

EL 9(2-PIRIDILAZO)10-FENANTROL COMO REACTIVO ANALITICO. II. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Ni(II), Cu(II) y Pd(II)

POR

M. MILLA GONZALEZ, M. P. MARTINEZ MARTINEZ, J. A. PEREZ-BUSTAMANTE

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cadiz

Recibido el 4 de noviembre de 1983

En versión definitiva el 24 de abril de 1984

RESUMEN.—Se han estudiado los sistemas formados por el 9(2-piridilazo)10-fenantrol (PAPh) y los cationes metálicos Ni(II), Cu(II) y Pd(II) en medio homogéneo etanol-agua (1:1) y por extracción en cloroformo. Los complejos se forman preferentemente en medios ligeramente ácidos y presentan una elevada sensibilidad. Los valores de los coeficientes de extinción molar son (en $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) $6,93 \cdot 10^4$, $3,28 \cdot 10^4$ y $2,00 \cdot 10^4$ para el Ni, Cu y Pd, respectivamente, en medio homogéneo, y $8,34 \cdot 10^4$ (Ni), $3,73 \cdot 10^4$ (Cu) y $2,56 \cdot 10^4$ (Pd) en extracción. Se han estudiado también las interferencias de diferentes iones en la determinación espectrofotométrica de Ni, Cu y Pd.

SUMMARY.—The complex systems formed between 9(2-pyridylazo)10-phenanthrol (PAPh) and Ni(II), Cu(II) and Pd(II) ions have been investigated both in water-ethanol mixture and by extraction into chloroform. The three chelates are readily prepared from slightly acidic solutions and show a great sensitivity. The values of obtained are: 6.93×10^4 , 3.28×10^4 and 2.00×10^4 ($\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in 1:1 water-ethanol solution and 8.34×10^4 , 3.73×10^4 and 2.56×10^4 in chloroform, for Ni(II), Cu(II) and Pd(II), respectively. The interfering effects of different ions on the spectrophotometric determination of Ni, Cu and Pd are also reported.

INTRODUCCION

El 9(2-piridilazo)10-fenantrol (PAPh) fue sintetizado en 1964 por Chiswell y col. por condensación de la fenantrenquinona y la 2-piridilhidracina en etanol y en presencia de ácido acético (1). Estos autores prepararon los complejos de Cu(II) y Ni(II) y estudiaron su estructura mediante el examen de los espectros IR, visible y UV, medidas de conductividad y de momentos magnéticos.

Kiyokawa y Kawase (2) estudiaron más tarde los sistemas Cu(II)-PAPh y Ni(II)-PAPh en dioxano-agua, calculando las constantes de disociación del reactivo y las constantes de estabilidad de los quelatos, cuyos valores podían expresarse mediante una función lineal de la fracción molar de dioxano empleada. El quelato 1:2 formado con los iones Cu(II) fue extraído en CCl_4 y se calculó el coeficiente de reparto correspondiente para este sistema.

Singh y col. (3) han aplicado el sistema Cu(II)-PAPh ($\lambda_m = 550 \text{ nm}$, $\epsilon = 3,0 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a la determinación espectrofotométrica de este elemento en mezclas ternarias de disolventes (metanol-dioxano-agua 50:15:35). En extracción con cloroformo se han estudiado los sistemas formados por los cationes Ru(III), Rh(III) y Pd(II). Para el Pd(II), la sensibilidad de la reacción es $0.013 \mu\text{g.cm}^{-2}$ a 665 nm . (4).

En la primera parte de este trabajo se ha estudiado el sistema Co(III)-PAPh en acidez clorhídrica 3M y se ha aplicado satisfactoriamente a la estimación selectiva del contenido de cobalto en diferentes muestras de acero (5).

En el presente trabajo se estudian los quelatos formados por los iones Cu(II), Ni(II) y Pd(II) en medio etanol-agua (1:1) y en extracción en cloroformo. La determinación de cobre en este medio resulta más sencilla y sensible que la ya descrita. La sensibilidad de la determinación de Pd mediante extracción se ve notablemente aumentada si previamente se forma el complejo en medio acuoso regulado por el sistema tricloroacético-tricloroacetato de pH 2.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones

Disolución del reactivo en etanol al 0,1% (p/V).

Disoluciones patrones de Ni(II), Cu(II) y Pd(II) de 5,000 g/l, 4,983 g/l y 1,070 g/l. Todas ellas fueron convenientemente valoradas.

Disoluciones reguladoras de pH 4,5 (ácido acético-acetato sódico) y de pH 2,0 (ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico).

Todos los productos y disolventes empleados son de pureza analítica.

Aparatos

Espectrofotómetro UV-V Perkin-Elmer, Coleman 575.

pH-metro Metrohm-Herisau Titriskop E 516.

Calculadora manual HP 67, programable, utilizada para el ajuste de rectas y estudios estadísticos.

Determinación espectrofotométrica de níquel, cobre o paladio

A.—En medio homogéneo: En matraces aforados de 10 ml se

adiciona el catión metálico en cantidad de hasta 8 μg para el Ni, 15 μg para el Cu o 40 μg para el Pd. Se añade 1-2 ml de disolución reguladora (ácido acético-acetato sódico de pH 4,5 para el Ni(II) y Cu(II); ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico de pH 2,0 para el Pd(II) y la cantidad de etanol necesaria para que su proporción final sea del 50% en volumen. Se enrasa con la disolución reguladora apropiada y se mide la absorbancia de las muestras a las longitudes de onda de 552 nm (Ni y Cu) y 647 nm (Pd) frente a agua como blanco.

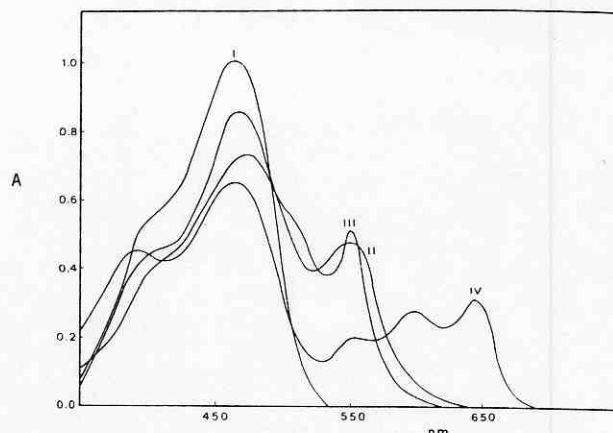
B.—*Extracción en cloroformo*: Se preparan los complejos metálicos en embudos de decantación de acuerdo con la técnica descrita para el medio homogéneo, pero manteniendo la proporción de etanol en un 20%. En el caso de la determinación de níquel es necesario calentar previamente la muestra acuoetanólica a 70°C durante 15 mi. El volumen final de la fase acuosa es de 10 ml. Se extraen los complejos formados con 5 ml de cloroformo agitando durante medio minuto; se decanta y se recupera cuantitativamente el extracto orgánico con varias porciones de aproximadamente 1 ml de extractante que se recogen conjuntamente con la porción inicial de extracto orgánico. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro, se transfiere a matraces de 10 ml y se enrasa con cloroformo. La absorbancia de las muestras se mide frente a agua a 555 nm para el Ni, 560 nm para el Cu y 657 nm para el Pd.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudio de los quelatos de cobre, níquel y paladio en medio homogéneo

El PAPH forma inmediatamente complejos de color rojo con disoluciones diluidas de Cu(II) y Ni(II) cuyos espectros de absorción, a pH 4,5 (acético-acetato) presentan un máximo a 552 nm (Fig. 1, espectros II y III,

respect.). Con Pd(II) se forma rápidamente un complejo de color verde (pH=2,0, tricloroacético-tricloroacetato) que posee tres máximos de absorción a 550, 600 y 647 nm (Fig. 1, espectro IV). El espectro del reactivo (Fig. 1, espectro I) no muestra absorción a las longitudes de onda de máxima absorción de los complejos.



Figura

Espectros de absorción del reactivo y de sus complejos con Ni(II), Cu(II) y Pd(II).

I.—PAPH ($C_L = 1,67 \cdot 10^{-4} M$)

II.—Cu(II)-PAPH ($C_{Cu} = 1,57 \cdot 10^{-5} M$)

III.—Ni(II)-PAPH ($C_{Ni} = 8,52 \cdot 10^{-6} M$)

IV.—Pd(II)-PAPH ($C_{Pd} = 1,88 \cdot 10^{-5} M$)

TABLA I

Características de los sistemas ion metálico-PAPH en medio homogéneo y en extracción

Característica	Ni(II) ^a	Cu(II) ^a	Pd(II) ^a
λ máxima (nm)	552 (555)	552 (560)	550 (560) 600 (605) 647 (657)
zona óptima de pH	4,8-8,5	4,0-9,0	2,0-7,5
Ley de Beer (ppm)	0,05-0,7 (0,025-0,6)	0,1-1,5 (0,1-1,5)	0,5-4,0 (0,2-4,0)
Absortividad molar ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$6,93 \cdot 10^4$ ($8,34 \cdot 10^4$)	$3,28 \cdot 10^4$ ($3,73 \cdot 10^4$)	$1,72(2,08) \cdot 10^4$ (600 nm) $2,0(2,57) \cdot 10^4$ (647 nm)
Sensibilidad de Sandell ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,0009 (0,0007)	0,0019 (0,0017)	0,0062(0,0051) (600 nm) 0,0053(0,0041) (647 nm)
% error relativo (P=0,05; n=11)	0,70 (0,45)	0,39 (0,55)	0,68 (0,61)
intervalo de mínimo error (ppm)	0,2-0,7 (0,1-0,6)	0,4-1,5 (0,4-1,5)	1,0-4,0 (0,4-4,0)
Estequiometría (M/L)	1:2	1:1	1:1
$p\bar{K} \pm 2s$ ($\mu=0,1$)	—	$6,9 \pm 0,4$ (n=10)	$6,9 \pm 0,4$ (n=18)

^aEntre paréntesis aparecen los datos correspondientes en cloroformo.

TABLA II

Estudio de las interferencias en la determinación fotométrica de Ni (0,5 ppm), Cu (1 ppm) y Pd (2 ppm)

Catión determinado	Iones ensayados	Concentración tolerada (ppm)
Ni(II)	PO_4^{3-} , SCN^- , F^-	1000
Cu(II)	PO_4^{3-} , SCN^- , F^-	
Pd(II)	PO_4^{3-} , F^-	
Ni(II)	W(VI), Al(III), Bi(III)	150
Cu(II)	Fe(III), Al(III), Bi(III), Mn(II)	
Pd(II)	Zn(II), Hg(II), Cd(II), Al(III) Bi(III), Mn(II), Fe(III), V(V) Pb(II), Ag(I), EDTA	
Ni(II)	Pb(II), Ag(I), Mn(II), Sn(II) Sb(III), Cr(III), Fe(III)	100
Cu(II)	Sb(III), Pb(II), Ag(I), Cr(III)	
Pd(II)	Cr(III), Au(III), citrato	
Ni(II)	V(V), U(VI), citrato, tartrato	50
Cu(II)	V(V), U(VI), Sn(II)	
Pd(II)	Pt(IV), SCN^-	
Ni(II)	Cd(II), Zn(II), Hg(II)	10
Cu(II)	Cd(II), Zn(II), Hg(II)	
Pd(II)	Cu(II), Ni(II)	
Ni(II)	Cu(II), Co(II), Pd(II), EDTA	1
Cu(II)	Ni(II), Co(II), Pd(II), EDTA	
Pd(II)	Co(II)	

Los quelatos que forma el PAPH con estos tres cationes, cualesquiera que sea el orden de adición de los reactivos, son estables al menos durante 24 horas.

El aumento del contenido de etanol en las muestras incrementa ligeramente la sensibilidad de la reacción coloreada en los tres sistemas estudiados, observándose un ligero desplazamiento batocrómico de varios nm en los máximos de absorción de los complejos de Ni(II) y Cu(II). Al disminuir la proporción de etanol se produce siempre la precipitación de los complejos y del reactivo en exceso, por lo que se eligió una proporción de etanol del 50% en volumen para el estudio fotométrico de los tres sistemas en medio homogéneo.

Se ha determinado la estequiometría de los tres complejos por aplicación de los métodos de la relación molar y de las variaciones continuas, calculándose los valores de las constantes aparentes de disociación a partir de los datos experimentales obtenidos (Tabla I). El complejo de Ni(II) se encuentra bastante disociado para una proporción de etanol del 50%, por lo que su relación estequiométrica se ha hallado para un porcentaje de etanol del 90%.

Las características fotométricas de los sistemas estudiados en medio homogéneo se resumen en la Tabla I.

Se han estudiado también las interferencias producidas por la presencia de diferentes iones en la determinación fotométrica de Ni (0,5 ppm), Cu (1 ppm) y Pd (2 ppm).

Como criterio para evaluar el efecto interferente se ha elegido el criterio 2s (s=desviación estándar de la absorbancia de una serie de muestras con igual contenido en catión y preparadas en idénticas condiciones) para los sistemas Cu(II) y Pd(II) y el criterio 3s para el sistema Ni(II), debido al valor relativamente bajo de concentración utilizado. Los resultados se muestran en la Tabla II. De los mismos puede observarse que la determinación de Pd(II) es la más selectiva de las tres determinaciones fotométricas propuestas.

Extracción de los quelatos en cloroformo

Los quelatos que forma el PAPH con los cationes estudiados se extraen total y fácilmente en disolventes orgánicos (benceno, cloroformo, metil-isobutilcetona y alcohol isoamílico).

La extracción de los complejos a partir de disoluciones alcohólicas al 50% plantea problemas de inmiscibilidad de fases, por lo que la proporción máxima de etanol tolerada en la fase acuosa tuvo que fijarse en el 20% en volumen. Esta proporción de etanol hizo necesario llevar a cabo un estudio de optimización de las condiciones de formación de los complejos en medio homogéneo. En los sistemas Cu(II) y Pd(II) se comprobó que 0,25 ml (Cu) y

0,20 ml (Pd) de PAPH al 0,1% en etanol eran suficientes para conseguir un valor constante de la absorbancia sin necesidad de calentar las muestras. En el caso del sistema Ni(II)-PAPH, el complejo no se desarrolla completamente a temperatura ambiente, por lo que fué preciso calentar las muestras antes de llevar a cabo la extracción. Las condiciones óptimas encontradas para éste sistema fueron un período de calentamiento de 15 min. a 70°C y un volumen de reactivo de 0,5 ml. al 0,1 por ciento.

Las características fotométricas de los sistemas extraídos en cloroformo aparecen en la Tabla I.

CONCLUSION

El estudio de los sistemas Cu(II), Ni(II) y Pd(II) y el PAPH llevado a cabo en medio homogéneo (etanol-agua 1:1), de elevada sensibilidad todos ellos, se completa con la extracción de los quelatos en cloroformo para una

relación fase acuosa/fase orgánica de 1:1. En estas condiciones, el sistema del Ni(II) se hace más sensible (sensibilidad que puede incrementarse aún más si se aumenta la relación fase acuosa/fase orgánica) por lo que este sistema en particular puede proponerse como base de un método en extracción de interés analítico para la determinación fotométrica de submicrogramos de este elemento.

BIBLIOGRAFIA

1. B. CHISWELL, F. LIONS, M. L. TOMLINSON; *Inorg. Chem.*, **3**, (4), 492 (1964).
2. M. KIYOKAWA, A. KAWASE; *Bunseki Kagaku*; **22**, (7), 860 (1973).
3. A. K. RISHI, K. C. TRIKHA, R. P. SINGH; *Curr. Sci.*, **44**, (4), 122, (1975).
4. R. P. SINGH, A. K. RISHI; *Indian J. Chem. Sect.* **15A** (4), 367, (1977).
5. M. MILLA, M. P. MARTINEZ y J. A. PEREZ-BUSTAMANTE. *An. Quím.*, **80**, 351 (1984).