

EL 9(2-PIRIDILAZO) 10-FENANTROL COMO REACTIVO ANALITICO.

I. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO EN ACEROS

POR

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

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Cádiz

Recibido el 3 de mayo de 1983

En versión definitiva el 21 de noviembre de 1983

RESUMEN.—Se ha sintetizado el 9(2-piridilazo)10-fenantrol (PAPh) y caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopia RMN, IR y espectrometría de masas. El reactivo forma un complejo verde con los iones cobalto(III) de interés analítico debido a la elevada sensibilidad y a la propiedad que muestra de resistir la adición de ácidos minerales fuertes. Se han utilizado estas características del complejo para la determinación espectrofotométrica de cobalto en aceros. El error relativo del método propuesto está comprendido entre $-0,64\%$ y $+1,05\%$ y presenta buenas características de exactitud y precisión.

SUMMARY.—The reagent 9(2-pyridylazo)10-phenanthrol (PAPh) has been synthesized and characterized by elemental analysis, NMR, IR and mass spectrometry. The green chelate formed between the cobalt(III) ions and PAPh is of analytical interest, since it exhibits a good sensitivity and stability in media of strong mineral acids. Making use of these properties, a rapid, sensitive and selective method for cobalt determination has been worked out and successfully applied to the analysis of high-speed steel samples. The average relative error of the method lies within $-0,64\%$ and $+1,05\%$ showing a good accuracy and precision.

INTRODUCCION

Desde que Cheng y Bray (1) describieron en 1955 las propiedades del PAN como indicador metalocrómico, se han sintetizado y estudiado con fines analíticos un gran número de derivados azoicos de esta naturaleza. Las propiedades y aplicaciones analíticas de los reactivos de tipo piridilazo han sido publicadas en dos interesantes revisiones bibliográficas (2, 3).

El 9(2-piridilazo)10fenantrol (PAPh) es un compuesto azoico de estructura análoga a la del PAN. Su síntesis fue descrita en 1964 por Chiswell y col. (4). Singh y col. han interpretado el espectro de masas (5, 6) y el espectro IR (7) del reactivo y de algunos de sus quelatos metálicos y han determinado la estequiometría y las posibles estructuras de los complejos con Zn(II), Cd(II), V(V), Ag(I), Hg(II) y U(VI) (8). El sistema Cu(II)-PAPh se ha aplicado a la determinación espectrofotométrica de cobre empleando mezclas ternarias de disolventes (9). En extracción, los autores citados han estudiado la determinación fotométrica de algunos metales nobles (10), del Pt (11) y Os (12). Kiyokawa y Kawase han llevado a cabo el estudio espectrofotométrico de los sistemas formados en-

tre el reactivo y los iones Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en dioxano-agua. En este medio han calculado también los valores de pK_{a1} (protonación del N piridínico) y pK_{a2} (desprotonación del grupo o-hidroxílico) del PAPh, encontrando una relación lineal entre los valores de dichos pK y la fracción molar de dioxano empleada (13). Otra aplicación descrita es la determinación espectrofotométrica de Cd(II) en medio básico y metanol-agua (14). Como indicador visual se ha propuesto para la detección del punto final en valoraciones ácido-base (15).

En el presente trabajo se ha sintetizado y caracterizado el PAPh y se ha estudiado el sistema cobalto-reactivo en etanol-agua y en medio de acidez clorhídrica 3N. La elevada sensibilidad y selectividad del complejo de Co(III) en medio ácido ha encontrado una aplicación en la microdeterminación del contenido de este metal en aceros rápidos.

PARTE EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DEL 9(2-PIRIDILAZO)10FENANTROL

El reactivo se sintetizó mediante el procedimiento descrito por Chiswell (4) modificado por el empleo de un medio hidroalcohólico 1:1, y en presencia de ácido acético. El pro-

ducto obtenido, cristalizado tres veces en etanol y una vez en benceno, es de color rojo-naranja y funde a 190°C. El análisis elemental dio el siguiente resultado: C = 75,76 %; H = 4,45 %; N = 14,04 %, siendo los porcentajes calculados para la fórmula $C_{10}H_{14}ON_2$, C = 76,25 %; H = 4,34 %; N = 13,63 %. El producto sintetizado se caracterizó, además, mediante el registro de los espectros IR, RMN y de masas.

DISOLUCIONES

Reactivo. Se preparó en disolución etanólica al 0,1 % (m/V). Esta disolución es estable por lo menos durante seis meses.

Disolución estándar de cobalto de 4,938 g/l preparada disolviendo la cantidad apropiada de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua pura. La disolución se valoró por métodos complejo-métricos empleando naranja de xilenol como indicador.

Disolución reguladora ácido acético-acetato sódico de pH 4,5.

Disoluciones de sales de cationes y aniones de diferentes concentraciones.

Todos los reactivos empleados son de pureza analítica.

APARATOS

Espectrofotómetro UV-V «Perkin Elmer» Coleman 575.

Espectrofotómetro IR «Perkin Elmer» PE 601. El espectro IR se obtuvo a partir de pastillas de KBr.

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro AEI MS 30 de doble cámara a la temperatura de fusión del reactivo.

Espectrofotómetro RMN «Hitachi-Perkin Elmer» R24B de alta resolución. Se registró el espectro empleando cloroformo deuterado.

pH-metro «Metrohm Herisau», E-516 Titriskop.

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN FOTOMÉTRICA DE COBALTO

Disolución de las muestras de acero.—Se pesó adecuadamente un cierto número de muestras de acero (19,7 a 154,3 mg de muestra) y se disolvieron en 20 ml de HCl 1:1 por calentamiento suave. Una vez terminada la reacción, se añadieron algunas gotas de HNO_3 concentrado y se evaporó la disolución hasta reducir su volumen a unos 5 ml. Se añadió a continuación agua regia (10 ml) para completar la oxidación. La disolución se evaporó de nuevo hasta quedar reducida a unos pocos ml, se trató con 20 ml de HCl diluido (1:10) y se filtró, pasando el filtrado y los líquidos de lavado a un matraz que se enrasó finalmente con agua.

Recta de calibrado.—Se empleó una disolución patrón de Co(II). La gráfica de calibrado se ajustó por el método de los mínimos cuadrados, quedando de acuerdo con la expresión

$$A = 0,523 \cdot \text{ppm} + 0,011$$

Determinación de cobalto.—Se tomaron alícuotas (que contenían hasta 15 μg de cobalto) de la disolución del acero y se transfirieron a matraces de 10 ml. La muestra se preparó de acuerdo con el procedimiento estándar, pero adicionando NaF (100 ppm concentración final) para evitar la interferencia del hierro.

Procedimiento estándar.—A una alícuota de 1 ml (contenido en Co de 2 a 15 μg) se añade 1 ml de disolución reguladora (pH = 4,5) y 0,25 ml de disolución del reactivo al 0,1 % en etanol y se dejar estar durante 10-15 minutos. Se añade 4,75 ml de etanol, 2,5 ml de HCl concentrado y se enrasa finalmente con agua en matraces de 10 ml. La absorbancia de la muestra se mide a 605 nm frente a agua.

RESULTADOS Y DISCUSION

CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SINTETIZADO

Se registró el espectro visible del reactivo en disolución etanólica que mostró un máximo a 450 nm y un hombro a 410 nm. Se registraron asi-

mismo los espectros de absorción del PAPH a diferentes valores de pH con una proporción de etanol del 20 % (V/V). A pH 2, la protonación del N piridínico origina una especie catiónica soluble ($\lambda_m = 440$ nm). A valores de pH comprendidos entre 2 y 12 se obtiene la forma neutra (λ_m 460-480 nm), insoluble en medios acuosos. Por encima de pH 12 aparece una especie aniónica de color rojo (λ_m 470-505 nm) más soluble. La existencia de las especies cargadas fue comprobada mediante intercambio con resinas cambiadoras.

La forma protonada con máximo de absorción a 440 nm se ha utilizado para la valoración fotométrica del reactivo en medio clorhídrico 6M. La absorptividad molar hallada asciende a $1,44 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Los espectros de masa e IR del reactivo presentan una gran similitud con los obtenidos por Betteridge y John para diferentes piridilazonaftoles y piridilazofenoles (16, 17). La molécula se rompe fundamentalmente por el enlace azoico con pérdida de nitrógeno, dando dos fragmentos que se recombinan posteriormente. En el espectro IR cabe destacar la ausencia de la señal correspondiente a la frecuencia de tensión del grupo OH esperada en la región de los 3500 cm^{-1} , lo que hace suponer la existencia de fuertes enlaces de H intramoleculares en la molécula del reactivo.

El espectro RMN del PAPH muestra una señal a δ 15,4 correspondiente al protón del grupo hidroxílico (16).

La similitud de los espectros de masa, IR y RMN registrados con los espectros del PAN y compuestos análogos confirma la naturaleza azoica del producto sintetizado.

INVESTIGACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DEL COMPLEJO VERDE DE CO

El PAPH forma dos complejos con los iones del cobalto. En medio etanólico aparece un complejo de color rojo con máximos de absorción a 525 nm y 545 nm. En disoluciones acuosas reguladas a pH 4,5 se obtiene un complejo verde con máximos de absorción a 570 nm y 605 nm. Este último se obtiene también al añadir un agente reductor a la disolución del complejo rojo. El estudio realizado con diversos oxidantes y reductores permite deducir que en el complejo rojo el cobalto se encuentra en estado de oxidación +2 y en el complejo verde en estado de oxidación +3. Para este último complejo el estado de oxidación +3 parece inferirse además de la inercia considerable que dicho complejo muestra en disoluciones fuertemente ácidas y que es característica de los complejos de Co(III) con estructura electrónica d^6 de spin apareado (18).

Influencia del pH.—Se estudió el pH óptimo de formación del complejo verde de cobalto preparándolo en medio acuoetanólico al 50 % (V/V), en presencia de diferentes disoluciones reguladoras, que cubrían un intervalo de pH de 2 a 12. El rango

óptimo de formación del complejo está comprendido entre 4,0 y 8,0. Una vez formado el complejo resiste sin descomposición la adición de ácidos fuertes. Con objeto de hacer uso de esta propiedad para aumentar la selectividad de la determinación de cobalto, se estudió la influencia de diferentes ácidos minerales (HCl, HClO₄, HNO₃ y H₂SO₄) a diferentes concentraciones. Ninguno de ellos destruye el complejo a concentración 3M, al menos.

Características cinéticas.—El complejo no se forma inmediatamente. El máximo grado de formación se alcanza al cabo de 10-15 min. de preparado y las medidas de absorbancia demuestran que, una vez formado, es estable al menos durante 24 horas. En medio regulado (pH = 4,5) y en disolución hidroalcohólica el orden de adición de los reactivos no afecta a la formación del complejo. Si la proporción de etanol es inicialmente baja, precipitan el complejo y el exceso de reactivo, que se redissuelven al añadir etanol. Con objeto de no introducir una cantidad excesiva de disolvente orgánico, ni tan poca que aparezcan problemas de precipitación, se eligió un medio etanol-agua 1:1 (V/V) como el más adecuado para la preparación del complejo en disolución. En estas condiciones la cantidad óptima de reactivo encontrada para 1 ppm de ión cobalto fue de 0,25 ml de la disolución al 0,1 % en etanol.

Por otra parte, se vio que la temperatura no mejoraba sustancialmente la reacción de formación del complejo.

Estequiometría del complejo.—Se estudió la composición estequiométrica del complejo en disolución a pH 4,5 y con una proporción de etanol del 50 %, por aplicación de los métodos de la relación molar, las variaciones continuas y las rectas de Asmus. Los resultados obtenidos confirmaron la existencia de una relación estequiométrica 1:2 metal/ligando. A partir de las gráficas de las variaciones continuas y de la razón molar se calculó el valor de la constante aparente de disociación, que resultó ser $pK = 12,0 \pm 0,8$ ($pK = p\bar{K} \pm 2s$) para $n = 20$.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS DEL COMPLEJO EN MEDIO HCl 3M

Para el complejo en medio HCl 3M la ley de Beer se cumple en el intervalo de 0,2 a 1,5 ppm de Co(II). Se calcularon las absorptividades molares por el método de los mínimos cuadrados obteniéndose los valores de $3,05 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 570 nm y $3,09 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 605 nm. La sensibilidad, de acuerdo con Sandell, es $0,0019 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ a ambas longitudes de onda. El rango óptimo de concentración, calculado por el método de Ringbom, es 0,4-1,5 ppm y la desviación estándar relativa resulta ser $\pm 0,37 \%$ ($P = 0,05$; $n = 11$).

La adición de ácido hace la reacción del cobalto más selectiva debido a que destruye la mayoría de los complejos formados por el reactivo con

otros iones, tal como puede observarse en la Tabla I.

TABLA I

Efecto de los diferentes iones en la determinación de 1 ppm de cobalto en HCl 3M y 50 % de etanol

Ión	Cantidad tolerada ($\mu\text{g/ml}$)
SCN ⁻ , tartrato, F ⁻ , fosfato ^a	1000
Citrato	300
Fe(III) ^b , Hg(II)	200
Mn(II), Pb(II), Bi(III) ^c , Al(III) ^c , Cr(III), Sb(III) ^c , Mo(VI), W(VI)	150
Cd(II), Sn(II) ^c , Ag(I) ^d , Ti(IV)	75
Cu(II), Ni(II), Zn(II), V(V), oxalato... ..	50
Pd(II)	5

^a La interferencia del fosfato se elimina calentando la muestra a 50-60° C durante algunos minutos.

^b En presencia de ión fluoruro (500 ppm).

^c El precipitado que pueda formarse cuando están presentes cationes muy ácidos se separa por centrifugación antes de medir la absorbancia de la muestra.

^d Se emplea HNO₃ en lugar de HCl para la acidificación de las muestras.

APLICACIÓN A LA MICRODETERMINACIÓN DE COBALTO EN ACEROS RÁPIDOS

La elevada selectividad de la reacción del cobalto con el PAPH en medio ácido fuerte se aplicó a la determinación del contenido de este elemento en cuatro muestras estándar de aceros rápidos, tres procedentes de la British Chemical Standards y la restante del Instituto del Hierro y del Acero (CENIM).

Resultados y discusión.—De cada tipo de acero se prepararon cinco disoluciones diferentes, de acuerdo con la técnica expuesta en la parte experimental. De cada disolución se hicieron diez determinaciones del contenido de cobalto. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla II, junto con una evaluación estadística de los mismos.

TABLA II

Resultados obtenidos en los análisis de las muestras de acero

Tipo	Co medio encontrado (% $\pm s$)	Co certificado (%)	Error relativo (%)
I	4,98 \pm 0,04	4,934	+ 1,05
II	5,63 \pm 0,03	5,67	- 0,64
III	33,57 \pm 0,16	33,7	- 0,36
IV	24,73 \pm 0,17	24,7	+ 0,10

El estudio de la Tabla II demuestra que el método ofrece características satisfactorias para el fin propuesto. La exactitud, estimada a partir del

error relativo medio que varió entre $-0,64$ y $+1,05$ para los cuatro tipos de acero analizados, puede considerarse satisfactoria para el tipo de método empleado. La desviación estándar de los valores de concentración de cobalto encontrados muestra asimismo que la precisión del método es buena. Los valores de los errores medios obtenidos prueban que el método se halla exento de errores sistemáticos.

En conclusión, el método de determinación de cobalto en aceros, basado en el empleo del reactivo cromogénico PAPH, es sencillo, rápido, sensible y selectivo en las condiciones experimentales expresadas en los epígrafes precedentes.

Agradecimiento.—Los autores manifiestan su reconocimiento a la amable colaboración prestada por el Dr. J. Calderón, del Centro Nacional de Química Orgánica, en la realización del análisis elemental del reactivo.

BIBLIOGRAFIA

1. K. L. CHENG y R. H. BRAY, *Anal. Chem.*, **27**, 1782 (1955).
2. S. SHIBATA, *Chelates in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. N. Y. (1972), págs. 3-323.
3. R. G. ANDERSON y G. NICKLESS, *Analyst*, **92**, 207 (1967).
4. B. CHISWELL, F. LIONS y M. L. TOMLINSON, *Inorg. Chem.*, **3**, 492 (1964).
5. Y. K. BHOON y J. R. MAJER, *Indian J. Chem., Sect A*, **15(A)**, 1019 (1977).
6. Y. K. BHOON y R. P. SINGH, *Ann. Chim. (Rome)*, **69**, 9 (1979).
7. Y. K. BHOON, K. PANDEYA y R. P. SINGH, *Ann. Chim. (Paris)*, **2**, 53 (1977).
8. Y. K. BHOON, K. PANDEYA y R. P. SINGH, *Indian J. Chem.*, **13**, 84 (1975).
9. A. K. RISHI, K. C. TRIKHA y R. P. SINGH, *Curr. Sci.*, **44**, 122 (1975).
10. R. P. SINGH y A. K. RISHI, *Indian J. Chem., Sect.*, **15A**, 367 (1977).
11. Y. K. BHOON, K. PANDEYA y R. P. SINGH, *Chimia*, **28**, 659 (1974).
12. K. PANDEYA y R. P. SINGH, *Ann. Chim. (Rome)*, **61**, 11 (1975).
13. M. KIYOKAWA y A. KAWASE, *Bunseki Kagaku*, **22**, 860 (1973).
14. B. KOMINAMI, S. OKAWA y A. KAWASE, *Nippon Daigaku Bunrigakubu Shizen Kagaku Kenkyusho Kenkyu Kiyu*, **10**, 21 (1975).
15. Y. K. BHOON, K. PANDEYA y R. P. SINGH, *J. Indian Chem. Soc.*, **51**, 960 (1974).
16. D. BETTERIDGE y D. JOHN, *Analyst*, **98**, 377 (1973).
17. D. BETTERIDGE y D. JOHN, *Talanta*, **15**, 1227 (1968).
18. U. PRIYADARSHINI y S. G. TANDON, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 143 (1967).