

Revista Cubana
de
QUÍMICA
1

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. I, 1985

EDITORIAL

Con gran entusiasmo ha sido recibida entre los trabajadores de la Química en nuestro país, la noticia del inicio de la publicación de la Revista Cubana de Química.

Este hecho rebasa los marcos de lo cotidiano y se convierte en un acontecimiento histórico, cuya importancia quizás hoy sólo podamos intuir.

Esta publicación, que será editada por el Ministerio de Educación Superior y auspiciada por la Sociedad Cubana de Química, se plantea como objetivos favorecer el intercambio científico y la divulgación de las actividades de los especialistas vinculados a esta ciencia en el país y en el extranjero.

En este sentido, nuestra aspiración es lograr que la revista en un corto tiempo ocupe una posición destacada entre las publicaciones científicas de los países hispanoparlantes, proporcional al desarrollo científico nacional en las diferentes ramas de la química.

La Revista Cubana de Química es una muestra de la madurez alcanzada por esta rama de la ciencia en nuestro país, que con el advenimiento del triunfo revolucionario dejó atrás los balbuceos de la etapa capitalista, verdadera prehistoria de la ciencia en Cuba, para con pasos firmes acercarse a su mayoría de edad.

Con la salida de este primer número culmina una larga etapa de esfuerzos que en este sentido se venían haciendo durante muchos años para lograr una publicación primaria de carácter nacional.

Este número se dedica a la XI Conferencia de Química y al II Congreso de la Sociedad Cubana de Química, eventos que tuvieron lugar del 22 al 25 de enero de este año en la Universidad de Oriente, en consideración a su magnitud y significado en el desarrollo de la química cubana, recogiendo en él un grupo de artículos seleccionados entre los presentados en el evento en diferentes temáticas.

Estamos seguros que la calidad de la revista, tanto en sus aspectos formales como en su contenido irá mejorando con el tiempo, lo que es lógico si aspiramos a perfeccionar nuestro trabajo. Pero este proceso será más o menos rápido en la medida en que el Consejo de Redacción reciba las críticas o sugerencias que le hagan los lectores para quienes se publica la misma.

C. Dr. Osmar Calderón Secada
Decano. Facultad de Química, U.O.
Presidente Filial S.C.Q.
Santiago de Cuba

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

Publicación Trimestral del Ministerio de Educación Superior
auspiciada por la SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA.

Editada por la Dirección de Información Científico-Técnica,
Universidad de Oriente

Vol. 1, No. 1, 1985

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr. José Antonio Fernández G.	Presidente
C.Dr. María Luisa Estévez M.	Secretario
C.Dr. Martha Sanfeliz P.	
C.Dr. Catalina Bermudez	
C.Dr. Rubén Alvarez B.	
Lic. Rafael Acevedo del Monte	
C.Dr. Víctor Julio Rodríguez	
Lic. Hernán Vélez Castro	
C.Dr. Vicente Vérez V.	
C.Dr. Francisco Fernández Gómez	
Lic. Rubén del Toro D.	
Lic. Andrés Novoa	
C.Dr. Tania Ochoa	

Responsable de Edición:	María Luz García F.
Redacción:	Onelia Martínez C.
Corrección:	Gloria Trincado F.
	María Rotger C.
	Irma Wettlin M.
Diseño de Portada:	Eduardo Allende I.
Mecanografía:	Gisela Hernández R.

La reproducción total o parcial de los artículos debe efectuarse
con autorización del editor

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Ediciones Cubanas
Sud-dirección de exportación
Apartado No. 605
Ciudad de La Habana Cuba.

Precio en dólares (US\$): América
del Norte \$15.00, América del Sur
\$15.00. Europa y otros \$15.00
Cuatro números por año

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

Publicación trimestral del Ministerio de Educación Superior,
auspiciada por la Sociedad Cubana de Química y
editada por la Dirección de Información Científico-Técnica
de la Universidad de Oriente

SUMARIO

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN LA TECNOLOGIA DE SUSTANCIAS INORGANICAS . V. V. Tarasov	1
ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DEL DESARROLLO DEL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION DE GASES INORGANICOS. METODO ISOTOPICO ESPECTRAL. V. M. Nemets, A. A Petrov, A.A. Solovior, V.I. Funtov	17
MECANISMO DE DISOLUCION DEL NIQUEL METALICO EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2 . L. J. Fiffe, O. Granda	31
SINTESIS DE CARBONATO DE MANGANESO (II) UTILIZANDO LICOR PRODUCTO DE ACTIVACION DE PIROLUSITA CUBANA. O. Au, L. Cesar	37
EFFECTOS QUIMICOS DE LAS DESINTEGRACIONES EN SISTEMAS MOLECULARES. DESINTEGRACION DEL TRITIO EN HIDROCARBUROS. R. Bermúdez	43
SOBRE EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DE Bi(II), Sb(III), Cd(II) y Pb(II) POR POLAROGRAFIA DE CORRIENTE ALTERNA. J. Alpizar, A. Llerana	53
INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LAS CARACTERISTICAS ANALITICAS DEL METODO POR ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACION ELECTROTERMICA. B.V. L'vov, G.N. Pyabchuk, J.A. Fernández	61
ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE SUSTITUCION DEL CLORURO DE CLOROPENTAN-MINCOBALTO (III). L.J. Fiffe, J.M. Arafet, E. Bell	69
EVALUACION DEL ENLACE DE HIDROGENO DE DIARILHIDROXIETANONAS EN SOLUCION . N. Sánchez, O Calderón, K. Schaarschmidt, E. Steger	73
UTILIZACION DE PRODUCTOS DE ADICION ENTRE ALCOHOLES GRASOS POLIOXIETILADOS CON ISOCIANATOS COMO FASE ESTACIONARIA DE USO MULTIPLE EN CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO. M. Ares, Marino N. Rodriguez, E. Géczy.	79
ESTUDIO QUIMICO DE ALGAS MARINAS CUBANAS. M. L. Estévez. E. Olivan, Lelis Velázquez	87
REACCION ENTRE EL BROMURO DE 5-NITRO-2-FURFURILO Y AMINOACIDOS. R. Mocelo, J. Kovac	95
INTRODUCCION DE LA TECNICA DE COMPUTACION Y DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO EN LA ASIGNATURA DE TERMODINAMICA DE LA ESPECIALIDAD DE LICENCIATURA EN QUIMICA. M. Casals, N. Sánchez, O. Bermúdez, L. Vaillant	101
A FORTRAN PROGRAM TO CALCULATE KINETIC CONSTANTS IN RETARDED RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN PRESENCE OF FURAN COMPOUNDS. J. Rieumont, I.M. Armas, N. Davidenko, J.A. Paz	107

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO EN LA TECNOLOGÍA DE SUSTANCIAS INORGÁNICAS

V. V. Tarasov

Instituto Tecnológico de Química. Moscú

La extracción es el proceso de distribución de una sustancia entre dos fases que no se mezclan, y a ella le corresponde un método tecnológico. A menudo, uno de los solventes que no se mezclan es el agua.

La extracción abrió amplias posibilidades en la creación de esquemas tecnológicos continuos y de alta productividad, que se emplean en el tratamiento de la materia prima minera y que, por otra parte, responde a las exigencias económicas contemporáneas. Después de tener una amplia utilización en la industria del uranio, donde se puede decir que provocó una revolución, hoy la extracción ha conquistado una posición sólida en la tecnología de los metales raros, de las tierras raras, de los preciosos y de los no ferrosos.

En la tabla 1 se muestran datos sobre los procesos de extracción aplicados a los metales raros /1/, la materia prima, diferentes tipos extrayentes emplea-

dos y el lugar (países) donde el proceso se llevó a cabo.

En la tabla 2 se presentan los datos fundamentales de casi todas las industrias en las cuales se emplea la extracción para la obtención de cobre /2/, los países señalados, el nombre de la industria, la materia prima y la productividad. Estos ejemplos no agotan toda la lista de casos de la utilización útil de la extracción. El número de estos casos crece constantemente. Por eso, no es asombroso que el número total de trabajos científicos sobre extracción se duplique aproximadamente cada seis años, y actualmente alcanza el número de cuarenta mil, y casi la tercera parte corresponde a autores soviéticos.

Cada tres años, en la U.R.S.S. se realizan conferencias sobre la química de extracción. Con esa misma frecuencia se llevan a cabo otras sobre aspectos técnicos de los procesos de extracción. Regularmente cada 3 años se realiza la Conferencia Internacional, que se denomina en inglés International Solvent Extraction Conference (ISEC), que da impulso al trabajo en la rama de la extracción. Esta

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

TABLA 1

PROCESO DE EXTRACCION PARA METALES RAROS

<u>Metal</u>	<u>Materia Prima</u>	<u>Extrayente</u>	<u>País</u>
Vanadio	Desechos de la transformación de las bauxitas.	Mezclas de aminas técnicas	R.D.A.
Wolframio	Concentrados de wolframio y de sheelita.	No conocido	E.U.
	Concentrados de molibdeno.	TAA (C ₇ - C ₉)	URSS
Indio	Soluciones de sulfatos de la producción del zinc.	DEHPA	URSS
Lantánidos	Concentrado de bastniesita.	DEHPA	E.U.
Renio	Soluciones de ácido nítrico, ácido sulfúrico.	TBP, DEHPA, TAMAN	URSS
	Concentrado de cobre - molibdeno.	Alcohol isoanílico	Francia
Escandio	Soluciones de ácido sulfúrico.		Polonia
	Soluciones residuales de la producción de uranio.	Mezcla de aminas terciarias	URSS
	Soluciones de sulfatos de la producción de plomo, zinc y cadmio.	DEHPA	E.U.
Talio		TBP+I ₂ ; DEHPA	URSS
Teluro	Concentrados de la industria de plomo.	TBP, TAA	URSS
Tántalo y	Soluciones de ácido fluorhídrico ácido nítrico.	MIBK	E.U.
Niobio	Soluciones de ácido fluorhídrico ácido sulfúrico.	TBP	URSS
Zirconio	Soluciones de tiocianato.	MIBK	E.U.
y	Soluciones de nitratos.	TBP	URSS, E.U., Francia
Hafnio	Soluciones de ácido sulfúrico.	TOA	E.U.

TABLA 2

ALGUNAS PLANTAS EN LAS QUE SE OBTIENE COBRE POR EXTRACCION

<u>Planta</u>	<u>País</u>	<u>Materia Prima</u>	<u>Rendimiento del cobre, t/dfa</u>
Bluebird	EE.UU.	Soluciones productos de la lixiviación con H_2SO_4 de menas oxidadas.	18,2
Twin Buttes	EE.UU.	Lo mismo.	18,2
Bagdad	EE.UU.	Lo mismo.	100
Casa Granda	EE.UU.	Soluciones amoniacales producto de la lixiviación del cobre concentrado.	18,2
El paso Sec. Corp	EE.UU.	Soluciones ácidas de Cu-Ni obtenidas después de la electrolisis.	18,2 Cu, 0,45 Ni
Chingola	Zambia	Soluciones producto de la lixiviación con ácido sulfúrico.	182
Anaconda	EE.UU.	Soluciones amoniacales producto de la lixiviación.	100
Ncjanganga Consol Corp, M	Zambia	Soluciones obtenidas como resultado de la lixiviación subterránea.	70

reúne cientos de los especialistas de mayor calificación de varias decenas de países.

En los últimos años se han publicado varias monografías /3,5/ con un reflejo lo suficientemente completo de todas las cuestiones de teoría y práctica de la extracción, así como manuales /6,8/ que contienen una información inmensa sobre los coeficientes de distribución y las constantes de extracción de casi todos los elementos del sistema periódico y datos sobre las posibilidades de 450 extrayentes.

De esta manera, incluso el investigador no sólo no sufre de falta de información, sino que por el contrario puede decaerse debido a su abundancia; y de todas maneras, esta información no alcanza cuando es indispensable elaborar esquemas tecnológicos nuevos o emplear una materia prima nueva.

Esto se explica por la complejidad y la diversidad de procesos físico-químicos que ocurren en los sistemas de extracción. La teoría de los procesos de esta extracción está en la unión de diferentes direcciones científicas: la termodinámica química, la teoría de las soluciones, la química de los compuestos de coordinación, la cinética química, la química y la física de los fenómenos de superficie, los sistemas dispersos y la teoría de la transmisión de masa. La selección del extrayente adecuado exige el em-

pleo creativo de los éxitos de la química-física orgánica.

Es difícil encontrar un especialista que posea buenos conocimientos en el mismo grado en todas las ramas, por eso son tan importantes las monografías escritas por colectivos de especialistas.

Sistemas de extracción

Existen diferentes principios de clasificación de los sistemas de extracción. Por la presencia de la disociación electrolítica en las fases de los sistemas, Rozen propone la división siguiente: no electrólito-no electrólito, electrólito-no electrólito y electrólito-electrólito /5/.

Zolotov hace la clasificación tomando como base la naturaleza de los compuestos que se extraen, separando ocho tipos de estos compuestos. Los principios químicos fundamentales se utilizan también en la clasificación de Fomín /9/, Diamond /10/ y Frolov /2/.

Además, en la descripción del comportamiento de la distribución de todos los sistemas de extracción, serán divididos por el tipo de extrayentes en tres grupos; en cada uno de ellos se presentan dos mecanismos. Esta clasificación se emplea en la monografía Fundamentos de la extracción líquido-líquido publicada en 1982. En la tabla 3 se expone lo dicho anteriormente.

En cualquier clasificación que se emplee sin darle preferencia, debe tenerse en cuenta que: /11/

TABLA 3

EXTRAYENTES	MECANISMOS	ECUACIONES DE LAS REACCIONES QUIMICAS DE LA EXTRACCION
Neutros (se conocen 125 extrayentes)	Solvatación	1) $M^{Z+} + ZA^{-} + q \overline{S} \rightleftharpoons \overline{MA} q \overline{S}$
	Hidratación solvatación	2) $M^{Z+} + ZA^{-} + hH_2O + q \overline{S} \rightleftharpoons \overline{MAhH_2O} q$
Básicos (se conocen 200 extrayentes)	Adición	3) $\overline{R NHK} q + M^{Z+} + ZX^{-} \rightleftharpoons (\overline{R_3 NH}) q \overline{MX}_{Z+q}$
	Intercambio aniónico	4) $\overline{R NHX} q + \overline{MK} q \rightleftharpoons (\overline{R_3 NH}) q \overline{MX}_{Z+q} + q X^{-}$
Acidos (se conocen 140 extrayentes)	Intercambio catiónico	5) $M^{Z+} + \overline{ZHR} \rightleftharpoons \overline{MR}_Z + ZH^{+}$ (sólo enlace iónico)
	Formación de quelatos	6) $M^{Z+} + \overline{ZHR} \rightleftharpoons \overline{MR}_Z + ZH^{+}$ (enlace iónico + coordinado)

- En el solvente orgánico no se pueden llevar sustancias cargadas.
- Es necesario suministrar compuestos extraídos que no son hidrofílicos. En estas moléculas deben faltar grupos hidrofílicos tales como hidroxilo y carbonílicos libres.
- La extracción favorece la solvatación del compuesto que se extrae con moléculas de extrayente y del solvente orgánico.
- La asociación de las moléculas del compuesto que se extrae (no del extrayente) en la fase orgánica, conlleva al aumento de la extracción; sin embargo, si esto ocurre pueden surgir complejidades relacionadas con la formación de una nueva fase (tercera).

- Un gran valor tiene el tamaño de las moléculas de la sustancia que se extrae; a menudo, es mejor extraer moléculas grandes, las cuales destruyen fuertemente la estructura del agua.
- En la extracción de asociaciones iónicas (de sales) juega un gran papel la magnitud de la carga del ion, la extracción se empeora con el crecimiento de la carga ya que el ion se hidrata mucho más.

Pero además de estas observaciones, que tienen carácter de comportamientos parciales, existen leyes más fundamentales que son la base del método de extracción. La extracción es un proceso heterogéneo bifásico, al cual es aplicable la regla de Gibbs y las leyes ter-

modinámicas fundamentales del equilibrio en sistemas bifásicos. Esto significa que la extracción se puede describir como una reacción química común con aplicación de la ley de acción de masas y considerando la no idealidad de las fases desde el punto de vista termodinámico /2,9/.

De la figura 1 se puede comprender que la solución de problemas matemáticos en la descripción de los equilibrios de extracción, actualmente se determina totalmente por el grado de desarrollo de la teoría de las soluciones, o por tener una información amplia de materiales empíricos sobre los coeficientes de actividad de los componentes de las fases /2/.

En el caso de soluciones concentradas multi-componentes, que son las que tienen mayor interés práctico, es una lástima que esto esté lejos de ser solucionado completamente, ya que precisamente por eso continúan dominando los métodos empíricos.

Regulación de la capacidad extractiva de los compuestos orgánicos

La tecnología plantea diversas exigencias a los extrayentes, pero en todos los casos se necesita una capacidad extractiva óptima. Es deseable que el coeficiente de distribución sea mayor que 1; sin embargo, él no debe ser demasiado grande, porque entonces pueden surgir dificultades en la reextracción /5/. La mejor combinación de propiedades la posee el tributifos-

Figura 1

Así, para la reacción 1 (tabla 3) se puede escribir:

Ecuación aplicable a una reacción de solvatación.

$$K_T = \frac{\bar{m}_S^{z+1} \gamma_{+}^{z+1} \gamma_{-}^{q}}{Z m^{z+1}} = K \quad (1)$$

donde:

q - número de solvatación

$\bar{\gamma}_{+}$ - coeficiente de actividad del compuesto de extracción en la fase orgánica

$\bar{\gamma}_{-}$ - coeficiente iónico medio de actividad en la fase acuosa

K_T - constante termodinámica

γ - constante de concentración

K - constante efectiva de extracción

Ecuaciones de correlación para calcular las constantes de extracción cuando se cambian los grupos de sustituyentes.

Ecuaciones de correlación para calcular las constantes de extracción cuando se cambian los grupos sustituyentes.

$$\log \frac{K}{K_0} = -B \sum (X - X_0) - \rho \sum (1 - I_0) \quad (2)$$

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho^* \sum \sigma^* + \delta \sum E_s \quad (3)$$

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho \sum \sigma \varphi \quad (4)$$

K = Constante de extracción

X = Electronegatividad del grupo sustituto

σ^* = Constante de Taft

$\sigma \varphi$ = Constante de Kabagnik

I = Longitud efectiva del radical del hidrocarburo

B, ρ , ρ^* , δ = Coeficientes, constantes para cada serie de reacción

Las magnitudes que tienen índice inferior se relacionan con compuestos estándar.

TABLA 4

Grupos	VALORES DE X, σ^* , ρ , δ , $\sigma \varphi$					PARA DIFERENTES GRUPOS DE SUSTITUYENTES EN COMPUESTOS ORGANICOS NEUTROS		
	CH ₃	C ₄ H ₉	OR ₂ AlK	Ph	CH ₂ Cl	(CH ₂) ₂ Cl	C Cl ₃	
X	2,07	2,00	2,30	2,34	2,60	2,34	2,95	
σ^*	0	-0,13	1,50	0,60	1,05	0,39	0,65	
$\sigma \varphi$	-0,56	-1,23	-0,411	0,481	-0,034	-	0,30	

fato y precisamente por eso se emplea mucho en la industria.

De cientos de investigaciones de extrayentes descritas en los manuales nombrados, tienen aplicación práctica (como se vio en las primeras tablas) un poco más de 10 extrayentes. Por este motivo, en 1980 en la Conferencia Internacional en Bélgica, se discutió la siguiente cuestión: "¿Son necesarios los nuevos extrayentes o son necesarios conocimientos mayores y profundos sobre los extrayentes que ya se conocen?". La mayoría de los investigadores se inclinan a la opinión de que es necesario una y otra.

La capacidad extractiva depende del agente orgánico y de la naturaleza del elemento que se extrae. Por ejemplo, el coeficiente de distribución de elementos vecinos en la tabla periódica para la extracción con TBP puede diferenciarse en seis órdenes /12/. Para cada proceso se escoge un extrayente con la capacidad extractiva óptima. Actualmente esta tarea, en principio, se resuelve. Esto se hace sobre la base de los conocimientos que se tienen sobre la influencia de los grupos sustituyentes en la capacidad reactiva de las sustancias orgánicas. Se emplean las ecuaciones de Hammett, Taft, Kabashkin y otros. Por ejemplo, en el caso de extrayentes neutros, para predecir la capacidad reactiva se pueden emplear las ecuaciones (2) y (4) mostradas en la figura 2.

Se puede despreciar el segundo miembro de la parte derecha de las ecuaciones (2) ó (3) cuando no hay factores estéricos grandes y cuando el cambio de la longitud del radical no es grande. En la tabla 4 se presenta solamente una pequeña parte de los datos sobre las magnitudes X , σ^* , σ^p /12/. En los manuales /6/ se tiene una información bastante completa.

Regulación de la selectividad de los procesos extractivos

Esta es una de las cuestiones más difíciles, pero más importante, ya que la selectividad se puede variar:

- Cambiando la composición de la fase acuosa y la orgánica, por ejemplo, por vía de introducción de formadores de complejos y de complejos y de modificadores.
- Cambiando el estado de valencia del elemento que se extrae.
- Empleando métodos especiales en la extracción (extracción subestequiométrica, extracción de desplazamiento o métodos especiales de la organización del proceso de extracción, etc.).
- Cambiando la estructura del extrayente.

Precisamente la última es la que más interesa a los químicos que se ocupan de la síntesis de nuevos extrayentes.

Hoy no existe una teoría con la que se pueda predecir cuál selectividad poseerá uno u otro extrayente; sin embargo, se tienen una

serie de recomendaciones y de observaciones útiles /12/:

- Por ejemplo, la separación es mejor mientras mayor sea la diferencia de la energía de enlace en las dos fases. Rozen considera que los mejores resultados lo dan los reactivos con una capacidad extractiva muy alta.
- La separación también aumenta a medida que aumenta el número de solvatación, y también con la utilización máxima de las posibilidades de coordinación del elemento, por ejemplo; en la formación de compuestos sinérgicos.
- El aumento de la selectividad puede conllevar al cambio del centro reactivo en la molécula del extrayente. El pronóstico de Zolotov de la ventaja del azufre frente al oxígeno realmente se confirmó con la utilización práctica de los sulfóxidos y sulfuros.
- Una forma muy importante de regular la selectividad es con el empleo de factores entrópicos y espaciales. Shudinov demostró que la aplicación de las aminas terciarias que tienen cadenas hidrocarbónicas con gran diferencia en su longitud, permiten mejorar la separación de los elementos transplutónicos. Los ácidos isométricos carboxílicos ramificados dan un coeficiente de separación mucho mayor para los metales alcalinos y alcalinotérreos.

- En el caso del dióxido de difosfina la separación de los actínidos y los lantánidos mejorará por cambiar radicales alquílicos por fenílicos.

En los últimos tiempos se le da gran atención a la síntesis de extrayentes que posean alta selectividad, debido a la coincidencia del tamaño de la zona de reacción y del tamaño del ion que se extrae. Ejemplo de ello, sirven los crown éteres.

Una posibilidad completamente inesperada en la regulación de selectividad abrió el empleo de efectos cinéticos; es decir, la capacidad de los elementos de ser extraídos con diferente velocidad.

La diferencia, naturalmente, depende fuertemente de la estructura del extrayente y de la inercia cinética de los acuo-complejos.

A modo de ejemplo podemos hablar sobre la separación del Ni y del Co en la extracción con ácido 2-dietilhexilditiofosfórico. Los científicos de Siberia pudieron alcanzar un grado de purificación del Ni y el Co de 10^4 /13/. Para esto fue necesario solamente un ciclo de extracción de tiempo muy corto, cuando el cobalto no le da tiempo de pasar a la fase orgánica. Se tienen otros ejemplos evidentes de este tipo de proceso de separación.

Los análisis realizados por Tarasov y otros con máquinas de computación electrónica, de modelos matemáticos sobre la separación de

TABLA 5

INFLUENCIA DE CATALIZADORES Y DE INHIBIDORES EN LA VELOCIDAD DE EXTRACCIÓN Y DE REEXTRACCIÓN DEL COBRE EN
LOS SISTEMAS CON OXIMA DE 2-HIDROXI-5 OCTILBENZOFENONA (ABP)

SAC = COMPUESTO DE SUPERFICIE ACTIVA

"SAC"	Concentración	Extracción	Reextracción
"catalizador"	SAC		
"inhibidor"	kmol/M ³	Factor de aceleración	Factor de aceleración
Laurilsulfato	10 ⁻⁵	1,1	2,1
de sodio	5 · 10 ⁻⁵	1,5	3,6
	10 ⁻⁴	2,5	4,5
	5 · 10 ⁻⁴	4,3	7,2
	10 ⁻³	4,8	8,2
Bromuro de	10 ⁻⁵	0,80	0,40
cetiltrimetilaminio	2 · 10 ⁻⁵	0,63	0,30
	5 · 10 ⁻⁵	0,52	0,20
	5 · 10 ⁻⁴	0,13	0,05
	10 ⁻³	0,11	0,04
Ortonitroso	10 ⁻⁴	2,3	3,0
fenol	2 · 10 ⁻⁴	4,8	3,5
	8 · 10 ⁻⁴	6,0	7,8
	2 · 10 ⁻³	10,0	12,0
	5 · 10 ⁻³	12,0	15,0

elementos debido a efectos cinéticos mostró que /4/:

- En poco tiempo de extracción se puede alcanzar una sensible mejora en la separación de los elementos, si ellos se extraen por diferentes mecanismos o en diferentes regímenes.
- El máximo efecto se alcanza si una de las sustancias se extrae en régimen cinético y la segunda en el difusivo.

Cinética de la extracción

La extracción de sustancias inorgánicas es un proceso de transmisión de masa complicado con reacciones químicas y una serie de fenómenos de superficie.

Al estudio de la cinética durante mucho tiempo no se le prestaba la atención debida, aunque la información que se puede obtener de ella es importante desde el punto de vista teórico y práctico.

A partir de 1974 se observa un interés marcado creciente hacia las investigaciones cinéticas, condicionado al deseo de elaborar nuevos métodos de dirección de la cinética y la selectividad de los procesos.

Los datos de la tabla 5 muestran que existe una variación en la velocidad de la extracción; por ejemplo, la del cobre se puede alcanzar no debido a la introducción de energía mecánica, sino por aplicación de pequeñas cantidades de ciertas sustancias especiales, tales como laurilsulfato de sodio, ortonitroso fenol, etc. /4, 14/.

Esto conlleva no sólo a la economía de energía, sino al aumento de la productividad de los equipos y a la disminución de sus dimensiones.

Las investigaciones cinéticas permiten además obtener información sobre el mecanismo de la extracción, es decir, sobre la consecución de los estadios elementales entre los cuales se consideran los complejos procesos químico-físicos de paso de la sustancia de una fase a la otra.

En esta región actualmente se han alcanzado progresos sensibles. Hace tres meses en la U.R.S.S. se publicó la monografía de Tarasov dedicada completamente a las cuestiones del estudio de los estadios elementales del proceso de extracción /4/. Parece ser, que la próxima etapa será considerar estos estadios que ocurren realmente en aparatos de extracción con la creación de modelos matemáticos. Esto se puede hacer empleando los principios del análisis sistemático desarrollados en los trabajos de Kafarov y Dorojov /15/.

Cuestiones económicas

Se considera que la aplicación de la extracción es rentable cuando el metal obtenido tiene un costo igual o mayor que el precio del cobre /1/. Ahora se analiza seriamente la posibilidad de emplear los métodos de extracción del hierro y aluminio, e incluso para la desalinación del agua.

Se presentan datos sobre el precio de los extrayentes fundamenta-

les, su solubilidad en agua, y sobre la base de esto se presenta el cálculo de la pérdida relacionada con la pérdida de los extrayentes /16/. Estos valores son particularmente altos si en el proceso se emplean soluciones diluidas. En esos casos la extracción debe preceder a la concentración con sorción.

Cuestiones ecológicas

Se puede decir con seguridad, que los métodos hidrometalúrgicos que se emplean en la extracción desplazarán cada vez más los métodos pirometalúrgicos, los cuales son una fuente potente de suciedad de la atmósfera.

El gobierno de los Estados Unidos de Norteamérica en 1970 aprobó una ley por la cual por cada kilogramo de azufre que se bota a la atmósfera se establece una multa de dos a veinte centavos /17/. Esto hizo no rentable el trabajo de una serie de fábricas; sin embargo, con el empleo de la extracción se tienen una serie de problemas ecológicos, los cuales se deciden en cada caso concreto individualmente.

Se observa que los extrayentes más tóxicos son las aminas (si no hablamos sobre los óxidos exóticos como los óxidos de arsénico).

Para la purificación del agua de desecho de los extrayentes se puede emplear:

- Repetidas extracciones con solventes inertes.
- Absorción en diferentes tipos de

materiales naturales y artificiales.

- Purificación biológica. Extracción en la tecnología del níquel y el cobalto

Para la República de Cuba es muy importante la producción de níquel y cobalto, y sin duda, es de interés el problema de utilizar integralmente los minerales nacionales, aumentar la variedad comercial, y en el futuro incorporar a la producción los minerales más pobres, residuos y semiproductos. A la solución de estas tareas influirá la introducción de procesos de extracción en la producción.

Las investigaciones para resolver estos problemas se llevan a cabo en las universidades de La Habana, Las Villas, Oriente y en los laboratorios de investigaciones de Moa y Nicaro.

Es extremadamente importante un análisis cuidadoso de las experiencias que se tienen en la aplicación de la extracción.

La tabla 6 presenta la información sobre las fábricas donde se emplean procesos de extracción para la separación de Ni y Co, materia prima y extrayentes.

Gran atención en nuestro país merecen los trabajos realizados por los institutos Guidotstvetmet, Guiproniquel y Guinstvetmet. Una gran serie de esquemas de los que se emplean en las fábricas se han elaborado aquí /18/. Por ejemplo, en la fábrica "Severoniquel" se trabaja con el esque-

TABLA 6

FABRICAS E INSTALACIONES EN LAS CUALES SE UTILIZA LA EXTRACCION DEL NIQUEL Y DEL COBALTO

Fábrica, país	Materia prima	Extrayente	Información complementaria
Felkonbridge Noruega	Soluciones de cloruro de Ni después del proceso Hybenett.	T B P	Purificación del Fe.
IPC Plant., Canadá	Soluciones de ácido sulfúrico.	T I C A	Purificación del Co.
		D E H P A	-
	Nódulos marinos de manganeso.	Kelex - 100	Para la separación del Ni y Cu.
E.U.		T I O A	Para la separación del Ni y Co.
Severoníquel URSS	Soluciones que contienen cobalto.	ácido carboxílico	-
Francia	Soluciones de cloruros.	Adogene - 381	Para la extracción del Co.
Metaíurgia Yoboken	Soluciones de cloruros	Alamina - 336	Separación de Ni y Co.
Bélgica	Soluciones de Cu, Ni y Co.	THP, TOA,	
Canadá		DEHPA	
Severoníquel URSS	Soluciones de Ni y Co.	TAA, TABACL	-

ma de extracción, con obtención de cobalto de pureza 99,88 %, con utilización de ácidos carboxílicos. Las reacciones fundamentales que acompañan este proceso se representan en la figura 3. Aquí el estadio I es la formación de la espuma de cobalto, y el estadio II es el intercambio iónico.

La aplicación del ácido di-2-etilhexilditrofosfórico abrió interesantes posibilidades. Las propiedades de este ácido y análogos se investigaron por Levin y colaboradores /19/. Los éxitos en su aplicación fueron suministrados por los trabajos de Guinden, Kletenik y otros /13, 20/. La reacción de la extracción se muestra en la figura 3.

La constante de intercambio de iones de hidrógeno por iones de níquel es muy grande (del orden de 200). Por eso la extracción ocurre de soluciones neutras e incluso ácidas, sin adición de álcalis.

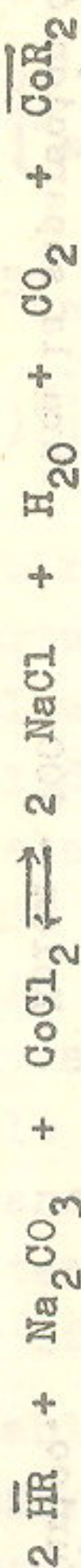
Una influencia notable en la separación del Ni y el Co la realizan los efectos cinéticos, sobre los cuales hablamos antes.

Para la separación del Ni y el Co se emplean ampliamente los extrayentes básicos que tienen capacidad de formar complejos con el Co. Para la extracción se pueden emplear aminas terciarias. El esquema de la separación del Ni y el Co en este caso se muestra en la figura 4 y no necesita aclaraciones. Sin embargo, en este caso, se exige una concentración alta

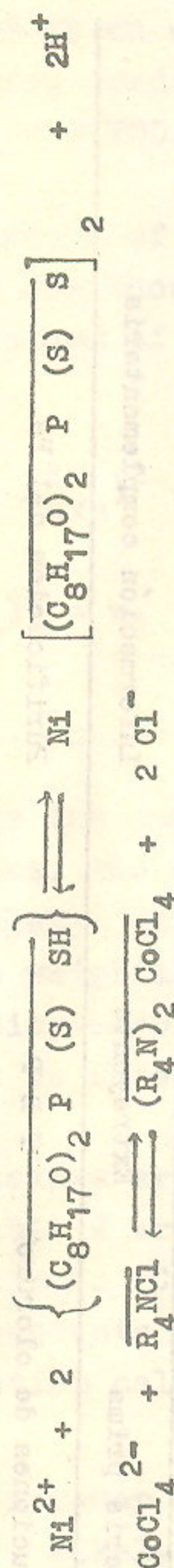
FIG.3

Etapas fundamentales que acompañan el proceso de extracción de Co con ácido carboxílico en la fábrica Severoníquel.

I) Etapa de formación de la espuma de cobalto



II) Etapa del intercambio iónico



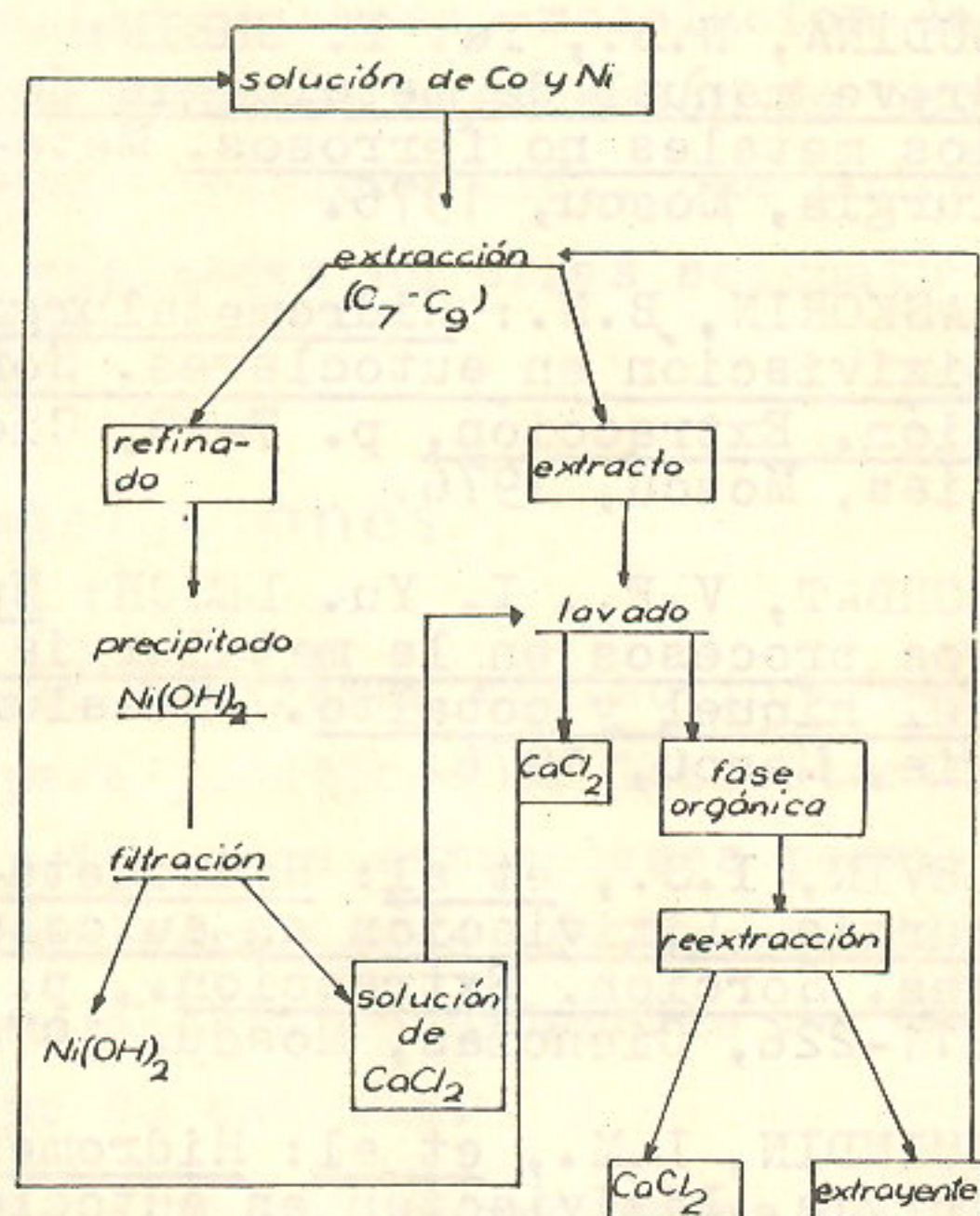


Figura 4 Esquema de separación de Ni y Co por medio de extracción con aminas terciarias.

de iones cloruro en solución acuosa.

La aplicación de sales cuaternarias de amonio, por ejemplo TABAX, permite disminuir marcadamente la concentración de iones cloruro en la solución acuosa. Los coeficientes de separación del níquel y el cobalto en este caso alcanzan 10 000.

Aplicables a las condiciones de Cuba y posiblemente con grandes perspectivas se pueden aconsejar las dos vías siguientes /1/:

- El proceso de tratamiento previo de los minerales reducidos por vía de la lixiviación con agua de mar, y posteriormente extracción con sales cuaternarias de amonio.
- Extracción de la solución carbonato-amoniaca o de soluciones sulfatadas con extrayentes

LIX-64 N, TBP, OMG o sus análogos.

Junto a esto, es deseable subrayar lo indispensable de concentrar los esfuerzos de los investigadores en la búsqueda de nuevos extrayentes producidos de materia prima nacional de la industria azucarera y del petróleo.

Bibliografía

1. GIGANOV, G.P., T.I. VARINOVA: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción., p. 170-177, Ciencias, Moscú, 1976.
2. YAGODIN, G.A., S.Z. KAGAN y V.V. TARASOV: "Fundamentos de la extracción líquido-líquido" Ximia, Moscú, 1981.
3. Handbook of Solvent Extraction. Wiley-Interscience Publishers, Hanson C., New York, 1982.
4. TARASOV, V.V., G.A. YAGODIN, A.A. PICHUGUIN: "Cinética de la extracción de sustancias inorgánicas". VINITI, Moscú, 1984.
5. ROZEN, A.M.: Extracción, Teoría, aplicación, aparatos. t. 1, Atomizdat, Moscú, 1962.
6. NICOLOTOVA, Z.I., N.A. KAZTASCHOVA: Extracción con compuestos orgánicos neutros. Manual de extracción, t. 1, Atomizdat Moscú, 1976.
7. MEZHOV, E.A.: Extracción con aminas, con sales de aminas y con sales de alcalis de amonio cuaternario. Manual de extracción, t. 2, Atomizdat, Moscú 1977.
8. MARTINOV, B.B.: Extracción con ácidos orgánicos y sus sales. Manual de extracción, t. 3, Atomizdat, Moscú, 1978.

9. FOMIN, V.V.: Química de los procesos de la extracción. Atomizdat, Moscú, 1960.
10. DIAMOND, R.M., D.G. TUCK: Extracción de las sustancias inorgánicas. Gosatomizdat, Moscú, 1962.
11. ZOLOTOV, Yu. A.: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción, Ciencias, pp 166-170, Moscú, 1976
12. ROZEN, A.M.: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción, 194-205, Ciencia, Moscú, 1976.
13. KLETENIK, Yu. B., S.A. SEDOVA: Zh. Peirl. Xim. (URSS), 1983, 56, 7, pp. 1510-1514.
14. YAGODIN, G.A., V.V. TARASOV: Solvent Extraction and Ion Exchange, 1984, 2, 1-43.
15. KAFAROV, V.V., I.N. DOROJOV: Análisis sistemático de los procesos de tecnología química. Fundamentos de la estrategia. Ciencias, Moscú, 1976.
16. GUDINA, N.B., Ya. P. SHEIN: Breve manual de metalurgia de los metales no ferrosos. Metalurgia, Moscú, 1976.
17. LASKORIN, B.N.: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción, p. 7-19, Ciencias, Moscú, 1976.
18. BORBAT, V.F., I. Yu. LESCH: Nuevos procesos en la metalurgia del níquel y cobalto. Metalurgia, Moscú, 1976.
19. LEVIN, I.S., et al: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción, p. 211-226, Ciencias, Moscú, 1976.
20. GUINDIN, L.M., et al: Hidrometalurgia. Lixiviación en autoclaves. Sorción. Extracción, p. 246, 250.

ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE DESARROLLO DEL ANÁLISIS ESPECTRAL DE EMISIÓN DE GASES INORGÁNICOS MÉTODO ISOTÓPICO ESPECTRAL

V. M. Nemets, A. A. Petrov, A. A. Soloviov, V. I. Funtov

Universidad de Leningrado

Introducción

Los métodos actuales de análisis de gases constituyen un poderoso instrumento para el estudio activo del medio ambiente, para el mejoramiento de los ya tradicionales y la creación de nuevos procesos tecnológicos.

Actualmente los métodos de análisis de gases constituyen una parte indispensable en cualquier industria altamente organizada, en la metalurgia, la construcción de maquinarias, la medicina, la biología, la geología y la agricultura.

Una de las direcciones principales del análisis de gases inorgánicos que ya tienen su historia, y que es empleada exitosamente en la actualidad con grandes perspectivas, es el Método de Análisis Espectral Gasoanalítico.

Este método, en su variante instrumental con el empleo de fuentes de descargas en gases, fue

formulado a inicios de los años 60. Sus posibilidades fueron expuestas en su casi totalidad en la ampliamente conocida monografía de O.P. Bochkovoi y E. Ya Shreider "Análisis Espectral de Emisión de Mezclas Gaseosas" /1/.

En conjunto, el método permitía realizar el análisis de la composición de elementos tanto de gases moleculares como de gases monoatómicos. Los límites inferiores de los contenidos determinados se encontraban en el intervalo de 10^{-3} hasta 1 % molar. En aquel entonces estas posibilidades satisfacían las exigencias de la ciencia y la técnica.

En la actualidad, las exigencias a las posibilidades de los métodos gasoanalíticos y entre ellos al de análisis espectral, han aumentado grandemente. Las necesidades de la ciencia y la técnica exigen determinar impurezas en gases puros en el intervalo de 10^{-4} hasta 10^{-6} % molar, en muchos casos inferiores.

La necesidad de dar solución,

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

a tales tareas agudizó grandemente todos los problemas que conlleva cualquier método analítico, entre ellos el de emisión espectral. Ante todo, se presentó de forma crítica el problema del aseguramiento metrológico, debido a la necesidad de preparación de patrones sobre la base de los gases analizados /2/.

Para eliminar cualquier tipo de interferencias y aumentar la sensibilidad del método se necesitaba la utilización de fuentes de luz más elaboradas, y en muchos casos fuentes de luz nuevas en su principio de funcionamiento. Esto ha conducido a que en el presente haya cambiado algo el contenido del término "Análisis de Emisión de Gases". Ahora se consideran como métodos de emisión, no sólo los fundamentados en la obtención del espectro de medición mediante fuentes luminosas de descargas en ga-

ses, sino también los métodos basados en los espectros de fluorescencia y dispersión combinada.

Al hablar sobre el posterior perfeccionamiento de los métodos instrumentales de análisis de gases con fuentes de luz en descarga gaseosa, es necesario destacar que este desarrollo se ha realizado en la dirección de optimizar, tanto las condiciones de excitación, como los métodos de registro del espectro analítico.

Con tal objetivo, en primer lugar, fueron investigados y utilizados diversos tipos de descargas en gases: el arco, descarga de alta frecuencia, descarga de frecuencia superalta controlada, descarga en cátodo hueco /3, 10/. En segundo lugar se empleó la excitación selectiva de los átomos o moléculas de la impureza analizada sobre la base de la transmisión resonante de energía de los átomos

TABLA 1

LIMITES INFERIORES DE DETECCION DEL METODO
DE EMISION: Cn (% mol.)

DESCARGA GASEOSA		FLUORESCENCIA		RAMANN	
INSTRU- MENTAL	COMBI- NADOS	INSTRU- MENTAL	COMBI- NADOS	ESPON- TANEA	COHE- RENTE
$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-8}$				
$1 - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-6} - 10^{-7}$	10^{-3}	$10^{-2} - 10^{-4}$

o moléculas metaestables /11, 13/. En tercer lugar, se perfeccionaron los sistemas de registro de los espectros analíticos sobre la base de la aplicación, tanto de medidas especiales para la reducción del nivel de ruido de las instalaciones fotoeléctricas como del uso de nuevos detectores óptico-electrónicos /14, 16/.

En resumen, en la actualidad, los métodos de emisión basados en el empleo de fuentes de luz de descargas en gases, dan la posibilidad de determinar en los gases inertes impurezas de nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, metano y vapores de agua hasta $10^{-5} \div 10^{-6}$ % molar. Las posibilidades de análisis de los gases moleculares han quedado por su parte en su nivel anterior, es decir, los límites inferiores de los contenidos determinados se encuentran como antes en el intervalo de 10^{-1} a 1 % molar.

PROBLEMAS ACTUALES DEL ANALISIS DE GASES

Durante los últimos 10-15 años han tenido un gran desarrollo los métodos espectroanalíticos combinados, en los cuales se conjugan los métodos de medición de emisión espectral con diversos métodos físico-químicos de separación y concentración de impurezas.

El de mayor perspectiva es el método que conjuga las metodicas espectroanalíticas con la cromatografía de adsorción gaseosa. Tales métodos de cromatografía espectral

al mismo tiempo que disminuyen los límites inferiores de los contenidos determinados hasta $10^{-4} - 10^{-5}$ % molar, varían cualitativamente las posibilidades del análisis espectral de emisión, convirtiéndolo de método de análisis de elementos en método de determinación de la composición molecular de las impurezas. Así, por ejemplo, se hizo posible la determinación del hidrógeno molecular, de los vapores de agua y del metano en los gases hasta $10^{-5} - 10^{-4}$ % del sulfuro de hidrógeno o del dióxido de azufre en el aire hasta 10^{-5} % molar. Además de esto se han creado métodos de determinación conjunta, y al mismo tiempo de impurezas de hidrógeno en gases inertes de hasta 10^{-5} % molar, de oxígeno hasta 10^{-3} % molar, de nitrógeno y criptón hasta 10^{-4} %. De esta forma el método logró alcanzar una universalidad significativa, determinada por las posibilidades selectivas de la cromatografía /17, 19/.

La disminución posterior de los límites inferiores de los contenidos determinados se logra haciendo uso de diversos métodos de concentración de las impurezas. Se tiene conocimiento de que con ayuda de tal tipo de métodos combinados es posible la determinación, por ejemplo, de las impurezas de oxígeno en el hidrógeno hasta 10^{-7} % molar, del nitrógeno, del óxido de carbono y del óxido de nitrógeno hasta 10^{-8} % molar /20, 21/.

De esta forma se puede asegurar que en el presente se resuelven

exitosamente las tareas de la universalización del análisis de emisión espectral de gases y de la obtención de valores pequeños de los límites inferiores de los contenidos determinados.

Es necesario recalcar de nuevo que el desarrollo de los métodos espectroanalíticos (así como de otros métodos), relacionados con la disminución de los contenidos determinados, es detenido ante todo, por las dificultades en la solución del problema del aseguramiento metroológico del análisis /22/. Esto está ligado al hecho de que al realizar el análisis de gases puros, éstos resultaron privados espectroanalíticamente de la posibilidad de utilizar muestras-patrones sobre la base de los gases analizados.

En los últimos años se llevan a cabo trabajos intensos para la creación de sistemas simples y fundamentados para el aseguramiento metroológico de los métodos de análisis de gases. Más adelante nos detendremos en una de las direcciones de mayores perspectivas para la solución de este problema.

En los últimos tiempos han obtenido un desarrollo evidente los métodos que utilizan la excitación resonante del espectro analítico, es decir, los métodos del análisis fluorescente /23/. La fluorescencia de los átomos o las moléculas en los gases es excitada por la irradiación con fuentes de descarga gaseosa de espectro en las regiones visible o ultravioleta,

con fuentes de rayos Roentgen o también con láseres colorantes.

Las perspectivas de desarrollo del método están indiscutiblemente relacionadas con el uso de la técnica del láser. Sin embargo, se tiene ya conocimiento sobre el empleo exitoso de la fluorescencia láser en la determinación de moléculas de óxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno en el aire hasta los 10^{-5} - 10^{-6} % molar. Además, se ha mostrado la posibilidad de determinar elementos de fácil excitación en gases, por ejemplo, de átomos de sodio en oxígeno (hasta 10^{+8} cm⁻³), de átomos de plomo en argón (hasta 10^3 cm⁻³). Algunas impurezas de difícil excitación se determinan mediante el empleo de diversos métodos de preexcitación. Así, en particular en la determinación por fluorescencia láser del neón en argón o helio en una descarga de alta frecuencia, el límite inferior de contenidos determinados es de 10^{-3} y 10^{-6} % molar, correspondiente. Al excitar la fluorescencia luego del encendido de la descarga, el límite inferior de determinación del neón en el helio baja, por ejemplo, hasta 10^{-8} %.

La combinación de la detección fluorescente con los métodos físico-químicos de enriquecimiento de la muestra gaseosa permite disminuir significativamente el límite inferior de los métodos. Así, por ejemplo, en el caso del dióxido de nitrógeno el límite inferior

disminuye hasta 10^{-7} - 10^{-6} % molar, el cual es uno-dos órdenes inferior al logrado en el análisis directo por fluorescencia láser.

Los ejemplos expuestos sobre el uso de la fluorescencia en el análisis de gases, muestran las perspectivas del desarrollo de tal método, las cuales están relacionadas no solamente con el perfeccionamiento de la técnica de excitación de la fluorescencia (con la creación de láseres sintonizados de generación continua en la región ultravioleta del espectro), sino con la solución de los problemas del análisis de gases reales (la cuestión sobre la atomización de compuestos de impurezas, el aseguramiento metroológico, etc.).

Han comenzado a desarrollarse métodos basados en la excitación no resonante de los espectros de emisión, éstos son los métodos de dispersión combinada de la luz. En los últimos tiempos estos métodos se desarrollan intensamente con el objetivo de solucionar el problema del análisis a distancia. Existen una serie de artículos y monografías que han salido recientemente a la luz en los cuales se han estudiado casi totalmente los principios, el estado, los problemas y las perspectivas de desarrollo del nuevo método /24/.

En el presente trabajo se exponen brevemente las posibilidades del análisis de gases mediante el método de la dispersión combinada

en condiciones de laboratorio.

Este método de análisis se desarrolla en dos direcciones. La primera dirección la constituye la excitación de espectros espontáneos de dispersión combinada mediante radiación láser con frecuencia de generación fija. La segunda dirección la constituye la excitación de espectros "activos" de dispersión combinada con uso de dos láseres, uno de los cuales está sintonizado a una frecuencia de generación.

Las posibilidades de la primera variante en la determinación de microimpurezas están limitadas, por ahora, por las pequeñísimas secciones de este proceso y por las dificultades del registro de flujos luminosos débiles. Los mejores resultados han sido obtenidos en la determinación, en diversos gases y en el aire, de impurezas de metano, de óxido de carbono, de dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre e hidrógeno (hasta 10^{-3} % molar) /25/. Las perspectivas de esta variante del método están condicionadas, en último caso, por dos circunstancias: en primer lugar, por la universalidad con relación a las impurezas determinadas y a la base, y en segundo lugar, por la posibilidad de brindar una solución suficientemente simple al problema del aseguramiento metroológico.

Es necesario destacar bien, que el método de la dispersión combinada espontánea constituye uno de los pocos métodos para los cuales

la creación de un sistema fundamentado de aseguramiento metrológico no choca con dificultades serias o en último caso, de principio. Esto se debe a que la intensidad de los espectros, en este caso, es linealmente proporcional a la concentración de los componentes analíticos de la mezcla gaseosa. Debido al corto tiempo de interacción de la radiación de referencia con las moléculas dispersoras, la influencia de la base de la mezcla y de los "terceros componentes" es despreciablemente pequeña. Por esta razón el sistema de aseguramiento metrológico puede fundamentarse, o en mediciones relativas de las intensidades de los espectros de la impureza determinada y de la base, o en una calibración previa de la instalación espectroanalítica con gases puros en un gran intervalo de presiones.

El progreso posterior en el empleo del método de la dispersión combinada espontánea para el análisis de gases está ligado, ante todo, a la creación de lasers con generación continua de radiación en la región del espectro de ondas cortas, al perfeccionamiento del equipamiento de registro de flujos luminosos débiles y al empleo de cubetas múltiples.

Entre los méritos de la segunda variante del método, es decir, de la espectroscopía coherente activa de dispersión combinada de la luz, es necesario mencionar, en primer lugar, la gran intensidad

y direccionalidad de la luz dispersada. Esto permite no tomar en consideración los elementos dispersantes de la instalación. En segundo lugar, la posibilidad del registro en una región del espectro relativamente libre de fondo, ya que se registran los componentes antitocsas del espectro de dispersión.

Entre las insuficiencias es necesario mencionar, ante todo, el carácter no lineal de la relación entre la intensidad de los espectros y la concentración de las partes dispersoras, lo que no permite en este caso resolver simplemente el problema del aseguramiento metrológico; sin embargo, el método es universal y se caracteriza por tener mejor límite inferior de contenidos determinados que el método de dispersión combinada espontánea. En particular, se pueden determinar moléculas de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, metano e hidrógeno hasta $10^{-3} - 10^{-4} \%$ molar /26/.

De esta forma, resumiendo la primera parte de la exposición, se puede subrayar que las variantes analizadas aquí del método de emisión espectral, certifican las grandes posibilidades de su empleo en el análisis de gases para la solución, tanto de tareas de la industria como de tareas científico-investigativas.

PROBLEMAS METROLOGICOS DEL ANALISIS DE GASES

A continuación se analizará

una de las variantes perspectivas para la solución del problema del aseguramiento metrológico, tanto en los métodos de análisis espectral de emisión instrumental como en los combinados. Fundamentalmente será analizada la variante que se denomina método isotópico-espectral para el análisis de gases inorgánicos. A menudo se denomina esta variante método espectral complejo.

El método fue creado en el laboratorio de análisis espectral de la Universidad de Leningrado. En la actualidad se desarrolla exitosamente, y ha proporcionado un conjunto amplio de metodologías que han resuelto diversos problemas científicos, prácticos y metrológicos /27, 30/. En su conjunto, este método permite determinar los principales elementos que forman los gases, es decir, el hidrógeno, el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el azufre, y asimismo algunas de sus combinaciones, tanto en mezclas complejas de gases moleculares como en gases puros, sin el empleo de muestras patrones sobre la base de los gases analizados.

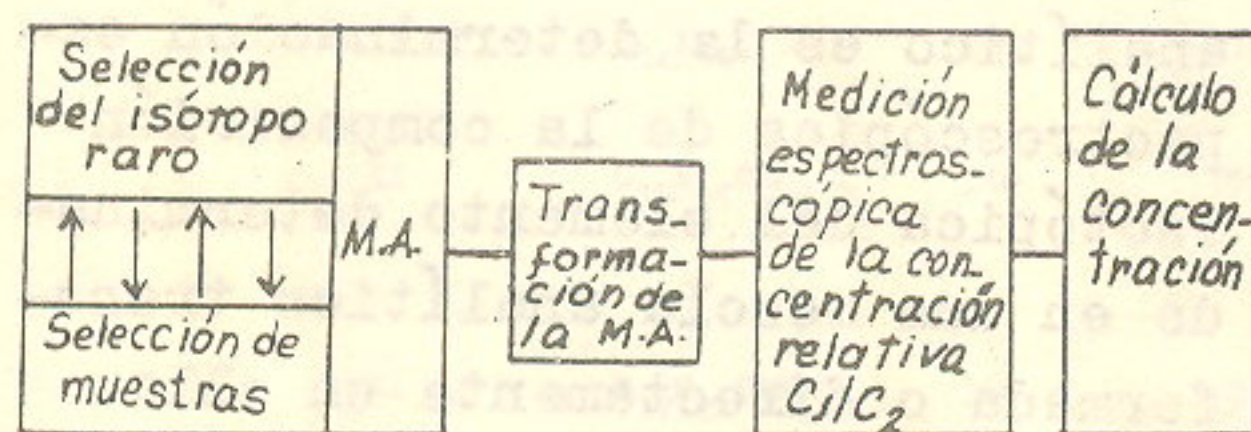


Figura 1 Esquema del método de análisis de gases isotópico-espectral

El esquema analítico del método en el caso general se muestra en la figura 1. En el mismo se incluye la selección de una porción del gas analizado, la introducción dosificada en el mismo de un isótopo poco difundido (en forma de gas isotópicamente enriquecido) del componente determinado, la transformación de la mezcla analítica obtenida, la determinación espectroscópica del contenido isotópico del componente determinado y el cálculo del contenido buscado mediante una fórmula obtenida de la solución de la ecuación del balance material, válida para la repartición isotópica.

$$C_x = \left[1 + \left(\frac{C_2}{C_1} \right)' \right] \cdot \frac{\left[\frac{C_1}{C_2} - \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_0 \right] P_1 V_1 \cdot 100\%}{\left[1 + \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_0 \right] \left[1 - \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{C_2}{C_1} \right)_0 \right] P V}$$

Figura 2 Fórmula para el cálculo de la concentración: C_x (% mol)

La clasificación más general de las variantes elaboradas en los marcos de este método, las divide en dos grupos: instrumentales y combinados.

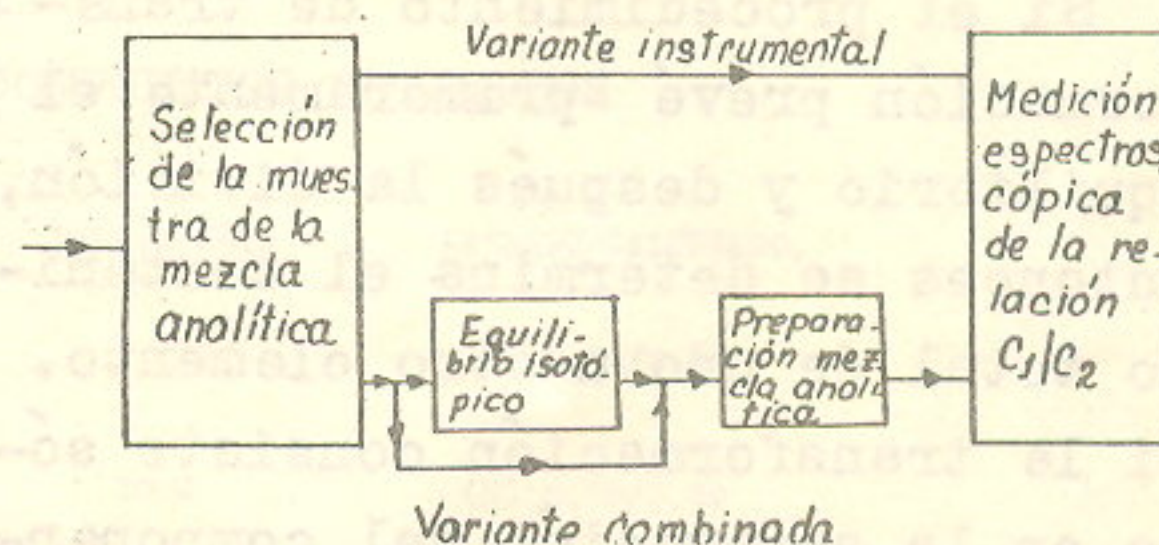


Figura 3 Variantes fundamentales del método isotópico-espectral

Como se infiere del esquema (figura 3), en la metodología de la variante instrumental, la mezcla analítica se selecciona directamente en la fuente luminosa. En

calidad de fuente luminosa se emplea un tubo de descarga de alta frecuencia sin electrodos. En la fuente de luz, en los primeros instantes de tiempo, después del establecimiento de la descarga, tiene lugar el equilibrio de los isótopos. En esto consiste la transformación de la mezcla analítica en la variante instrumental del método. La metodología de esta variante, permite resolver las tareas para la determinación solamente de la composición de elementos del gas analizado, pues el equilibrio de los isótopos tiene lugar simultáneamente en todos los componentes de la mezcla analítica que contienen el elemento determinado.

En la metodología de la variante combinada la transformación de la mezcla analítica es una etapa independiente orientada hacia una finalidad. En el caso general, esta etapa comprende la división de la mezcla y el equilibrio de los isótopos.

Si el procedimiento de transformación prevé primeramente el equilibrio y después la división, entonces se determina el contenido total de uno u otro elemento. Si la transformación consiste sólo en la separación del componente determinado, entonces el resultado del análisis será el contenido de la combinación en la forma en la cual fue introducido en el gas analizado, el isótopo raro.

Para la transformación de la mezcla analítica se emplean diver-

sos procesos físico-químicos. En la etapa del equilibrio es la acción catalítica de la superficie del metal calentado o la descarga gaseosa.

Para la división se emplean procesos como la adsorción, la difusión selectiva y la destilación fraccionada.

Las ventajas principales de los métodos combinados ante los instrumentales las constituyen los valores del límite inferior de contenidos designados y la posibilidad de determinación de la composición molecular de las impurezas. Desde otro punto de vista son más complejas.

La creación del método isotópico espectral fue precedida por un conjunto de investigaciones sobre los fundamentos del método en los cuales se basan sus diversas etapas.

Se examinarán a continuación los resultados más generales arrojados por estas investigaciones.

I. Fundamentos espectroscópicos

Como ya ustedes han visto, lo común en las etapas del proceso analítico es la determinación espectroscópica de la composición isotópica del elemento determinado en una mezcla analítica transformada o directamente en ella.

Se ha dedicado un número significativo de trabajos al análisis espectral de la composición isotópica del hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno y el carbono. El pri-

mero de estos trabajos fue realizado en los años 30.

La necesidad de solución de diversas tareas gasoanalíticas en los marcos del método isotópico espectral exigió la creación de una serie de nuevas metodicas espectroscópicas para el análisis isotópico de los componentes analíticos. Entre estas figuran:

- a) El análisis de la composición isotópica de microcantidades de gas (10^{-4} - 10^{-1} μ l)
- b) El análisis de la composición isotópica de microcontenidos de gases (10^{-1} - 10^{-5} % molar).
- c) El análisis de la composición isotópica de elementos en diversas formas moleculares y en mezclas gaseosas complejas.
- d) El análisis de la composición isotópica del azufre.

Las bandas y líneas analíticas se escogieron a partir de la exigencia de su cómoda disposición en el espectro, su alta in-

tensidad, desplazamiento isotópico suficiente y la ausencia de superposiciones entorpecedoras.

Las bandas y líneas analíticas empleadas se muestran en la tabla 2.

Para la solución de las tareas planteadas en los dominios del análisis isotópico espectral fueron utilizadas tanto nuevas fuentes de luz como nuevos métodos de elaboración de las señales analíticas. Así, por ejemplo, el análisis de la composición isotópica de microcantidades de gases se fundamenta en el uso de una descarga de alta frecuencia a baja presión conjugada con el método de extrapolación de las intensidades relativas medidas de las líneas analíticas o las bandas en el momento de conexión de la descarga.

Para el análisis de la composición isotópica de microconcentraciones de componentes en gases inertes se ha propuesto utilizar una descarga controlada de alta

TABLA 2

LINEAS Y BANDAS ANALITICAS

PARTICULAS ANALITICAS	LONGITUD DE ONDA (nm)	DESPLAZAMIENTO ISOTOPICO (nm)
H	486,1	0,133
N ₂	380,5	0,830
CO	519,8	1,9
	483,5	0,9
SO	274,4	0,37

frecuencia y presión elevada, en cuyas condiciones disminuye significativamente la influencia de los procesos de interacción del plasma de descarga gaseosa con la superficie de la pared del tubo de descarga.

Las metodicas del análisis isotópico de elementos en diversas formas moleculares y en mezclas gaseosas complejas han sido creadas sobre la base del estudio experimental de la influencia de los "terceros" componentes y del empleo de diversos métodos para su consideración.

En la solución de las tareas numeradas anteriormente se realizó la investigación de un conjunto de fenómenos y efectos en las condiciones del plasma de descarga gaseosa de alta frecuencia, los cuales determinan la confiabilidad y la reproducibilidad de los resultados del análisis isotópico.

Se mostró que las diferencias isotópicas en las intensidades de los componentes isotópicos en los espectros analíticos, se observan solamente en el caso del hidrógeno. Los efectos isotópicos, en este caso, fueron explicados sobre la base del modelo físico que considera un conjunto de procesos de disociación-asociación y de intercambio atómico-molecular, de reacciones iónico-moleculares y de procesos de excitación disociativa del espectro del átomo.

II. Fundamentos físico-químicos

Como ya se ha indicado, las me-

tódicas de la variante combinada presentan menores límites inferiores de contenidos determinados y posibilidades analíticas más amplias.

El método alcanzó tales cualidades, gracias a la introducción en el esquema analítico de diversos procesos físico-químicos y otros fenómenos con el objetivo de separar y concentrar las impurezas analíticas.

Para la separación de la mezcla analítica se utilizaron la difusión selectiva a través de un filtro de paladio, la destilación a baja temperatura y la dispersión, además la cromatografía a bajas presiones. Para la acumulación de las impurezas se hizo uso de la adsorción criogénica en siolitas de diversas marcas.

El equilibrio de los isótopos se realizó sobre la base de la acción catalítica de la superficie de platino calentado o del paladio, y también en una descarga de alta frecuencia sin electrodos.

En la creación de los métodos combinados se investigaron las condiciones para la conjugación óptima de los diversos métodos de separación y concentración físico-químicos con los métodos de la determinación espectroscópica de la composición isotópica. Fueron estudiados los factores que determinan los límites de aplicabilidad de los métodos escogidos en la separación y el equilibrio isotópico de la mezcla analítica. Un ejemplo de tales investigaciones lo cons-

tituye la selección de las condiciones de la separación cromatográfica de la mezcla analítica a bajas presiones, de la acumulación de las impurezas en la columna cromatográfica, de las condiciones de conversión y del equilibrio isotópico.

III. Fundamentos metroológicos

El problema de la creación de un sistema fundamentado de aseguramiento metroológico de los métodos de análisis de gases puros está relacionado, principalmente, con las dificultades y parcialmente con la imposibilidad de crear una certificación y empleo de muestras patrones sobre la base de los gases analizados.

En el método isotópico espectral en principio no se utilizan muestras patrones sobre la base de los gases analizados. El sistema de aseguramiento metroológico se basa en el cálculo de la concentración buscada sobre la base del resultado de la medición relativa de las magnitudes de las señales proporcionadas por los isótopos del componente determinado y sobre la base del valor del contenido del isótopo raro obtenido mediante su introducción dosificada en el gas analizado.

En la elaboración de las diversas metodicas isotópico-espectrales se prestó gran atención a la investigación relacionada con el establecimiento de la justeza de los resultados de las determinaciones.

Se encontraron las fuentes de errores sistemáticos en las diversas etapas del proceso analítico. Por ejemplo, los efectos isotópicos en la fuente luminosa, la separación de isótopos en los procesos de transformación de la mezcla analítica, los efectos de "memoria" y la señal blanca en la fuente de luz y en el bloque de transformación, las alteraciones del espectro analítico en la determinación de microimpurezas y en el análisis de mezclas gaseosas complejas.

Se han propuesto métodos para la demostración de la justeza de los resultados obtenidos.

IV. Posibilidades analíticas

Las metodicas de la variante instrumental permiten analizar tanto mezclas gaseosas complejas como algunos gases puros. El análisis de mezclas complejas de gases moleculares se basa en el empleo, en calidad de fuente luminosa, de una descarga difusa de alta frecuencia a bajas y medias presiones de 0,1 hasta 3 kilo pascales en tubos de descarga de cuarzo con diámetro entre 1 y 2 mm.

Es posible la determinación de hidrógeno y nitrógeno en un intervalo de contenidos de 100 hasta 0,1 % molar, de oxígeno y carbono, en un intervalo comprendido entre 100 y 1 % molar.

El análisis de gases puros tales como helio, neón, argón y criptón se basa en la utilización, en calidad de fuente de luz, de una descarga controlada de alta fre-

cuencia a medias y altas presiones entre 10 y 60 kilo pascales. En tubos de cuarzo, con diámetro de 6-7 mm, es posible determinar el hidrógeno hasta los 10^{-3} - 10^{-6} % molar, el nitrógeno hasta 10^{-6} - 10^{-5} % molar, el oxígeno y el carbono hasta 10^{-2} - 10^{-3} % molar.

Las posibilidades de la subsiguiente disminución de los límites inferiores de contenidos determinados, están limitadas para el hidrógeno por el crecimiento del error casual de las mediciones; para el nitrógeno, el oxígeno y el carbono por el crecimiento del error sistemático en el análisis espectroscópico de la composición isotópica (ver tabla 3).

Las metódicas de la variante combinada posibilitan también analizar tanto mezclas gaseosas complejas como gases puros. En el análisis de mezclas complejas se ha empleado exitosamente la variante reveladora de la cromatografía

para la separación de la mezcla gaseosa. En el análisis de gases puros se utilizan diversos métodos de separación y concentración de las impurezas determinadas.

La utilización de tales métodos específicos, como la difusión del hidrógeno a través de un filtro de paladio, permite determinar este elemento en diversos tipos de gases hasta 10^{-5} % molar, o realizar el análisis del contenido de otras impurezas con las mismas posibilidades.

El empleo de la destilación a bajas temperaturas conjugado con los métodos de equilibrio, permite determinar impurezas de combinaciones que contienen oxígeno en diversos tipos de gases hasta 10^{-5} % molar.

En los últimos tiempos, se han elaborado métodos isotópicos-espectrales para la determinación de dióxido de azufre en el aire, hasta 10^{-6} % molar.

El método de la concentración

TABLA 3

LIMITE INFERIOR DE CONCENTRACION EN EL METODO
INSTRUMENTAL : Cn (% mol.)

ELEMENTO ANALITICO	Cn	
	Mezclas complejas de gases moleculares	Gases monoató- micos
Hidrógeno	0,1	10^{-4}
Nitrógeno	0,1	10^{-5}
Oxígeno	1,0	10^{-5}
Carbono	1,0	10^{-5}

por adsorción criogénica se ha utilizado para la determinación cromatoisotópico-espectral de microcontenidos de nitrógeno en los gases inertes helio, neón y argón. Esto permitió asegurar límites inferiores de contenidos determinados muy pequeños, en el nivel de 10^{-7} % molar.

Por cuanto, las metódicas elaboradas en su conjunto no exigen del uso de muestras patrones y gozan de características satisfactorias; algunas de ellas han sido certificadas como patrones.

De esta forma, de todo lo expuesto en la segunda parte se infiere, que la creación y el empleo de los métodos isotópicos puede constituir una de las soluciones del problema del aseguramiento metrológico en el análisis de gases puros.

Bibliografía

1. BOCHKOVA, O.P., E.L. SHREIDER: *Spektralsnii analiz gazovix smieslei*, Moskva, Izd. Fiziko-matematicheskoi Literaturi, p. 207, 1963.
2. DONTZER, K., E. TAN, D. MOLX: *Analitika Sistematičeskii Obzor*, Moskva, Ximiia, p. 247, 1981.
3. KUMIRKIN, V.I., V.A. POBEGAILO: *Zavodskaiia Laboratoriia*, t. 40, No. 8, p. 964-965, 1974.
4. KOROLEV, V.V., V.P. GEI: *Zh. prikladnoi spektroskopii*, t. 10, No. 2, p. 343-347, 1969.
5. KOROLEV, V.V., E.F. TIMOFEEV: *Zavodskaiia Laboratoriia*, t. 39, No. 9, p. 1150-1153, 1973.
6. RICARD, A., LEDEBURE J.: *Analysis*, v. 6, No. 7, p. 299, 1978.
7. NEMETZ, V.M., A.A. PETROV, A. A. COLOVEV: *Zh. prikladnoi spektroskopii*, t. 34, No. 2, p. 347-349, 1981.
8. BANER, C.F., D.F. NATUSCH: *Anal. Chem.*, v. 53, p. 2020, 1981.
9. ZAKORINA, N.A., A.A. PETROV: *Zh. prikladnoi spektroskopii*, t. 23, No. 2, p. 195, 1975.
10. CARDI, S., A. ALIMANTI, F. PETRUCCI: *Anal. Chem. Acta*, v. 136, p. 269-276, 1982.
11. RAMSEY, T.M., M.D. NELSON: *Anal. Chem.*, v. 54, No. 4, p. 286, 1982.
12. DOWDY, E.J., J.M. BIERI: *Anal. Chem. Acta*, v. 136, p. 277, 1982.
13. DONGE, W.B., R.O. ALLEN: *Anal. Chem.*, v. 53, No. 8, p. 1279, 1981.
14. IONIX, Y.Z., A.C. PAVLOV, N.V. CHERNISHEVA: *Zh. Prikladnoi spektroskopii*, t. 34, No. 5, p. 942-946, 1981.
15. FELL, A.F.: *Anal. Proc.*, v. 17, No. 7, p. 266, 1980.
16. LEWIS, H.A., M.B. DENTON: *J. Automat. Chem.*, v. 3, No. 1, p. 9, 1981.
17. NEMETZ, V.M., A.A. PETROV, V.A. IAKIMOVA: *Zavodskaiia Laboratoriia*, t. 41, No. 8, p. 952-954, 1975.
18. REZCHIKOV, V.G., T.S. KUZNETSOVA, A.D. ZORINA: *Zh. Analit. Ximii*, t. 32, No. 1, p. 60-64, 1977.
19. GENNA, J.L., W.D. MC ANINCH, R.A. PEICH: *J. Chromatogr.*, v. 238, No. 1, p. 103-112, 1982.
20. KISILIEVA, I.N., O.G. TALAKIN, K.G. ZVEREV, N.M. DIXNO: *Zh. Analit. Ximii*, t. 29, No. 10, p. 2019-2022, 1974.

21. SHAKUNOV, L.A., N.G. VILDT, C.D. OXRIMETZ, A.L. VILDT: Zavodskaja Laboratoriia, t. 39, No. 8, p. 959-962, 1973.
22. PLINER, Y.L., E.A. CVECHNIKOVA, V.I. USTINOVA: Zh. prikladnoi spekmposkopii, t. 34, No. 6, p. 965-969, 1981.
23. TUCKER, A.W., A. PETERSON, M. BIRNBAUM: Appl. Opt., v. 12, No. 9, p. 2036-2038, 1973.
24. LAZERNII
24. Lazernii Kontrols atmosferi. Moskva, Mir, Pod. Redaktziei Xinkli, 1979.
25. HERCHER, M.: Appl. Spectrosc., v. 32, No. 3, p. 298, 1978.
26. GUTHALS, D.M.: J. Chem. Phys., v. 70, No. 5, p. 2393, 1979.
27. PETROV, A.A.: Spekmralno izotopnii metod issledovaniia materialov- Leningrad, Uzd. LGU, 1974.
28. NEMETZ, V.M., A.A. PETROV: Zh. Prikladnoi spektroskopii, t. 2, No. 1, p. 3-8, 1965.
29. NEMETZ, V.M., A.A. PETROV, B.A. SHABDUKARIMOV: Zh. Prikladnoi spektroskopii, t. 12, No. 4, p. 528-581, 1975.
30. NEMETZ, V.M., A.A. SOLOVIEV: Zh. Analit. Ximii, t. 37, No.6, p. 1136-1138, 1982.

MECANISMO DE LA DISOLUCIÓN DEL NÍQUEL METÁLICO EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2

L. Javier Fiffe M., Osvaldo Granda Ibarra

Facultad de Química. Universidad de Oriente
Academia de Ciencias de Cuba

Introducción

En los últimos años se han desarrollado con éxito los procedimientos hidrometalúrgicos para la obtención de distintos metales. Esto se debe a determinadas ventajas, entre las que se destacan el no desprendimiento de polvo, la fácil dosificación de los reactivos y la posibilidad de automatizar los procesos.

La tecnología de la Empresa "Comandante René Ramos Latour", en Nicaro, está basada en el proceso de lixiviación carbonato-amoniacoal /1/, en la cual el mineral oxidado de níquel debe ser reducido selectivamente, para la posterior disolución de los valores metálicos de níquel y cobalto, en la solución carbonato amoniacoal.

Hasta la fecha, se conocen algunos trabajos de investigación dedicados a este proceso, enfocados generalmente hacia el conocimiento del fundamento teórico de determinados aspectos del mismo;

no obstante, aún persisten incógnitas acerca del mecanismo del proceso de lixiviación y las condiciones energéticas bajo las cuales éste transcurre.

Por lo anteriormente expuesto, se realizó el siguiente trabajo, cuyo objetivo es analizar el mecanismo de lixiviación del níquel metálico en soluciones carbonato-amoniacoales, con el propósito de modelar cinéticamente dicho proceso.

Parte Experimental

La lixiviación del níquel metálico, así como el mineral reducido se realizó en una instalación de tipo convencional /2/, la cual permite mantener en la disolución concentraciones constantes de amoníaco y dióxido de carbono, y una temperatura constante con una precisión de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

En los experimentos se utilizó níquel metálico de 99,9 % de pureza. Los intervalos de concentración y temperatura estudiados fueron seleccionados de forma tal que incluyeran los valores de los pará-

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

metros operacionales del proceso de lixiviación del níquel en la planta de Nicaro /1/.

Las disoluciones carbonato amoniacales fueron preparadas mezclando cantidades proporcionales de hidróxido de amonio y carbonato de amonio químicamente puros, en agua destilada.

El estudio cinético se realizó mediante el muestreo periódico de la pulpa de reacción en los intervalos previamente establecidos. El análisis del contenido de dióxido de carbono, amoníaco y níquel fue realizado mediante métodos convencionales /3,4,5/.

Resultados

Experimentales

Se utilizó el método de cálculo de modelos cinéticos a partir de la ecuación diferencial que representa la velocidad de disolución del níquel en el sistema $\text{Me-NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, en presencia de oxígeno, y la cual fue expresada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) C_{\text{NH}_3}^{n_1} C_{\text{CO}_2}^{n_2} K_{\text{O}_2}^{n_3} P_{\text{O}_2}^{n_4} S_o^{n_4} (1 - \alpha)^{n_4} \quad (1)$$

donde:

- α grado de disolución
- A factor de frecuencia
- E energía de activación
- R constante de los gases
- S_o área específica
- C_i concentración
- n_i orden de reacción
- K_{O_2} coeficiente de solubilidad del oxígeno
- P_{O_2} presión parcial del oxígeno

TABLA 1

PARAMETROS CINETICOS DE LA DISOLUCION DEL NIQUEL

Parámetros	Ni en polvo	Ni en MR-1
orden de reacción		
$C_{\text{NH}_3}^*$	1,06	1,06
$C_{\text{O}_2}^*$	-0,38	-0,34
$C_{\text{O}_2}^*$	-1,21	0,93
$C_{\text{O}_2}^{**}$	0,53	---
S_{Ni}^*	1,03	0,99

Energía de Activación ***

303K-313K	67	84
308K-323K	29	33
323K-343K	13	18

* temperatura de 313 K

** temperatura de 303K

***valor expresado en kJ mol^{-1}

El valor de A se calculó para el níquel en polvo y en el mineral reducido, a partir de los valores de la constante de velocidad específica aparente (K') y representa el valor promedio correspondiente a las mediciones realizadas en las distintas variables estudiadas en la cinética de lixiviación del níquel, tanto en

polvo como en el mineral reducido /6,7/.

En la tabla 1 se presentan los datos cinéticos determinados. La ecuación diferencial (1), se integró entre los intervalos 0 y α para el grado de disolución y entre 0 y t para el tiempo de lixiviación, y se obtuvo una ecuación del tipo:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) C_{\text{NH}_3}^{n_1}$$

la cual fue utilizada para modelar el proceso de disolución de los metales en la zona cinética y de transición.

Resultados y Discusión

Del estudio cinético realizado /6,7/, se detectó para el níquel en polvo y en el mineral reducido, que la reacción de disolución es de primer orden con respecto a la concentración de amoníaco, oxígeno y área superficial del polvo, lo cual concuerda con los procesos que ocurren en la zona difusiva /8/.

Con respecto a la concentración de dióxido de carbono, el orden de reacción detectado se encuentra en el intervalo que se reporta /9/ para influencias electrostáticas entre las partículas del sólido y los compuestos disueltos. En el análisis realizado de la función $\log V = (1/\sqrt{t})$, no se encontró una dependencia lineal ($r = 0,445$) característica de los procesos de difusión interna, por lo que se asume que el control difusivo de-

tectado debe corresponder o estar representado por la difusión del oxígeno disuelto a través de la doble capa que rodea la partícula /10/.

En experiencias adicionales realizadas a 303 K se determinó, que el orden de reacción para el oxígeno disuelto difería considerablemente del detectado a 313 K,

$$C_{\text{CO}_2}^{n_2} K_{\text{O}_2}^{n_3} P_{\text{O}_2}^{n_3} S_{\text{O}}^{n_4} t \quad (2)$$

y que su valor era de alrededor de 0,5 /11/. El valor numérico de la potencia de la concentración del oxígeno es atribuido a que en la reacción no interviene la molécula de oxígeno disuelta, sino el producto de su transformación en dos átomos.

Al analizar el efecto de la temperatura en el intervalo 303 a 343 K se detectó la presencia de más de una etapa limitante /8/. Hasta 313 K el valor de la energía de activación aparente es característico de procesos cinéticos; para el intervalo 308 a 323 K el valor de la energía de activación aparente corresponde a un régimen de transición, y en el intervalo 323 a 343 K se detectó un control difusivo del proceso, el cual puede estar representado por:

1. difusión del oxígeno disuelto a través de la doble capa
2. difusión del ion $\text{Me}^{2+}(\text{ac})$ a través de la doble capa.

Al sustituir los valores de A , n_i y E en la ecuación (2), se ob-

tienen las siguientes ecuaciones integradas, para los regímenes cinéticos (3) y de transición (4):

$$-\ln(1 - \alpha) = 1,25 \cdot 10^4 e^{-\frac{15,03}{T}} C_{\text{NH}_3}^{1,06} C_{\text{CO}_2}^{-0,38} k_{\text{O}_2}^{1,21} p_{\text{O}_2}^{1,21} S_{\text{O}}^{1,03} t \quad (3)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = 1,25 \cdot 10^4 e^{-\frac{8,49}{T}} C_{\text{NH}_3}^{1,06} C_{\text{CO}_2}^{-0,38} k_{\text{O}_2}^{1,21} p_{\text{O}_2}^{1,21} S_{\text{O}}^{1,03} t \quad (4)$$

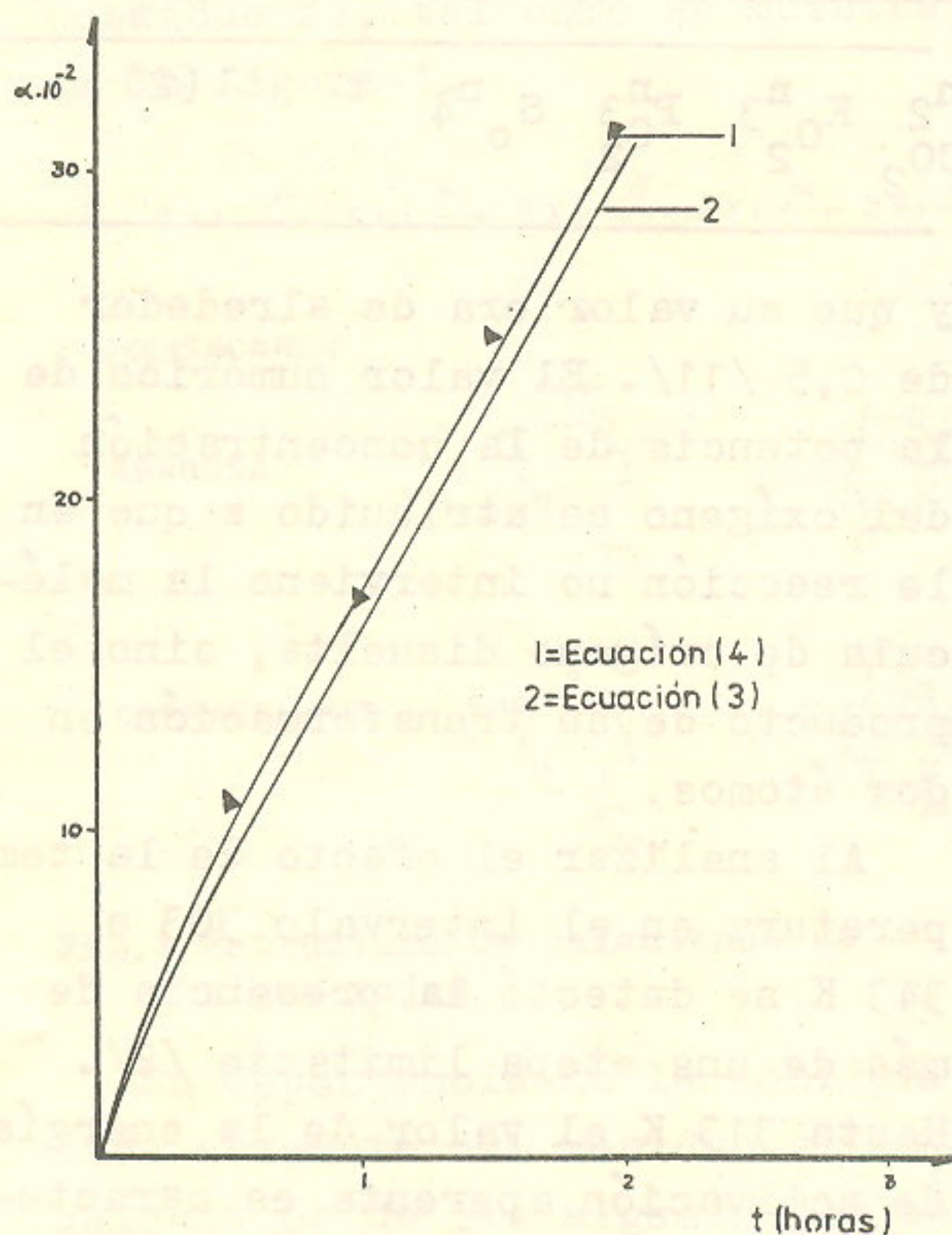


Fig. 1 Comparación de los datos experimentales con los valores a partir de las ecuaciones integrales

En la figura 1 se comparan los datos experimentales:

$C_{\text{NH}_3} = 3,53 \text{ ml. L}^{-1}$; $C_{\text{CO}_2} = 0,68 \text{ mol. L}^{-1}$; $C_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ K}_{\text{O}_2} \text{ mol. L}^{-1}$; $T = 313 \text{ K}$, con los valores calculados a partir de las ecuaciones (3) y (4).

Como se observa en dicha figura, los datos experimentales se ajustan adecuadamente ($r = 0,987$)

al modelo de transición, representado por la ecuación (4), zona en la cual se lleva a cabo el proceso de lixiviación en la Empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro. No obstante estos modelos, como pronóstico del proceso de lixiviación de los minerales, están afectados por las diferentes características de cada tipo de mineral.

Conclusiones

1. En el intervalo de temperatura estudiado se detectó la presencia de tres regímenes distintos del proceso.
2. El control difusivo detectado en el intervalo de temperatura de 323 - 343 K puede corresponder a la difusión del oxígeno molecular disuelto a través de la doble capa que rodea la partícula.
3. Los modelos obtenidos pueden ser empleados para pronosticar la disolución del níquel en la zona de transición.
4. El proceso de lixiviación en la Empresa "Comandante René Ramos Latour", se lleva a cabo

en la zona de transición, por lo que es posible obtener una información aproximada de la disolución del níquel en diferentes minerales, empleando los modelos propuestos.

Bibliografía

1. CASTELLANOS, J. y col.: Meta-lurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. pp. 159, Instituto del Libro, La Habana, Cuba, 1972.
2. USTIUGOV, G.P., L.J. FIFFE, D. REVUELTA: Revista Científica de la Universidad de Oriente, Año II, No.2, 1978, p. 63-65.
3. BASULTO, M., L.J. FIFFE: Trabajo presentado en el IV Fórum Nacional de Innovadores y Racionalizadores. Habana, 1980.
4. N.S.: 01-05-01. 1974.
5. N.S.: 01-06-02. 1976.
6. USTIUGOV, G.P., L.J. FIFFE: Certificado de Patente No. 21155. 1984.
7. FIFFE, L.J., O. GRANDA: Revista Tecnología Química. Ministerio de Educ. Sup., Año V, No.2, pp. 5-9, 1984.
8. ZELIKMAN, A.M. y col.: Teoría de procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú, p. 142, 1975.
9. BERLINER, D.V.: D.A.N. Ciencias. No. 3, pp. 649-652, 1973.
10. BOBAT, V.F., I. LOSH: Novie Protsssi Metalurgii Nikelia e Kobalta. Moscú. Editorial Metalurgia, p. 132, 1976.
11. NARITA, E., F. LAWSON, K.N. HAN: Hidrometallurgy. 10, pp. 21-37, 1983.

RESEÑAS

"Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión". U.E.I. de Corrosión y Protección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) y coordinado por el Dr. J.A. González.

En este libro se combinan las bases teóricas fundamentales de la corrosión con el análisis de casos prácticos, interrelacionando, el diagnóstico de las causas de los fallos por corrosión con las normas o recomendaciones para remediar los daños producidos, a fin de prevenir la repetición de los mismos.

Sin constituir un libro de texto ni un manual práctico puede ser de gran utilidad tanto a los principiantes en los estudios de corrosión y protección como a los especialistas en esta materia. En cada capítulo se presentan en forma amena los conocimientos teóricos imprescindibles para la comprensión de las múltiples formas de la corrosión, sus causas y sus efectos, acompañado de casos prácticos y abundante documentación gráfica.

El libro tiene un total de 683 páginas, 74 tablas y 237 figuras.

CONTENIDO: Introducción I. Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque. II. Corrosión a temperaturas elevadas. III. Corrosión atmosférica de los materiales metálicos. IV. Corrosión de metales sumergidos. V. Corrosión interior de tuberías en sistemas de distribución de agua potable. VI. Corrosión de estructuras enterradas. VII. La corrosión en estructuras de hormigón armado. Formas de prevenirla y evaluarla. VIII. Corrosión por corrientes vagabundas. IX. Influencia de las sollicitaciones mecánicas en la corrosión. X. Corrosión en soldaduras. XI. Diversos aspectos de la corrosión en calderas. Corrosión por el lado del fuego. XII. Diversos aspectos de la corrosión en calderas. Corrosión por el lado del agua. XIII. Metales y aleaciones de elevada resistencia a la corrosión. XIV. Preparación y pre-tratamiento de superficies para pintar. XV. Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva. XVI. Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio. XVII. Control del recubrimiento anódico de óxido de aluminio. XVIII. Comportamiento del acero galvanizado frente a diferentes medios. XIX. Inhibidores de corrosión. XX. Protección catódica. XXI. Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión. XXII. El análisis de los problemas de corrosión APENDICE. Normas y recomendaciones en corrosión y protección.

Este libro se encuentra ubicado como único ejemplar de consulta en la biblioteca del Centro de Investigaciones Químicas del MINBAS y puede solicitarse al Servicio de Publicaciones del C.S.I.C. c/ de Vitruvio N. 8, 28006 Madrid por un precio de 3 000 pesetas.

C. Dr. Ing. Tania Ochoa, J^oDpto. Pinturas CIQ, MINBAS

SÍNTESIS DE CARBONATO DE MANGANESO

(II) UTILIZANDO LICOR PRODUCTO DE ACTIVACIÓN DE PIROLUSITA CUBANA

Oscar Au, L. Cesar

Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

El estudio de la obtención de carbonato de manganeso (II) a partir de MnCl_2 , MnSO_4 , MnO_2 y pirolusita cubana se ha realizado con resultados satisfactorios /1, 2/. Estos trabajos demostraron que el MnCO_3 se puede obtener a partir de soluciones 1M de Mn^{2+} (obtenidas de los productos químicos o el mineral) por precipitación con Na_2CO_3 . En los mismos se estudió la dependencia de la precipitación del manganeso con las concentraciones de las soluciones de CO_3^{2-} y Mn^{2+} utilizadas, manteniendo constantes la temperatura de reacción y la velocidad de adición del agente precipitante.

Otros autores /3/, después de reducir el mineral de manganeso lo tratan con licores de sulfato o cloruro de desecho de la industria del hierro o del acero. En el caso del tratamiento con licor de sulfato se trata posteriormente con NH_3 para producir MnCO_3 .

Bloch y Perlmuther/4/ lixivian mineral de baja ley de manganeso con ácido sulfúrico o dióxido de azufre, obteniendo una disolución de MnSO_4 . A esta disolución, después de purificada, se le añade $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para precipitar MnCO_3 . Resultados similares se reportan utilizando HCl o HNO_3 en vez de ácido sulfúrico.

En nuestro país, se ha estudiado la activación de la pirolusita cubana para utilizarla en la fabricación de pilas secas /5/, proponiéndose un proceso en el cual la pirolusita es calcinada y posteriormente activada químicamente con H_2SO_4 , resultando un licor de Mn^{2+} . La utilización del mismo no se ha definido todavía, pero en principio puede ser analizada para la preparación de compuestos de manganeso, entre ellos el MnCO_3 .

Como este licor producto de la activación de la pirolusita tiene concentración de Mn^{2+} similar a la de estudios anteriores /1,2/, el objetivo de este trabajo es estudiar si es facti-

Presentado el 15-1-85

©. Universidad de Oriente

ble o no la obtención de MnCO_3 a partir del licor producto de la activación de la pirolusita cubana, y determinar la dependencia de la precipitación del MnCO_3 con la temperatura de reacción y la velocidad de adición del agente precipitante.

Parte Experimental

La pirolusita se activó con H_2SO_4 con el fin de obtener el licor producto de la activación.

Se utilizó una disolución de Na_2CO_3 , como agente precipitante, con una concentración 5 % en exceso con respecto a la del Mn^{2+} del licor.

Se utilizó un diseño factorial de experimento a concentraciones constantes considerando 2 variables:

x_1 : temperatura

x_2 : velocidad de adición del agente precipitante

y 2 niveles:

- para el nivel más bajo: 30 °C y 2,5 mL. mn^{-1}

- para el nivel más alto: 40 °C y 5 mL. mn^{-1}

Se utilizaron 2 réplicas y un total de 8 experimentos.

Los resultados del diseño de experimento se interpretaron mediante análisis de varianza utilizando el criterio de Fisher (F) con un nivel de confianza de 99 %.

El manganeso precipitado se determinó por diferencia entre la cantidad inicial en el licor y la

final después de realizada la precipitación. La determinación de manganeso se realizó con EDTA /6/. Los sólidos obtenidos fueron estudiados por ATD, DRX e IR.

Resultados

Los resultados del diseño de experimento se muestran en la tabla 1 en la que Y es el % en moles de manganeso precipitado.

TABLA 1

RESULTADO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO

No. de Exp.	x_1	x_2	$x_1 x_2$	Y
1	-1	-1	+1	98,1
2	+1	-1	-1	98,0
3	-1	-1	+1	98,2
4	+1	-1	-1	98,0
5	-1	+1	-1	97,7
6	+1	+1	+1	97,5
7	-1	+1	-1	97,7
8	+1	+1	+1	97,4

$$F_{(1,4)} 99 \% = 21,20$$

Los datos del análisis de varianza se muestran en la tabla 2.

La dependencia del % de manganeso precipitado con la temperatura y la velocidad de adición del agente precipitante se muestra en las figuras 1 y 2.

En la figura 3 se muestra un diagrama de ATD de los sólidos obtenidos.

TABLA 2
ANALISIS DE VARIANZA

Fuente de Variac.	\sum	\sum^2	$\sum^2/8$	G.L	C.M.	F
x_1	-0,8	0,64	0,08	1	0,008	32
x_2	-2,0	4,0	0,5	1	0,5	200
x_1x_2	-0,2	0,04	0,005	1	0,005	2
TOTAL	-	-	0,600	7	-	-
Error	-	-	0,01	4	0,0025	-

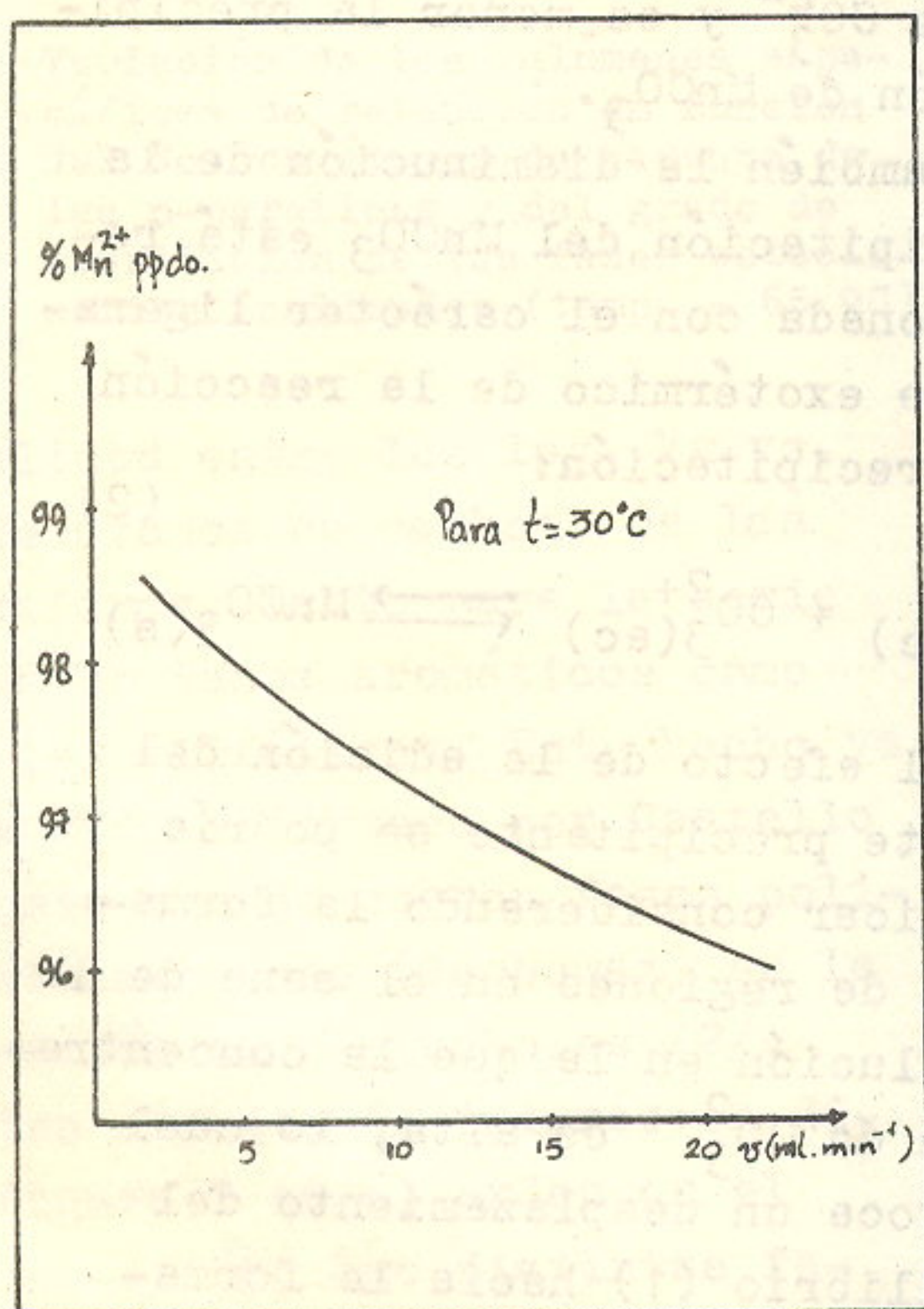


Fig.1 Dependencia del % de moles de Mn^{2+} precipitado en función de la velocidad de adición del agente precipitante.

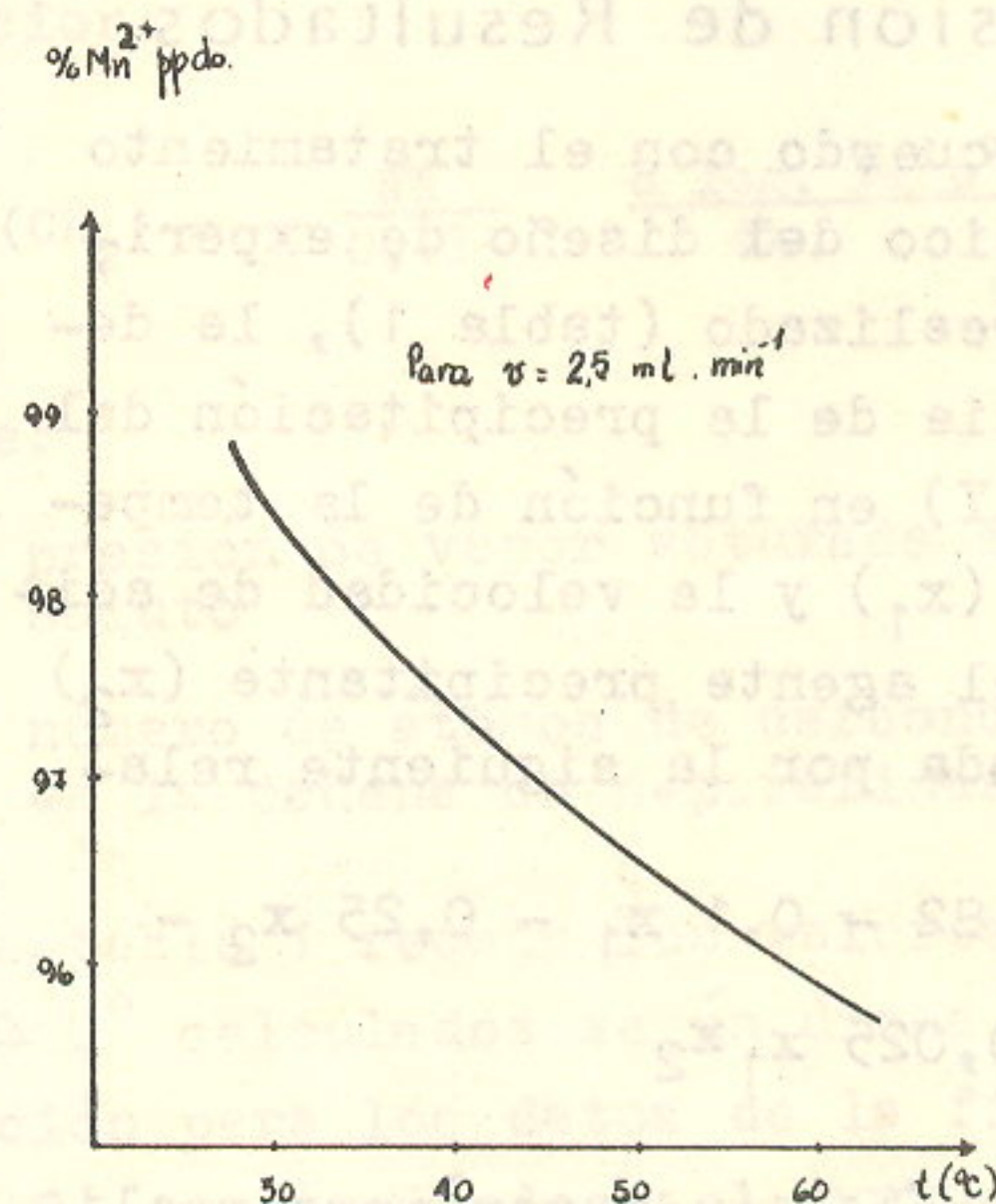


Fig.2 Dependencia del % de moles de Mn^{2+} precipitado en función de la temperatura de reacción

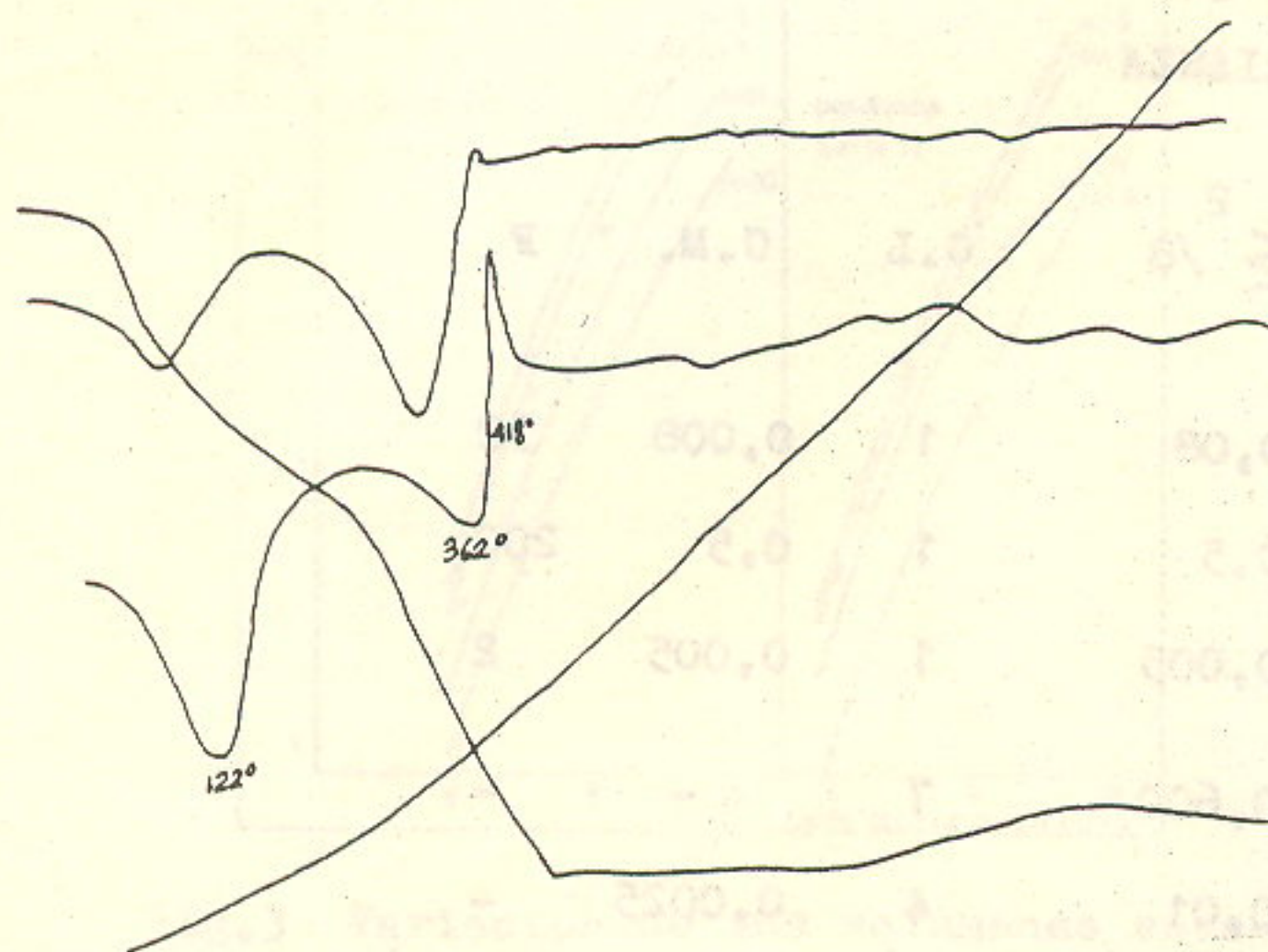


Fig. 3 ATD del sólido obtenido

Discusión de Resultados

De acuerdo con el tratamiento matemático del diseño de experimento realizado (tabla 1), la dependencia de la precipitación del MnCO_3 (Y) en función de la temperatura (x_1) y la velocidad de adición del agente precipitante (x_2) está dada por la siguiente relación:

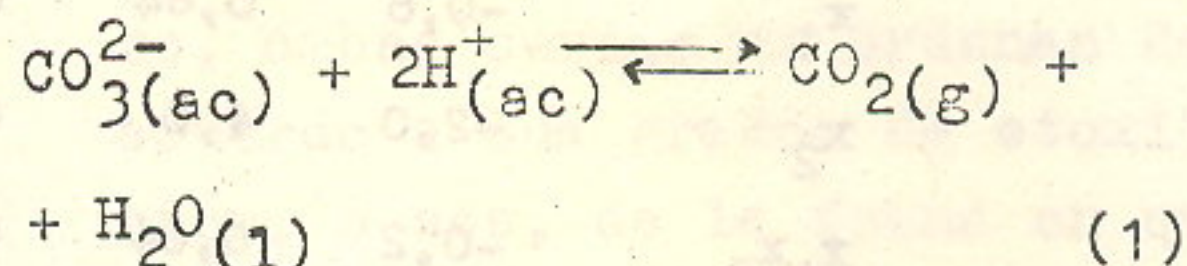
$$Y = 97,82 - 0,1 x_1 - 0,25 x_2 - 0,025 x_1 x_2$$

El análisis de varianza realizado (tabla 2), muestra que hay diferencias significativas entre el valor de la función F reportado por un nivel de confianza de 99 % y los valores de F obtenidos, tanto para la temperatura (x_1) como para la velocidad de adición del agente precipitante (x_2).

Los experimentos efectuados muestran que la precipitación de MnCO_3 disminuye al aumentar la temperatura de reacción y la velocidad del agente precipitante,

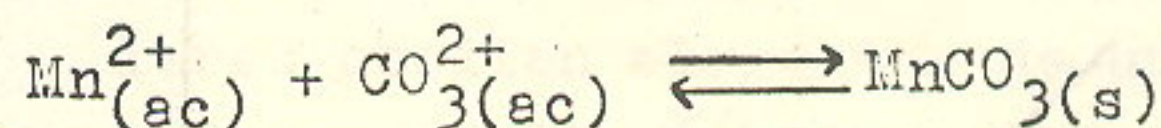
tal como se observa en las figuras 1 y 2.

El efecto de la temperatura se explica por el desplazamiento del equilibrio:



hacia la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$, lo cual disminuye la cantidad de iones CO_3^{2-} y es menor la precipitación de MnCO_3 .

También la disminución de la precipitación del MnCO_3 está relacionada con el carácter ligeramente exotérmico de la reacción de precipitación:



El efecto de la adición del agente precipitante se podría explicar considerando la formación de regiones en el seno de la disolución en la que la concentración de CO_3^{2-} es alta, lo cual provoca un desplazamiento del equilibrio (1) hacia la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y la consiguiente disminución de la precipitación de MnCO_3 .

De los resultados anteriores, se determina que la precipitación del MnCO_3 está favorecida a bajas temperaturas y largas velocidades de adición del agente precipitante.

El efecto encontrado para la temperatura es importante a la hora de diseñar el proceso a ma-

por escala, ya que implicaría poco consumo de energía.

El estudio de los sólidos obtenidos mediante el ATD (figura 1) muestra un efecto endotérmico a 122 °C que puede considerarse debido a la pérdida de agua, de humedad, o de constitución poco ligada a la red cristalina. La presencia de agua en el sólido se comprobó por IR.

A continuación se observan 2 efectos:

- Uno endotérmico y otro exotérmico; el primero debido a la pérdida de CO₂ y formación de MnO y el segundo debido a la oxidación de MnO a MnO₂.

A temperaturas mayores tienen lugar otros efectos debido a la transformación del MnO₂ en otros óxidos de manganeso, según lo reportado para el MnCO₃ · xH₂O /7/.

Conclusiones

1. Es factible la obtención de MnCO₃ a partir de licor producto de la activación de pirolusita cubana utilizando Na₂CO₃ como agente precipitante.
2. La precipitación del Mn²⁺ presente en el licor de activación de la pirolusita en función de la temperatura (x₁) y la velocidad de adición del agente precipitante (x₂) está dada por:

$$Y = 97,82 - 0,1 x_1 - 0,25 x_2 - 0,025 x_1 x_2$$

3. La precipitación del MnCO₃ está favorecida por temperaturas relativamente bajas y baja velocidad de adición del agente precipitante.
4. El sólido obtenido tiene fórmula MnCO₃ · xH₂O según los análisis realizados.

Bibliografía

1. AU, O. et al: Tecnología Química, Año V, No. 4, 1984, p. 1-9.
2. AU, O., L. CESAR: Tecnología Química, Año VI, No. 2, 1985, en prensa.
3. VENKATASUBMANION, T.H., V.J. ARAVAMUTHAN, J. MINES: Metals and Fuel 7, No. 38, p. 8-16, 1959.
4. BLOCH, M.R., S. PERLMUTHER: Israeli 10, 570, Apr. 10, 1958. Cf. CA 52, 12342 d, 1958.
5. CATASUS, J.: IX Conferencia de Química, 1980.
6. VOGUEL, A.I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Great Britain, Longmans, 1961, 246.
7. PAULIK, J., F. PAULIK: Hung. Sci. Inst. 22, 1972, 1.

EVENTOS INTERNACIONALES SOBRE QUÍMICA 1985-1986

1985

POLYMER ANALYSIS

February 11-14. POLYMER 85: Characterization and Analysis of Polymers. Melbourne, Australia. (Dr. J. H. O'Donnell, Polymer & Radiation Group, Department of Chemistry, University of Queensland, Brisbane 4067, Australia.)

ANALYTICAL CHEMISTRY

April 15-19. 2nd International Symposium on Analytical Chemistry in the Exploration, Mining and Processing of Materials. Pretoria, RSA. (Dr. A. Strasheim, Department of Chemistry, University of Pretoria, Pretoria 0002, Republic of South Africa.)

NONCRYSTALLINE ORDER IN POLYMERS

May 27-30. International Symposium on Non-crystalline Order in Polymers. Naples, Italy. (Prof. P. Corradini, Dipartimento di Napoli, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4, I-80134 Napoli, Italy.)

BIOORGANIC CHEMISTRY

June. 1st International Symposium on Bioorganic Chemistry. New York City, NY, USA. (Prof. R. Breslow, Department of Chemistry, Columbia University, New York, NY 10027, USA.)

SURFACE AND COLLOID SCIENCE

June 24-28. 5th International Conference on Surface and Colloid Science. Potsdam, NY, USA. (Prof. E. Matijević, Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson University, Potsdam, NY 13676, USA.)

PLASMA CHEMISTRY

July 1-5. 7th International Symposium on Plasma Chemistry. Eindhoven, Netherlands. (Prof. D. C. Schram, Department of Physics, Technische Hogeschool Eindhoven, P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven, Netherlands.)

POLYMER COMPOSITES

July 8-11. 28th Microsymposium on Macromolecules: Polymer Composites. Prague, Czechoslovakia. (Dr. P. Cefelin, Scientific Secretary, PMM Secretariat, Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 1888 Petriny, Prague 6, Czechoslovakia.)

ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

July 12-15. 3rd International Symposium on Organometallic Chemistry directed toward Organic Synthesis. Kyoto, Japan. (Prof. H. Nozaki, Department of Industrial Chemistry, Kyoto University (Kogaku-Bu), Yoshida, Kyoto, 606 Japan.)

AROMATIC COMPOUNDS

July 15-19. 5th International Symposium on Novel Aromatic Compounds. St. Andrews, UK. (Dr. P. J. Garratt, Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK.)

INTERACTIONS IN SOLUTION

July 15-19. 7th International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interactions. Reading, UK. (Dr. A. D. Pethybridge, Department of Chemistry, The University of Reading, Whiteknights, Reading, Berkshire, RG6 2AD, UK.)

MYCOTOXINS AND PHYCOTOXINS

July 22-25. 6th International Symposium on Mycotoxins and Phycotoxins. Pretoria, RSA. (Dr. P. S. Steyn, National Chemical Research Laboratory, Council for Scientific and Industrial Research, POB 395, Pretoria 0001, Republic of South Africa.)

CATIONIC POLYMERIZATION

August 12-15. 7th International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes. Jena, GDR. (Prof. G. Heublein, Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, DDR-6900 Jena, German Democratic Republic.)

MACROMOLECULES

August 18-23. 30th International Symposium on Macromolecules. The Hague, Netherlands. (Dr. J. A. M. Smit, Gorlaeus Laboratories, University of Leiden, Department of Chemistry, P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden, Netherlands.)

THERMAL ANALYSIS

August 19-23. 8th International Conference on Thermal Analysis. Bratislava, Czechoslovakia. (Dr. P. K. Gallagher, Rm 6D-311 Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974, USA.)

CHEMICAL EDUCATION

August 23-28. 8th International Conference on Chemical Education: Widening the Scope of Chemistry. Tokyo, Japan. (Prof. J. T. Shimozaawa, Secretary General of 8-ICCE, c/o The Chemical Society of Japan, 1-5 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan.)

MASS SPECTROMETRY

September 8-13. 10th International Symposium on Mass Spectrometry. Swansea, UK. (Prof. J. H. Beynon, Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Swansea SA2 8PP, UK.)

continúa en la pág. 52

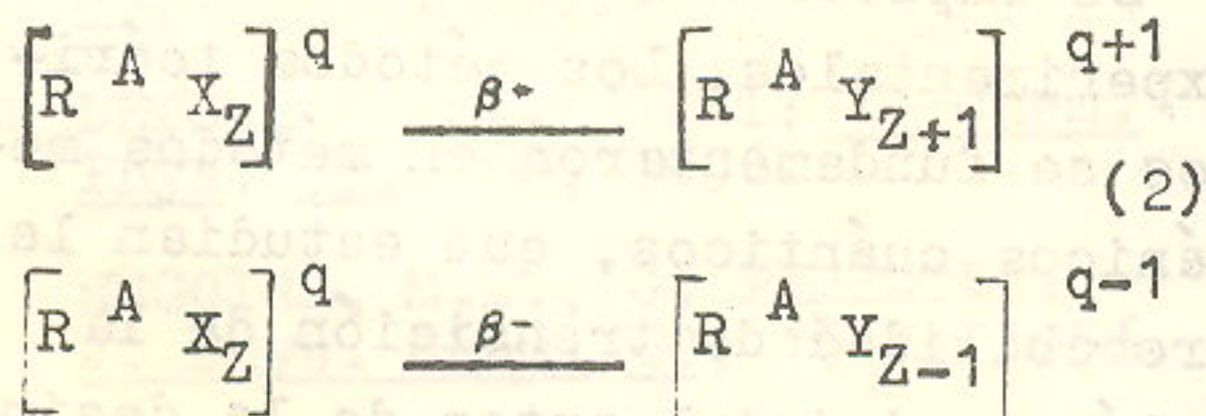
EFECTOS QUÍMICOS DE LAS DESINTEGRACIONES β EN SISTEMAS MOLECULARES. DESINTEGRACIÓN β -DEL TRITIO EN HIDROCARBUROS

R. Catalina Bermúdez Savón

Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

Como resultado de los procesos de desintegración β (transición de un neutrón en protón o de un protón en neutrón), se cambia la carga y la estructura del núcleo y consecuentemente, su naturaleza. Estos procesos, en un sistema molecular, se pueden presentar con ayuda del esquema siguiente: (1)



donde: R - es el residuo de la molécula

$^A X_Z$ - átomo en que tiene lugar la desintegración

q - estado de carga inicial del sistema molecular de partida

Como se ve, producto de las transiciones β , cambia la composición elemental y el estado de carga de los sistemas atómicos y moleculares /1/.

Como demuestran las investigaciones teóricas y experimentales /2, 3, 4, 5/ el 60 - 70 % de todas las transiciones β conllevan a la formación de iones moleculares primarios, que se encuentran en sus niveles fundamentales electrónicos y rotatorio-vibracionales. Es evidente que existe una sucesión rígida, entre la estructura electrónica de los sistemas moleculares iniciales y el sistema que se forma después de la desintegración β de los átomos. Esto significa que estos sistemas serán isoelectrónicos e isoestructurales. Por consiguiente, existe una dependencia determinada entre la energía de enlace de los átomos en el compuesto inicial y la formación molecular primaria. Hablamos de la energía de rompimiento de enlace en los átomos madres e hijos en la sustancia inicial y la formación molecular primaria,

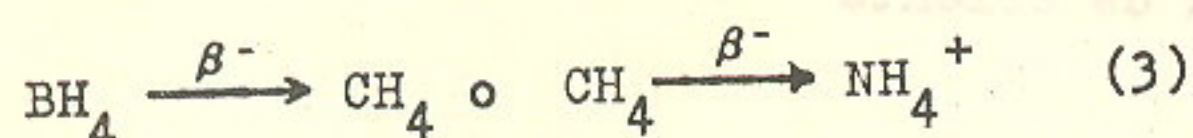
Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

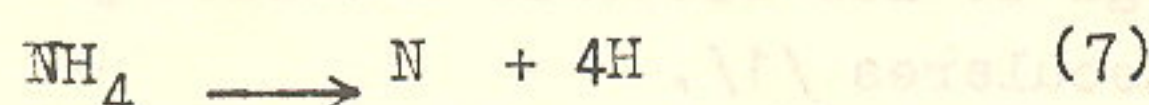
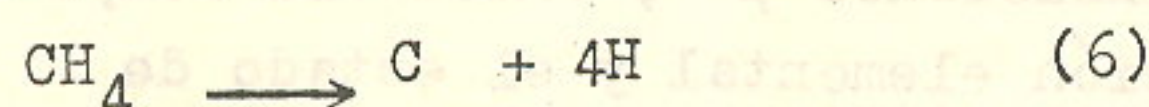
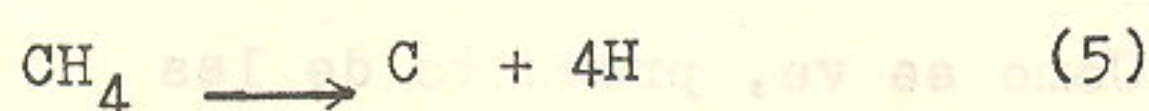
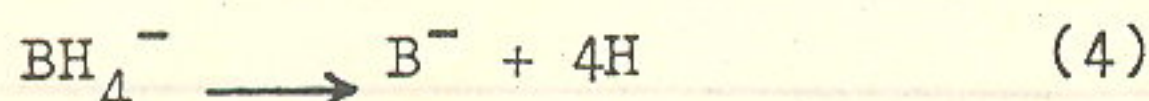
Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

las cuales conllevarían a la formación de productos isoelectrónicos de descomposición.

Por ejemplo, en el caso de desintegración β^- en sistemas



la descomposición ocurriría



Esto ocurriría si el átomo que sufre la desintegración β^- estuviera enlazado con un ligando que tuviera una electronegatividad menor que él, por ejemplo, en el caso del boro y el carbono en la composición.

Sin embargo, como regla en los cambios observados, la energía de enlace en los átomos madre e hijo no es determinante.

Generalizando, la información que se posee sobre esta cuestión con datos teóricos y experimentales conllevó a formular la regla siguiente /1/:

"El cambio de un neutrón en protón (desintegración β^-) o, por el contrario, de un protón en neutrón (desintegración β^+) en el núcleo de un átomo de una forma estable inicial (madre), conlleva a una forma iónica (hijo), la cual también es estable" (regla de las tríadas isoelectrónicas).

Partiendo de la estabilidad de una serie de compuestos y con utilización de la regla de las tríadas isoelectrónicas, fue posible predecir la posibilidad de formación de compuestos, los cuales surgen como consecuencia directa de la desintegración β o como resultado de la estabilización del catión que se forma por la desintegración β . Estos compuestos tienen gran importancia, pues corresponden a aquellos que desde el punto de vista químico no son posibles obtener o presentan grandes dificultades en su proceso de obtención.

Métodos Utilizados

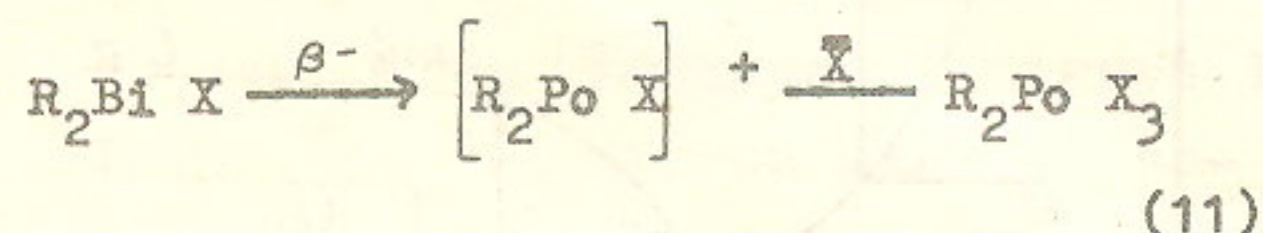
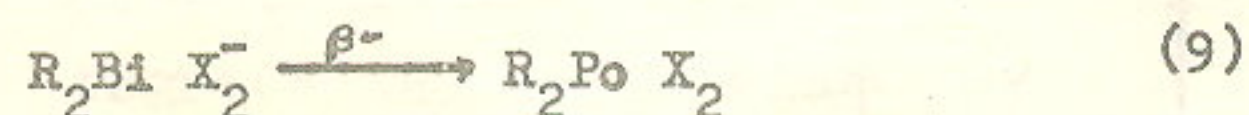
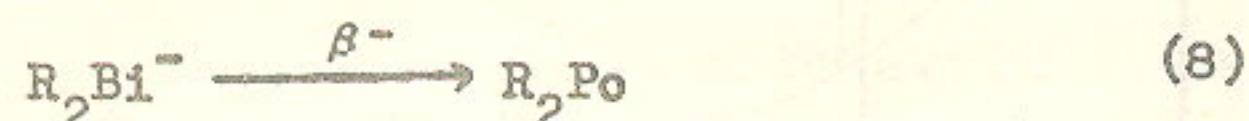
Se emplearon métodos teóricos y experimentales. Los métodos teóricos se fundamentaron en métodos mecánicos cuánticos, que estudian la probabilidad de transición de la molécula inicial antes de la desintegración hacia el estado fundamental del ion molecular primario. Estos estudios se han realizado con más detalle para los hidrocarburos tritiados, por métodos empíricos, semiempíricos y no empíricos tales como el *ab initio*, INDO, MINDO y otros /2, 3, 5/.

Entre los métodos experimentales se encuentran los de espectrometría de masa, doble espectrometría de masa y radioquímicos /1, 6, 5/.

Resultados y Discusión

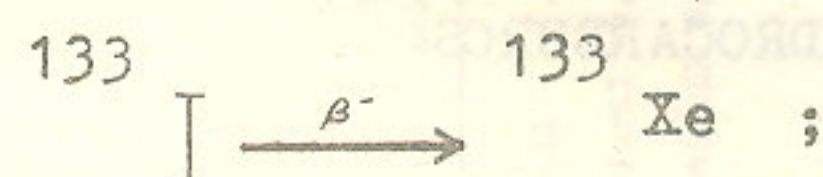
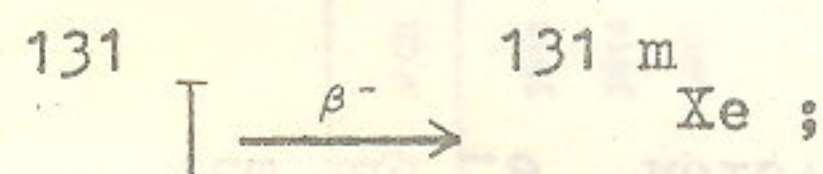
Con ayuda de las desintegraciones β^- se han obtenido y estudiado compuestos para cualquiera de los elementos predecesores de aquellos que tienen isótopos radioactivos, que dan cadenas cortas de transformaciones.

Particularmente se han empleado en la obtención de compuestos orgánicos del polonio. El polonio, es el análogo superior del telurio y es un elemento radioactivo típico que no tiene isótopos de larga vida. El más adecuado para las investigaciones es el ^{210}Po (RaF) el cual se forma por desintegración β^- del ^{210}Bi (RaE). Partiendo de la estabilidad de una serie de formas de compuestos orgánicos del bismuto y de la regla de las tríadas isoelectrónicas, se obtuvieron y se identificaron muchos compuestos fenilos, tolilos, naftilos, anisoles, fenotilos, mesotilos, y otros del polonio, partiendo de compuestos estables del tipo siguiente /1, 4/.

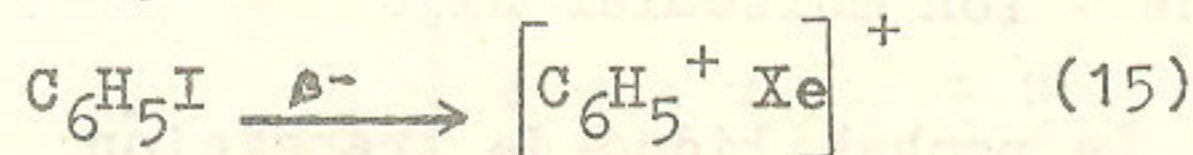
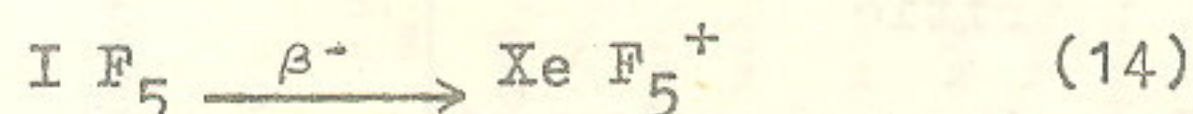
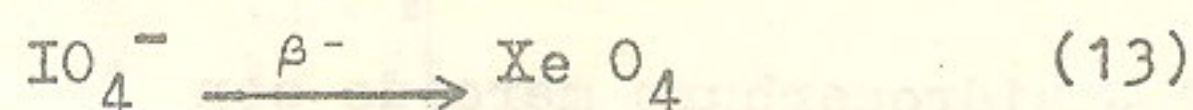
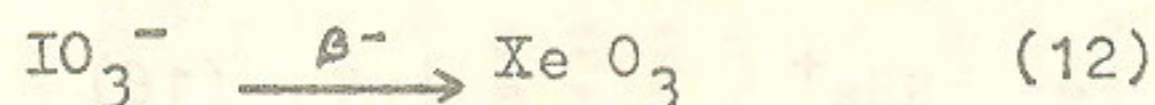


y otros derivados del polonio, y casi puede decirse que así se creó la química de los compuestos orgánicos del polonio.

Otro ejemplo del empleo de la regla de los tríados isoelectrónicos es el desarrollo de la química de los gases nobles /4/. La cadena de transformaciones más cómoda para este fin es:



Empleando estas transformaciones en yodatos, peryodatos, pentafluoruros y otros derivados orgánicos del yodo, se obtuvieron compuestos oxigenados, fluorurados y orgánicos del xenón, lo que se puede describir de acuerdo al siguiente esquema:



La utilización de estos procesos β^- , permitió alcanzar por primera vez derivados orgánicos del xenón y obtener por síntesis directa compuestos oxigenados del xenón. Así también es posible lograr nuevos compuestos de bromo (perbromato), del tecnecio y algunos complejantes quelatos.

También se puede prever, de acuerdo a la regla de los tríados isoelectrónicos, la síntesis de formas estables del radón a par-

En la figura 1 /15/ se presentan en forma de esquemas, las curvas de energía potencial para la molécula inicial y el ion hijo. Como se ve, pueden haber dos tipos de curvas de energía potencial de los estados fundamentales de los iones hijos, correspondientes a las relaciones entre la energía de excitación (EO) y de disociación (ED).

En el primer caso la energía de excitación EO es superior que la energía de disociación del ion RHe^+ (ED_1) (curva I), en el segundo la energía ED es menor que la energía de disociación del ion RHe^+ (ED_2) (curva II).

En el caso del tritio en hidrocarburos ocurre el caso I, conllevando al surgimiento del ion R^+ . Para esto la energía de excitación que da el ion hijo se puede calcular como la diferencia entre la energía potencial que responde a la distancia entre los núcleos inicial y la energía potencial de separación entre R^+ y el átomo de He.

En calidad de ejemplo, en la figura 2 se presentan estas curvas para el CH_3T , calculado con la ayuda del MO de Pople /9/. Como se ve, la curva CH_3He^+ en estado fundamental es repulsiva, por lo que en el sistema analizando el enlace C-He debe romperse con la formación de CH_3^+ . Por otra parte, por cálculos realizados /16, 17/ la energía de enlace C-He tiene un valor muy bajo (0,0013 a J). Resultados análogos

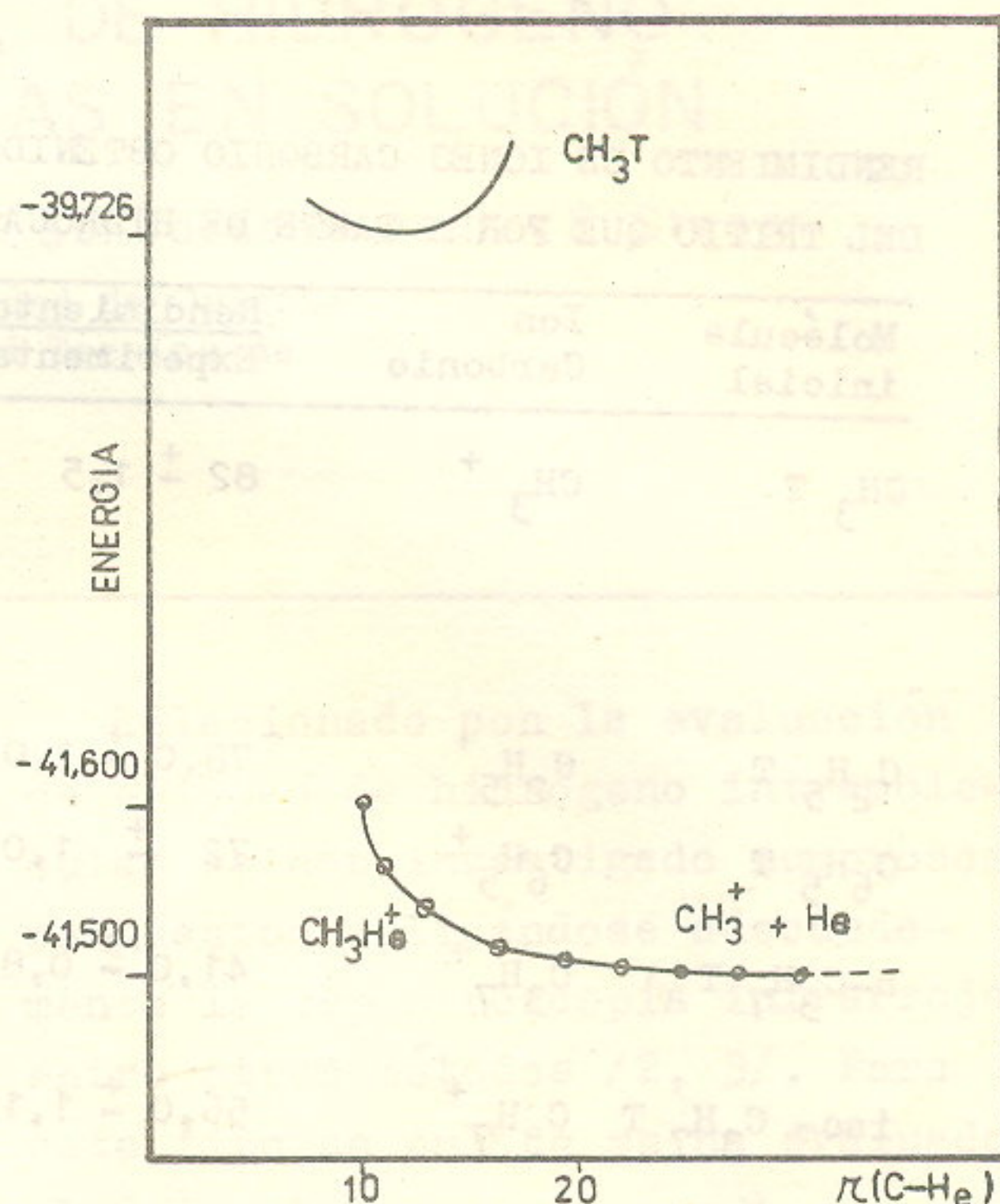
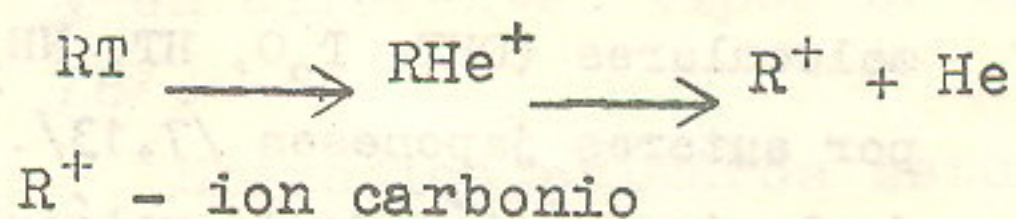


Fig.2 Curva de energía potencial de CH_3T y CH_3He^+

se obtuvieron para el estudio teórico de la desintegración β^- del tritio en n -propano, isopropano, orto-meta y para el tolueno y tolueno marcado con tritio en el grupo CH_3 /3, 15, 9, 18, 12, 5, 14/.

En la tabla 2 se presentan los valores de las energías de excitación en el proceso



para diferentes hidrocarburos. Estos valores corresponden a las energías máximas porque parte de ellas se emplea en forma de energía cinética del catión correspondiente y el átomo de helio (tabla 2).

tir de la desintegración β^- del isótopo del astato (AtO_3^- , AtO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$); de igual forma se pueden predecir cationes hexafluorurados de neptunio y plutonio.

I.1 DESINTEGRACION β^- DEL TRITIO EN HIDROCARBUROS

La excepción de la regla de las triadas isoelectrónicas es el caso de la desintegración β^- del tritio en sistemas moleculares, que conllevan a la formación de iones moleculares primarios inestables, y por consiguiente, el proceso ocurre de forma diferente a los ejemplos que hemos visto arriba. En este caso, cuando la desintegración β^- ocurre



RT - hidrocarburo marcado con tritio

RHe^+ - ion molecular hijo

La probabilidad de transición de la molécula de hidrocarburo inicial al estado fundamental del hijo, se calcula por diferentes métodos empíricos, semiempíricos y no empíricos, por la ecuación:

$$P(0,0) = |\langle \psi_m | \psi_n \rangle|^2 \quad (17)$$

donde ψ_m - función de onda electrónica de la molécula inicial RT en su estado fundamental.

ψ_n - función de onda electrónica para el ion hijo RHe^+ en su estado fundamental.

Los resultados muestran que la probabilidad es de 0,5 - 0,7 (ver tabla 1), los cuales coinciden con los cálculos en sistemas atómicos /3/. Sin embargo, como se señaló arriba, estos iones moleculares que están en estado electrónico fundamental, pueden poseer excitaciones vibracionales y rotacionales. De acuerdo a esto la configuración del núcleo en el ion molecular característica para el sistema molecular inicial, en general, no responderá a la energía potencial mínima del ion primario. Esto significa, que los llamados transiciones verticales en el diagrama de energía potencial, conllevan al surgimiento de iones moleculares que están en diferentes niveles vibracionales.

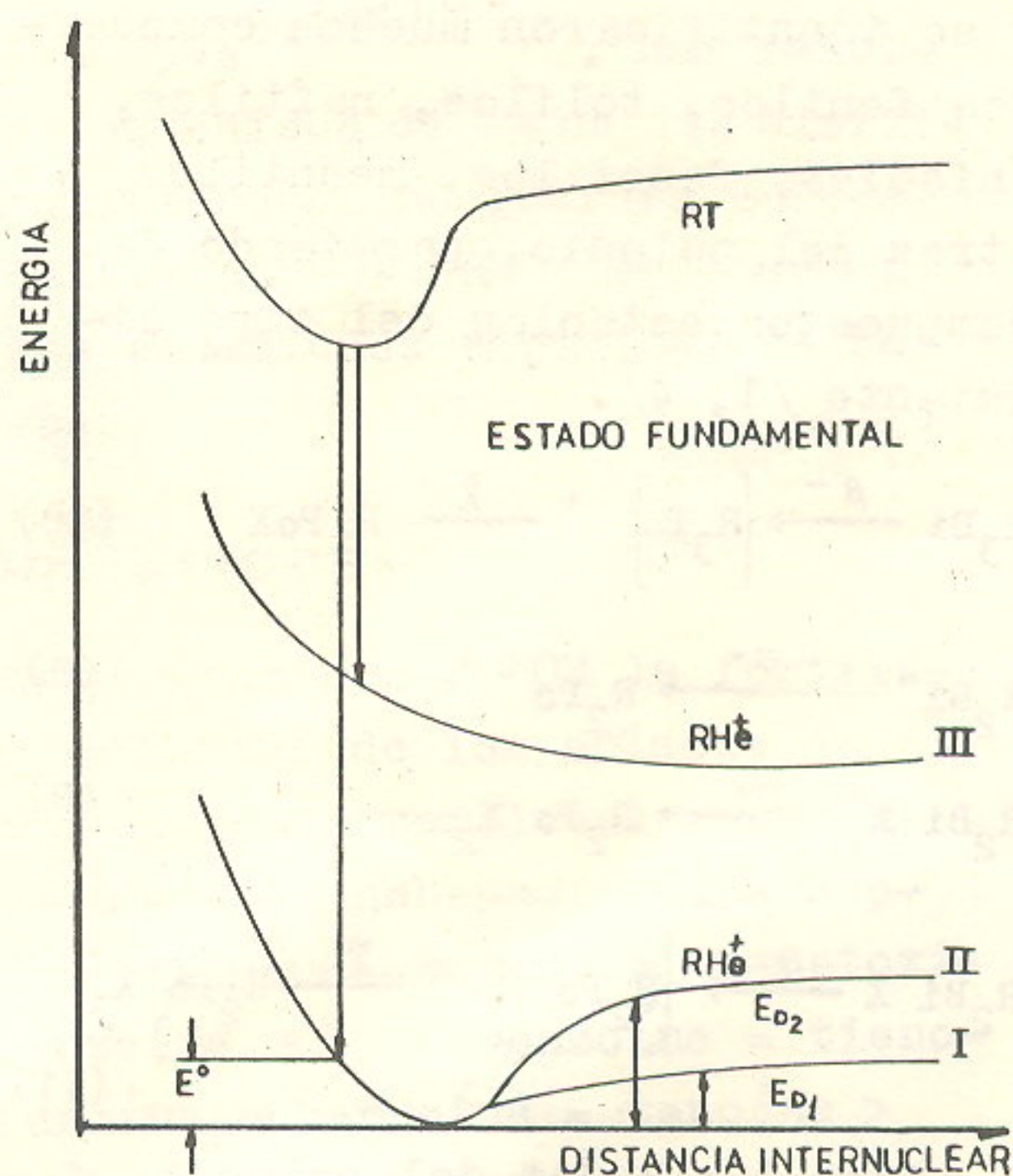


Fig.1 Curva de energía potencial para la molécula inicial RT y el ion hijo RHe^+

En la figura 1 /15/ se presentan en forma de esquemas, las curvas de energía potencial para la molécula inicial y el ion hijo. Como se ve, pueden haber dos tipos de curvas de energía potencial de los estados fundamentales de los iones hijos, correspondientes a las relaciones entre la energía de excitación (EO) y de disociación (ED).

En el primer caso la energía de excitación EO es superior que la energía de disociación del ion RHe^+ (ED_1) (curva I), en el segundo la energía ED es menor que la energía de disociación del ion $RHe^+(ED_2)$ (curva II).

En el caso del tritio en hidrocarburos ocurre el caso I, conllevando al surgimiento del ion R^+ . Para esto la energía de excitación que da el ion hijo se puede calcular como la diferencia entre la energía potencial que responde a la distancia entre los núcleos inicial y la energía potencial de separación entre R^+ y el átomo de He.

En calidad de ejemplo, en la figura 2 se presentan estas curvas para el CH_3T , calculado con la ayuda del MO de Pople /9/. Como se ve, la curva CH_3He^+ en estado fundamental es repulsiva, por lo que en el sistema analizado el enlace C-He debe romperse con la formación de CH_3^+ . Por otra parte, por cálculos realizados /16, 17/ la energía de enlace C-He tiene un valor muy bajo (0,0013 a J). Resultados análogos

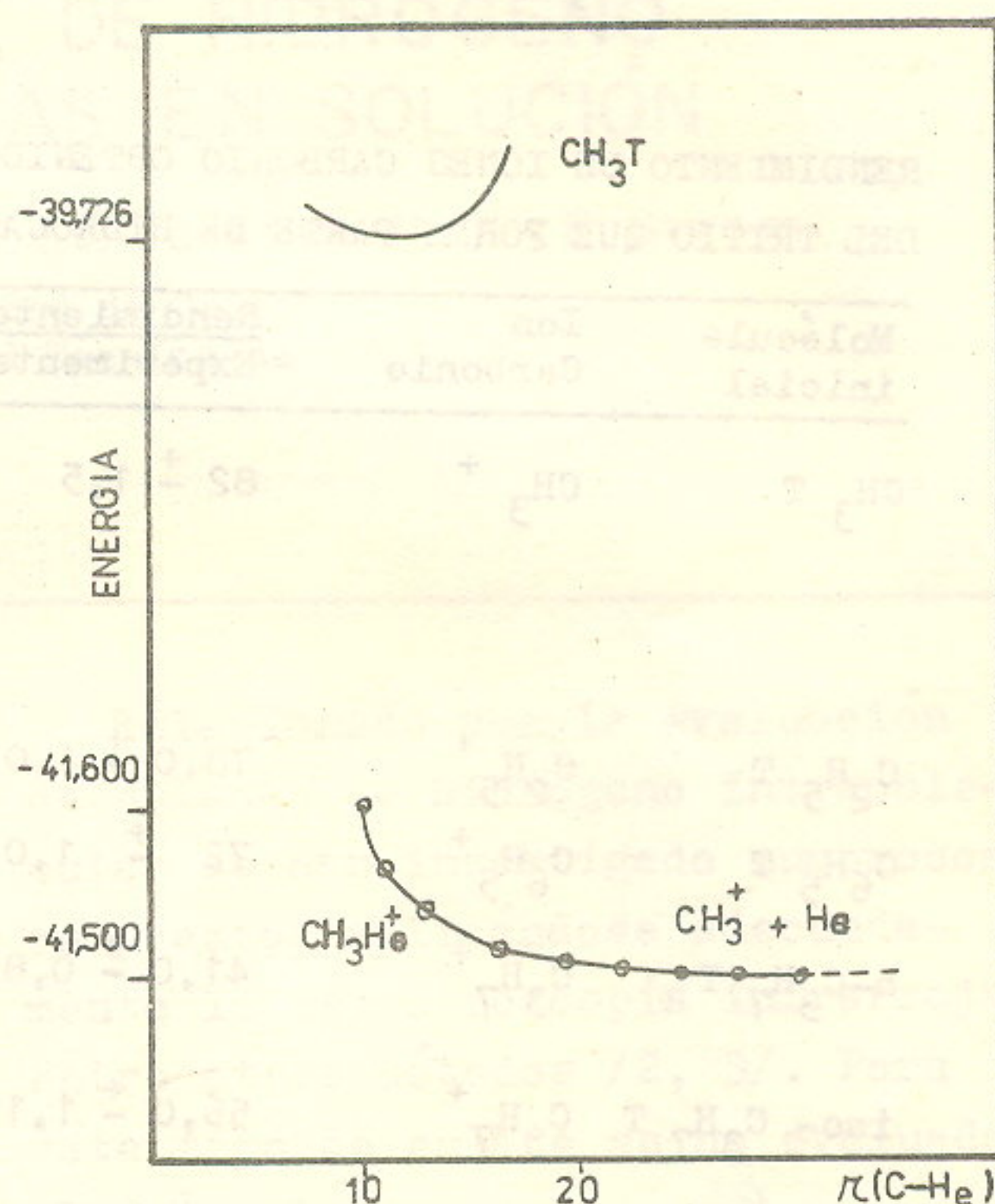
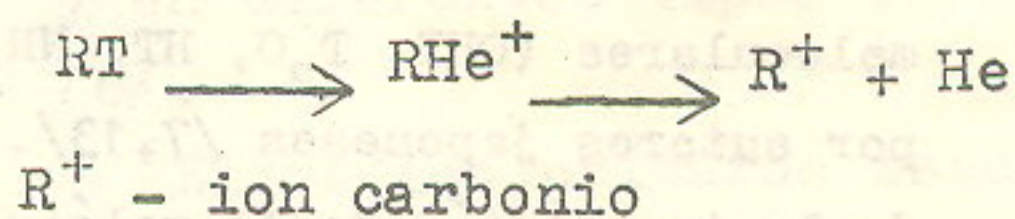


Fig.2 Curva de energía potencial de CH_3T y CH_3He^+

se obtuvieron para el estudio teórico de la desintegración β^- del tritio en n-propano, isopropano, orto-meta y para el tolueno y tolueno marcado con tritio en el grupo CH_3 /3, 15, 9, 18, 12, 5, 14/.

En la tabla 2 se presentan los valores de las energías de excitación en el proceso



para diferentes hidrocarburos. Estos valores corresponden a las energías máximas porque parte de ellas se emplea en forma de energía cinética del catión correspondiente y el átomo de helio (tabla 2).

TABLA 1

RENDIMIENTO DE IONES CARBONIO OBTENIDOS COMO RESULTADO DE LA DESINTEGRACION β DEL TRITIO QUE FORMA PARTE DE HIDROCARBUROS (a)

Molécula inicial	Ion Carbonio	Rendimiento % Experimental	Teórico (b)	Referencia
$\text{CH}_3 \text{ T}$	CH_3^+	$82 \pm 1,5$		/6/
			76,7 *)	/7/
			67,0 **)	/5/
			61,0 ***)	/7/
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ T}$	C_2H_5^+	$78,0 \pm 1,0$		/8/
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ T}$	C_6H_5^+	$72 \pm 1,0$	65	/9/
				/10/
$\text{n-C}_3\text{H}_7 \text{ T}$	C_3H_7^+	$41,0 \pm 0,8$		/11/
			58	/12/
$\text{iso-C}_3\text{H}_7 \text{ T}$	C_3H_7^+	$56,0 \pm 1,1$		/11/
			57	/12/
$\text{O-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \text{ T}$	C_7H_7^+	78		/11/
			54	/12/
$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \text{ T}$	C_7H_7^+	79		/11/
			54	/12/
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \text{ T}$	C_7H_7^+	76		/11/
			54	/12/
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \text{ T}$	C_7H_7^+	79		/11/
			52	/12/
$\gamma\text{-C}_4\text{H}_7 \text{ T}$	C_4H_7^+	80		/13/
$\gamma\text{-C}_5\text{H}_4 \text{ T}$	C_5H_4^+	75		/13/

*) CNDO / 2

**) ab initio

***) STO -3G

a) El estudio de la desintegración β^- del tritio en otros sistemas moleculares (OHT , T_2O , HT , NH_2T , CH_3CHTOH , CH_2TOH) fue realizado por autores japoneses /7,13/. En estos sistemas, la posibilidad de la transición de la molécula inicial al estado fundamental del ion hijo, también alcanza 0,6. Por otra parte, de investigaciones experimentales la desintegración β^- de las moléculas (OHT , T_2O , CH_3CHTOH , CH_2TOH), realizadas con ayuda del espectrómetro de masa cuadripolar mostró que el rendimiento de los iones primeros alcanza 80 - 90 % /14/.

b) Se considera sólo la transición de la molécula inicial al estado fundamental del ion hijo.

TABLA 2

ENERGIA DE EXCITACION QUE SE DA AL ION HIJO COMO CONSECUENCIA DE LA NO COINCIDENCIA DE DISTANCIA INTERNUCLEAR (ΔE)

Molécula inicial (RT)	ΔE (aJ)
$\text{CH}_3 \text{ T}$	0,375
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ T}$	0,476 *)
$\text{n-C}_3\text{H}_7 \text{ T}$	0,598
$\text{iso-C}_3\text{H}_7 \text{ T}$	0,731
$\text{o-C}_6\text{H}_4 \text{ T CH}_3$	0,368
$\text{m-C}_6\text{H}_4 \text{ T CH}_3$	0,364
$\text{p-C}_6\text{H}_4 \text{ T CH}_3$	0,362
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ CH}_2 \text{ T}$	0,304

*) Un valor muy cercano (0,466 aJ) fue encontrado en el trabajo de S. Wexler /21/.

Como esta energía no supera a la energía de enlace químico del enlace C - H, en los iones R^+ , entonces el subsiguiente fraccionamiento no ocurrirá. A un resultado análogo llegaron autores japoneses empleando las curvas de desintegración /19, 20/.

Teniendo en cuenta lo poco que aporta el rechazo radioactivo en el caso del tritio (posee energía β^- mínima 2,98 fJ) el rendimiento de los iones moleculares primarios en estado electrónico fundamental determinará el límite inferior del rendimiento de los iones R^+ carbonio. Realmente su rendimiento puede aumentar, debido

a la transición de una parte de los iones moleculares primarios en estados moleculares excitados a sus niveles fundamentales (ver tabla 1).

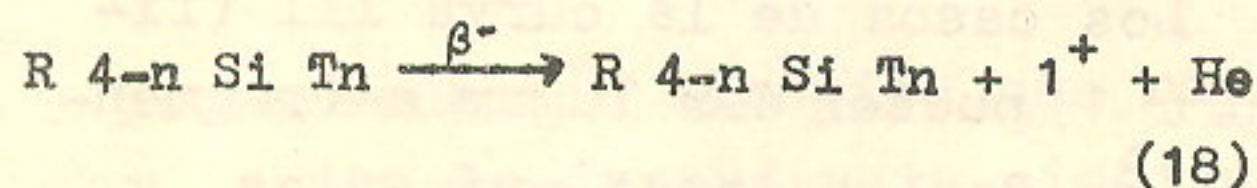
Los casos de la curva III (figura 1) pueden dar lugar a fragmentación de los iones primarios, y es lo que permite que el rendimiento de los iones R^+ sea menor que el número de transiciones β^- .

Como conclusión observamos las siguientes particularidades del proceso, que ocurren en la desintegración β^- del tritio en los hidrocarburos.

- Prácticamente cada acto de desintegración se acompaña del rompimiento del enlace C-He en el ion molecular primario que se forma.
- La separación del átomo de gas noble ocurre de tal manera que la carga positiva se localiza exclusivamente en el fragmento orgánico que se forma en el proceso.
- En la mayoría de los casos (60-80 %) los iones moleculares R^+ , que se forman como resultado de la separación del gas noble, no sufren fragmentación subsiguiente.

De aquí que estos procesos hayan dado base para el desarrollo del nuevo método de obtención de iones carbonio y otras partículas intermediarias: el método químico nuclear. Este último presenta grandes ventajas, comparado con los métodos clásicos de obtención de estas partículas /22/.

Por otra parte, con la utilización de este método ya se han obtenido análogos a los iones carbono, los iones siliconios, de acuerdo al proceso /23/:



también con rendimiento del orden del 70 - 80 %.

Conclusiones

1. Con la utilización de los procesos de desintegración β^- , es posible realizar síntesis que desde el punto de vista químico no son posibles.
2. Con ayuda de los procesos β^- fue posible desarrollar la química de los gases nobles. Con este método por primera vez se obtuvieron compuestos oxigenados y orgánicos del xenón. Con él también se comenzó el estudio de los compuestos organometálicos del polonio.
3. Las desintegraciones β^- del tritio en hidrocarburos, son la base del método químico nuclear de obtención de iones carbono.
4. Las consecuencias de las desintegraciones β^- del tritio permiten la síntesis de partículas intermediarias de alta capacidad reactiva del Si, Ge, análogos a los iones carbono.

Bibliografía

1. NEFEDOV, V.D. et al.: 18, 682-686, 1976.
2. RADSCHELDERS, BUIJZE, C.L. ROS, P. ROS: Chem. Phys., 1, 468, 1973.
3. IKUTA, S., K. YOSHIHARA, T. SHIOKAWA: Radiochem. Radioanal. Letters, 28, 435-438, 1977.
4. NEFEDOV, V.D., E.N. SINOTOVA, M.A. TOROPOVA: Usnxi Ximia, 38, 1913-32, 1969.
5. IKUTA, S. et al.: Radiochem. Radioanal. Letters, 23, 213-219, 1975.
6. SNELL, A.H., F. PLEASANTON: J. Phys. Chem. 62, 1377-1382, 1958.
7. IKUTA, S., S. IWATA, M. INAMURA: J. Chem. Phys. 66, 4671-4676, 1977.
8. WEXLER, S., D.C. HESS: J. Phys. Chem. 62, 1382-1389, 1958.
9. IKUTA, S., K. YORHIHARA, T. SHIOKAWA: J. Nucl. Sci. and Technol. 14, 661-663, 1977.
10. CARLSON, T.A.: J. Chem. Phys. 32, 1234-1239, 1960.
11. WEXLER, S., et al.: J. Chem. Phys. 32, 417-427, 1960.
12. OKUNO, K., et al.: Radiochem. Acta. 25, 21-25, 1978.
13. PABO, L.G. et al.: Radiochem. Acta. 20, 5-9, 1973.
14. OKUNO, K. et al.: Radiochem. Radioanal. Letters, 37, 191-198, 1979.
15. IKUTA, S. et al.: J. Nucl. Sci. and Technol. 14, 131-134, 1977.
16. HSIUNG, C., A.A. GORDUS: Chemical Effects of Nuclear Transformations. Viena. IAEA, Vol. 2, 461-470, 1965.

17. BESPALOV, B., N.A. KARABASHKO: Zh. Struktur un. 18, 381-382, 1977.
18. IKUTA, S., et al: J. Nucl. Sci. and Technol. 14, 720-722, 1977.
19. IKUTA, S. et al: Chem. Lett. 2, 289-292, 1975.
20. SHIOKAWA, T., et al: Mass Spectroscopy, 18, 1230-1238, 1970.
21. WEXLER, S.: Chemical Effects of Nuclear Transformation. Vienna IAEA, vol. 1, 115-145, 1961.
22. NEFEDOV, V.D. et al: Radioximia 1, 72-78, 1983.
23. NEFEDOV, V.D. et al: Zh. Obshei Ximü, 50, 2499-2504, 1980.

IUPAC CONGRESS

September 9-13. 30th International Congress of Pure and Applied Chemistry. Manchester, UK.
(The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, W1V 0BN, UK.)

CHEMICAL RESOURCES OF THE OCEAN

September 22-28. Chemical Resources of the Global Oceans — CHEMRAWN IV. Massachusetts, USA.
(J. R. Moore, Director, Marine Science Institute, University of Texas, Austin, TX 78712, USA.)

1986

PESTICIDE CHEMISTRY

August 10-17. 6th International Pesticide Chemistry Congress. Ottawa, Canada.
(Dr. H. V. Morley, London Research Station, Agriculture Canada, University Sub-Post Office, London, Ontario, Canada.)

NATURAL PRODUCTS

August 17-23. 15th International Symposium on the Chemistry of Natural Products. The Hague, Netherlands.

(Prof. U. K. Pandit, Laboratorium voor Organische Scheikunde, Universiteit van Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam, Netherlands.)

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

August 24-29. 8th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry. Tokyo, Japan.

(Prof. M. Oki, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, Tokyo 113, Japan.)

Chemistry International, 1984, No. 4.

SOBRE EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DE Bi (III), Sb (III), Cd (II) y Pb (II) POR POLAROGRAFÍA DE CORRIENTE ALTERNA

J. Alpízar, A. Llerena

Facultad de Química. Universidad de La Habana

Introducción

El rápido crecimiento de la industria de los materiales semiconductores, de los compuestos de alta pureza y el control cada día más estricto de la contaminación del medio ambiente, exige el desarrollo y perfeccionamiento de los métodos de análisis, el aumento de la sensibilidad y rapidez de las determinaciones. Bi, Sb, Pb y Cd son elementos que pueden formar parte de las aleaciones semiconductores, son impurezas frecuentes en compuestos químicos de alta pureza y son además de conocida toxicidad. Actualmente la química analítica presta gran atención al desarrollo de métodos modernos de investigación y análisis que permitan determinar varios elementos en solución simultáneamente.

Uno de los métodos conocidos que posee una alta sensibilidad y un gran poder resolutivo es la polarografía de corriente alter-

na /1/. Este método es capaz de brindar excelentes resultados en la determinación simultánea de elementos que presenten procesos electroquímicos de descarga-ionización de carácter reversible /2/.

En el caso de la polarografía sinusoidal (armónico fundamental), puede demostrarse que, a valores suficientemente bajos de la amplitud del potencial alterno aplicado (ΔE), la forma de la señal de corriente alterna correspondiente a un proceso electroquímico de descarga-ionización reversible es descrita por la ecuación /1,3/:

$$E_{CD} = E_{\frac{1}{2}}^r + \frac{2RT}{ZF} \ln \left\{ \left(\frac{I_p}{I} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1)$$

donde E_{CD} es la componente directa del potencial aplicado,

$E_{\frac{1}{2}}^r$ es el potencial reversible de media onda,

I_p es la corriente farádica alterna máxima,

I es la corriente farádica alterna,

los demás símbolos tienen el significado habitual.

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

Partiendo de la ecuación (1) es posible demostrar que el semi-ancho del pico de corriente alterna (δ), o sea, el ancho del pico a la mitad de su altura, viene dado, a 25 °C por /3/:

$$\delta = \frac{90}{z} \cdot \text{mV} \quad (2)$$

Al analizar el carácter de un proceso electródico dado, el cumplimiento de la ecuación (2) es un factor que debe ser tomado en cuenta, ya que la misma se deriva de la ecuación (1) y ésta se cumple sólo para procesos reversibles.

El análisis de la bibliografía permite concluir que uno de los mejores electrolitos para la determinación polarográfica de los elementos antes mencionados es el ácido clorhídrico. Sin embargo, existen pocos datos sobre el comportamiento de los mismos en soluciones de este ácido utilizado para la polarografía de corriente alterna, y no se ha realizado un estudio sistemático de la influencia de la concentración de este ácido en un amplio intervalo de la misma sobre los diferentes parámetros de los picos de corriente alterna de los elementos en cuestión.

Materiales y Métodos

El trabajo fue realizado en un polarógrafo Yanako P 8 (módulo AC). La frecuencia y amplitud del voltaje alterno aplicado a la celda fueron 60 c. s⁻¹ y 30 mV (PP) respectivamente. La velocidad de barrido del potencial fue 2,5 mV.s⁻¹.

Como electrodo indicador se usó el goteador de mercurio ($\tau = 0,5$ s a -0,1 V y $m = 1,8$ mg. s⁻¹) y el electrodo de calomel saturado fue utilizado como electrodo de referencia. Para el trabajo se construyó una celda polarográfica en forma de H con un tabique de vidrio poroso. El volumen de las soluciones analizadas fue de 10 ml. El oxígeno disuelto en las soluciones a analizar fue eliminado en caso necesario, burbujando argón certificado a través de las soluciones en la celda durante 5 minutos.

Las soluciones patrones de los iones a determinar, así como las soluciones del electrolito soporte fueron preparadas a partir de reactivos de grado "puro para análisis". Las soluciones de trabajo fueron preparadas inmediatamente antes de la obtención de los polarogramas. El agua utilizada fue desionizada en un equipo de producción nacional. En las soluciones de electrolito soporte no fueron detectadas impurezas polarográficamente activas después de eliminar el oxígeno disuelto.

Para la realización del trabajo, excepto donde se indique otra cosa, la concentración de ion metálico en solución fue de $5 \cdot 10^{-5}$ ion-g/l. Esta concentración fue seleccionada debido a que no es lo suficientemente grande como para provocar una caída de potencial (iR) considerable a través de la celda, mientras que permite hacer las mediciones de los parámetros de los picos de corriente alterna con comodidad.

Resultados y Discusión

Para cada uno de los cuatro iones en estudio fueron obtenidos los polarogramas de corriente alterna por duplicado ($n=2$) en presencia y ausencia de oxígeno disuelto en la solución (previamente se determinó que 5 mn de burbujeo de argón gaseoso es suficiente para eliminar la interferencia provocada por el oxígeno disuelto) para las concentraciones de HCl siguientes: 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12 M. En el caso de las soluciones cuya concentración en HCl fue ≥ 5 M, el argón fue previamente saturado en el electrólito soporte y a la salida del argón de la celda fueron eliminados los vapores de HCl con frascos trampa conteniendo NaOH al 20 %. Se demostró experimentalmente que el oxígeno disuelto no influye sobre el valor de los potenciales de los picos (E_p) ni sobre el valor del semiancho (δ) de los mismos.

En la tabla 1 se muestra la influencia de la presencia de oxígeno disuelto en las soluciones sobre la altura de las señales de corriente alterna de los elementos estudiados.

Como puede observarse en la tabla 1, el oxígeno disuelto puede interferir la determinación de estos elementos en HCl, por lo que en el resto del trabajo fue eliminado inmediatamente antes de la obtención de los polarogramas.

Las mayores alturas de las se-

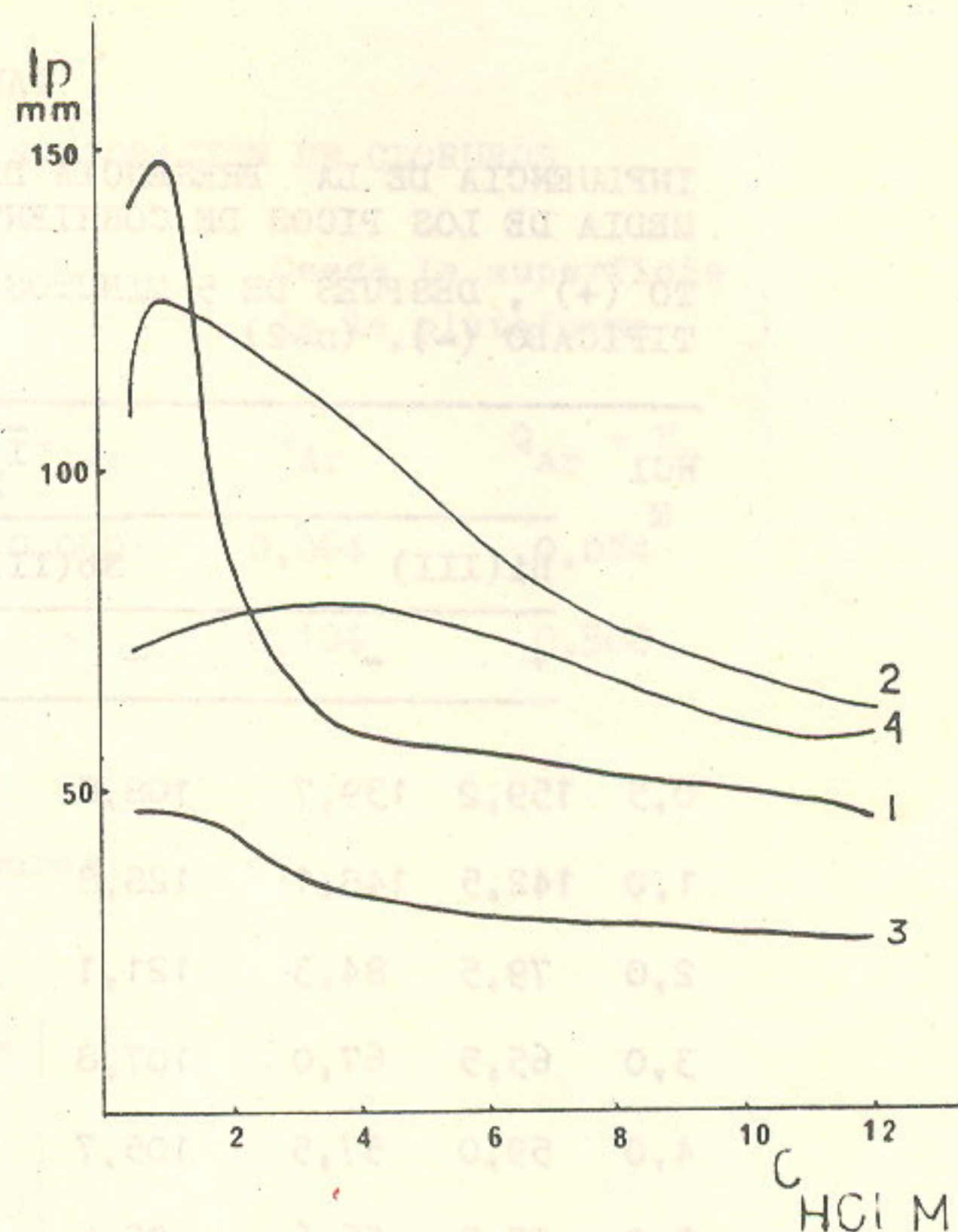


Fig.1 Influencia de la concentración de HCl sobre I_p
1. Bi (III), 2 Sb (III),
3. Pb (II), 4. Cd (II)

ñales de corriente alterna de los cuatro elementos se observan a concentraciones relativamente bajas en HCl. En la figura 1 se observa la variación de I_p en función de la concentración de HCl para los cuatro elementos en ausencia de oxígeno disuelto.

En el caso de los cuatro iones estudiados, el potencial de los picos de los polarogramas de corriente alterna (E_p) se desplaza hacia valores más negativos al aumentar la concentración de HCl en solución. Este fenómeno se muestra en la tabla 2.

Este comportamiento concuerda con lo que debe esperarse de complejos cuyos procesos electroquímicos de descarga-ionización ocurren

TABLA I

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE OXIGENO DISUELTO SOBRE LA ALTURA MEDIA DE LOS PICOS DE CORRIENTE ALTERNA (\bar{I}_p). CON OXIGENO DISUELTO (+), DESPUES DE 5 MINUTOS DE BURBUJEO DE ARGON GASEOSO CERTIFICADO (-). (n=2)

HCl M	\bar{I}_p mm							
	Bi(III)		Sb(III)		Pb(II)		Cd(II)	
	+	-	+	-	+	-	+	-
0,5	159,2	139,7	108,8	107,9	44,8	47,0	76,6	76,0
1,0	142,5	148,1	128,8	126,3	47,0	47,0	72,4	72,8
2,0	79,5	84,3	121,1	119,9	46,0	45,0	77,6	77,7
3,0	65,5	67,0	107,8	115,0	40,3	37,0	79,4	79,2
4,0	59,0	57,5	105,7	107,1	36,5	34,5	80,8	80,0
5,0	55,5	56,6	95,6	98,9	32,5	31,0	72,8	71,9
6,0	55,2	56,1	91,0	86,8	32,5	31,0	75,7	73,9
7,0	56,2	54,0	85,8	80,7	31,5	30,0	70,0	70,6
8,0	51,2	53,5	70,0	76,7	29,5	30,0	68,6	66,3
9,0	51,0	50,0	80,2	69,7	28,0	29,5	64,4	63,0
10	50,0	49,0	66,2	69,3	28,0	26,5	67,9	66,3
11	52,0	48,6	65,8	64,6	27,8	27,0	59,7	58,0
12	47,0	45,3	64,8	62,5	26,3	27,0	64,4	63,0

reversiblemente. En este caso es posible afirmar, de acuerdo con los valores experimentales de \bar{E}_p de la tabla 2, que a menores concentraciones de HCl se obtiene una mejor resolución de los picos de corriente alterna de los elementos estudiados.

En la tabla 3 se muestra la influencia de la concentración de HCl sobre el valor del semiancho de los picos de corriente alterna de los cuatro elementos.

Los valores de δ reflejados en la tabla 3 concuerdan aceptablemente con los valores permisibles para el caso de procesos de descarga-ionización reversibles, ya que se aceptan /3/ como procesos reversibles, en los que el número de electrones intercambiados (z) sea igual a 3, aquéllos en que $\delta = 35 \pm 5$ mV y en los que $z = 2$, aquéllos en que $\delta = 50 \pm 5$ mV, aunque el valor teórico de δ viene dado por la ecuación (2)

TABLA 2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl SOBRE \bar{E}_p . (n=z)

HCl M	- \bar{E}_p . mV			
	Bi(III)	Sb(III)	Pb(II)	Cd(II)
0,5	43,3	122	387	624
1,0	64,5	133	407	643
2,0	114	158	442	667
3,0	146	180	468	696
4,0	174	202	496	714
5,0	198	221	528	731
6,0	220	233	543	745
7,0	240	258	567	775
8,0	255	298	593	794
9,0	280	279	609	815
10,0	293	305	632	826
11,0	308	323	653	840
12,0	313	333	664	849

(2). Sin embargo, como la determinación de δ se basa sólo en dos puntos del polarograma, para obtener una información más detallada y confiable se realizó el análisis de todo el pico mediante la construcción de gráficos en coordenadas

$$E_{CD} - \log \left\{ \left(\frac{I_p}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

para los cuatro elementos a cada concentración de HCl estudiada.

Los puntos experimentales obtenidos fueron ajustados por el método de los mínimos cuadrados. De acuerdo con la ecuación (1) esta dependencia debe ser una línea recta cuyo intercepto es $E_{1/2}^R$ y el coeficiente angular (pendiente)

$2,303 (2 R T / z F)$, que a 25 °C es aproximadamente igual a $118/z$ mV. Se aceptan como procesos reversibles /3/ aquellos que, intercambiando 3 electrones, presenten una pendiente de 42 ± 2 mV y los que intercambiando 2 presentan una pendiente de 63 ± 3 mV.

En la tabla 4 se presentan algunos de los resultados obtenidos a partir del análisis logarítmico de los picos de corriente alterna para los cuatro elementos.

Los datos de la tabla 4 indican que los procesos electroquímicos de descarga-ionización de los cuatro elementos deben ocurrir reversiblemente. Coeficientes angulares que llevan a idéntica conclusión

TABLA 3

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl SOBRE EL SEMIANCHO (δ) DE LOS PICOS DE CORRIENTE ALTERNA (n=2)

HCl M	δ , mV			
	Bi(III)	Sb(III)	Pb(II)	Cd(II)
0,5	34,5	33,7	45,8	47,3
1,0	35,0	35,3	45,8	47,3
2,0	32,0	37,8	45,1	47,4
3,0	32,9	36,9	44,8	42,8
4,0	32,9	35,3	44,9	47,9
5,0	35,4	33,5	43,9	47,8
6,0	35,4	31,6	45,1	47,5
7,0	34,1	32,4	46,0	47,3
8,0	35,0	32,3	44,2	47,3
9,0	36,2	31,9	45,0	45,8
10,0	35,8	32,3	45,2	43,8
11,0	36,2	32,3	45,7	45,4
12,0	35,4	31,9	47,4	45,6

TABLA 4

COEFICIENTES ANGULARES DE LAS RECTAS DEL ANALISIS LOGARITMICO AJUSTADAS POR EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS

HCl M	Coeficiente angular, mV			
	Bi(III)	Sb(III)	Pb(II)	Cd(II)
0,5	36	45	61	61
10	37	42	58	54

fueron obtenidos en el resto de las concentraciones de HCl estudiadas.

Sobre la base de los resultados experimentales obtenidos pue-

de recomendarse el uso de soluciones diluidas de HCl para la determinación simultánea de estos elementos por polarografía de corriente alterna. Una concentración de

HCl igual a 0,5 M brinda buena sensibilidad y alto poder resolutivo.

A esta concentración de HCl fueron obtenidos los gráficos de calibración para los cuatro elementos de $5 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l. En este intervalo de concentración los gráficos de calibración son líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas.

Se investigó la posible influencia interferente de unos elementos sobre otros durante la determinación simultánea en HCl 0,5 M. Con este objetivo se realizaron estudios de parejas de elementos de E_p colindantes (Bi-Sb; Sb-Cd; Cd-Pb). En el caso del par Bi-Sb se estableció que no existe interferencia hasta las relaciones Bi:Sb de 1:50 y de 50:1. En el caso de los dos pares restantes no se observa interferencia incluso para relaciones de 1:100 y de 100:1.

Conclusiones

Sobre la base de los resultados experimentales obtenidos puede afirmarse que los elementos objeto de estudio pueden ser determinados con facilidad en soluciones diluidas de HCl, ya que en esas condiciones se obtiene tanto una buena sensibilidad como un alto poder resolutivo del método.

Los procesos de descarga-ionización de los cuatro iones deben ocurrir de forma reversible en todo el intervalo de concentración de HCl estudiado.

Bibliografía

1. SMITH, D.E.: Electroanalytical Chemistry. Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc., N.Y., vol.1, Cap. 1, 1966.
2. BREYER, B., H.H. BAUER: Alternating Current Polarography and Tensametry. Interscience, N.Y/London, 1963.
3. BOND, A.M.: Anal.Chem., **44** 315, 1972.

NOMENCLATURA

- "z" número de electrones intercambiado en la reacción electródica.
- "j" semiancho del pico de corriente alterna.
- "m" flujo de mercurio
- "τ" período de goteo del mercurio
- "n" número de experimentos paralelos.

INFLUENCIA DEL HIDRÓGENO EN LAS CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DEL MÉTODO POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA

B. V. L'vov, G. N. Pyabchuk, J. A. Fernández G.
Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

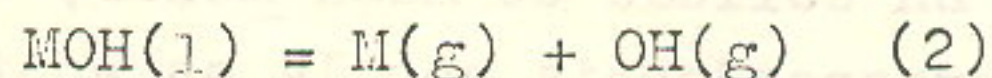
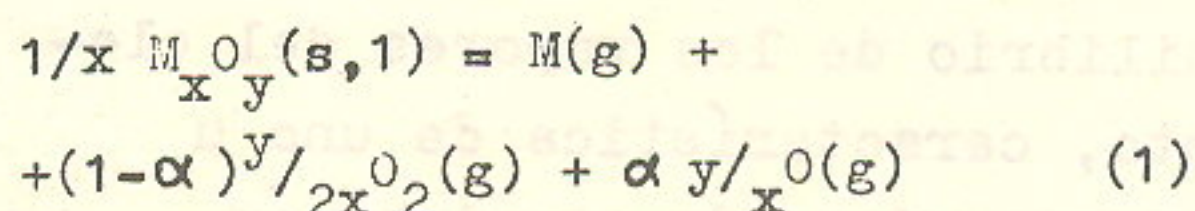
En diversos atomizadores electrotérmicos ha sido aplicado el hidrógeno en forma de una adición al gas inerte. Se pueden citar el horno de grafito /1/, tipo CRA-63 /2/, CRA-90 /3/, el tubo de molibdeno /4/, la espiral de wolframio /5/, la barra de grafito /6/.

En algunos trabajos /1, 2/ la presencia del hidrógeno conlleva un incremento en la sensibilidad de la determinación, mientras que en otros /7,8/ los resultados demuestran que su uso puede ser más bien perjudicial.

Es evidente que el empleo de hidrógeno en los atomizadores electrotérmicos requiere un estudio más detallado, considerando el papel que puede jugar la fase gaseosa en el proceso de atomización de muestras y las propiedades químicas y físicas del hidrógeno, como sus propiedades reductoras y de conductividad térmica.

Desarrollo

El mecanismo de atomización de los compuestos que contienen oxígeno corresponde a la disociación térmica gaseosa de óxidos /9/ e hidróxidos /10/ según las siguientes reacciones:



donde α - grado de disociación de las moléculas de oxígeno, que depende de la concentración de O_2 y de la temperatura.

La reacción (2) es válida para los metales alcalinos, excepto el litio.

Las presiones parciales de O_2 , O y OH en la atmósfera del atomizador están determinadas por su contenido en la misma o por los productos de las reacciones (1) y (2). En el horno de grafito pueden estar determinadas por el contenido de O_2 , O y OH en el gas protector.

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Para la evaluación teórica de $p(O_2)$, $p(O)$ y $p(OH)$ liberadas de las reacciones (1) y (2) se utiliza la ecuación de Langmuir que expresa la constante de evaporación (k) de una partícula esférica:

$$k = \frac{3M D p(M)}{x \tau_o^2 \rho RT} = B \cdot p(M) \quad (3)$$

donde M y ρ son la masa molar y la densidad de la sustancia que se atomiza, D - coeficiente de difusión de los átomos del elemento determinado, τ_o - radio de las partículas líquidas o sólidas de la sustancia, que se proponen iguales y de forma esférica, R - constante general de los gases, T - temperatura, $p(M)$ - presión de equilibrio de los vapores del elemento, característica de uno u otro mecanismo de atomización.

En calidad de masa molar, en correspondencia con la estequiometría de la reacción (1), se emplea la masa molar condicionada $1/x M_x O_y$.

Teniendo en consideración los valores promedios de los parámetros que forman parte de la ecuación (3) y los valores de k en el intervalo donde generalmente se hacen mediciones cinéticas, es decir, entre $10^{-4} - 1 \text{ s}^{-1}$, la $p(O_2)$ puede variar a su vez $10^{-3} - 1 \text{ Pa}$ y la de $p(OH)$ entre $10^{-4} - 10^{-1} \text{ Pa}$. Cuando el proceso de atomización procede en las condiciones en que se realizan los análisis, temperaturas altas y constantes, para algunos elementos que atomizan desde

temperaturas bajas, las magnitudes de k pueden ser aún mayores que las que se presentan en el ejemplo, para otros elementos que son menos volátiles los valores de k se ajustan bien al intervalo señalado.

Los valores pequeños de k se registran especialmente a bajas velocidades de calentamiento en estudios para la determinación del mecanismo de atomización.

La comparación de las presiones parciales de O_2 , O y OH producidas por las reacciones (1) y (2) con el contenido de estas especies químicas en el Ar ha permitido proponer /9, 10/ que el proceso de atomización de óxidos procede a diferentes regímenes de disociación térmica. Se le llama régimen isomolecular al proceso de disociación térmica que tiene lugar a $p(O_2)$ constante e igual al contenido de oxígeno en el argón. El régimen equimolecular es aquél en el cual el contenido de O_2 y OH en la atmósfera del horno varía igual que lo hace el metal sobre la base del desarrollo de las reacciones (1) y (2).

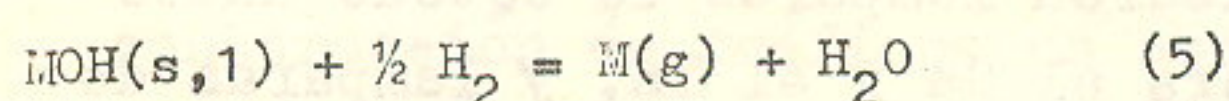
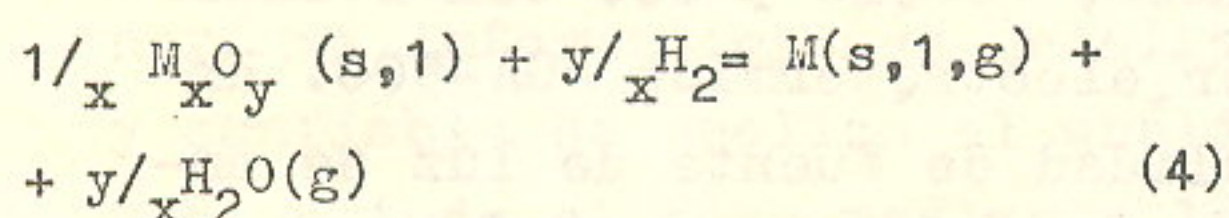
Para algunos elementos cuyo proceso de atomización procede desde una región de temperaturas bajas, el régimen isomolecular se realiza fundamentalmente en la etapa de crecimiento de temperatura del horno desde la pirolisis hasta la atomización.

En el caso que las reacciones (1) y (2) tengan lugar en un régimen cercano al equimolecular, o sea, $p(O_2) = p(M)$ y $p(M) = p(OH)$,

el hidrógeno puede incrementar la sensibilidad por AAE a costa de la eliminación de pérdidas del elemento determinado en forma de moléculas gaseosas poco disociadas.

Se ha comprobado experimentalmente /11/ que el proceso de reducción de óxidos por el hidrógeno se produce de forma directa en la superficie del óxido. Pero en el caso de compuestos sólidos o líquidos que tienen una tensión de vapor alta a la temperatura de atomización, donde la superficie de la sustancia que se evapora está sometida a una variación constante, la reacción de reducción del hidrógeno en estos casos tiene mayor posibilidad de ocurrir en fase gaseosa.

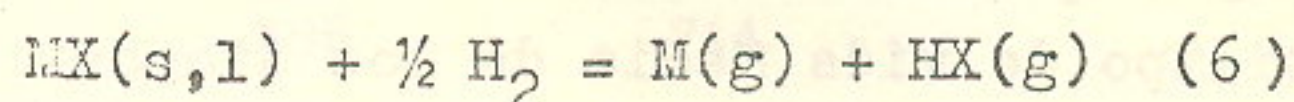
Los procesos totales de la interacción del hidrógeno con los óxidos e hidróxidos se presentan por medio de las reacciones siguientes:



En los atomizadores abiertos puede haber un incremento relativamente mayor en la sensibilidad que en los cerrados, debido a la presencia de H_2 , sólo si el oxígeno y los vapores de H_2O del aire tienen alguna participación en el proceso de atomización, y de esta manera las $p(\text{O}_2)$, $p(\text{O})$ y $p(\text{OH})$ son mayores que en la atmósfera del horno de grafito. Los vapores de agua incrementan el contenido de

radicales OH en la fase gaseosa que circunda al atomizador. En estos casos, el régimen de atomización que predomina es el isomolecular, $p(\text{O}_2) > p(\text{M})$, $p(\text{OH}) > p(\text{M})$.

De forma análoga, pudiera analizarse el empleo del hidrógeno en la eliminación de las pérdidas por evaporación de haluros metálicos volátiles poco disociados, teniendo en cuenta la reacción general:



En este último caso, donde los haluros son compuestos de alta volatilidad, es más probable que la reacción entre el haluro y el hidrógeno proceda en fase gaseosa.

Como es conocido, la plataforma ha dado excelentes resultados en la eliminación de las pérdidas por evaporación de haluros de baja energía de disociación /12/, que tienen lugar cuando se evapora desde la pared del horno, en el período de elevación de la temperatura, pero en el caso de haluros de alta energía de disociación, la plataforma no puede evitar las pérdidas que se producen en la etapa de atomización, y es de esperar que para estos compuestos la combinación de la plataforma con el hidrógeno provea un método adecuado para el objetivo de alcanzar un mejor aprovechamiento de la muestra.

Otro aspecto que no ha recibido la suficiente atención en la discusión del uso del hidrógeno AAE es la influencia de la conductividad térmica y la difusión del hidrógeno en la señal analítica

del elemento determinado. El hidrógeno, debido a su buena conductividad térmica, influye de forma positiva en que se alcancen las condiciones de equilibrio, pero el empleo de una gran concentración de hidrógeno en el gas inerte conlleva un enfriamiento significativo del atomizador, además debido a que la difusión del hidrógeno es mayor que la del Ar, disminuye el tiempo de vida media de los átomos y por tanto, la intensidad de la señal analítica. Por lo anterior, la adición óptima de hidrógeno al gas inerte es de un 5 - 10 %.

De esta manera es posible explicar la disminución de la señal de absorción del aluminio observada por los autores de /7/ con una adición de un 30 % de hidrógeno.

El empleo del hidrógeno en la etapa de la pirolisis en general no se recomienda. Con el objetivo de eliminar o disminuir la influencia de la matriz es deseable aplicar una temperatura de pirolisis lo más alta posible, y el hidrógeno puede conducir a la necesidad de disminuir esta temperatura a causa de una disminución de la temperatura de automatización, y al mismo tiempo, la presencia de hidrógeno en la etapa de pirolisis ocasiona la pérdida de átomos del elemento analizado por la formación de hidruros metálicos.

El estudio del mecanismo de atomización de Se, Tl, Sn, y Sb, empleando un tubo de molibdeno en calidad de atomizador llevó a los autores del trabajo /8/ a la con-

clusión de que en presencia de H_2 tiene lugar la formación de hidruros de esos elementos.

Métodos y Discusión de Resultados

Para comprobar la posibilidad del empleo de adición de hidrógeno al gas inerte, con el fin de disminuir las pérdidas por formación de cloruros volátiles, fueron seleccionados In y Pb, los cuales se mezclan con determinadas cantidades de cloruros. Se investigó además experimentalmente la influencia de la intensidad de flujo de la mezcla Ar + 10 % H_2 en la eficiencia de reducción de la muestra y en las características del gráfico de graduación, empleando soluciones neutras de nitrato de In, Ga, Cs y Sn en forma de cloruro.

Las mediciones se realizaron en un equipo de AA, firma Perkin-Elmer, modelo 5 000 con atomizador electrotérmico HGA-500. En calidad de fuente de luz se emplearon lámparas de cátodo hueco para el Ga y el In, y lámparas de alta frecuencia sin electrodo (EDL) para Pb, Cs y Sn. La longitud de onda utilizada en todos los casos correspondió a la línea más sensible del elemento. La anchura de la rendija fue de 0,7 nm para todos los elementos. Se trabajó con tubos de grafito y plataformas estándares recubiertos con grafito pirolítico. La adición del volumen de muestra se

TABLA 1

INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LA EVAPORACION DE CLORUROS

Elemento	Evaporación desde la pared del tubo		Q_{Ar}^*	Desde la superficie de la plataforma	
	Q_{Ar}	$Q_{Ar} + H_2$		Q_{Ar}	$Q_{Ar} + H_2$
Pb	0,017	0,018	0,060	0,064	0,074
In	0,004	0,013	-	0,104	0,508

Q - magnitud de la absorción integral

Q_{Ar}^* - concentración sin adición de cloruros

realizó con el adicionador automático, AS-40.

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la medición de la influencia de cloruros en el caso de la determinación de In y Pb. Se observa para el In, el cual forma haluros de alta energía de disociación, que el hidrógeno es efectivo cuando se evapora la muestra desde la superficie de la plataforma, no así cuando se evapora desde la pared del tubo. En el caso del Pb, la plataforma puede eliminar casi en su totalidad la interferencia de cloruros.

Se estudió la dependencia de la magnitud de la absorción integral en función de la intensidad de flujo del gas protector (figura 1). Se observó que en condiciones de detención del flujo de gas, el hidrógeno no es efectivo, y es menos efectivo a flujos pequeños.

La explicación se encontró en el hecho de que los atomizadores comerciales emplean dos flujos in-

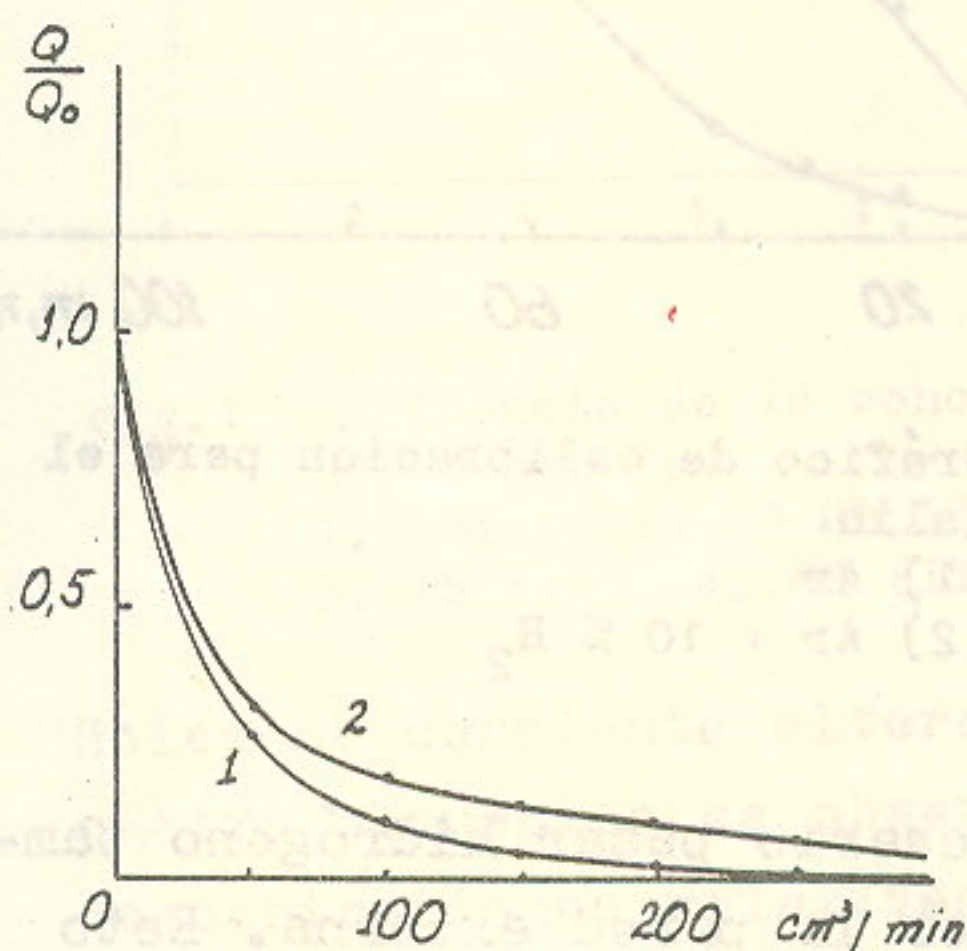


Fig.1 Influencia de la velocidad de flujo del gas inerte en la magnitud de la absorción integral en la atomización de In_2O_3 desde la pared del horno.
(1) Ar
(2) Ar + 10 % H_2

dependientes para proteger las paredes externa e interna del tubo de grafito. En condiciones de detención del flujo interno, bajo la influencia del flujo externo, que es de valor constante, el hidrógeno presente en la atmósfera del atomizador al inicio de la etapa de atomización sale fuera de los límites del tubo. Por esta causa, para proveer la presencia de hidrógeno en la etapa de atomización

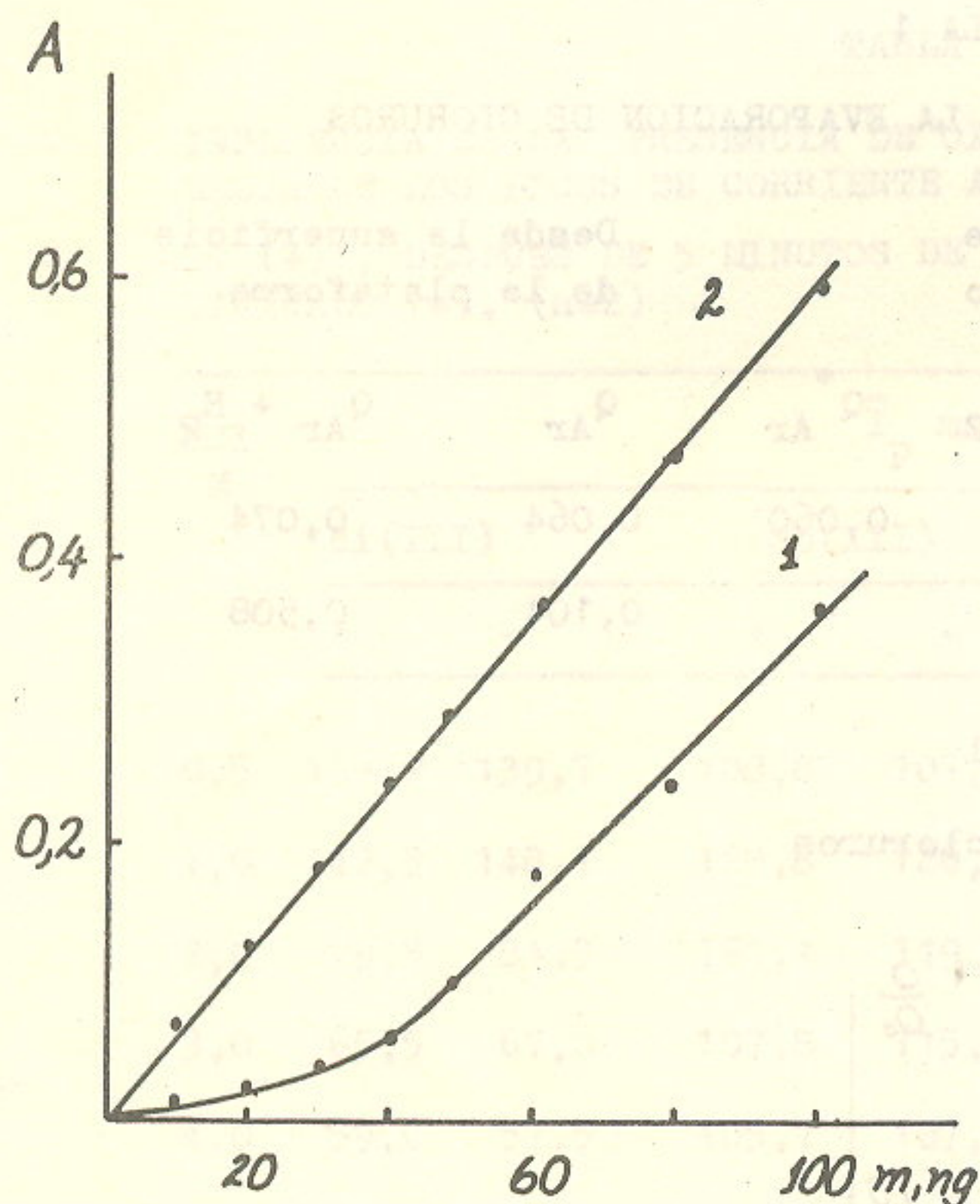


Fig. 2 Gráfico de calibración para el galio.

(1) Ar

(2) Ar + 10 % H₂

es necesario pasar hidrógeno también por la pared externa. Esto fue comprobado utilizando una mezcla de Ar + 3 % H₂ para la protección, tanto de la pared interna como de la externa, obteniéndose un incremento de la magnitud de la absorción integral con respecto al Ar puro de 1,25 para el In y de 1,32 para el Sn, cuando se evaporaron desde la pared del tubo y de la superficie de la plataforma, respectivamente.

Se investigó la influencia del hidrógeno en las características del gráfico de graduación en el caso del In, Ga y Cs, elementos tendientes a formar hidróxidos gaseosos estables. En la figura 2 se muestra la curva de calibra-

ción de Ga. Se observó, en condiciones de flujo completo, una mayor curvatura en los gráficos de graduación en la región cercana a los ejes de coordenadas. En los casos estudiados se observó un aumento de la sensibilidad con la eliminación de la curvatura en los gráficos de graduación al emplear una mezcla de Ar + 10 % H₂ como gas protector.

Conclusiones

- Se demuestra que una adición de hidrógeno al gas inerte puede ser empleada para disminuir la influencia de la composición fase gaseosa en la determinación de elementos en los atomizadores electro térmicos.
- Para la disminución de las pérdidas por evaporación de haluros volátiles de energía de disociación alta, el empleo más efectivo de la adición de hidrógeno se logra cuando se usa en combinación con la plataforma.
- En condiciones de detención de flujo de gas protector es necesario pasar hidrógeno también por la pared externa del tubo de grafito.

Bibliografía

1. FRECH, W., A. CEDERGREN: Anal. Chem. Acta. v. 82, pp. 93-102, 1976.
2. RITCHARD, P., R.D. REEVES: Anal. Chem. Acta. pp. 103-111, 1976.

3. RAYSON, G.D., J.A. HOLCOMBE: Anal. Chem. Acta, v. 136, p. 249-260, 1982.
4. OHTA, O, M. SUZUKI: Talanta, v.23, p. 560-564, 1973.
5. ATNASHEV, V.V., V.N. MUZGIN, I.V. ATNASHEV: Zh. Analit. Khimii, t. 37, p. 1590-1595, 1982.
6. EVERETT, G.L., T.S. WEST, R.W. WILLIAMS: Anal. Chem. Acta, v. 70, p. 291-298, 1974.
7. PERSSON, J., W. FRESH, A. CENDERGREN: Anal. Chem. Acta, v. 92, p. 85-93, 1977.
8. SUZUKI, M., K. OHTA: Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, v. 6, p. 49, 1983.
9. L'VOV, B.V., J.A. FERNANDEZ: Zh. Analit. Khimii, t. 39, pp. 221-231, 1984.
10. L'VOV, B.V., G.N. PYABCHUK, J.A. FERNANDEZ: Zh. Analit. Khimii, t. 39, pp. 1160-1166, 1984.
11. FERNANDEZ, G., J.A.: Disertación en opción al grado de Candidato a Doctor en Ciencias Químicas, Leningrado, 154 p. 1984.
12. L'VOV, B.V., L.A. PELIEVA, A.I. SHARNOPOLSKII: Zh. Priklad. Spektroskopii, t. 27, pp. 395-399, 1977.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DEL CLORURO DE CLOROPENTANMINCOBALTO (III)

L. Javier Fiffe M., J. Manuel Arafet, E. Bell Pelicé

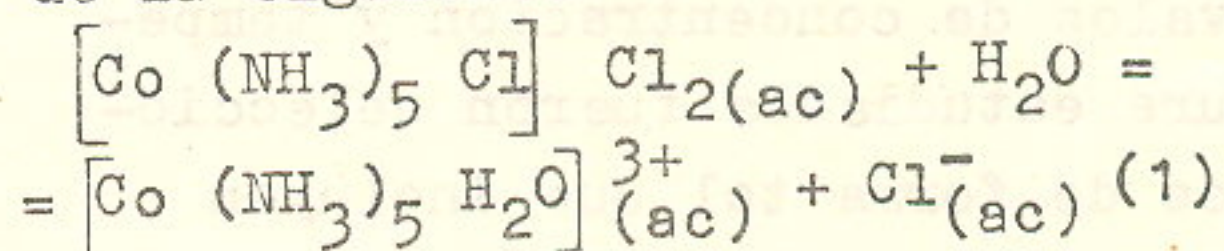
Facultad de Química. Universidad de Oriente
ISP "Frank País García"

Introducción

A principios de siglo se observó que los compuestos de coordinación de cobalto, cromo y otros, pueden manifestar propiedades ácido-base bajo la influencia mutua de los ligandos y del ion metálico central en medios adecuados. El estudio de estas propiedades ácido-base, tiene gran importancia desde el punto de vista práctico en los procesos hidrometalúrgicos, con el fin de preservar la hidrólisis de acuos y amminos complejos.

Entre los procesos hidrometalúrgicos de nuestro país, el que se lleva a cabo en la planta de Nicaro, se caracteriza porque en la lixiviación del mineral reducido se forman complejos amoniacales de níquel y cobalto entre los pesos intermedios, y no se han valorado hasta el presente las posibles reacciones secundarias en que intervienen dichos compuestos complejos.

Una de las vías para obtener información al respecto, es estudiar la cinética de la reacción de sustitución del cloruro de cloropentanmincobalto (III) en disoluciones acuosas, la cual puede ser representada a través de la siguiente ecuación:



Parte Experimental

El cloruro de cloropentanmincobalto (III) fue sintetizado a partir de la mezcla de carbonato de cobalto (II) y carbonato de amonio en presencia de disolución de ácido clorhídrico y corriente de aire /1/.

El producto fue caracterizado por análisis químico cuantitativo de cobalto /2/, amoniaco /3/ e iones cloruro /4/, así como, a través de su análisis espectroscópico en la región ultravioleta visible /5/, cuyos datos aparecen en la tabla 1. Además se obtuvo su esquema de difracción de rayos x, así como su derivatograma.

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

TABLA 1

RESULTADOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES
PARA LA CARACTERIZACION DEL COMPUESTO

	Teórico	Experi- mental
Co	11,75 %	11,74 %
NH ₃	16,95 %	16,98 %
Cl- fuera de la esfera de coordi- nación	28,35 %	28,14 %
Máximas de absor- ción	370 mm	380 mm

La reacción de sustitución se llevó a efecto en disoluciones del cloruro de cloropentanmincobalto (III) en agua bidestilada. Los intervalos de concentración y temperatura estudiados fueron seleccionados de forma tal que incluyan los valores de los parámetros operacionales del proceso de lixiviación del níquel en la planta de Nicaro /6/.

El estudio cinético se realizó mediante el muestreo periódico del medio de reacción en los intervalos previamente establecidos. El análisis del curso de la reacción de sustitución se siguió a través de mediciones de conductividad.

Resultados Experimentales

Sobre la base de los resultados obtenidos se construyeron gráficamente las funciones $\log \frac{\Delta_{\infty} - \Delta_0}{\Delta_{\infty} - \Delta_1}$ para los diferentes aspectos analizados:

- Influencia de la concentración de la especie compleja (en el intervalo de 10^{-5} - 10^{-2} mol. L⁻¹)
- Influencia de la temperatura (en el intervalo de 30 - 45 °C)

En cada caso se determinó tanto gráfica como matemáticamente el orden de reacción en las coordenadas log. C: log. K, y la energía de activación aparente en las coordenadas 1/T (K) : log. K /7/.

En la tabla 2, se presentan los datos cinéticos determinados.

TABLA 2

PARAMETRO CINETICO DE LA REACCION DE
SUSTITUCION DEL CLORURO DE CLOROPEN-
TANMINCOBALTO (III)

Orden de Reacción	1,18 r = 0,988
Energía de activación aparente	37,99 kJ mol ⁻¹ r = 0,987
Promedio de la cons- tante de velocidad específica (K ⁻)	14,99.10 ⁻³ r = 0,998

Discusión de Resultados

El hecho de que en el intervalo de temperatura estudiado (30-45°C) se haya detectado un solo valor de pendiente, indica que la reacción de sustitución del cloruro de cloropentanmincobalto (III), representada por la ecuación (1), transcurre en un solo régimen o etapa controladora del proceso y el cual es-

tará determinado por el valor de la energía de activación aparente.

De los datos de la tabla 2 se infiere, que el valor de la energía de activación aparente se encuentra en el intervalo reportado para procesos que se lleven a cabo en el régimen cinético /7/, en el cual la velocidad y contenido energético en la etapa controladora de la reacción de sustitución depende de la interacción química de las reaccionantes.

Por otra parte, el orden de la reacción para la concentración del cloruro de cloropentamincobalto (III), indica una reacción de sustitución de primer orden, característica de aquellas reacciones en las que el agua está en concentraciones aproximadamente constantes /8/, por lo que en la ecuación cinética que se propone la misma no debe aparecer, así la ecuación queda formulada de la siguiente manera:

$$\frac{d C [\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}}{dt} = K \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) C^n [\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}$$

donde

K = Constante de velocidad específica

E = Energía de activación aparente

R = Constante de los gases

T = Temperatura

C = Concentración

n = Orden de reacción

Dicha expresión, representa la dependencia entre la velocidad de transformación del ion cloropentamincobalto (III) con respecto al tiempo en la reacción de sustitución, la concentración de reactivo y el contenido energético de la misma; por lo que en dicha reacción existe una dependencia cinética con respecto al grupo entrante /8/.

Teniendo en cuenta los resultados cinéticos alcanzados en el estudio experimental, y el valor promedio de la constante de velocidad específica, la ecuación (2) puede tomar la siguiente forma:

$$\frac{d C [\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}}{dt} = 14,99 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{3,29}{T}} C [\text{Co}^{18} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}$$

la cual será evaluada para diferentes valores de temperatura y concentración, teniendo en cuenta, como se analizó anteriormente, que la misma transcurre en el régimen cinético.

Conclusiones

1. Se determinó experimentalmente que la reacción de sustitución del cloruro de cloropentamincobalto (III) en medio acuoso, es una reacción de primer orden.
2. Se determinó experimentalmente que la energía de activación de la reacción de sustitución del cloruro de cloropentamincobalto (III) en medio acuoso, tiene un valor de 37,99 kJ mol,

por lo cual en todo el intervalo de temperatura analizado la reacción de sustitución se lleva a cabo en el régimen cinético.

3. La ecuación cinética que representa la dependencia cinética en la reacción de sustitución del cloruro de cloropentamincobalto (III) en medio acuoso, tiene la expresión.

$$d C_{Co(NH_3)_5Cl^{2+}} = 14,99 \cdot 10^{-3}$$

$$e^{-\frac{3,99}{T}} C_{Co(NH_3)_5Cl^{2+}}^{1,18}$$

Bibliografía

1. BRAVER, G.: Química Inorgánica Preparativa. Mexico. Editorial Reverté. 1958, p. 921.

2. MARAÑÓN, A., F. TRUJILLO: Rev. Cient. Universidad de Oriente (Serie C.Nat. y Mat.) 4 32, 1978.
3. BASULTO, M., L.J. FIFFE: Trabajo presentado en el IV Fórum de Innovadores y Racionalizadores. La Habana, 1980.
4. NARITA, R., F. LAWSON: Hydrometallurgy, 10, 21-37, 1983.
5. LOEHR, T.M., J. ZINICH: Chem. Phys. Lett. I, 183, 1970.
6. CASTELLANOS, J. y COL.: Meta-lurgia extractiva de los minerales oxidados de Níquel. Cuba, La Habana. Instituto del Libro, 1972.
7. ZELEKMAN, A.M. y COL.: Teoría de procesos hidrometalúrgicos. Moscú. Editorial Metalurgia, pp. 142-144, 1980.
8. PERIS, C.R.: Coordination Chemistry Reviews, 4, 147-198, 1969.

EVALUACIÓN DEL ENLACE DE HIDRÓGENO DE DIARILHIDROXIETANONAS EN SOLUCIÓN

N. Sánchez, O. Calderón, K. Schaarschmidt K., E. Steger

Facultad de Química. Universidad de Oriente
Sección de Química Universidad Técnica de
Dresden, R.D.A.

Introducción

En el estudio de los enlaces de hidrógeno ha resultado ser de gran aplicabilidad la espectroscopía infrarroja /1/, estando bien establecido a través de ésta su detección y evaluación.

En el estudio del sistema A-H B, ha resultado ser de mayor aplicabilidad la vibración de valencia del enlace A - H ya que sufre cambios característicos al asociarse tales como: la disminución de la frecuencia, la intensificación y su ensanchamiento. El empleo de la vibración de doblaje en plano ha resultado difícil en los casos en que éste se acopla a los modos esqueléticos del compuesto.

Se han realizado numerosos estudios del enlace de hidrógeno a través de las vibraciones del grupo aceptor del protón, aunque los cambios que ocurren tienden a ser menos característicos y pequeños que los correspondientes al grupo donador /2/

Relacionado con la evaluación de enlaces de hidrógeno intramolecular se han investigado numerosos compuestos aplicándose adecuadamente la espectroscopía infrarroja entre otros métodos /2, 3/. Para este tipo de enlace se ha evaluado el $\Delta \nu = \nu_{A-H} \dots B - \nu_{AH}$ empleándose un valor de ν_{A-H} no asociado de referencia /4/.

Se han obtenido relaciones empíricas que correlacionan $\Delta \nu$ con la intensidad integrada para los enlaces de hidrógeno intermolecular, considerándose generalmente la no correspondencia en enlaces de hidrógeno del tipo intramolecular /5/.

Se han realizado algunos estudios sobre el enlace de hidrógeno intramolecular que presenta la benzoína en soluciones diluidas /6,7/, y en diferentes tipos de solventes /8/.

Entre los primeros estudios realizados en relación con el enlace de hidrógeno en la benzoína y la furoína se encuentran los realizados por Luttke y Marsen /6/ a través de los espectros infrarrojos de éstos en soluciones diluidas de tetracloruro de carbono, concluyen

que en estos compuestos predomina la forma oxicetónica, como isómero de rotación de tipo "guache" favorecido por la formación del enlace de hidrógeno intramolecular. Esta conclusión para la benzoína ha sido confirmada en otros trabajos /7/.

Se ha establecido un orden de facilidad /8/ de solventes de diferentes características para romper el enlace intramolecular.

En el presente trabajo se evalúa la fortaleza relativa del enlace de hidrógeno intramolecular en varias diarilhidroxietanonas en solución aplicando la espectroscopía infrarroja.

Parte Experimental

Por el método de síntesis reportado por Hartman /9/ se sintetizaron: benzoína, furoína, tenoína, 4 dimetilaminobenzofuroína, 4 dimetilaminobenzoína, 4 metoxibenzoína, tienobenzoína, tienofuroína y furobenzoína, caracterizados por el punto de fusión, microanálisis cuantitativo elemental y por sus espectros ultravioleta e infrarrojo.

Se registraron espectros infrarrojos de soluciones 10^{-4} M de las diarilhidroxietanonas y de alcoholes relacionados en Cl_4C de alto grado de pureza, empleando celdas desmontables de 5 cm de espesor con ventanas de Ca F_2 en un espectrofotómetro Specord M-80 de exactitud $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ en la región de $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ y de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ en la región de 400 cm^{-1} con resolución

de $\leq 0,5 \text{ cm}^{-1}$ en la región de $4\,000$ a 400 cm^{-1} .

Los máximos de las bandas, registradas directamente en densidad óptica, se obtuvieron por el método de las aproximaciones sucesivas. Se empleó además un espectrofotómetro Specord IR-75 con computadora acoplada KSR 4100, empleándose un programa sistema SPEKMAN (Dr. Herzog, U.T. Dresden) en la determinación de la intensidad integrada.

Estos compuestos presentan muy pequeña solubilidad en el Cl_4C , siendo éste a su vez el solvente más conveniente por su transparencia espectroscópica, para mediciones de grandes capas de solución, en la región de vibración de valencia del hidroxilo. La baja solubilidad no permite realizar un estudio de la dependencia del enlace de hidrógeno con la concentración, ni poder realizar un estudio completo del espectro al no contarse con la transparencia del solvente en otras regiones.

Se procede a evaluar el $\Delta \nu_{\text{OH}}$ como ν_{OH} del alcohol relacionado menos el ν_{OH} de la diarilhidroxietanona, entendiéndose por ν_{OH} del alcohol bencílico, alcohol furfurílico y 2 tiofencarbinol.

Para la evaluación del enlace de hidrógeno presente en estos compuestos se consideran $\Delta \nu_{\text{OH}}$ la intensidad de la vibración de valencia A y la semianchura $\nu \frac{1}{2}$ de la vibración de valencia del hidroxilo.

Resultados y Discusión

En la tabla 1 se relacionan las características de la vibración de valencia del hidroxilo de las diarilhidroxietanonas estudiadas.

En todas las disoluciones se registra una banda de vibración de valencia del grupo hidroxilo ancha, que por la posición de sus máximas corresponde al grupo OH asociado no registrándose bandas adicionales a $\bar{\nu}$ superiores reportadas anteriormente por Lüttke y Marsen /6/, por Fletty Pauling /7/, la cual asignaban a posibles moléculas sin enlaces de hidrógeno u otras configuraciones en solución.

De acuerdo con el $\Delta \bar{\nu}_{OH}$, la fortaleza relativa del enlace de hidrógeno intramolecular sería p-dimetilaminobenzofuroína > p-dimetilaminobenzoína > p-metoxibenzoína > tienobenzoína = tienofuroína \approx benzoína = tenoína > furoína > benzofuroína > furobenzoína; apreciándose que los cambios mayores de $\Delta \bar{\nu}_{OH}$ se obtienen en las diarilhidroxietanonas sustituidas.

Con el objetivo de evaluar la correlación de la intensidad integrada (A) de la vibración de valencia del hidroxilo con el $\Delta \bar{\nu}_{OH}$ se confeccionó la figura 1, en la que se observa una correspondencia lineal entre las diarilhidroxietanonas que tienen el mismo resto alcohólico, o sea, en la línea "a" las que presentan el radical $C_6H_5-CH-OH$ y en la línea

TABLA 1

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DEL $\bar{\nu}_{OH}$

Ar	Ar'	FORMULA GENERAL				O n. OH				Ar - CH ₂ - OH (2)			
		$C \cdot 10^4$ mol l ⁻¹	$\bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$A_1 \cdot 10^{-3}$ mol ⁻¹ l cm ⁻²	$\bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{OH}(1)$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{OH}(2)$ cm ⁻¹	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	A_1/A_2	$\bar{\nu}_{OH}$ (cm ⁻¹)	$C \cdot 10^4$ mol l ⁻¹	$A_2 \cdot 10^{-3}$ mol ⁻¹ l cm ⁻²
1	fenil	7,45	3476,8	9,28	3476,8	141,2	141,2	141,2	141,2	15,72	58	7,45	0,59
2	2-furil	8,49	3476,0	8,46	3476,0	138,0	138,0	138,0	138,0	15,10	73	6,82	0,56
3	2-tienil	6,78	3476,0	7,19	3476,0	141,0	141,0	141,0	141,0	15,60	67	8,73	0,46
4	p-dimetilami- nofenil	6,71	3442,0	10,80	3442,0	172,0	172,0	172,0	172,0	18,14	74		
5	p-dimetilami- nofenil	6,35	3448,2	11,74	3448,2	169,8	169,8	169,8	169,8	19,90	72		
6	p-metoxifenil	7,93	3468,0	9,98	3468,0	150,0	150,0	150,0	150,0	16,92	63		
7	2-tienil	8,12	3476,0	9,42	3476,0	142,0	142,0	142,0	142,0	15,97	60		
8	2-tienil	8,70	3472,0	8,88	3472,0	142,0	142,0	142,0	142,0	15,85	60		
9	fenil	8,56	3478,0	8,19	3478,0	136,0	136,0	136,0	136,0	14,63	69		
10	2-furil	8,07	3483,2	9,08	3483,2	134,8	134,8	134,8	134,8	15,45	63		

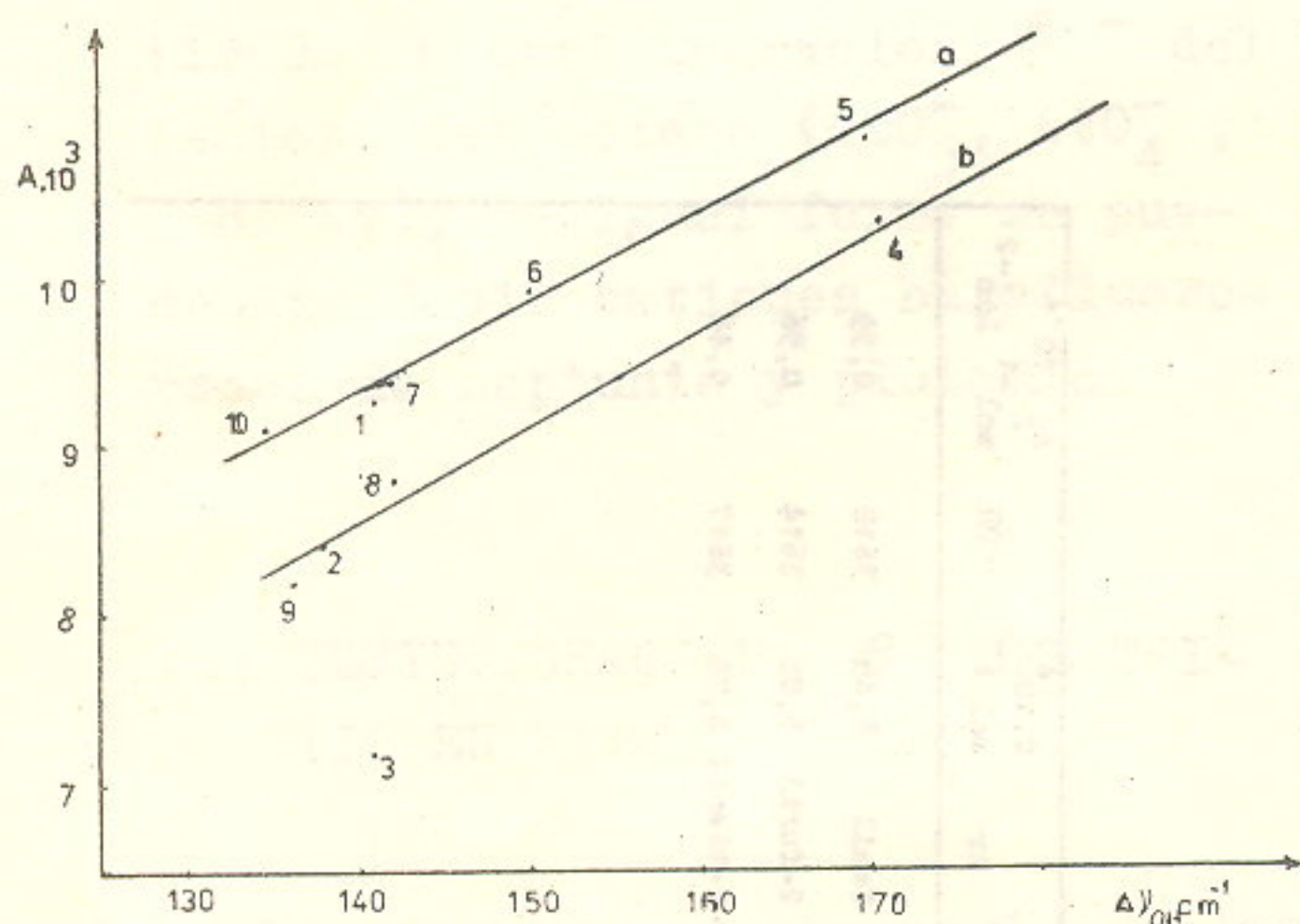


Fig.1 Dependencia de $A_{\nu_{OH...O}}$ con $\Delta \nu_{OH}$

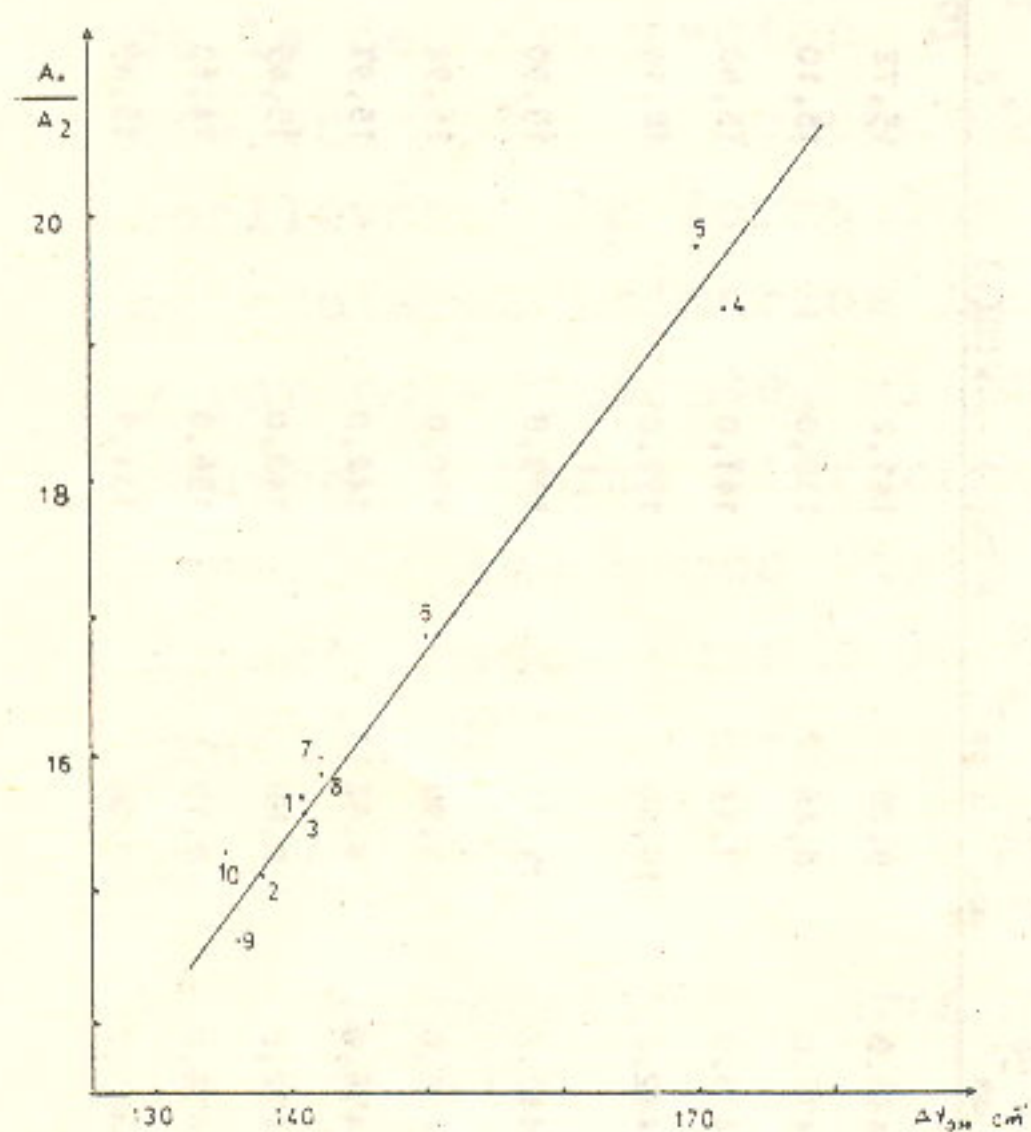


Fig.2 Dependencia de A_1/A_2 con $\Delta \nu_{OH}$

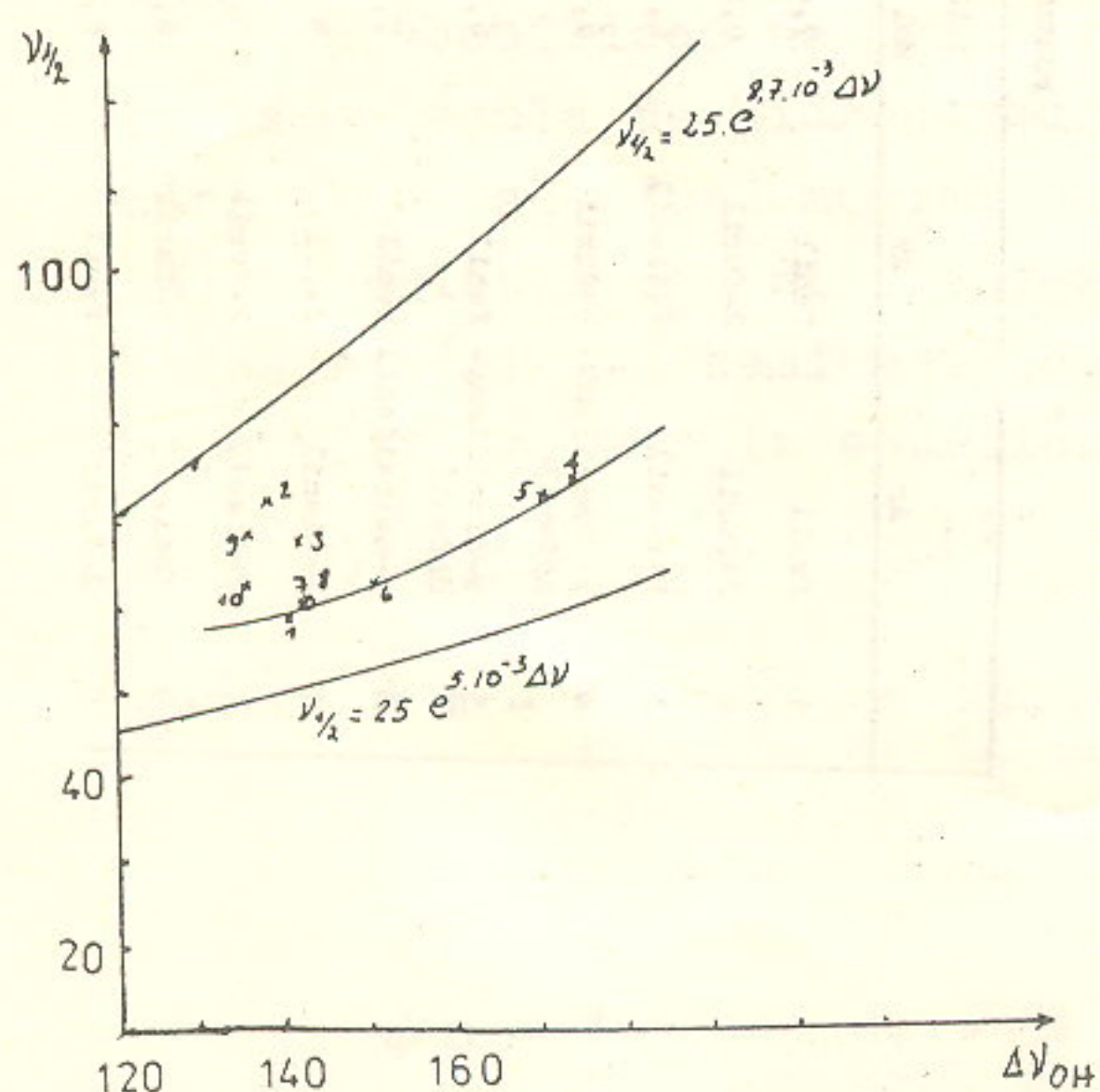


Fig.3 Dependencia de $\nu_{1/2}$ con $\Delta \nu_{OH}$

"b" las que presentan el radical $C_4H_3 O-CH-OH$, quedando la tenoína fuera de ambas líneas.

Este resultado no es usual en los enlaces de hidrógeno de tipo intramolecular.

Se procedió a relacionar las intensidades integradas de ν_{OH} de las diarilhidroxietanonas A, con las de los alcoholes bencílico y furfurílico según correspondiera, observándose una dependencia lineal con $\Delta \nu_{OH}$, según se ilustra en la figura 2.

En la figura 3 se muestra la correlación de la $\nu_{1/2}$ con el $\Delta \nu_{OH}$, aparecen las ecuaciones empíricas reportadas por Korokob /8/ para el enlace de hidrógeno intermolecular $\nu_{1/2} = 25 \cdot e^{8.7 \cdot 10^{-3} \Delta \nu}$ y para el intramolecular

$\nu_{1/2} = 25 \cdot e^{5 \cdot 10^{-3} \Delta \nu}$. Los resultados obtenidos de $\nu_{1/2}$ de las diarilhidroxietanonas no guardan correspondencia con $\Delta \nu_{OH}$ y se apartan de las ecuaciones empíricas de Korokob.

Conclusiones

- De acuerdo con $\Delta \nu_{OH}$ la fortaleza relativa de los enlaces de hidrógeno intramolecular sería p-dimetilaminobenzofuroína > p-dimetilaminobenzoína > p-metoxibenzoína > tienobenzoína = tienofuroína \approx benzoína = tenoína > furoína > benzofuroína > furobenzoína.

- Las intensidades integradas de ν_{OH} de las diarilhidroxietano-

nas estudiadas (A_1) al ser relacionadas con las de los alcoholes correspondientes (A_2), A_1/A_2 muestran una dependencia lineal con los $\Delta \nu$ OH.

Bibliografía

1. SCHUSTER, P., G. ZUNDEL, C. SANDORFY: The Hydrogen Bond North-Holland Publishing Co., 1976.
PIMENTEL, G.C., A. MC CLELLAN: The Hydrogen Bond. Reinhold Publ. Corp., New York, 1960.
2. TICHY, M.: Advan Org. Chem. **5**, 115, 1965.
3. MURTHY, A.S.V., C.N.A. RAO: Appl. Spectry. Rev. **2**, 69, 1969.
4. KOROBKOV, V.S.: Doklady Mezhdunarod. Nauch. Konf. Po Spektroskopii i Spekt. Analizu, Tomsk. Univ., 10-1, 1960.
COLE, A.R.H., et al.: J. Chem. Soc. 1218, 1959.
5. DETONI, S., D. HADZI: J. Chem. Phys. **53**, 760, 1956.
HUGGINS, M.L., G. PIMENTEL: J. Phys. Chem. **60**, 1617, 1956.
6. LUTTKE, W., H. MARSEN: Z. Elektrochem. **57**, 680, 1955.
7. FLETT, M.: Spectrochem. Acta **10**, 21, 1957.
MALYSHEV, V.I., V.V. MURZIN: Issledovaniya Elestpt. Teoret. Fis. Akad. Nauk. SSSR, Fiz. Inst. Im. D.N., Lebedeva, 134, 1959.
WULF, O.R., U. LIDDEL: J. Am. Chem. Soc. **57**, 1464, 1935.
PAULING, L.: J. Am. Chem. Soc. **58**, 94, 1936.

SUBRAHMANYAN, B., N.V.S. RAO: Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A., **80** (2), 97, 1974.

8. SURYANARAYANA, I., et al.: Curr. Sci., **44** (2), 49, 1975.

KOROBKOV, V.S.: Optika i Spektroskopiya **17** (6), 938, 1964.

SURYNARAYANA, I., et al.: Proc. Indian Acad. Sci. Set A., **82** (2), 55, 1975.

9. HARTMAN, W.U., J.B. DICKEY: J. Am. Chem. Soc. **55**, 1228, 1933.

UTILIZACIÓN DE PRODUCTOS DE ADICIÓN ENTRE ALCOHOLES GRASOS POLIOXIETILADOS CON ISOCIANATOS COMO FASE ESTACIONARIA DE USO MÚLTIPLE EN CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO

M. Ares, M. N. Rodríguez, E. Géczy

Centro de Investigaciones Químicas MINBAS
Escuela Superior de Comercio. Hungría

Introducción

Una de las fases líquidas más utilizadas en cromatografía gaseosa es el óxido de etileno polimerizado o polietilenglicol /1/, pues resulta especialmente útil en la separación de compuestos con cierta polaridad /2/.

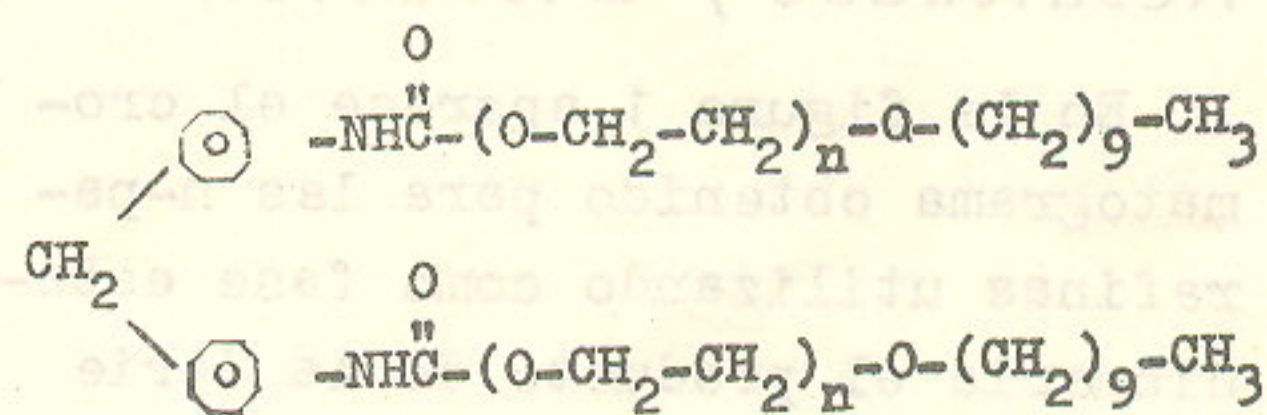
Los polietilenglicoles poseen grupos hidroxilos terminales que han sido modificados con diferentes grupos en busca de mejorar la estabilidad térmica y/o la selectividad de estas fases /3,7/. Una modificación del OH terminal no estudiada anteriormente como fase líquida estacionaria en cromatografía de partición gas-líquido, es utilizando grupos isocianatos con la formación de uretanos. Compuestos de este tipo han sido recientemente sintetizados por los autores, a partir de una serie homóloga de alcoholes grasos polioxietilados y hexameten diso-

cianato o difenilmetano diisocianato /8,10/. En el presente trabajo se analizan las propiedades como fase estacionaria de estos compuestos.

Parte Experimental

Las fases se sintetizaron según /8,11/. Su pureza se comprobó mediante técnicas de IR y RMN, y la armonía en la variación de sus propiedades químico-físicas en función de las masas moleculares /8,11/. Las estructuras de las mismas son:

SERIE I

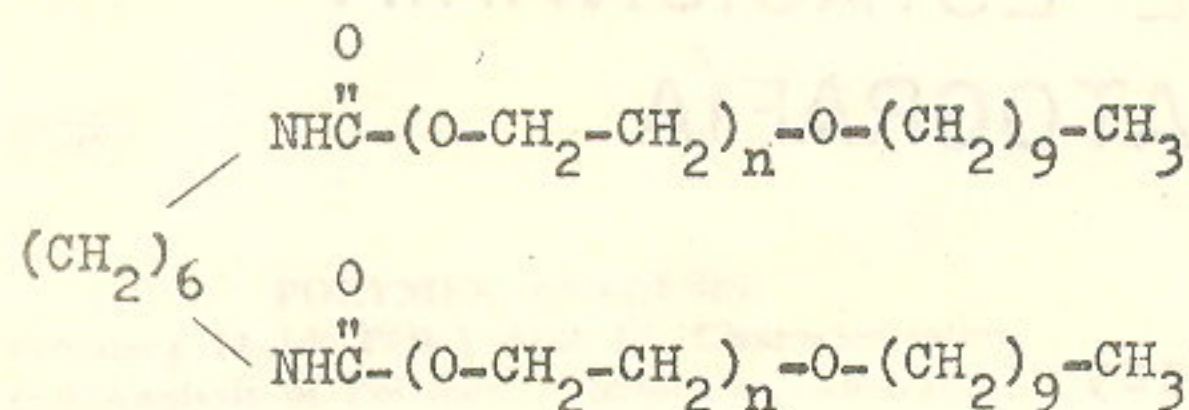


Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

SERIE II



Para ambos casos el grado de etoxilación (n) tiene los valores de: 5, 7, 11 y 30.

Para analizar la capacidad de separación de las fases sintetizadas, se trabajó con patrones cromatográficos de las siguientes series homólogas: n-parafinas (C_5 - C_9), olefinas (C_5 - C_9), alquil benzenos (C_6 - C_9) y n-alcoholes (C_1 - C_4).

Se utilizó un cromatógrafo Chrom 5 con detector de ionización a la llama y helio como gas portador a una velocidad de 21 ml/mn. Las columnas tenían 1,5 m de longitud y 3 mm de diámetro interno. Se rellenaron con Celite (30-80 mesh) impregnadas al 20 % en peso en el tensioactivo que se evalúa.

Resultados y Discusión

En la figura 1 aparece el cromatograma obtenido para las n-parafinas utilizando como fase estacionaria el producto de la Serie II (n=7), observándose la buena separación de los picos, así como la notable simetría de los mismos. Es de destacar que estas buenas resoluciones se obtuvieron desde

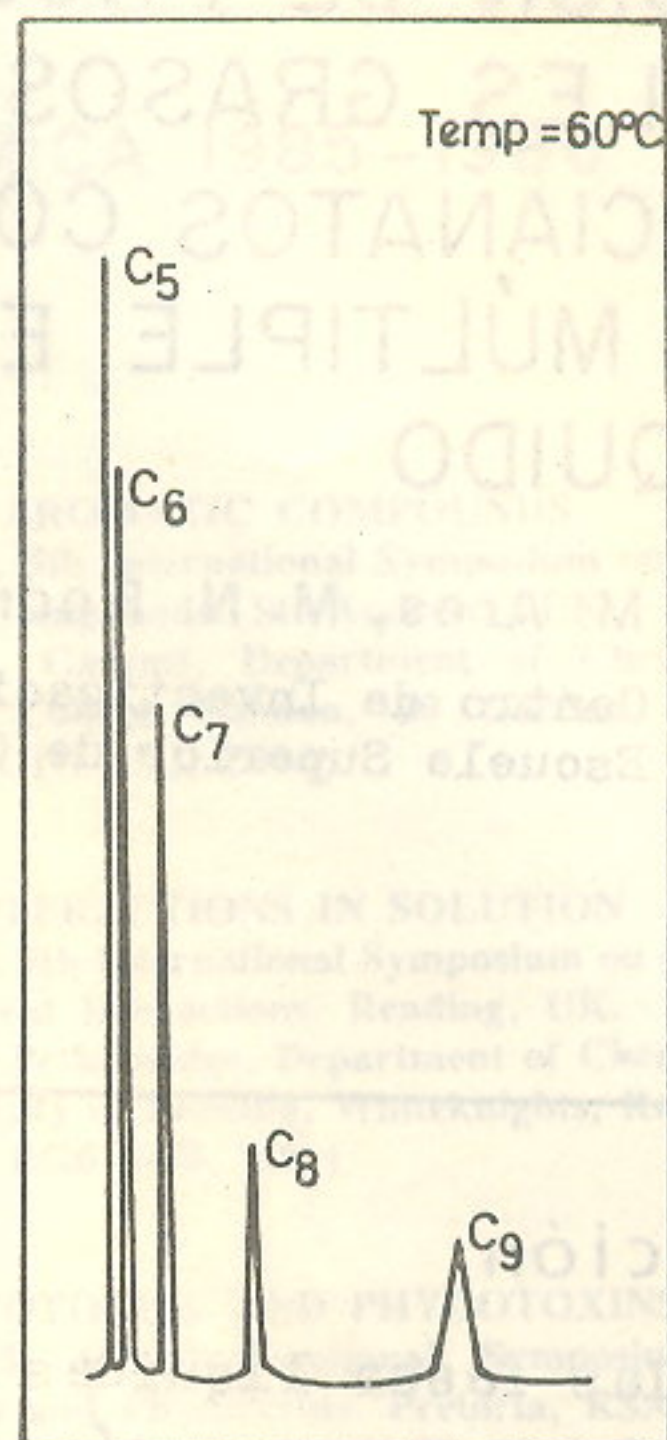


Fig.1 Cromatograma típico de las n-parafinas, usando como fase estacionaria el producto de la serie II, n = 7.

temperaturas tan bajas como 30 °C, habiéndose mantenido o mejorado dichas resoluciones en la medida que se incrementaron las temperaturas (intervalo estudiado: 30-80 °C).

Resultados semejantes en cuanto a resolución y calidad de los picos fueron logrados con valores menores o mayores del grado de etoxilación, lo que se pone de manifiesto en la figura 2, en la que aparecen los valores de los volúmenes específicos de retención (V_g), en función del número de átomos de carbono presentes en las n-parafinas para los diferentes grados de etoxilación de las fases utilizadas, comprobándose los altos valores de V_g para todos los productos de ambas series, así como el no exacto cumplimiento de la supuesta

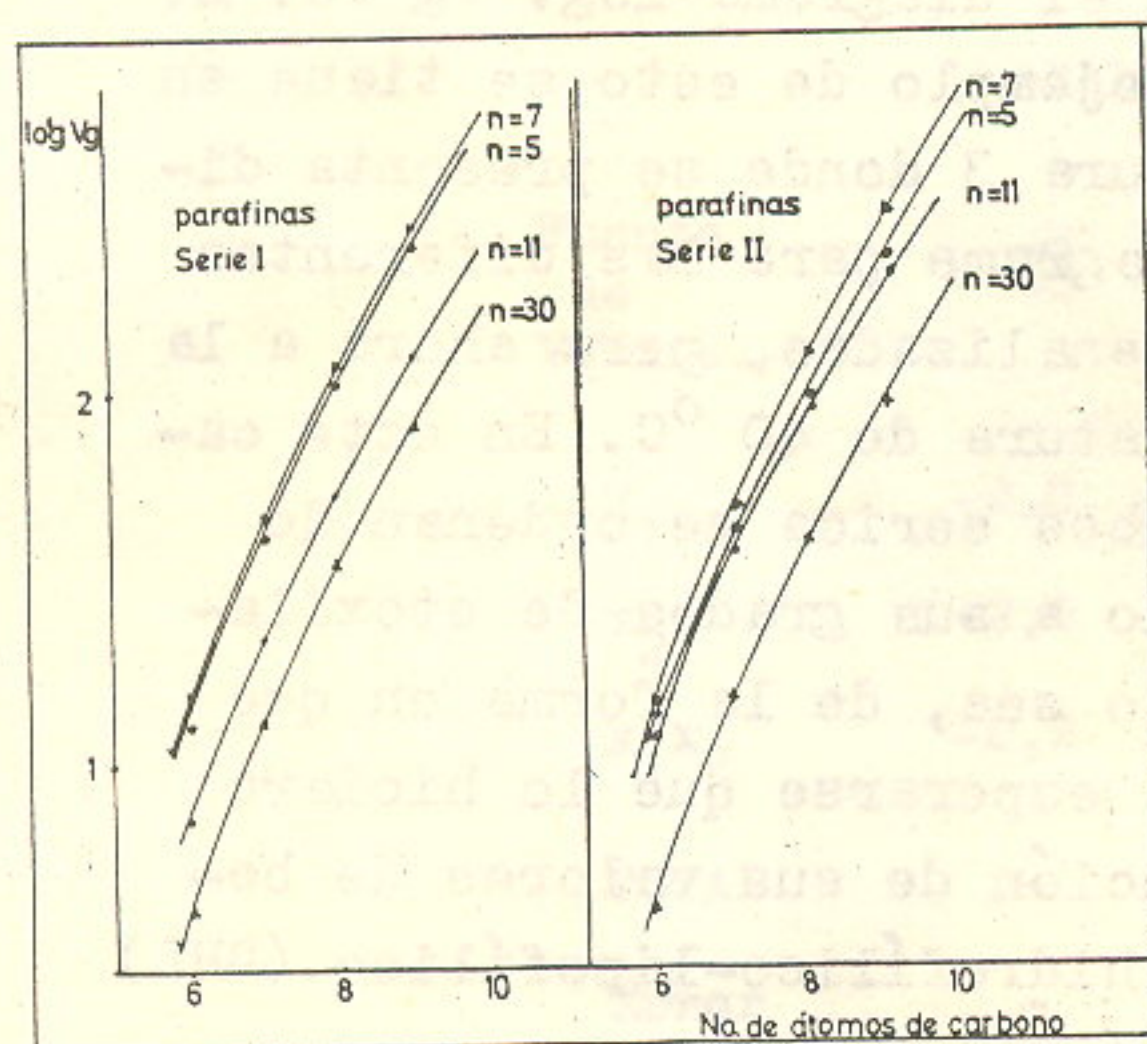


Fig. 2 Variación de los volúmenes específicos de retención en función del No. de átomos de carbono de las n-parafinas y del grado de etoxilación de las fases estacionarias analizadas (temp. = 65 °C)

linealidad entre los log. Vg vs. No. de átomos de carbono de las n-parafinas, tanto para la serie de los uretanos aromáticos como para los alifáticos. Este hecho ya había sido informado por Castello D' Amato cuando usaron fases poliglicólicas puras (Carbowax) en la separación de n-alcoholes /2/.

Otro aspecto de interés en dicha figura 2 es el orden en el cual se sitúan las distintas fases. La explicación de este com-

portamiento debe ser en gran medida función de las polaridades de las mismas, por lo que resulta conveniente evaluarlas según el método de Novak /12/, calculando la variación de la energía libre molar parcial del sistema solutosolvente al aceptar un grupo metilénico - $\Delta G^e(\text{CH}_2)$ - pues no introduce ninguna escala empírica como prácticamente casi todos los otros métodos /13, 19/. Para el cálculo de las energías libres molares parciales, se utilizó la relación:

$$\Delta G^e(\text{CH}_2) = - \frac{RT}{0,43} \cdot \frac{d \log. Vg p^o}{dx} \quad (1)$$

donde:

p^o = presión de vapor saturada de soluto

x = número de átomos de carbono en la cadena de n-parafinas

La tabla 1 recoge los valores de ΔG^e calculados según dicha relación para los datos de la figura 2, evidenciándose el porqué las curvas de los log. Vg vs. x para los grados de etoxilación

TABLA 1

VALORES DE $\Delta G^e(\text{CH}_2)$ - PARA LAS DOS SERIES DE PRODUCTOS ANALIZADOS (TEMP. = 65 °C)

Producto	$\Delta G^e(\text{cal/mol CH}_2)$
S n=5	24,3
E n=7	24,6
R n=11	45,6
I n=30	72,0

I

Producto	$\Delta G^e(\text{cal/mol CH}_2)$
S n=5	30,2
E n=7	23,6
R n=11	40,6
I n=30	81,2

II

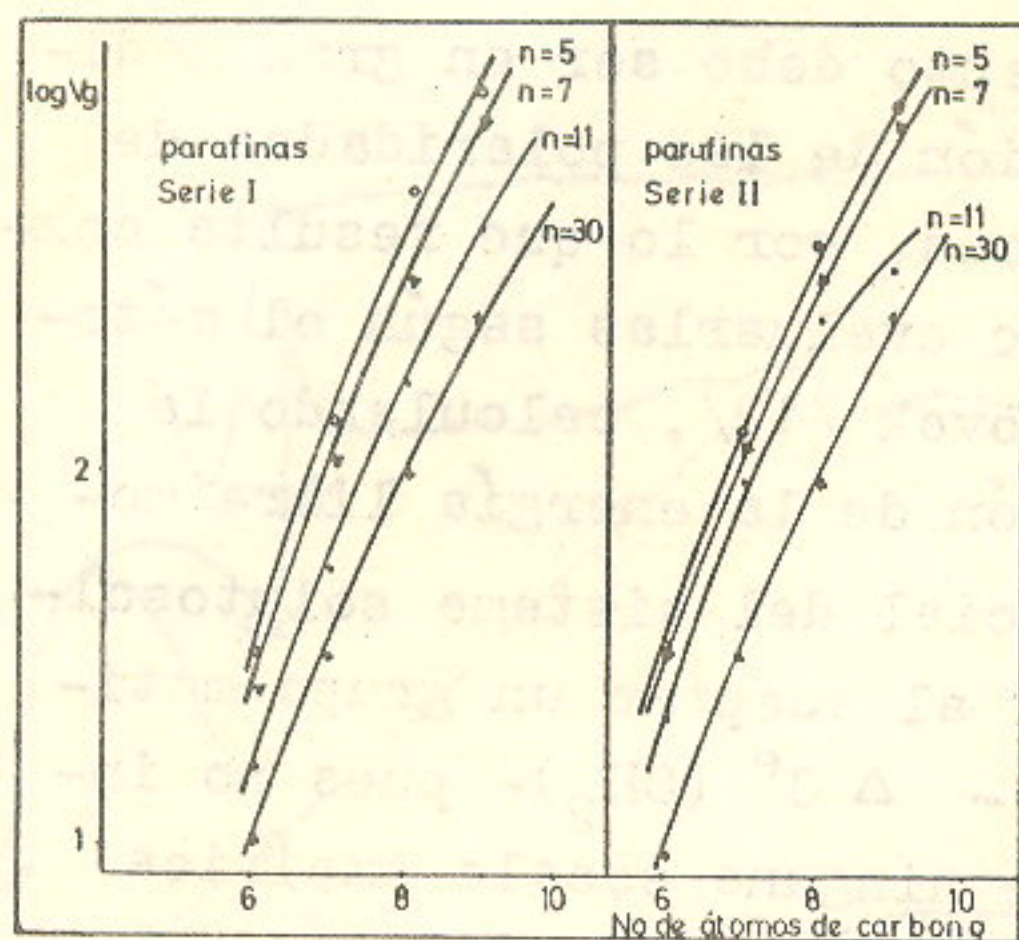


Fig.3 Variación de los volúmenes específicos de retención en función del No. de átomos de carbono de las n-parafinas y del grado de etoxilación de las fases estacionarias analizadas (temp. = 40 °C)

igual a 5 y 7 se superponen en la Serie I, así como el que en la Serie II, el producto con grado de etoxilación igual a 7 se encuentre por encima del valor 5, dado que se produce una mayor inestabilidad termodinámica en el sistema con $x=5$ que con $x=7$ al introducirse en ellos un grupo CH_2 .

Especial atención con respecto al valor de la energía libre por grupo metilénico de Novak y col., merece la influencia de la temperatura. Como acertadamente han planteado dichos autores, los $-\Delta G^e(\text{CH}_2)$ resultan en la práctica independientes de la temperatura; no obstante, cuando se trabaja con fases cromatográficas de polaridad semejante, por ejemplo los productos con etoxilación 5 y 7, la influencia que sobre las interacciones soluto-solvente ejerce la temperatura puede producir alteraciones en el ordenamiento de las diferentes fases al estudiar-

las en el diagrama log. V_g vs. x .

Un ejemplo de esto se tiene en la figura 3 donde se presenta dicho diagrama para las diferentes fases analizadas, pero ahora a la temperatura de 40 °C. En este caso, ambas series se ordenan de acuerdo a sus grados de etoxilación, o sea, de la forma en que podría esperarse que lo hiciera en función de sus valores de balance hidrofílico-lipofílico (BHL) /20/.

En la tabla 2 aparecen los valores de los $-\Delta G^e(\text{CH}_2)$ para la temperatura a la cual se evaluaron los datos de la figura 3. También se registran los ΔG^e medidos a otras temperaturas (60 y 80 °C) apreciándose que dichos valores oscilan alrededor de un valor promedio (última columna). A manera de comparación también se muestran los valores informados por Novak y col. /12/ para tres fases estacionarias típicas. En este caso dichos investigadores utilizaron la serie de los alquil acetatos, por lo que los valores de ΔG^e resultan más bajos que los que se obtendrían con una serie homóloga menos polar (los valores de ΔG^e medios de dichas fases resultan de promedios también con los obtenidos a 70 y 90 °C).

La figura 4 muestra cómo las fases sintetizadas también resultan útiles para la separación de olefinas, obteniéndose picos agudos y simétricos con adecuadas distancias entre los V_g . Los lo-

garitmos de estos valores sólo resultan aproximadamente lineales con respecto al número de átomos de carbono de la olefina, con la diferencia, con respecto a las n-parafinas, que se presenta un cambio de concavidad.

A semejanza con lo visto en la figura 2, también aquí ocurre una alteración en el ordenamiento de las fases con respecto a sus polaridades BHL /20/ para el caso de los grados de etoxilación de cinco y siete, el que puede ser explicado de forma análoga a lo visto con las n-parafinas para la temperatura de 65 °C.

Con las figuras 5 y 6 se comprueba la versatilidad de uso como fases estacionarias en cromatografía gas-líquido de las fases

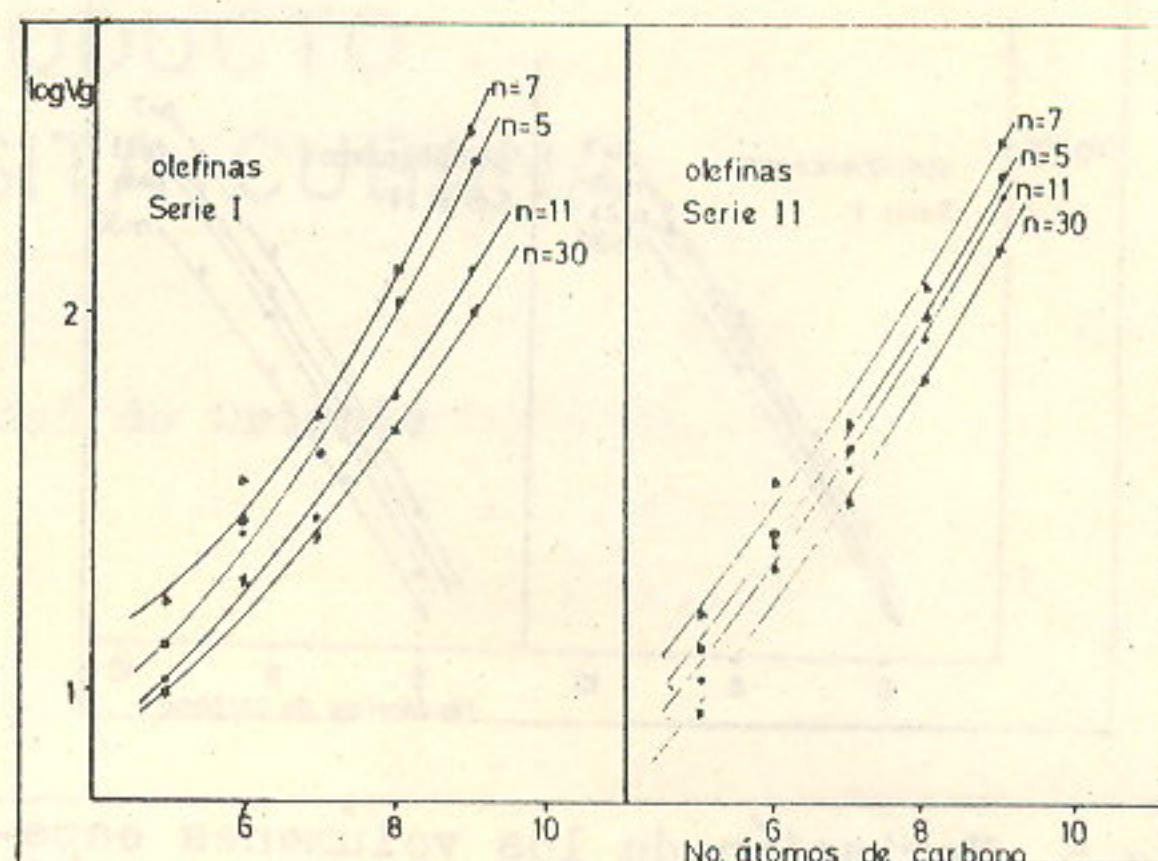


Fig. 4 Variación de los volúmenes específicos de retención en función del No. de átomos de carbono de las olefinas y del grado de etoxilación de las fases estacionarias analizadas (temp. = 65 °C)

TABLA 2

VALORES DE $-\Delta G^{\circ}(\text{CH}_2)$ PARA LAS DISTINTAS FASES ANALIZADAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

S		40 °C	60 °C	80 °C	Promedio
E R I E I	n=5	33,3	34,8	31,5	33,2
	n=7	39,9	34,9	33,4	36,1
	n=11	45,0	44,7	48,5	46,1
	n=30	75,1	71,7	78,7	75,2
S E R I E II	n=5	32,2	27,7	26,9	28,9
	n=7	32,3	26,6	33,8	30,7
	n=11	48,3	45,4	50,1	47,9
	n=30	74,7	80,8	78,9	78,1
Escualano		-	13,2	18,0	17,7
Silicona XF-1112		-	90,7	93,9	91,6
Reoplex 400		-	183	158	164

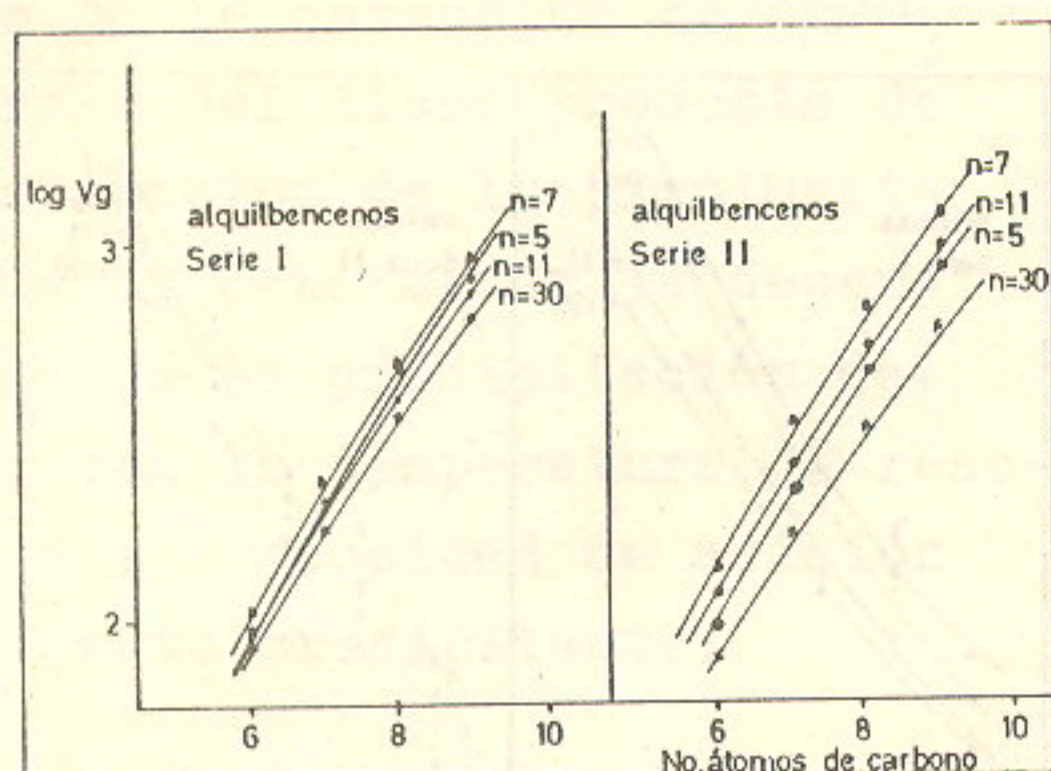


Fig. 5 Variación de los volúmenes específicos de retención en función del No. de átomos de carbono de la cadena alquílica del benceno y del grado de etoxilación de las fases estacionarias analizadas (temp. = 65 °C)

sintetizadas. De nuevo se obtienen buenas distancias entre los V_g de los productos consecutivos, tanto para la serie aromática analizada como para los alcoholes, produciéndose en todos los casos picos agudos y simétricos. También en estos diagramas se observan las alteraciones en la ubicación de las diferentes fases, siendo aún más pronunciada para el caso de los hexameten dicarbamatos de decanol polioxiethylados al utilizarlos en la separación de alquil bencenos.

A diferencia del comportamiento de las n-parafinas y las olefinas (en las que la variación de las interacciones soluto-solvente resultaban pronunciadas de fase a fase para ambas series), los alquil bencenos y alcoholes muestran curvas $\log. V_g$ vs. x muy cercanas, sobre todo en el caso de la serie I, lo que indica que las distintas fases de esta serie interactúan con los alquil bence-

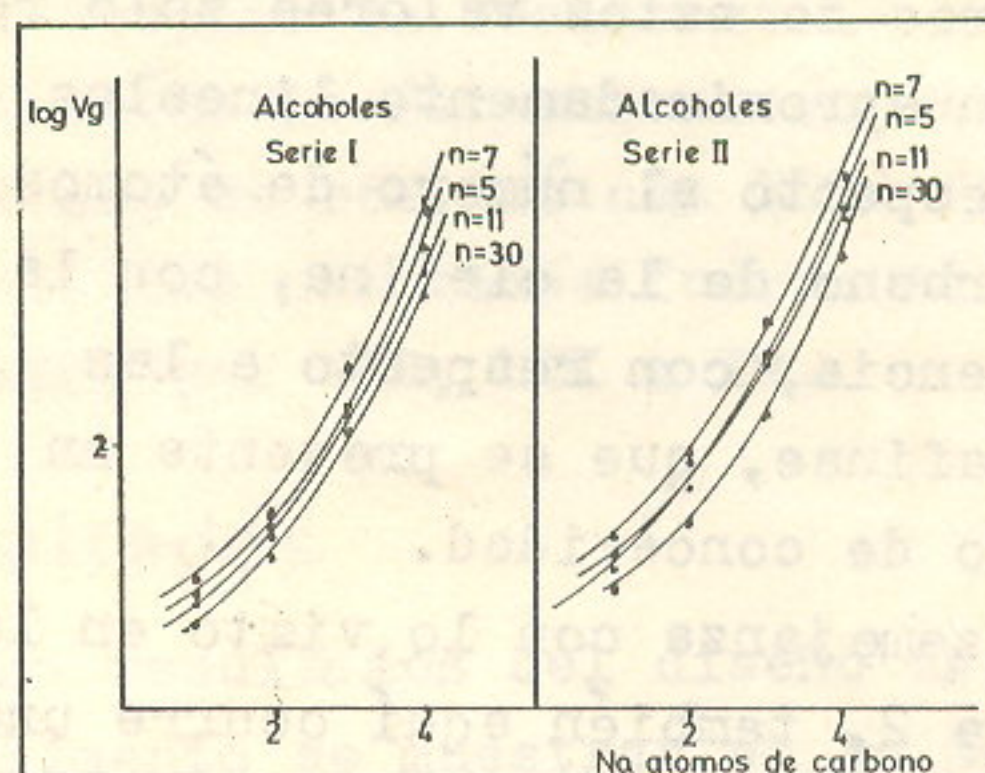


Fig. 6 Variación de los volúmenes específicos de retención en función del No. de átomos de carbono de la cadena alcohólica y del grado de etoxilación de las fases analizadas (temp. = 65 °C)

nos y los alcoholes de forma semejante, independientemente de la longitud de la cadena poliglicólica.

Conclusiones

1. Las dos series de tensioactivos sintetizados resultaron adecuados para la separación de productos de polaridades tan diferentes como n-parafinas, olefinas, alquil bencenos y alcoholes.
2. Para todos los casos los cromatogramas obtenidos, utilizando estas fases estacionarias presentan picos agudos y simétricos.
3. Otra de las ventajas de las fases sintetizadas es la alta capacidad de separación, prácticamente sin necesidad de activación.
4. Mediante el cálculo de ΔG^e se explica el porqué las cur-

vas de log. Vg vs. x para n=5, 7 y 11 no mantienen el orden esperado según sus valores BHL.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos la colaboración brindada por la Téc. Isis Prado, en el análisis cromatográfico.

Bibliografía

1. MANN, J.R. y S.T. PRESTON: J. Chromatogr. Sci. 11, 216, 1973.
2. CASTELLO, G. y G. D' AMATO: J. Chromatogr. 90, 291-301, 1974.
3. BYARE, B. y G. JORDAN: J. Gas Chromatogr. 2, 304, 1964.
4. GROB, K.: J. Chromatogr., 2, 80, 1962.
5. LILLIEDAHL, H.: J. Gas Chromatogr. 3, 263, 1965.
6. O' DONNELL, J.F. y C.K. MANN: Anal. Chem. 36, 2097-2099, 1964.
7. BAIULESCU, G.E. y V.A. ILIE: Stationary Phases in Gas Chromatography. E.E.U.U., New York, First Ed. Pergamon Press, p. 179 y siguientes, 1975.
8. RODRIGUEZ, M.N. y M. VAZQUEZ: Química, 5, No. 2, mayo 1981.
9. GECZY, I. y M.N. RODRIGUEZ: Acta Polymerica, 32, 701-703, 1981.
10. _____: Kolorisztikai Ertesito, 23, 4, 27-32, 1981.
11. RODRIGUEZ, M.N.: Ph. D. Thesis, Hungarian Academy of Science, Budapest, p. 21 y siguientes, 1981.
12. NOVAE, J., et al.: Anal. Chem. 45, 1365, 1973.
13. ROHRSCHEIDER, L.: Z. Anal. Chem. 170, 256, 1959.
14. CHOVIN, P. y J. LEBBE: Separation Immediate et Chromatographie, France, Paris, Ed. GAMS, p. 90, 1961.
15. LITTLEWOOD, A.B.: J. Gas Chromatogr., 1, 1, 16, 1963.
16. ROHRSCHEIDER, L.R.: J. Chromatogr., 22, I, 6, 1966.
17. MC REYNOLDS, W.D.: J. Chromatogr. Sci. 8, 685, 1970.
18. ROHRSCHEIDER, L.R.: Anal. Chem., 45, 1241-1247, 1973.
19. RISBY, T.H., P.C. JURIS, B.L. REINBOLD: J. Chromatogr., 99, 173-192, 1974.
20. RODRIGUEZ, M.N., I. GECZY, M. ARES: Kolorisztikai Ertesito, 25, 191-198, 1983.

ESTUDIO QUÍMICO DE ALGAS MARINAS CUBANAS

M. L. Estévez, E. Olivón de la P., L. Velázquez R.

Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

La investigación química de los polisacáridos de algas marinas presenta interés desde varios puntos de vista y en primer lugar se encuentra su utilización práctica, que debe conducir a un aprovechamiento integral y más racional de las riquezas de nuestros océanos.

La biomasa de las algas marinas está constituida básicamente de polisacáridos y estas sustancias poseen de por sí gran utilidad práctica, por ejemplo de las algas rojas se obtienen sustancias ampliamente conocidas por su capacidad de formar gel, tales como el agar y el carragenano, las cuales son utilizadas en microbiología, en la industria alimenticia, de cosméticos, de medicamentos, etc.

Así, resulta de gran actualidad el encontrar nuevas especies de algas las cuales contengan este tipo de polisacáridos, o que por medio de transformaciones químicas se mejoren sus propiedades de interés práctico y a ese objetivo se encuentra dirigido el presente trabajo.

Los polisacáridos más importantes de las algas rojas y que aparecen en mayor proporción son los polisacáridos solubles en agua, que en la mayoría de los casos son galactanos sulfatados (ácidos), muchos de los cuales poseen capacidad de formar geles muy firmes y en cuya propiedad se basa su utilidad práctica.

Estos galactanos sulfatados presentan en su composición galactosa y 3,6-anhidro galactosa ordenados en forma regular alternada, así como grupos sulfato en forma de sustituyentes en las unidades de galactosa /1/.

En época reciente también se ha demostrado que entre los representantes del orden alionales se encuentran especies que en lugar de poseer galactano sulfatado, como polisacárido principal, presentan manano sulfatado /2,3/.

Los galactanos sulfatados de las algas rojas constituyen un grupo único entre los polisacáridos naturales, tanto por sus propiedades físico-químicas como por su composición de monosacáridos, ya que contienen al mismo tiempo resi-

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

duos de monosacáridos enantiómeros, la D - y L - galactosa.

De forma general los galactanos sulfatados de las algas rojas están constituidos por una cadena lineal con residuos alternados de β -D-galactosa sustituida en la posición 3 (residuo X) y α -galactosa sustituida en la posición 4 (residuo Y), tal como se muestra en la figura 1.

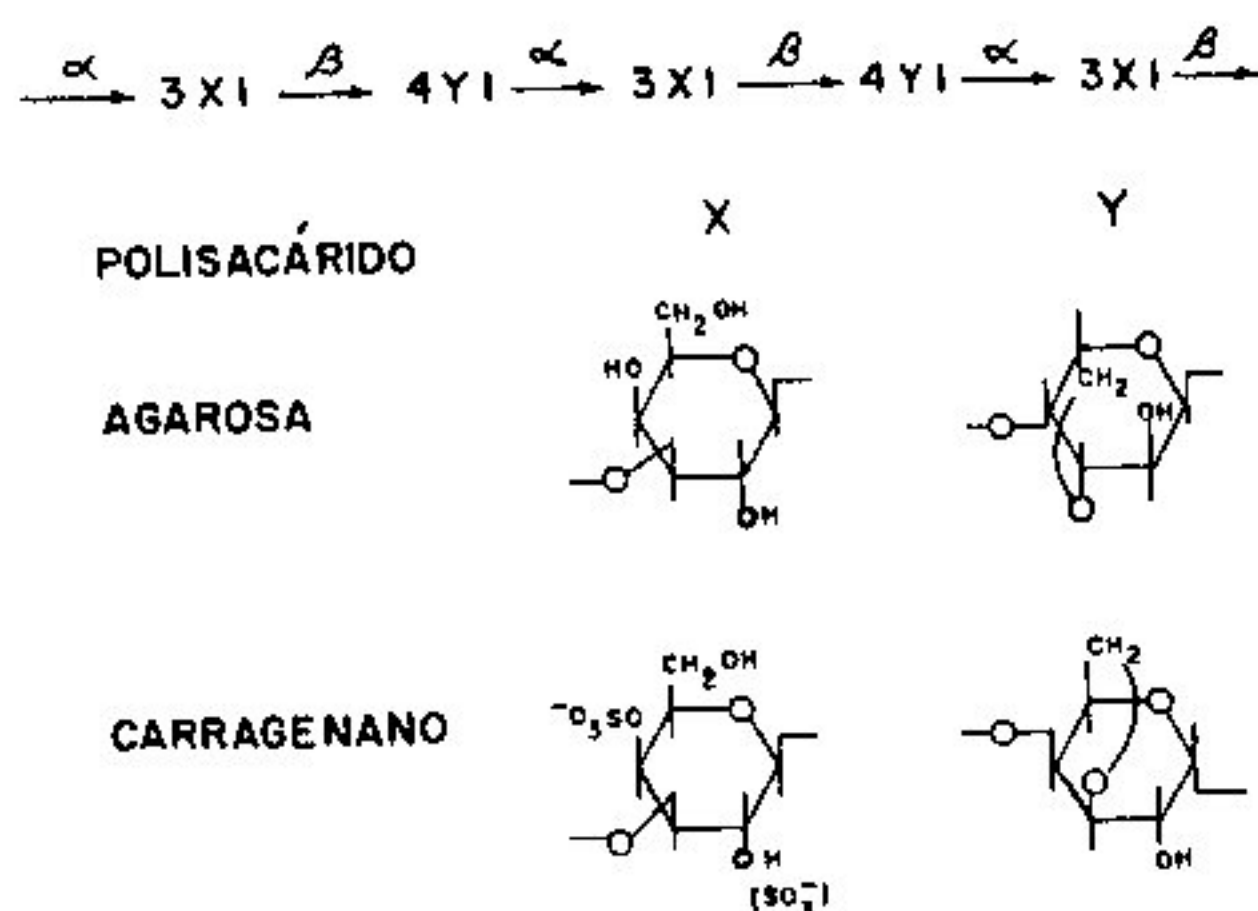


Fig.1 Estructura de galactanos de algas rojas.

En dependencia de la configuración absoluta del residuo y los galactanos de las algas rojas se dividen en dos grandes grupos: agar, en el cual el residuo Y es un derivado de L-galactosa y carragenano en el cual el residuo Y es un derivado de D-galactosa.

Tal regularidad ideal se encuentra en mayor o menor grado enmascarada por la presencia en la cadena, de sustituyentes (grupo sulfato y grupo metilo) y de residuos de 3,6-anhidro galactosa, así, los polisacáridos sulfatados de las algas marinas son en realidad un amplio grupo de biopolímeros de estructura variada, aunque

los principales pertenecen a los ya mencionados grupos del agar y carragenano que deben sus amplias posibilidades de aplicación práctica a sus propiedades gelantes, emulsificantes, lubricantes y coloidales.

Además del agar y carragenano, en los últimos años, han adquirido interés algunos otros polisacáridos de algas rojas que por medio de modificación química pueden incrementarse sus propiedades con valor práctico, entre este grupo de polisacáridos se encuentra el porfirano /4/.

El agar es una mezcla de polisacáridos /5/ conteniendo una fracción neutral, la agarosa y una fracción ácida, la agarpectina.

La estructura de la agarosa /6,7/ y de la agarpectina /8/ ha sido investigada con profundidad y se demuestra que la agarpectina, en comparación con la agarosa posee un alto contenido de grupo sulfato y un bajo contenido de 3,6-anhidro galactosa, lo cual disminuye su capacidad gelante /9/, así la propiedad gelante del agar la manifiesta solamente la fracción agarosa con un bajo contenido de grupo sulfato y un alto contenido de 3,6-anhidro galactosa.

Las fuentes comerciales más importantes del agar en los diferentes países están constituidas por varias especies de los generos: Gelidiella, Gelidium, Gracilaria y Pterocladia /10/.

El agar es ampliamente utilizado en la industria alimenticia, en medicina, en microbiología, en cosméticos, etc. En los últimos tiempos ha crecido su uso en prácticas y técnicas de laboratorio tales como: filtración, electroforesis, cromatografía, etc. También tiene interés actual el uso del agar como ingrediente para el secado del cemento y como inhibidor de la corrosión de metales en diversos medios.

El carragenano, al igual que el agar, es una mezcla de polisacáridos la cual puede ser fraccionada por tratamiento con sales de potasio /11/ y algunas de sus fracciones, en dependencia del grado de sulfatación, tienen mayor capacidad de formar gel que otras.

Las fuentes básicas de carragenano son los representantes de Chondrus y Gigartina y en menor medida de Eucheuma y Hypnea.

El principal uso práctico de los carragenenos es en la industria alimenticia, aunque el propio carragenano no tiene valor alimenticio; ellos también son utilizados en la fabricación de productos farmacéuticos, textiles, cosméticos etc.

Los carragenanos también manifiestan actividad fisiológica, así por vía oral promueven la formación de anticuerpos específicos, tienen actividad anticoagulante y su administración subcutánea estimula el crecimiento del tejido conjuntivo.

En nuestro país se pueden encor-

trar numerosas especies de algas rojas /12/ pero la gran mayoría de estas especies que habitan en Cuba no han sido estudiadas desde el punto de vista químico.

En Cuba se han realizado algunos trabajos en relación con la búsqueda de especies como fuentes potenciales del agar /13, 14/ y en el catálogo de algas cubanas /12/, encontramos numerosas especies que se han reportado en otros países como fuente de agar /15, 19/ y de carragenano /20/.

Por todo lo antes expuesto resulta de gran interés para nuestro país el estudio químico de un mayor número de especies de algas cubanas.

Parte Experimental y Discusión de Resultados

Para la realización de nuestro trabajo se efectuó la extracción de los polisacáridos de 14 especies de algas rojas de fácil colección en las costas de Santiago de Cuba. Se seleccionaron principalmente representantes del orden Gelidiales y Ceramiales donde se encuentran un gran número de especies agarofitas y también varios representantes del orden Nemalionales que han sido relativamente poco estudiadas.

Las algas fueron colectadas en playas cercanas a la ciudad de Santiago de Cuba. El material se lavó con agua dulce, metanol, acetona, se secó y pulverizó. El alga pulverizada se extrajo con metanol o acetona para eliminar los colorantes y componentes de bajo

peso molecular. Las algas muy mineralizadas requieren un tratamiento especial para la eliminación de las sales inorgánicas.

La extracción de los polisacáridos se llevó a cabo por un método general y que consiste en lo siguiente: el alga pesada se mezcla con agua a 100 °C durante 4 horas con agitación, se centrifuga en caliente y los extractos acuosos se unen. Si por enfriamiento del extracto acuoso se forma gel, entonces el polisacárido se separa y purifica por el método de congelación-descongelación típico para el agar /20/ y se obtiene la fracción A.

En el caso del alga Hypnea musciformis al extracto acuoso se le añadió KCl hasta una concentración de 4 % para probar la presencia de carragenano, formándose un gel firme, κ -carragenano y quedando en solución la fracción λ -carragenano.

Los extractos acuosos unidos, después de la separación del gel en los casos que los hubiera, son tratados con solución al 1 % de bromuro de cetil piridinium (cetyl-vlon) hasta total precipitación de los polisacáridos ácidos. Este precipitado se disuelve en solución 4N de NaCl, se dializa contra agua destilada y se liofiliza obteniéndose la sal de sodio de los polisacáridos ácidos (fracción A), si no puede realizarse la liofilización, se precipita con etanol, se centrifuga, se la-

va con acetona y se seca en desecadores sobre P_2O_5 .

El residuo del alga después del tratamiento con agua se mezcla con NaOH 1N. Los extractos alcalinos se neutralizan con ácido acético, se dializan, se concentran al vacío, se precipitan con etanol. El precipitado se separa por centrifugación y se seca en desecadora sobre P_2O_5 (fracción C).

El residuo final del alga (fracción E), se lava con agua hasta neutralidad, se trata con acetona y se seca en desecadora sobre P_2O_5 .

A cada una de las fracciones de polisacáridos se le determinó su composición en monosacáridos para lo cual se trató una pequeña porción del polisacárido con 2 ml de solución de H_2SO_4 2N y en ampula sellada se calienta a 100 °C durante 6 horas, la solución se neutralizó con $BaCO_3$ y se realizó una cromatografía de papel para detectar los diferentes monosacáridos componentes. El sistema de solventes utilizado fue butanol: piridina : agua (6:4:3) y como revelador ftalato ácido de anilina. En la tabla 1 se muestran los resultados de los rendimientos de las fracciones más significativos, así como su composición en monosacáridos.

Los espectros IR para la determinación del grupo sulfato se realizaron en el equipo UR-10 en tableta de KBr.

TABLA 1

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE 14 ESPECIES DE ALGAS ROJAS

Alga	Fra.	Rend. (%)	Comp. Gal.	en monosacáridos Gluc. Man. Xil.
<u>Gelidiales</u>				
1. Gelidiella acerosa	A	32,0	++++	- - -
	A	7,0	++++	tz - tz
	E	18,0	tz	++++ - tz
<u>Ceramiales</u>				
2. Brythamion triquetrum	A	33,1	+++	tz - ++++
	E	50,0	++	+ - ++++
3. Digenea simplex	A	32,9	++++	+ - +
	A	3,0	++++	tz tz +
	E	20,3	tz	+++ tz +++
4. Acanthophora specifera	A	28,3	++++	- - ++
	E	12,2	++++	++ - +
5. Laurencia papillosa	-	-	-	- - -
6. Spyridia filamentosa	A	7,8	++++	- - +
	A	13,8	++++	- - +
	E	26,8	tz	+++ - +
<u>Gigartinales</u>				
7. Graciliaria mamillaris	A	9,2	++++	- - -
	E	10,2	+	+++ - -
8. Graciliaris cylindrica	A	18,3	++++	- - +
	E	29,0	+	+++ - +
9. Hypnea cornuta	A	16,0	++++	- - +
	E	21,6	tz	+++ tz +
10. Hypnea musciformis	A		++++	- - +
	E		-	- - ++++

Nemalionales

11. <i>Idiagora valida</i>	A	8,5	ts	-	++++	+
	E	0,9	ts	+++	ts	+++
12. <i>Galaxaura aequalis</i>	A	30,7	+	-	++++	++
	E	7,9	-	++++	-	++
13. <i>Galaxaura flagelliformis</i>	A	2,86	+	-	++++	+
	E	53,9	tz	++++	-	++
14. <i>Galaxaura oblongata</i>	A	15,4	tz	-	++++	+
	E	52,9	tz	++++	-	++

Como puede apreciarse de la tabla 1 el contenido principal de polisacáridos corresponde a los polisacáridos ácidos, solubles en agua (sulfatados) y que el principal componente monosacárido en estos polisacáridos es la galactosa, excepto en el caso de los representantes del orden Nemalionales cuyo principal componente es la manosa tal como ha sido reportado para otras especies de este orden /2, 3/.

El extracto acuoso de las algas números 1, 3 y 6 forma un gel firme al enfriarse (fracción A), comportamiento típico del agar y el extracto acuoso del alga número 14 en la presencia de K⁺ forma un gel firme (fracción A) que se separa de la solución acuosa, este es un comportamiento típico de los carragenanos. Como puede observarse, todas las fracciones A constituyen galactanos prácticamente puros.

Los extractos acuosos de las demás especies por el tratamiento dado, o sea, enfriamiento o adi-

ción de K⁺, no se ubican ni en el tipo agar ni en el tipo carragenano.

El residuo final del alga (fracción E) da por lo general el mismo tipo de polisacáridos que los extractos alcalinos conteniendo glucosa y o xilosa en cantidades apreciables.

Para comprobar la presencia de 3,6-anhidro galactosa se utilizó el reactivo o-nitro fenol /21/ detectándose su presencia en las fracciones A y A de todas las especies investigadas.

Para comprobar la presencia de grupo sulfato se utilizó el espectro IR/22, apareciendo en las fracciones solubles en agua una absorción en $1\ 260\text{ cm}^{-1}$ típica para los grupos sulfato.

Como conclusiones del trabajo podemos plantear que en Cuba existen especies de algas productoras de gel que pueden servir de base para la extracción industrial de estos productos.

Bibliografía

1. REES, D.A. y COL.: Nature. 205, 1060, 1965.
2. USOV, A.I. y COL.: Carboyd. Res. 26, 282, 1973.
3. USOV, A.I., S.V. YAROTSKY: Biorganicheskaya Jimia I, 919, 1975.
4. Biochem. Journal 105, 311, 1967.
5. ARAKI, C.: J. Chem. Soc. Japan, 58, 1378, 1937.
6. _____: Bull. Soc. Chem. Japan, 29, 543, 1956.
7. _____: Proc. 5th Intern. Seaweed Symp., 3, 1966.
8. REES, D.A.: J. Chem. Soc., 5168, 1961.
9. DUCKWORTH, M., W. YAPHE: Carbohyd. Res 16, 189, 1921.
10. WHISTLER, R.L. and J.M. BE MILLER: Industrial Gums, Acad. Press., 1973.
11. SMITH, D.B. y W.H. COOK: Arch. Biochem. and Biophys. 45, 232, 1953.
12. SUAREZ, A.M.: Catálogo de algas cubanas, Centro de Investigaciones Marinas, La Habana, 1973.
13. DIAZ PIFFERRER, M.: Memorias ICIT 17, 1961.
14. SOLONI, F.: Centro de Investigaciones Pesqueras, La Habana, 1954.
15. DOSHI, Y.A., P.S. RAO: Res. Ind. 14, 71, 1961.
16. Indican Patent, 138, 358, C.A. 91 159385, 1979.
17. Chem. Abst. 62, 2950 a, 1965.
18. TOMODA, M. y COL.: Chem. Pharm. Bull., 20, 953, 1972.
19. SU, H.M. y COL.: Chem. Abst. 90, 100139 d, 1979.
20. SCOTT, D.F.: Met. in Carb. Chem. Vol. 5.
22. ANDERSON, N.S. y COL.: J. Chem. Soc., C, 602, 1968.
21. HIRASE, S. y COL.: Bull. Chem. Soc. Japan 26, 183, 1953.

REACCIÓN ENTRE EL BROMURO DE 5-NITRO-2-FURFURILO Y AMINOÁCIDOS

R. Mocolet, J. Kovac

Facultad de Química. Universidad de La Habana
Facultad de Química Tecnológica. Universidad
Técnica de Bratislava, Checoslovaquia

Introducción

En la literatura no se encuentra reportada hasta el momento la reacción entre un haluro de 5-Nitro-2-furfurilo y aminoácidos que se encuentran comúnmente en la naturaleza, sean estos últimos básicos o no. Una posible explicación a esto la podemos encontrar en la sensibilidad de los derivados nitrofuránicos en el medio básico que es necesario utilizar para liberar el grupo amino de los aminoácidos y realizar una alquilación en el nitrógeno amínico.

Por otro lado es de gran interés obtener este tipo de aminoácidos N- (5-Nitro-2-furfurílico) para probar su posible actividad bactericida, teniendo en cuenta que en la literatura se encuentran reportados una serie de aminoácidos N sustituidos que tienen una apreciable actividad biológica. Entre éstos tenemos la acción anti-inflamatoria y anti-alérgica de N-(p-clorobencilcarbonil) L-Lisina /1/ bencil éster hidrocloreuro; el control de las malas hierbas

que atacan al arroz por el hidrocloreuro del éster láurico de la DL-Valina /2/; la acción inhibitoria de los N-acil aminoácidos ésteres /3/ al crecimiento de plantas patógenas; la acción antibactericida del éster laurílico de derivados N-sustituidos de la DL-Lisina /4/, y la acción inhibitoria de la trombina de diferentes ésteres de la N^α-(arylsulfonil)-L- Arginina /5/.

Parte Experimental

Los puntos de fusión de todos los compuestos obtenidos fueron determinados en un equipo HMK 69/2620 Frank-Kustner D.D.R. y fueron corregidos. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro IR, Karl-Zeiss, Jena; usando el compuesto en pastillas de bromuro de potasio. Los R_f de todos los compuestos fueron determinados usando placas de "Silufol" (silicagel) a una temperatura de 21 °C, una concentración de 50 µg/ml y un sistema de solvente BuOH-ACOH-H₂O (3:1:1).

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 1, 1985

SINTESIS DE (I) Y (IV)

En un balón de tres bocas equipado con agitador mecánico, embudo agitador y termómetro para bajas temperaturas se añaden 0,01 mol del correspondiente aminoácido, 0,8 g (0,02 moles) de NaOH y 50 ml de etanol al 60 %. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se disuelva el aminoácido, y a continuación el balón se sumerge en un baño de etanol-hielo seco hasta que la solución alcanza una temperatura de 20 °C. Sobre esta solución se añade 2 g (0,01 mol) de Bromuro de 5-nitro-2-furfurilo en 25 ml de etanol goteando rápidamente durante 10 minutos.

Posteriormente la solución se continúa agitando, primeramente a 10 °C durante 30 minutos y posteriormente a 0 °C durante 2 horas. Cuando la agitación termina, la solución se acidula con 11 ml de ácido acético glacal a temperatura ambiente, se filtra por succión y se lava varias veces con éter etílico seco. El correspondiente N(5-Nitro-2-furfuril) aminoácido se recrystaliza ETOH al 60 %.

Rendimiento 21 %

Compuesto I : p.f. °C 210° (ETHO)

Rendimiento 28 %

Compuesto IV: p.f. °C 242° (ETHO)

SINTESIS DE II y V

Una suspensión de 1 mol del correspondiente aminoácido I o IV en 15 ml de metanol seco se enfría en

un baño de hielo-sal común hasta -5 °C con agitación. Sobre esta suspensión se añade goteando lentamente 3,3 g (31 moles) de cloruro de tionilo (SOCl_2) con enérgica agitación y cuidando que la temperatura no aumente por encima de 0 °C. Cuando el goteo ha terminado, la mezcla reaccionante se agita dos horas a temperatura ambiente y posteriormente 3 horas a reflujo.

A continuación el solvente se evapora al vacío y el residuo se trata con éter etílico seco hasta que cristalice bien y posteriormente se filtra al vacío. El compuesto se recrystaliza de etanol al 95 %.

Compuesto II: p.f. °C 155° (ETOH)

Rendimiento 78 %

Compuesto V: p.f. °C 132° (ETOH)

SINTESIS DE III Y VI

Usando la misma técnica de arriba, pero utilizando ahora 15 ml de alcohol iso-propílico seco se obtuvieron los correspondientes hidroccloruros de los ésteres iso-propílico de I y IV.

Rendimiento 75 %

Compuesto III: p.f. °C 181°

Rendimiento 80 %

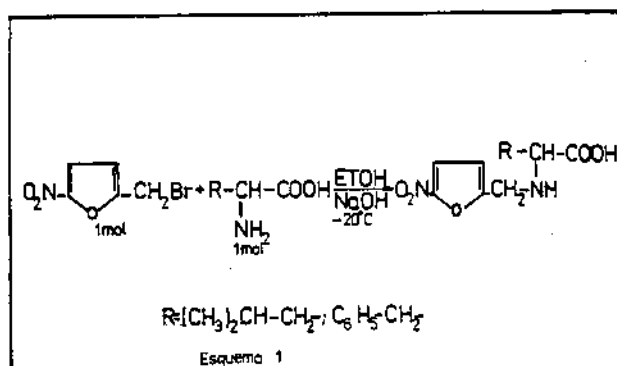
Compuesto VI : p.f. °C 141°

Resultados y Discusión

En nuestro trabajo el método utilizado para la obtención de los N(5-Nitro-2-furfuril) aminoácidos fue el conocido de interacción de un haluro de alquilo o aril-alquilo el aminoácido de un medio básico que garantice que el grupo amino tenga su par de electrones libres y atacar el haluro.

En el caso de haluros alifáticos saturados e insaturados, por lo general esta reacción da rendimientos buenos en el derivado N sustituido, así por ejemplo, el método sugerido por Toyoshima y col. /6/. Para obtener el N(alil) DL-triptofano usando un mol de Bromuro de Alilo por mol del aminoácido y dos moles de NaOH en ETOH al 60 % a reflujo durante 5 h con un rendimiento de un 70 %.

Después de analizar una serie de métodos de alquilación nos decidimos a aplicar el de Toyoshima, pero con una modificación que consistió en realizar la reacción a



-20 °C, goteando rápidamente el bromuro sobre la sal del correspondiente aminoácido. Resultados en la tabla 1 y esquema 1. Y acidulando posteriormente con ácido acético.

Un aspecto importante que hay que tener en cuenta en esta reacción aparte de mantener la temperatura a -20 °C es que la cantidad de NaOH tiene que estar exactamente pesada, pues un exceso trae como consecuencia la destrucción del bromuro de 5-Nitro-2-furfurilo. A pesar de estos cuidados, durante el transcurso de la reacción se observa la instantánea coloración carmelita producto del carácter básico de la solución en

TABLA I
PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

No.	FÓRMULA CONDENSADA	P.M.	P.P. °C.	RENDIMIENTO	% N HALLADO/CALCULADO.
I	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₅	290	210	21 %	9,23/9,65
II	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₅	340	155	70 %	(N) 8,18/8,22 (Cl) 9,86/10,42
III	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₅	368	181	75 %	(N) 7,35/7,59 (Cl) 9,31/9,63
IV	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₅	256	242	28 %	10,50/10,93
V	C ₁₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₅	306	132	78 %	(N) 8,79/9,13 (Cl) 11,21/11,58
VI	C ₁₄ H ₂₃ ClN ₂ O ₅	334	141	80 %	(N) 9,08/8,81 (Cl) 10,42/10,61

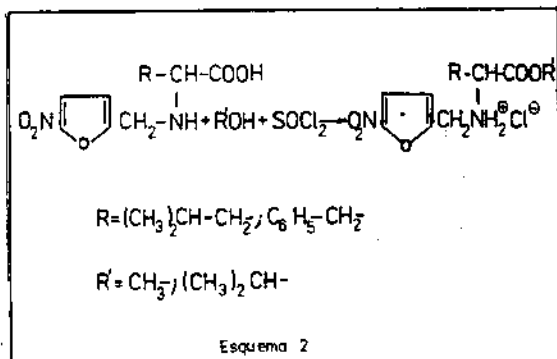
la cual se lleva a cabo la reacción.

En el caso de la reacción con la glicina no pudimos obtener el correspondiente N(5-Nitro-2-furfuril) aminoácido en las condiciones de reacción arriba referidas a pesar de repetir la misma en varias ocasiones. Solamente obtuvimos al acidular, la glicina y un aceite oscuro incristalizable, posiblemente productos de descomposición del Bromuro de 5-Nitro-2-furfurilo, ya que su espectro infrarrojo no muestra absorciones características de la presencia del resto del aminoácido.

En la síntesis de los hidroclo-
ruros de los ésteres metílicos e
isopropílico del DL-N(5-Nitro-2-
furfuril)- β -fenil- α -alanina
y el DLN(5-Nitro-2-furfuril)lisi-
na usamos el método de Okamoto y
col. /5/, usando la reacción entre

el correspondiente N(5-Nitro-2-
furfuril) aminoácido y el alcohol
en presencia de cloruro de tionio-
lo (SOCl_2).

Resultados tablas 1 y 2 y esquema 2.



Esta reacción se caracteriza porque se lleva a cabo suavemente con disolución del aminoácido y un rendimiento bueno del correspondiente hidrocloruro del éster. En el trabajo se les determinó todos los R_f a los productos en cromatografía de placa delgada, usando el sistema de solvente

TABLA 2

PRINCIPALES ABSORCIONES EN I.R. cm^{-1}

No.	CH_3-	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}-$	$-\text{CH}_2$	$-\text{C}-\text{R}$	$-\text{NO}_2$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{H}$	$-\text{NH}$	$-\text{NH}_2(+)$	anillo furánico.
I	-	-	2850	3050	1555	1690	3310	3430	-	1008 895
			1380		1490	ancho	ancho			
II	2975	-	2840	3090	1558	1720	-	-	3280	1010 940
	1459		1387		1500				ancho	
III	-	2890	2935	3040	1560	1705	-	-	3250	1000 950
		1384 1370	1365		1489				ancho	
IV		2888	2932	3080	1543	1685	3250	3395	-	989 875
		1379 1370	1395		1510	ancho	ancho			
V	2986	2889	2898	3100	1599	1715	-	-	3190	1020 865
	1460	1385 1365	1398		1499				ancho	
VI		2887	2940	3020	1546	1720	-	-	3120	1010 940
		1385 1360	1378		1498				ancho	

propuesto también por Okamoto y col., el cual resultó adecuado para estos compuestos (resultados en la tabla 3).

TABLA 3

Rf DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS (CROMATOLOGRAFIA DE PLACA DELGADA)

Solvente : n-BuOH -ACOH-H₂O (3:1:1)

temp. : 21°C

cono: 50 µg/ml

No	Rf
I	0,81
II	0,77
III	0,79
IV	0,78
V	0,75
VI	0,74

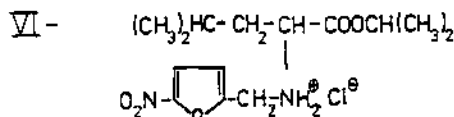
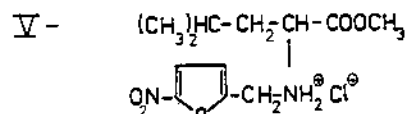
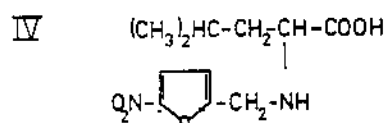
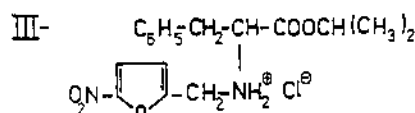
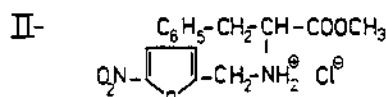
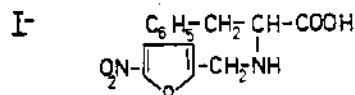
Como conclusión podemos plantear que es posible obtener derivados N(5-Nitro-2-furfurílicos) de los aminoácidos comunes no básicos por este método, que aunque nos da altos rendimientos posibilita tener estos compuestos y sus ésteres.

Bibliografía

1. JOCHL A., et al.: 6703, 625 C.A. 70:38097V, 1969.
2. KIDA, R., H, MIZUNO, OKUTSU: Japan Kokai, 225 C.A.B 3:127 521 q, 1975.
3. TAKANO, S., et al.: Nippon Nogei Kagaku Kushi 1976 50(8) 337-80. C.A. 86:38461 q, 1977.
4. NAKAMIYA, T., et al.: Hakko Kogaku Zasshi 1976 54(6) 369-73 C.A, 85:104546d, 1976.
5. OKAMOTO, S., et al.: J. Med. Chem 1980, 23, 827.
6. TOYOSHIMA, S., et al.: Japan Kokai 7329, 719 C.A. 79:79180 W, 1973.

COMPUESTOS OBTENIDOS

N° ——— FORMULA ———



INTRODUCCIÓN DE LA TÉCNICA DE COMPUTACIÓN Y DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO EN LA ASIGNATURA DE TERMODINÁMICA DE LA ESPECIALIDAD DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

M. Casals, N. Sánchez, C. Bermúdez, L. Vaillant
Facultad de Química. Universidad de Oriente

Introducción

Una de las tareas a desarrollar en todos los Centros de Educación Superior en nuestro país, para dar respuesta a las tesis y resoluciones de los Congresos del Partido Comunista de Cuba, es la utilización de la computación en la enseñanza superior /1/.

El desarrollo impetuoso de la Ciencia y la Técnica, que caracteriza a nuestro siglo, ha ido incrementando la complejidad de las tareas científicas e ingenieras para la solución de las cuales hay que equipar a la nueva generación con conocimientos, cuyo volumen se acrecienta cada año.

Sin embargo, el aumento del tiempo de enseñanza con vistas a dominar estos conocimientos no es recomendable y no puede ser la solución, por eso una de las vías para lograr ese objetivo es el aumento de la

eficiencia del proceso docente-educativo y de la dirección de la enseñanza, utilizando tanto los métodos científicos como los potentes medios de automatización del procesamiento de la información /2/.

La aplicación de las computadoras en la educación puede observarse en cuatro direcciones principales /3/: como objeto de estudio, medio de enseñanza y control de los conocimientos, medio de investigación y medio de aseguramiento de la dirección.

La introducción de la computación como medio de enseñanza y control de los conocimientos se diferencia en dos grupos con distintos grados de desarrollo: para la enseñanza de las técnicas de computación y para la enseñanza de otras asignaturas.

La introducción de la computación como medio de enseñanza en otras asignaturas es una labor en que se han realizado diversas experiencias en muchos países ya que

Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

resulta ser compleja y éstas no se pueden trasladar de un país a otro producto de las diferencias en los sistemas de educación, estructura de los planes y programas, enfoques y lenguajes utilizados, entre otros. Se requiere el concurso de especialistas en programación y de profesores en las distintas disciplinas.

En los últimos veinte años se ha realizado un trabajo intenso en el campo internacional en cuanto a la introducción de la computación en la enseñanza de la Química, el cual se refleja en el elevado número de artículos publicados sobre la introducción de la computación a diferentes actividades docentes, siendo el mayor por ciento en la disciplina de Química-Física.

En la facultad de Química de la Universidad de Oriente se han venido desarrollando investigaciones de tipo metodológicas relacionadas con la organización del trabajo independiente en la especialidad de Licenciatura en Química con vistas a contribuir al perfeccionamiento de los planes de estudio, siendo una de las tareas, la introducción de la técnica de computación en la enseñanza de la Química /4/.

En el trabajo que se realiza con vistas al perfeccionamiento, aparece la introducción de la computación en las asignaturas de Química-Física con el fin de lograr los siguientes objetivos generales: elevar la calidad del proceso enseñanza-aprendizaje,

incrementar el nivel científico de los egresados de la especialidad, interrelacionar la asignatura de computación con una disciplina de la especialidad de Química, disminuir el tiempo dedicado por los estudiantes en las tareas de cálculo rutinario, promoviendo un aumento del tiempo disponible de los estudiantes para su preparación individual, promover una labor encaminada a perfeccionar algunas formas de enseñanza al contarse con nuevas posibilidades de cálculo influyendo en el mayor grado de precisión y generalización de los resultados. Todos estos objetivos contribuirán al trabajo de perfeccionamiento de los planes de estudio y programas orientados por el MES.

Para contribuir al logro de los objetivos generales anteriormente citados, se tienen, en el presente trabajo, los siguientes objetivos específicos para la asignatura de Termodinámica, introducir la técnica de computación en prácticas de laboratorio y trabajos extra clase, y la evaluación de la introducción del cálculo de errores y el tratamiento estadístico en esas formas de enseñanza.

Teniendo en cuenta los objetivos de las asignaturas, se confeccionaron programas computacionales en lenguaje FORTRAN 10 H para prácticas de laboratorio seleccionadas entre las que requieren mayor cálculo o que con la introducción de la computación se ampliarían sus objetivos actuales.

A algunas de estas prácticas se les incluyó el cálculo de errores, lo cual se facilita con el empleo de la técnica computacional.

Se tienen confeccionados programas para las prácticas: volumen parcial molar de los componentes de una disolución binaria, determinación del calor de vaporización de un líquido por medidas de presión de vapor, determinación del peso molecular de vapores por el método de Dumas, determinación del peso molecular por ebulloscopia, sistema ternario, determinación de la actividad de un electrolito por crioscopia, determinación de la actividad de los componentes de una disolución binaria por medidas de presión de vapor, determinación de la K y el ΔH de disociación del ácido acético por medidas conductimétricas, destilación fraccionada.

Ejemplo:

Determinación de la actividad de los componentes de una disolución binaria por medidas de presión de vapor /5/.

Partiendo de considerar que las composiciones N_1' y N_2' representan dilución infinita, entonces

$\frac{A_2'}{X_2}$ es la unidad y se obtendrá:

$$\ln \frac{A_2}{X_2} = - \int_0^{\ln \frac{A_1}{X_1}} \frac{\frac{A_1}{X_1}}{\frac{N_1}{N_2}} d \ln \frac{A_1}{X_1}$$

Siendo: A_2 = Actividad del soluto

X_2 = Fracción molar del soluto

A_1 = Actividad del disolvente

X_1 = Fracción molar del disolvente

N_1 = Número de moles del disolvente

N_2 = Número de moles del soluto

Por regla general se dispone de valores de $\frac{A_1}{X_1}$ a diferentes composiciones por lo que se puede hacer una integración gráfica $\frac{N_1}{N_2}$ versus $\ln \frac{A_1}{X_1}$. El programa computacional comprende el cálculo del área bajo la curva utilizando el método de integración numérica de Simpson. Además se obtiene el valor de $\frac{N_1}{N_2}$ cuando $\ln \frac{A_1}{X_1} = 0$ mediante una interpolación analítica.

Comprende además un acumulador encargado de ir sumando las diferentes áreas que deben ser determinadas para poder evaluar cada actividad del soluto a las diferentes concentraciones.

El programa permite calcular todas las actividades correspondientes a todas las concentraciones las cuales actualmente sólo son determinadas para una concentración específica por limitaciones en el tiempo de cálculo por parte de los estudiantes.

Se elaboraron además programas de carácter general, uno para el

tratamiento estadístico de datos experimentales y otro para el ajuste de los mínimos cuadrados con el cálculo de errores en la ordenada, en el pendiente y en el intercepto, así como el cálculo del coeficiente de correlación.

Todos los programas relacionados anteriormente pueden ser empleados en trabajos extraclases y se prepararon además para esta forma de enseñanza: aplicación de la ley de Kirchhoff, determinación de propiedades parciales molares por el método analítico y por el método del volumen molar aparente, cálculo de entropía por medidas de áreas en un proceso isobárico reversible, dependencia con la temperatura de la K y ΔH de una reacción, dependencia con la temperatura del ΔG° de una reacción.

Ejemplo:

Dependencia con la temperatura del ΔG° de una reacción /6/.

En el tema del equilibrio químico se espera que los alumnos sepan expresar las variaciones de la energía libre tipo como función de la temperatura y su aplicación. La ecuación utilizada es la de Gibbs Helmboltz

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \left[\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right]_p$$

de donde

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \int - \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

En el algoritmo del programa confeccionado se ha tenido en cuenta el caso más general cuando $\Delta H = f(T)$ y aplicando la ecuación integrada obtener $\Delta G^\circ = f(T)$.

Con el mismo el alumno podrá evaluar el ΔG° a varias temperaturas lo cual le consumiría un tiempo elevado si no se contara con el programa computacional.

Los programas elaborados ya han sido aplicados en varios grupos de estudiantes, haciendo uso de los servicios del Centro de Cálculo, y sirven de material base para los que se requerirán en las microprocesadoras e instalar en los laboratorios de Química-Física y aulas de cálculo electrónico.

Los programas confeccionados tienen operaciones que deben ser dominadas por los estudiantes en los cursos precedentes, pudiéndose evaluar en los alumnos el grado de dominio de los cálculos que requieren las diferentes experiencias y trabajos, a través de un control adecuado por parte de los docentes en las prácticas de laboratorio de la preparación previa de los estudiantes y en el proceso necesario de discusión de los informes elaborados, y en las clases prácticas que anteceden a la imposición de los trabajos extraclases.

Se han confeccionado programas que constituyen subrutinas que faciliten la resolución de diferentes operaciones de cálculo tales como mínimo cuadrado, deter-

minación de áreas, resolución de determinantes, evaluación de ecuaciones empíricas, etc., que podrán ser empleadas en otras asignaturas.

Conclusiones

1. Los programas confeccionados para prácticas de laboratorio y trabajos extraclases permiten resultados más precisos y un ahorro considerable de tiempo de cálculo.
2. Se elaboraron programas de carácter general para el tratamiento estadístico de datos experimentales y cálculo de errores con el método de mínimo cuadrado.
3. Con la introducción de los programas elaborados en el proceso docente se optimiza la organización del trabajo independiente.
4. Los programas elaborados y la experiencia realizada resulta de utilidad en el proceso docente educativo de todas las especialidades de la Educación Superior en las que se imparten cursos de Termodinámica.
5. La investigación realizada objetiva la necesidad de contar con medios propios de computación en las instalaciones cercanas a los laboratorios de Química-Física y de aulas de cálculo electrónico, lo cual permitirá una organización más efectiva del proceso docente.

lográndose que los alumnos empleen eficientemente estas técnicas como medio de enseñanza.

Bibliografía

1. Tesis y Resoluciones Primer Congreso del Partido Comunista de Cuba. Departamento de Orientación Revolucionaria del Comité Central del PCC. Cuba, 1976, pp. 453-454.
2. SIMONENKO, V.: Educación, 1978, 29, 14-24.
3. SALGADO, P.J.: Ciencias Pedagógicas, 1982, 4, 27-44.
4. SANCHEZ, N. et al: Memorias X Conferencia de Química, Universidad de Oriente, Cuba 1982 p. 144.
5. SANCHEZ, N., M. CASALS: II Conferencia Científica de la Enseñanza Superior. Universidad de La Habana, 1983.
6. _____: IV Conferencia Metodológica de la Universidad de Oriente, 1984.
7. ROSE, J.: Experimentos de Química-Física Superior. Ed. Acricbia, p. 295-299, 1965.
8. BARES, J.: Collection of Problems in Physical Chemistry. Ed. Pergamon Press, p. 290, 1962.

A FORTRAN PROGRAMM TO CALCULATE KINETIC CONSTANTS IN RETARDED RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN PRESENCE OF FURAN COMPOUNDS

J. Rieumont, L. M. Armas, N. Davidenko, J. A. Paz

Faculty of Chemistry. University of Havana, Cuba

Introduction

Kinetic treatment of retarded radical polymerization was developed by Kice /1/ and modified by Atkinson /2/. Deb /3,4/ has included both macro-radical and primary radical degradative transfer and given a mathematical formulation. These treatments are limited to obtain the ratio of constants.

The present paper deals with the calculation of macro-radical degradative transfer, re-initiation and cross termination constants separately by using a computational technique. The kinetic scheme rules out primary transfers but more powerful algorithms are being designed to afford them.

In this context furan compounds retard or inhibit radical polymerization by forming on addition to the C-5 position of furan ring a stabilized allylic-type radical /5, 6/.

Polymerization of vinyl acetate (VA) was initiated by azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) in ethyl acetate as solvent in presence of small quantities of 2,5-dimethyl furan (25DMF), 2-methyl furan (2MF) and 2-furoic acid (FA). Systems under study do not follow the classical pattern of radical polymerization.

Now we report the values of constants obtained and discuss their chemical and mechanical significance.

Experimental

Purifications and dilatometric determination of rates have already been reported /7/.

The program was written in Fortran IV language and ran in a mini-computer CID-300-10. Optionally it was used the steepest descend or grid search technique. The latter was a reliable method because converges easily to a unique value of the squares for different initial parameters and step size. Each run satisfied Fisher test.

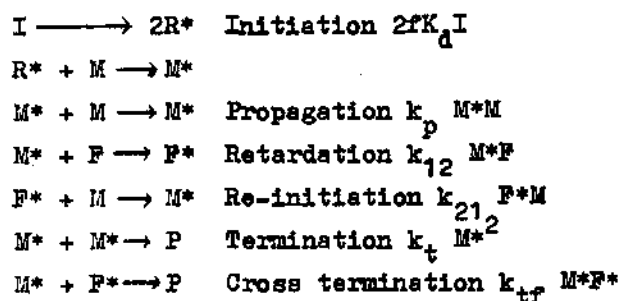
Presentado el 15-1-85

© Universidad de Oriente

Constants reported are mean values and error was estimated by Student's distribution.

Results and Discussion

It was assumed the following kinetic scheme:



where F means furanic compound, and mutual deactivation of F* is not taken into account because of low concentration. By applying the stationary state hypothesis to F* and M* it is possible to eliminate F* and substitute M* by the long chain approximation $R_p = k_p \text{ M}^*\text{M}$. It is obtained a non lineal equation:

$$A k_{12} k_{tf} - B k_{tf} - C k_{21} = 0$$

where

$$A = k_p R_p^2 \text{ F M}$$

$$B = k_p^2 f k_d \text{ I M}^2 R_p - k_t R_p^3$$

$$C = k_p^3 f k_d \text{ I M}^4 - k_t k_p \text{ M}^2 R_p^2$$

A, B and C could be evaluated from experimental data /7, 8/ and literature /9, 10/. For the systems VA-AIBN-25DMF and VA-AIBN-2MF in ethyl acetate at 50 ° were used: $f = 0,5$, $k_d = 9 \cdot 10^{-6}$, $k_p = 2\,640$, $k_t = 1,168 \cdot 10^{-8}$. For

the system VA-AIBN-FA in ethyl acetate at 60 ° were used: $f = 0,83$, $k_d = 9,37 \cdot 10^{-6}$, $k_p = 3\,700$, $k_t = 1,48 \cdot 10^{-8}$.

The best estimators of the k kinetic constants are those values which minimize the sum of squares L defined by:

$$\begin{aligned}
 L = & \sum_{i=1}^n \left[w_a (A_{\text{cal}}^i - A_{\text{exp}}^i)^2 + \right. \\
 & + w_b (B_{\text{cal}}^i - B_{\text{exp}}^i)^2 + w_c (C_{\text{cal}}^i - \\
 & \left. - C_{\text{exp}}^i)^2 \right]
 \end{aligned}$$

where n represents the number of experimental points, the experimental and calculated values are specified and the weighting factor w is related to dispersion by $w = 1/S^2$ and must be chosen appropriately /11/.

The values obtained are shown in table 1. In table 2 are shown the transfer constants (C_s) and characteristic constants ($k_{tf}/k_{21}k_p$) of retardation calculated from table 1.

C_s for 25DMF is lower than the 1,08 reported /7/, likely due to the fact that was not taken into account re-initiation nor cross termination, thus has given a higher weighting.

Values of C_s that were found are of the same order than reported /10/ for 2-furaldehyde ($C_s = 1,5$) and furfuryl alcohol ($C_s = 0,25$). It seems that it corresponds to the same chemical behaviour, probably radical addition

rather than abstraction.

Difference between k_{12} for 25DMF is easily explained because the free C-5 position of the furan ring is a preferable site of addition /5, 7/. The values of k_{tf} imply that radical F^* is of the same nature in both cases, in spite of the two ways of forming in 2MF, by addition at C-2 or C-5 position, the latter being favoured.

The result obtained for 2-furoic acid is apparently in contrast with literature /7/:

$$R_{p25DMF} > R_{p2MF} > R_{pFA}$$

thus it would be expected a greater value of k_{12} for FA if the retardation process could be dominated only by macro-radical degradative transfer. Another interesting fact is the higher value of k_{tf} . It

TABLE 1

KINETIC CONSTANTS OF RETARDED POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN PRESENCE OF 2-METHYL FURAN (2MF), 2,5-DIMETHYL FURAN (25DMF) AT 50 ° AND 2-FUROIC ACID (FA) AT 60 °

	25DMF	2MF	FA
k_{12}	2000 8	9880 35	2880 25
k_{tf}	1,1 (0,6) 10^9	1,5 (1) 10^9	3,2 (1,5) 10^{10}
k_{21}	0,6 0,4	4,0 2,7	2,3 1
r_{12-tf}	0,92	0,51	- 0,35
r_{12-21}	0,93	0,53	- 0,17
r_{tf-21}	0,99	0,88	0,90

Note: units of k are $l\text{-mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

TABLE 2

TRANSFER AND CHARACTERISTIC CONSTANTS OF RETARDATION

	25DMF	2MF	FA
C_s	0,76	3,71	0,77
$k_{tf}/k_{21}k_p$	6,47 10^5	1,4 10^5	3,8 10^6

ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE DESARROLLO DEL ANÁLISIS ESPECTRAL DE EMISIÓN DE GASES INORGÁNICOS. MÉTODO ISOTÓPICO-ESPECTRAL

V.M. Nemets, A.A. Petrov, A.A. Soloviov, V.I. Funtov

El presente trabajo está dedicado al análisis pormenorizado del desarrollo obtenido y las aplicaciones del análisis espectral de emisión para el establecimiento de la composición de mezclas de gases inorgánicos. Se discuten las diferentes variantes de las técnicas aplicadas, haciendo énfasis especial en las posibilidades de cada método para el aseguramiento de las características metrologicas. Se describen las posibilidades del análisis isotópico-espectral, sus perspectivas y sus ventajas para la solución de numerosos problemas complejos.

MECANISMO DE DISOLUCIÓN DEL NIQUEL METÁLICO EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN DIFERENTES RELACIONES NH_3/CO_2

Luis Javier Fiffe, Osvaldo Granda

Se estudia la cinética de lixiviación del níquel en licores que contienen diferentes relaciones NH_3/CO_2 . Para ello se utiliza níquel metálico de 99,9 % de pureza y una muestra de mineral reducido de la Empresa "Comandante René Ramos Latour", Nicaro, Holguín.

A partir de los datos experimentales se calcula la energía de activación aparente y el orden aparente del proceso de disolución del níquel, en función de la concentración de amoníaco, dióxido de carbono, oxígeno y cantidad de mineral reducido.

En este trabajo se analiza el mecanismo de lixiviación del níquel en el sistema $\text{Ni-NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y se hace uso del análisis cinético para obtener el sistema de ecuaciones. Los modelos matemáticos propuestos han sido validados con datos experimentales con un gran coeficiente de correlación.

PRESENT STATE AND DEVELOPMENT PERSPECTIVES OF THE SPECTRAL ANALYSIS OF INORGANIC GASES EMISSION. ISOTOPIC-SPECTRAL METHOD

V.M. Nemets, A.A. Petrov, A.A. Soloviov, V.I. Funtov

The present article is dedicated to the detailed analysis of the development obtained, and the applications of the spectral analysis of emission for the establishment of the composition of inorganic gases mixtures.

The different variants of the applied techniques are discussed with special emphasis in the possibilities of each method for the security of the metrological characteristics. The possibilities of the isotopical-spectral analysis, its perspectives, and its advantages for the solution of various complex problems are described.

STUDY ON THE KINETICS OF LEACHING NICKEL POWDER USING DISSOLUTION WITH DIFFERENT NH_3/CO_2 RATIOS

Luis Javier Fiffe, Osvaldo Granda,

Kinetics of leaching Ni in liquors containing different NH_3/CO_2 ratios is studied. It is used nickel powder of 99,9 % purity, and reduced Nicaro calcine from "Emp. Cmdte. René Ramos Latour", Holguín.

Starting from the experimental data obtained it is calculated the apparent of energy activation and the apparent order of reaction of Ni dissolution as a function of NH_3 , O_2 , CO_2 concentrations and quantity of reduced calcine.

Mechanism leaching in system $\text{Ni-NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ is analyzed in this work, and kinetic analysis is used to obtain the system of equations. The mathematical models proposed have been validated with experimental data with a great correlation coefficient.

SINTESIS DE CARBONATO DE MANGANESO (II)
UTILIZANDO LICOR PRODUCTO DE ACTIVA-
CION DE PIROLUSITA CUBANA

Oscar Au, L. Cesar

En este trabajo se estudia la síntesis de carbonato de manganeso (II) a partir de licor producto de la activación de pirolusita cubana.

Se estudió la precipitación de $MnCO_3$ en función de la temperatura de reacción y velocidad de adición del agente precipitante, utilizando un diseño factorial de experimento y análisis de varianza.

El estudio realizado permitió determinar las condiciones que favorecen la precipitación de $MnCO_3$.

El método propuesto para obtener $MnCO_3$ no ha sido reportado previamente.

EFFECTOS QUIMICOS DE LAS DESINTEGRACIONES β EN SISTEMAS MOLECULARES. DESINTEGRACION β^- DEL TRITIO EN HIDROCARBUROS

Rosa C. Bermúdez S.

Los efectos químicos de las desintegraciones β son interesantes en diferentes ramas de la química, ya que ellos permiten establecer la relación entre las diferentes formas moleculares de elementos vecinos, pronosticar la posibilidad de existencia de nuevas formas químicas y también realizar su síntesis.

En este trabajo se presenta la excepción de la regla de las triadas isoelectrónicas: la desintegración β^- del tritio en sistemas moleculares, que conlleva a la formación de iones moleculares primarios inestables, éste es el caso de la desintegración β^- del tritio que forma parte de hidrocarburos. Como resultado de ese proceso se pueden obtener partículas intermediarias de alta capacidad reactiva. Estas partículas tienen gran valor en el estudio de mecanismos de reacción y en la cinética de diferentes procesos químicos.

SYNTHESIS OF MANGANESE (II) CARBONATE
USING LIQUOR PRODUCED BY ACTIVATION OF
CUBAN PYROLUSITE

Oscar Au, L. Cesar

Synthesis of manganese carbonate (II) from liquor produced by activation of Cuban pyrolusite is studied in this research.

$MnCO_3$ precipitation was studied as a function of reaction temperature and rate of addition of precipitating agent, making use of a factorial experimental design and analysis of variance.

The research permitted to determine the conditions that favoured $MnCO_3$ precipitation.

The method proposed for obtaining $MnCO_3$ has not been previously reported.

CHEMICAL EFFECTS OF β DECAYS IN MOLECULAR SYSTEMS. β^- DECAY IN HYDROCARBONS

Rosa C. Bermúdez Savon

The chemical effects of β^- decay are interesting on different branches of chemistry, since they allow to establish the relation between different molecular forms of neighbouring elements to predict the possibility of existence of new chemical forms and to obtain their synthesis.

In this work the exception of isoelectronic triad is presented: the tritium β^- decay on molecular system leads to the formation of primary unstable molecular ions, as it is the case of tritium β^- decay that takes part of hydrocarbons. As a result of this process intermediate particles of high reactivity can be obtained.

These particles have a high value in the reaction mechanism studied and in the kinetics of different chemical

SOBRE EL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO
DE Bi (III) Sb (III), Pb (II) Y Cd (II)
POR POLAROGRAFIA DE CORRIENTE ALTERNA

J. Alpízar, A. Llerena

Bi, Sb, Pb y Cd son, frecuentemente, elementos trazas en diferentes materiales, en los cuales su control analítico es de suma importancia.

El método polarográfico brinda magníficos resultados en la determinación de estos elementos, y en particular con la polarografía de corriente alterna se obtiene mayor sensibilidad y resolución.

En el trabajo se estudian los parámetros de las señales en función de la concentración del electrolito soporte seleccionado (HCl), escogiendo las mejores condiciones de determinación de estos elementos.

Se empleó un polarógrafo Yanaco P-8 (módulo CA). Como electrodo indicador se utilizó el electrodo goteador de Hg ($m = 1,8 \text{ mg/a}$ y $\tau = 0,5 \text{ s}$ a $-0,1 \text{ V}$) y como referencia el calomel saturado, en una celda en forma de H.

Se estudió el efecto de la concentración de HCl (0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12 mol/l) sobre los parámetros de los polarogramas (altura, potencial y semi-ancho) en presencia y ausencia de oxígeno.

Igualmente se estudió el efecto de la concentración de HCl sobre la reversibilidad del proceso.

A partir de los resultados obtenidos, fueron seleccionadas las condiciones óptimas de determinación en las cuales fueron comprobadas la linealidad entre la corriente de pico y la concentración de los elementos, y la posibilidad de determinación simultánea en un amplio entorno de relación de concentraciones.

INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LAS CARACTERISTICAS ANALITICAS DEL METODO POR ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACION ELECTROTHERMICA

L'vov B.V., Pyabchuk G.N., Fernández G. J.A.

En el presente trabajo se analizan las particularidades surgidas por la influencia del hidrógeno en las características

ABOUT THE POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF
Bi (III) Sb (III), Pb (II) and Cd (II)
BY POLAROGRAPHY OF ALTERNATE CURRENT

J. Alpízar, A. Llerena

Bi, Sb, Pb, and Cd are frequently trace elements in different materials, in which their analytical control is of great importance.

The polarographic method gives us good results in the determination of these elements, and in particular with alternating current polarography better accuracy and resolution is achieved.

In this paper the parameters of the signals were studied as the concentration of the supporting electrolyte was varied, choosing the best conditions for the determination of these elements.

A Yanaco P-8 polarograph using as indicator a mercury dropping electrode ($m = 1,8 \text{ mg/s}$ and $\tau = 0,5 \text{ s}$ at $-0,1 \text{ v}$) and as reference a saturated calomel electrode in a Htype cell was employed.

The effect of HCl concentration (0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12 mol/l) on the parameters of the polarograms (height, peak potential, and half width) was studied in the presence and absence of oxygen.

The effect of HCl concentration on the reversibility of the process was also studied.

From the results obtained, the best conditions for the determination were selected. Using these conditions linearity between peak current and concentration of the elements and possibilities of simultaneous determination in a large range of concentrations was demonstrated.

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE METHOD BY ATOMIC ABSORPTION WITH ELECTROTHERMICAL ATOMIZATION

B.V. L'vov, G.M. Pyabchuk, J.A. Fernández G.

This work analyzes the particularities that take place under the influence of hydrogen upon the analytical charac-

analíticas de la determinación de elementos por absorción atómica. El análisis de los datos de la literatura, obtenidos al aplicar una adición de hidrógeno al gas inerte, demuestra que los resultados obtenidos en los atomizadores abiertos resultaron mejores que en los cerrados, lo que está relacionado con la eliminación de la participación del oxígeno del aire, que ocasiona una mayor influencia en los atomizadores abiertos.

Se hacen recomendaciones en cuanto a la importancia de algunos factores como: la velocidad de flujo de la mezcla $\text{Ar} + \text{H}_2$, la conductividad térmica y las propiedades difusivas del hidrógeno en la preparación de la mezcla idónea.

La combinación del hidrógeno con la plataforma resultó ser el mejor procedimiento para atenuar la influencia de los halógenos en los resultados de la medición de la absorción.

Las ventajas de este método en la atomización de elementos, se comprobó experimentalmente en el ejemplo de In en presencia de un exceso de 400 veces de cloruro de sodio.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DE CLORURO DE CLOROPENTANMINCOBALTO (III)

Luis Javier Fiffe, José Manuel Arafet, Esmeralda Bell

En este trabajo se realiza la síntesis del cloruro de cloropentanmincobalto (III), el cual fue caracterizado por análisis químico cuantitativo, espectroscopía ultravioleta y visible, además de análisis por difracción de rayos x y análisis térmico diferencial.

Se estudia la cinética de la reacción de sustitución que se lleva a efecto en disoluciones acuosas del cloruro de cloropentanmincobalto (III), donde se comprobó que la reacción de hidrólisis que ocurre tiene carácter ácido.

A partir de los datos experimentales se calcula la energía de activación aparente y el orden aparente de la reacción, y se determinó que la misma transcurre en el régimen cinético; además se calculó la expresión matemática que rige dicho proceso. Se explica la naturaleza de estas dependencias.

teristics in the determination of elements by using atomic absorption.

The analysis of the literature data, obtained by applying an addition of hydrogen to the inert gas, shows that the obtained results in opened atomizers are better than those in closed atomizers, this is in relation to the elimination of the participation of oxygen from the air, which causes a major influence in opened atomizers.

Some recommendations are made which deal with the importance of some factors as: the velocity of flux of an $\text{Ar} + \text{H}_2$ mixture, thermic conductivity and the diffusive properties of hydrogen in order to prepare the right mixture.

The combination of hydrogen with platform resulted to be the best procedure to diminish the influence of halogen salts, in the results of absorption measurements.

Advantages of this method in the atomization of elements was experimentally proved with the example of In in the presence of 400 times excess of sodium chloride.

STUDY ON THE KINETICS OF SUBSTITUTION REACTIONS IN CHLOROPENTANMINECOBALT (III) CHLORIDE

Luis Javier Fiffe, José Manuel Arafet, Esmeralda Bell

The synthesis of chloropentanmincobalt (III) chloride is made in this work, the compound was characterized by quantitative chemistry analysis, visible and ultra-violet spectroscopy, X-Ray diffraction and differential thermal analysis.

It is studied kinetics of substitution reactions in aqueous solutions of chloropentanmincobalt(III) chloride, resulting from this that the hydrolysis reaction is acid.

Starting from the experimental data obtained it is calculated the apparent energy of activation and the apparent order of reaction, and it was established the existence of kinetic-state; besides, the mathematical models proposed in the work were demonstrated in the process. The nature of these dependencies is explained.

EVALUACION DEL ENLACE DE HIDROGENO DE DIARILHIDROXIETANONAS EN SOLUCION

N. Sánchez, O. Calderón, K. Schaarschmidt, E. Steger

Se aplica la espectroscopia infrarroja en la evaluación del enlace de hidrógeno de varias diarilhidroxietanonas en solución diluida de CCl_4 .

Empleando las diferencias entre las ν OH de las diarilhidroxietanonas con respecto a las ν OH de los alcoholes relacionados, se evalúa la fortaleza relativa de los enlaces de hidrógeno intramolecular presentes en éstas, ilustrándose la influencia de los sustituyentes.

Se muestra la dependencia lineal de la intensidad integrada de la vibración de valencia del hidroxilo de las diarilhidroxietanonas con el ν OH.

UTILIZACION DE PRODUCTOS DE ADICION ENTRE ALCOHOLES GRASOS POLIOXIETILADOS CON ISOCIANATOS COMO FASE ESTACIONARIA DE USO MULTIPLE EN CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

Mariela Ares, Marino N. Rodríguez, Esteban Geozzy

Se muestra la versatilidad como fase estacionaria cromatográfica de dos series de tensioactivos. La serie I la constituyen difenil metanos dicarbamatos de decanol polioxietylado y la II, hexametilén dicarbamatos de decanol polioxietylado, con grados de etoxilación entre 5 y 30.

Las fases resultaron adecuadas para la separación de productos de polaridades tan diferentes como: n-parafinas, olefinas, alquil bencenos y alcoholes, obteniéndose en todos los casos picos agudos y simétricos.

Para explicar el comportamiento de las fases en función de sus polaridades, se calcularon éstas sobre la base de la energía libre molar parcial del grupo metilénico - $\Delta G^\circ(\text{CH}_2)$ - (Novak, 1973).

EVALUATION OF HYDROGEN BOND OF DIARIL-HYDROXIETANONES IN SOLUTION

N. Sánchez, O. Calderón, K. Schaarschmidt, E. Steger

Infrared spectroscopy is applied to evaluate hydrogen bond in some diarylhydroxietanones in CCl_4 diluted solution.

Evaluation of the relative strength of intramolecular hydrogen bonds of related compounds is made by establishing the difference between the ν OH of the hydroxyl groups of the diarylhydroxietanones and the ν OH of the corresponding alcohols. Thus, influence of the substituents is illustrated.

The linear dependence between the integrated intensities of the O - H stretching band in the diarylhydroxietanones and the ν OH is showed.

UTILIZATION OF ADDITION PRODUCTS BETWEEN POLYOXIETHYLATED OILY ALCOHOLS WITH ISOCYANATES AS STATIONARY PHASE OF MULTIPLE USE IN GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Mariela Ares, Marino N. Rodríguez, Esteban Geozzy

The different uses of two series of surfactants as stationary phases in gas-liquid chromatography were demonstrated. Series I was diphenyl methane dicarbamates of polyoxiethylated decanol and series II was hexamethylen dicarbamates of polyoxiethylated decanol. The degrees of ethoxylation for the two series were between 5 and 30.

The phases were adequated for separation of products of different polarity like n-parafins, olefins, alkyl benzene and alcohols. In all cases the chromatographic peaks were sharp and symmetric, practically without previous activation of the phases.

The partial molar free energy of the methylen group $\Delta G^\circ(\text{CH}_2)$ - was calculated to explain the behaviour of the phases as a function of their polarities. (Novak, 1973).

ESTUDIO QUIMICO DE ALGAS MARINAS CUBANAS

María Luisa Estévez, Elena Oliván,
Lelis Velázquez

En este trabajo se realiza la extracción de los polisacáridos de 14 especies de algas rojas cubanas.

Se determinan los monosacáridos presentes en cada fracción de polisacáridos, así como la presencia del grupo sulfato.

A partir de los resultados experimentales se comprueba la presencia de polisacáridos formadores de gel, en varias de las especies investigadas.

REACCION ENTRE EL BROMURO DE 5-NITRO-2-FURFURILO Y AMINOACIDOS

R. Mocolo, J. Kovac

En el presente trabajo se estudia la reacción entre el bromuro de 5-nitro-2-furfurilo y tres aminoácidos no básicos (DL-β-fenil-α-alanina, glicina y DL-leucina) así como sus ésteres metílicos o isopropílicos.

Llevando a cabo la reacción entre el bromuro de 5-nitro-2-furfuril y los correspondientes aminoácidos a -20 °C usando ETOH 60 % como solvente obtuvimos los correspondientes DL-N(5-Nitro-2-furfuril)-β-fenil-α-alanina y DL-N(5-nitro-2-furfuril) leucina con rendimientos entre 20-30 %. A partir de estos N(5-nitro-2-furfuril) aminoácidos se prepararon los correspondientes hidroclozuros de los ésteres metílico e iso-propílico con rendimientos entre 70-80 %.

INTRODUCCION DE LA TECNICA DE COMPUTACION Y DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO EN LA ASIGNATURA DE TERMODINAMICA DE LA ESPECIALIDAD DE LICENCIATURA EN QUIMICA

M. Casals, N. Sánchez, C. Bermúdez,
L. Vaillant

Para dar respuesta a las Tesis y Resoluciones de los Congresos del Partido Comunista de Cuba, una de las tareas a cumplimentar en todos los Centros de Educación Superior en nuestro país es la utilización de la Computación en la Enseñanza Superior.

CHEMICAL STUDY OF CUBAN RED SEAWEEDS

María Luisa Estévez, Elena Oliván,
Lelis Velázquez

Extraction of the polysaccharides of 14 different Cuban red seaweeds is reported in this work.

The presence of monosaccharides and sulphate group is determined in each fraction of polysaccharides.

Starting from the experimental data obtained is comprobated the presence of jelly forming polysaccharides in several of the investigated seaweeds.

REACTION BETWEEN THE 5-NITRO-2-FURFURYL AND AMINO ACIDS

R. Mocolo, J. Kovacs

In the present paper the reaction between the 5-nitro-2-furfuryl bromide and three amino acids (c.g. β phenyl-α-alanine, glycine and leucine) was studied.

In addition, the methyl and iso-propyl ester hydrochlorides were prepared too.

The reaction conditions for the preparation of the corresponding N(5-nitro-2-furfuryl) β phenyl-α-alanine, N(5-nitro-2-furfuryl)leucine were of 20 °C in ETOH 60 % as the solvent. The yields of nitrofurfuryl aminoacids were in the range 20-30 %.

From the corresponding nitrofurfuryl aminoacids the esters hydrochloride were prepared in a yield of 70-80 %.

INTRODUCTION OF COMPUTATION TECHNIQUE AND ITS STATISTICAL TREATMENT IN THE SUBJECT OF THERMODYNAMICS IN THE SPECIALTY OF CHEMISTRY LICENCIATION

M. Casals, N. Sánchez, C. Bermúdez,
L. Vaillant

One of the tasks that must be carried out in Higher Education Institutions in our country in order to fulfill what is stated in the Thesis and Resolutions of the Congresses of the Cuban Communist Party is the introduction of Computation techniques in Higher Education.

En el presente trabajo se estudia la introducción de esta técnica en prácticas de laboratorio y trabajos extra clases de la asignatura de Termodinámica, así como la inclusión del cálculo de errores y el tratamiento estadístico en algunas de éstas.

Se han confeccionado programas computacionales para esas formas de enseñanza, así como se evalúa la experiencia metodológica derivada de la aplicación de éstas en algunos grupos de estudiantes de la especialidad de licenciatura en Química.

PROGRAMA FORTRAN PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS EN LA POLIMERIZACIÓN RETARDADA DEL ACETATO DE VINIL EN PRESENCIA DE 2-METIL FURANO, 2,5-DIMETIL FURANO A 50 ° Y ACIDO 2-FUROICO A 50 °

J. Rieumont, L.M. Armas, N. Davidenko, J.A. Paz

Las constantes cinéticas de la polimerización retardada del acetato de vinilo iniciada por azo-bis-iso-butyronitrilo en presencia de 2-metil furano, 2,5-dimetil furano y ácido 2-furoico, se estimaron por un programa escrito Fortran IV basado en la técnica de la búsqueda en rejilla. La adecuación del mecanismo es discutida desde el punto de vista de la transferencia degradativa del macro-radical versus radical primario.

The introduction of this technique in laboratory work and extra class assignments, and the inclusion of error calculation and its statistical treatment is studied in this work.

Computation programmes for those new teaching techniques have been devised. The methodological experience obtained in the application of the above mentioned technique in some groups of Chemistry students is evaluated.

A FORTRAN PROGRAM TO CALCULATE KINETIC CONSTANTS IN RETARDED RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN PRESENCE OF 2-METIL FURAN (2MF), 2,5-DIMETIL FURAN (25 DMF) AT 50 ° AND 2-FUROIC ACID (FA) AT 60 °

J. Rieumont, L.M. Armas, N. Davidenko, J.A. Paz

Kinetic constants of retarded polymerization of vinyl acetate initiated by azo-bis-isobutyronitrile in the presence of 2-methyl furan, 2,5-dimethyl furan and 2-furoic acid were estimated by using a Fortran IV program based on grid search technique. The adequacy of mechanism is discussed from the point of view of macro-radical versus primary radical degradative transfer.

Normas de Presentación de Originales

Para la presentación de artículos al Consejo de Redacción deben observarse las siguientes normas:

1. El artículo deberá presentarse en forma definitiva para su publicación con la autorización de la Comisión de Revisión del centro en que ha sido realizado el trabajo.

2. El volumen del artículo no debe exceder de 15 cuartillas, y para una comunicación corta de 4-5 cuartillas. Debe entregarse el original mecanografiado con cinta negra, no gris, tipos limpios, escrito sobre papel blanco, sin tachaduras ni enmiendas. Deben entregarse dos copias. No se aceptarán trabajos en papel gaceta ni en papel copia.

El texto debe escribirse en hojas de 214 x 330 mm, numeradas consecutivamente, con 30 líneas y 60 golpes de máquina por página a dos espacios, los subtítulos en mayúsculas, los epígrafes y subepígrafes con mayúscula inicial y subrayados.

Las tablas, figuras, listas de pie de figuras, nomenclatura y resumen español e inglés, deben escribirse en hoja aparte, señalándose su ubicación en el texto.

3. El artículo debe contener: título del artículo, nombres y apellidos de los autores, institución donde labora. Es deseable seguir el plan siguiente: introducción, parte experimental (reactivos, equipos y métodos de trabajo), resultados obtenidos, discusión de resultados, conclusiones, bibliografía.

4. Se debe presentar un resumen en inglés y español que no exceda de 250 palabras.

5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:

a) Para los libros se señala el apellido de los autores y sus iniciales, nombre completo del libro, edición, tomo, volumen, páginas, casa editorial, ciudad, año de la edición.

b) Para revistas, los apellidos e iniciales de los nombres de los autores separados por coma, nombre de la revista, año, volumen, número, páginas inicial y final.

6. Toda la simbolización matemática debe presentarse en forma cuidadosa, clara, mecanografiada o escrita con tinta china negra, numerada en las páginas a la izquierda, entre paréntesis.

Las letras griegas o del alfabeto cirílico, deben escribirse en forma clara, y en la lista de nomenclatura deben escribirse los nombres de las letras y símbolos.

Las fotografías y dibujos de gráficos y esquemas, en un número no mayor de 5. Las fotografías se presentarán en papel mate de alto contraste, de dimensión 8,5 x 13, 18 x 12 ó 18 x 24 cm. Los dibujos en papel alba con tinta china negra a 8 x 13, 18 x 13 ó 18 x 26 cm. En el reverso de las fotografías y dibujos se deben escribir a lápiz los apellidos de los autores, título del artículo y número de la figura, y con una flecha indicará el sentido de la figura.

En las tablas sólo se deben dar las cifras necesarias para caracterizar el método. Cada tabla debe ser mecanografiada a espacio y medio y estar titulada.

Los números o letras que acompañan a los gráficos deben ser de tamaño adecuado para que sean visibles al ser reducidos.

7. El autor debe firmar cada página garantizando así que la mecanografía reproduce exactamente el original del autor.

El original del trabajo que no reúna las condiciones anteriores se le devolverá al autor.

Cuando se envía el artículo al autor para su modificación, se dan 3 meses para su devolución a la redacción, vencido este tiempo, el artículo se considera de nueva inclusión. Cuando es enviado para su corrección no se aceptan cambios en el original. Una vez publicado el artículo el autor recibirá 10 ejemplares de la separata.

El Consejo Editorial se reserva el derecho de publicar o no el trabajo.

Los autores respetarán las normas internacionales relativas a las abreviaturas de los artículos de las publicaciones, símbolos y unidades de medidas, las cuales especificarán con claridad.

El editor se reserva el derecho de hacer las modificaciones de estilo correspondientes.

8. Los artículos y comunicaciones cortas se enviarán a:

C. Dr. María Luisa Estévez Mártir
Patricio Lumumba s/n
Facultad de Química
Universidad de Oriente,
Santiago de Cuba