

ESTUDIO EXTRACTO-ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMAN EL ACIDO MANDELOHIDROXAMICO CON LOS IONES $UO_2(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$ Y $V(V)$. APLICACIONES ANALITICAS

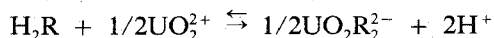
Por

*Virginia González Murcia

El objeto de la Tesis es el del profundizar en el estudio de los procesos de extracción de complejos aniónicos, formados entre el ácido mandelohidroxámico y diversos cationes metálicos, en disolución de una sal amonio cuaternario, en concreto el cloruro de trioctilmetilamonio (Adogén 464) en tolueno, con vistas a sus posibles aplicaciones analíticas.

Comenzamos sintentizando e identificando el complejo sólido $(C_8H_7NO_3)UO_2 \times 1H_2O$, que se caracteriza a través de su espectro IR, análisis térmico y análisis elemental. Los resultados obtenidos indican que la quelación con el $UO_2(II)$ se establece a través de los dos átomos de oxígeno del grupo hidroxámico.

A través de valoraciones potenciométricas de mezclas equimoleculares de MHA y catión uranilo con NaOH se pone de manifiesto la formación de un complejo de estequiometría 2MHA:1 $UO_2(II)$, proponiéndose como probable la siguiente ecuación de formación:



Por aplicación del método potenciométrico de Irving-Rossotti se calcula la constante de estabilidad del complejo formado que resulta ser $\log. K_{MR_2} = 4,71$.

Se estudia la distribución de MHA en función del pH entre agua y disolución de Adogén 464 en tolueno. Los resultados encontrados ponen de manifiesto que la extracción es baja ($< 10\%$) en medio ácido y que aumenta con el pH hasta hacerse constante y prácticamente del 100% para $pH > 13,0$.

La variación del logaritmo del coeficiente de distribución con el pH, para valores de éste comprendidos entre 12 y 13, es lineal y de pendiente aproximada de uno, lo que indica que éste es el número de hidrogenoiones que cede el reactivo en la desprotonización que acompaña a la extracción.

* Departamento de Química Analítica del C.U.A.

La estequiometría de la asociación iónica Mandelohidroxamato-Adogén 464 en tolueno, determinada por aplicación del método de Bent-French resulta ser la 1:1.

Todo ello permite proponer las siguientes ecuaciones como representativas del proceso:



Por métodos espectrofotométricos se determinan las estequiometrías de los complejos, extraídos en disolución de Adogén 464 en tolueno, que forma el MHA con los iones $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$, encontrando los siguientes resultados:

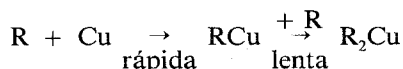
| Ion | Medio | λ (nm) | Estequiometría MHA:Me |
|--------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|
| $\text{UO}_2(\text{II})$ | pH = 8,0 | 370 | 1:1 y 2:1 |
| $\text{Cu}(\text{II})$ | pH = 11,0 | 375 | 1:1 y 2:1 |
| $\text{Mn}(\text{II})$ | NH_3 -0,5M | 380 | 3:1 |

Asimismo se determina la estequiometría del complejo de ligando mixto MHA-Vanadio-Oxalato, formado en medio HCl 2 N y que se extrae en disolución toluénica de Adogén 464, en la que presenta un máximo de absorción a 535 nm. Los resultados obtenidos indican la formación de un complejo 1MHA:1V(V):1 Oxalato.

Las estequiometrías de las asociaciones iónicas formadas entre los complejos 2MHA:1 $\text{UO}_2(\text{II})$, 2MHA:1 $\text{Cu}(\text{II})$, y 3MHA:1 $\text{Mn}(\text{II})$ y Adogén 464 en tolueno resultan ser la 1 Complejo:2 Resina en los tres casos. Ello implica que los citados complejos son divalente negativos.

Para la asociación iónica formada entre el complejo de ligando mixto 1MHA:1 Vanadio:1 Oxalato y Adogén 464 en tolueno la estequiometría determinada es la 1 Complejo:3 Resina, lo que indica que este complejo soporta tres cargas negativas.

Se estudia la cinética de la formación del complejo 2MHA:1 $\text{Cu}(\text{II})$, según el esquema:



COMPLEJOS DEL ACIDO MANDELOHIDROXAMICO

Los resultados obtenidos indican una cinética de segundo orden, que permiten calcular unos valores para la constante de velocidad específica, en $L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$, de 8,43 a 25°C, 21,10 a 43°C y 46,56 a 60°C. La energía de activación resulta ser de 40,61 KJ/mol y el factor de frecuencia de $1,07 \times 10^8 L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$.

Por los métodos espectrofotométricos de Arrebola y col., se calculan las constantes condicionales de extracción en disolución de Adogén 464 en tolueno en diferentes condiciones operatorias.

Para la extracción del complejo 2MHA:1UO₂(II) se obtienen los siguientes resultados:

| pH | log. K _c * |
|------|-----------------------|
| 5,5 | 7,37 |
| 8,0 | 8,75 |
| 9,2 | 9,20 |
| 10,5 | 9,40 |
| 11,9 | 9,50 |

De estos datos y del estudio de la razón de distribución en función de pH se deduce que la extracción es apreciable a partir de pH = 2 y alcanza su valor máximo para pH >8, con una efectividad próxima al 100%.

En el estudio de la extracción del complejo 3MHA:1Mn(II), formado en medio amoniacal (0,5 M), se obtienen los siguientes resultados:

| MHA (M) | log. K _c * |
|--------------------|-----------------------|
| 1×10^{-3} | 7,89 |
| 2×10^{-3} | 8,41 |
| 4×10^{-3} | 8,74 |
| 6×10^{-3} | 8,75 |

A partir de estos datos y de los obtenidos en el estudio de la influencia del pH sobre la extracción del complejo, se deduce que no se extrae significativamen-

te por debajo de $\text{pH} = 8,8$ y que a partir de $\text{pH} = 10,0$ el porcentaje de extracción es próximo al 100%, para concentraciones de reactivo superiores a 2×10^{-3} M.

La constante condicional de extracción del complejo de ligando mixto (1MHA:1 Vanadio:1 Oxalato), formado en medio HCl 2 N es $\log. K_c^* = 11,6$.

Se proponen nuevos métodos extracto-espectrofotométricos para la determinación de $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{V}(\text{V})$ y Oxalato. Las características principales de dichos métodos son:

| Ion | Medio | λ (nm) | \mathcal{E} (aparente) ($\text{L.mol.}^{-1}.\text{Cm}^{-1}$) | V_w/V_0 | Zona de mínimo error (ppm) |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------|---|-----------|-------------------------------|
| $\text{UO}_2(\text{II})$ | $\text{pH} = 9,5$ | 320 | 14.250 | 5 | 5 - 16 |
| $\text{Mn}(\text{II})$ | $\text{NH}_3 - 0,5 \text{ M}$ | 380 | 7.480 | 2,5 | 1,6 - 5,7 |
| $\text{V}(\text{V})$ | HCl - 2N | 535 | 15.700 | 6 | 0,7 - 3 |
| Oxalato | $\text{pH} = 1,8$ | 535 | 9.530 | 6 | 2 - 8 |

En cada método se estudian las interferencias originadas por gran número de iones extraños.

El método de determinación de manganeso y vanadio se aplica al análisis de estos iones en aceros, y el de oxalato a su determinación en sangre. Las determinaciones presentan ventajas en cuanto a sensibilidad, error, precisión y rapidez en relación a otros métodos.