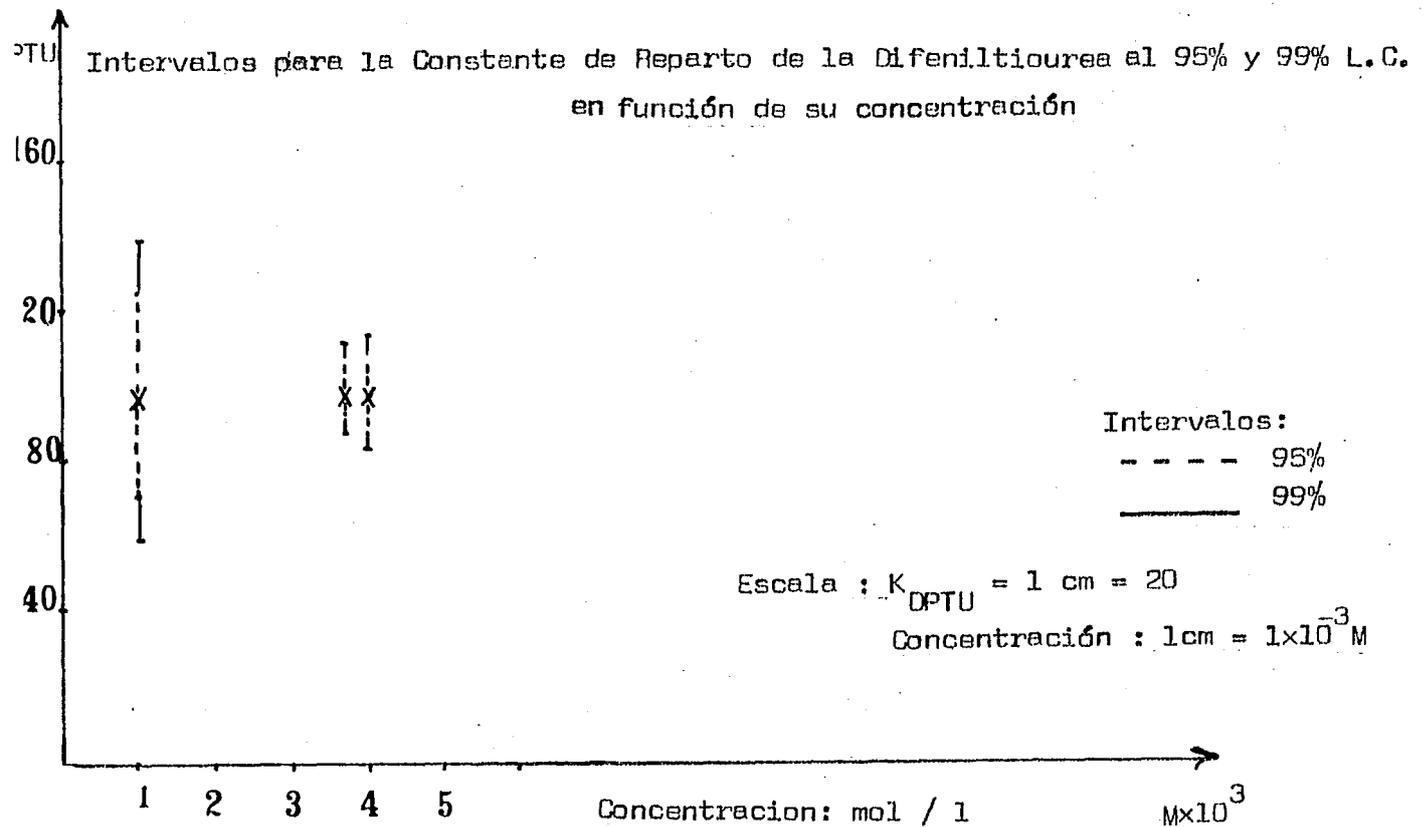


Figura Nº 9



Por tanto se puede asumir que los valores de K'_{DPTU} , obtenidos en el intervalo : $10.6 \geq pH \geq 1.2$ son similares, y representan los resultados encontrados, para la misma constante, cuya determinación se ha repetido cinco veces. Se puede expresar, entonces, un valor promedio para la constante de reparto aparente de la DPTU, en este intervalo de pH:

$$\bar{K}'_{DPTU} = \frac{[\overline{DPTU}]_{CHCl_3}}{[\overline{DPTU}]_{Agua}}$$

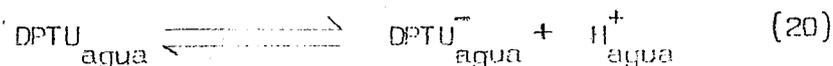
Para ello se calcula la concentración promedio de difeniltiourea en cada fase, a partir de las concentraciones determinadas anteriormente, para cada uno de los cinco sistemas. Tabla N° 5.

El valor promedio encontrado es, $K'_{DPTU} = 107.5 \pm 3.5$ (L.C. 95%), el intervalo de confianza fué calculado según el método estadístico descrito en el anexo de cálculos (Anexo pág. 4), (Tablas N° 5, No 6).

Estos resultados indican que en el intervalo : $1.2 \leq pH \leq 10.6$, no hay ningún efecto del pH sobre el reparto de la difeniltiourea y muy probablemente, la sustancia se encuentra como molécula neutra (DPTU). Por lo contrario el valor de K'_{DPTU} observado a $pH = 12.8$ es muy diferente siendo $K'_{12.8} < K'_{10.6}$, esto indica que la concentración total de DPTU en agua, aumenta. La difeniltiourea exhibe sus propiedades ácido-base, en un dominio de $pH > 11$, comportándose como un ácido muy débil. Dicho de otro modo, el valor de $K'_{12.8}$, más pequeño que en el resto del intervalo de pH, significa que la concentración de DPTU extraída en la fase orgánica ha disminuido considerablemente; por tanto en estos medios el pH afecta la extracción, dando lugar a la disociación de la DPTU en la fase acuosa, como consecuencia las especies iónicas se disuelven en

el agua y la DPTU neutra en el cloroformo.

El equilibrio y la constante de disociación de la difeniltiourea en agua, se pueden expresar de la manera siguiente :



$$K_a = \frac{|\text{DPTU}^{-}| |\text{H}^{+}|}{|\text{DPTU}|} \quad (21)$$

La expresión de la constante de reparto para la difeniltiourea, en el intervalo de pH: $11 \geq \text{pH} \geq 1.2$, es :

$$(22) \quad K_{\text{DPTU}} = \frac{|\text{DPTU}|_{\text{CHCl}_3}}{|\text{DPTU}|_{\text{agua}}}, \quad K_{\text{DPTU}} = 107.5 \pm 3.5 \text{ (L.C.95\%)}$$

Esta constante es independiente del pH y en ella interviene únicamente la actividad de la especie asociada (DPTU) .

A pH=12.8 , la expresión de la constante de reparto aparente es la siguiente :

$$(23) \quad K'_{\text{DPTU}} = \frac{|\text{DPTU}|_{\text{CHCl}_3}}{\sum |\text{DPTU}|_{\text{agua}}}, \quad K'_{\text{DPTU}} = 13.5 \pm 2.5 \text{ (L.C.95\%)}$$

En esta constante la actividad de la difeniltiourea en la fase acuosa, incluye las diferentes especies químicas en las que exista la sustancia a este valor de pH. Esta constante puede expresarse en función de la concentración del protón, por medio de las ecuaciones (20), (21) y del siguiente balance de masas:

$$\sum |DPTU|_{\text{agua}} = |DPTU|_{\text{agua}} + |DPTU^-|_{\text{agua}} \quad (24)$$

que puede escribirse en términos de K_a :

$$\sum |DPTU|_{\text{agua}} = |DPTU|_{\text{agua}} \left[1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right] \quad (25)$$

y sustituyendo esta expresión en la ecuación general de reparto aparente (23), se obtiene :

$$K'_{DPTU} = \frac{|DPTU|_{CHCl_3}}{|DPTU|_{\text{agua}} \left[1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right]} \quad (26)$$

reemplazando (22), finalmente se obtiene :

$$K'_{DPTU} = \frac{K_{DPTU}}{\left[1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right]} \quad (27)$$

A partir de esta expresión se puede calcular el valor de la constante de disociación de la difeniltiourea . Utilizando los valores encontrados para la constante de reparto, $K_{DPTU} = 107.5$ y $K'_{DPTU} = 13.5$ (pH=12.8) se obtiene : $K_a = 10^{-12}$. De igual forma se puede calcular el valor de K_a a partir de los valores límites de los intervalos al 95% y 99% de confianza, encontrados para K'_{DPTU} . Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla No 7.

Se concluye que la difeniltiourea presenta propiedades ácido-base:

TABLA 12 7

VALORES DE pKa DE LA DIFENILTIOUREA

K	Valor de la constante	Intervalos para la constante 95% (L.C.)	Intervalos para la constante 99% (L.C.)
Constante Reparto K_{DFTU}	13.5	11.3 - 15.6	10.6 - 17
Constante de Acidez Ka	10^{-12}	$10^{-11.37}$ - 10^{-12}	$10^{-11.82}$ - $10^{-12.1}$
$-\log Ka = pKa$	12	11.9 - 12	11.8 - 12

$$pKa = 12 \pm 0.08 \text{ (L.C. 95\%)}$$

$$pKa = 12 \pm 0.12 \text{ (L.C. 99\%)}$$

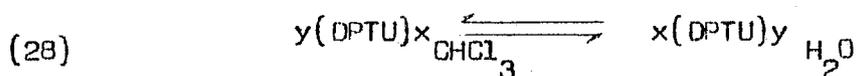
en el agua y que se comporta como un ácido muy debil ($DPTU, K_a = 12$).

Ya se han estudiado las propiedades ácido-base de la difeniltio-urea, otro aspecto de gran interes, es saber si la difeniltiourea se encuentra en igual forma en los disolventes agua y cloroformo; con tal fin se estudia el reparto de la DPTU en función de su concentración inicial.

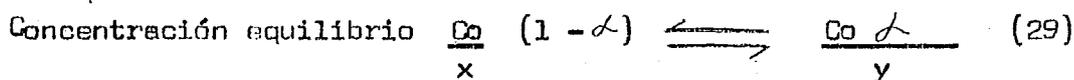
b. Constante de reparto de la DPTU en función de su concentración

Con este estudio, realizado a $pH = 2$, se quiere predecir cualitativamente si el reparto de la difeniltiourea varía ó permanece constante al cambiar la concentración inicial de la DPTU en fase orgánica. Si el reparto cambia, la hipótesis de que la molécula de DPTU es idéntica en las dos fases, no se verifica; por el contrario si el reparto permanece igual se puede concluir que la DPTU existe de igual forma en los dos disolventes.

En efecto, supuesto el siguiente equilibrio de polimerización en los dos disolventes:



Concentración inicial C_0



α = Grado de disociación.

La expresión de la constante de la reacción, está dada por:

$$K = \frac{|(DPTU)_x|^y}{|(DPTU)_y|^x}$$

sustituyendo las concentraciones, de las especies, en el equilibrio en la ecuación anterior, se obtiene:

$$K = \frac{\left| \frac{C_0}{x} \right|^y (1 - \alpha)^y}{\left| \frac{C_0}{y} \right|^x (\alpha)^x} \quad (30)$$

ó

$$K \frac{x^y}{y^x} = \frac{K_1}{C_0^{y-x}} = \frac{(1 - \alpha)^y}{\alpha^x} \quad (31)$$

De la última igualdad obtenida se deduce que la relación $\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^y$ es función de C_0 , si $x \neq y$ y la relación varía con el cambio de la concentración de la sustancia, indicando que el grado de polimerización es diferente en los dos disolventes estudiados. Si $x = y$, se tiene $\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^y = \text{cte}$ y no depende de C_0 , la relación permanece invariable al modificar la concentración de la sustancia, en tal caso se puede concluir que el grado de polimerización de la sustancia es igual en los dos disolventes.

Procedimiento

Se prepararon disoluciones de difeniltiourea de concentración total variable, ($1 \times 10^{-3} \text{ M} \leq |DPTU| \leq 4 \times 10^{-3} \text{ M}$), en cloroformo. La fase acuosa en este experimento se preparó a pH constante (pH=2) y fuerza iónica $I = 0.1$. Se mezclan 25ml de cada una de estas disoluciones orgánicas con un volumen igual de fase acuosa. Luego de agitar las mezclas durante media hora, se separan las fases y se toman alícuotas adecuadas para determinar la concentración de la DPTU, por espectroscopía.

Las lecturas de absorbancia se hacen, en las condiciones previamente establecidas para cada disolvente. Una vez calculadas las concentraciones de la DPTU, utilizando las curvas patrón obtenidas anteriormente, se pueden determinar los valores para la constante, K_{DPTU} , en estas condiciones.

Los valores de K_{DPTU} encontrados en el intervalo:
 $1 \times 10^{-3} M \leq |DPTU| \leq 4 \times 10^{-3} M$, aparentemente son similares. Tabla No 8. Estos resultados son tratados estadísticamente según el método descrito en el anexo de cálculo, páginas 4,5. Según la Tabla No 9 y la gráfica No 9, se observa que los intervalos para los valores de la constante, K_{DPTU} , obtenidos al 95% y 99% (L.C.), se superponen entre sí. Estos valores también están incluidos en los intervalos encontrados para la K_{DPTU} determinada en el intervalo: $1.2 \leq pH \leq 10.6$, Tabla No 6.

Se concluye que a $pH = 2$, la relación $\frac{K}{(co)^{y-x}}$, es independiente de Co , según la ecuación (31), x es igual a y ($x = y$), por lo tanto el grado de polimerización de la difeniltiourea es el mismo en el cloroformo y el agua, admitiendo que existe como monómero, (DPTU).

./.

TABLA N° 8

CONSTANTE DE REPARTO DE LA DPTU EN FUNCION DE SU CONCENTRACION

Concentración inicial de DPTU (mol/l) $\times 10^3$	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA			K _{DPTU} Constante de Reparto
	Absorbancia	Dilución	$C \times 10^5$ (mol/l)	$\sigma \times 10^6$ Desv. Est.	Absorbancia	$C \times 10^4$ (mol/l)	$\sigma \times 10^5$ Desv. Est.	
1	0.15	1/1	0.935	0.99	0.23	1/100 8.89		95
1	0.15	1/1	0.935		0.24	1/100 9.28	4.73	99.2
3.7	0.55	1/1	3.42	1.19	0.85	1/100 33.2	6.07	97
4	0.51	1/1	3.15	1.17	0.80	1/100 31.3	6.3	97

σ = Desviación estándar

Equipo : Espectrofotómetro "Unicam S.P. 500"

$\lambda_{H_2O} = 254 \text{ nm.}$

$\lambda_{CHCl_3} = 274 \text{ nm.}$

l = 1 cm.

Fase Acuosa: pH = 2_{exp.}

Fuerza iónica (I) = 0.1 Disolución buffer :

HCl = 10^{-2} M
NaCl = 9×10^{-2} M

TABLA Nº 9

INTERVALOS PARA K_{DPTU} EN FUNCION DE SU CONCENTRACION

LIMITES DE CONFIANZA 95% y 99%

DPTU (mol/lit) $\times 10^3$	K_{DPTU} Constante Rearto	Tang. θ	θ° ($^\circ$) Grados	$d_{95\%}$	$d_{99\%}$	$g_{95\%}$ $\times 10^3$	$g_{99\%}$ $\times 10^2$	Intervalo	
								95%	99%
1	97.1	0.49	26	2.357	3.428	12.5	1.91	71 - 125	69 - 136
3.7	97	0.53	28	2.436	3.536	7.2	1.52	88 - 107.7	88. - 112
4	97	0.556	29	2.436	3.556	8	1.72	98 - 107.8	84- 114

CONCLUSIONES

De los estudios descritos y los resultados obtenidos en este capítulo, se derivan las siguientes conclusiones :

La difeniltiourea (DPTU) cumple con la ley de Beer en los disolventes agua y cloroformo en los intervalos de concentración de 1×10^{-5} M a 5×10^{-5} M y 0.5×10^{-5} a 4×10^{-5} M, respectivamente. Por lo tanto es posible la valoración espectroscópica de este reactivo en agua y cloroformo, con los valores de $\epsilon_{H_2O} = 16082$ y $\epsilon_{CHCl_3} = 25600$ encontrados

El valor de la constante de reparto de la DPTU a pH menor de 10.6 es, $K = 107.5 \pm 3.5$ (L.C. 95%). Este valor es independiente del pH en el intervalo $1.2 \leq \text{pH} \leq 10.6$

A pH = 12.8 la constante de reparto aparente es $K' = 13.5 \pm 2.2$ (L.C. 95%)

Se comprobó que la DPTU exhibe propiedades ácido-base, en medio acuoso, comportándose como ácido muy débil (DPTU) ó como base bastante fuerte: (DPTU)⁻.

El valor calculado de la constante de disociación de la DPTU en agua, es $K_a = 10^{-12}$.

En el intervalo de pH estudiado $1.1 \leq \text{pH} \leq 12.6$, no se detectó un punto isobéptico para la difeniltiourea.

A pH=2 el grado de polimerización de la DPTU en cloroformo y agua es el mismo.

Una vez conocidos estos datos, se utilizarán en el estudio del complejo $AgCl(DPTU)_m$, que se describe en el siguiente capítulo.

II . ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$

En este capítulo el objetivo es estudiar el complejo que forma la DPTU con la plata en presencia de cloruros, en medio acuoso. El mayor interés es predecir su fórmula, constante de disociación y constante de reparto real entre cloroformo y agua. Para ello se emplean las constantes de reparto y disociación de la DPTU, valores que fueron determinados en el primer capítulo.

Estos datos sobre el complejo, serán de gran utilidad en el campo de la química analítica, especialmente en el caso de separación de iones en mezclas, puesto que permitirán hacer predicciones y seleccionar las condiciones de trabajo experimental.

El estudio del complejo se realiza mediante la determinación previa de la constante de reparto aparente de la plata, $K'_{\text{Ag}(\text{I})}$ en tres sistemas diferentes: la primera se efectúa en presencia de cantidades variables de precipitado de cloruro de plata; en las dos restantes, el estudio se hace en ausencia de precipitado, variando el pH en la segunda y finalmente, en latercera, usando concentraciones semejantes de los reactivos.

En la primera parte del capítulo se presentan estos estudios y se discuten los valores de $K'_{\text{Ag}(\text{I})}$ así obtenidos.

Con el fin de poder extraer conclusiones de los resultados, se postula la hipótesis de que el complejo formado es de tipo mixto-neutro y que se trata del mismo producto en los dos disolventes, $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$. (1)

En la segunda parte del capítulo se interpretan los resultados con el propósito de deducir la fórmula del complejo: a partir de los resultados del estudio de $K'_{\text{Ag}(\text{I})}$ en presencia de precipitado y mediante varias hipótesis sobre el valor de m, se obtiene la constante de disociación del complejo.

Los valores así obtenidos se corroboran en los otros dos estudios realizados. Finalmente, se propone una fórmula para el complejo y se dan los datos de constantes de disociación y de reparto real.

A - CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA , $K'_{Ag(I)}$

Se estudia la constante de reparto aparente de la plata entre cloroformo y agua, en presencia de cloruros y difeniltiourea. Se emplea como método de detección un trazador de plata, determinando la concentración de acuerdo a las leyes de la dilución isotópica. Esta técnica es rápida y permite conocer la concentración total de la plata en los dos disolventes después de la extracción.

La constante de reparto aparente de la plata se determina con el fin de estudiar posteriormente el complejo $AgCl(DPTU)_m$ y estimar la magnitud de su constante de disociación, en medio acuoso. Para ello es necesario conocer la concentración en el equilibrio de las especies que lo constituyen. La determinación de la concentración de cloruros y difeniltiourea, no presente ninguna dificultad: para la difeniltiourea se cuenta con su constante de reparto, determinada en el capítulo anterior y en el caso de los cloruros, se puede conocer por medio de sencillos balances de masas. El estudio se realizó en presencia de cloruro de plata precipitado, para deducir la concentración de plata libre a partir de su producto de solubilidad. El precipitado remanente se redissuelve con otro quelatante, la ditizona, que permite su cuantificación por espectroscopia. En total se presentan tres casos, variando la concentración de DPTU y consecuentemente la cantidad de precipitado.

El estudio de la constante, $K'_{Ag(I)}$, en función del pH se hace en presencia de exceso de DPTU, con el objeto de concluir si al variar el pH la constante sufre o no modificaciones y comprobar la hipótesis del complejo mixto neutro.

La experiencia con concentraciones vecinas de los reactivos, per-

mite comprobar los valores propuestos para la constante de disociación del complejo, K_m . Primero se presenta el estudio en función del precipitado de cloruro de plata.

1. Constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, en presencia de precipitado de cloruro de plata.

La reacción que tiene lugar en el proceso de extracción de un ión, usando un reactivo quelatante, se puede considerar como una reacción química heterogénea ya que involucra dos fases y se trata además de un equilibrio complejo. En términos generales el equilibrio de extracción depende de las reacciones secundarias que presenten los reactivos: Disociación del quelatante, hidrólisis del ión problema, posibles reacciones parásitas con iones extraños en la fase acuosa, etc. Por tanto es necesario conocer previamente las propiedades del ión que se desea extraer como también las del quelatante a usar. De esta forma se puede describir cuantitativamente el problema y además enmascarar las reacciones interferentes, seleccionando el pH, complejando los iones extraños etc.

El equilibrio de extracción se puede describir mediante la constante de equilibrio por la de reparto del ión problema.

Para visualizar un poco el problema se plantea ahora un caso teórico relativamente sencillo. Se supone una disolución acuosa de un ión metálico, M^+ , con un anión, X^- , y un reactivo quelatante, HA (cuyas propiedades ácido-base son conocidas), en contacto con un disolvente orgánico de baja constante dieléctrica. Se desea conocer las propiedades del complejo mixto-neutro $MX(HA)_m$, que se forma en estas condiciones, a partir del estudio del reparto del ión, M^+ , entre los dos disolventes. Este complejo y el quelatante son los únicos susceptibles de disolverse en las dos fases.

Se sabe que en el agua se pueden formar los complejos MX, MX₂⁻ y MOH, cuyas constantes de formación se conocen. La expresión de la constante de reparto aparente del metal, que puede determinarse experimentalmente, es la siguiente :

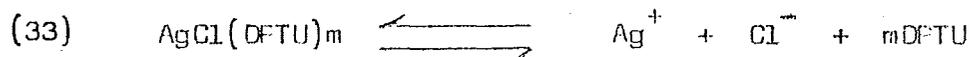
$$(32) \quad K'_{M(I)} = \frac{|M(I)|_{S_1}}{\sum |M(I)|_{S_2}} = \frac{|MX(HA)_m|_{S_1}}{\left[|M^+| + |MX| + |MX_2^-| + |MOH| + |MX(HA)_m| \right]_{S_2}}$$

$|M(I)|_{S_1}$ = Actividad del complejo MX(HA)_m en el disolvente orgánico

$\sum |M(I)|_{S_2}$ = Actividad total de M(I), en todas sus formas en fase acuosa .

Si se conocen las concentraciones iniciales y las de equilibrio para las especies M⁺, HA y X⁻, es posible deducir las de los complejos sencillos MX, MX₂⁻ y MOH. Partiendo de estos datos calculados y del reparto aparente de M(I), se puede determinar la concentración del complejo mixto en el agua y deducir entonces su constante de disociación y de reparto real.

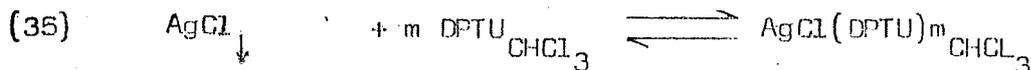
En este caso particular la reacción de disociación del complejo AgCl(DPTU)_m que se quiere estudiar es :



y su constante :

$$K'_m = \frac{|Ag^+| |Cl^-| |DPTU|^m}{|AgCl(DPTU)_m|} \quad (34)$$

Para obtener el valor de Km se estudiara el equilibrio de reparto de la plata, entre cloroformo y agua, en presencia de difeniltiourea (DPTU) y cloruros en exceso :



La constante de reparto aparente de la plata se expresa por :

$$K'_{\text{Ag(I)}} = \frac{\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{CHCl}_3}}{\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (36)$$

$\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{CHCl}_3}$ = Actividad total de la plata en cloroformo.

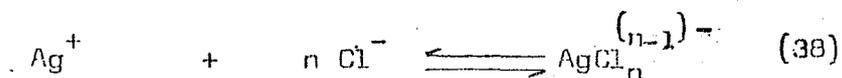
$\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{H}_2\text{O}}$ = Actividad total de la plata en agua.

Debido a que el cloroformo es un disolvente poco disociante, los iones plata, cloruros etc. no se disuelven en la fase orgánica; la cantidad de AgCl, extraída se considera despreciable frente a la concentración de complejo, $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$, en el cloroformo, después de la extracción. Esta consideración permite simplificar la expresión para $\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{CHCl}_3}$ de la forma :

$$\sum |\text{Ag(I)}|_{\text{CHCl}_3} = |\text{AgCl}(\text{DPTU})_m|_{\text{CHCl}_3} \quad (37)$$

En el balance de masa de la plata en la fase acuosa se deben tener en cuenta todas las posibles reacciones que presenta con los iones cloruros (Cl^-) y los hidroxilos (OH^-).

Las reacciones interferentes con los cloruros son:



$$\beta_n = \frac{|\text{AgCl}_n^{-(n-1)}|}{|\text{Ag}^+| |\text{Cl}^-|^n} \quad (39)$$

Para:

n =	1	2	3	4	
log β_n =	2.9	4.7	5	5.9	(I = 0.2)

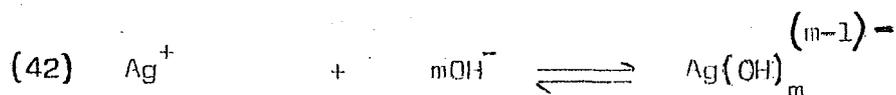
β_n = Constante global de formación del complejo AgCl_n^{n-1}

Y



$$(41) \quad s = |\text{Ag}^+|_x |\text{Cl}^-| = 10^{-9.7} \quad (I = 0.1)$$

Las posibles reacciones con los iones hidroxilos son:



Para :

m =	1	2	3	
log β_m =	2.3	3.6	4.8	(I = 0.1)

Y el equilibrio de precipitación correspondiente:



$$s = [\text{Ag}^+], [\text{OH}^-] = 10^{-7.6} \quad (I = 0.1)$$

Con el propósito de evitar las reacciones interferentes con los iones hidroxilos, se fija el pH de la solución, (pH = 2), en donde la hidrólisis del ión plata, (Ag^+), es despreciable, como se comprueba en el cálculo siguiente :

$$[\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ M.} \quad [\text{Ag}^+], [\text{OH}^-] = 10^{-7.6}$$

$$I = 0.1 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-6}$$

En una solución acuosa de iones plata $[\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ M.}$ y fuerza iónica $I = 0.1$, la concentración de hidroxilos requerida para iniciar la precipitación es $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M.}$, concentración que corresponde a un pH = 8; por tanto a pH = 2 no existe precipitado $\text{AgOH} \downarrow$; A este nivel de acidez, los complejos, $(\text{Ag}(\text{OH})_m)^{(m-1)-}$, también son despreciables :

Para el primer complejo : $m = 1$ y $\beta_1 = 10^{2.3}$, se tiene :

$$\frac{[\text{AgOH}]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]} = 10^{2.3}$$

$$\frac{[\text{AgOH}]}{[\text{Ag}^+]} = 10^{2.3} [\text{OH}^-], \text{ pH}=2, [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ M}$$

$$\frac{[\text{AgOH}]}{[\text{Ag}^+]} = 10^{-10} \quad \text{y} \quad [\text{AgOH}] = 10^{-10} [\text{Ag}^+]$$

A este valor de pH, la concentración del complejo AgOH es 10^{-10} veces más

pequeña que la de la plata, (Ag^+), por lo tanto despreciable, consecuentemente los complejos superiores, ($\text{Ag}(\text{OH})_m$)^{(m-1)-}, $m \neq 1$, están menos favorecidos y se puede considerar que no se forman a este pH. Con base en las consideraciones anteriores, la concentración de la plata, $\text{Ag}_{(I)}$ en la fase acuosa se puede expresar como:

$$\sum |\text{Ag}^+| = |\text{Ag}^+| + |\text{AgCl}| + |\text{AgCl}_2^{-1}| + |\text{AgCl}_3^{-2}| + |\text{AgCl}_4^{-3}| + |\text{AgCl}(\text{DPTU})_m| \quad (44)$$

que se puede escribir en función de las constantes de formación de cada uno de los complejos, así:

$$\sum |\text{Ag}^+| = |\text{Ag}^+| \times \left[1 + 10^{2.9} |\text{Cl}^-| + 10^{4.7} |\text{Cl}^-|^2 + \dots + \frac{|\text{Cl}^-|^m |\text{DPTU}|^m}{K_m} \right] \quad (45)$$

Finalmente se obtiene la siguiente expresión para la constante de reparto aparente de la plata :

(46)

$$K_{\text{Ag}(I)}^* = \frac{|\text{AgCl}(\text{DPTU})_m| \text{CHCl}_3}{|\text{Ag}^+| \times \left[1 + 10^{2.9} |\text{Cl}^-| + 10^{4.7} |\text{Cl}^-|^2 + \dots + \frac{|\text{Cl}^-|^m |\text{DPTU}|^m}{K_m} \right]}$$

Para determinar los valores de K_m y m , se necesita conocer previamente la concentración de iones plata, cloruros y la de la molécula de difeniltio-urea en fase acuosa. Con estos datos y teniendo en cuenta la expresión de la constante de disociación del complejo $\text{AgCl}(\text{DPTU})_m$, m desconocido, se puede deducir el valor de la relación $\frac{(\text{DPTU})^m}{K_m}$, que es función de la concentración del complejo en fase acuosa. Para calcular la constante K_m , a partir

de esta relación, se postulan varias hipótesis sobre el valor más probable de m , de acuerdo a las condiciones experimentales.

La determinación de la concentración global de la plata disuelta en las dos fases, se hace por el método de dilución isotópica, estos datos permiten conocer el valor de la constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$.

El cálculo de la concentración de cloruros y difeniltiourea libres en la fase acuosa, se facilita si se trabaja en exceso de estas especies y con volúmenes iguales de los dos disolventes.

El balance de masas para los cloruros es el siguiente :

$$(47) \quad |Cl^-|_0 \times V_{ac.} = |Cl^-| \cdot V_{ac.} + |AgCl| \cdot V_{ac.} + 2 |AgCl_2^-| \cdot V_{ac.} + \dots + |AgCl(DPTU)_m| \cdot V_{ac.} \\ + |AgCl(DPTU)|_{CHCl_3} \cdot V_{CHCl_3}$$

Si los valores de la constante de reparto aparente encontrados son altos, se puede considerar que toda la plata se encuentra primordialmente en el disolvente orgánico y por lo tanto el consumo de cloruros se debe esencialmente a la formación del complejo mixto en el cloroformo:

$$|AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} \gg \left[|AgCl| + 2 |AgCl_2^-| + \dots + |AgCl(DPTU)_m| \right]_{ac.} \quad (48)$$

Si los volúmenes de las dos fases son iguales ($V_{ac.} = V_{CHCl_3}$), la expresión del balance de masa se puede simplificar así:

$$|Cl^-|_0 = |Cl^-|_{ac.} + |AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} \quad (49)$$

El balance de masas para la difeniltiourea está dado por la relación

siguiente :

$$(50) \quad |DPTU|_0 = m |AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} + m |AgCl(DPTU)_m|_{ac.} + |DPTU|_{CHCl_3} + |DPTU|_{ac.}$$

La concentración de la difeniltiourea en la fase acuosa se deduce según el valor de m hipotético, utilizando su constante de reparto entre cloroformo y agua, determinada en el primer capítulo, y considerando despreciable la concentración del complejo mixto en fase acuosa frente a la de la fase orgánica : $|AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} \gg |AgCl(DPTU)_m|_{ac.}$

$$y \quad |DPTU|_{CHCl_3} \gg |DPTU|_{ac.}$$

se tiene finalmente:

$$|DPTU|_{inicial} = m |AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} + |DPTU|_{CHCl_3} \quad (51)$$

Para conocer la concentración de la plata libre, fué necesario realizar el experimento en presencia de precipitado de cloruro de plata, condición que permite utilizar el valor de su producto de solubilidad y la concentración de cloruros que se deduce de la forma expuesta anteriormente. Fué necesario establecer previamente las concentraciones iniciales de plata, cloruros y difeniltiourea, con el fin de alcanzar el producto de solubilidad del cloruro de plata después de la extracción.

Debido a que el estudio se realizó con concentraciones constantes de cloruro y de plata, la cantidad de precipitado después de la extracción depende directamente de la concentración inicial de difeniltiourea: entre más pequeña sea la concentración de DPTU, menor será la extracción de la plata y más cuantitativa su precipitación en la fase acuosa.

La determinación cuantitativa de la cantidad de plata precipitada, se hizo por reextracción con ditizona, la cual forma con la plata un complejo medible por espectroscopía en la región visible.

A continuación se describen brevemente los métodos analíticos que permitieron realizar este trabajo.

Dilución isotópica

El uso de elementos radiactivos es una de las técnicas más útiles en los estudios de reparto. La alta sensibilidad de los métodos para medir la radioactividad, permite determinar pequeñas concentraciones de un elemento dado, sin que importe la forma en la que se encuentre, es decir se hace una determinación global. Esta particularidad se debe a que todos los isótopos de un mismo elemento, (con igual grado de oxidación), poseen las mismas propiedades químicas.

En el proceso de desintegración de un radioisótopo se emiten partículas que se pueden detectar. Este proceso está regido por las leyes de la probabilidad, así para un elemento radioactivo, X^* , cuya actividad disminuye en un diferencial dX^* por cada unidad de tiempo, se puede escribir

$$(52) \quad - \frac{dX^*}{dt} = K \cdot X^* \quad \delta \quad X^* = X_0^* e^{-Kt}$$

siendo X^* = Actividad en el tiempo t

X_0^* = Actividad en el tiempo $t = 0$

t = Tiempo en seg, min, u horas .

K = Constante de desintegración, en unidad de tiempo.

El método de dilución isotópica se basa en la determinación del cambio de actividad causada por la mezcla de un isótopo estable con un radioisótopo del mismo elemento. Esta técnica permite la determinación del elemento sin necesidad de su separación cuantitativa, la medida de la actividad del trazador puede hacerse directa y rápidamente. El método consiste

* Actividad radioquímica

en añadir una pequeña cantidad de radioisótopo (X^*), de actividad A, a la muestra que contiene el elemento no radiactivo (X) de concentración C, el cual se desea extraer. A partir de la mezcla así obtenida, una vez realizada la extracción se determinan las actividades A_1 y A_2 para los alícuotas de cada fase, empleando un contador de desintegraciones.

El radioisótopo será extraído de igual forma que el isótopo no radiactivo, esto permite escribir la relación siguiente:

$$\frac{C}{A} = \frac{(C_1)_{S1}}{(A_1)_{S1}} = \frac{(C_2)_{S2}}{(A_2)_{S2}} \quad (53)$$

C_1 = Concentración de X en el disolvente S_1 C = Concentración total de X
 C_2 = Concentración de X en el disolvente S_2 A = Actividad total de X
 A_1 = Actividad de X en el disolvente S_1 Volumen de las dos fases: $V_1 = V_2$
 A_2 = Actividad de X en el disolvente S_2 .

Conociendo la concentración inicial del elemento X y las actividades en las dos fases se puede calcular la concentración de X en cada disolvente después de la **extracción**.

Debido a que este método no permite determinar con buena precisión la cantidad de plata precipitada, se recurre a la técnica de reextracción que se describe a continuación.

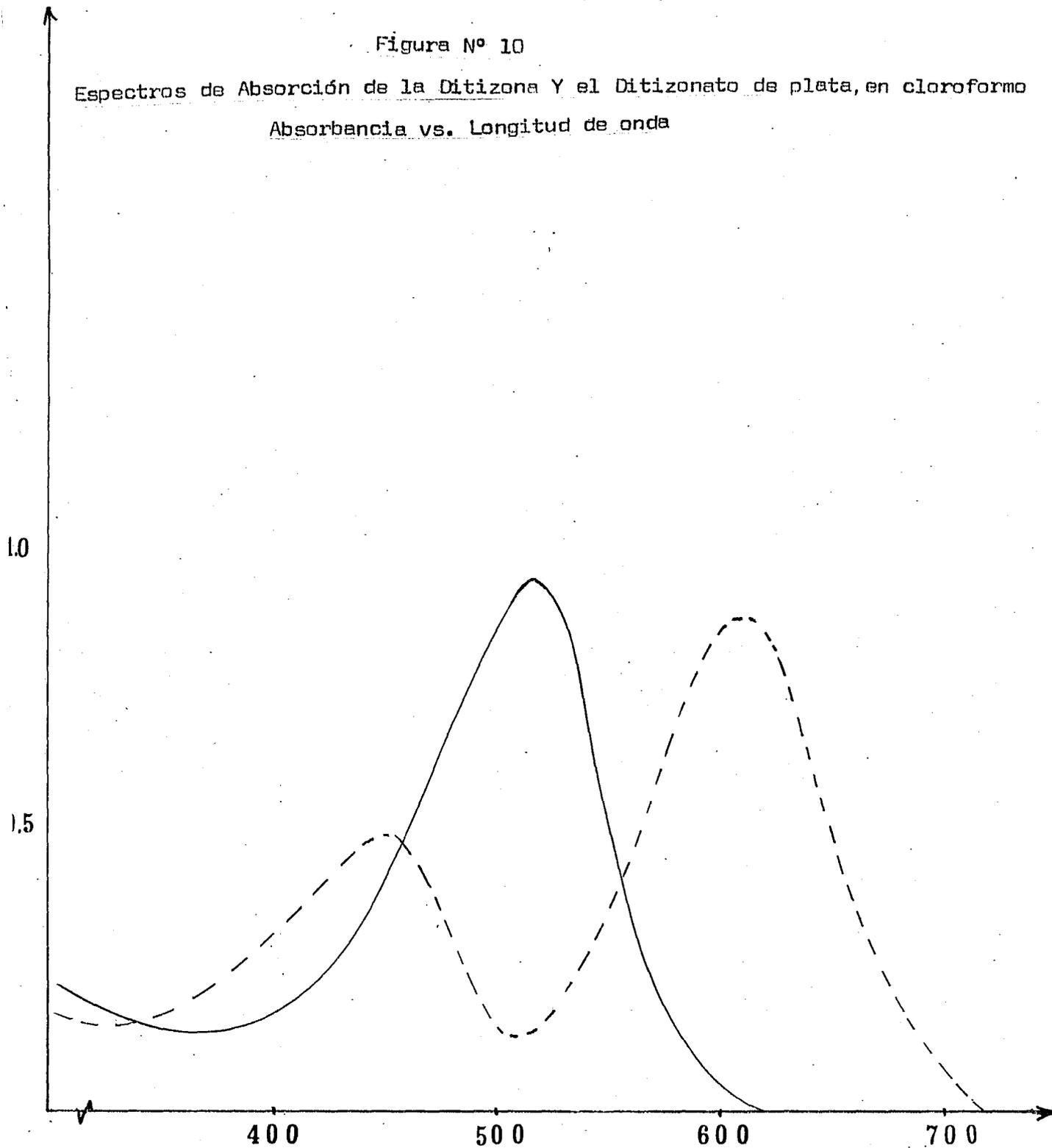
Redisolución del precipitado de cloruro de plata.

Para determinar la cantidad de plata en forma de precipitado, el método que parece más adecuado es la redisolución y reextracción utilizando un reactivo quelatante coloreado (de citizona) que permite hacer la titu-

Figura N° 10

Espectros de Absorción de la Ditizona Y el Ditizonato de plata, en cloroformo

Absorbancia vs. Longitud de onda



Escala : 1 cm. = 25 nm.

Absorbancia = 1 cm \div 0.1

λ nm.

Ditizonato de plata : Línea llena, Ditizona : Línea quebrada

la extracción, la del complejo se encuentra por diferencia. El valor de la absorbancia obtenida a esta longitud de onda es función de la concentración final de la ditizona según la expresión : $A = \epsilon_{HDz}^{600} \cdot l \cdot HDz_{final}$, la concentración final de la ditizona puede expresarse de la forma siguiente:

$$|HDz|_{final} = |HDz|_0 - |AgDz| \quad (57)$$

$|HDz|_0$ = Concentración inicial de ditizona.

$|AgDz|$ = Concentración de ditizonato formado.

Se realizan dos extracciones bajo las mismas condiciones de pH e igual concentración de ditizona (exceso), en una se emplea la muestra problema (el precipitado de plata) y en la otra una disolución de plata, (Ag^+), de concentración conocida y cercana a la de la muestra problema. La expresión de la absorbancia en los dos casos es la siguiente:

$$A = \epsilon_{HDz}^{600} \cdot l \cdot (|HDz|_0 - |AgDz|) \quad (58)$$

Aplicando esta relación a la muestra y al patrón se calcula la concentración del ditizonato de plata para cada uno. Conociendo la concentración inicial de la plata en la disolución patrón, por comparación se deduce la de la muestra problema.

Los resultados obtenidos utilizando estas dos técnicas de análisis se describen a continuación.

Procedimiento

Todos los estudios que se presentan se efectuaron en presencia de precipitado de cloruro de plata y difieren únicamente en la concentración inicial de difeniltioureia en la fase orgánica. Las concentraciones de DPTU

cloruros y plata utilizados son :

$ Ag_{(a)} = 2.4 \times 10^{-2} M$	Sistema No	DPTU (mol/lit)
Fase acuosa: $ Cl^{-} = 8.0 \times 10^{-2} M$	Fase orgánica	1
$ H^{+} = 1.0 \times 10^{-2} M$		5×10^{-2}
Fuerza iónica, I = 0.1		2
		4×10^{-2}
		3
		3×10^{-2}

En estas condiciones se forma el precipitado de cloruro de plata. La actividad de la disolución patrón N° 1, de plata radiactiva ($^{110m}Ag^{+}$) es de 4×10^{-2} mcuries/ml y su concentración es $1.94 \times 10^{-5} M$ como nitrato de plata.

En términos generales se procedió de la siguiente forma, en todos los casos se añadió un volumen conocido de disolución radiactiva a la fase acuosa, de tal forma que el volumen final de esta fué de 25 ml. Luego se puso en contacto con un volumen igual de disolución orgánica y la mezcla se agita durante una hora (agitador magnético). Finalmente se filtra el precipitado de cloruro de plata remanente y se toman alicuotas de cada fase. Los alicuotas de la fase orgánica se diluyen convenientemente. Por último se detecta la actividad (cuentas/minuto) en cada fase utilizando volúmenes iguales de muestra (2 ml.) y un equipo Picker-Nuclear constituido de un detector y un escalador (Anexo pag. 8).

La experiencia en la que se utilizó $|DPTU| = 5 \times 10^{-2} M$, sistema N° 1, se realizó cuatro veces; los datos de cuentas /minuto se encuentran en la Tabla N° 10, en la cual aparecen los valores promedio para cada fase, se incluye la radioactividad correspondiente al medio ambiente (fondo) y el equivalente en cuentas/min. para los 25ml. de disolución inicial. Finalmente la relación de las cuentas de la fase orgánica a las de la fase acuosa indican los valores de la constante de reparto aparente de la plata $K'_{Ag(I)}$

Los valores de constantes, $K'_{Ag(I)}$, encontrados se analizan estadís-

TABLA N° 10

PROMEDIO DE CUENTAS POR MINUTO - CONSTANTE DE REPARTO $K'_{Ag(I)}$

Sistemas Nos 1 - 2 - 3

SISTEMA N° 1

SISTEMA DETERMINACION	Fase	n	\bar{x} \bar{x} - Fondo		\bar{x} 25 ml	$\sigma_{\bar{x}}$ Desv. Esta.	$K'_{Ag(I)}$ Cte Rep.
			(buentas por minuto)				
1 ₁	Ac ₁	8	231	146	1819	37	370
	Or ₁	7	2777	2690	672700	39000	
1 ₂	Ac ₂	6	776	688	8604	317	106
	Or ₂	9	7351	7263	907850	11750	
1 ₃	Ac ₃	10	318	205	2563	213	371
	Or ₃	10	7720	7607	950875	18000	
1 ₄	Ac ₄	10	439	352	4400	237	214
	Or ₄	10	7595	7508	938500	7250	
SISTEMA N° 2							
2 ₁	Ac ₁	10	924	837	10463	30758	70
	Or ₁	10	5996	5909	738625	11313	
SISTEMA N° 3							
3 ₁	Ac ₁	10	2586	2498	31255	650	24
	Or ₁	10	5993	5905	73800	5375	
Fondo		7	87				

TABLA Nº 10

(Continuación)

n = Número de lecturas

\bar{x} = Promedio de lecturas (Desintegraciones / minuto)

$K'_{Ag(I)}$ = Constante de reparto aparente de la plata.

Volumen de la disolución radioactiva utilizada :

Patrón Nº	Ag(I) (mol/lit)	Volumen (ml)	Sistema Nº
1	1.94×10^{-5}	0.2	$1_1, 1_2, 1_3, 5, 8.$
2	1.94×10^{-6}	2	$1_4, 2, 3, 4, 6, 7.$

Alícuota de cada fase, utilizada después de la extracción:

Fase	Alícuota (ml)	Dilución	Sistema Nº
Orgánica	0.1	1/20	$1_1, 5.$
	1	1/10	$1_2, 1_3, 1_4, 2, 3, 4, 6, 7, 8.$
Acuosa	2	1/1	todos.

$\sigma_{\bar{x}}$ = Desviación Estandar

ticamente según el método descrito en el anexo de cálculo (pág. 4). Los valores límites de los intervalos para la constante, calculados al 95% y 99% L.C. se indican en la tabla N° 11.

La concentración de plata en cada fase se calcula a partir de los datos de cuentas por minuto, de la concentración total de plata (conocida) y de la relación (53). Así en el caso del sistema N°1, se tienen los siguientes datos : $A_{ac.} = 1819$ cuentas/min., $A_{total} = 674519$ cuentas/min. $|Ag(I)|_{total} = 2.4 \times 10^{-2} M$, a partir de los cuales se obtiene : $|Ag(I)|_{ac.} = 6.48 \times 10^{-5} M$.

Las concentraciones finales de plata para los demás sistemas se calculan de forma similar, en la tabla N°12 se indican los resultados encontrados incluyendo las desviaciones estandar.

Con los resultados de las concentraciones de plata obtenidos en las cuatro experiencias realizadas para el sistema en presencia de un por ciento de precipitado de cloruro de plata, sistema N°1, se calcula el valor promedio de su constante de reparto aparente de reparto y los intervalos de confianza al 95% y 99% (L.C.) deducidos según el método estadístico indicado (Anexo pág 4) El valor encontrado es : $K'_{Ag(I)} = 210 \pm 30$ (L.C. 95%) . Tablas Nos 11 y 12.

A continuación se describe el método seguido para obtener el porcentaje de plata en forma de cloruro de plata precipitado presente después de la extracción en estos sistemas.

Determinación Cuantitativa del Precipitado de Cloruro de Plata

Esta determinación se realiza después de la primera extracción de la plata con la difeniltioureá en las condiciones ya establecidas. El precipitado remanente de cloruro de plata se separa de cada sistema por filtración, el sólido obtenido (junto con el papel de filtro) se somete a una segunda extracción con exceso de ditizona /La fase acuosa tiene un pH = 4.5, impueto por una disolución buffer de acetato de sodio / ácido acético $10^{-1} M$.

TABLA Nº 11

INTERVALOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO DE LA PLATA, $K'_{Ag(I)}$, 95% y 99% L.C.

SISTEMAS Nos 1 , 2 , 3 .

SISTEMA DETERMINADOR	$K'_{Ag(I)}$	Tang. θ	θ	$d_{95\%}$	$d_{99\%}$	$g_{95\%}$	$g_{99\%}$	INTERVALOS $K'_{Ag(I)}$	
	$\frac{1}{K'_{Ag(I)}}$	θ	(°)					95%	99 %
1_1	370 2.7×10^{-3}	2.848 0.31	18	2.376	3.479	1.87×10^{-2}	4×10^{-2}	429-314 2.33-3.18	289-458 2.18-3.45
1_2	106	1.028	45	2.364	2.363	7.57×10^{-3}	151×10^{-4}	96.6-116	93-121
1_3	371 2.69×10^{-3}	0.05	2.7'	2.275	3.280	1.85×10^{-3}	38.5×10^{-4}	452-306 2.21-3.26	512-291 1.95-3.43
1_4	214 4.67×10^{-3}	0.228	13	2.270	3.244	2.9×10^{-4}	6.25×10^{-4}	243-190 4.11-5.25	258-181 3.87-5.52
PROMEDIO									
$\bar{1}$	210	1.1	45	2.435	3.515	0.01	0.02	180-240	165-255
SISTEMA Nº 2									
2_1	70	0.05	0	2.270	3.280	43.56×10^{-4}	93.1×10^{-4}	65-75.6	63- 78.4
SISTEMA Nº 3									
3_1	24	0.03	0	2.270	3.280	22.1×10^{-4}	46.3×10^{-4}	22.6-25.1	22.2-25.6

TABLA Nº 12

CONCENTRACION FINAL DE PLATA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION

SISTEMAS Nos 1 - 2 - 3 .

SISTEMA Nº 1

SISTEMA DETERMINACION	\bar{x}_{CHCl_3} (Cuent/min)	\bar{x}_{H_2O} (Cuent/min)	$ Ag(I) _{CHCl_3}$ (mol/lit)	$ Ag(I) _{H_2O}$ (mol/lit)	$\sigma_{Ag(I)_{CHCl_3}}$ (Desviación estandar)	$\sigma_{Ag(I)_{H_2O}}$ (Desviación estandar)
1 ₁	672700	1819	2.4×10^{-2}	6.5×10^{-5}	1.39×10^{-3}	1.31×10^{-6}
1 ₂	907850	8604	2.4×10^{-2}	2.2×10^{-4}	2.26×10^{-3}	6.10×10^{-6}
1 ₃	950875	2563	2.4×10^{-2}	6.5×10^{-5}	4.54×10^{-4}	5.30×10^{-6}
1 ₄	938500	4400	2.4×10^{-2}	2.1×10^{-4}	1.81×10^{-4}	6.04×10^{-6}
PROMEDIO						
$\bar{1}$	867481	4347	2.4×10^{-2}	1.2×10^{-4}	1.07×10^{-3}	4.69×10^{-6}
SISTEMA Nº 2						
2 ₁	738625	10463	2.2×10^{-2}	3.1×10^{-4}	3.3×10^{-4}	9.1×10^{-6}
SISTEMA Nº 3						
3 ₁	738000	31225	1.8×10^{-2}	7.3×10^{-4}	1.27×10^{-4}	1.5×10^{-5}

La mezcla se agita manualmente durante dos minutos y después de separar las fases se toman alícuotas para obtener las lecturas de absorbancia a la longitud de onda, $\lambda = 600$ nm. El coeficiente de absorptividad molar de la ditizona en cloroformo, a esta longitud de onda, se determinó previamente con una disolución $[HDz] = 9.9 \times 10^{-6}$ M.; el valor de la absorbancia obtenida es $A = 0.33$ y siendo $l = 1$ cm se obtiene $\epsilon_{HDz} = 33333$ lt/mol.cm. Se utilizó un espectrofotómetro "Metrohm Herisau E 1009".

En cada caso se realiza una extracción con ditizona para disoluciones con concentración de plata conocida y cercana a la de la muestra problema. Las condiciones y los resultados obtenidos se detallan en la Tabla Nº 13.

Con los resultados de absorbancia obtenidos se determina el porcentaje de plata como precipitado de cloruro de plata, según el método expuesto en la página 53, y utilizando la expresión (58). (Anexo de cálculos, p.5). Los resultados obtenidos se encuentran en la página 65, tabla Nº 14, en la cual se indican la concentración de ditizonato formado y la de la plata inicial. El porcentaje de plata en forma de precipitado encontrado para los tres sistemas, es 0.9%, 8.66% y 24.3% respectivamente para los sistemas 1, 2 y 3. Estos resultados indican, como se esperaba, que la extracción de la plata disminuye y el porcentaje de precipitación aumenta con el decrecimiento de la concentración inicial de la difeniltiourea. Estos resultados se utilizan en la deducción de la constante de disociación del complejo, $AgCl(DPTU)_m$, estudio que se presenta más adelante en la sección II-B, p.74.

Las experiencias que a continuación se describen se realizaron variando el pH de la fase acuosa y en presencia de exceso de Cl^- y DPTU.

TABLA Nº 13

REEXTRACION CON DITIZONA SISTEMAS Nos 1, 2, 3.

CONDICIONES - RESULTADOS -

SISTEMA DETERMINACION	FASE ACUOSA		FASE ORGANICA			
	Ión plata, Ag(I), en solución Buffer de AcOH/ AcO ⁻ 0.1 M.		Ditizona en cloroformo		Dilución	Absorbancia $\lambda = 600\text{nm.}$
	Ag ⁺ (mol/l)	Volumen (ml)	HDz (mol/l)	Volumen (ml)		
S ₁	Precipitado	25	1×10^{-3}	25	1/50	0.48
P ₁	2.4×10^{-2}	25	1×10^{-3}	25	1/50	0.46
SISTEMA Nº 2						
S ₂	Precipitado	36.8	4.9×10^{-3}	36.8	1/250	0.45
P ₂	2.4×10^{-3}	25	5×10^{-3}	25	1/150	0.54
SISTEMA Nº 3						
S ₃	Precipitado	26	1×10^{-2}	26	1/500	0.36
P ₃	1×10^{-2}	25	1×10^{-2}	25	1/500	0.12

S = Disolución que contiene el precipitado de cloruro de plata problema.

P = Disolución patrón de nitrato de plata.

pH de la fase acuosa , pH = 4.5 .

Espectrofotómetro : " Metrohm Herisau E1009"

TABLA N° 14

PORCENTAJE DE PLATA COMO PRECIPITADO DE CLORURO DE PLATA
 PRESENTE EN LOS SISTEMAS Nos 1 - 2 - 3 -

Determinación Problema y Patrón	AgDz _{formado} (mol/lit)	Ag ⁺ inicial (mol/lit)	% AgCl Por ciento
S ₁	2.8×10^{-4}	2.2×10^{-4}	0.9
P ₁	3.1×10^{-4}	2.4×10^{-4}	
SISTEMA N° 2			
S ₂	1.5×10^{-3}	2.1×10^{-3}	8.7
P ₂	2.6×10^{-3}	2.4×10^{-3}	
SISTEMA N° 3			
S ₃	0.5×10^{-2}	0.6×10^{-2}	24.3
P ₃	0.8×10^{-2}	1.0×10^{-2}	

2. Estudio del reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$ en caso de exceso de Cl^- y DPTU. Acción del pH.

Con estas experiencias se desea deducir si el cambio del pH de la fase acuosa afecta a la constante de reparto aparente de la plata.

Para evitar la precipitación del hidróxido de plata y la formación de complejos $(Ag(OH)_m)^{(m-1)-}$, el estudio se realiza en el intervalo $1 \leq pH \leq 4$.

Es posible expresar la ecuación de la constante de reparto, $K'_{Ag(I)}$, en función de la concentración de protones, si en la ecuación (46) se expresa la concentración de la difeniltiourea en función de su constante de acidez, K_a , (deducida en el primer capítulo). De esta manera se obtiene:

$$K'_{Ag(I)} = \frac{|AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3}}{Ag^+_{ac.} \left[1 + \beta_1 |Cl^-| + \dots + \frac{|Cl^-|}{K_m} \cdot \frac{|DPTU|_{total}}{\left[1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right]} \right]} \quad (59)$$

Esta ecuación indica la dependencia de $K'_{Ag(I)}$ con respecto a la concentración de protones. A continuación se dan las condiciones experimentales y los resultados obtenidos: Se trabaja en exceso de cloruros y de difeniltiourea. En la fase acuosa se tiene: $|Ag^+| = 10^{-5} M$, $|Cl^-| = 10^{-2} M$; $|DPTU| = 10^{-2} M$. La concentración de protones varía, siendo en los sistemas 4, 5, 6 y 7 respectivamente: $1 \times 10^{-1} M$, $1 \times 10^{-2} M$, $1 \times 10^{-3} M$ y $1 \times 10^{-4} M$. El procedimiento que se siguió en esta experiencia es similar al anterior (caso de la extracción en presencia de precipitado). Los datos promedio de las actividades detectadas en cada caso y los valores obtenidos para la constante de reparto aparente, se dan en la Tabla Nº 15. Estos resultados se someten al tratamiento estadístico conveniente (Anexo, p. 4), que permite calcular los intervalos de confianza para $K'_{Ag(I)}$ indicados en la Tabla Nº 16.

TABLA N° 15

PROMEDIO DE CUENTAS POR MINUTO + CONSTANTE DE REPARTO, $K'_{Ag(I)}$

SISTEMAS Nos 4 - 5 - 6 - 7

SISTEMA N° 4

SISTEMA DETERMINACION	Fase	pH -log H ⁺	\bar{x} x - Fondo \bar{x} 25 ml (Cuentas por minuto)			$\sigma_{\bar{x}}$ Desv. Esta.	$K'_{Ag(I)}$ Const. Rep.
			4 ₁	Or ₁ Ac ₁	1		
SISTEMA N° 5							
5 ₁	Or ₁ Ac ₁	2	6195 338	6109 252	1527250 3150	10250 84	485
5 ₂	Or ₂ Ac ₂	2	7671 192	7579 101	947400 1255	3663 206	755
SISTEMA N° 6							
6 ₁	Or ₁ Ac ₁	3	4766 187	4677 98	584625 12250	11000 238	477
SISTEMA N° 7							
7 ₁	Or ₁ Ac ₁	4	3110 205	3021 116	377625 14500	4940 229	261
	Fondo		89	n = Número de lecturas 8 10		Sistema 5 ₁ los restantes	

SISTEMA N° 4

SISTEMA DETERMINACION	pH	K _{Ag(I)}	Tang. θ	θ	d _{95%}	d _{99%}	g _{95%}	g _{99%}	INTERVALOS	
	-log H ⁺	Cte. Rep.	θ	(°)					95%	99%
4 ₁	1	638	0.133	7°30'	2.271	3.262	1.7x10 ⁻³	3.5x10 ⁻³	612-666	605-684

SISTEMA N° 5

5 ₁	2	485	0.251	15	2.44	3.655	4.2x10 ⁻³	9.5x10 ⁻³	454-521	440-540
5 ₂	2	755	0.419	23	2.297	3.275	0.14x10 ⁻³	2.89x10 ⁻⁴	550-1206	496-1620

PROMEDIO

5	2	592	0.06	5	2.665	3.689	2.5x10 ⁻³	2.3x10 ⁻²	535-651	514-694
---	---	-----	------	---	-------	-------	----------------------	----------------------	---------	---------

SISTEMA N° 6

6 ₁	3	477	0.097	5	2.273	3.268	1.95x10 ⁻³	4.0x10 ⁻³	455-500	447-510
----------------	---	-----	-------	---	-------	-------	-----------------------	----------------------	---------	---------

PROMEDIO

4-5-6,	1 ≤ pH ≤ 3	571	0.27	15	2.44	3.655	0.014	0.033	508-550	479-702
7 ₁	4	261	0.08	5	2.273	3.268	1.3x10 ⁻³	2.7x10 ⁻³	252-271	248-275

TABLA N° 16

SISTEMAS Nos 4 - 5 - 6 - 7 .

INTERVALOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA, K_{Ag(I)}, AL 95% Y 99%
L.C.

Los resultados de esta tabla permiten observar que los intervalos obtenidos para la constante, al 99% (L.C.) se superponen entre sí; el sistema número 7 está fuera de estos límites, sin embargo se puede asumir que los valores de la constante obtenidos para el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 3$ son similares y representan la misma constante determinada tres veces. Por lo tanto se concluye que la constante de reparto aparente de la plata es independiente del pH en el dominio $1 \leq \text{pH} \leq 3$. Se puede calcular el valor promedio de esta constante en el intervalo de pH mencionado, en la siguiente forma :

A partir de los valores de las actividades promedio detectadas en cada fase y conociendo la concentración inicial de la plata, se deduce su concentración final en cada fase, mediante la ecuación (53). Los resultados así obtenidos se encuentran en la Tabla N° 17, que incluye además los datos de desviación estandar para la concentración. Las concentraciones promedio de plata encontradas, permiten ahora calcular el valor promedio de la constante, $K'_{\text{Ag(I)}}$, para $\text{pH} = 2$ y para el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 3$. El tratamiento estadístico indicado en la Tabla N° 16, conduce a los siguientes resultados finales para estos valores :

$$\text{pH} = 2 : \quad K'_{\text{Ag(I)}} = 593 \pm 58 \text{ (L.C.95\%)}$$

$$1 \leq \text{pH} \leq 3 : \quad K'_{\text{Ag(I)}} = 579 \pm 71 \text{ (L.C.95\%)}$$

Ya que no se realizaron otras experiencias para $\text{pH} > 4$, no es posible decir que el reparto de la plata cambia a partir de este valor de pH. El poder complejante de los iones hidroxilo (OH^-), en una disolución acuosa a $\text{pH} = 3$ ó $\text{pH} = 4$ es muy similar; además, la DPTU ($\text{pK}_a = 12$) a este nivel de acidez está presente en disolución acuosa, en forma neutra. Obviamente no se debería observar una variación del valor de $K'_{\text{Ag(I)}}$ siendo probable que ésta

SISTEMA Nº 4

SISTEMA DETERMINACION	pH $-\log H^+ $	\bar{x}_{CHCl_3} (Cuent/min)	\bar{x}_{H_2O}	$ Ag(I) _{CHCl_3}$ (mol / lt)	$ Ag(I) _{H_2O}$	$\sigma_{Ag(I)}_{CHCl_3}$	$\sigma_{Ag(I)}_{H_2O}$ (Desviación estándar)
4 ₁	1	566375	8875	1×10^{-5}	1.6×10^{-8}	2.4×10^{-7}	2.8×10^{-10}
SISTEMA Nº 5							
5 ₁	2	1527250	3150	1×10^{-5}	2.1×10^{-8}	6.69×10^{-8}	5.49×10^{-10}
5 ₂	2	947400	1255	1×10^{-5}	1.3×10^{-8}	3.8×10^{-8}	2.16×10^{-9}
PROMEDIO							
5	2	1237325	2203	1×10^{-5}	1.7×10^{-8}	5.25×10^{-8}	1.35×10^{-9}
SISTEMA Nº 6							
6	3	584625	12250	1×10^{-5}	2.1×10^{-8}	1.88×10^{-7}	4.06×10^{-10}
PROMEDIO							
4-5-6	$1 \leq pH \leq 3$	796108	7776	1×10^{-5}	1.8×10^{-8}	1.33×10^{-7}	8.5×10^{-10}
SISTEMA Nº 7							
7	4	377625	14500	1×10^{-5}	3.8×10^{-8}	1.31×10^{-7}	6.05×10^{-10}

TABLA Nº 17

CONCENTRACION FINAL DE PLATA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
 SISTEMAS Nos 4 - 5 - 6 - 7 . . .

se debe a errores casuales (pipetas, voltaje, etc.) y no a un cambio real de la constante. Se debe tener en cuenta que el número de prácticas realizadas está limitado por el alto costo del método analítico empleado.

Ahora se presentan las condiciones y resultados para la experiencia en presencia de concentraciones vecinas de los reactivos.

3. Constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, en presencia de concentraciones similares y pequeñas de los reactivos

Este tipo de experiencia se realizó para corroborar las hipótesis sobre la fórmula del complejo, $(AgCl(DPTU))_n$, y por ser un caso especial en el que la actividad es igual a la concentración: Sistema No 8

Las concentraciones de los reactivos son las siguientes: $[H^+] = 10^{-2} M$, $[Ag(I)] = 10^{-5} M$, $[Cl^-] = 3.33 \times 10^{-5} M$, $[DPTU]_{CHCl_3} = 2 \times 10^{-5} M$. El procedimiento seguido es similar a los casos anteriores (pag. 57). Esta experiencia se realizó dos veces; en la tabla No 18 se indican los valores promedio de la actividad detectada en cada fase y la equivalente para el volumen inicial de cada una de ellas ($v=25$ ml.). Estos datos son tratados estadísticamente (ver pag. 4) y se obtienen los intervalos indicados en la tabla No 19.

Las concentraciones de plata en las dos fases al final de la extracción se calculan según la relación (53), en la tabla No 20 se dan además los valores de las desviaciones estándar correspondientes. Los intervalos para la $K'_{Ag(I)}$ obtenidos al 95% (L.C.) se superponen para las dos determinaciones, esto indica que los valores son similares. Se puede expresar un valor promedio de esta constante utilizando las concentraciones promedio de plata calculadas para cada fase, según se indica en

TABLA N° 18

PROMEDIO DE CUENTAS POR MINUTO -- CONSTANTE DE REPARTO, $K'_{Ag(I)}$

SISTEMA N° 8

SISTEMA DETERMINACION	Fase	n	\bar{x}	\bar{x} - Fondo	\bar{x} 25 ml	σ_x	$K'_{Ag(I)}$
	(Cuentas por minuto)						Desv. Esta.
θ_1	Ac ₁	6	15921	15835	197943	640	0.97
	Or ₁	7	1625	1539	19243	4800	
θ_2	Ac ₂	6	4064	3977	49707	788	1.13
	Or ₂	10	538	450	56225	2813	

TABLA N° 19

INTERVALOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA $K'_{Ag(I)}$ AL 95% y 99%

SISTEMA DETERMINACION	$K'_{Ag(I)}$ Constante Reparto	Tang. θ	θ (°)	$d_{95\%}$	$d_{99\%}$	$g_{95\%}$	$g_{99\%}$	INTERVALOS	$K'_{Ag(I)}$
								95% 99%	95% 99%
θ_1	0.97	0.144	θ	2.444	3.681	3.6×10^{-3}	8.3×10^{-3}	1.04-0.92	1.07-0.89
	1.02							0.96-1.08	0.93-1.12
θ_2	1.13	0.115	6°30'	2.247	3.199	1.21×10^{-3}	2.7×10^{-2}	1.26-0.99	1.28-0.91
	0.89							0.79-1.00	0.78-1.09
PROMEDIO									
$\bar{\theta}$	0.5	0.268	15	2.440	3.655	8.0×10^{-3}	1.8×10^{-2}	0.86-1.04	0.82-1.09

TABLA N° 20

CONCENTRACION FINAL DE PLATA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMA N° 8

SISTEMA DEFERIMENTACION	\bar{x}_{CHCl_3} (Cuentas /min)	\bar{x}_{H_2O}	$ Ag(I) _{CHCl_3}$ (mol / lt)	$ Ag(I) _{H_2O}$	$\sigma_{Ag(I)_{CHCl_3}}$	$\sigma_{Ag(I)_{H_2O}}$ (Desviación Estandar)
8 ₁	19243	197943	5.1×10^{-6}	4.9×10^{-6}	1.26×10^{-7}	1.59×10^{-8}
8 ₂	56225	49707	4.7×10^{-6}	5.3×10^{-6}	2.30×10^{-7}	8.41×10^{-8}
PROMEDIO						
$\bar{8}$	37734	123825	4.9×10^{-6}	5.1×10^{-6}	1.78×10^{-7}	5.00×10^{-8}

las tablas Nos 19, 20. El valor de $K'_{Ag(I)}$ así obtenido es :

$$K'_{Ag(I)} = 0.95 \pm 0.09 \text{ (L.C. 95\%)}$$

Este valor indica que en estas condiciones solo el 50% de la plata inicial ha sido extraída , es decir que la disolución es tan diluída que el complejo no se alcanza a formar en la fase acuosa y la plata predomina como ión libre , (Ag^+), en dicha fase .

Finalmente se han presentado los tres sistemas estudiados y sus resultados se interpretarán con el fin de deducir la constante de disociación del complejo $AgCl(DFTU)_m$.

B- CONSTANTE DE DISOCIACION DEL COMPLEJO $AgCl(DFTU)_m$.

La determinación del valor de la constante de disociación , K_m , del complejo, $AgCl(DFTU)_m$, se basa en los datos obtenidos para la constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, estudio que se presentó en la primera parte de este capítulo . Para explotar estos resultados, se calculan los valores de K_m , de acuerdo a las hipótesis planteadas sobre m , utilizando el dato de la constante promedio de reparto aparente de la plata obtenida en presencia de 1% de precipitado de cloruro de plata (sistema (b) 1). Estos datos también permiten deducir la concentración del complejo en el agua y la constante de reparto real del complejo . Utilizando los valores de K_m y K_{real} así obtenidos se calcula la constante de reparto aparente para los demás sistemas estudiados (sistemas 2 al 8). Estos valores obtenidos se comparan con las constantes determinadas experimentalmente para eliminar varias hipótesis sobre m , y finalmente se concluye sobre el valor de K_m .

1. Cálculo de la constante de disociación, K_m , a partir de la constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$

Los valores de la constante de disociación del complejo $AgCl(DPTU)_m$ (para cada hipótesis de m .) se pueden calcular a partir del valor promedio de la constante de reparto aparente de la plata en el sistema N°. 1 (1% de precipitado de cloruro de plata), según la expresión (46). Las concentraciones iniciales de los reactivos para este sistema están indicadas en la página N° 57. En base al valor promedio de $K'_{Ag(I)} = 210 \pm 30$ (L.C. 95%) (página 60) y el porcentaje de plata, en forma de cloruro de plata precipitado: 1% (página 63) se puede asumir que toda la plata se encuentra en forma de complejo en la fase orgánica: $|AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3} = 2.4 \times 10^{-2}$ M. De acuerdo a las consideraciones hechas anteriormente sobre el balance de masa para los cloruros (p.50), la concentración de estos iones en el equilibrio en la fase acuosa está dada por la expresión (49); el consumo de cloruros en la fase acuosa se considera despreciable, por lo tanto en este sistema se tiene: $|Cl^-| = 8 \times 10^{-2} - 2.4 \times 10^{-2} = 5.6 \times 10^{-2}$ M. Como el producto de solubilidad del cloruro de plata ha sido alcanzado, se puede calcular la concentración de plata en el equilibrio ($s = 10^{-9.5}$; $I = 0.1$), $|Ag^+| = 5.64 \times 10^{-9}$ M. Sustituyendo estos valores en la expresión de $K'_{Ag(I)}$ se obtiene:

$$K'_{Ag(I)} = \frac{2.4 \times 10^{-2}}{5.64 \times 10^{-9} \left[230 + 5.6 \times 10^{-2} \frac{(DPTU)^m}{K_m} \right]} \quad (60)$$

donde, el valor 230 proviene de los valores de la concentración de cloruros libres en el equilibrio y de los de las constantes de formación de los complejos $(AgCl_n)^{(n-1)-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$). De esta ecuación se deduce el valor para

la relación $\frac{|DPTU|^m}{K_m} = 3.57 \times 10^{-5}$ usando el valor $K'_{Ag(I)} = 210$. De acuerdo a las condiciones experimentales los valores de m, más probables son: 1/3, 1/2, 1 y 2; para el caso m=1/3, la concentración de difeniltiourea libre en la fase orgánica $|DPTU|_{CHCl_3} = 5 \times 10^{-2} - (1/3)2.4 \times 10^{-2} = 4.2 \times 10^{-2}$ M, según el balance de masas indicado en la pág. 51 y utilizando el valor de la constante de reparto de la difeniltiourea $K_{DPTU} = 107.5$ se obtiene finalmente la concentración de la difeniltiourea en la fase acuosa: $|DPTU|_{ac.} = 3.91 \times 10^{-4}$ M y $[DPTU]_{ac.}^{1/3} = 7.31 \times 10^{-2}$ M; el valor de $K_m = 2.04 \times 10^{-7}$. De forma similar se calculan los valores para la constante K_m para cada una de las hipótesis y los valores límites de $K'_{Ag(I)}$ encontrados al 95% y 99%(L.C.) como se indica en las tablas Nos 21, 22 y 23.

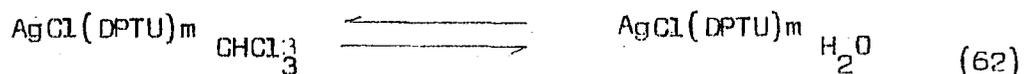
Otra información importante que se obtiene a partir de la constante de reparto aparente de la plata en presencia de 1% de precipitado de $AgCl \downarrow$, es la constante de reparto real del complejo, que será de gran utilidad para deducir teóricamente las constantes de reparto aparente de la plata en los otros sistemas estudiados.

2. Cálculo de la Constante de Reparto Real del complejo $AgCl(DPTU)_m$

La constante de reparto real del complejo se puede expresar de la siguiente forma

$$K_{real} = \frac{|AgCl(DPTU)_m|_{CHCl_3}}{|AgCl(DPTU)_m|_{H_2O}} \quad (61)$$

esta relación representa el equilibrio :



Para deducir este dato se debe conocer primero, la concentración del com-

TABLA Nº 21

CONCENTRACION FINAL DE DIFENILTIOUREA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMA Nº 1

m	$ \text{DPTU} _{\text{CHCl}_3} \times 10^2$ (mol / lt)	$ \text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}} \times 10^4$	$ \text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}}^m$ (mol / lt) ^m
1/3	4.2	3.9	7.31×10^{-2}
1/2	3.8	3.5	1.88×10^{-2}
1	2.6	2.4	2.42×10^{-4}
2	0.2	0.19	3.46×10^{-10}

TABLA Nº 22

VALORES PARA LA CONSTANTE DE DISOCIACION , K_m , PARA CADA VALOR DE m
OBTENIDOS A PARTIR DEL SISTEMA Nº 1

$K'_{\text{Ag(I)}}$	$\frac{ \text{DPTU} ^m}{K_m} \times 10^{-5}$	$K_{1/3} \times 10^7$	$K_{1/2} \times 10^8$	$K_1 \times 10^{10}$	$K_2 \times 10^{16}$
210	3.57	2.04	5.26	6.77	9.7
180	4.18	1.75	4.49	5.78	8.3
240	3.13	2.33	6.00	7.72	11.1
165	4.56	1.60	4.12	5.30	7.59
255	2.94	2.48	6.39	8.30	1.18

TABLA Nº 23

INTERVALOS PARA LA CONSTANTE DE DISOCIACION ,Km, AL 95% y 99%

RESUMEN

m	INTERVALOS Km	
	95%	99%
1/3	$(2.04 \pm 0.29) \times 10^{-7}$	$(2.04 \pm 0.44) \times 10^{-7}$
1/2	$(5.25 \pm 0.75) \times 10^{-8}$	$(5.25 \pm 1.44) \times 10^{-8}$
1	$(6.76 \pm 0.97) \times 10^{-10}$	$(6.76 \pm 1.47) \times 10^{-10}$
2	$(9.7 \pm 1.4) \times 10^{-16}$	$(9.7 \pm 2) \times 10^{-16}$

TABLA Nº 24

VALORES LIMITES PARA LA CONSTANTE DE REPARTO REAL, K_{real} , Y LA CONCENTRACION DEL COMPLEJO EN FASE ACUOSA, $AgCl(DPTU)_m H_2O$ OBTENIDOS AL 95% Y 99% L. C.

L. C. Limite Confianza	$K'_{Ag(I)}$ Cons. Repart.	$ AgCl(DPTU)_m _{H_2O}$ Concentración Complejo	K_{real} Cons. Rep. Real
	210	1.13×10^{-4}	212
95	180	1.32×10^{-4}	182
	240	1.00×10^{-4}	242
99	165	1.44×10^{-4}	167
	255	0.93×10^{-4}	258

plejo que se puede calcular a partir de la ecuación (46) :

$$K'_{Ag(I)} = \frac{2.4 \times 10^{-2}}{1.3 \times 10^{-6} + |AgCl(DFTU)m|_{H_2O}} \quad (63)$$

El término $1.3 \times 10^{-6} M$, representa la concentración total de la plata en la fase acuosa menos la del complejo, ha sido calculado a partir de la concentración de cloruro y plata en el equilibrio y de las constantes de formación de los complejos $(AgCl)_n^{(n-1)-}$. Se conoce por otra parte la concentración del complejo en fase orgánica: $|AgCl(DFTU)m|_{CHCl_3} = 2.4 \times 10^{-2} M$. En efecto si $K'_{Ag(I)} = 213$ se obtiene $|AgCl(DFTU)m|_{H_2O} = 1.13 \times 10^{-4} M$, de igual forma se calculan las concentraciones para el complejo mixto en la fase acuosa utilizando los valores límites de los intervalos obtenidos al 95% y 99% para $K'_{Ag(I)}$. Sustituyendo las concentraciones así obtenidas en la expresión (61) se encuentran finalmente los valores para K_{real} que se indican en la tabla No 24. En resumen se tienen:

$$K_{real} = 212 \pm 30 \quad (L.C. 95\%) \quad \text{y} \quad K_{real} = 212 \pm 46 \quad (L.C. 99\%)$$



Para poder interpretar estos resultados, se calcularán las constantes de reparto aparente de la plata para los sistemas restantes (sistemas del 2 al 8) utilizando los valores de K_m y K_{real} deducidos.

3. Cálculo de la constante de reparto aparente de la plata: $K'_{Ag(I)}$ teórica.

Para corroborar los valores de K_m obtenidos y determinar el valor de n , se calculan las constantes de reparto aparente de la plata para los sistemas del 2 al 8, para ello se utilizan los datos de K_m y K_{real} encontrados en las secciones II-81 y II-82. Estos valores se comparan con

Los datos determinados experimentalmente, permitiendo eliminar varias hipótesis sobre m.

La ecuación 46 para $K'_{Ag(I)}$ puede expresarse en función de la constante de reparto real del complejo (61) : dividiendo el numerador y el denominador entre la concentración del complejo mixto en fase acuosa y expresando la relación resultante en función de las constantes de formación de los complejos presentes :

$$(64) K'_{Ag(I)} = K_{real} \cdot \frac{1}{\frac{K_m}{[OFTU]^m} \left[\frac{1}{[Cl^-]} + \beta_1 + \beta_2 [Cl^-] + \dots + \beta_n [Cl^-]^n \right] + 1}$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de la constante de reparto aparente de la plata utilizando la relación (64) y los valores de K_m y K_{real} (pag. 78)

a. Sistema No 2 .- Los datos de concentración iniciales para este sistema están dados en la página No 57 . El porcentaje de plata en forma de precipitado de cloruro de plata , es de 8.66% (pag. 65) Las concentraciones de cloruro y de difenilpicramida libres en el equilibrio se calculan en la forma descrita en el caso de 1% de precipitado de cloruro de plata, (pag. 75) . Sustituyendo la concentración de cloruros libres calculada $[Cl^-] = 5.6 \times 10^{-3} M$ y los valores de las constantes de formación de los complejos $(AgCl_n)^{(n-1)-}$ se obtiene:

$$K'_{Ag(I)} = K_{real} \times \frac{1}{\frac{K_m}{[OFTU]^m} \left[\frac{1}{[Cl^-]} \right] + 1}$$

Las concentraciones de difeniltiourea se calculan de acuerdo a las diferentes hipótesis sobre el valor de m , como se indicó en la página 76. Los resultados se resumen en la tabla N°25. Reemplazando los valores de K_{real} y K_m (p.78) se obtienen finalmente los datos de constante de reparato aparente indicados en la Tabla N° 26 .

La hipótesis de que $m = 2$, no es factible en este sistema ya que las condiciones de concentración inicial de difeniltiourea (4×10^{-2} M) y de plata (2.4×10^{-2} M), no lo permiten. Si $m = 2$ y considerando que la difeniltiourea reacciona totalmente (K_2 indica que el complejo es estable, ver p.78), la plata consumida sería: $\text{AgCl}(\text{DPTU})_2 = 2 \times 10^{-2}$ M, quedando $[\text{Ag}^+] = 0.4 \times 10^{-2}$ M, lo cual corresponde a un 16.66 % de la plata inicial; el porcentaje de precipitado de cloruro de plata experimentalmente encontrado es 8.66%, lo cual indica que la plata consumida en la formación del complejo es mayor que la teóricamente esperada si $m = 2$. Por lo tanto se puede descartar la hipótesis de que $m = 2$.

b. Sistema N° 3.- Porcentaje de plata en forma de precipitado de cloruro de plata : 24.3% . Los datos para las concentraciones iniciales de este sistema se dan en la página N° 57. La expresión para calcular el valor de $K_{\text{Ag(I)}}$ es similar a la del caso anterior (p.80). Los valores para la concentración de difeniltiourea en fase acuosa se calculan de acuerdo a las consideraciones expuestas en la p.75 y los resultados se indican en la Tablas N° 27 y 28

En este sistema, siendo $[\text{DPTU}]_{\text{inicial}} = 3 \times 10^{-2}$ M, no se puede verificar la hipótesis $m = 2$: si la reacción de formación del complejo es cuantitativa (como lo indica el valor de K_2), la plata consumida sería: $\text{AgCl}(\text{DPTU})_2 = 1.5 \times 10^{-2}$ M, quedando $[\text{Ag}^+] = 9 \times 10^{-2}$ M, lo cual corresponde a un 37.5% de la plata inicial, pero el porcentaje de precipitación de cloruro de plata encontrado es 24.3%, lo que indica que se consume más canti -

TABLA Nº 25

CONCENTRACION FINAL DE DIFENILTIOUREA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMA Nº 2

m	$ \text{DPTU} _{\text{CHCl}_3} \times 10^2$ (mol / lt)	$ \text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}} \times 10^4$	$(\text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}})^m$ (mol / lt) ^m
1/3	3.27	3.04	6.73×10^{-2}
1/2	2.90	2.7	1.64×10^{-2}
1	1.81	1.68	1.68×10^{-4}

TABLA Nº 26

VALORES TEORICOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA, $K'_{\text{Ag(I)}}$

OBTENIDOS A PARTIR DE LOS DATOS DE K_m Y K_{real} AL 95% Y 99% L.C.
SISTEMA Nº 2

m	1/3		1/2		1	
K_{real}	$K_{1/3}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	$K_{1/2}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	K_1	$K'_{\text{Ag(I)}}$
212	2.04×10^{-7}	208	5.26×10^{-8}	210	6.77×10^{-10}	210
182	1.75×10^{-7}	180	4.49×10^{-8}	180	5.78×10^{-10}	178
242	2.33×10^{-7}	239	6.00×10^{-8}	239	7.72×10^{-10}	238
167	1.60×10^{-7}	165	4.12×10^{-8}	165	5.30×10^{-10}	165
268	2.48×10^{-7}	254	6.4×10^{-8}	254	8.30×10^{-10}	253

TABLA Nº 27

CONCENTRACION FINAL DE DIFENILTIOUREA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMA Nº 3

m	$[DPTU]_{CHCl_3} \times 10^2$ (mol / lt)	$[DPTU]_{H_2O} \times 10^4$	$([DPTU]_{H_2O})^m$ (mol/lt)
1/3	2.39	2.23	6.07×10^{-2}
1/2	2.09	1.94	1.39×10^{-2}
1	1.18	1.09	1.09×10^{-4}

TABLA Nº 28

VALORES TEORICOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA, $K'_{Ag(I)}$

OBTENIDOS A PARTIR DE LOS DATOS DE K_m Y K_{real} AL 95% y 99% L.C.

SISTEMA Nº 3

m	1/3		1/2		1	
K_{real}	$K_{1/3}$	$K'_{Ag(I)}$	$K_{1/2}$	$K'_{Ag(I)}$	K'_1	$K'_{Ag(I)}$
212	2.04×10^{-7}	210	5.26×10^{-8}	209	6.77×10^{-10}	207
182	1.75×10^{-7}	180	4.49×10^{-8}	179	5.78×10^{-10}	178
242	2.33×10^{-7}	239	6.00×10^{-8}	238	7.72×10^{-10}	236
167	1.60×10^{-7}	165	4.12×10^{-8}	164	5.34×10^{-10}	163
258	2.48×10^{-7}	254	6.40×10^{-8}	253	8.30×10^{-10}	250

dad de plata en la formación del complejo que la esperada teóricamente si $m = 2$ y por lo tanto la hipótesis $m = 2$ se puede descartar.

Los valores de cada $K'_{Ag(I)}$ calculados para este sistema (Tabla N°28) y los obtenidos para el sistema N° 2 (Tabla N°26), no concuerdan con los obtenidos experimentalmente; por el momento no se hará una interpretación de esta diferencia. Existe otro factor que no es posible controlar y que probablemente afecte la determinación.

c. Sistemas 4, 5, 6, y 7. $K'_{Ag(I)}$ en función del pH.

En estos sistemas se tiene exceso de difeniltiourea (10^{-2} M) y de cloruros (10^{-2} M) y la concentración de plata inicial es de 10^{-5} M. En estos casos se considera que la cantidad de cloruro y difeniltiourea consumidos ($< 10^{-5}$ M), son despreciables frente a sus concentraciones en el equilibrio: $[Cl^-] = [DPTU]_{CHCl_3} = 10^{-2}$ M, de donde se obtiene $[DPTU]_{ac} = 9.3 \times 10^{-5}$ M. Sustituyendo estos valores en la relación (46) se obtiene ;

$$K'_{Ag(I)} = K_{real} \times \frac{1}{\frac{K_m}{[DPTU]^m} + 1411 + 1}$$

El valor 1411 proviene de los valores de la concentración de cloruros libres en el equilibrio y los de las constantes de formación de los complejos $(AgCl)^{n-1}$. Las concentraciones de difeniltiourea se calculan de acuerdo a las diferentes hipótesis de m , como se indicó en la p.75 ; los resultados se resumen en la Tabla N°29. Reemplazando los valores de K_{real} y K_m (páginas 78) se obtienen finalmente los datos para la constante de reparto aparente de la plata, indicados en la Tabla N° 30.

Los valores de $K'_{Ag(I)}$ así calculados no se confunden con el valor promedio experimental, $K'_{Ag(I)} = 580$, observado para estos sistemas, (p69)

TABLA Nº 29

CONCENTRACION FINAL DE DIFENILTIOUREA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMAS Nº 4 - 5 - 6 - 7 .

m	$\left[\text{DPTU} \right]_{\text{CHCl}_3} \times 10^2$ (mol / lt)	$\left[\text{DPTU} \right]_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^5$	$\left(\left[\text{DPTU} \right]_{\text{H}_2\text{O}} \right)^m$ (mol/lt) ^m
1/3	1	9.3	4.54×10^{-2}
1/2	1	9.3	9.65×10^{-3}
1	1	9.3	9.31×10^{-5}
2	1	9.3	8.65×10^{-9}

TABLA Nº 30

VALORES TEORICOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA, $K'_{\text{Ag(I)}}$
OBTENIDOS A PARTIR DE LOS DATOS DE K_m Y K_{real} AL 95% Y 99%
SISTEMAS Nº 4 - 5 - 6 - 7 .

m	1/3		1/2		1		2	
	$K_{1/3}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	$K_{1/2}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	K_1	$K'_{\text{Ag(I)}}$	K_2	$K'_{\text{Ag(I)}}$
212	2.04×10^{-7}	211	5.26×10^{-8}	211	6.77×10^{-10}	210	2.69×10^{-16}	212
182	1.75×10^{-7}	180	4.49×10^{-8}	181	5.78×10^{-10}	180	8.27×10^{-16}	182
242	2.33×10^{-7}	240	6.00×10^{-8}	240	7.72×10^{-10}	240	11.11×10^{-16}	242
167	1.60×10^{-7}	166	4.12×10^{-8}	116	5.30×10^{-10}	165	7.59×10^{-16}	166
258	2.48×10^{-7}	256	6.40×10^{-8}	256	8.30×10^{-10}	255	11.80×10^{-16}	258

no es posible concluir sobre el valor de m. Con tal fin se recurre al estudio de $K'_{Ag(I)}$ teórica, en sistemas con concentraciones similares de los reactivos.

d. Sistema N°8: $K'_{Ag(I)}$ en presencia de concentraciones similares de los reactivos. Las concentraciones iniciales son: $[Ag(I)] = 10^{-5} M$, $[Cl^-] = (10/3) \times 10^{-5} M$, $[DPTU]_{CHCl_3} = 2 \times 10^{-5} M$. Si el complejo mixto $AgCl(DPTU)_m$ formado es estable, se puede considerar que tanto el cloruro como la difeniltiourea han reaccionado cuantitativamente con la plata inicial, por lo tanto la concentración de cloruros libres en el equilibrio es $(7/3) \times 10^{-5} M$. El cálculo de la concentración de difeniltiourea en la fase acuosa se hace en la forma ya descrita en la pág. 75. Los resultados se indican en la tabla N°31

La expresión de $K'_{Ag(I)}$ para este sistema es :

$$K'_{Ag(I)} = K_{real} \frac{1}{\frac{K_m}{[DPTU]^m} + 1}$$

El valor 43650 proviene de los datos de concentración de cloruros libres en el equilibrio y de las constantes de formación de los complejos $(AgCl)_n^{(n-1)-}$. Reemplazando los resultados de K_{real} y K_m (pág. 78) se obtienen los valores que se indican en la tabla N° 32. Según estos resultados se puede descartar la hipótesis $m=1/3$ ya que la constante calculada para este valor de m es mucho más grande que el valor experimental ($K'_{Ag(I)} = 1$). De las cuatro hipótesis propuestas las más factibles son: $m = 1/2$ y 1. El valor $m=2$ ya ha sido descartado en las experiencias en presencia de precipitado de cloruro de plata; se puede hacer otra justificación matemática calculando la $K'_{Ag(I)}$ teórica para el sistema N°8 (concentraciones vecinas), utilizando los valores de K_2 , K_{real} y K_{DPTU} .

TABLA N° 31

CONCENTRACION FINAL DE DIFENILTIOUREA EN CADA FASE DESPUES DE LA EXTRACCION
SISTEMA N° 8

m	$ \text{DPTU} _{\text{CHCl}_3} \times 10^5$ (mol / lt)	$ \text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}} \times 10^7$	$(\text{DPTU} _{\text{H}_2\text{O}})^m$ (mol / lt) ^m
1/3	1.66	1.55	5.37×10^{-3}
1/2	1.50	1.39	3.73×10^{-4}
1	1.00	0.93	9.3×10^{-8}

TABLA N° 32

VALORES TEORICOS PARA LA CONSTANTE DE REPARTO APARENTE DE LA PLATA, $K'_{\text{Ag(I)}}$

OBTENIDOS A PARTIR DE LOS DATOS DE K_m Y K_{real} AL 95% y 99%
SISTEMA N° 8

m	1/3		1/2		1	
K_{real}	$K_{1/3}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	$K_{1/2}$	$K'_{\text{Ag(I)}}$	K_1	$K'_{\text{Ag(I)}}$
212	2.04×10^{-7}	79	5.26×10^{-8}	30	6.77×10^{-10}	0.66
182	1.75×10^{-7}	75	4.49×10^{-8}	29	5.78×10^{-10}	0.66
242	2.33×10^{-7}	84	6.00×10^{-8}	30	7.72×10^{-10}	0.66
167	1.60×10^{-7}	72	4.12×10^{-8}	29	5.30×10^{-10}	0.66
258	2.48×10^{-7}	86	6.4×10^{-8}	30	8.30×10^{-10}	0.66

Comparando esta constante calculada, $K'_{Ag(I)} = 0.17$, con la determinada experimentalmente, $K'_{Ag(I)} = 1$, se observa que es mucho más pequeña, lo que permite descartar la hipótesis $m = 2$. Este cálculo se encuentra en el anexo página (6).

Con el fin de llegar a deducir el valor de m se calcula a continuación una nueva constante K' para los sistemas con precipitado.

4.- Deducción del valor m .

Ya que el criterio sobre las diferentes hipótesis de m , no es suficiente para deducir la fórmula del complejo, se recurre al estudio en presencia de precipitado de cloruro de plata donde las concentraciones en el equilibrio de los cloruros y la plata son constantes.

A partir de la constante de disociación del complejo mixto se puede escribir :

$$K' = \frac{|AgCl(DPTU)_m|}{|DPTU|^m} = \frac{|Ag^+| |Cl^-|}{K_m} \quad (65)$$

En los sistemas donde se ha alcanzado el producto de solubilidad del cloruro de plata, la relación anterior debe ser una constante. Este hecho debe cumplirse cualquiera que sea el disolvente, en este caso se analizará en el cloroformo ya que en este disolvente se conocen con mayor precisión las concentraciones de complejo mixto y de difeniltiourea libre, que se resumen en la tabla No 33. A partir de estos datos se calcula el valor de K' para cada valor de m . Los resultados se encuentran en la tabla No 36, en la cuál se observa que para $m = 1/3$, K' disminuye al aumentar el porcentaje de plata precipitada, para $m = 1$ aumenta y para $m = 1/2$ la relación K' permanece invariable (no tiene una tendencia marcada a

TABLA N° 33

VALORES PARA LA CONSTANTE $K' = \frac{|\text{AgCl}(\text{DPTU})_m|_{\text{CHCl}_3}}{\left[\frac{|\text{DPTU}|_{\text{CHCl}_3}}{\text{CHCl}_3} \right]^m}$

SISTEMAS Nos 1 - 2 - 3 .

ISTEMAS		1			2			3		
AgCl		1			8,7			24,3		
$\frac{ \text{AgCl}(\text{DPTU})_m _{\text{CHCl}_3}}{\text{mol} / \text{lt}}$		2.4×10^{-2}			2.2×10^{-2}			1.8×10^{-2}		
m	$ \text{DPTU} _s^*$	$(\text{DPTU} _s)^m K'$		$ \text{DPTU} _s$	$(\text{DPTU} _s)^m K'$		$ \text{DPTU} _s$	$(\text{DPTU} _s)^m K'$		
1/3	4.2×10^{-2}	3.5×10^{-1}	6.9×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.2×10^{-1}	6.7×10^{-2}	2.4×10^{-2}	2.9×10^{-1}	6.1×10^{-2}	
1/2	3.8×10^{-2}	1.9×10^{-1}	1.2×10^{-2}	2.9×10^{-2}	1.7×10^{-1}	1.2×10^{-2}	2.1×10^{-2}	1.4×10^{-1}	1.2×10^{-2}	
1	2.6×10^{-2}	2.6×10^{-2}	0.9×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}	

* S = CHCl₃

disminuir o a aumentar) .Esto nos permite concluir finalmente que el valor mas probable para m . es $1/2$.

CONCLUSIONES

En base a los varios experimentos realizados podemos admitir que se forma el complejo mixto $(AgCl)_2 DPTU$, cuya constante de disociación es: $K = 5.26 \times 10^{-8}$; su constante de reparto es $K_{real} = 212$. Esta conclusión proviene de una primera interpretación de los resultados obtenidos para el sistema N° 1 (presencia de 1% de precipitado de cloruro de plata) y del hecho de que los resultados encontrados para el sistema N° 8 (concentraciones de reactivos vecinas y muy pequeñas) corresponden mejor con los esperados en base a la hipótesis $m = 1/2$. Además estos valores y la hipótesis no están en contradicción con los resultados de los sistemas Nos 4, 5, 6, 7. (sin precipitación y exceso de reactivos con respecto a la plata). En estos casos el valor de la constante de reparto aparente de la plata encontrado es mayor al determinado en presencia de 1% de precipitado. Se puede asumir que para estos sistemas el coeficiente de actividad varía de un experimento a otro, puesto que se observan constantes relativas a las concentraciones. En efecto:

la expresión para la constante de reparto aparente de la plata $K'_{Ag(I)}$ puede escribirse en función de las concentraciones de los complejos:

$$K'_{Ag(I)} = \frac{|(AgCl)_2 DPTU|_{CHCl_3}}{|Ag^+| + |AgCl| + \dots + |(AgCl)_2 DPTU|_{H_2O}}$$

En base a los valores de $K'_{Ag(I)}$ y K_{real} observados se puede asumir que:

$$|(AgCl)_2 DPTU|_{H_2O} \gg |Ag^+| + |AgCl| + \dots + |(AgCl)_4|^{-3}$$

por lo tanto la expresión para $K'_{Ag(I)}$ se puede expresar como:

$$K'_{Ag(I)} = \frac{|(AgCl)_2 DPTU|_{CHCl_3}}{|(AgCl)_2 DPTU|_{H_2O}}$$

En función de los coeficientes de actividad del complejo en las dos fases se obtiene finalmente?

$$K'_{Ag(I) \text{ obs.}} = K'_{Ag(I) \text{ act.}} \frac{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{H_2O}}{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{CHCl_3}}$$

$$K'_{Ag(I) \text{ obs.}} = 210 \quad S_1$$

$$K'_{Ag(I) \text{ obs.}} = 580 \quad S_4, S_5, S_6, S_7$$

γ = Coeficiente de actividad.

Comparando las constantes $K'_{Ag(I) \text{ obs.}}$ y $K'_{Ag(I) \text{ act.}}$ para estos sistemas y debido a la diferencia de concentraciones se puede admitir que la relación resultante es diferente de la unidad:

$$\frac{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{H_2O}}{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{CHCl_3}} \quad S_1 \quad \Bigg/ \quad \frac{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{H_2O}}{(\gamma(AgCl)_2 \text{ DPTU})_{CHCl_3}} \quad S_4, S_5, S_6, S_7 \neq 1$$

justificando sin contradicción la diferencia entre los valores de $K'_{Ag(I) \text{ obs.}}$

En el mismo género de prácticas (Sistemas 4,5,6,7, con exceso de reactivos frente a la plata) no se observó una variación sistemática del reparto de la plata en función del pH, en el intervalo estudiado. El reparto y la constante de disociación del complejo no son función del pH.

Con los experimentos en presencia de precipitado, sistemas N°2 y N°3, 8.7% y 24.3% de cloruro de plata ($AgCl \downarrow$) respectivamente, se pudo confirmar que la hipótesis del complejo $AgCl(DPTU)_2$ no es cierta. Se debía esperar efectivamente una disminución de la constante de reparto aparente de la plata. Esta disminución ocurre pero los valores son muy distintos entre si, indicando que probablemente existe un fenómeno adicional, ligado a la presencia del precipitado. (cuanto mayor es la cantidad de precipitado tanto más disminuye la constante de reparto aparente de la plata)

CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo que inicialmente se propuso dio lugar a un amplio desarrollo. En efecto a partir de un problema bastante conocido, la separación de iones de una mezcla, enfocado originalmente con un nuevo método, extracción de complejos mixtos neutros con la difeniltiourea, se tuvo que enfocar en principio de sus aspectos más fundamentales. Es así como se pusieron en evidencia algunas de las propiedades de la difeniltiourea; (constante de reparto y pK_a). Además este trabajo ha conducido a la proposición de la fórmula para el complejo que esta sustancia forma con los iones plata y cloruros, a la determinación de su constante de disociación así como de su constante de reparto entre cloroformo y agua.

Este tipo de trabajo debe realizarse posteriormente para otros iones metálicos a fin de reunir los datos necesarios para poder aplicar efectivamente el método a la separación selectiva de mezclas iónicas.

Se sugiere también, ampliar el estudio de la formación de complejos del tipo $MOH(DPTU)_m$ a pH alcalinos, lo cual ampliaría las posibilidades de uso analítico de este método.

Sería conveniente además realizar el estudio del potencial redox de la difeniltiourea.

Un desarrollo posterior de estos trabajos podría efectuarse para corroborar la existencia y estructura de los complejos, determinando el espectro ultravioleta en disoluciones que los contengan y aplicando otros métodos instrumentales.

A N E X O

I.- SINTESIS DE LA DIFENILTIOUREA :

Para sintetizar el compuesto difeniltiourea, se utilizó el método reportado por Vogel (6) p.642 . Una mezcla de 120 ml de anilina, 120 ml de disulfuro de carbono y 193 ml de etanol absoluto se calentó a reflujo durante unas 24 horas aproximadamente, hasta la aparición de cristales; se dejó en reposo hasta la formación de un sólido blanco. El exceso de disulfuro y etanol se eliminó por destilación y luego se lavó con una disolución de ácido clorhídrico (1:10) para eliminar los restos de anilina. Se filtró al vacío y se lavó con agua. Se recristalizó el producto a partir de etanol, obteniendo cristales blancos en placas, cuyo punto de fusión : 152-154 °C. coincide con el reportado en la literatura (152°C) . El espectro de infrarrojo del producto, coincide con el espectro de difeniltiourea que aparece en catálogos (ver Figuras 11 y 12)

II.- PREPARACION DE LA DISOLUCION ACUOSA DE DPTU

La disolución de DPTU , 4.4×10^{-5} M , en metanol al 1%, empleada para obtener el espectro en el ultravioleta (Figura 2), se preparó a partir de una disolución de difeniltiourea 4.4×10^{-3} M , en metanol (0.1 g de DPTU en 100 ml de metanol), diluyendo 1 ml de esta solución con 100 ml de agua. Tal solución contiene por lo tanto 1% de metanol.

III. - CALCULOS

A) - ANALISIS DE REGRESION - METODO DE MINIMOS CUADRADOS

Se empleó este método con el fin de obtener la ecuación ajustada para la curva de calibración de la difeniltiourea en agua y cloroformo.

Según la ley de Beer se tiene : $A = \epsilon lc + b$ (1)

donde, según el método estadístico :

$$\epsilon = \frac{\sum A_i \cdot \sum C_i - n \sum A_i C_i}{(\sum C_i)^2 - n \sum (C_i)^2} \quad (2)$$

$$b = \bar{A} - \epsilon \bar{C}_i \quad (3)$$

En estas expresiones, ϵ = Coeficiente de absortividad molar

A = Absorbancia

C_i = Concentración

n = número de datos de la curva de calibración

b = término independiente

\bar{A} = Promedio de las lecturas de Absorbancia de la curva de calibración

\bar{C} = Promedio de las concentraciones de la curva de calibración

Las desviaciones estandar para estos parámetros estan dadas por :

σ_{A/C_i} = Desviación estandar de regresión de la absorbancia con respecto a la concentración

$$\sigma_{A/C_i} = \sqrt{\frac{\sum A^2 - b \sum A - \epsilon \sum A C_i}{n - 2}} \quad (4)$$

σ_{ϵ} = Desviación estandar para el coeficiente de absortividad (ϵ)

$$\sigma_{\epsilon} = \frac{\sigma_{A/C_i}}{\sqrt{\sum (C_i - \bar{C})^2}} \quad (5)$$

σ_b = Desviación estandar para el término independiente (b).

$$\sigma_b = \sigma_{A/C_i} \sqrt{\frac{\sum C_i^2}{n \sum (C_i - \bar{C})^2}} \quad (6)$$

La expresión que permite encontrar la concentración de una muestra problema es la siguiente :

$$C_{real} = C_m \pm \frac{t_{\alpha/2} \cdot \sigma_{C_m}}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

donde : C_m = Concentración obtenida a partir de la ecuación de la recta de calibración

σ_{C_m} = Desviación estandar de la concentración de la muestra (C_m)

$t_{\alpha/2}^*$ = Valor de t de Student con $\alpha/2$ de significación

* $t_{\alpha/2}$ se encuentra en la tabla Nº 34

$$\sigma_{Om} = \frac{\sigma_{A/Ci}}{\epsilon} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(O_m - \bar{C}_i)^2}{\sum (C_i - \bar{C}_i)^2}} \quad (8)$$

m = Número de lecturas de absorbancia para la muestra

B.- CALCULO DE LOS INTERVALOS DE CONFIANZA PARA EL COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD Y PARA EL TERMINO INDEPENDIENTE .

Aplicando el criterio "t" de Student se tienen las variables para :

$$t = \frac{\epsilon - \hat{\epsilon}}{\hat{\sigma}_{\epsilon}} \quad , \text{ siendo } \epsilon = \text{Valor estimado y } \hat{\epsilon} = \text{valor real}$$

y análogamente, para b :

$$t = \frac{b - \hat{B}}{\hat{\sigma}_b} \quad , \text{ siendo } b = \text{valor estimado y } \hat{B} = \text{valor real}$$

con un riesgo del 5% y con $\phi = (n-2)$ grados de libertad, se obtiene en la tabla correspondiente el valor $t_{\alpha/2}$ para cada caso. El intervalo de confianza se expresa como :

$$\text{Probabilidad}(-t_{\alpha/2} \leq t \leq t_{\alpha/2}) = 95\%$$

Asi, para la curva de calibración en el cloroformo : n = 6 ; $\phi = 4$ y

$$t_{\alpha/2} = 2.776$$

El intervalo de confianza para el término b se expresa como $b = 0.004$;

$$\hat{\sigma}_b = 9.32 \times 10^{-3} \quad \text{y} \quad \text{Prob.}(-2.776 \leq t \leq 2.776) = 95\%$$

o sea que hay un 95% de probabilidad de que el término b se encuentre en este intervalo.

$$\text{Prob.}(-2.776 \leq \frac{b - \hat{B}}{\hat{\sigma}_b} \leq 2.776) = 95\%$$

$$\text{Prob.}(-0.016 \leq B \leq 0.024) = 95\%$$

o sea : $b = 0.004 \pm 0.02$

En forma similar, el intervalo para el coeficiente de absorbtividad estará dado por : $\epsilon = 25660$; $\sigma_{\epsilon} = 415$; $(\epsilon = 25660 \pm 1153)_{L.C.95\%}$

En el disolvente agua se tiene :

$$n = 7 ; \phi = 5 \quad t_{\alpha/2} = 2.571 ; \quad \sigma_{\epsilon} = 385 \quad \sigma_b = 1.67 \times 10^{-4}$$

Por consiguiente el intervalo para ϵ es : $\epsilon = (16082 \pm 990)_{L.C.95\%}$

y el intervalo para \underline{b} es : $b = (-8.53 \pm 4.30) \cdot 10^{-4}$ (L.C.95%)

C.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION

Los coeficientes de correlación para las rectas estandar en agua y cloroformo se calculan a partir de las siguientes expresiones :

(9) $r = \frac{s_{Ci}}{s_A}$ $r =$ coeficiente de correlación
 $\mathcal{E} =$ coeficiente de absortividad molar

(10) $s_{Ci} = \sqrt{\frac{\sum (Ci - \bar{Ci})^2}{n}}$ $s_A =$ desviación estandar de la muestra respecto a la absorbancia

(11) $s_A = \sqrt{\frac{\sum (Ai - \bar{Ai})^2}{n}}$ $s_{Ci} =$ desviación estandar de la muestra respecto a la concentración

Asi, para la curva estandar en agua :

$s_{Ci} = 17.52 \times 10^{-6}$; $s_A = 0.278$. Por lo tanto :

$r = \frac{17.52 \times 10^{-6}}{0.278} \times 16080 = 1.00$

Para la curva estandar en cloroformo :

$s_{Ci} = 14.069 \times 10^{-6}$; $s_A = 0.361$

$r = \frac{14.069 \times 10^{-6}}{0.361} \times 25660 = 0.9995$

D.- TRATAMIENTO ESTADISTICO PARA LAS CONSTANTES DE REPARTO

En el estudio de una fracción de la forma $m = a/b$, cuando se determinan a y b de modo independiente y sus valores son distintos, los límites para el intervalo de confianza de \underline{m} vienen dados por la expresión siguiente :

$\frac{1}{1-g} \left[m \pm \frac{d}{b} \left\{ \sigma_a^2 \frac{1}{n_a} (1-g) + m^2 \sigma_b^2 \frac{1}{n_b} \right\}^{1/2} \right]$ (12)

donde $g = \frac{d^2 \sigma_b^2}{b^2}$ (13). \underline{d}^* es una función que depende de los grados de libertad con que han sido determinados los términos de la fracción, así :

* Los valores de d se encuentran en la tabla de P.V.SUKHATME, TABLA N°35

$$d = \sqrt{(f_a \cdot f_b)}$$

$$f_a = n_a - 1$$

$$f_b = n_b - 1$$

f_a = grados de libertad del término a

f_b = grados de libertad del término b

n_a = número de veces que se ha determinado a

n_b = número de veces que se ha determinado b

σ_a = Desviación estandar para el término a

σ_b = Desviación estandar para el término b

$$\text{tang } \theta = \frac{\sigma_a}{\sigma_b} \times \frac{1}{m} \sqrt{\frac{nb}{na}} \quad (14)$$

m = resultado de la fracción = k' (Constante de reparto aparente)

a = numerador de la fracción = $|\text{DPTU}|_{\text{CHCl}_3}$ o $|\text{Ag(I)}|_{\text{CHCl}_3}$

b = denominador de la fracción = $|\text{DPTU}|_{\text{H}_2\text{O}}$ o $|\text{Ag(I)}|_{\text{H}_2\text{O}}$

E.- CALCULO DEL PORCENTAJE DE PLATA COMO PRECIPITADO DE CLORURO DE PLATA.

Expresiones generales :

$$A_{600} = \epsilon_{\text{HDZ}}^{600} \cdot l \cdot [|\text{HDZ}|_0 - |\text{AgDZ}|_{\text{formado}}]$$

$$\epsilon = 33333 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Caso del sistema N°. 1

a) Cálculo de la concentración de AgDZ, formado

Solución problema :

$$0.48 \times 50 = 33333 (10^{-3} - |\text{AgDZ}|)$$

$$\text{de donde : } |\text{AgDZ}| = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Solución patrón :

$$0.46 \times 50 = 33333 (10^{-3} - |\text{AgDZ}|)$$

$$|\text{AgDZ}| = 3.1 \times 10^{-4}$$

b) Cálculo de la cantidad de plata presente en la solución problema

$$\frac{|\text{AgDZ}|_{\text{muestra}}}{|\text{AgDZ}|_{\text{patrón}}} = \frac{|\text{Ag}^+|_{\text{muestra}}}{|\text{Ag}^+|_{\text{patrón}}}$$

$$[Ag^+]_{muestra} = 2.4 \times 10^{-2} \times \frac{2.8 \times 10^{-4}}{3.1 \times 10^{-4}} = 2.17 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Porcentaje de plata en forma de precipitado :

$$\% \text{ Ag(I)} = \frac{2.17 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-2}} \times 10^2 = 0.9 \%$$

El cálculo para los sistemas 2 y 3 se hace en forma similar

F.- JUSTIFICACION MATEMATICA PARA ELIMINAR LA HIPOTESIS $m = 2$

Se presenta a continuación el cálculo teórico de la constante de reparto aparente de la plata, para el sistema 8, con base en el cual se elimina la hipótesis de que $m = 2$.

En este sistema se tienen las siguientes concentraciones iniciales:

$[Ag^+] = 10^{-5} \text{ M}$; $[Cl^-] = 3.33 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[DPTU] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H^+] = 10^{-2} \text{ M}$.
Tomando $K_m = 10^{-15}$ como valor de la constante de disociación del complejo, encontrada para $m = 2$ (p.78) y denominando al complejo $AgCl(DPTU)_m$ en el cloroformo = X y en el agua = Y, el balance de masa para la plata, trabajando con volúmenes iguales de las dos fases, es el siguiente :

$$10^{-5} = [X] + [Y] + [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] + [AgCl_4^{3-}]$$

Esta expresión puede ponerse en función de las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio y de las constantes K_2 ($m = 2$), K_{real} ($K_{real} = x/y = 212.3$) y β_n , así :

$$10^{-5} = Ag^+ \left[\frac{[Cl^-][DPTU]}{K_2} \cdot (x/y + 1) + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4 \right] \quad (1)$$

Suponiendo que la reacción de formación del complejo es cuantitativa, el consumo máximo de cloruros se debe a la formación del complejo $AgCl(DPTU)_m$; considerando despreciable la concentración de los demás complejos:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{libre}} = [\text{Cl}^-]_{\text{T}} - [\text{AgCl}(\text{DPTU})]_{\text{ml}} = \frac{10}{3} \times 10^{-5} - \frac{3}{3} \times 10^{-5} = \frac{7}{3} \times 10^{-5} \text{ M}$$

conociendo β_n y K_{real} se tiene :

$$10^{-5} = \text{Ag}^+ \frac{[\text{Cl}^-][\text{DPTU}]^2}{K_2} (x/y + 1) + 1.02 \quad (2)$$

$$10^{-5} = 1X + 1Y + 1.02[\text{Ag}^+] \quad (3)$$

$$10^{-5} = 213.3Y + 1.02[\text{Ag}^+] \quad (4)$$

El balance de masa para la difeniltiurea es :

$$[\text{DPTU}]_{\text{T}} = m [\text{AgCl}(\text{DPTU})]_{\text{CHCl}_3} + m [\text{AgCl}(\text{DPTU})]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{DPTU}]_{\text{CHCl}_3} + [\text{DPTU}]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Si $m = 2$ se tiene :

$$2 \times 10^{-5} = 2X + 2Y + [\text{DPTU}]_{\text{CHCl}_3} + [\text{DPTU}]_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

relación que puede expresarse en función de las concentraciones del complejo y de la DPTU en el agua, por medio de sus constantes de reparto :

$$2 \times 10^{-5} = 2Y K_{\text{real}} + 2Y + K_{\text{DPTU}} \frac{[\text{DPTU}]_{\text{ac.}}}{[\text{DPTU}]_{\text{ac.}}} + [\text{DPTU}]_{\text{ac.}}$$

siendo $K_{\text{real}} = 212.3$ y $K_{\text{DPTU}} = 107.5$, se tiene :

$$2 \times 10^{-5} = 426.6 Y + 108.5 [\text{DPTU}]_{\text{ac.}} \quad (6)$$

Dividiendo esta relación entre 2 y comparándola con la ecuación (4) se obtiene :

$$1.02 \text{Ag}^+ = 54.25 [\text{DPTU}]_{\text{ac.}}$$

de donde se deduce que la concentración de $[\text{DPTU}]_{\text{ac.}} = 1.88 \times 10^{-2} [\text{Ag}^+]$.

Sustituyendo esta relación y la concentración de $[\text{Cl}^-]_{\text{libre}}$, en la expresión (2), se obtiene la siguiente ecuación :

$$2.48 \times 10^8 [\text{Ag}^+]^3 + 1.02 [\text{Ag}^+] - 10^{-5} = 0$$

Ecuación de tercer grado cuya incógnita es la concentración de plata libre. Resolviendo por tanteo se obtiene $[\text{Ag}^+] = 8.4 \times 10^{-6} \text{ M}$. Reemplazando este valor en la ecuación (3) se tiene ;

$$|x| + |y| = 10^{-5} - 1.02 \times 8.4 \times 10^{-6} = 1.432 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$y \ll x \quad ; \quad x = 1.432 \times 10^{-6} \text{ M}$$

De la constante real del complejo se obtiene la concentración del complejo

en agua :
$$K_{\text{real}} = \frac{x}{y} \quad y = 6.7 \times 10^{-9} = \frac{1.432 \times 10^{-6}}{2.12.3}$$

la concentración de plata en agua es :

$$|Ag^+|_{\text{ac.}} = y + 1.02 |Ag^+|$$

$$|Ag^+|_{\text{final}} = 6.7 \times 10^{-9} + 8.57 \times 10^{-6} \approx 8.57 \times 10^{-6} \text{ M}$$

La constante de reparto aparente de la plata es por lo tanto :

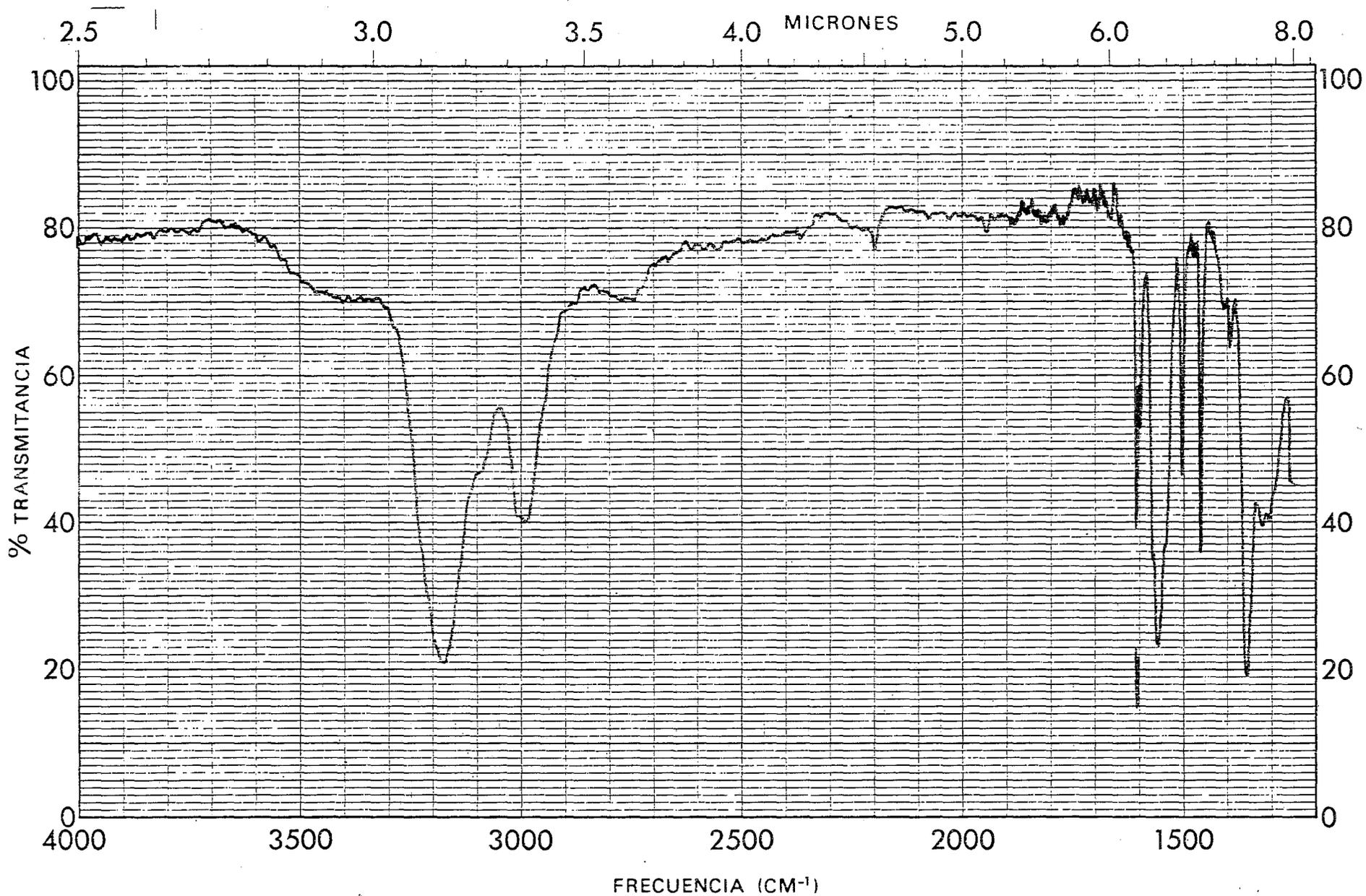
$$K'_{Ag(I)} = \frac{1.43 \times 10^{-6}}{8.57 \times 10^{-6}} = 0.17$$

La constante de reparto aparente calculada de esta forma, a partir de la hipótesis $m = 2$, es más pequeña que la determinada experimentalmente :

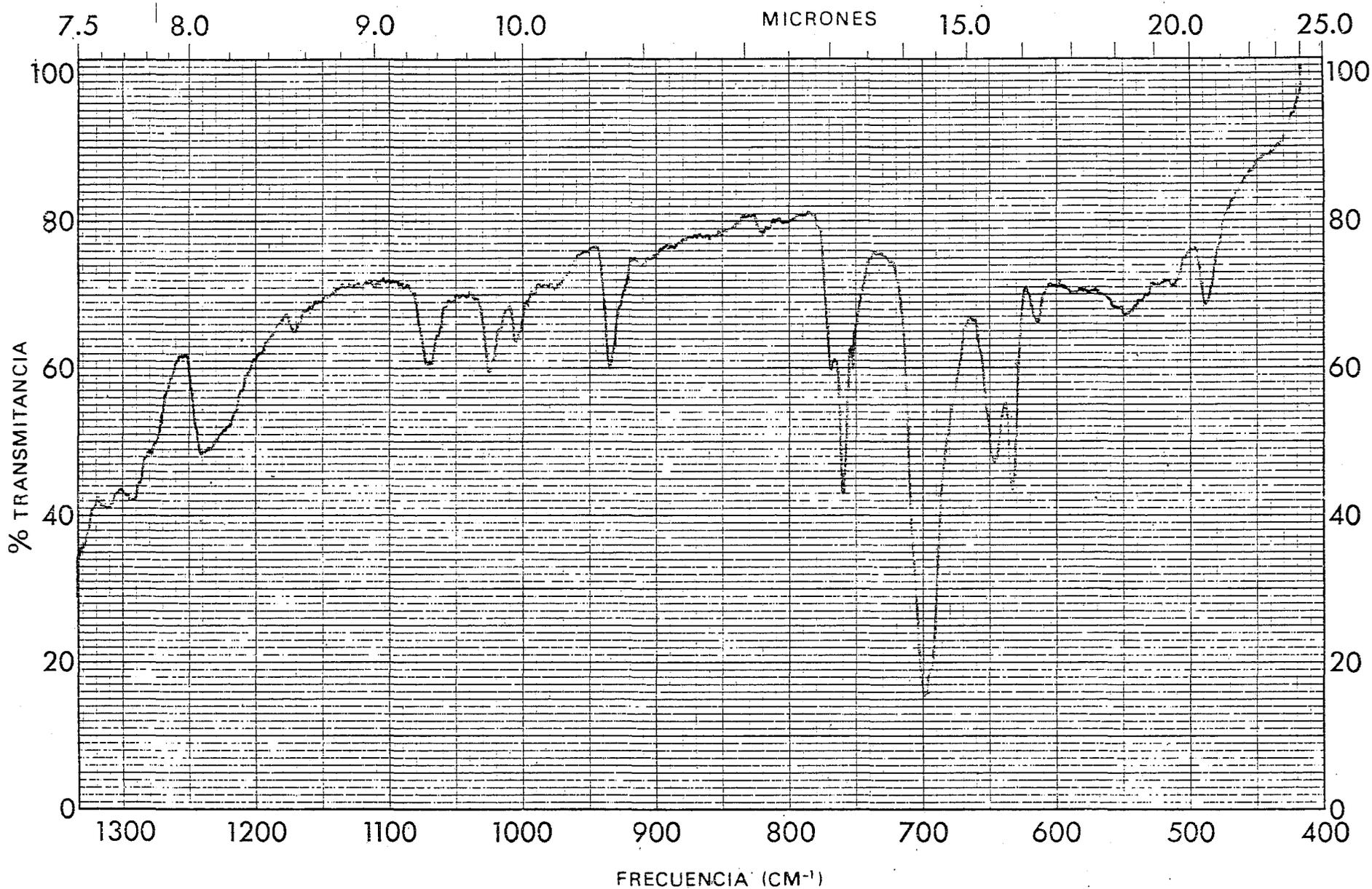
$K'_{Ag(I)} = 1.0$, lo cual permite descartar la hipótesis de que $m=2$.

. / .

Referencia del equipo utilizado para detectar la actividad del radioisótopo de plata (Ag^{110m}) : Equipo Picker - Nuclear , detector Nº 641020 y escalador Nº 644010.



MUESTRA _____	CURVA N° <u>11</u>	VEL. DE BARRIDO <u>lento</u>	OPERADOR _____
ORIGEN <u>7.1.11</u>	CONC. _____	RENDIJA <u>10</u>	FECHA <u>17-10-75</u>
SOLVENTE _____	ESPESOR DE CELDA _____	COMENTARIOS <u>por 7.1.11</u>	
	REFERENCIA _____		

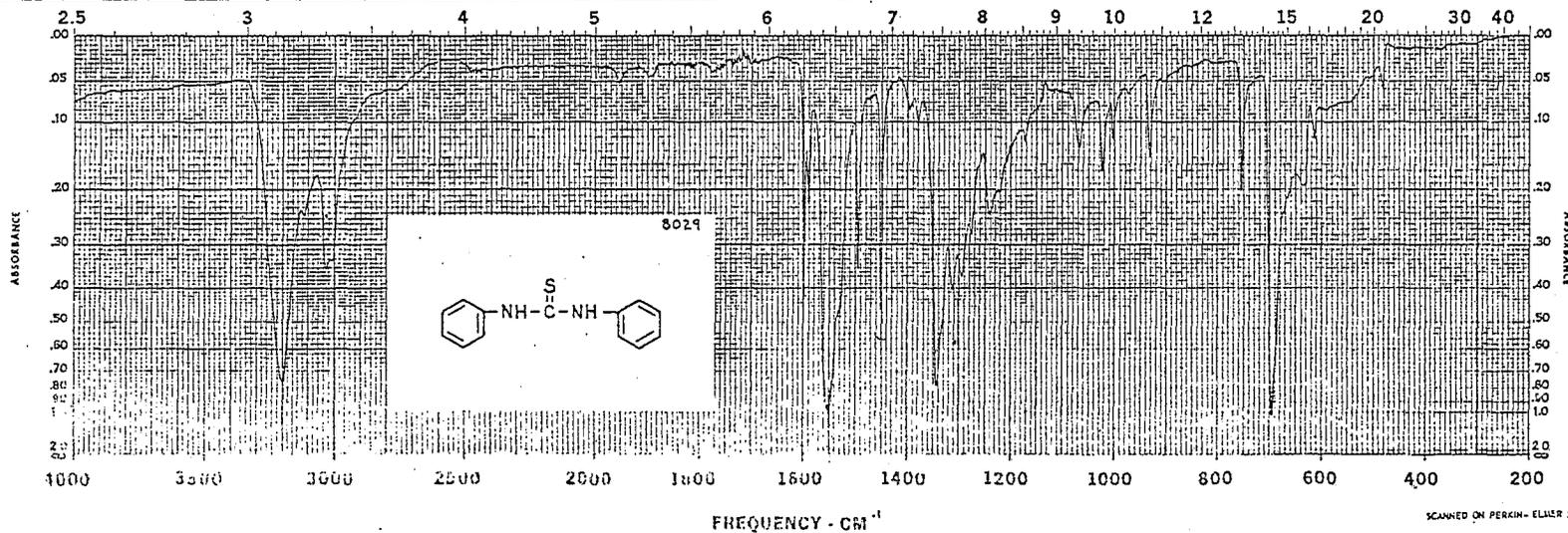


MUESTRA _____	CURVA N° <u>11</u>	VEL. DE BARRIDO <u>2000 cm⁻¹/min</u>	OPERADOR _____
ORIGEN <u>México</u>	CONC. _____	RENDIJA <u>2</u>	FECHA <u>7-1-1966</u>
SOLVENTE _____	ESPESOR DE CELDA _____	COMENTARIOS _____	
	REFERENCIA _____		

Figura Nº 12

Espectro Infrarrojo de la Difeniltiourea según la literatura

THIOCARBANILIDE



$C_{13}H_{12}N_2S$

M.W. 228.32

M.P. 152-153°C

Ref.:

CA 60, 15770(1964)

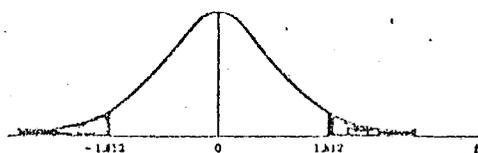
KBr Wafer.



Source: Unilever Res. Lab., Port Sunlight, Cheshire, England

554 K

TABLA 34
Puntos de porcentaje de la distribución t



Ejemplo

Para $\phi = 10$ grados de libertad:

$$P[t > 1.812] = 0.05$$

$$P[t < -1.812] = 0.05$$

$\phi \backslash \alpha$.25	.20	.15	.10	.05	.025	.01	.005	.001
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	.816	1.051	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	.765	.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
4	.741	.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	.727	.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859
6	.718	.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	.711	.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405
8	.706	.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	.703	.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	.700	.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	.697	.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	.695	.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	.694	.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	.692	.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	.691	.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	.690	.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	.689	.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	.688	.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	.688	.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	.687	.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	.686	.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	.686	.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	.685	.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	.685	.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	.684	.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	.684	.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	.684	.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	.683	.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	.683	.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	.683	.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	.681	.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	.679	.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	.677	.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
∞	.674	.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

TABLA Nº 35

TABLA DE LA DISTRIBUCION DE

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_{\bar{x}_1}^2 + s_{\bar{x}_2}^2}}$$

DE P. V. SUKHATME

Valor de t contra la probabilidad P de sobrepasar en módulo

V_1	θ	$V_2 = 6$		$V_2 = 8$		$V_2 = 12$		$V_2 = 24$		$V_2 = \infty$	
		P = 0,05	P = 0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01
6	0°	2,447	3,707	2,306	3,355	2,179	3,055	2,064	2,717	1,980	2,576
	15°	2,440	3,655	2,310	3,327	2,193	3,055	2,088	2,823	1,994	2,628
	30°	2,436	3,558	2,332	3,308	2,239	3,105	2,157	2,940	2,084	2,803
	45°	2,435	3,515	2,364	3,363	2,301	3,247	2,247	3,159	2,201	3,093
8	0°	2,447	3,707	2,306	3,355	2,179	3,055	2,064	2,797	1,960	2,576
	15°	2,431	3,645	2,301	3,315	2,184	3,041	2,079	2,607	1,984	2,611
	30°	2,398	3,496	2,294	3,241	2,202	3,033	2,116	2,863	2,045	2,725
	45°	2,364	3,363	2,292	3,205	2,228	3,084	2,176	2,989	2,128	2,917
12	0°	2,447	3,707	2,306	3,355	2,179	3,055	2,064	2,797	1,980	2,576
	15°	2,424	3,638	2,293	3,306	2,176	3,030	2,070	2,795	1,974	2,597
	30°	2,368	3,455	2,263	3,192	2,170	2,980	2,086	2,805	2,012	2,562
	45°	2,301	3,297	2,223	3,084	2,167	2,955	2,112	2,854	2,065	2,776
24	0°	2,447	3,707	2,306	3,355	2,179	3,055	2,064	2,797	1,980	2,576
	15°	2,419	3,633	2,287	3,300	2,163	3,023	2,063	2,786	1,988	2,586
	30°	2,343	3,425	2,237	3,159	2,143	2,940	2,059	2,761	1,984	2,615
	45°	2,247	3,159	2,178	2,989	2,112	2,854	2,056	2,749	2,009	2,665
∞	0°	2,447	3,707	2,306	3,355	2,179	3,055	2,064	2,797	1,980	2,576
	15°	2,414	3,628	2,283	3,295	2,165	3,016	2,057	2,779	1,980	2,576
	30°	2,322	3,403	2,216	3,132	2,121	2,910	2,036	2,727	1,980	2,576
	45°	2,201	3,093	2,126	2,917	2,065	2,776	2,009	2,665	1,980	2,576

$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_1^2}{n_1}$, s_1^2 con V_1 grados de libertad

$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_2^2}{n_2}$, s_2^2 con V_2 grados de libertad

$\theta = \text{Arc. tg} (s_{\bar{x}_1} / s_{\bar{x}_2})$

Afecta los índices 1 y 2 de manera que $s_{\bar{x}_1} < s_{\bar{x}_2}$ y $\theta < 45^\circ$

$s_{\bar{x}_1} / s_{\bar{x}_2}$	0,000	0,096	0,176	0,268	0,364	0,466	0,577	0,700	0,839	1,000
θ	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°

BIBLIOGRAFIA

- (1) Yu. A. Zolotov, I. V. Seryakova, G. A. Vorob'eva, and A. V. Glembotskii
Doklady Chemical Technology , 209 , 52, (1973)
- (2) I. V. Seryakova, G. A. Vorob'eva and Yu. A. Zolotov, J. Anal. Chem. USSR, 27
1669, (1972).
- (3) V. M. Shul'man, L. A. Kosareva , Izv. Sib. Otd. Akad Nauk SSSR , 5 , 137 (1973)
- (4) Index Merck, Eight Edition , 390.
- (5) I. Vosta, I. Pelikan , M. Smrz . Werkst. Korrs , 25(10), 750, (1974)
- (6) A. I. Vogel. A Text-Book of Practical Organic Chemistry. London, Longman
Green (1956)
- (7) Josefina de Gyves M. UNAM, Facultad de Quimica, Division Estudios Superiores
(1976)

INDICE DE TABLAS

<u>Número</u>	<u>Página</u>
1.- Valores de absorbancia para la difeniltiourea a diferentes pH.....	11
2.- Espectro de ultravioleta de la difeniltiourea en cloroformo. Absorbancia vs. Longitud de onda.....	18
3.- Analisis de regresión para la curva de calibración de la difeniltiourea en cloroformo.....	22
4.- Analisis de regresion para la curva de calibración de la difeniltiourea en agua	25
5.- Constante de reparto de la difeniltiourea entre cloroformo y agua a diferente pH	28
6.- Intervalos para la constante de reparto de la difeniltiourea en función del pH, obtenidos al 95% y 99% L.C.....	29
7.- Intervalos para la constante de disociación de la difeniltiourea, obtenidos al 95% y 99% L.C.	34
8.- Constante de reparto de la difeniltiourea en función de su concentración.	38
9.- Intervalos para la constante de reparto de la difeniltiourea en función de su concentración, obtenidos al 95% y 99% L.C.	39
10.- Constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, para los sistemas Nos 1,2,3.	58
11.- Intervalos para $K'_{Ag(I)}$ obtenidos al 95% y 99% L.C. para los sistemas Nos 1,2,3.	61
12.- Concentración final de plata, $Ag(I)$, en agua y cloroformo despues de la extracción	62
13.- Reextracción con ditizona. Condiciones y resultados .Sistemas Nos 1,2,3.	64

<u>Número</u>	<u>Página</u>
14.- Porcentaje de plata como precipitado de cloruro de plata, sistemas Nos 1,2,3.	65
15.- Constante de reparto aparente de la plata, $K'_{Ag(I)}$, para los sistemas 4,5,6,7.	67
16.- Intervalos para $K'_{Ag(I)}$, obtenidos al 95% y 99% L.C. para los sistemas Nos 4,5,6,7.	68
17.- Concentración final de plata, $Ag(I)$, en agua y cloroformo despues de la extracción , sistemas Nos 4,5,6,7.	70
18.- Constante de reparto aparente de la plata, $K^*_{Ag(I)}$, para el sistema N° 8.	72
19.- Intervalos para $K^*_{Ag(I)}$ Obtenidos al 95% y 99% L.C. para el sistema N° 8	72
20.- Concentración final de plata, $Ag(I)$, en agua y cloroformo despues de la extracción , sistema N° 8	73
21.- Concentración final de difeniltiourea en agua y cloroformo despues de la extracción . Sistema N° 1.	77
22.- Valores para la constante de disociación, K_m , del complejo $AgCl(DPTU)_m$, $m = 1/3, 1/2, 1, 2$; obtenidos a partir del sistema N° 1.	77
23.- Resumen de los valores de K_m obtenidos al 95% y 99% L.C.	78
24.- Intervalos para la constante de reparto real del complejo $AgCl(DPTU)_m$, y su concentración en la fase acuosa , obtenidos al 95% y 99% L.C.	78
25.- Concentración final de difeniltiourea en agua y cloroformo despues de la extracción. Sistema N° 2	82
26.- Intervalos de $K'_{Ag(I)}$ teóricos, al 95% y 99% para el sistema N°2	82
27.- Concentración de la difeniltiourea en agua y cloroformo despues de la extracción. Sistema N°3	83

NúmeroPágina

- 28.- Intervalos para la constante, $K'_{Ag(I)}$ teóricas, al 95% y 99% L.C. para el sistema N° 3 83
- 29.- Concentración final de difeniltiourea en agua y cloroformo después de la extracción. Sistemas Nos 4 , 5 , 6 , 7 85
- 30.- Intervalos para la constante , $K'_{Ag(I)}$ teóricas, al 95% y 99% L.C. para el sistema Nos 4 , 5, 6, 7. 85
- 31.- Concentración final de difeniltiourea en agua y cloroformo después de la extracción. Sistema N° 8 87
- 32.- Intervalos para la constante $K'_{Ag(I)}$ teórica, al 95% y 99% L.C. para el sistema N° 8 87
- 33.- Concentración final de difeniltiourea en cloroformo y valores de K' , para los sistemas Nos 1 , 2 , 3 89

INDICE DE FIGURAS

<u>Figura N°</u>	<u>Página</u>
1.- Espectros de Absorción de la sustancia HA a diferente pH.	6
2.- Espectro ultravioleta de la difeniltiourea en agua	9
3.- Espectro ultravioleta de la difeniltiourea a diferente pH..	10
4.- Logaritmo de la constante aparente de reparto, K'_{HA} ; en función del pH.....	16
5.- Espectro ultravioleta de la difeniltiourea en cloroformo..	19
6.- Curva de calibración de la difeniltiourea en cloroformo...	20
7.- Curva de calibración de la difeniltiourea en agua	24
8.-Intervalos al 95% y 99% L.C. para la constante de reparto de la difeniltiourea entre cloroformo y agua a diferente pH	30
9.- Intervalos al 95% y 99% L.C. para la constante de reparto de la difeniltiourea en función de su concentración.	30
10.-Espectros de absorción de la ditizona y ditizonato de plata en cloroformo	55
11.-Espectro infrarrojo experimental de la difeniltiourea.....	Anexo 9 - 10
12.-Espectro infrarrojo de la difeniltiourea, según la literatura	11