322

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
BIBLIOTECA CENTRAL
C.L.Q.

Revista Cubana de Química

2

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. II. 1986

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

Publicación trimestral del Ministerio de Eduación Superior
auspiciada por la SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA

Editada por la Dirección de Información Científico-Técnica,
Universidad de Oriente télex 061345 dict cu

Vol. II, No. 2, 1986

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr. José Antonio Fernández G. Presidente
C.Dr. María Luisa Estévez M. Secretaria
C.Dr. Martha Sanfeliz Prieto
C.Dr. Catalina Bermúdez
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 Dolores Makay Chacón
Redacción: María Dolores Makay Chacón
Gisela Hernández Rodríguez
Corrección: Irma Wettlin Moreno
Diseño de Portada: Eduardo Allende Ivonnet
Diseño interior y emplane: Herminia Galán Salazar
Mecanografía: Gisela Hernández Rodríguez
Zoila Hernández Abreu
Títulos en linotipo: José Antonio Díaz Proenza
Fotocopias: Miguel Noa Menéndez

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

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO
Departamento de Información Científico-Técnica
Ministerio de Eduación Superior
calle 23 No. 565, esquina F Vedado,
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana
Teléfono 3-6655 Télex 0511253

Precio en dólares (US$): América del Norte $20. América del Sur $20. Europa y otros $20
cuatro números por año

Precio en Cuba $6,00. Cuatro números por año
Precio del ejemplar $1,50
Solicitud y giro postal a: Departamento de Selección y Adquisición
DICT Universidad de Oriente
Gaveta postal No. 5015
Santiago de Cuba

SOLICITAMOS CANJE. ON EXCHANGE BASIS
Dirija su correspondencia a: Please address correspondence to:
Departamento de Selección y Adquisición - DICT
Universiddad de Oriente
Gaveta postal No. 5015. Santiago de Cuba. Cuba

Inscripta como impreso periódico en la Administración de Correos y Telégrafos de Santiago de Cuba con el número 81625/164

Dirección de Información Científica y Técnica
Universidad de Oriente

Summary

REACTION OF O-HALONITROAROMATIC COMPOUNDS WITH ISOPROPYLIC ALCOHOL (PART II) 1

J. Acevedo M., W. Puente, L.M. Alfonso H.

REACTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS WITH CYCLIC ALCOHOLS (PART III) 8

J. Acevedo M., D. García S., L.M. Alfonso H.

DETERMINATION OF TOTAL CHROMIUM IN LEACHING LIQUOR 14

G. Aguilera, R. Barrabeitg V.

POTENCIOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL COBALT IN AMMONIACAL-CARBONATE LIQUORS 23

J. Alpízar L., G. Aguilera M., G. Galano L., N. Panadero de la C.

EXTRACTION CHARACTERISTICS AND SELECTIVITY OF SPECIFIC NITRATE MEMBRANE ELECTRODE 29

R. del Toro D., W. Burgos G., H. Manso J., M. Julián

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF AMMONIUM AND CARBON DIOXIDE IN CARBONATED AMMONIA SOLUTIONS BY MEANS OF POTENCIOMETRIC LINEAL FUNCTION 37

F. Albertús, J. Alpízar

SYNTHESIS OF MALACHITE GREEN ANALOG FROM FURFURAL DERIVATIVES 49

L. Alfonso, M. Morales, V. Basterrechea, M. Bayard

ELECTROCHEMISTRY REFINATION OF COPPER CEMENT AT A TEMPERATURE OF 47 °C 55

C. Guerra G., S. Landazuri Y., M. Delgado S.

ABOUT THE PRESENCE OF PLATINUM AND PALLADIUM IN CUBAN LATERITES 59

A. Fernández H., M. Díaz P., A.M. Cónsul O.

STEROIDAL COMPOUNDS FROM SOLANUM CRISTALENSE AMSH 65

F. Coll M., M. Basterrechea R., C. Nogueiras L., A. Ferrer H.

STEROIDAL GLYCOSIDS OF SOLANUM HAVANENSE JACQ. (PART II) 71

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, V. Vérez

ASPECTS OF SYSTEM $Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$ TO HIGH TEMPERATURES 74

R.M. Acosta Ch., O. Granda

Revista Cubana de Química, Vol. II, No. 2, 1986

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

SUMARIO

REACCION DE COMPUESTOS O-HALONITROAROMATICOS CON ALCOHOL ISOPROPILICO (PARTE II) 1

J. Acevedo M., W. Puente, L.M. Alfonso H.

REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES CICLICOS (PARTE III) 8

J. Acevedo M., D. García S., L.M. Alfonso H.

DETERMINACION DE CROMO TOTAL EN LICOR DE LIXIVIACION 14

G. Aguilera, R. Barrabeitg V.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE COBALTO TOTAL EN LICORES CARBONATO AMONIACALES 23

J. Alpízar L., G. Aguilera M., G. Galano L., N. Panadero de la C.

CARACTERISTICAS DE EXTRACCION Y SELECTIVIDAD DE UNA MEMBRANA NITRATO ESPECIFICA 29

R. del Toro D., W. Burgos G., H. Manso J., M. Julián

DETERMINACION SIMULTANEA DE AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES MEDIANTE FUNCIONES LINEALES POTENCIOMETRICAS 37

F. Albertús, J. Alpízar

SINTESIS DE DERIVADOS DEL FURFURAL ANALOGO DEL VERDE MALAQUITA 49

L. Alfonso, M. Morales, V. Basterrechea, M. Bayard

REFINACION ELECTROQUIMICA DE CEMENTO DE COBRE A 47 ° 55

C. Guerra G., S. Landazuri Y., M. Delgado S.

SOBRE LA PRESENCIA DE PLATINO Y PALADIO EN LAS LATERITASS CUBANAS 59

A. Fernández H., M. Díaz P., A.M. Cónsul O.

COMPUESTOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM CRISTALENSE ALSH 65

F. Coll M., M. Basterrechea R., C. Nogueiras L., A. Ferrer H.

GLICOSIDOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM HAVANENSE JACQ. (PARTE II) 71

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, V. Vérez

ASPECTOS DEL SISTEMA $Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$ A ALTAS TEMPERATURAS 74

R.M. Acosta Ch., O. Granda

REACCION DE COMPUESTOS O-HALONITROAROMATICOS CON ALCOHOL ISOPROPILICO (PARTE II)

J. Acevedo M., W. Puente, L. M. Alfonso H.

Facultad de Química, Universidad de Oriente

INTRODUCCION

El estudio de la reacción entre los compuestos halonitroaromáticos con alcoholes en medio básico ha sido un tema ampliamente investigado, reportándose para la misma una variedad de productos bastante amplia, los cuales dependen de las condiciones de reacción.

Los aspectos más estudiados de esta reacción son los conducentes a los productos de reducción del compuesto nitro y a la sustitución nucleofílica del halógeno. En el primer caso, tenemos que en general se reportan como productos principales de reducción las correspondientes amina, azo y azoxicompuestos /1-4/ empleándose condiciones como: medio acuoso o alcohólic , temperaturas altas, alcohol primario o azúcares como agentes reductores.

La reacción de sustitución nucleofílica ha sido muy estudiada /1, 2, 5, 6/, siendo en esta parte determinantes las condiciones de reacción.

Presentado 30-10-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 2, 1986

Otras posibles reacciones que pueden ocurrir en estos sistemas son las conducentes a formación de fenacinas y de N-arilaminoácidos, apareciendo muy pocos trabajos en estas direcciones.

La obtención de fenacinas ha sido reportada a partir de la reacción de condensación entre nitro y aminocompuestos (reacción de Wohl-Aue) /7-9/ no encontrándose en estas reacciones que haya pérdida de átomos de halógeno cuando se hacen reaccionar compuestos halogenados, también han sido obtenidas las fenacinas por reacción del 2,5-dicloronitrobenceno, isopropanol y sodio /10/ habiéndose perdido dos átomos de cloro por molécula de fenacina formada. El mecanismo por el cual ocurre esta reacción no es conocido aún con certeza.

La formación de N-arilaminoácidos por la reacción de compuestos nitroaromáticos y alcoholes, apareció reportada por primera vez en 1928 y sólo se han encontrado tres trabajos al respecto /11-13/ aparte de los desarrollados en nuestro departamento, encontrándose sólo en estos trabajos reportada la forma-

ción de N-arilaminoácidos cuando se emplea sodio e hidruro de sodio como formadores del medio básico.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Esquema general

Se siguó el procedimiento general reportado en /10/.

b) Determinación de derivados carbonílicos volátiles

Se siguió el esquema general, haciéndose pasar una corriente de aire por la mezcla de reacción, la cual pasaba por frascos lavadores antes de entrar en el balón de reacción. Los frascos lavadores contenían sucesiva y respectivamente permanganato de potasio al 5 %, agua de barita, pirogalato de potasio al 20 % y ácido sulfúrico concentrado, después de lo cual al emerger del balón de reacción se hacía pasar por una solución de 2,4-dinitrofenilhidracina. El precipitado formado en este frasco fue filtrado y lavado con etanol-agua 1:5, teniendo un punto de fusión de 95-101° . Una fracción fue recristalizada de etanol-agua teniendo un p.f. = 98-9°. El resto fue cromatografiado en silicagel G en placas 20 x 20 cm y de eluyente ciclohexano-éter 9:1. Fueron cromatografiadas las dos 2,4-dinitrofenilhidrazonas correspondientes al formaldehído, acetaldehído y acetona. Las dos manchas obtenidas en la muestra fueron extraídas con etanol y determinados sus puntos de fusión (tabla 1).

c) Determinación de pKa, pKb y pKi de la N-(2,5-diclorofenil) glicina

Se siguieron los procedimientos reportados de valoración en medio acuoso y en presencia de formaldehído /14/. El método fue ajustado empleando glicina comercial y después a la N-(2,5-diclorofenilglicina) obtenida según el esquema general (R.R) y otra obtenida por síntesis de encuentro entre ácido bromoacético y 2,5-dicloroanilina (S.E.). Los resultados se reportan en la tabla 2.

d) Determinación de la variación de la concentración de haluro en la reacción entre 2,5-dicloronitrobenceno e isopropóxido de sodio a 40° y a ebullición

Se siguió el esquema general. El cloruro fue determinado potenciométricamente con electrodos de plata y solución de $AgNO_3$ 0,1 N. Se prepararon mezclas patrones preparadas con los productos de reacción, no observándose interferencia de estos. Los resultados se reportan en la tabla 3.

e) Reacción de o-halonitrobencenos con isopropóxido de sodio

Se siguió el esquema general,

siendo los productos reportados en la tabla 4; los mismos fueron caracterizados por sus equivalentes de neutralización, espectro IR y en el caso del N-(2-iodofenil)glicina por su espectro de masa a 70 y 15 eV (tabla 5).

RESULTADOS Y DISCUSION

Trabajos desarrollados por Miller /13/ reportaron el aislamiento de ácido acético y propanoico como productos de oxidación del alcohol empleado por ellos (3-pentanol), en nuestro caso, en la reacción entre 2,5-dicloronitrobenceno e isopropóxido en isopropanol a 40° fueron obtenidos cinco compuestos carbonílicos intermediarios, acetaldehído y acetona, lo que está acorde con el fraccionamiento que ocurre de la cadena carbonada del alcohol en la obtención del N-arilaminoácido.

Dado que los N-arilaminoácidos son aislados de la mezcla de reacción por acidificación, fue necesario encontrar el pH óptimo de precipitación de la N-(2,5-diclorofenil)glicina, para lo cual se determinaron los valores del pKa y pKb, así como el punto isoeléctrico, debido a que éstos no fueron encontrados ni reportados en la literatura. Lo anterior se determinó empleando la técnica de Brysont /14/, ajustándose el método con el empleo de glicina como patrón. Se preparó además la N-(2,5-diclorofenil)glicina por otra vía (condensación entre 2,5-dicloroanilina y ácido cloroacético), y se obtuvo que el pH óptimo de precipitación (tabla 2) se encuentra entre 2 y 3, lo que era de esperar dada la presencia de un grupo fenilo sustituido unido al nitrógeno amínico.

Se destaca la gran correspondencia obtenida entre el aminoácido preparado por reducción del compuesto nitro y por condensación.

El estudio potenciométrico de la variación cloruro en la reacción entre 2,5-dicloronitrobenceno con isopropóxido de sodio en isopropanol efectuado a dos temperaturas: 40° y a ebullición durante 3,5 horas de reacción, nos presenta algunos hechos interesantes. Es necesario significar que se hicieron mezclas patrones con los productos de reacción a esperar y no se observaron interferencias de estos compuestos en la valoración.

Tanto en los experimentos efectuados a 40° y a ebullición se vio un salto brusco en la cantidad de miliequivalentes de cloruro liberado en la reacción, ocurriendo el mismo entre los 5-10 minutos de transcurrida la reacción, estabilizándose el valor a los 20 minutos de transcurrida la reacción a 40 °C y a los 60 minutos en el caso de a ebullición. Se encontró también que la cantidad de cloruro liberado a ebullición fue 1,7 veces mayor que a 40°.

Dado que la reacción de sustitución nucleofílica aromática puede ser una de las causantes de la liberación de iones cloruros y también la reacción conducente a la formación de 2,7-diclorofenacina, la cual liberaría dos iones cloruro por cada molécula de 2,7-diclorofenacina formada, nos dimos a la tarea de calcular la cantidad de 2,7-diclorofenacina formada, encontrándose que tanto a 40° como a ebullición la relación miliequivalente de cloruro con respecto a la 2,7-diclorofenacina era de aproximadamente dos, lo que nos hace ver que el cloruro formado proviene solamente de la reacción que implica la formación de 2,7-diclorofenacina y que la sustitución nucleofílica aromática aparentemente no transcurre.

Además se observa que el rendimiento de N-arilaminoácido es 1,5 veces mayor a 40° que a ebullición, lo que nos hace ver que a esta temperatura se favorece más la reacción conducente a la formación del N-arilaminoácido.

Del estudio de la reacción de los tres o-halonitrobenceno con isopropóxido de sodio en isopropanol (tabla 4) se observó que hay una variación en dependencia del tipo de halógeno orto al grupo nitro, la facilidad de sustitución del halógeno (medida por la cantidad de miliequivalentes de haluro liberado) siguió el orden I > Br > Cl, siendo éste el orden que se esperaba según lo reportado en la literatura; además se obtuvo mayor rendimiento del N-arilaminoácido cuando el halógeno orto al nitro era el bromo. Todos estos N-arilaminoácidos fueron caracterizados por sus constantes físicas, equivalente de neutralización, espectros IR, y en el caso con iodo, con el espectro de masa (tabla 5).

TABLA 1

CARACTERIZACION DE LOS DERIVADOS CARBONILICOS VOLATILES

Formaldehído	Acetaldehído	Acetona	Muestra
Rf 0,32 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,40 ± 0,01
			0,48 ± 0,01
p.f. 166-7°	167-8°	126-7°	167-8°
			125-6°

TABLA 2

DETERMINACION DE pKa, pKb y pKi de N-(2,5-diclorofenil) glicina

Aminoácido	pKa	pKb	pKi
Gly (exp)	2,32 ± 0,06	9,59 ± 0,04	5,96 ± 0,03
Gly /15/	2,34	9,6	5,97
2,5-DCFG (S.E)	1,01 ± 0,04	4,50 ± 0,04	2,75 ± 0,02
2,5-DCFG (R.R)	1,01 ± 0,03	4,50 ± 0,02	2,76 ± 0,03

TABLA 3

VARIACION DE LA CANTIDAD DE MILIEQUIVALENTES DE CLORURO LIBERADOS EN LA REACCION DE 2,5-DICLORONITROBENCENO E ISOPROPOXIDO DE SODIO EN ISOPROPANOL A 40° Y A EBULLICION

Temperatura	Haluro	Aminoácido	Fenacina
Ebullición	8,9	5,68	4,4
	8,7	5,12	4,3
	8,8	5,70	4,3
40°	5,3	9,84	2,4
	5,3	7,87	2,5
	5,2	8,05	2,4

TABLA 4

RESULTADOS DE LA REACCION DE LOS O-HALONITROBENCENO CON ISOPROPOXIDO DE SODIO

	N-arilaminoácido			
Producto Halógeno	Rend (%)	pf_{enc}	$pf_{/lit/}$	Haluro (meq)
cloro	11,1 %	169°	171° /16/	2,75
	12,1 %	171°		2,83
bromo	20,9 %	153°	153° /16/	4,30
				4,24
iodo	16,2 %	153°		4,42
	14,9 %	155°		4,46

TABLA 5

CARACTERIZACION DE LOS N-ARILAMINOACIDOS DE LOS EXPERIMENTOS CON O-HALONITROBENCENO E I-PRO-PRODUCTO

Análisis

Equiv. Neut	exp.	184 ± 1	236 ± 2	272 ± 4
	calc.	186,5	230	277
IR		$3\,400\ cm^{-1}$	N-H	
		$2\,800 - 3\,000\ cm^{-1}$	grupo CO_2H no asociado	
		$1\,720\ cm^{-1}$	C=O en CO_2^-	
		$1\,410\ cm^{-1}$	estrech simét	
		$1\,300\ cm^{-1}$	CO_2H banda caract. a.a.	
Masa				70 eV y 80°
				277 . . . M^+
				232 . . $(M-COOH)^+$
				219 . . $(M-CH_2COO)^+$
				91 . $(M-CH_2COO-HI)^+$
				15 eV - 150 °C
				277 M^+
				232 - $(M-COOH)^+$
				233 - $(M-COO)^+$
				219 - $(M-CH_2COO)^+$
				91 - $(M-CH_2COO-HI)^+$

REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES CICLICOS (PARTE III)

J. Acevedo M., D. García S., L. M. Alfonso H.

Facultad de Química, Universidad de Oriente

INTRODUCCION

Ha sido muy estudiada en la literatura la reacción de compuestos halonitroaromáticos con alcoholes en medio básico. Entre los investigadores que han reportado esta reacción se encuentran: Raifort y Colbert /1/, M. Sonesco y M. Farcasan /2/, quienes reportan como productos principales de esta reacción, los compuestos azo y azoxi con los halógenos sustituidos por función éter; Suter y Dains /3/, reportaron además de los productos de sustitución (éteres), distintos productos de reducción (los correspondientes azo, azoxi y amina) y además la formación de N-arilaminoácidos, este mismo resultado ha sido reportado por Dains y Kenyon /4/ y más recientemente por Miller /5/.

Podemos plantear que en la reacción de compuestos halonitroaromáticos con alcoholes en medio básico pueden ocurrir las siguientes reacciones competitivas principales:

1. Reacción de oxidación-reducción típicas.
2. Reacción de condensación con formación de N-arilaminoácidos.
3. Reacción de sustitución nucleofílica aromática.
4. Reacción de formación de fenacinas.

Las reacciones tipo 1 y 3 son bien conocidas en la literatura y existen resúmenes publicados donde se revisa todo lo reportado en estas reacciones /6-10/.

La reacción tipo 2 fue primeramente reportada por Suter y Dains /3/ y Dains y Kenyon /4/ quienes plantean que la misma ocurría entre o-halonitrobenceno con alcoholatos y benceno como solvente. Posteriormente, Miller /5/ planteó la no necesidad de halógeno orto y del benceno como solvente, cuestiones estas corroboradas por trabajos efectuados en nuestro departamento /11, 12/. En estos trabajos se destaca que siempre se empleó el sodio metálico o el hierro de sodio como agentes formadores del medio básico.

Presentado 30-10-85

© Universidad de Oriente

En experimentos realizados por Miller /5/ con ciclopentanol no se reporta la obtención del N-arilaminoácido, lo que hizo pensar en la no ocurrencia de esta reacción con alcoholes cíclicos, hasta que fue demostrado en trabajos preliminares efectuados en nuestro departamento por Cala /11/ que con ciclohexanol se obtenía el N-arilaminoácido correspondiente, el cual presentaba dos grupos carboxilo, producto del rompimiento del anillo de seis miembros.

La reacción tipo 4 ha sido reportada para efectuarse por reacción entre el compuesto nitro y la amina aromática correspondiente, presentándose esta reacción como de tipo sustitución nucleofílica aromática. Así, Serebriaanyi /13/ además de las fenacinas obtuvo compuestos azo, azoxi y aminas; además se reporta la obtención de estas fenacinas por Chertneski y Kiprianov /14/ y por Pachter y Kloetzel /15/, encontrándose que cuando se empleaba halógeno ocurría pérdida de átomos de éstos. En trabajos efectuados en nuestro departamento /12/ entre 2,5-dicloronitrobenceno e isopropóxido de sodio, se obtuvo la 2,7-diclorofenacina, encontrándose la pérdida de átomos de halógeno.

PARTE EXPERIMENTAL

En un balón de tres bocas equipado con termómetro y condensador, se añadieron 60 ml de alcohol y 0,05 moles de la base, calentándose a ebullición hasta disolución de la base (donde fue posible). A esta solución, una vez enfriada, se le adicionó 0,026 moles del compuesto nitro en 15 ml del propio alcohol, esta mezcla fue refluida por dos horas y a continuación arrastrada con vapor.

En el destilado se obtenía el compuesto nitro sin reaccionar y la amina correspondiente (donde fue posible). La solución remanente en el balón del arrastre con vapor fue filtrada y se obtuvo un sólido (producto de reducción del compuesto nitro, tales como azo y azoxi, y la fenacina, donde así ocurrió) y una solución de pH alcalino. Esta solución después de acidificada y filtrada produjo un sólido, el N-arilaminoácido, el cual puede purificarse por disolución y precipitación de solución de bicarbonato de sodio. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. Los productos fueron caracterizados por sus espectros IR, análisis elemental cuantitativo de halógeno y propiedades químicas.

RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con lo reportado en la literatura /3-5/, la obtención de N-arilaminoácidos entre compuestos nitroaromáticos y alcoholes, sólo había sido llevada a cabo, empleando como base sodio metálico e hidruro de sodio y posteriormente en nuestro departa-

mento /11/ se extendió esta reacción usando otros agentes básicos tales como hidróxidos, aunque los N-arilaminoácidos obtenidos contenían una gran cantidad de resinas. No se encontró reportado en la literatura la obtención de N-arilaminoácidos cuando se empleó ciclopentanol /5/.

Dado lo anterior, nos dimos a la tarea de efectuar el estudio de la reacción entre 2,5-dibromonitrobenceno con ciclohexanol con diferentes agentes básicos, en una primera etapa, y después extender esta reacción a otros alcoholes cíclicos y otros compuestos nitroaromáticos.

En la reacción entre 2,5-dibromonitrobenceno con ciclohexanol utilizando diferentes agentes básicos (tabla 1) en todos los casos, se obtuvo un producto que presentaba características acídicas, las cuales daban positiva las pruebas cualitativas para halógeno y nitrógeno, esto fue caracterizado como el ácido α -(2,5-dibromoanilín)adípico sobre la base de sus espectros IR y RMN-H^1 y a su análisis elemental cuantitativo de halógeno (tabla 3).

Los rendimientos obtenidos de N-arilaminoácido fueron mayores al emplearse hidróxido de potasio, aunque en este caso, fue muy dificultosa su purificación, lo cual no ocurrió cuando se trabajó con hidróxido de sodio y con sodio metálico. En este caso los productos que se obtuvieron son de más fácil purificación. Al trabajarse con hidróxido de bario se observó que los rendimientos de N-arilaminoácidos fueron menores que cuando se utilizó hidróxido de bario y agua, lo que parece indicar la influencia de la solubilización de la base. Con estos resultados se extendió esta reacción y se utilizó óxido de bario. Esto permitió observar que el N-arilaminoácido obtenido fue prácticamente puro, a diferencia de lo que ocurría al utilizarse hidróxidos alcalinos, lo que parece indicar que las altas concentraciones de iones OH^- que permiten estos últimos, favorecen la concurrencia de reacciones colaterales en mayor grado que cuando se utilizan bases menos solubles como el óxido y el hidróxido de bario.

Es de destacar que en estos experimentos los rendimientos de N-arilaminoácidos son bajos y aproximadamente en el mismo orden. Se extendió la reacción de compuestos nitroaromáticos con ciclohexanol en medio básico a otros compuestos nitro, tales como 2,5-dicloronitrobenceno y p-cloronitrobenceno (tabla 2). En todos los casos se obtuvo el N-arilaminoácido correspondiente, el cual en el primer caso, el α -N-(2,5-dicloroanilín)adípico fue caracterizado por su espectro IR, análisis elemental cuantitativo de cloro y propiedades químicas, al igual que el α -N-(4-cloroanilín)adípico, que reafirmó el fraccionamiento de la cade-

na del alcohol que ocurre en estos alcoholes para obtener un N-arilaminoácido que posee dos grupos carboxilos (tabla 3).

Con estos resultados se ensayó la reacción entre 2,5-dibromonitrobenceno con diferentes alcoholes cíclicos tales como: ciclopentanol, 2-metilciclohexanol y mentol, lográndose en todos estos casos la obtención de un producto de características acídicas y que su espectro IR presentaba las propiedades de aminoácido, pero que resultaron en general, difícil de purificar. Debe señalarse el caso de la reacción entre 2,5-dibromonitrobenceno y ciclopentanol con sodio, en la cual se obtuvo un rendimiento crudo del posible N-arilaminoácido del 83 %. Estas características resinosas de estos productos pueden estar dadas debido a la naturaleza de los alcoholes y facilidad de formar estas mezclas de productos que dificultan la purificación del N-arilaminoácido.

TABLA 1

REACCION ENTRE 2,5-DIBROMONITROBENCENO Y CICLOHEXANOL

Productos / Base	Compuesto Nitro sin reaccionar		Aminoácido (III)		Sólido desconocido	
	Rend.	p.f.(°C)	Rend.	p.f.(°C)	Rend.	p.f.
$Ba(OH)_2$	1,5 g (20,5 %)	83-4°	0,3 g (3,7 %)	147-9°	-	-
NaOH	-	-	0,6 g (5,9 %)	152-4°	-	-
			0,9 g (8,5 %)	152-4°	-	-
KOH	-	-	2,7 g (26,3 %) crudo	143-5°	-	-
			1,4 g (13,7 %) crudo	143-5°	-	-
Na	-	-	0,3 g (3,1 %)	150-2°		
BaO	1,5 g (20,5 %)	83-4°	0,53 g (6,4 %)	152-5°	2,6 g	141-3°
$Ba(OH)_2$ más H_2O	2,5 g (34,2 %)	83-4°	0,55 g (6,7 %)	153-5°	-	-

TABLA 2

REACCION ENTRE CICLOHEXANOL Y COMPUESTOS NITROAROMATICOS

Compuesto Nitro	Base	N-arilaminoácido	
		Rend.	p.f.
2,5-dicloronitrobenceno	$Ba(OH)_2$	0,52 g (3,3 %)	150-2°
	$Ba(OH)_2$ + H_2O	trazas	130-45°
p-cloronitrobenceno	Na	0,66 g (9,35 %)	130-5°

TABLA 3

CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS

Productos	% halógeno		RMN	IR
	calc.	hallado		
ácido -(2,5-dicloroanilín)adípico	23,20 %	23,22 23,24 23,26	-	3 400 cm^{-1} s/r N-H 2 800 - 3 000 cm^{-1} -OH de carboxilo asociado 1 720 cm^{-1} x=o 1 620 cm^{-1} def de $-NH_2$ en aminoácidos N-sustituidos 1 300 cm^{-1} banda característica de aminoácido.
ácido -(2,5-dibromoanilín)adípico	40,51	40,60 40,73 40,75	1,8-2,3 ppm (m) (6H) 4 ppm (m)(1H) 6,6-7,2 ppm (m) (3H) 10,3 ppm (m) (2H)	
ácido -(4-cloroanilín)adípico	12,9 % (12,2 % con 1 mol de H_2O)	12,00 12,05		

BIBLIOGRAFIA

1. RAIFORD,L.C.; F.B. COLBERT: J. Amer. Soc. Vol 48. pp. 2652-2662. 1926.

2. SONESCU,M.; M.FARCASAN: Stud. Cerc. Chem. (Rum) Vol 4. (1-2) p. 69. 1959.

3. SUTER,C.M.; F.B. DANIS: Amer. Chem. Soc. Vol 50. pp. 2733-9. 1928.

4. DAINS, F.B.; W.D.KENYON: Ibid. Vol. 53 pp. 2357,2364. 1931.

5. MILLER,F.B.;D.B. SHARP: J. Org. Chem. Vol. 26. pp 386-391. 1961.

6. VAIDEESWASSAN, K.; V.G. MANAPURATHER: J. Org. Chem. Vol 38. pp. 507-513. 1973.

7. KARL,F.K.: Canad. J. Chem. Vol. 31. pp. 1064-1077. 1953.

8. BYRNE,W. G.; J.J. MILLER: J. Amer. Chem. Soc. Vol 85. pp. 1628-1635. 1963.

9. BANKOLE,T.O.; J. HIRST: J. Chem. Soc. Perk. Trans.Vol. 2, pp 110-114. 1973.

10. BUNNET,J.F.: Quart. Rev. Vol 12 (1) pp.1-16. 1958.

11. SANCHEZ,M.; J. ACEVEDO: Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 1975.

12. CALA,V.;J. ACEVEDO: Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 1976.

13. SEREBRIAANYI,B.: Chem.Abstr. Vol 49. p. 14773. 1955.

14. CHERNETSKII,V.R.; A.I. KIPRIANOV: Chem. Abstr. Vol 48. p.13095. 1954.

15. PACHTER,I.J.; M.C. KLOETZEL: J. Amer. Chem. Soc. Vol 73. pp. 4958-4961. 1951.

DETERMINACION DE CROMO TOTAL EN LICOR DE LIXIVIACION

G. Aguilera, R. Barrabeitg V.

Facultad de Química, Universidad de Oriente

INTRODUCCION

Es conocido que el cromo es un elemento de difícil determinación analítica por los métodos clásicos convencionales; los más comúnmente utilizados se basan en la precipitación de Cr (III) o en la oxidación de Cr (III) a Cr(VI) /1/. Estos métodos presentan, en general, dificultades para su realización.

El método actualmente utilizado en la Empresa Cdte. "Pedro Soto Alba" de Moa, Holguín, para la determinación de cromo total en licores se basa en la oxidación del Cr (III) a Cr (VI) y su posterior valoración con una solución de sal ferrosa. Este método, además de ser engorroso, no siempre con su utilización se alcanzan buenos resultados, por lo que a solicitud de dicha empresa se acomete el desarrollo de un método analítico para la determinación de cromo total en dichos licores; el cual resultaría más expedito y confiable.

La bibliografía consultada informa sobre la utilización de la reacción de complejamiento entre el Cr (III) y el EDTA para la determinación cuantitativa de este elemento /2/. Para el desarrollo del método propuesto en este trabajo se toma como base esta reacción.

El complejo Cr (III) - EDTA presenta su máxima absorción a una longitud de onda de 540 nm. Dicho complejo es estable en un intervalo estrecho de pH y la formación del mismo es lenta, requiriéndose ebullir la mezcla reaccionante.

El licor ácido es una solución compleja que contiene diversos cationes que pueden también formar complejo con el EDTA /3-6/.

Del mismo modo, el cromo se presenta en los estados de oxidación de +3 y +6, lo que complica aún más su determinación total. En este trabajo se sigue un procedimiento de preparación de la muestra, en parte, opuesto al utilizado por la fábrica para la determinación de cromo total, o sea, reducir el Cr (VI) a Cr (III) y la posterior determinación cuantitativa del cromo reducido junto con el Cr (III) inicialmente presente, utilizando la

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

reacción colorimétrica de formación del complejo Cr (III) - EDTA.

PARTE EXPERIMENTAL

En el desarrollo del presente trabajo se verificó previamente la formación del Complejo Cr (III) - EDTA /2/, para lo cual se utilizó una solución estándar de Cr (III) de 0,3 g/l, preparada a partir de cromo metálico disolviendo el mismo en ácido clorhídrico concentrado con ayuda de calor.

Para comprobar la efectividad de la reducción del Cr (VI) a Cr (III) se prepararon curvas de calibración con soluciones de Cr (III) y Cr (VI) de contenidos equivalentes, y se sometió esta última al proceso de reducción por adición de 1 ml de solución de hidroxilamina al 10 % en frío, y luego se continuó con la técnica descrita para el desarrollo del complejo Cr (III) - EDTA.

Dada la composición compleja del licor y con el objetivo de conocer las posibles interferencias de los elementos presentes en el mismo, se registraron los espectros de absorción de soluciones que contenían los iones presentes en dicho licor, por lo que se ensayaron con soluciones que incluían Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II), Fe (III), Al (III), Mg (II) y Zn (II). Estas soluciones fueron preparadas a partir de sulfatos de los metales correspondientes y cuyas concentraciones correspondían al contenido promedio (límite superior de concentración de la tabla 1) de dichos iones en el licor. Se tomaron los volúmenes adecuados de dichas soluciones y se aplicó la técnica de desarrollo del complejo Cr (III) - EDTA, y se obtuvieron los espectros de absorción correspondientes.

Como resultado del estudio de interferencias se procedió a la aplicación del método de adición de estándar en una solución compósito de composición promedio similar al del licor (tabla 1). Dicha solución fue preparada por pesada directa de sulfatos de los diferentes metales, dicromato de potasio y cromo metálico, todos de calidad p. a.

Utilizando los resultados de todas las experiencias realizadas, se conforma un método analítico para la determinación de cromo total en el licor y se aplica a una muestra del mismo. El método consiste en lo siguiente:

- Se toman 4 porciones de 2 ml del licor en vasos de precipitados de 125 ml. Se añade a tres de ellas 2, 4 y 6 ml de una solución estándar de Cr (III) de 0,3 mg/ml. Se adiciona 1 ml de solución de hidroxilamina al 10 % y 25 ml de solución de EDTA de 0,2 mol/l a cada uno de los vasos de precipitados, después se neutralizan las soluciones con hidróxido de amonio concentrado hasta un pH entre 9 y 10, utilizando un

pH-metro, ajustándose ponteciométricamente el pH de las soluciones con ácido acético concentrado a pH entre 5, 7 y 6.

- Se lleva a ebullición sobre plancha eléctrica durante 5 minutos, se enfría y se trasvasa cuantitativamente a matraces aforados de 50 ml y se completa con agua destilada.
- Se lee la absorbancia de las soluciones a una longitud de onda de 540 nm contra un blanco de agua destilada y se grafican los valores de absorbancia contra la cantidad de Cr (III) añadido.

Para la verificación de los resultados obtenidos al aplicar el método propuesto a una muestra de licor, se realizaron pruebas de recobrado. Se añadió a la muestra del licor (2 ml) 1 ml de la solución estándar de Cr (III) de 0,3 mg/ml a cada una de las soluciones utilizadas para el método de adición estándar; posteriormente se desarrolló el mismo en idénticas condiciones que en el caso anterior.

RESULTADOS Y DISCUSION

Del estudio experimental realizado se obtuvo el complejo Cr (III) - EDTA, cuyo espectro de absorción fue registrado en la región visible que presenta un máximo de 540 nm.

Así mismo, se estudió la estabilidad del complejo en función del pH, el cual arrojó como resultado que el mismo es estable en un intervalo estrecho entre 5,7 y 6 unidades, donde presenta su máxima estabilidad.

Para comprobar la validez de la ley de Lambert-Beer para el complejo Cr (III) - EDTA se construyó una curva de calibración utilizando una solución estándar de Cr (III) de 0,3 mg/ml.

Los resultados se muestran en la figura 1.

Se observa una dependencia lineal que comprueba la validez de la ley en el intervalo de concentraciones de 0 a 3 mg de Cr (III). A partir de estas experiencias, se seleccionan los volúmenes de solución estándar de Cr (III) a utilizar en el método de adición de estándar (2, 4 y 6 ml) de acuerdo con los valores de absorbancia correspondientes.

En la bibliografía consultada /7/ no existe uniformidad de criterios con relación a la posible reducción del ion dicromato a Cr (III) por el EDTA. Se comprobó que la reacción procede parcialmente en las condiciones bajo las cuales se forma el complejo Cr (III) - EDTA, y se observa la aparición del color violeta característico del complejo Cr (III) - EDTA, cuyo espectro de absorción registrado coincide con el obtenido para Cr (III) en idénticas condiciones.

Este efecto queda evidenciado por la recta a de la figura 2, la cual corresponde a una curva de calibración de patrones de

$K_2Cr_2O_7$ con contenidos equivalentes a Cr (III) y sometidos a la técnica de formación del complejo Cr (III) - EDTA, sin adición de reductor.

Dada la presencia del ion $Cr_2O_7^{2-}$ en el licor y su lenta reducción en presencia de EDTA, es imposible la determinación directa de Cr (III) así como la determinación de cromo total si no se reduce previamente todo el Cr (VI) a Cr (III). Con este objetivo se ensayaron diferentes agentes reductores, y se determinó que el más adecuado es la hidroxilamina.

Para comprobar la efectividad de la reducción, se prepararon curvas de calibración con soluciones estándar de Cr (III) y Cr (VI) de contenidos equivalentes, luego se sometió a estos últimos al proceso de reducción por adición de 1 ml de solución de hidroxilamina al 10 % en frío.

Los resultados de esta experiencia se muestran en la figura 2, rectas b y c, donde se observa prácticamente la coincidencia de ambas rectas, lo que comprueba la efectividad de la reducción. La diferencia entre el valor de la pendiente de estas rectas y la recta a (curva de calibración de $Cr_2O_7^{2-}$ sin reductor), confirma la reducción no cuantitativa de este ion en el medio de la reacción.

Al registrar los espectros de absorción en las condiciones en las cuales se forma el complejo Cr (III) - EDTA de soluciones de los diferentes iones que normalmente están presentes en el licor, se comprobó que los iones Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II) y Fe (III) forman especies complejas que absorben a la longitud de onda de máxima absorción del complejo Cr (III) - EDTA. Las soluciones que contienen los iones Al (III), Mg (II) y Zn (II) no presentan absorción en el intervalo de longitudes de onda utilizado. De estas experiencias se comprueba la imposibilidad de determinar directamente el cromo total por el método de la curva de calibración.

Para determinar el volumen de muestra a utilizar para la aplicación del método de adición de estándar, se construyeron curvas de calibración tomando diferentes volúmenes del licor por medio de la técnica de formación del complejo Cr (III) - EDTA, con la adición de solución de hidroxilamina (figura 3).

De estas curvas se selecciona como volumen básico para el método de adición como de estándar, 2 ml del licor, ya que para este volumen se obtienen valores de absorbancia adecuados para la aplicación del método. Además se selecciona el volumen de 25 ml de solución EDTA de 0,2 mol/l para la aplicación del método, ya que este volumen de EDTA es suficiente para complejar los diversos iones presentes en el licor.

Utilizando los resultados de todas las experiencias realizadas, se propone un método rápido y sencillo para la determinación de cromo total en el licor de lixiviación, que se describe en la parte experimental.

El método propuesto fue aplicado a una muestra de licor, se realizaron réplicas de n = 11 y se obtuvieron en todos los casos resultados similares. En la figura 4 se presenta una gráfica representativa; a partir de esta gráfica se encuentra que el contenido de cromo total en la muestra de licor analizado es de 0,975 g/l.

Al realizar las pruebas de recobrado añadiendo a la muestra del licor 1 ml de solución estándar de Cr (III) de 0,3 mg/ml se obtuvieron los siguientes valores de absorbancia (tabla 2). Los valores promedios aparecen graficados en la figura 5.

Al realizar los cálculos correspondientes a partir del gráfico se obtuvo un valor para el cromo total en el licor de 0,975 g/l. De los resultados obtenidos del análisis del licor y las pruebas de recobrado se calcula fácilmente que el por ciento de recuperación de Cr (III) es de 100,0 %.

CONCLUSIONES

- No es posible la determinación espectrofotométrica directa de Cr (III) con EDTA en el licor estudiado, debido a la interferencia de otros cationes que forman complejo con el EDTA.
- Se comprueba que el ion $Cr_2O_7^{2-}$ es reducido parcialmente por el EDTA en las condiciones estudiadas.
- Se comprueba la reducción total de Cr (VI) a Cr (III) utilizando solución de hidroxilamina, lo que posibilita la determinación de cromo total en el licor mediante la reacción de formación del complejo Cr (III) - EDTA en las condiciones encontradas aplicando el método de adición estándar.
- Se propone un método espectrofotométrico rápido, sencillo y exacto para determinar cromo total en licor de lixiviación basado en la reacción de complejamiento del Cr (III) con EDTA, el cual puede ser aplicado a la determinación de cromo total en licores de diferentes etapas del proceso.

TABLA 1

COMPOSICION DEL LICOR

ELEMENTO	CONCENTRACION (g/l)
Cr como $Cr_2O_7^{2-}$	0,2 - 0,6
Al como $Fe_2(SO_4)_3$	0,2 - 0,5
Co como $CoSO_4$	0,3 - 0,5
Ni como $NiSO_4$	3,0 - 5,0
Cu como $CuSO_4$	0,05 - 0,3
Mn como $MnSO_4$	1,0 - 2,0
Zn como $ZnSO_4$	0,5 - 1,5
Cr como $Cr_2(SO_4)_3$	0,1 - 0,3
Na como Na_2SO_4	40,0 - 50,0
H_2SO_4 libre	12,0 - 17,0

TABLA 2

PRUEBA DE RECOBRADO SIN ADICION

mg de Cr Añadidos	A B S O R B A N C I A S			ABSORBANCIA PROMEDIO
0	0,087	0,087	0,085	0,086
0,6	0,111	0,112	0,110	0,111
1,2	0,138	0,138	0,138	0,138
1,8	0,168	0,168	0,164	0,167

CON ADICION DE 1 ml DE SOLUCION ESTANDAR DE Cr (III) DE 0,3 mg/ml

mg de Cr añadidos	A B S O R B A N C I A S			ABSORBANCIA PROMEDIO
0,3	0,110	0,111	0,111	0,111
0,9	0,136	0,137	0,137	0,137
1,5	0,161	0,164	0,164	0,163
2,1	0,190	0,194	0,192	0,192

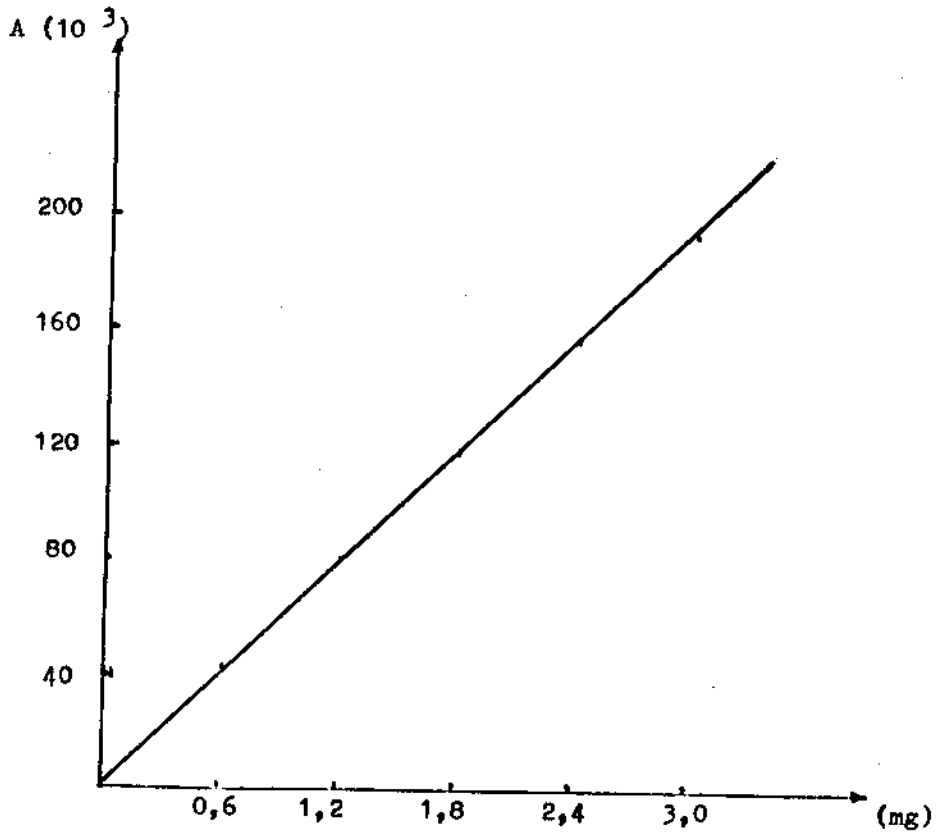


Fig. 1. Curva de Calibración a partir de solución estandar de Cr (III).

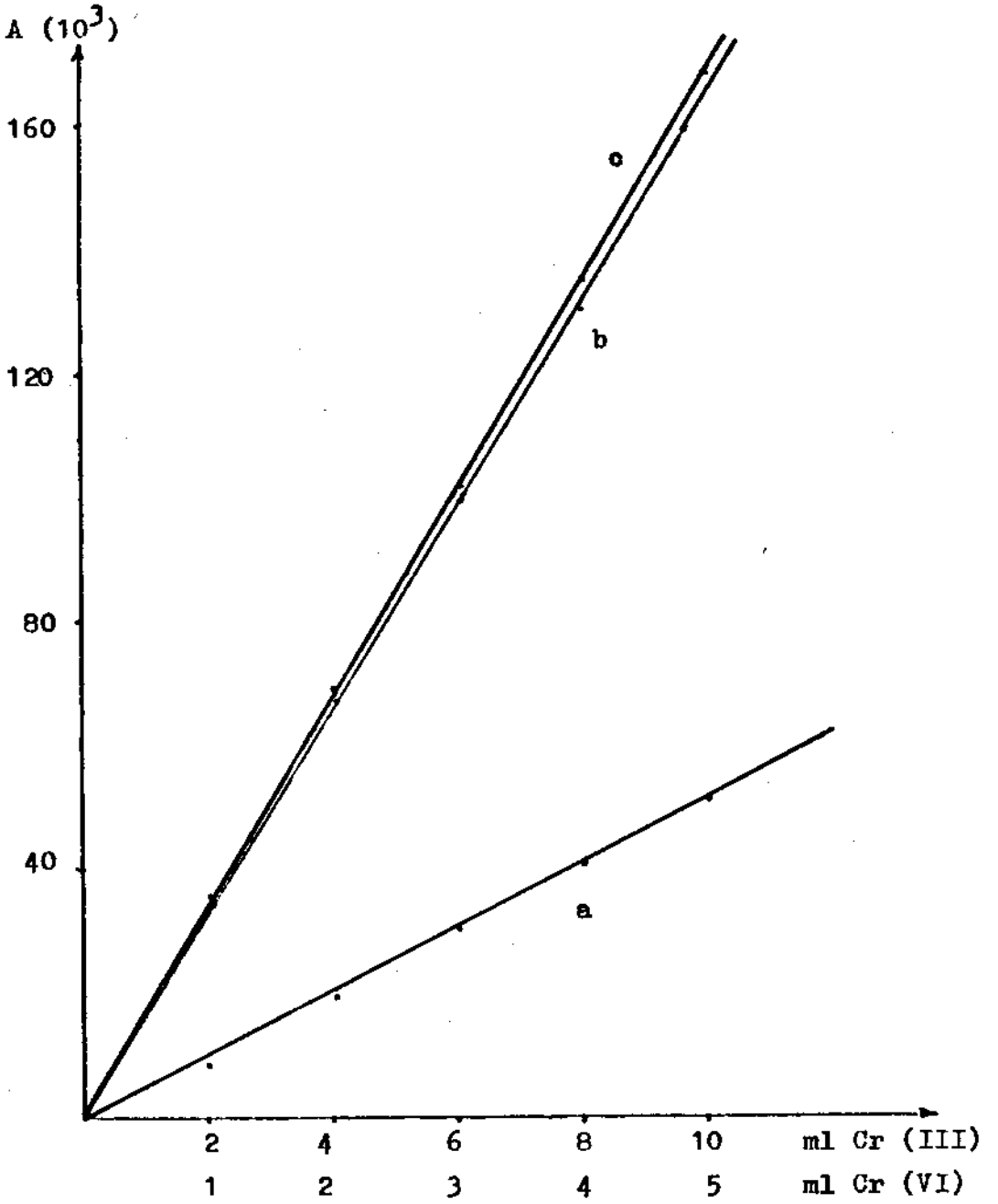


Fig. 2. Curvas de calibración a partir de:
a) Solución de $K_2Cr_2O_7$ sin reductor.
b) Solución de $K_2Cr_2O_7$ con reductor.
c) Solución de Cr (III).

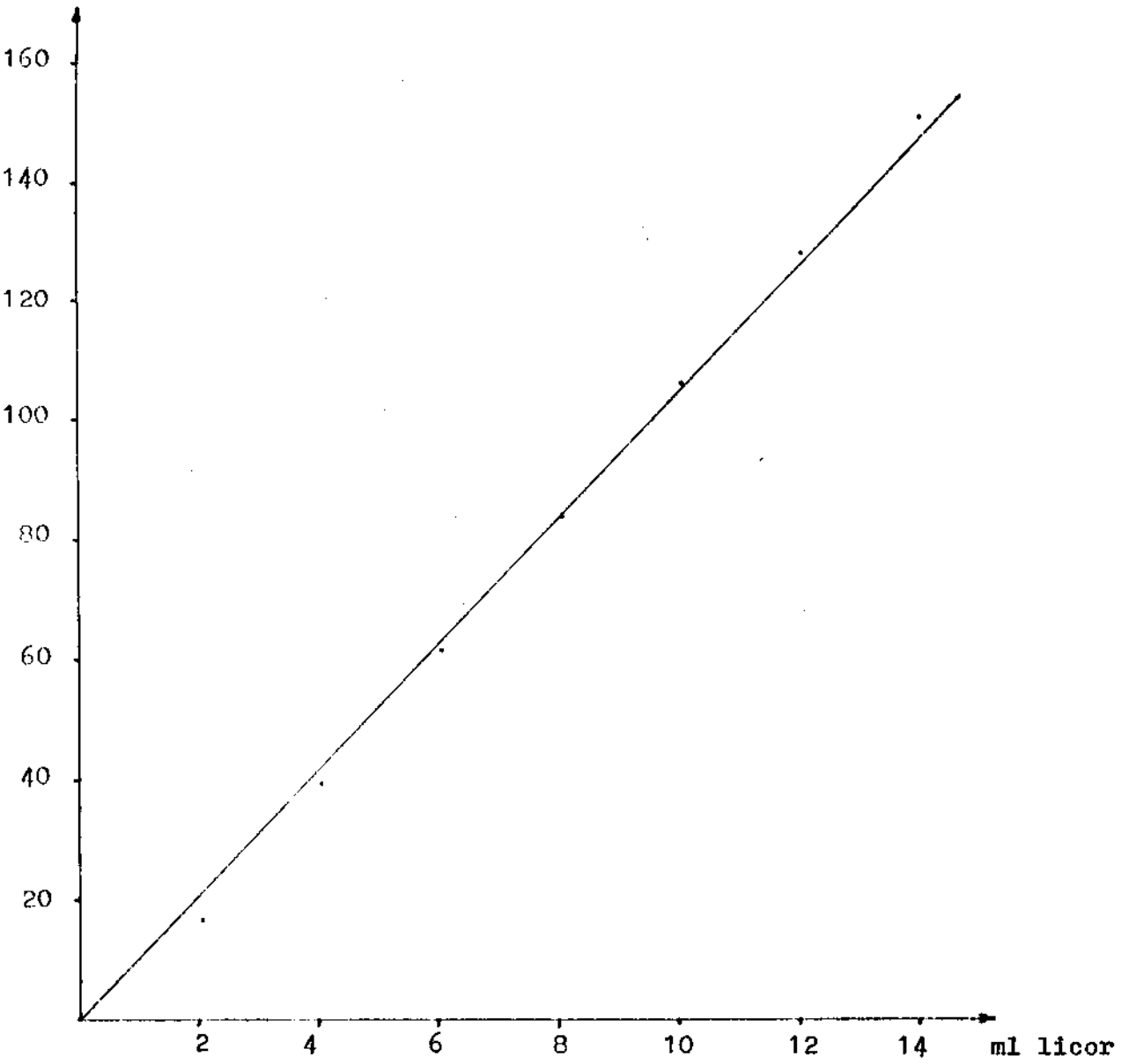


Fig. 3. Curva de calibración del licor.

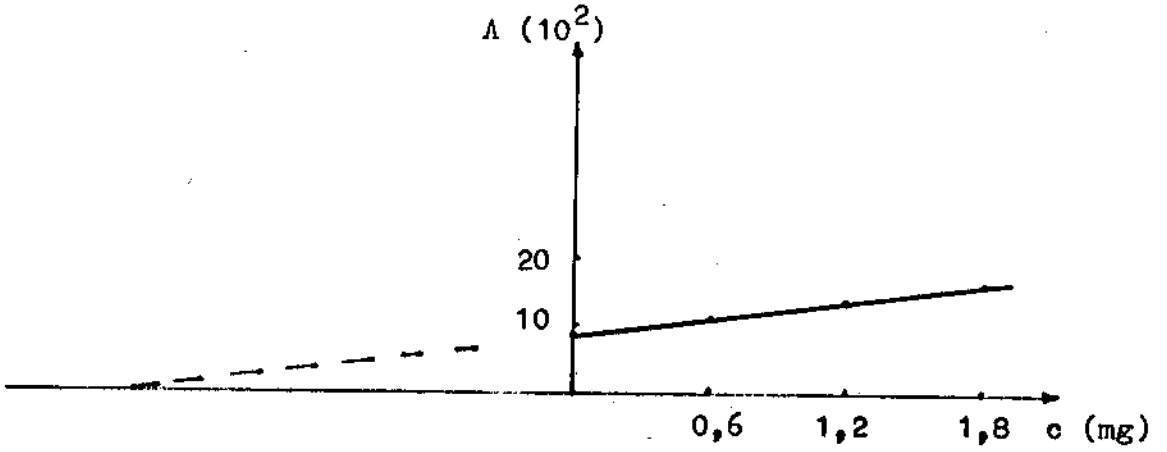


Fig. 4. Determinación de cromo total en el licor.

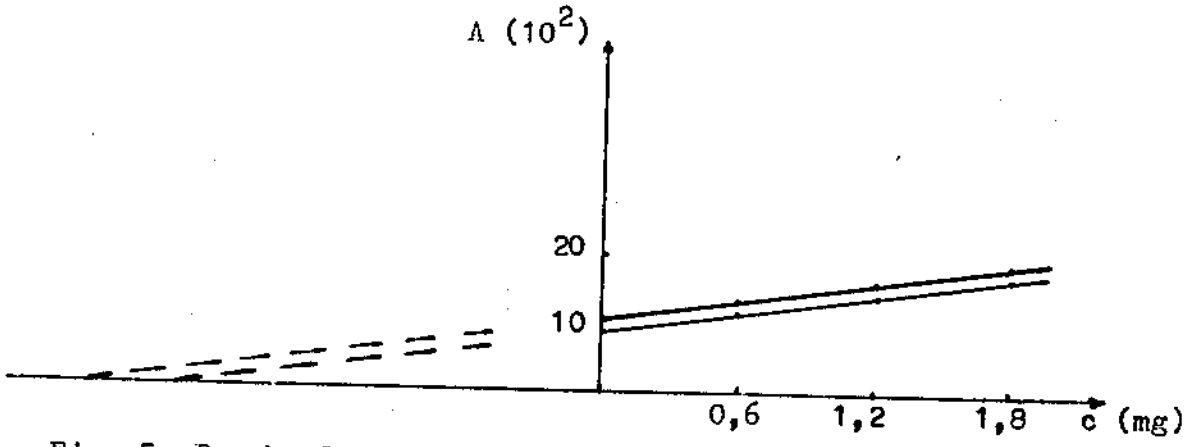


Fig. 5. Prueba de recobrado.

BIBLIOGRAFIA

1. Enciclopedia Salvat de la Ciencia y la Tecnica. Salvat Editores, S. A., t. III, Vol. 15. Barcelona, 1968.

2. Chemical Abstracts. Vol 49, pp. 15624-15625. 1955.

3. KALTHOFF, I.M.: Treatise on Analytical Chemistry. Parte II, Vol.8, 1959.

4. GOETZ, C.A.; T.C. LOOMIS; H. DICHEL: Anal. Chem. Vol. 22 p. 798. 1950.

5. DARBEY, A.: Anal. Chem. Vol 24. p. 373. 1952.

6. BANEWICZ, J.L. ; C.T. KENNER: Anal. Chem. Vol. 24. p. 1186, 1952.

7. SAJO, Y: Komplexometria. Müsabi Könyvkeado, Budapest, Hungría, 1978.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE COBALTO TOTAL EN LICORES CARBONATO AMONIACALES

J. Alpízar L.,* G. Aguilera M., G. Galano, L. N. Panadero de la C.

Facultad de Química, Universidades de La Habana y de Oriente

INTRODUCCION

En las plantas procesadoras de níquel por el método Caron, el mineral reducido, se somete a un proceso de lixiviación donde se utilizan altas concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono; bajo la acción de estas soluciones el níquel y el cobalto se disuelven y forman complejos amoniacales que pueden modificarse por el cambio de la presión parcial de amoníaco y la concentración de la sal /1/.

Los fenómenos físico-químicos que regulan el comportamiento del cobalto en este proceso, han sido poco estudiados. La composición de los complejos amoniacales de níquel y cobalto, no está completamente definida ante las variaciones de los parámetros de lixiviación.

Es conocido que diferentes investigadores /2, 3/ se han dedicado a brindar informaciones sobre la composición de estas soluciones carbonato amoniacales (C.A.); así como a desarrollar métodos analíticos que permitan conocer las concentraciones de las especies químicas en equilibrio /1/.

El análisis de la bibliografía permite concluir que, a diferencia del níquel, los complejos amoniacales de cobalto (II) formados en estas soluciones C.A., son oxidados a un estado de oxidación superior debido al oxígeno del aire. Con esto se logra la separación del ion hexamín cobalto (III) en licores C.A. /4/ por medio del empleo de resinas de intercambio iónico. Sobre la base de lo esbozado anteriormente, y teniendo como objetivo fundamental la determinación de cobalto total en este tipo de muestras, en el presente trabajo se desarrolla, sobre la base de la reducción previa de estos complejos con aluminio metálico, un método volumétrico con indicación potenciométrica para la determinación cuantitativa de cobalto total, utilizando como agente valorante el hexacianoferrato (III) de potasio en medio NH_4Cl - NH_4OH /5/.

Considerando que el hexamín cobalto (III) constituye una especie representativa de los diferentes complejos de Co (III) presente en los licores, el mismo se

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

toma como punto de partida para realizar el estudio de la reducción y determinar las condiciones óptimas, las cuales son extrapoladas al licor.

PARTE EXPERIMENTAL

Para las mediciones potenciométricas fue utilizado un pH-metro modelo 26 con escala de 0 a 1 400 mv, Radiometer Copenhagen, con electrodo de platino como indicador y calomel saturado como referencia y en las determinaciones colorimétricas un espectrofotómetro Specord de la Carl Zeiss, JENA, con cubetas de 1 cm.

Los reactivos empleados fueron de calidad, puros para análisis.

El cloruro de hexamín cobalto (III) fue sintetizado mediante un procedimiento reportado en la literatura /6/.

Las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolla la reducción del ion complejo hexamín cobalto (III), se obtienen a través de un diseño de experimentos del tipo 2^K, donde K = 3.

Los factores analizados fueron los siguientes:

- Cantidad de Al metálico
  50 y 100 mg.
- Cantidad de ácido clorhídrico
  15 y 30 ml.
- Tiempo de calentamiento
  30 y 60 min.

La técnica de reducción del complejo se efectúa pesando 0,1 g del mismo en balanza analítica, después se disuelve en una pequeña cantidad de agua destilada y luego se añade el ácido clorhídrico concentrado y el aluminio metálico, se somete a un proceso de calentamiento según las condiciones planteadas en el diseño de experimentos. Para determinar el cobalto reducido, después de enfriar la solución, se le añaden 20 ml de solución de citrato de sodio al 25 % para inhibir la precipitación del aluminio. Se neutraliza con amoníaco concentrado y se añaden 8 ml de solución saturada de cloruro de amonio y 10 ml de amoníaco concentrado, luego se valora potenciométricamente con solución de hexacianoferrato (III) de potasio.

Los resultados del diseño de experimentos se interpretaron mediante el análisis de varianza, utilizando el criterio de Fisher con un nivel de confiabilidad de 95 %.

Para la determinación de cobalto total en las muestras de licores se emplea el siguiente procedimiento: se miden 50 ml de licor y lentamente se añade ácido clorhídrico bajo campana y con agitación hasta neutralidad y luego 15 ml en exceso.

Se efectúa la reducción añadiendo 0,1 g de Al metálico, y se lleva a ebullición durante 60 minutos. La solución resultante es tratada de la forma que se explica anteriormente para las soluciones reducidas de hexamín cobalto (III).

RESULTADOS Y DISCUSION

Sobre la base de las determinaciones efectuadas a través del diseño, encontramos que las tres variables analizadas influyen en el proceso de reducción. En la tabla 1 se muestran algunos resultados obtenidos.

Como se observa, los errores obtenidos son pequeños, por lo que se deduce que la reducción en estas condiciones es prácticamente completa.

En el gráfico 1, curva a, se presenta una de las curvas de valoración potenciométrica obtenida de una solución del amino complejo de Co (III) después de la reducción, la cual es una curva típica de valoración del Co (II) por este método /5/, se puede ver además de su forma, un gran salto de potencial.

Para verificar si es completa la reducción del complejo en las condiciones estudiadas, se registran los espectros de absorción de una solución del mismo, en la región visible antes y después del proceso de reducción, los cuales se presentan en el gráfico 2.

Al comparar en este gráfico los espectros a y b, se observa una gran diferencia entre los máximos de absorción del hexamín cobalto (III) sin reducir (curva a) y el de la especie obtenida en la solución reducida (curva b).

Para identificar el máximo obtenido en la curva b, se registra el espectro de absorción de una solución de cobalto (II), el cual se muestra en la curva c del propio gráfico, donde se observa que la absorción máxima tiene igual correspondencia que en el espectro b a 520 nm, lo que permite inferir la presencia de Co (II) en las soluciones reducidas.

Aplicación del método de reducción en muestras de licores carbonato amoniacales

Se aplica el método de reducción ensayando con muestras envejecidas de licores de primera, segunda y tercera etapa de lixiviación y licor producto. Los resultados se muestran en la tabla 2, y algunas de las curvas de valoración potenciométrica correspondientes se muestran en el gráfico 1 (curvas b y c). Si se comparan éstas con la curva a del mismo gráfico, se detecta que tienen características similares. Los resultados obtenidos en las muestras de licores con el método estudiado se comparan con los correspondientes al método de determinación espectrofotométrica de cobalto total, según la norma sectorial /7/; estos últimos se muestran en la tabla 3. En el análisis estadístico de ambos resultados no se observan diferencias significativas entre las varianzas de acuerdo con el criterio "F" mientras las medias según el criterio "t", por lo que el método estudiado puede ser aplicado a la determinación de

cobalto total en muestras de licores C.A.

Es oportuno señalar que al emplear la técnica de reducción se realizan menor número de pasos que en el método normado para efectuar la determinación, por lo que se disminuyen los posibles errores operacionales y se acorta el tiempo total de análisis; además, solamente se emplean dos reactivos en el proceso de reducción: el ácido clorhídrico concentrado y el aluminio metálico, los cuales son de fácil adquisición, por lo que resulta también más económico.

CONCLUSIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos, se elabora un método de menor duración, más sencillo y más económico que el método establecido, para la determinación de cobalto total en muestras de licores carbonato amoniacal.

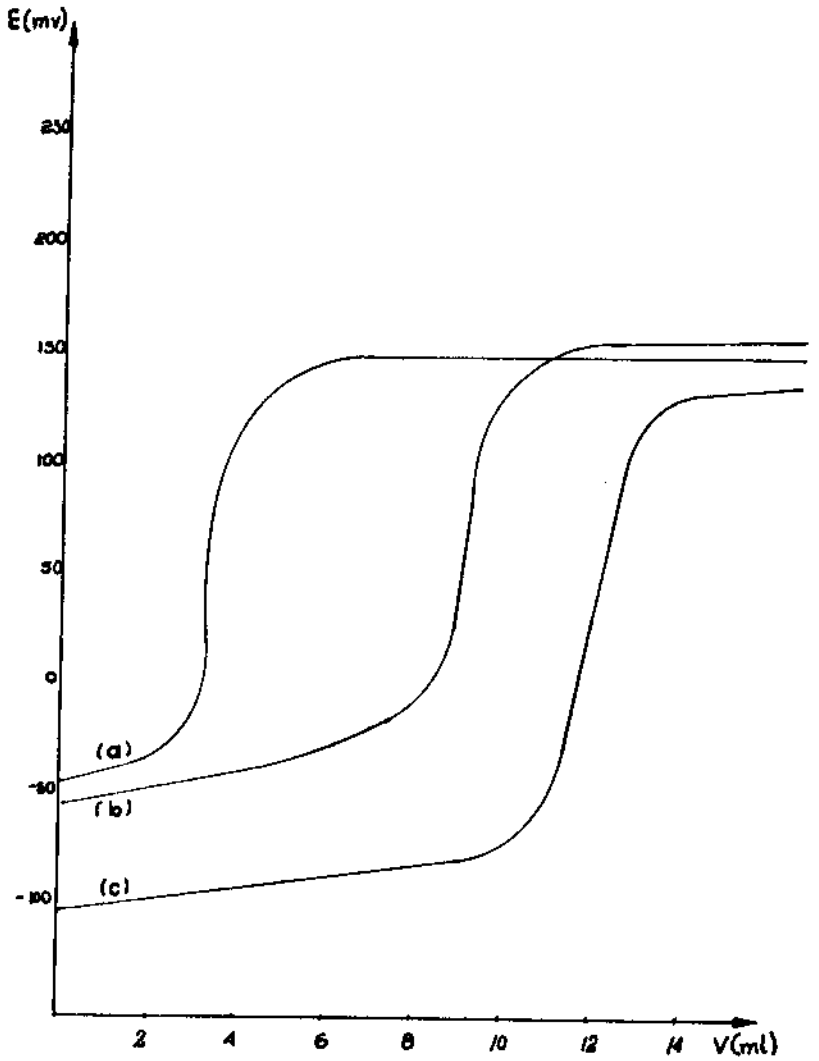


Fig. 1. Curvas de valoración potenciométrica.
a) Hexamín Cobalto III reducido.
b) Licor 3ra etapa
c) Licor Producto

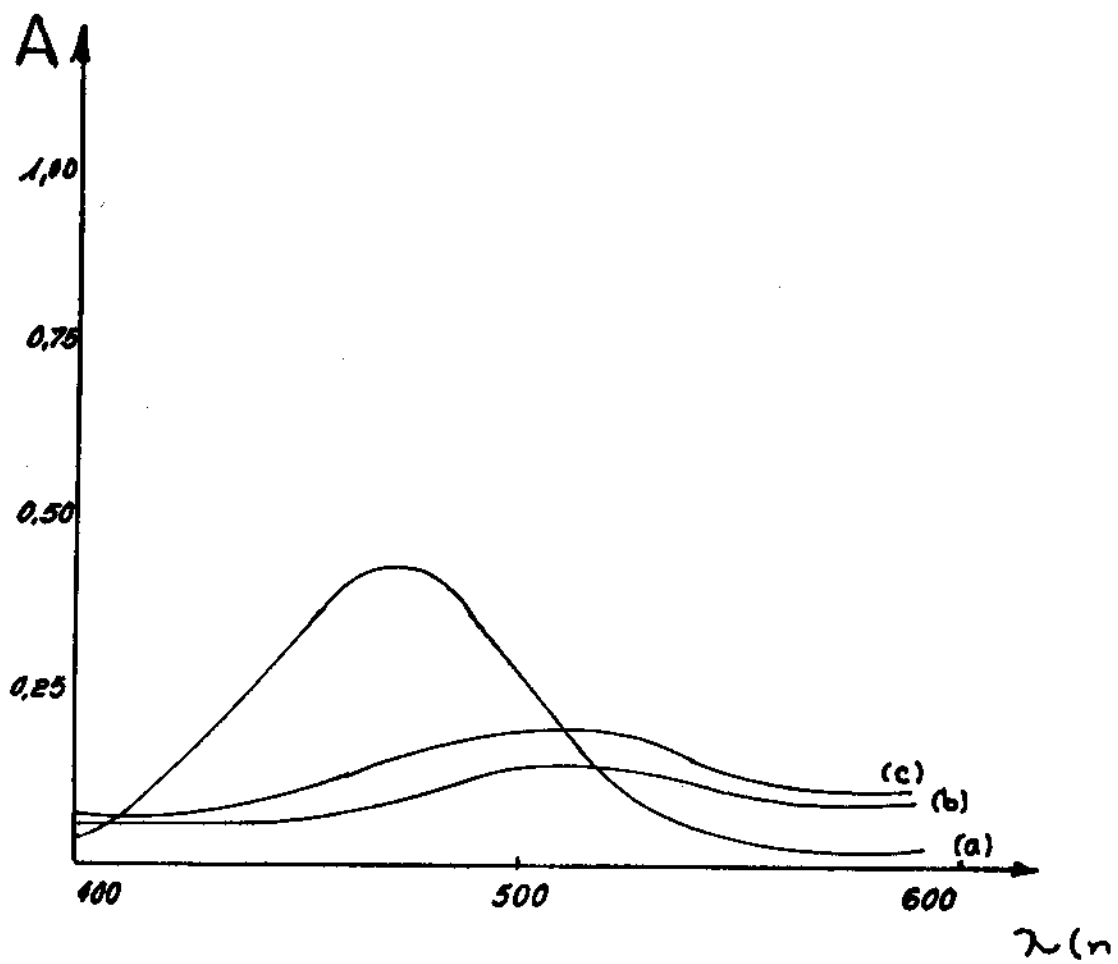


Fig. 2. Espectro de Absorción visible.
a) Hexamín cobalto III sin reducir
b) Hexamín cobalto III reducido
c) Cobalto (II)

TABLA 1

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA REDUCCION DEL CLORURO DE HEXAMIN COBALTO (III)

No. de Experimentos	% Co añadido	% Co obtenido	Ea	Er
1	22,05	22,00	-0,05	0,22
2	22,05	22,25	+0,20	0,90
3	22,05	22,25	+0,20	0,90

donde:

E_a : error absoluto (%)

E_r : error relativo

TABLA 2

RESULTADOS OBTENIDOS APLICANDO EL METODO DE REDUCCION EN MUESTRAS DE LICORES CARBONATO AMONIACALES

Muestra de Licor	N	$\bar{X}$	S^2	S
1ra etapa	3	0,136	$2,0x10^{-4}$	$1,4x10^{-2}$
2da etapa	3	0,164	$4,0x10^{-6}$	$2,0x10^{-3}$
3ra etapa	3	0,107	$4,5x10^{-6}$	$2,1x10^{-3}$
Producto	3	0,141	$5,5x10^{-7}$	$7,4x10^{-4}$

donde:

$\bar{X}$: valor promedio de cobalto total en (g/l)

N : número de determinaciones

S^2 : varianza

S : Desviación estándar

TABLA 3

RESULTADOS OBTENIDOS APLICANDO LA NORMA SECTORIAL EN MUESTRAS DE LICORES CARBONATO AMONIACALES

Muestra de licor	N	$\bar{X}$	S^2	S
1ra etapa	3	0,134	$4,3x10^{-5}$	$6,5x10^{-3}$
2da etapa	3	0,165	$5,0x10^{-7}$	$7,0x10^{-4}$
3ra etapa	3	0,109	$1,5x10^{-6}$	$1,2x10^{-3}$
Producto	3	0,140	$5x10^{-6}$	$0,2x10^{-3}$

BIBLIOGRAFIA

1. ALPIZAR, J.; F. ALBERTUS: "Método potenciométrico simultáneo para la determinación de amoníaco y dióxido de carbono en soluciones carbonato amoniacales". Tesis de Candidatura. Dpto. de Química Analítica, Facultad de Química. U.H. 1984.

2. CARON, M.R.: "Ammonia leaching of nickel and Cobalt Ores" en Trans. AIME. No. 188, pp. 67-90, J. Metals, January, 1950.

3. KASHERININOV, G.O.: "Adsorption of Cobalt from Ammoniacal Solution" en J. Appl. Chem. vol.34, pp. 1589-1593, 1961.

4. ALFONSO, E.: Separación del ión hexamín cobalto (III) de soluciones amoniacales. Memorias VII Seminario Científico. CENIC. p. 537, 1980.

5. MARAÑON, A.: "Estudio sobre la valoración potenciométrica redox del cobalto (II) y su determinación en presencia de otros iones". Tesis en opción al grado de Cd. a Dr. en Ciencias Químicas, 1983.

6. BRAVER, G.: Química Inorgánica Preparativa. p. 921. Editorial Reverte. México, 1958.

7. N.S.: 01-06-02, 1974.

CARACTERISTICAS DE EXTRACCION Y SELECTIVIDAD DE UNA MEMBRANA NITRATO ESPECIFICA

R. del Toro D., W. Burgos G., H. Manso J., M. Julián

Universidad de Camagüey, ICINAZ, Habana

INTRODUCCION

En la actualidad, los métodos rápidos de determinación de microcantidades de substancias con fines analíticos ocupan la atención de muchos químicos. Las membranas ion-selectivas, como base para la creación de sensores electroquímicos de respuesta rápida son ampliamente estudiados /1, 2, 3/ con el fin de mejorar sus características en cuanto a selectividad y sensibilidad. No obstante los adelantos en la teoría de los electrodos ion-selectivos, aún no ha sido completamente aclarado el rol de los parámetros de extracción en las propiedades electródicas /3/, ni está lo suficientemente claro el rol de la naturaleza del disolvente en la permeabilidad selectiva de las membranas líquidas con respecto a diversos tipos de iones.

En nuestro trabajo se realiza un estudio de los parámetros químico-físicos que influyen en la selectividad de una membrana nitrato-específica en presencia de iones monoatómicos y poliatómicos complejos, con el fin de determinar qué factores colaboran en mayor medida a la selectividad de la membrana ion-específica líquida.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización del estudio de las propiedades que definen la selectividad fue preparada la membrana líquida, a partir de una sal de amonio cuaternaria (yoduro de triheptilactodecilamonio) disuelta convenientemente en tolueno (concentración 10^{-2} mol/L) y tratada posteriormente hasta la saturación con KNO_3 1 mol/L, y así poder obtener el nitrato de la sal de amonio correspondiente, a partir del cual se prepararon mezclas binarias de tolueno-nitrobenceno y ternarias de tolueno-nitrobenceno-aceite de silicona de diversas concentraciones.

Las experiencias fueron conducidas a 298± 1K, siendo los reactivos NH_4SCN, $KClO_4$, KI, KBr, KCl, $KHCO_3$, KNO_3 de calidad Q.P. y el tolueno, nitrobenceno, aceite de silicona puros. Para las medidas de conductividad y po-

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

tenciométricas fueron empleados un conductímetro húngaro de la firma RADELKIS y un pH-metro METROHOM.

Para las mediciones potenciométricas fue empleada como solución de referencia KNO_3 1 mol/L, mientras que la solución indicadora varió en el rango de $1\text{-}1.10^{-5}$ mol/L, siendo el esquema de la celda empleada:

S.C.E. ‖ KCl (10^{-2} mol/L) ⁞	NO_3^- (1 mol/L)	$QNO_3^-(10^{-3})$	NO_3^- (Variable)	(1)
⁞ KCl (10^{-2} mol/L) ‖	SCE			

Las disoluciones para las mediciones de la conductividad de las sales de amonio cuaternarias preparadas por saturación con los iones ClO_4^-, SCN^-, I^-, Br^-, Cl^- HCO_3^-, NO_3^- fueron inferiores a 10^{-3} mol/L.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas patrones que se obtuvieron para las membranas ionselectivas al nitrato, formadas por tolueno-nitrobenceno (75:25 en volumen) y tolueno-nitrobenceno-aceite de silicona (45:40:15 en volumen) muestran un cumplimiento de la ecuación de Nernst, desde concentraciones (actividades) de 1 mol/L hasta 2.10^{-5} mol/L y desde 1 mol/L hasta 5.10^{-5} para las respectivas membranas (F-1) lo cual permite determinar las concentraciones de nitrato en los rangos dados con una respuesta prácticamente instantánea.

El efecto de los iones interferentes (ClO_4^-, I^-, Cl^-, Br^-, SCN^-, HCO_3^-) en el potencial de la membrana, expresado en función del coeficiente potenciométrico de selectividad electródica (Ksel) fue determinado a partir de la ecuación modificada de Nernst o ecuación de Nikolski /3/:

$$E = CONST - 59 \lg C(NO_3^-) + Ksel\ C(A^-)$$

donde $C(NO_3^-)$ = Concentración de iones NO_3^- determinantes del potencial

$C(A^-)$ - Concentración de iones interferentes (A^- I^-, SCN^- ...)

Ksel - Coeficiente potenciométrico de selectividad electródica.

Empleando el procedimiento descrito en /5/, donde se asume que $C(NO_3^-) = 0$ en la solución indicadora a concentración variable del interferente y extrapolando a $C(A^-) = 1$ la ecuación (1) se transforma en:

$$Ksel = 10^{E/59} \qquad (2)$$

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla No. 1

(1) mezcla binaria Tol-Nit.

(2) mezcla ternaria Tol-Nit-Asil

La literatura reporta /2/ que para asociados iónicos de alta movilidad en fase orgánica, el factor de selectividad estará dado por la siguiente expresión:

$$Ksel = \frac{\overset{*}{u}_{JQ}}{\overset{*}{u}_{IQ}} K_{INT}$$

donde

$$I = NO_3^- \qquad (3)$$

$$J^+ = A^-$$

$$Q^+ = R_4N^+$$

$\overset{*}{u}_{JQ}$ y $\overset{*}{u}_{IQ}$ son las movilidades de los pares iónicos JQ e IQ en fase orgánica.

K_{INT} Constante de intercambio iónico del proceso

$$A^-_{(aq)} + Q^+NO^-_{3(o)} \rightleftharpoons Q^+A^-_{(o)} + NO^-_{3(aq)}$$

donde

$$K_{INT} = \frac{k_{A^-} \cdot K^{AS}_{AQ}}{k_{NO_3^-} \; K^{AS}_{NO_3Q}} \qquad (4)$$

k_A, $k_{NO_3^-}$ - constante de distribución de A y NO_3^- en ambas fases

K^{AS}_{AQ} , $K^{AS}_{NO_3Q}$-constante de asociación del par iónico AQ y QNO_3 en fase orgánica.

Ya que las características del catión Q^+ en cuanto a masa y volumen definen el movimiento del par iónico en fase orgánica; entonces $\overset{*}{u}_{AQ} \approx \overset{*}{u}_{NO_3Q}$

De esta forma la ecuación (3) después de sustituir Knit por su valor en (4) queda de la siguiente manera:

$$Ksel = Kint = \frac{K^{AS}_{AQ} \cdot k_A^*}{K^{AS}_{NO_3Q} \; k_{NO_3^-}} \qquad (5)$$

Los valores de Ksel y K^{AS} pueden ser calculados por métodos diferentes (potenciométrico y conductimétrico), resultando cómoda la determinación de la relación de extracción $K_A/K_{NO_3^-}$ (tabla 1).

Tratando convenientemente la ecuación (5) se obtiene que:

$$\lg Ksel = \log \frac{K^{AS}_{AQ}}{K^{AS}_{NO_3Q}} + \lg k_{A^-}/k_{NO_3^-} \qquad (6)$$

De la ecuación (6) se ve que la selectividad de la membrane

está en función de los aportes relativos del factor de asociación y de extracción.

Si al graficar lg Ksel vs $k_{A^-}/k_{NO_3^-}$ la curva obtenida pasa por el origen de coordenadas o próximo a éste, queda definido que el aporte del factor de asociación a la selectividad no es substancial, ya que:

$$\lg \frac{K^{AS}_{AQ}}{K^{AS}_{NO_3Q}} \approx 0 \qquad (7)$$

Las curvas de la figuras 2 y 3 muestran la dependencia prácticamente lineal del lg Ksel vs lg $k_{A^-}/k_{NO_3^-}$, lo cual corrobora la participación determinante del factor de extracción sobre la selectividad de la membrana.

De esta forma, para la relación de distribución en el sistema agua-membrana (A→M) puede plantearse /6/

$$\frac{k_{A^-}}{k_{NO_3^-}} = e^{(G^{o}_{AQ}\ A\rightarrow M} - G^{o}_{NO_3Q}\ A\rightarrow M) / RT = Ksel$$

por lo que ΔG^{o}_{TRANS} = = - RT los Ksel = - RT ln $k_{A^-}/k_{NO_3^-}$ (8)

Empleando entonces las curvas de las figuras 2 y 3 es posible la determinación conociendo el valor de Ksel; de la energía libre estándar del proceso

$$A^-_{(aq)} + NO^-_{3(o)} \rightleftharpoons A^-_{(o)} + NO^-_{3(aq)} \qquad (9)$$

para cualquier ion interferente.

Los resultados obtenidos demuestran, para el sistema estudiado, que el proceso de extracción es el factor determinante de la selectividad de la membrana nitrato-específica, aspecto este, estrechamente relacionado con las características del ion interferente en cuestión.

Es por ello que la permeabilidad de la membrana será mayor para aquellos iones que presentan (en valor absoluto) calores de hidratación menores (ClO_4^-, ΔH^{o}_{h} = = - 209 kj/mol) y menos permeable para aquellos iones cuyos calores de hidratación son mayores (Cl^-, ΔH^{o}_{h} = - 351,5 kj/mol).

Este hecho permite gobernar la selectividad del electrodo en función del solvente o mezclas de solventes empleados en la preparación de la membrana ion-selectiva líquida.

CONCLUSIONES

Al emplear mezclas binarias de tolueno-nitrobenceno, y ternarias tolueno-nitrobenceno-aceite de silicona, ha quedado demostrado que el factor de extracción de-

sempeña un rol determinante en la selectividad de la membrana nitrato-específica. A partir de los resultados obtenidos, empleando la dependencia de la selectividad con el factor de extracción, es factible determinar la energía libre de transición (ΔG^{o}_{TRANS}) para un ion interferente dado, en el proceso de extracción. Resulta evidente que la selectividad de un electrodo de membrana líquida puede ser gobernada, en función del solvente o mezclas de solventes empleados en su preparación.

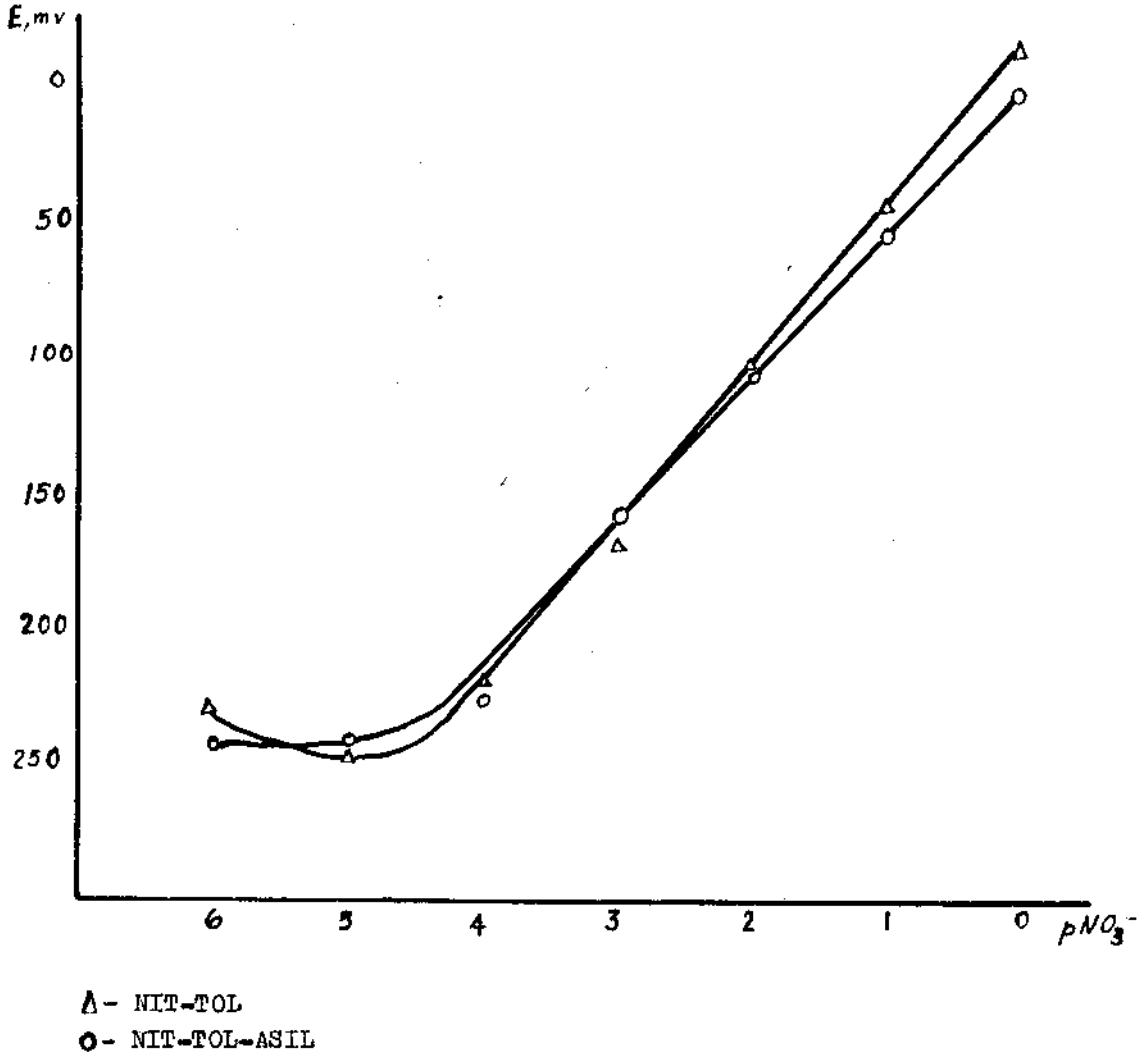


Fig. 1 Dependencia del potencial del electrodo con respecto a la concentración del ion determinante del potencial.

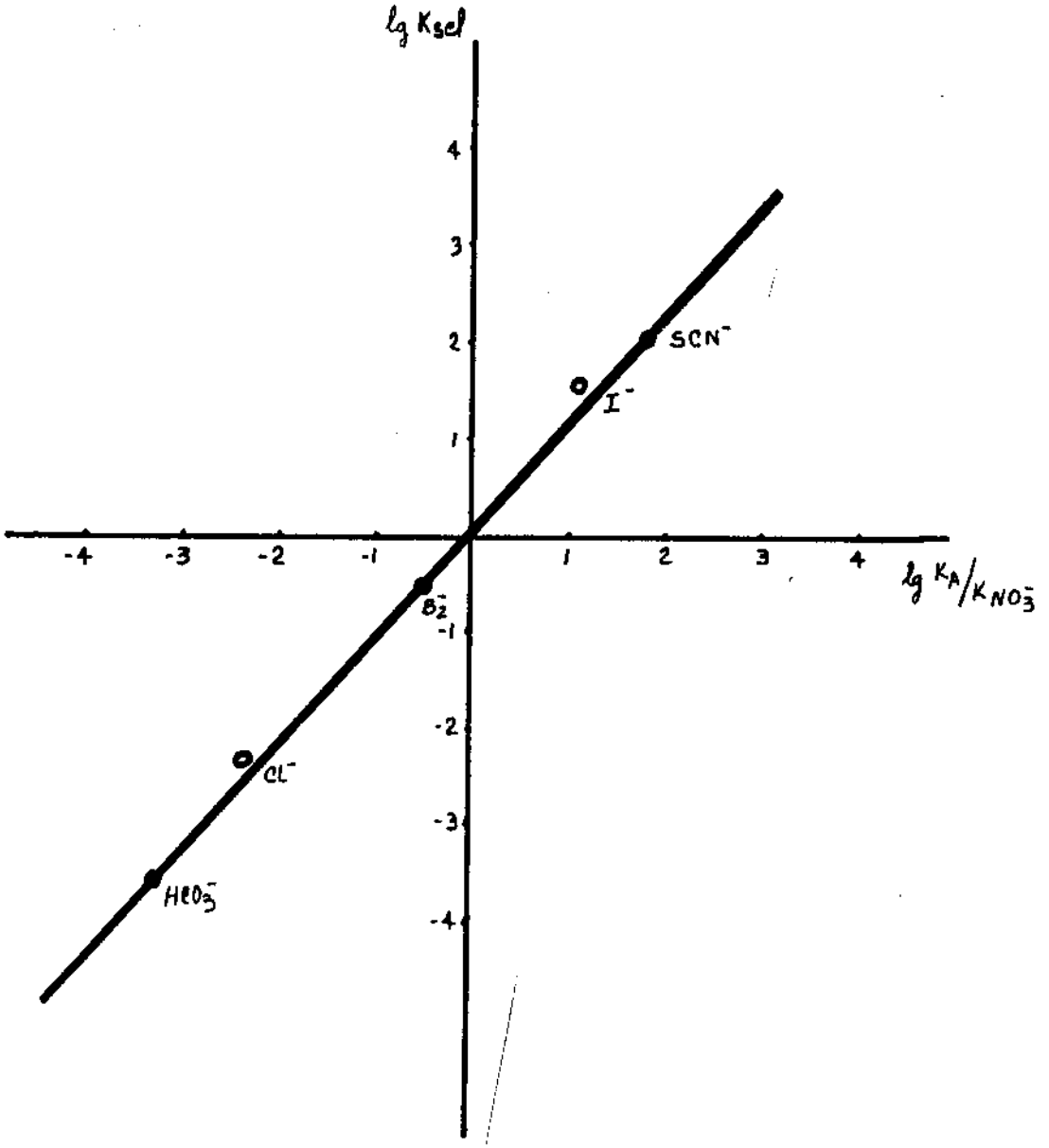


Fig. 2 Dependencia de los valores del coeficiente potenciométrico de selectividad electródica con respecto al factor de extracción (Tol - Nit)

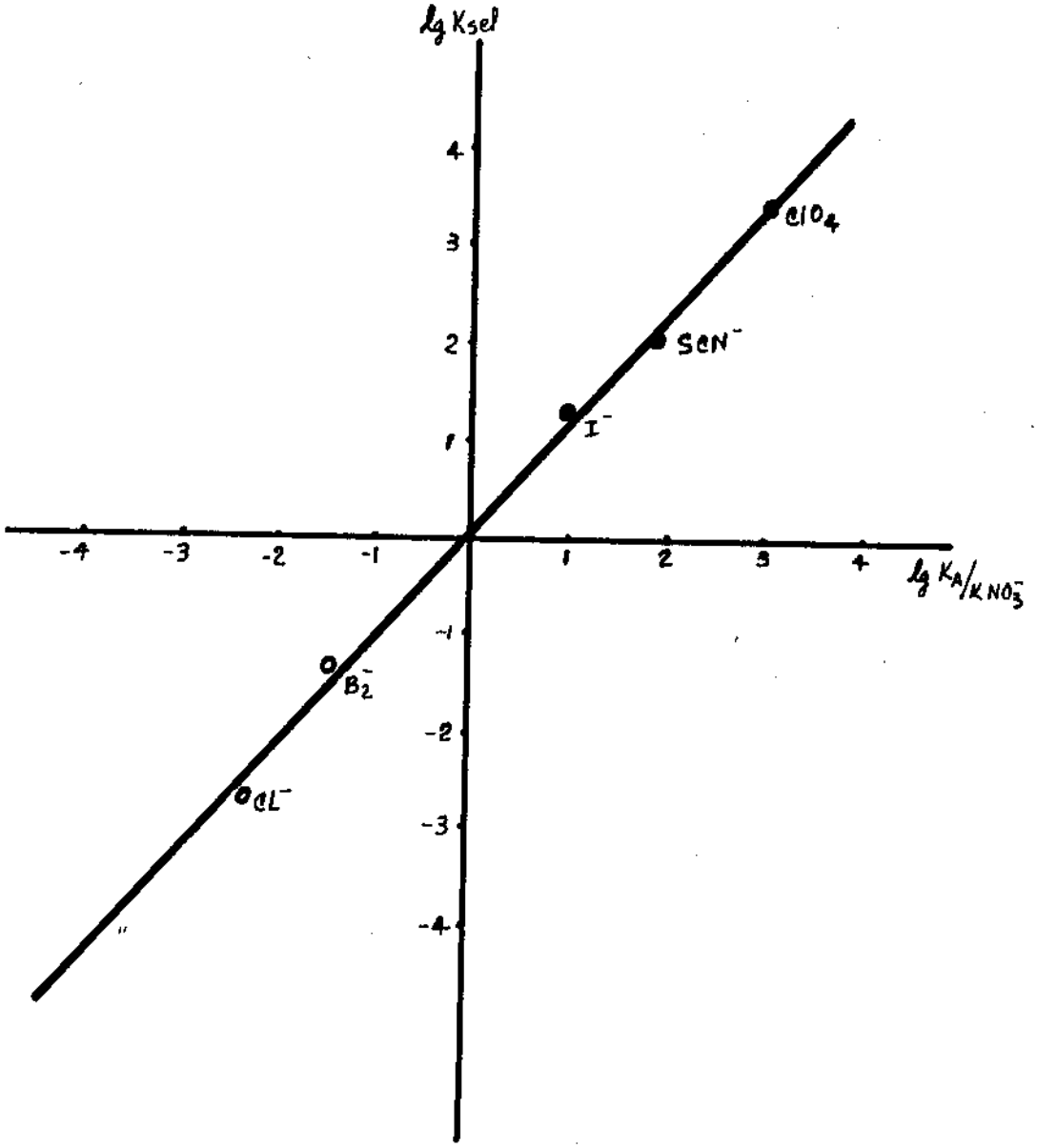


Fig. 3 Dependencia de los valores del coeficiente potenciométrico de selectividad electrolítica con respecto al factor de extracción (Tol - Nit - Asil).

TABLA DE RESULTADOS 1

Parámetros / Aniones	Ksel 1	Ksel 2	K^{as}_{QA} 1	K^{as}_{QA} 2	Relación ext. 1	$K_{\perp}/K_{NO_3^-}$ 2	H [14] hid (KJ/mol)
ClO_4^-	-	$2,4.10^{3}$	-	$6,2.10^{-3}$	-	2.10^{3}	-209
SCN^-	112.0	110.0	1.10^{5}	$5,6.10^{3}$	92,96	110.0	-309,6
I^-	32.0	22.4	2.10^{5}	$9,6.10^{3}$	13,28	13.2	-280,3
Br^-	$1,66.10^{-1}$	$6,6.10^{-2}$	$7,7.10^{4}$	$8,5.10^{3}$	0,179	$4,3.10^{-2}$	-317,9
Cl^-	$4,58.10^{-3}$	$2,6.10^{-3}$	$1,1.10^{5}$	$1,1.10^{3}$	$3,46.10^{-3}$	$1,3.10^{-2}$	-351,5
HCO_3^-	$2,87.10^{-4}$	$1,29.10^{-4}$	5.10^{5}	-	$2,17.10^{-4}$	-	-
NO_3^-	1	1	$8,3.10^{4}$	$5,5.10^{3}$	1	1	-288,0

BIBLIOGRAFIA

1. DURST, R.A.: Ion-selective electrodes. Edición en ruso por Izdatielsvo. Editorial Mir, pp. 68-77, Moscú, 1972.

2. LAKSHMINARAYANAIAH, N.: Membrane Electrodes. Edición en ruso por la Editorial Ximia, pp. 245-256, 1979.

3. NIKOLSKI, B.P.; E.A. MATIOROVA: Ionoselektivnie Elektrodii. Editorial Ximia, pp. 18-26, 1980.

4. MISHENKO, K.P.: Kratki spravochnik fisiko-jimicheskix vielichin. Izdatielsvo, Editorial Ximia, p. 56, 1974.

5. TORO DENIZ, R.; A. DEL PEON ESPINOSA: Interferences of monovalent anions in the potential of membrane electrodes. Aceptado para su publicación en Revue Roumaine de Chimie.

6. KORYTA, J.: Analytica Chimica Acta 91, pp. 1-85, 1977.

DETERMINACION SIMULTANEA DE AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES MEDIANTE FUNCIONES LINEALES POTENCIOMETRICAS

F. Albertús, J. Alpízar

Facultad de Química, Universidad de La Habana

INTRODUCCION

Durante los últimos 30 años, en la literatura se han presentado numerosos trabajos donde se proponen diversos métodos matemáticos para el tratamiento de los datos obtenidos en las titulaciones potenciométricas, fundamentalmente las de neutralización /1-15/.

El gran auge de la utilización de estos métodos se debe al empleo de máquinas computadoras y equipos automáticos de valoración, que permiten reunir y procesar grandes cantidades de datos experimentales mediante cualquier tipo de expresión matemática.

Entre los métodos propuestos hasta el momento para la localización de los puntos finales, uno de los que ha alcanzado mayor popularidad y utilidad es el método de Gran II /2/, debido a su simplicidad y a la valiosa información que ofrece /4/. Este método está basado en la segmentación por zonas y posterior linealización de la curva de titulación.

Sin embargo, es conocido que las funciones originales de Gran para titulaciones ácido-base, introducen errores sistemáticos en el cálculo de los volúmenes de equivalencia, en los casos de sistemas complejos con equilibrios superpuestos (por ejemplo: valoraciones de mezclas de ácidos o bases débiles /16,17/, por lo que se ha propuesto para estos casos la deducción y utilización de funciones que consideren la ocurrencia simultánea de todas las reacciones posibles en cada zona de titulación (funciones de Gran modificadas) /16-20/. Estas nuevas funciones pueden ser deducidas a partir de un estudio riguroso de la distribución de especies en solución, mediante la simulación teórica del proceso de neutralización.

La neutralización de una solución carbonato amoniacal ocurre en dos etapas en las que coexisten tres bases débiles, involucradas en equilibrios concurrentes:

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

$$(NH_4)_2CO_3 + HCl = NH_4HCO_3 + NH_4Cl \quad (1)$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \quad (2)$$

$$NH_4HCO_3 + HCl = NH_4Cl + H_2O + CO_2 \quad (3)$$

Durante la primera etapa se neutralizan, casi simultáneamente, las dos bases más fuertes (carbonatos y amoníaco), mientras que en la segunda etapa se neutraliza el hidrogenocarbonato de amonio. Si denominamos Ve1 y Ve2 a los volúmenes de ácido patrón consumidos hasta el final de la primera y segunda etapas respectivamente, los contenidos totales de NH_3 y CO_2 se pueden calcular simultáneamente según:

$$CN = Ve2 * CA/Vo \quad (4)$$

$$CC = (Ve2 - Ve1) * CA/Vo \quad (5)$$

donde:

CN- Concentración total de amoníaco (mol/L)

CC- Concentración total de CO_2 (mol/L)

CA- Concentración de ácido patrón (mol/L)

Vo- Volumen de solución valorada

El objetivo del presente trabajo consiste en lograr, mediante la utilización de funciones lineales segmentadas, una localización adecuada de los puntos finales en las valoraciones potenciométricas de soluciones carbonato amoniacales diluidas, para la determinación simultánea de NH_3 y CO_2.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y Soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua desionizada. Las soluciones madres carbonato amoniacales (concentradas) se prepararon a partir de amoníaco concentrado y $(NH_4)_2CO_3$, en cantidades aproximadas para obtener las concentraciones deseadas en dos litros de solución y se almacenaron en frascos con doble tapa. Cuando se comienzan a utilizar, se pasan a un frasco con sifón y compensación con la atmósfera mediante trampa de ascarita. Una vez comenzadas las determinaciones de una solución, éstas se realizan ininterrumpidamente, hasta culminar los experimentos planificados. Las soluciones fueron chequeadas al inicio y final de su empleo, manteniéndose inalterados sus contenidos de NH_3 y CO_2. Con los licores industriales de lixiviación se procedió de igual forma en cuanto a su conservación y chequeo.

Para la valoración, las soluciones madres y licores se diluyen previamente. Las valoraciones se realizaron con HCl patrón

0.1000 mol/L, en una celda abierta bajo agitación constante. Las adiciones de valorante se efectuaron semiautomáticamente con una válvula dosificadora MLW(DG-1) y las lecturas de pH con un electrodo combinado (vidrio-Ag/AgCl), conectado a un pH-metro LABOR MV-88 (escala +/ - 0,1 pH).

Simulación de la neutralización

Para el examen teórico de la neutralización de las soluciones carbonato amoniacales se utilizaron los datos generados por el método de simulación programado "VALTEOR" /22/, desarrollado a este efecto. En la tabla 1 se presentan los valores de las constantes de equilibrio empleadas.

De los resultados de la ejecución del programa se construye la curva de titulación teórica pH vs V (figura 1), y el gráfico de variación de las fracciones molares de las especies en equilibrio, en el curso de la titulación (figura 2). En la figura 3 se presenta el diagrama log-log, el cual permite analizar la variación del contenido de las especies en función del pH.

Segmentación de la curva de titulación y deducción de funciones lineales

Del análisis de las figuras 2 y 3, el sistema de titulación se dividió en cuatro zonas (A, B, C, D: figura 1). La zona A comprende desde el punto inicial hasta pH ≅ 8.7 y en ella reaccionan simultáneamente las especies CO_3^{2-} y NH_3. En la zona B, desde pH ≅ 8,7, hasta pH ≅ 7.4, la reacción fundamental es la neutralización del NH_3. En la zona C, desde pH ≅ 7.3 a 4.5, se neutraliza el anión HCO_3^-. Finalmente, en la zona D, para pH menor que 4.3, el exceso de ácido será dominante.

Para localizar los puntos finales, se pueden utilizar las funciones clásicas de Gran, reportadas en la literatura /2, 4, 23/:

Para Ve1:

$$\text{Zona B} -- T = V*10^{pH} = Kb(Ve1 - V) \quad (6)$$

$$\text{Zona C} -- Ta = (Ve2 - V)*10^{-pH} = K1(V - Ve1) \quad (7)$$

Para Ve2:

$$\text{Zona C} -- F = (V - Ve1)*10^{pH} = (Ve2 - V) / K1 \quad (8)$$

$$\text{Zona D} -- Fi = (Vo + V)*10^{-pH} = CA(V - Ve2) \quad (9)$$

Además, para cada una de las zonas señaladas, se dedujeron nuevas funciones de Gran modificadas, considerando la concurrencia de los posibles equilibrios interferentes.

En la zona D, si se considera que para valores cercanos a Ve2 el efecto del equilibrio 2 (tabla 1) es significativo, la nueva función proporcional a la cantidad de ácido en exceso será:

$$Fi^* = (Vo + V)*(\left[H^+\right] - \left[HCO_3^-\right]) = (Vo + V)*10^{-pH} - (\Delta Ve*CA*K1/10^{-pH}) =$$
$$= CA(V - Ve2) \qquad (10)$$

donde: $\Delta Ve = Ve2 - Ve1$

Como se observa en las figuras 2 y 3, la concentración de iones carbonato en la zona C es despreciable, por lo que el equilibrio correspondiente a la reacción fundamental (equilibrio 3, tabla 1) sólo estará afectado por el equilibrio de las especies amoniacales y el producto iónico del agua (equilibrios 1 y 4, tabla 1). De esta forma, la expresión para el balance de masa de las especies carbonatadas será:

$$C\ CO_2 = \left[HCO_3^-\right] + \left[CO_2\right] = (Ve2 - Ve1)*CA/(Vo + V) \qquad (11)$$

mientras que para las especies amoniacales permanece inalterada:

$$C\ NH_3 = \left[NH_3\right] + \left[NH_4^+\right] = Ve2*CA/(Vo + V) \qquad (12)$$

la expresión del balance de carga queda entonces:

$$\left[NH_4^+\right] + \left[H^+\right] = \left[HCO_3^-\right] + \left[Cl^-\right] + \left[OH^-\right] \qquad (13)$$

donde: $\left[Cl^-\right] = V*CA/(Vo + V) \qquad (14)$

De aquí, el sistema de ecuaciones para la deducción de las nuevas funciones en C, comprende las expresiones de los equilibrios 1, 3 y 4; así como las ecuaciones 11 a 14. Su resolución persigue el cálculo de los valores del Ve1 ó Ve2 a partir de los parámetros variables V y pH y las constantes conocidas Vo, CA, Kb, K1 y Kw. Al reordenar y sustituir, se obtienen las funciones lineales correspondientes:

$$Ta^* = K1/(10^{-pH}) + (Kw/Kb)\left[(Vo+V)/CA(10^{-2pH} - Kw) + Ve2\ (10^{-2pH}/K1) - (Kw/Kb))\right] - V*10^{-pH} = K1(V - Ve1) \qquad (15)$$

$$F^* = \left\{\left[Kb/(10^{-pH} + K1)\right]\ ((Vo + V)/CA)\ (Kw - 10^{-2pH}) + \Delta Ve(10^{-pH} - (Kw/Kb))\right] + V*Kw/K1\right\}*10^{pH} = Kb/K1(Ve2-V) \qquad (16)$$

para Ve1 y Ve2 respectivamente.

La nueva función para la zona B:

$$T^* = (V + \Delta Ve)*10^{pH} = Kb(Ve1 - V) \qquad (17)$$

se dedujo considerando solamente el efecto de la presencia de iones NH_4^+ desde el inicio de la titulación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Selección de las funciones utilizadas

Se dispone de cuatro funciones para la localización de cada punto final. Si bien las funciones clásicas pueden introducir errores sistemáticos debido al efecto de las reacciones interferentes, las funciones modificadas son más complejas y necesitan de estimados para los volúmenes de equivalencia y constantes de equilibrio, los que también pueden introducir errores. La evaluación de la exactitud en la localización de los puntos finales, para cada función, se realizó en curvas de titulación simuladas.

Para la selección del conjunto de funciones más adecuado, se consideraron además, las facilidades que proporcionaba cada función (o grupo de funciones) para su utilización en valoraciones automatizadas, con vistas a minimizar el tiempo del experimento. Por ejemplo, debido a los resultados exactos proporcionados por la función clásica Fi (figura 4) se eliminó el uso de la función clásica F y las modificadas F* y Fi* para la localización de Ve2. Para el primer punto final, las funciones T y T* introducen errores por exceso (figura 5), por lo que se utilizarán en combinación con Ta que introduce errores por defecto, y se toma el valor promedio de los interceptos en V para el cálculo de Ve1.

La función Ta*, evaluada a partir de los valores verdaderos de las constantes de los equilibrios y el valor de Ve2 obtenida por Fi, proporciona localizaciones exactas de Ve1, por lo que se utiliza independientemente.

En la tabla 2 se presentan los valores de Ve1, Ve2 y ΔVe calculados mediante la aplicación de tres diferentes combinaciones de las funciones seleccionadas a la titulación de la figura 1. Del análisis de la tabla se destaca la combinación 3 por proporcionar los mejores resultados.

En la tabla 3 se presentan los valores calculados de Ve1 a partir de la función Ta* evaluada con errores en los estimados de las constantes y de Ve2. Como se observa, la magnitud del error en el cálculo de Ve1 debido a errores de hasta 20 % en el estimado de las constantes y de 0,3 % en el estimado de Ve2, no provocan errores mayores de 0,3 % en Ve1 y 0,8 % en ΔVe.

Determinaciones en soluciones carbonato amoniacales

Para cada combinación seleccionada se elaboró una versión programada "CARBAMO-GRAN" /24/ para la evaluación de las funciones lineales, cálculo de volúmenes de equivalencia y concentraciones. En todas se mantuvo el mismo orden secuencial de operaciones básicas:

1- Lectura de datos de valoración

funciones lineales específicas para la localización de los puntos finales de la valoración potenciométrica por neutralización de soluciones carbonato amoniacales.

2. Del estudio teórico-experimental de varios métodos programados para el procesamiento de datos experimentales, mediante el uso de funciones lineales potenciométricas, se desarrolla una versión optimizada que minimiza el error teórico, simplifica el programa para los cálculos y minimiza el trabajo experimental en la determinación simultánea de NH_3 y CO_2 en soluciones carbonato amoniacales.

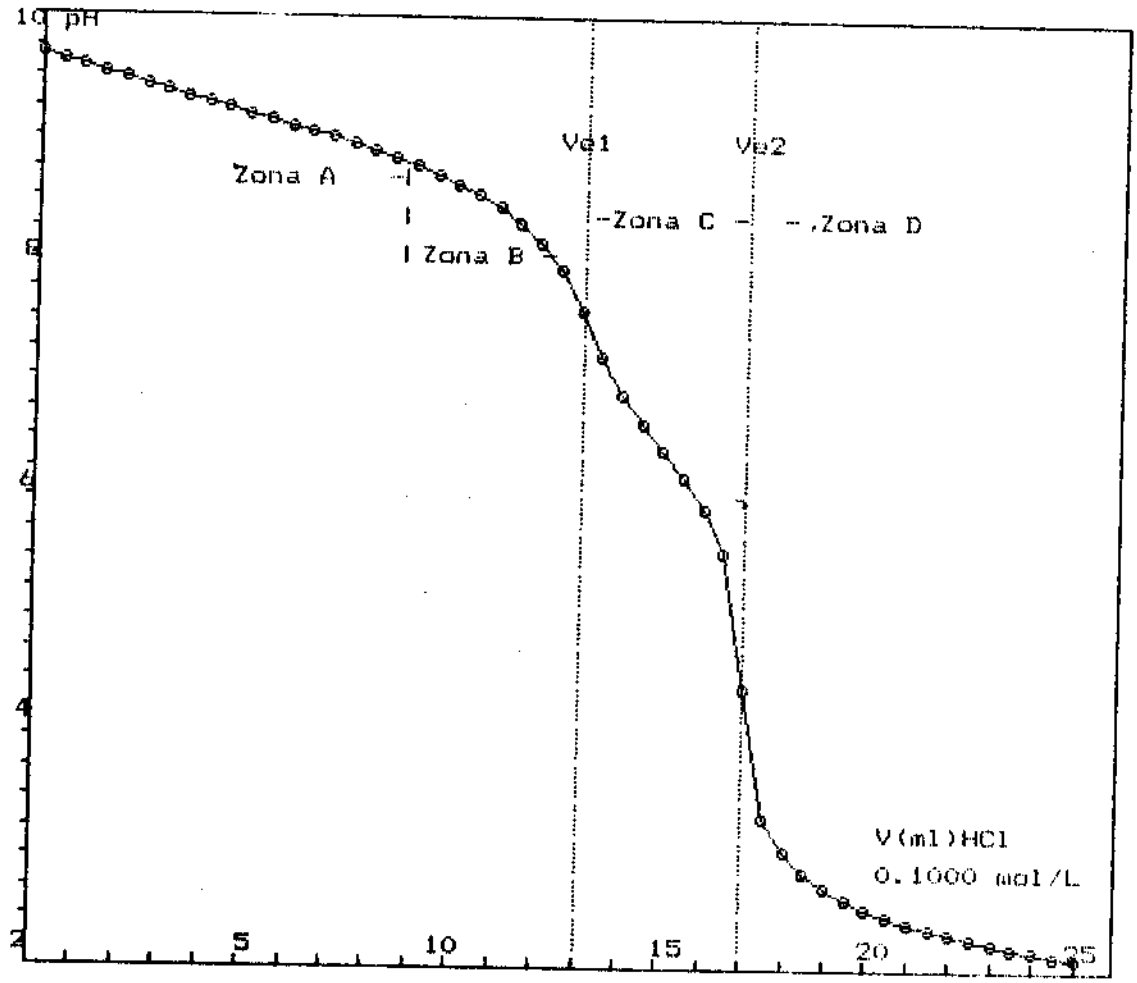


Fig. 1 Curva de valoración simulada de solución carbonato amoniacal con ácido patrón.

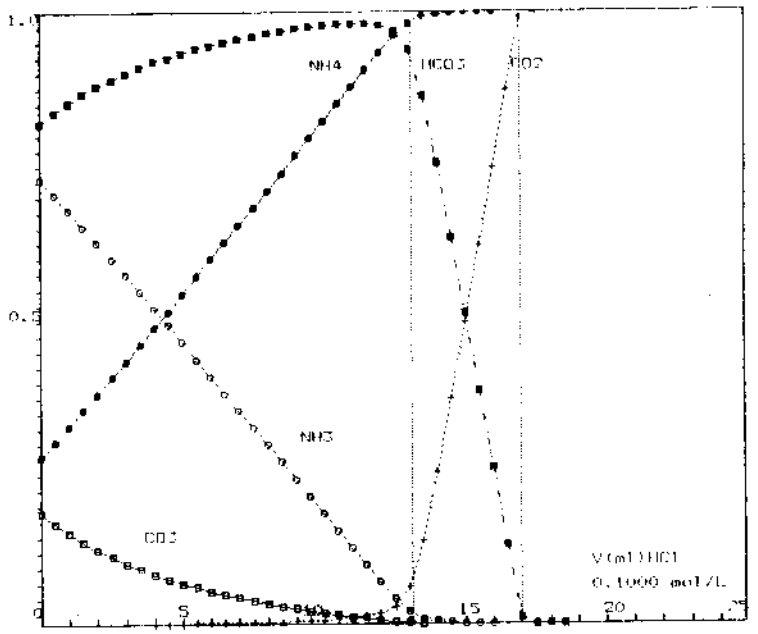


Fig. 2 Variación de las fracciones molares de las especies durante la valoración.

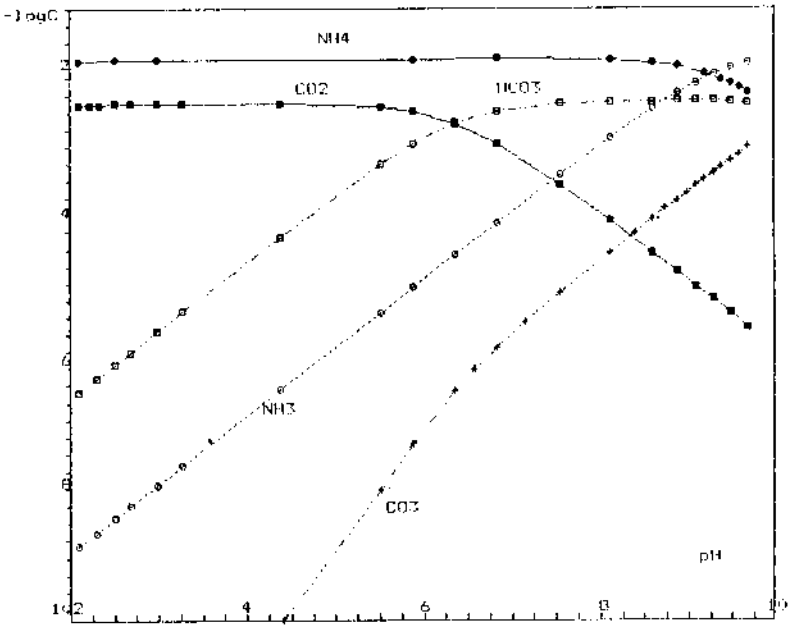


Fig. 3 Diagrama de distribución de especies en función del pH.

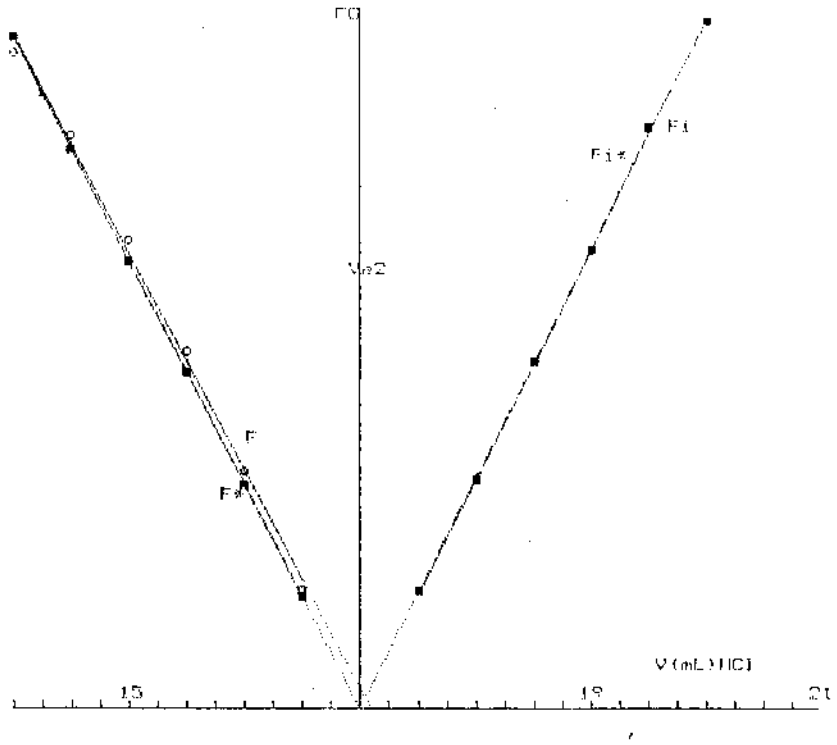


Fig. 4 Funciones lineales para la localización de Ve2.

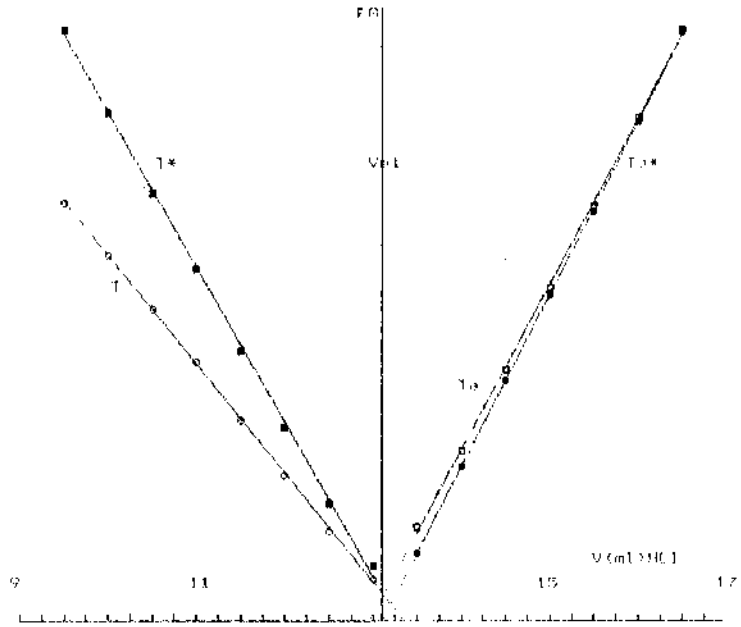


Fig. 5 Funciones lineales para la localización de Ve1.

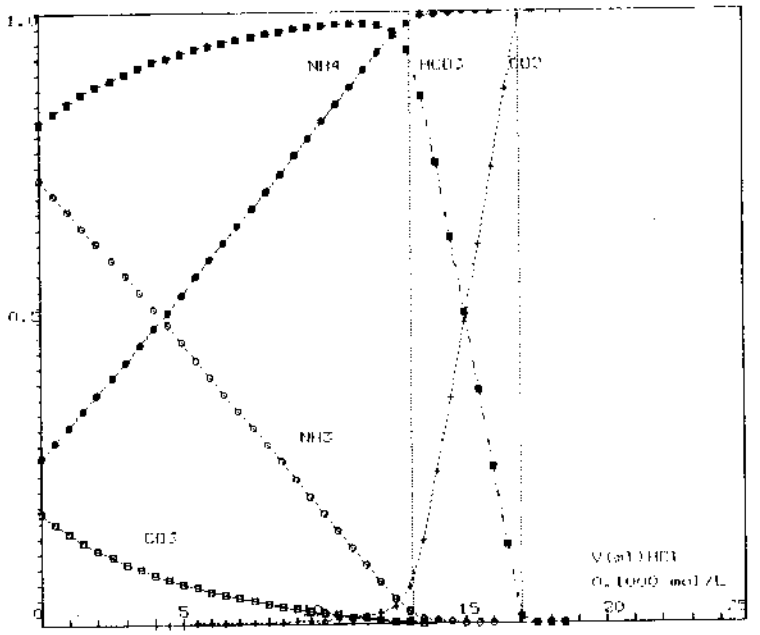


Fig. 2 Variación de las fracciones molares de las especies durante la valoración.

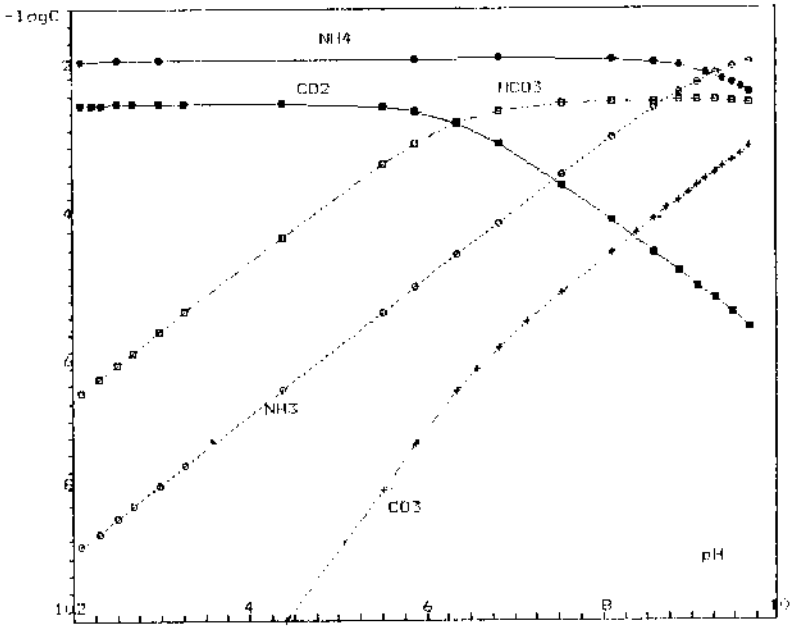


Fig. 3 Diagrama de distribución de especies en función del pH.

TABLA 4

COMPARACION ESTADISTICA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LAS COMBINACIONES SELECCIONADAS (TABLA 2) PARA LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION TOTAL DE CO_2 DE UNA SOLUCION CARBONATO AMONIACAL CONCENTRADA

Versión	Conc. CO_2 promedio* (gCO_2/Lsoluc.)	Varianza	Desviación Típica Relativa (%)	No. Réplicas
Comb.1	32,8	2,19	4,51	10
Comb.2	33,0	2,27	4,56	10
Comb.3	33,6	0,92	2,86	10

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Criterio F
Entre Grupos	3,16	2	1,58	F = 0,88
Entre Réplicas	48,55	27	1,80	
Totales	33018	30		1/F = 1,14

* F <Fcrit.(2,30) = 4,17 ; 1/F <Fcrit. (30,2) = 19,4

- Conc. NH_3 Promedio = 58,8 gNH_3/Lsoluc. para las tres versiones

TABLA 5

RESULTADOS DE LOS CONTENIDOS TOTALES EN NH_3 Y CO_2 DE SOLUCIONES SINTETICAS Y LICORES INDUSTRIALES POR LOS METODOS COMPARADOS

Solución carbonato amoniacal	Concentración NH_3 total (g/L) MPS	NSM	Concentración CO_2 total (g/L) MPS	NSM
M-1	56,8	56,7	33,6	33,7
M-2	77,5	77,7	40,9	40,8
L-1	131,8	136,0	70,5	70,5
L-2	61,3	61,1	29,0	29,1
L-3	73,4	73,6	37,0	37,0
L-4	39,5	42,6	15,5	15,1

M - Solución Sintética; L - Licor
MPS - Método Potenciométrico Simultáneo
NSM - Norma Sectorial de la Minería
No se encontraron diferencias significativas entre las medias para una probabilidad del 95 %

BIBLIOGRAFIA

1. GRAN, G.: Acta. Chem. Scand. Vol 4, p. 559, 1950.

2. GRAN, G: Analyst, Vol 77, p. 661, 1952.

3. HOFSTEE, B.: Science, Vol 131, p. 39 1960.

4. ROSSOTTI, F.; H. ROSSOTTI: J. Chem. Educ. Vol. 42, p. 375, 1965.

5. KANKARE, J.J.: Anal. Chem. Vol. 45 p. 1877, 1973.

6. IVASKA, A: Talanta, Vol. 22, p. 995 1975.

7. MC CALLUM C.; D. MIGDLEY D: Anal. Chem., Vol 48, p. 1232, 1976.

8. JOHANSSON, A.; S. JOHANSSON: Analyst Vol. 103, p. 305, 1978.

9. _____. Analyst. Vol. 104, p. 601, 1979.

10. ARENA, G. et al: Talanta. Vol. 26, p. 1, 1979.

11. IVASKA, A.; I. NAGYPAL: Talanta. Vol. 27, p. 721, 1980.

12. GRAN, G.; A. JOHANSSON: Analyst. Vol. 106, p. 231, 1981.

13. GAIZER, F.; A. PUSKAS: Talanta. Vol. 28 p. 565, 1981.

14. ZUBERBUHLER, A.D.; T.A. KADEN: Talanta Vol. 29, p. 201, 1982.

15. STUR, J.; BOS, M.; W.E. VAN DER LINDEN: Anal. Chim. Acta. Vol. 158, p. 83, 1984.

16. INGMAN, F.; E. STILL: Talanta. Vol. 13 p. 1431, 1966.

17. JOHANSSON, A: Analyst. Vol. 95, p. 535, 1970.

18. HANSSON, I.; D. JAGNER: Anal. Chim. Acta. Vol. 65, p. 363, 1973.

19. SEYMOUR, M.D.; J.W. CLAYTON; Q. FERNANDO: Anal. Chem. Vol. 49, p. 1429, 1977.

20. GODINHO, D.E.S.; L.M. ALEIXO: Anal. Biochem. Vol. 112, p. 323, 1981.

21. RINGBOM, A.: Les complexes en chimie analytique. Dunod, Paris, 1967.

22. ALBERTUS, F.: "Método potenciométrico simultáneo para la determinación de amoníaco y dióxido de carbono en soluciones carbonato amoniacales", tesis de candidatura, Univ. de La Habana, 1984.

23. KOZAREK, M.; Q. FERNANDO: J. Chem. Educ. Vol. 49, p. 202, 1972.

24. ALBERTUS, F. et al: "Método para la determinación simultánea de NH_3 y CO_2 en soluciones carbonato amoniacales y aparato para ello", certificado de autor No. 21366, OMPITEM, 1982.

SINTESIS DE DERIVADOS DEL FURFURAL ANALOGO DEL VERDE MALAQUITA

L. Alfonso, M. Morales, V. Basterrechea, M. Bayard

Facultad de Química, Universidad de Oriente

INTRODUCCION

La condensación del furfural con una amina aromática terciaria (dimetil anilina) fue llevada a cabo por Fisher /1/, descubriendo el producto de condensación furánico análogo al colorante verde de malaquita (I_B). Este compuesto, así como el verde de malaquita, fueron obtenidos por Fisher al mismo tiempo.

Con posterioridad Renshaw y Naylor /2/ revisaron el trabajo de Fisher por haber detectado algunas contradicciones en el comportamiento del furil análogo al verde de malaquita y comprobó que este último producía soluciones más intensamente coloreadas y presentaba además, una mayor estabilidad que el propio verde de malaquita.

Ambos colorantes tiñen el algodón con una tonalidad impura, pero sobre la lana y particularmente sobre la seda, tienen gran fortaleza.

Con posterioridad, el colorante furánico ha sido obtenido también a partir del furoato de etilo y bromuro de p-dimetil amino fenil magnesio, aunque los rendimientos no son satisfactorios.

Se reportan además en la literatura, análogos del leuco del furil bis (p-dietil amino fenil) metano, obtenido de forma similar a partir del furfural y dietil anilina, por Mahood y Aldrich /3/.

El 5-bromo fenil, 5-cloro furil y 5 nitro furil análogos han sido preparados de los aldehídos correspondientes por A.P. Hewlett, los cuales colorearon de azul la lana, la seda y el algodón /4/.

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de compuestos furánicos 5-aril sustituidos, de estructura similar al verde de malaquita.

Los aldehídos furánicos 5-arilados fueron obtenidos utilizando la reacción de Meerwein /5, 6, 7, 8/. De esta forma se sintetizaron el 5-p-nitro fenil, 5-p-cromo fenil y 5-p-yodo fenil furfural.

Los derivados 5-arilados del análogo al verde de malaquita se obtuvieron condensando los aldehídos furánicos 5 arilados mencionados anteriormente, con dimetil

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

anilina y posterior oxidación de los productos de condensación /9/.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de aldehídos furánicos 5-aril sustituidos

Síntesis del 5-(4-nitrofenil furfural)

13,8 g (0,1 mol) de p-nitro anilina fueron disueltos en 60 ml de ácido clorhídrico 15 %. La solución fue agitada por 10 minutos y se añadieron 8 ml (0,096 mol) de furfural en 50 ml de acetona.

Luego se añadieron 3 g de cloruro cúprico en 20 ml de agua, gota a gota y con agitación a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 3-4 horas más. Se dejó reposar por una noche a temperatura ambiente y la mezcla resultante de reacción se arrastró con vapor durante 5 horas.

El residuo se decantó en caliente; el sólido negro obtenido se cristalizó de acetona y se precipitó con agua, obteniéndose los cristales del compuesto (tabla 1).

Síntesis del 5-(4-bromofenil furfural

Utilizando la técnica anterior, se hicieron reaccionar 17,2 g (0,1 mol) de p-bromo anilina en 60 ml de ácido clorhídrico 15 % con 8 ml (0,096 moles) de furfural en 50 ml de acetona (tabla 1).

Síntesis del 5-(4-yodofenil) furfural

Utilizando la misma técnica del primer epígrafe de esta parte experimental, se hicieron reaccionar 21,8 g (0,1 mol) de p-yodo anilina en 60 ml de ácido clorhídrico 15 % con 8 ml (0,096 moles) de furfural en 50 ml de acetona (tabla 1).

Síntesis de derivados furánicos 5 aril sustituidos del furil análogos al verde de malaquita

Síntesis del 5-(4 nitro fenil) furil análogo del verde de malaquita

En un balón equipado con condensador de reflujo y agitador mecánico, se mezclaron 2 g (0,009 moles) de 5-(4 nitrofenil) furfural, 6 ml (0,026) de dimetil anilina y 1,3 ml de ácido clorhídrico 35 %.

La mezcla se calentó a reflujo en un baño de agua y se agitó durante 8 horas. Se le añadieron 4 ml de agua caliente y 2,4 g de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción resultante se arrastró con vapor hasta eliminar la dimetil anilina sin reaccionar. El residuo obtenido se dejó enfriar y aparecieron los cristales de la leuco base II A (tabla 2).

En un beaker equipado con agitador mecánico se disolvieron 2 g (0,004 moles) de la leuco base ob-

tenida, 136 ml de agua; 1,4 ml de ácido clorhídrico concentrado y 0,6 ml de ácido acético. Se enfrió a 0 °C y se añadió 1,1 g de peróxido de plomo en 7 ml de agua. Se mantuvo la agitación y el enfriamiento y se agregó 1,4 g de sulfato de sodio en 9,2 ml de agua.

La mezcla de reacción se dejó reposar por dos horas. Se filtró al vacío, y se obtuvieron cristales del compuesto oxidado II B (tabla 2).

Síntesis del 5-(4-bromo fenil) furil análogo al verde de malaquita

Utilizando la técnica anterior, se hicieron reaccionar 2,7 g (0,009 moles) de 5-(4-yodo fenil) furfural, 6 ml (0,026 moles) de dimetil anilina y 1,3 ml de ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose los cristales de leuco base III A (tabla 2).

Se disolvieron 1,9 g (0,04 moles) de la leuco base obtenida en 136 ml de agua; 1,4 ml de ácido clorhídrico concentrado y 0,6 ml de ácido acético, y se obtuvieron los cristales del compuesto oxidado III B (tabla 2).

Síntesis del 5-(4-yodo fenil) furil análogo al verde de malaquita

Utilizando la técnica anterior, se hicieron reaccionar 2,7 g (0,009 moles) de 5-(4-yodo fenil) furfural, 6 ml (0,026 moles) de dimetil anilina y 1,3 ml de ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose los cristales de la leuco base IV A (tabla 2).

Se disolvieron 2,3 g (0,004 moles) de la leuco base obtenida en 136 ml de agua; 1,4 ml de ácido clorhídrico concentrado y 0,6 ml de ácido cítrico, obteniéndose los cristales del compuesto oxidado IV B (tabla 2).

RESULTADOS Y DISCUSION

Utilizando el método de Akashi y Ode se sintetizaron el 5-p nitro fenil; 5-p bromo fenil y 5-p yodo fenil furfural. En el caso de los compuestos halo sustituidos, los productos de resinificación que se desarrollaron durante el transcurso de la reacción se encontraban en mayor proporción que en el caso del nitrocompuesto análogo, y ello constituye posiblemente, la causa del menor rendimiento de los primeros con respecto al segundo. Los puntos de fusión y análisis elemental cuantitativos verificaron la obtención de los aldehídos correspondientes.

Se realizaron variaciones en la técnica experimental de obtención del verde de malaquita para la preparación de los análogos furánicos tales como:

- Disminución de la acidez del medio.
- Aumento del tiempo de calentamiento.
- Eliminación de la dimetil anili-

na sin reaccionar por arrastre con vapor.

De esta forma, se obtuvieron las leuco bases II A, III A y IV A. La oxidación de éstas dieron lugar a los derivados arilados del furil análogo al verde de malaquita. En este paso de la síntesis no fue neceasrio saturar la solución con cloruro de sodio, debido al aumento del peso molecular de los compuestos oxidados.

Las leuco bases resultaron insolubles en agua fría y caliente, pero solubles en alcohol y acetona, dando lugar a tonalidades verde-amarillo.

Los compuestos oxidados resultaron insolubles en agua fría, pero solubles en agua caliente, alcohol y acetona, dando lugar a tonalidades que varían entre el verde-azul al violeta.

Los compuestos oxidados tienen una mayor intensidad de color al estar presentes en la molécula grupos cromóforos que no se encuentran en el furil análogo al verde de malaquita.

Considerando las características espectroscópicas de los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos, podemos señalar que en el caso de los aldehídos furánicos 5 sustituidos se presentan bandas de absorción en la región, de 1 680 cm^{-1} atribuibles al grupo aldehído, así como en la región, de 1 490 y 1 015 cm^{-1} atribuibles a la región C=C furánico.

El nitro aldehído muestra absorciones características a dicho grupo a 880 cm^{-1}.

En los espectros de las posibles leuco bases se puede apreciar la desaparición de la banda, atribuibles al grupo dimetil amino disustituido en las regiones de 2 850; 1 360; 1 250 cm^{-1}.

El espectro infrarrojo de las leuco bases obtenidas del furfural sin sustituir en posición 5 (el cual fue tomado como referencia) se corresponde con las mencionadas en los compuestos señalados anteriormente.

Las estructuras de las posibles leuco bases y de los productos de oxidación son bastante semejantes, ya que no hay inclusión ni desaparición de grupos en la molécula.

CONCLUSIONES

1. Se verificó la síntesis mediante la reacción de Meerwein del 5-(4-nitro fenil) 5-(4 bromo fenil) y 5-(4-yodo fenil) furfural.
2. Se sintetizaron compuestos que parecen corresponder a las leuco bases obtenidas por condensación del 5-(4-nitro fenil), 5-(4-bromo fenil) 5-(yodo fenil) furfural con dimetil anilina.

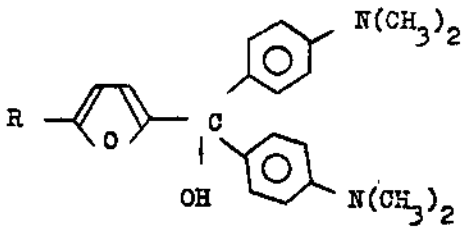
   Estos tres compuestos no se encontraron reportados en la literatura revisada.
3. Se obtuvo por oxidación de las leuco bases anteriores, los compuestos furánicos 5 arila-

dos análogos al verde de malaquita. Estos compuestos no se encontraron reportados en la literatura revisada.

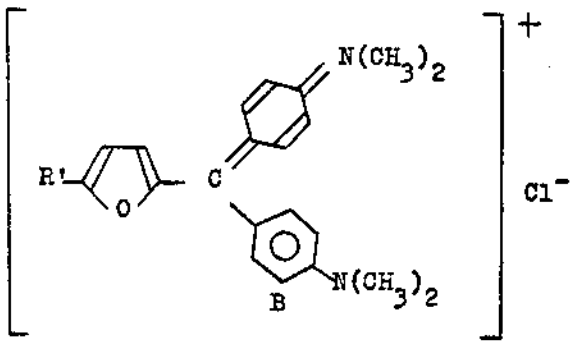
TABLA 1

ALDEHIDOS FURANICOS 5-SUSTITUIDOS	REND. %	TEMP. DE FUSION Lit.	TEMP. DE FUSION Exp.	% C Teor.	% C Exp.	% H Teor.	% H Exp.	% X Teor.	% X Exp.
5-(4-nitrofenil) furfural	36,9	203-204	202-204	63,76	64,05	3,38	4,30	-	-
5-(4-bromofenil) furfural	25,2	-	180-183	52,21	52,18	2,78	4,36	31,58	32,04
5-(4-yodofenil) furfural	14,2	-	83-85	44,15	43,18	2,35	4,23	42,61	41,50

TABLA 2



A



Colorantes furánicos		Rendimientos %	Temp. fusión Lit (C°)	Temp. fusión Exp (C°)
IA	R = H	16,81	78-79	78-80
IB	R' = H	4,8	-	-
IIA	R = O_2N-C$_6$H$_4$-	82,05	-	175-77
IIB	R' = O_2N-C$_6$H$_4$-	57,14	-	147-50
IIIA	R = Br-C$_6$H$_4$-	52,38	-	153-55
IIIB	R' = Br-C$_6$H$_4$-	36,84	-	185-87
IVA	R = I-C$_6$H$_4$-	53,40	-	140-43
IVB	R' = I-C$_6$H$_4$-	24,03	-	178-80

BIBLIOGRAFIA

1. FISHER,R.: Ber pp. 10,16-23, 1877.

2. RENSHAW,R.; M. NAYLOR: J. Am. Chem. Soc. Vol. 44, p. 862, 1922.

3. MAHOOD,S.A.; H.F. ALDRICH: J.Am. Chem. Soc. Vol. 52, pp. 4, 477, 1930.

4. HEWLET,A.P.: J. Chem. Soc. Vol. 27, p. 279, 1922.

5. MEERWEIN,H.: Chem. Abstr. US. Pat, 2 292 461. Aug. 11, Vol. 37, p.654.

6. AKASKI.H., R. ODA: Kyoto Univ. Pat. pp. 19, 93-94, 1949. Chem. Abstr. Vol. 45, p. 7519, 1951.

7. ODA,R.: Kyoto Univ. pp. 14, 195-205, 1952. Chem. Abstr. Vol. 48, p. 1935, 1954.

8. MALINOWSKI,S.: Rocznike Chem. Vol. 27, pp. 54-64, 1953. Chem. Abstr. Vol. 48, 13678, 1954.

9. BLANCO,F.: Prácticas de Química Orgánica. 1ra.ed. t. 1 pp. 168-169. Editorial Nacional de Cuba. 1964.

REFINACION ELECTROQUIMICA DE CEMENTO DE COBRE A 47 °C

C. Guerra G., S. Landazuri Y., M. Delgado S.

Facultad de Química, Universidad de Oriente

INTRODUCCION

Las investigaciones relacionadas con nuestros recursos minerales son de gran interés para el país /1/, el cobre es uno de estos productos, debido a la relativa abundancia que el mismo presenta en la provincia de Santiago de Cuba.

Obtener cobre metálico a partir del material denominado cemento de cobre , subproducto de la planta piloto de lixiviación ácida del mineral de baja ley de cobre de la empresa "Mina Grande del Cobre", por refinación electroquímica, así como los factores que influyen en este proceso, constituyen un importante objeto de estudio.

El presente trabajo tiene como propósito determinar el intervalo de densidad de corriente más eficiente a la temperatura de 47 °C y la influencia de inhibidores de la corrosión del cobre en la eficiencia de densidad de corriente de electrólisis.

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

PARTE EXPERIMENTAL

La refinación del cemento de cobre se lleva a cabo en una celda de poliacrilonitrilo construida al efecto, usando como electrólito una solución de 170 g de $CuSO_4 . 5H_2O$ y 80 ml de H_2SO_4 concentrado por litro de disolución.

Como ánodo se utiliza el material cemento de cobre relixiviado y precipitado con lata, según lo descrito /2/, con lo cual se obtiene un producto que posee el 80 % de pureza, con cristales más desarrollados y que al ser prensado muestra un alto grado de compactación. Los dos cátodos se confeccionaron con láminas de cobre de un 99,9 % de pureza (marca BDH).

Se utilizó además, un coulombímetro de placas de cobre para registrar la cantidad total de corriente de electrólisis que circula, un termostato y una fuente de corriente directa (electroanalizador).

La electrólisis se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- Temperatura : 47 °C
- Tiempo : 7 200

- Intervalo de densidades de corriente: 57 - 367 Am^{-2}

Se determinaron las eficiencias de densidad de corriente catódicas (i_c) y anódica (i_a) para cada densidad de corriente de electrólisis. La primera se obtuvo relacionando la diferencia en peso de los cátodos de la celda con respecto a la diferencia en peso del cátodo del coulombímetro como consecuencia de la electrólisis.

Para conocer el valor de la eficiencia de corriente de electrólisis anódica, hay que tener en cuenta la cantidad de cobre del ánodo que pasa a la solución en forma iónica y la cantidad de cobre que se deposita en el cátodo del coulombímetro al pasar una determinada cantidad de corriente. Por eso surge la necesidad de determinar la variación de la concentración del Cu (II) en el electrólito producto de la electrólisis efectuada, lo cual se hace por el método de valoración de yodo con tiosulfato de sodio /3/.

RESULTADOS Y DISCUSION

- Comportamiento del % de eficiencia i_e con respecto a la densidad de corriente

En la tabla 1 se observa que a valores bajos de densidad de corriente (57 - 74 Am^{-2}) el % de eficiencia de la corriente de electrólisis catódica se encuentra entre el 91 - 93 %. Cuando la densidad de corriente alcanza los 146 Am^{-2} y hasta los 257 Am^{-2} la eficiencia se mantiene en los máximos valores: 99 - 100 %.

A partir de 287 Am^{-2} comienza a descender el % eficiencia i_c hasta alcanzar el 72 % de eficiencia a un valor de densidad de corriente de 367 Am^{-2}.

- Comportamiento del % eficiencia i_a con la variación de la densidad de corriente

Como observamos en la tabla 2, el % de eficiencia de corriente anódica se incrementa desde 57 Am^{-2} hasta 191 Am^{-2}.
Los máximos valores del % eficiencia i_a tienen lugar a 166 % y se alcanzan a densidad de corriente de 245 Am^{-2}.

A partir de 257 Am^{-2} se observa un descenso rápido en el % eficiencia i_a hasta los 338 Am^{-2} que alcanza un 100 %. Los % eficiencia i_a superiores a 100 % se explican porque la disolución anódica del cobre está acompañada de una reacción de desproporcionamiento.

$$Cu + CuSO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4$$

y una reacción de disolución directa en presencia del oxígeno atmosférico.

$$Cu + H_2SO_4 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

El efecto de la segunda reacción se hace más marcado a temperaturas superiores a la ambiente.

- Comportamiento de las electrólisis con el uso de los inhibidores escogidos

Los inhibidores se encontraban en el medio con un nivel de concentración de $7,5 \times 10^{-3}$ mol en 1 000 g de solución que es el nivel recomendado /4/ como el límite superior de saturación del benzotriazol.

Como se observa en la tabla 3, para el caso en que se emplea el inhibidor benzotriazol el % eficiencia i_c tiene el mismo orden para el intervalo $177 \pm 2,5$ que el reflejado en la tabla 1 y superior en la región $365,5 \pm 0,5$ comparado también con la tabla 1.

Para el caso de los inhibidores cetavlón y tiourea el % eficiencia i_c es superior en las 2 regiones que se analiza si se compara con los valores de la tabla 1. Esto se debe a que en los cátodos se forma una película de cobre más el inhibidor que se oxida a simple vista después de 5 horas y se obtiene un peso aparente que afecta los resultados.

El comportamiento con el benzotriazol es otro.

No se observa película adsorbida y el precipitado sobre los cátodos de la celda conserva el brillo y color característico del cobre metálico a las 16 horas de haber concluido la electrólisis. Es de destacar que en la literatura revisada el inhibidor de la corrosión del cobre más recomendado es el benzotriazol, así como el más estudiado.

CONCLUSIONES

1. El intervalo de densidades de corriente de electrólisis de mayor eficiencia de corriente de electrólisis catódica está entre los 150 y 230 Am^{-2}.
2. El intervalo de densidades de corriente de electrólisis anódica, está entre los 190 y 250 Am^{-2}, el cual se encuentra en el intervalo de densidades de corriente de mayor eficiencia de corriente de electrólisis catódica.
3. El inhibidor de la corrosión del cobre conocido como benzotriazol extiende el rango de densidades de corriente de máxima eficiencia de corriente de electrólisis catódica, a la vez que inhibe con efectividad la superficie, o sea, retiene el carácter metálico del cobre depositado en la superficie del cátodo.

TABLA 1

COMPORTAMIENTO DEL % EFICIENCIA i_c CON RESPECTO A LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Densidad de Corriente (Am^{-2})	% Eficiencia i_c
57 ± 2	91,30 ± 0,83
74 ± 0,1	93,02 ± 0,01
127 ± 0,1	98,00 ± 0,01
146 ± 4	99,94 ± 0,94
162 ± 4	100,10 ± 0,06
191 ± 2	99,52 ± 0,08
245 ± 1	98,96 ± 0,26
257 ± 3	98,77 ± 0,11
287 ± 0,1	98,60 ± 0,01
301 ± 0,1	93,60 ± 0,01
320 ± 0,1	93,04 ± 0,01
337 ± 0,1	88,21 ± 0,01
367 ± 0,1	72,06 ± 0,01

TABLA 2

COMPORTAMIENTO DEL % EFICIENCIA i_a CON LA VARIACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Densidad de Corriente (Am^{-2})	% Eficiencia i_a
57 ± 2,0	114,5 ± 0,5
74 ± 0,1	135,0 ± 0,1
127 ± 0,1	154,0 ± 0,1
146 ± 4,0	157,0 ± 2,0
162 ± 1,0	159,0 ± 1
191 ± 2,0	163,0 ± 0,1
245 ± 1,0	163,6 ± 4
257 ± 3,0	159,5 ± 0,5
287 ± 0,1	155 ± 0,1
301 ± 0,1	143 ± 0,1
320 ± 0,1	120 ± 0,1
338 ± 0,1	100 ± 0,1
367 ± 0,1	79 ± 0,1

TABLA 3

COMPORTAMIENTO DE LAS ELECTROLISIS CON EL USO DE LOS INHIBIDORES ESCOGIDOS

Inhibidor	Densidad de Corriente (Am^{-2})	% Eficiencia i_c
Benzotriazol	177 ± 2,5	98,78 ± 0,32
Benzotriazol	365,5 ± 0,5	99,48 ± 0,54
Tiourea	179 ± 0,5	112,74 ± 0,10
Tiourea	369,4 ± 0,3	102,15 ± 0,35
Cetavlón	177,8 ± 1,2	113,72 ± 5,79
Cetavlón	367,3 ± 0,7	102,11 ± 1,16

BIBLIOGRAFIA

1. "Plataforma Programática del Partido Comunista de Cube". Tesis y Resoluciones, p. 28, La Habana, 1967.

2. GUERRA, C.; S. LANDAZURI: "Refinación electroquímica del Cemento de Cobre a 47 °C ". T. de Diploma, Dpto. Química-Física, Fac. de Química Universidad de Oriente, 1985.

3. KOLTHOFF I.M.: Tratado de Química Analítica Cuantitativa, p. 120. Editora Revolucionaria, La Habana, 1966.

4. MAGANNA, S.M.; T.H.SETTY: "Effect of Benzotriazole on the dissolution of copper single crystal planes in dilute sulphuric acid". Corrosion Science. Vol.15. No. 10, Pergamon Press, 1975, pp. 35-37.

SOBRE LA PRESENCIA DE PLATINO Y PALADIO EN LAS LATERITAS CUBANAS

A. Fernández H., M. Díaz P., A. M. Cónsul O.

Empresa de Geología Santiago, MINBAS

INTRODUCCION

Los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, In, Pt) son todos bastante raros y aperecen juntos en la naturaleza en cantidades variables que dependen de la fuente mineral /1, 2/. Los contenidos de estos elementos en las rocas son del orden de 10^{-6} - 10^{-7} % con un incremento en las ultrabásicas que va disminuyendo hacia las ácidas /13/.

En Cuba, las posibilidades de encontrar platinoides están en los macizos ultrabásicos de la costa nororiental, por lo que en la actualidad se ha comenzado a trabajar en su búsqueda.

Las investigaciones sobre la presencia de platinoides en las lateritas han sido realmente escasas, sin embargo, se tiene referencia que en los yacimientos de "Rockhampton" y en "Greenvale" en Australia, de "La Gloria" en Guatemala y en Nueva Caledonia, las concentraciones de platino y paladio oscilan entre 0,02 y 0,2 g/t /4,5/.

El carácter limitado de la información geoquímica sobre los elementos del grupo del platino está vinculado con las considerables dificultades que existen para realizar sus determinaciones químico-analíticas. La bibliografía señala que entre 1970 y 1980 el 34 % de los metales del grupo del platinó se determinaron por métodos espectrales de emisión, 29 % por absorción atómica, 24 % por métodos espectrofotométricos y raras veces se usaron métodos de activación neutrónica (8 %) y cinéticos (4 %) /6/.

En nuestro país no existe ningún método reconocido para el análisis del platino y paladio en lateritas, y actualmente se trabaja en esa dirección en algunos centros de investigación. Es por ello que el objetivo fundamental de este trabajo está encaminado a la determinación del contenido de estos dos elementos en muestras de lateritas cubanas, mediante la utilización de métodos espectrográficos de análisis.

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

PARTE EXPERIMENTAL

En la práctica analítica no es posible determinar los metales del grupo del platino en el orden de 10^{-3}-10^{-7} % sin una separación y concentración previa de los elementos, por lo que el trabajo se dividió en dos partes: preconcentración y análisis.

El reactivo utilizado para la separación fue el carbón activado y como método analítico se utilizó la espectrografía de emisión. En esta selección se tuvieron en cuenta los criterios de Rubinovich /7, 8/ y Tarásova /9/, así como las experiencias de los autores /10/.

Separación de los elementos

Para aplicar el proceso de preconcentración se pesan 12,5 ± 0,1 g de la muestra seca (107 ± 3 °C) en un crisol de porcelana y se somete a un proceso de tostación en un horno mufla a 600 °C por espacio de 1 hora.

La muestra calcinada se transfiere a un vaso de precipitados plástico de 250 ml, a la cual se añaden 10 ml de H_2SO_4 1:1, 30 ml de HF, y se calienta en un baño de agua a 70 °C hasta obtener sales húmedas. Se transfiere la muestra a un vaso de precipitados de vidrio y se le agregan 30 ml de HCl 1:1 con calentamiento posterior en la plancha hasta la obtención de un volumen pequeño (5-6 ml).

En este paso, se realiza una doble adición de 30 ml de agua regia recién preparada, llevando cada tratamiento a sales húmedas. A continuación se añaden 100 ml de H_2SO_4 1:1 y se calienta hasta la aparición de los primeros humos de SO_3.

Las sales así obtenidas se disuelven con unos 150 ml de agua destilada y se transfiere la solución a un matraz aforado de 250 ml, se enrasa con agua destilada homogenizando la solución. Se deja esta solución en reposo durante 12 horas.

De la solución anterior se toma una parte alícuota de 200 ml y se transfiere a un vaso de precipitados, se le añaden 0,5 g de carbón activado y se mantiene un tiempo de contacto de 1 h con agitaciones periódicas cada 15 minutos, luego se filtra y el residuo se incinera en un crisol de porcelana por una hora a 600 °C.

Con este tratamiento las espinelas cromíferas contenidas en el mineral no se disuelven, por lo que no se logra la total disgregación de la muestra. Esto presenta el inconveniente que los metales del grupo del platino asociados a la cromita no pasan a la solución y por tanto, los valores de la concentración obtenidos deben ser algo inferiores a los que realmente tiene la muestra. De todas formas debe aclararse que el contenido de cromita en las lateritas es solo de un 4 %.

Obtención de la curva de calibración

En un vaso de precipitados de 250 ml se disuelven 100 mg de platino metálico y 166,6 mg de $PdCl_2$, con 150 ml de agua regia; se transfiere la solución a un matraz aforado de 1 000 ml y se completa con agua destilada hasta la marca, homogeneizando la solución, la cual contiene 0,1 mg/ml de platino y paladio.

De la solución anterior se toman 50 ml y se vierten en un matraz aforado de 1 000 ml, se añaden 50 ml de agua regia y se enrasa con agua destilada para obtener una solución de 5.10^{-3} mg/ml (solución A). De la misma forma se prepara una solución B, a partir de 10 ml de la solución A, y llevando a un matraz aforado de 1 000 ml, completando con agua destilada hasta la marca. Se obtiene para la solución B una concentración de 5.10^{-5} mg/ml.

Se toman 6 vasos de precipitados y en cada uno de ellos se añaden 30 ml de agua destilada, 20 ml de agua regia y los volúmenes de solución que aparecen en la tabla 1. Luego se añaden 80 ml de H_2SO_4 1:1 en cada vaso de precipitados y se colocan en la plancha hasta obtener los primeros humos blancos de SO_3, se adiciona agua destilada hasta un volumen final de 200 ml, se añaden 0,5 g de carbón activado y se procede de la misma manera que con la muestra.

Las cenizas producto del tratamiento químico de la muestra (aproximadamente 15 mg) se pesan en una balanza analítica y se homogenizan en un mortero de ágata con la misma cantidad de polvo de grafito, la cual se lleva a un electrodo.

La fotografía de los espectros se realizó en un espectrógrafo DFS-8-2 con una red de difracción plana de 1 200 cortes/mm y un sistema de iluminación de 3 lentes. Las condiciones experimentales se presentan en la tabla 2. En cada placa se registraron los espectrogramas de dos grupos de patrones y de las muestras. Las mediciones se hicieron en un microfotómetro MD-100. Las líneas utilizadas en las mediciones correspondieron a 299,8 nm para el platino y 324,3 nm para el paladio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se confeccionaron los gráficos de graduación para ambos elementos, considerando como variable dependiente la relación señal-ruido. Cada punto experimental es el promedio de 4 mediciones independientes. En la figura 1 se presenta la dependencia de los ennegrecimientos con la concentración de platino y paladio.

El análisis de las muestras naturales se efectuó tomando un perfil del yacimiento "Pinares de Mayarí". En la tabla 3 se reportan los valores de la concentración promedio de dos resulta-

dos. Como puede apreciarse en esta tabla, el contenido de platino varía de 0,02 - 0,06 g/t, mientras que para el paladio se encontró que estaba en el intervalo de 0,01 - 0,03 g/t.

Los resultados obtenidos en las lateritas cubanas son algo inferiores a los reportados en la literatura para otros yacimientos /4, 5/, que en parte puede deberse a que el procedimiento empleado para la disgregación de las muestras no disolvió la parte cromífera del mineral, y por tanto, no es posible obtener un estimado del contenido total de estos elementos.

CONCLUSIONES

Se detectó la presencia de platino y paladio en lateritas cubanas en un orden de concentración que oscila entre 0,02 - 0,06 g/t para el platino y 0,01-0,03 g/t para el paladio, sin considerar la parte de estos elementos asociada a la cromita presente en el mineral.

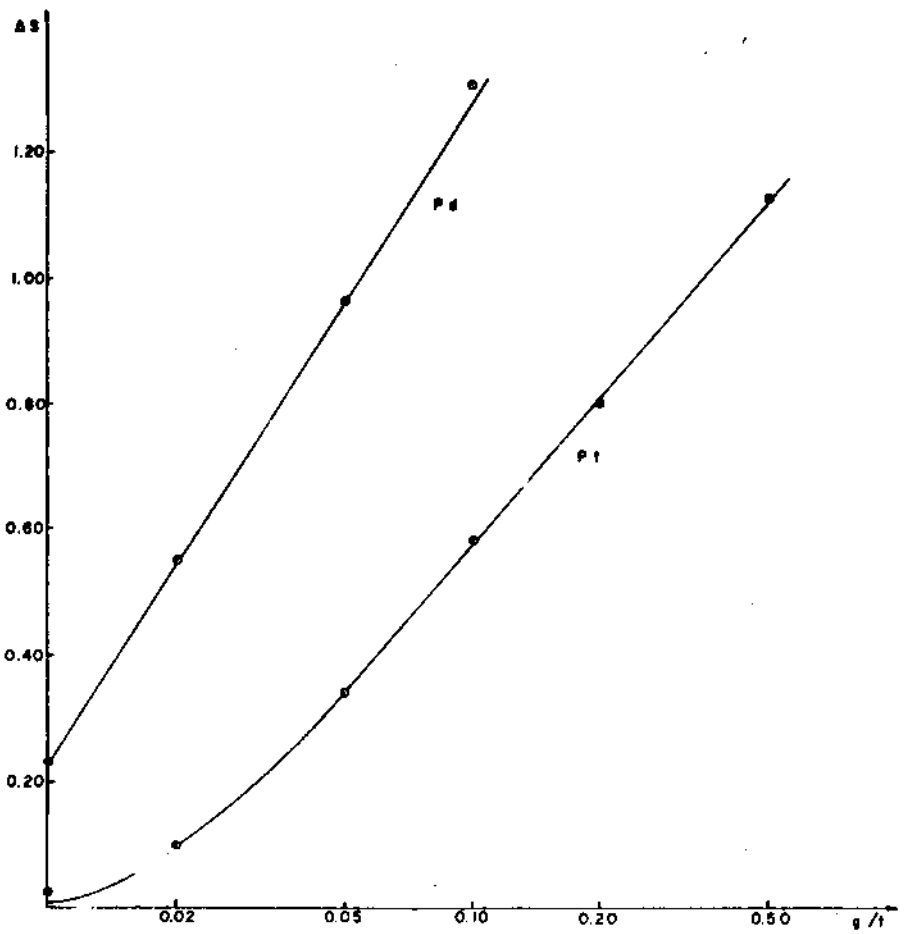


TABLA 1

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES PATRONES PARA LA GRAFICA DE GRADUACION

N/O	g/t de Pt y Pd	ml solución B
1	0,01	2
2	0,02	4
3	0,05	10
4	0,1	20
5	0,2	40
6	0,5	100

TABLA 2

CONDICIONES EXPERIMENTALES EMPLEADAS EN LAS MEDICIONES ESPECTRALES

Dimensiones de los electrodos: diámetro	3 mm
profundidad	4 mm
grosor (pared)	1 mm
Distancia interelectródica	3 mm
Intensidad de corriente alterna	10 A
Ancho de la ranura	0,02 mm
Tiempo de exposición	3 min
Emulsión	8 ASA
Soluciones fotográficas	Kodak D-19 y F-5

TABLA 3

RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO ESPECTRAL DE UN PERFIL LATERITICO (EN G/T).

N/O	Profundidad (m)	Pt	Pd
1	0,0 - 1,5	0,05	0,01
2	1,5 - 3,0	0,03	0,01
3	3,0 - 4,5	0,06	0,02
4	4,5 - 6,0	0,04	0,01
5	6,0 - 7,5	0,03	0,01
6	7,5 - 9,0	0,04	0,03
7	9,0 - 10,5	0,03	0,01
8	10,5 - 12,0	0,02	0,01

BIBLIOGRAFIA

1. MOELLER, T.: Inorganic Chemistry. An Advanced Textbook, John Wiley and Sons. Inc. New York-London 1959.

2. COTTON,F.A.; G.WILKINSON.: Advanced Inorganic Chemistry. Edicion Revolucionaria, Habana, 1971.

3. GUERASIMOVSKI V: Curso de Geoquímica de los elementos. Universidad de Oriente, 1967.

4. AHMAD,I.;S.AHMAD; D.F.G. MORRIS: Analyst, Vol. 102, No. 1, p. 17-24, 1977.

5. ZEISSINK,H.E.: Chemical Geology. Vol. 7, pp. 25-36, 1971.

6. KALININ,S.K.; A.A. BELYUSTIN: Zh. Anal. Khim., Vol. 35, No. 11, pp. 2226-2238, 1980.

7. RUBINOVICH,R.S.; R.YA. EPSHTEIN; O.N. KOSCHALSHAYA: Zh. Anal. Khim. Vol. 18, No. 2, p. 216, 1963.

8. RUBINOVICH,R.S.; N. YA.SOLALAVIOVA: Notas Científicas. Ed. Nilga,1969.

9. TARASOVA,I.I.: Zh. Anal. Khim. Vol. 29, p.2147, 1974.

10. Minerales.Concentrado de Cobre. Determinacion Espectrografica de Oro NEIB Vol. 2933, p. 10, 1985.

COMPUESTOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM CRISTALENSE AMSH

F. Coll M., M. Basterrechea R., C. Nogueiras L. A. Ferrer H.

Facultad de Química, Universidad de La Habana e ISCAH

INTRODUCCION

La familia Solanaceae consta de 85 géneros con más de 2 300 especies, distribuidas en diferentes zonas climáticas de todo el mundo. El género más amplio de todos ellos es el Solanum, con aproximadamente 1 500 especies /1/, la mayoría de las cuales se encuentran en América Latina; aunque no pocas existen en otras partes del mundo.

Los componentes típicos de los Solanum son alcaloides de estructura esteroidal que se encuentran en las plantas en forma de glicósidos, los cuales por hidrólisis ácida o enzimática producen alcaminas esteroidales. La solasodina (figura 1) es no sólo la más frecuente de estas alcaminas, sino también la más importante, ya que la misma puede ser transformada mediante reacciones químicas en ADP que es el intermediario obligatorio para la obtención de la inmensa mayoría de los fármacos esteroidales. En nuestro país existen más de 30 especies de este género, algunas de las cuales tienen un rendimiento superior al 1,5 % de solasodina /2, 3/ o diosgenina /4/.

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en el Solanum cristalense Amsh especie endémica que crece en la Sierra Cristal, provincia Santiago de Cuba.

PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión de todos los compuestos fueron determinados en un equipo HMK 69/2260 Frank-Kustner D.D.R. y fueron corregidos.

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro IR-70 Karl Zeiss JENA; usando pastillas de KBr JENA, D.D.R. Los espectros de masas fueron registrados a 70 eV en un espectrómetro JEOL JMS-D x 300.

Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se obtuvieron en Cl_3CD, al utilizar TMS como referencia y un equipo JEOL FX 90 Q.

Extracción y aislamiento de los aglicones

Las diferentes partes de la planta, secas y molidas, se ex-

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

trajeron con etanol hirviente durante 5 horas en 3 ocasiones. El extracto etanólico fue concentrado a presión reducida hasta sirope, y este disuelto en ácido acético glacial. La solución ácida fue diluida con agua hasta obtener una solución final con ácido acético al 20 % v/v.

La solución ácida se extrae con benceno 1:1 en un embudo separador 4 x 250 ml y la fase acuosa, se alcaliniza con NH_4OH hasta pH 9-10. El crudo de glicoalcaloides separado por centrifugación es hidrolizado con HCl 1,5 N a reflujo durante 3 horas. Después de enfriada la mezcla de reacción, se vierte sobre igual volumen de agua y se alcaliniza con NH_4OH.

El crudo de aglicones se somete a purificación cromatográfica sobre silicagel (Merck) y se utiliza como eluyente cloroformo/metanol en proporciones variables. De la columna cromatográfica se obtuvieron seis compuestos a los que se denominaron C_1; C_2; C_3; C_4; C_5 y C_6.

RESULTADOS Y DISCUSION

Compuesto C_1 :

El compuesto C_1 fue aislado de las fracciones 9-18 de la columna cromatográfica, y después de recristalizado de acetona presentó un punto de fusión de 204 - 205 °C. Su espectro IR mostró una banda ancha en 3 500 cm^{-1} (OH) y las cuatro bandas en 986, 923, 899 fuerte y 868 cm^{-1} que caracterizan a las sapogeninas esteroidales en 25 R /5/. Estos datos coinciden con los reportados en la literatura para la diosgenina /4/ (figura 2), por lo que la identidad de C_1 con la diosgenina se corroboró mediante la comparación directa del compuesto aislado con una muestra auténtica de diosgenina.

Compuesto C_2 :

El compuesto C_2 fue aislado de las fracciones eluidas con cloroformo/metanol 95:5 v/v y después de recristalizadas de acetona, dieron agujas incoloras de punto de fusión 200 - 201 °C. Su espectro IR presenta bandas en 3 550 cm^{-1} (OH), 975, 960, 895 y 855, típicas del sistema espirosolano.

La identidad de este compuesto con la solasodina (figura 1) fue realizada mediante el punto de fusión mixto y la comparación de los espectros IR de C_2 con una muestra auténtica de solasodina, obtenida del Solanum globiferum /2/.

Compuesto C_3 :

El compuesto C_3 se aisló del crudo de aglicones al eluir la columna cromatográfica con cloroformo/metanol 99:1 v/v. El sólido se cristalizó de acetona dando agujas incoloras de punto de fusión 176 - 177 °C. El espectro IR de C_3 exhibe una banda en 3 020 cm^{-1} correspondiente al alargamiento C-H vinílico. Además aparecen las bandas en 972, 955 y

990 cm^{-1} propias de los espirosolanos. El espectro UV del compuesto C_3 presenta una banda de max. 236 nm y un coeficiente de extensión 25 900 característico de los $\Delta^{3,5}$ esteroides. Los datos anteriores están en perfecta correspondencia con los reportados para el solasodieno (figura 3) aislado del Solanum erianthum /6/. Un punto de fusión mixto de C_3 con un espécimen auténtico de solasodieno, así como la correspondencia entre los espectros IR de ambas muestras demostró la identidad de C_3 con solasodieno.

Compuesto C_4 :

El compuesto C_4 fue eluido en las fracciones cloroformo/metanol 95:5 v/v y una vez recristalizada de acetona rindió agujas incoloras de punto de fusión 234-235 °C. Su espectro IR muestra en 970, 957, 891 y 853 cm^{-1} las bandas ya discutidas, típicas de los espirosolanos.

Su espectrometría de masa presenta el ion molecular en M/z 413. El pico base en M/z 114 y los fragmentos en 138, 125 y 113 nos indica la presencia de un espirosolano. El espectro RMN ^1H mostró las señales típicas de un 22 S espirosolano cuya asignación se muestra en la tabla 1.

Todos estos datos están en concordancia con los reportados en la literatura para el tomatidenol /7/ (figura 4).

Compuesto C_5 :

El compuesto C_5 fue obtenido de la columna en las fracciones más polares de la misma y después de recristalizado de metanol/agua originó agujas incoloras de punto de fusión 274 - 275 °C. Su espectro IR mostró, además de la banda ancha en 3 440 cm^{-1} de los grupos OH, las cuatro bandas de las 25 R sapogeninas esteroidales en 980, 925, 905 (fuerte) y 860 cm^{-1}. Su espectro de masa presentó el ion molecular en M/e 432 y el pico base en M/e 139. Otros fragmentos importantes en M/e 414, 399, 373, 363, 303, 126 y 122, indicaban la existencia de una sapogenina esteroidal dihidroxilada en el núcleo esteroidal. Estos datos coinciden con los reportados en la literatura /8/ por la clorogenina (figura 5).

La identidad de C_5 con clorogenina fue efectuada por comparación directa con una muestra auténtica de clorogenina obtenida del Solanum towum /8/.

Compuesto C_6 :

El compuesto C_6 se aisló de las fracciones más polares de la columna cromatográfica y recristalizado de metanol/agua rindió agujas incoloras de punto de fusión 175 - 182 °C. Su espectro IR exhibió bandas en 3 500 cm^{-1} (NH_2) y en 985, 925, 900 y 860 cm^{-1}.

Las bandas en 900 y 925 cm^{-1} son fuertes y de una intensidad

similar. Este dato conjuntamente con la información del punto de fusión nos sugiere que estamos en presencia de una mezcla de (25 R) y (25 S) espirostanos /5/.

El espectro de masa de C_6 presenta el ion molecular en M/z 415 indicándonos el número impar, la presencia de un átomo de nitrógeno. El pico base en M/z 139 y los fragmentos en M/z 126 y 115 confirman la existencia de una estructura espirostánica.

Por último, los fragmentos en M/z 56 y 82 corroboran la presencia de un grupo amino en la posición 3 del esteroide /9/.

Estos datos espectroscópicos nos sugieren que C_6 puede ser una mezcla de jurubidina e isojurubidina. Esta afirmación fue corroborada mediante el espectro RMN ^{13}C de C_6. En dicho espectro aparecen 36 señales perfectamente diferenciables, 27 de ellas se corresponden con los valores reportados por Radeglia /10/ para la jurubidina (tabla 2), mientras que los otros 9 valores que pueden ser asignados mediante la técnica INEPT, se corresponden con los valores reportados para los átomos de carbono de los anillos E y F y el metilo 21 de la diosgenina /11/.

Toda esta evidencia espectroscópica indica que C_6 es una mezcla de jurubidina e isojurubidina (figura 6).

CONCLUSIONES

De las raíces, hojas y frutos del Solanum cristalense amsh, fueron aislados y caracterizados cinco compuestos esteroidales: diosgenina, solasodina, solasodieno, tomatidenol y clorogenina. Además se obtuvo una mezcla de dos alcaloides esteroidales, que aunque no pudieron ser resueltos en sus componentes, fueron identificados por sus datos espectroscópicos como jurubidina e isojurubidina.

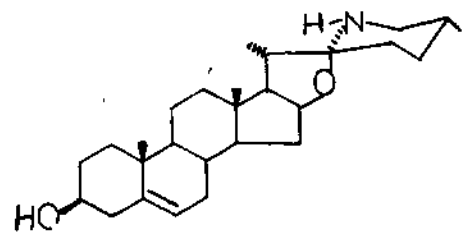


Fig.1 Solasodina

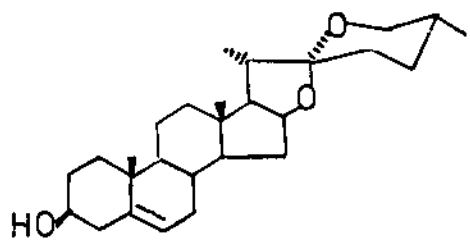


Fig.2 Diosgenina

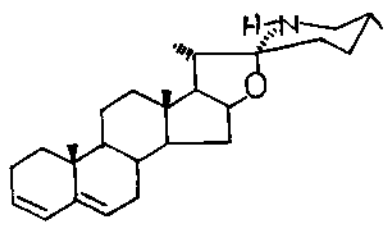


Fig 3 Solasodieno

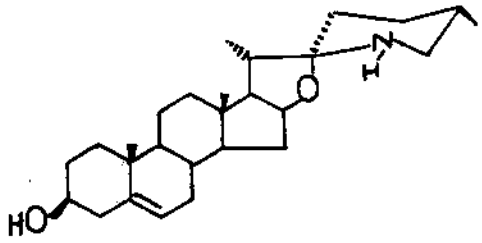


Fig.4 Tomatidenol

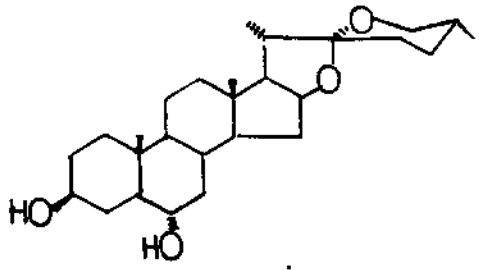


Fig.5 Clorogenina

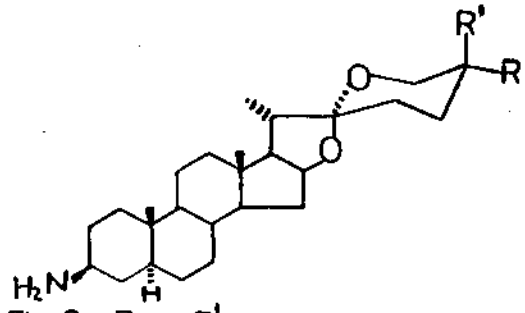


Fig 6 R R'
a H CH_3 Jurubidina
b CH_3 H Isojurubidina

TABLA 1

CORRIMIENTOS QUIMICOS DEL ESPECTRO RMN ^1H DEL COMPUESTO C_4 EN $CdCl_3$

δ (ppm)	Hidrógeno	Multiplicidad	Asignación
0,86	3	S	CH_3-18
0,87	3	d (J:6H_2)	CH_3-27
0,97	3	d (J:6,5H_2)	CH_3-21
1,04	3	S	CH_3-19
5,35	1	M	H_6

TABLA 2

VALORES DE LOS CORRIMIENTOS QUIMICOS DEL ESPECTRO RMN ^{13}C OBTENIDOS PARA EL COMPUESTO C_6

C	Jurub. (Lit)	Jur.	Isojurub.	C	Jurub. (Lit)	Jurub.	Isojurub	Diosg
1	35,0 -	37,2 -	37,2 -	15	30,9 -	31,8 -	31,8 -	-
2	32,3 -	31,8 -	31,8 -	16	80,9 +	80,9 +	80,9 +	-
3	50,9 +	51,0 +	51,0 +	17	62,1 +	62,2 +	62,4 +	62,5 +
4	40,1 -	40,1 -	40,1 -	18	16,5 +	16,5 +	16,5 +	16,5 +
5	45,5 +	45,3 +	45,3 +	19	12,3 +	12,3 +	12,3 +	12,3 +
6	28,6 -	28,5 -	28,5 -	20	42,2 +	42,3 +	42,3 +	41,8 +
7	31,7 -	32,2 -	32,2 -	21	14,3 +	14,3 +	14,5 +	14,5 +
8	35,2 +	35,0 +	35,0 +	22	109,7	109,7	109,3	109,3
9	54,4 +	54,4 +	54,4 +	23	26,0 -	26,0 -	31,5 -	31,6 -
10	35,6	35,6	35,6	24	25,8 -	25,9 -	28,9 -	28,9 -
11	21,0 -	21,1 -	21,1 -	25	27,1 +	27,1 +	30,3 +	30,4 +
12	37,6 -	34,9 -	34,9 -	26	65,1 -	65,2 -	66,9 -	66,9 -
13	40,6	40,6	40,6	27	16,1 +	16,1 +	17,1 +	17,1 +
14	56,4 +	56,4 +	56,4 +					

BIBLIOGRAFIA

1. MOLA, J.L.: Tesis de Candidatura, Universidad de Humboldt, p. 7, 1975.

2. DÖPKE, W.; O. HESS Y G.PADRON: Pharmazie, Vol. 31, pp.133-135, 1973.

3. DÖPKE, W.; et al.: Pharmazie. Vol.39 H-11, pp. 784-785, 1985.

4. Coll; et al: Pharmazie. Vol.37, pp.225-227, 1982.

5. JONES, B.; E. KATZNELLENBOGUEN, K. DÖBRINER: J.Am. Chem. Soc.Vol.75, pp.158-65, 1953.

6. MOLA, J.L.; O.HESS; W.DÖPKE: Pharmazie Vol. 28, pp.337-338, 1973.

7. BASTERRECHEA M.: Tesis de Candidatura, Universidad de La Habana, p. 67, 1985.

8. COLL, F; A.M.PLUTIN; M.BASTERRECHEA: Revista Cubana de Farmacia (en prensa).

9. ALI E; et al.: Tet. Vol.33, pp. 1371-76, 1972.

10. RODEGLIA, R.; G.ADAM; H.RIPPERGER: Tet. Letters, Vol. 11, pp.903-6, 1977.

11. EGGERT, H.; C.DJERASSI: Tet. Letters Vol. 42, pp. 3635-38, 1975.

GLICOSIDOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM HAVANENSE JACQ. (PARTE II)

M. J. Basterrechea, J. L. Mola, F. Coll, V. Vérez

Facultad de Química, Universidad de La Habana

INTRODUCCION

En trabajos anteriores con el Solanum havanense, reportamos la presencia de dos compuestos nuevos que denominamos havanina /1/ y acetil etiolina, así como de β -solamarina /2/.

En el presente trabajo presentamos el aislamiento y caracterización de otros dos glicósidos, uno de los cuales es nuevo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Compuesto MD

Este compuesto se encontró en el crudo de glicósidos del Solanum havanense y apareció en las hojas, tallos y raíces en 0,090; 0,018 y 0,123 % respectivamente. Fue eluido con cloroformo:etanol (95:5) y cristalizado de metanol p.f. 229 - 30 °C.

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción anchas e intensas en 3 350 y 1 050 cm^{-1}, características de alcoholes y 1 660 cm^{-1} característica del grupo azometino /3/.

Este compuesto es positivo a la prueba de Molish, y por hidrólisis ácida produce etiolina y glucosa. El primero se comprueba por su espectro infrarrojo de masas /4/, RMN ^1H /5/ y punto de fusión mixto con muestra auténtica de etiolina y la segunda por cromatografía gas-líquido de su derivado trimetil silil y por cromatografía de capa delgada.

La cromatografía gas-líquido del derivado metilado, hidrolizado y permetilado de MD, nos muestra la existencia de dos unidades de glucosa, unidas entre sí por el C-4, al aparecer el metil glicósido de 2,3,4,6-tetra-O-metil-glucosa y 2,3,6-tri-O-metil-glucosa en la proporción 1:1. En el espectro de RMN ^1H del compuesto MC aparece un doblete en 4,60 (2H y 7,5Hz) característico de los protones anoméricos de los azúcares, los que indican la configuración β de los enlaces glicósidos.

Por todo lo antes expuesto concluimos, que el compuesto MD es un compuesto nuevo, cuya estructura probable es O- β D-glucopiranosil (1-->4glc)-O(3)- β -D-glucopiranosil-etiolina. Este compuesto fue denominado etiolinina.

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

Compuesto ME

Este compuesto se encontró en el crudo de glicósidos del Solanum havanense, y apareció en las hojas, tallos y raíces en 1,754; 0,336 y 1,344 % respectivamente. Fue eluido con cloroformo:etanol (85:15) y cristalizado de metanol p.f. 234 - 6 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -65 °.

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción anchas e intensas en 3 400 y 1 040 cm^{-1}, características de alcoholes.

Este compuesto es positivo a la prueba de Molish y por hidrólisis ácida produce tomatidenol, ramnosa y glucosa. El primero se comprueba por su espectro infrarrojo de masas /6/, de RMN ^1H /5/ y punto de fusión mixto con muestra auténtica de tomatidenol y los azúcares por cromatografía gas-líquido de su derivado trimetil silil, así como por cromatografía de capa delgada.

La cromatografía gas-líquido del derivado metilado, hidrolizado y permetilado de ME, nos muestra la existencia de una unidad de ramnosa terminal unida a una glucosa por el C-2, y ésta unida al aglicón, al aparecer en el cromatograma, el metil glicósido de la 2,3,4-tri-O-metil-ramnosa y el metil glicósido de la 3,4,6-tri-O-metil-glucosa. El espectro de RMN ^1H muestra las señales correspondientes a los protones anoméricos en 4,58 (1H, 7,5Hz) que corresponde al enlace β glucosídico y en 5,19 (1H, 1,5Hz) correspondiente al enlace α ramnosídico.

Por todo lo antes expuesto concluimos que ME es: O-α L-ramnopiranosil (1—>2glc)-O(3)- β-D-glucopiranosil-tomatidenol. Un compuesto de estas características fue reportado anteriormente y denominado β-solamarina.

PARTE EXPERIMENTAL

Los tallos, hojas y raíces del Solanum havanense J. fueron colectados en el municipio Caimito, provincia La Habana, en abril de 1977, septiembre de 1980 y mayo de 1982.

Los tallos, hojas y raíces del Solanum havanense J. secos y molidos, fueron extraídos por separado con cloroformo y posteriormente con etanol. Los extractos alcohólicos fueron concentrados hasta sirope y disueltos en ácido acético 20 %. Se extrajo con benceno:éter etílico (1:1) y se alcalinizó con amoníaco hasta pH 9-10. El precipitado que contiene los glicósidos es separado por centrifugación.

Para la separación de los glicósidos contenidos en las distintas partes de la planta, se utilizó una columna de silicagel 60 de 35-70 mesh (Merck) y como eluyente mezclas de cloroformo y etanol.

Para el análisis por cromatografía gas-líquido de los derivados TMS de los azúcares y del resto azucarado de los glicósidos, se utilizaron columnas de vidrio

de 5' x 3/16" que contenían 3 % OV-1 sobre Chromosorb W-AW-DMCS 80-100 mesh y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. La temperatura de la columna fue de 150 °C.

Para el análisis de los derivados metilados y parcialmente metilados de los azúcares, se utilizaron columnas de vidrio de 5' x 3/16", cuyo contenido era de 10 % DEGS sobre Diatomite C-AW 100-120 mesh y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. Inicialmente la temperatura fue de 190 °C durante 4 min y posteriormente se programó un ascenso de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar 215 °C que se mantuvo durante 30 minutos.

Para el control de las columnas cromatográficas se realizó una cromatografía de capa delgada de silicagel G y como eluyente para los glicósidos una mezcla de cloroformo:metanol:agua (35:15:2,5) y para los agliconas cloroformo:metanol (27:3). Como revelador se utilizó el iodo o ácido perclórico vainillina.

Etiolina: Se cristalizó de acetona-metanol (3:1) p.f. 164-5 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -5,5° (c=0,8 cloroformo). IR en KBr en cm^{-1} : 3 350 (OH), 1 660 (C=N), 1 050 (C-O). UV λ max (ε): 238 nm (345). EMIE 70 eV m/z (int. rel. %): 413(1), 395(1), 380(3), 138(20), 125(100), 98(20). RMN ^{1}H, cloroformo deuterado, en ppm ref. a TMS (multiplicidad, J en Hz): 0,73 (s, 3H); 0,93 (d, J=8, 3H); 1,00 (s, 3H); 1,12 (d, J=7, 3H); 3,70 (m, 4H); 5,35 (m, 1H).

Tomatidenol: Se cristalizó de acetona p.f. 234-6 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -35° (c=0,4 cloroformo). IR en KBr en cm : 3 400(OH) y 1 030(C-O). EMIE 70 eV m/z (int. rel. %) : 413(14), 385(12), 138(65), 114(100). RMN ^{1}H, cloroformo deuterado, δ en ppm ref. a TMS (multiplicidad, J en Hz) : 0,86 (d, J=6, 3H); 0,87 (s, 3H); 0,98 (d, 0,6, 3H); 1,04 (s, 3H); 2,76 (d, J=7, 2H); 3,52 (m, 1H); 4,16 (m, 1H); 5,34 (m, 1H).

BIBLIOGRAFIA

1. BASTERRECHEA, M.J; et al.: Phytochemistry. Vol.23, p. 2057, 1984.

2. BASTERRECHEA, M.J; y col.: Rev. Cub. Farm. (en prensa).

3. KANEKO, K.; et al.: Tet. Lett. Vol.45, p. 4251, 1971.

4. SATO Y.; et al.: J. Org. Chem. Vol. 34, p. 1577, 1969.

5. ZURCHER, R.: Helv. Chim. Acta. Vol.46, p. 2054, 1963.

6. BUDZIKIEWICZ, H.: Tetrahedrom. Vol.20, p. 2267, 1964.

ASPECTOS DEL SISTEMA $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O A ALTAS TEMPERATURAS

R. M. Acosta Ch., O. Granda

Facultad de Química, Universidad de Oriente y Academia de Ciencias de Cuba

INTRODUCCION

Como es conocido, el carácter limonítico del mineral que se procesa en la empresa "Comandante Pedro Soto Alba" (ECPSA), en Moa, ha posibilitado el empleo de la lixiviación con ácido sulfúrico de la pulpa acuosa del mineral, y ha mantenido el consumo del mismo en un nivel aceptable desde el punto de vista económico. La lixiviación se realiza en autoclaves revestidas interiormente con ladrillo refractario, a temperatura y presión aproximadas de 250 °C y 4 MPa respectivamente. /1/

Paralelamente a las reacciones principales, en la lixiviación ácida ocurren otras reacciones secundarias, a través de las cuales se forman nuevos productos minerales, en los que predominan compuestos de hierro, aluminio y en menor grado, de cromo.

Estos se depositan parcialmente en las paredes y conductos internos de las autoclaves y reciben la denominación de "costras"; constituyen a su vez la causa del paro obligado de los trenes de lixiviación para su limpieza manual, e influyen en algunos aspectos del proceso tecnológico. /2/

Hasta el presente se ha relacionado muy poco la formación de las costras con las propiedades termodinámicas de los sistemas acuosalinos a altas temperaturas. En ello ha influido, indiscutiblemente, el requerimiento de equipos adecuados para estos estudios.

Por lo señalado anteriormente se realiza el presente trabajo, cuyo objetivo primordial es profundizar en algunos aspectos del sistema $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2O a altas temperaturas, con el fin de explicar el origen de las incrustaciones en las que predominan compuestos de hierro (III).

DESARROLLO

Se realiza un análisis termodinámico de algunas reacciones relacionadas con la formación de las costras en las que se involucran compuestos de hierro (III). Para ello se utilizó el método empírico del prin-

Presentado 28-2-86

© Universidad de Oriente

cipio de correspondencia de la entropía /3/. El cálculo de las variaciones de las entalpías libres y las constantes de equilibrio a distintas temperaturas, se realizó de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2).

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta G^{o}_{298} - \Delta T \Delta S^{o}_{298} + \Delta T \Delta \bar{C}_p \Big]^{T}_{298} - T \Delta \bar{C}_p \Big]^{T}_{298} \ln \frac{T}{298} \qquad (1)$$

$$\Delta G^{o}_{T} = - RT \ln k \qquad (2)$$

En el trabajo anterior /4/ se explica el procedimiento para la aplicación de la ecuación (1); las temperaturas analizadas fueron 373, 423, 473 y 523 K y los valores de las funciones termodinámicas de especies comunes se tomaron de la literatura /3, 5, 6, 7/. Se aplica el método de aditividad para los sólidos no comunes, sobre los cuales no existe la información termodinámica requerida. /8/

A continuación se presentan las ecuaciones de reacciones procesadas termodinámicamente:

$$2Fe^{3+}(ac) + 3H_2O = Fe_2O_3(s) + 6H^{+}(ac) \qquad (3)$$

$$2Fe^{3+}(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) + 2H_2O = Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O(s) + 2H^{+}(ac) \qquad (4)$$

$$6Fe^{3+}(ac) + 4SO_4^{2-}(ac) + 14H_2O = 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O(s) + 10H^{+}(ac) \qquad (5)$$

$$Fe^{3+}(ac) + 3H_2O = Fe(OH)_3(s) + 3H^{+}(ac) \qquad (6)$$

$$2Fe(OH)_3(s) = Fe_2O_3(s) + 3H_2O \qquad (7)$$

$$Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O(s) + H_2O = Fe_2O_3(s) + 2H_2SO_4(ac) \qquad (8)$$

$$3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O(s) + 9H_2O = 3Fe_2O_3(s) + 4H_2SO_4(ac) + 5H_2O \qquad (9)$$

En la obtención experimental de los compuestos sólidos se desarrollaron dos líneas de investigación: por medio de reacciones de hidrólisis y a través de reacciones de transformación. Las soluciones acuosas de sulfato de hierro (III) se investigaron a 250 ± 2 y 150 ± 3 °C y presiones aproximadas respectivas de 4 y 0,5 MPa. Así mismo las pulpas acuosas de ($FeOOH - Fe_2O_3$) aciduladas con ácido sulfúrico se procesaron a 25 °C y 4 MPa.

Ambas vías de estudio experimental se desarrollaron en un equipo para síntesis hidrotermales, representado en la figura 1, cuya forma de operación se ha descrito anteriormente. /8/

RESULTADOS Y DISCUSION

En el gráfico 1 se representa la dependencia de la variación de la entalpía libre $\Delta G(k^J)$ con respecto a la temperatura para las reacciones analizadas.

Experimentalmente se comprobó que independientemente de la concentración de la solución inicial y del tiempo de reacción, se obtiene como fase sólida a 250 °C el α -Fe_2O_3 y a 150 °C y se manifiesta predominante la mezcla formada por el sulfato básico de hierro $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ y la hidroniojarosita $3\,Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$.

En el procesamiento de las pulpas acuosas a 250 °C se obtiene solamente el α -Fe_2O_3.

Para el sistema binario estudiado experimentalmente resulta válido que el sumento de la temperatura y la dilución de la solución inicial disminuyen el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de las reacciones de hidrólisis térmica. Ello constituye un aspecto importante, ya que la obtención de los productos sólidos debe responder, para su comparación, con los cálculos termodinámicos a las condiciones del equilibrio químico.

Entre los compuestos de hierro presentes en las costras de lixiviación ácida de minerales lateríticos se encuentra mayoritariamente el α - Fe_2O_3, cuya formación ha sido representada por la reacción de hidrólisis térmica (3) o por la transformación directa de la gohetita (10).

$$2\,FeOOH\,(s) = Fe_2O_3(s) + H_2O \qquad (10)$$

El análisis termodinámico de ambas reacciones demuestra que pueden ocurrir a la temperatura mantenida en el proceso de lixiviación ácida. Si a estos resultados se une la consideración de que el ácido alimentado no es suficiente para disolver la totalidad del hierro presente en el mineral, se puede admitir la formación paralela del Fe_2O_3 por las vías hidrolítica y de transformación térmica. Esto se comprobó experimentalmente en el laboratorio a 250 °C, ya que en ambas líneas de investigación el sólido obtenido fue de α -Fe_2O_3; ello apoya fuertemente la hipótesis acerca de las dos vías de formación del referido compuesto.

En las costras también se encuentran los sulfatos básicos de hierro de fórmulas $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ y $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$, los cuales también fueron obtenidos por nosotros por la vía hidrolítica a 150 °C, conjuntamente con pequeñas cantidades de Fe_2O_3. Se supone que la formación de ambos sólidos se puede representar a través de las reacciones (4 y 5), cuyo análisis termodinámico corrobora dicha posibilidad. No obstante, los valores absolutos de su constante de equilibrio, en comparación con la formación del Fe_2O_3, resultan contradictorios con los resultados experimentales que se obtuvieron en los sistemas acuosalinos. Por ello se profundizó en las magnitudes de las funciones termodinámicas de ambos sulfatos básicos, y en ese sentido se recalcularon los valores de la entalpía libre de los mismos a 150 °C, obteniendo que sus reacciones de transformación a Fe_2O_3 (8 y 9) se hallan en equili-

brio a dicha temperatura, de acuerdo con los resultados experimentales. A partir de esos valores se recalcularon sus entalpías libres a 25 y 250 °C, así como las variaciones de las entalpías libres en las reacciones (8) y (9) a esas temperaturas, lo que demuestra la posibilidad de las transformaciones de ambos sulfatos básicos a Fe_2O_3 a 250 °C (tabla 1). Esto coincide con nuestros resultados experimentales.

Debido a que ambas sustancias se hallaron fundamentalmente en las costras que se forman en lugares de las autoclaves donde predominan alta acidez y temperatura, se analiza la posibilidad de su formación según las reacciones (11) y (12).

$$2Fe(OH)_3(s) + 2H_2SO_4(ac) = Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O(s) + 4H_2O \quad (11)$$

$$6Fe(OH)_3(s) + 4H_2SO_4(ac) = 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O(s) + 4H_2O \quad (12)$$

Los resultados del cálculo termodinámico (tabla 2) confirman que ambas reacciones pueden ocurrir.

CONCLUSIONES

1. En la hidrólisis térmica a 250 °C del sulfato de hierro (III) y en la reacción de transformación del hidróxido de hierro (III) se obtiene, en forma estable desde el punto de vista termodinámico, sólo el óxido de hierro (III), ya que los sulfatos básicos ($Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ y $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$) deben transformarse en el óxido; ello fue plenamente corroborado en las experiencias de laboratorio a dicha temperatura con soluciones de sulfato de hierro (III) y con pulpas aciduladas de hidróxido de hierro (III).
2. En la hidrólisis térmica a 150 °C del sulfato de hierro (III) se alcanzan, en forma estable desde el punto de vista termodinámico, los compuestos: sulfato básico de hierro ($Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$), hidroniojarosita ($3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$) y el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), lo que pudo comprobarse fehacientemente en las experiencias de laboratorio correspondientes a dicha temperatura con soluciones de sulfato de hierro (III).
3. Los cálculos para la entalpía libre de los sulfatos básicos de hierro, atribuyendo que a 150 °C existe un equilibrio entre ambos sulfatos básicos y el óxido de hierro (III), se ajustan mucho mejor a los valores reales que los calculados por el método de aditividad, lo que representa un aporte al conocimiento de estos sistemas.

Gráfico 1

DEPENDENCIA DE LA ENTALPIA LIBRE ΔG(KJ) CON RESPECTO A LA TEMPERATURA(K) PARA LAS REACCIONES (3) a (7)

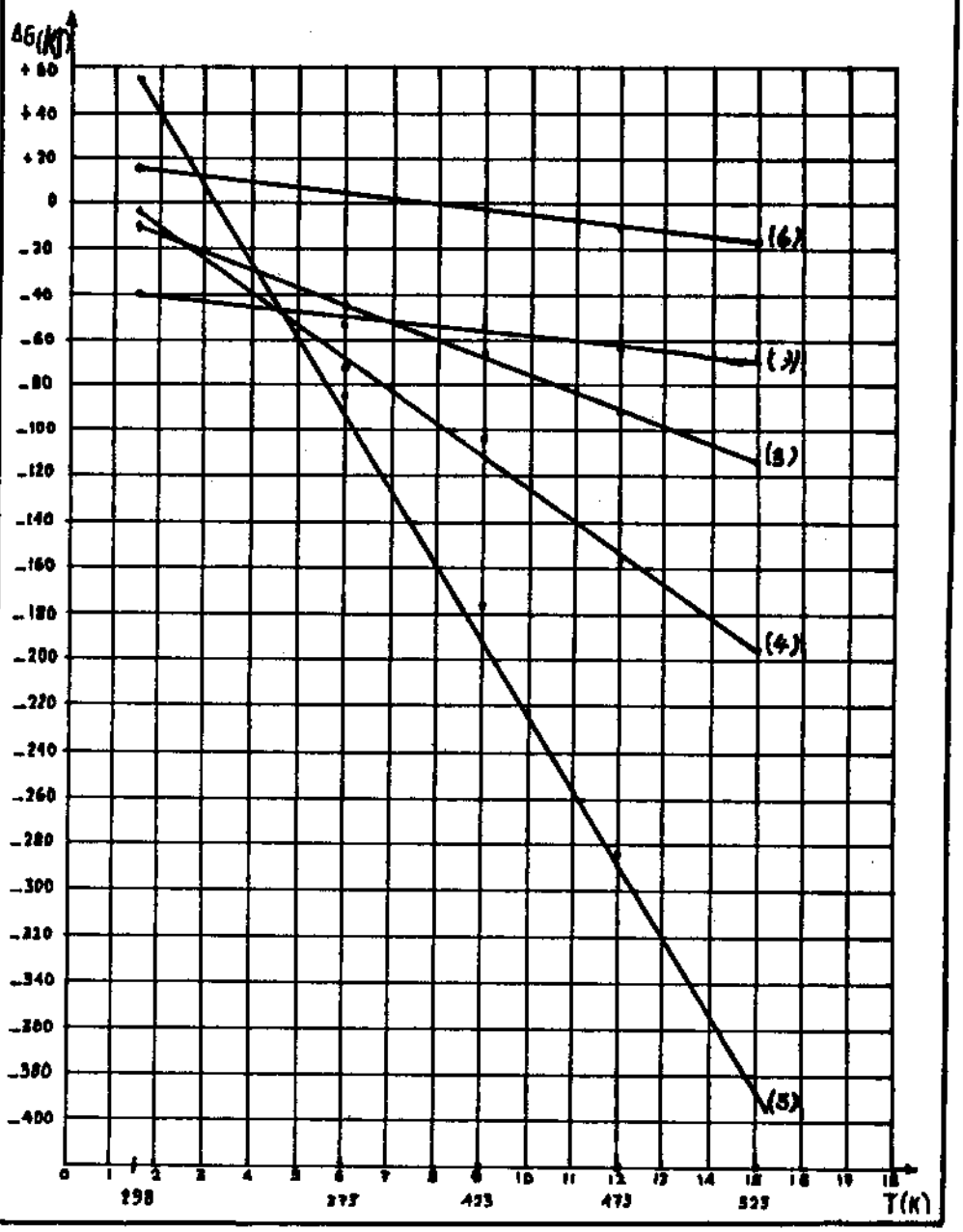
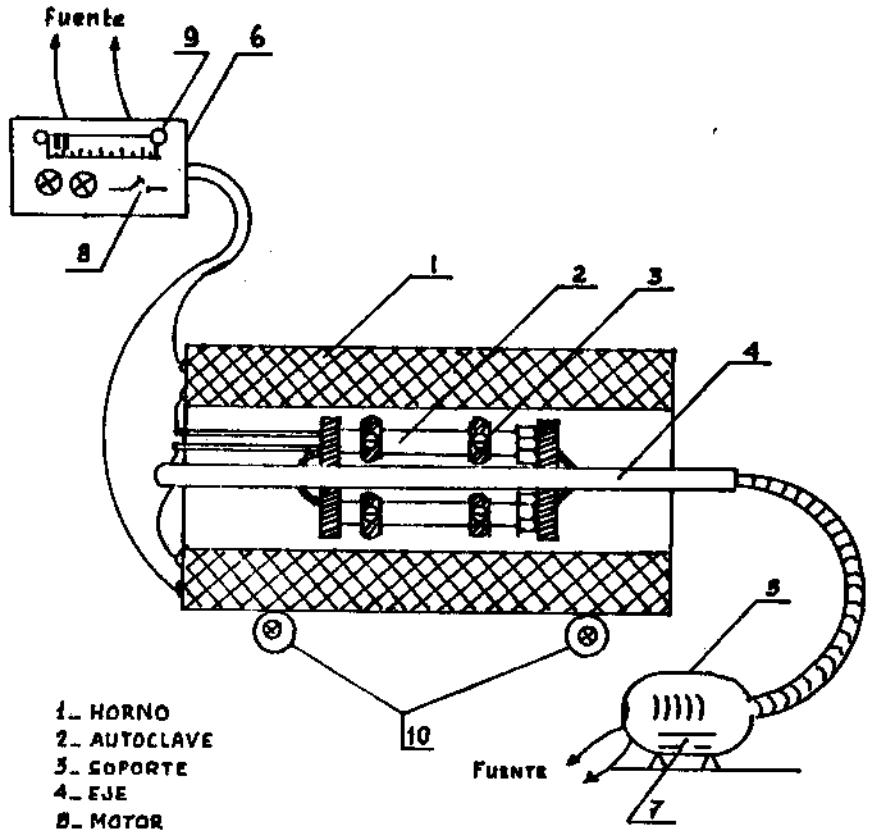


Figura 1

EQUIPO PARA SINTESIS HIDROTERMALES A ALTAS PRESIONES UTILIZADO EN LA INVESTIGACION CON LICORES Y PULPA



1_ HORNO
2_ AUTOCLAVE
3_ SOPORTE
4_ EJE
5_ MOTOR
6_ TERMOPAR
7-8_ INTERRUPTORES
9_ BOTONES
10_ RUEDAS

TABLA 1

VARIACION EN LA ENTALPIA LIBRE (ΔG) (KJ) Y VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K) RECALCULADAS PARA LAS RELACIONES (8) y (9)

Reacción		T, K 298,15	423,15	523,15
8	ΔG	13,23	0	-13,33
	K	$4,63 \cdot 10^{-3}$	1	21,42
9	ΔG	51,78	0	-54,06
	K	$8,46 \cdot 10^{-10}$	1	$2,49 \cdot 10^{-5}$

TABLA 2

VARIACIONES DE LAS ENTALPIAS LIBRES (ΔG) (KJ) Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K) PARA LAS REACCIONES (11) y (12)

Reacción		298,15	373,15	423,15	473,15	523,15
(11)	ΔG	-54,81	-56,64	-58,42	-60,64	-63,45
	K	$4,00 \cdot 10^{9}$	$8,48 \cdot 10^{7}$	$1,63 \cdot 10^{7}$	$4,95 \cdot 10^{6}$	$2,16 \cdot 10^{6}$
(12)	ΔG	-176,23	-179,57	-182,89	-187,04	-192,35
	K	$7,53 \cdot 10^{30}$	$1,37 \cdot 10^{25}$	$3,77 \cdot 10^{22}$	$4,46 \cdot 10^{20}$	$1,61 \cdot 10^{19}$

BIBLIOGRAFIA

1. ALMANDOZ, P.: Nuestra Industria. Revista Tecnológica, No. 5, pp.26-36, 1963.

2. ACOSTA, R.; V.V. KARELIN; B.P.SOBOLEV: Metales No Ferrosos. No.4, pp.50-53, 1968.

3. CRISS, C.M.; J.W. COBBLE: J. Am. Chem. Soc. Vol.86, pp.5385-93, 1964.

4. ACOSTA, R.; O.GRANDA: Tecnología Química, No. 1, pp.23-32, Año VI, 1985.

5. LATIMER, W.: Oxidation Potentials, Prentice Hall Inc., USA, 1964.

6. WEST, R.; M.ASSTTE: Handbook of Chemistry and Physics. CRD PRESS, Inc, U.S.A., 1980-1981.

7. GORONOSKII, I.T.; In.P.NAZARENKO., E.F.NOKRRIACH: Pequeño manual para el químico. Editorial Nankova Dumka URSS, 1974.

8. ACOSTA, R.; O.GRANDA.; G.P.USTIUGOV: "Génesis de la formación de incrustaciones en la lixiviación ácida de los minerales lateríticos", tesis de candidatura, Universidad de Oriente. 1985.

Resúmenes Abstracts

REACCION DE COMPUESTOS o-HALONITROAROMATICOS CON ALCOHOL ISOPROPILICO (PARTE II)

J. Acevedo M., W. Puente, L.M. Alfonso A.

En este trabajo se reporta la reacción entre compuestos o-halonitroaromáticos e isopropóxido de sodio en isopropanol, obteniéndose los correspondientes N-arilaminoácidos. Además, se determinaron los compuestos carbonílicos que se forman durante la reacción por oxidación del alcohol isopropílico, y en la reacción entre 2,5-dicloronitrobenceno con isopropóxido de sodio se estudió la variación de la concentración de base a dos temperaturas y se determinaron las pKa, pKb y pKi al N-arilaminoácido formado.

REACTION OF o-HALONITROAROMATIC COMPOUNDS WITH ISOPROPYLIC ALCOHOL (PART II)

J. Acevedo M., W. Puente, L.M. Alfonso H.

In this work it is reported the reaction among o-halonitroaromatic compounds and sodium isopropoxide in isopropanol, obtaining the corresponding N-arylaminoacids. Besides, were determined carbonylic compounds, which are formed during the reaction due to oxidation of isopropylic alcohol, and in the reaction among 2-5-dichloronitrobencene with sodium isopropoxide it was studied the change of the base's concentration at two different temperatures and pKa, pKb and were determined to the formed arilaminoacid.

REACCION DE COMPUESTOS NITROAROMATICOS CON ALCOHOLES CICLICOS (PARTE III)

J. Acevedo M., D. García S., L.M. Alfonso H.

Se reporta la reacción entre compuestos halonitroaromáticos con alcoholes cíclicos en medio básico, obteniéndose los N-arilaminoácidos correspondientes, no encontrándose reportada esta reacción en la literatura, empleándose para ello diferentes agentes básicos. Los productos fueron caracterizados por sus espectros IR, RMN y análisis elemental cuantitativo de halógeno.

REACTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS WITH CYCLIC ALCOHOLS (PARTE III)

J. Acevedo M., D. García S., L.M. Alfonso H.

It is reported the reaction among halanitroaromatic compounds with cyclic alcohols in a basic medium, obtaining the corresponding N-arilaminoacids, reaction with is not reported in the literature, using for this purpose different basic agents. Products were characterized from their IR, RMN spectra and halogen elementary quantitative analysis.

DETERMINACION DE CROMO TOTAL EN LICOR DE LIXIVIACION

G. Aguilera., R. Barrabeitg V.

En el presente trabajo se desarrolla un método espectrofotométrico rápido, el sencillo y exacto para la determinación de cromo total en licor de lixiviación de la planta niquelífera Cmdte. "Pedro Soto Alba" de Moa, Holguín, basado en la reacción de complejamiento del Cr (III) con EDTA.

En el trabajo se estudia la influencia de los iones presentes en el licor y se comprueba la interferencia de algunos de ellos, por lo que se utiliza como método de evaluación el de adición de estándar; así como la estabilidad del complejo Cr (III) - EDTA en función del pH.

Utilizando estos resultados se aplica el método propuesto a una muestra de licor y se realizan las pruebas de recobrado y se obtienen excelentes resultados.

DETERMINATION OF TOTAL CHROMIUM IN LEACHING LIQUOR

G. Aguilera., R. Barrabeitg V.

In the present work, a rapid, single and exact spectrophotometric method for the determination of total chromium in leaching liquor of the commander Pedro Soto Alba Industry, Moa, Holguín, is developed. This is based on the complexing chemical reaction of Cr (III) with EDTA.

The influence of the ions present in the liquor is studied and the interference of some of them is verified; on account of this, the evaluating additions standard method is utilized.

The stability of the Cr (III) - EDTA complex on the pH dependence is also studied.

The proposed method is applied to a sample of the liquor, being good the obtained results.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE COBALTO TOTAL EN LICORES CARBONATO AMONIACALES

J. Alpízar L., G. Aguilera M., G. Galano L., N. Panadero de la C.

En este trabajo se estudia la reducción del hexamíncobalto (III) con aluminio metálico en medio ácido, y se determinan los factores que influyen en la misma.

Para la determinación de cobalto (II) se aplica el método de valoración potenciométrica con hexacianoferrato (III) de potasio en medio amoniacal. Se aplica el método de reducción estudiado en muestras de licores carbonato amoniacales de la Empresa "René R. Latour" de Nicaro, Holguín; los resultados no se diferencian significativamente de los que se obtienen por el método normado.

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL COBALT IN AMMONIACAL CARBONATE LIQUORS

J. Alpízar L., G. Aguilera M., G. Galano L., N. Panadero de la C.

In this work the reduction of the hexammine cobalt (III) with aluminium in acid medium is studied and the factors that influence this process are determined.

Potentiometric titration with potassium hexacianoferrate (III) solution in ammoniacal medium is used for the Co (II) determination.

The studied reduction method is applied on samples of ammoniacal-carbonate from the René Ramos Latour Industry of Nicaro, Holguín, it was found that there are not significative differences between these results and those obtained with the established method.

CARACTERISTICAS DE EXTRACCION Y SELECTIVIDAD DE UNA MEMBRANA NITRATO ESPECIFICA

R. del Toro D., W. Burgos G., H. Manso J., M. Julián

Se ha realizado un estudio de los distintos parámetros que influyen en la selectividad de una membrana nitrato específica preparada en distintas mezclas de solventes orgánicos a través de los resultados potenciométricos y conductimétricos se llega a la conclusión de que la relación de extracción es la que posee importancia determinante en la selectividad de la membrana nitrato específica.

EXTRACTION CHARACTERISTIC AND SELECTIVITY OF SPECIFIC NITRATE MEMBRANE ELECTRODE

R. del Toro D., W. Burgos G., H. Manso J., M. Julián

The potentiometric selectivity parameters of specific liquid membrane electrode in different solvents has been studied. As a consequence the relation between solvent extraction parameters appears to be the determining factor in electrode selectivity of specific nitrate membrane electrode.

DETERMINACION SIMULTANEA DE AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO EN SOLUCIONES CARBONATO-AMONIACALES MEDIANTE FUNCIONES LINEALES POTENCIOMETRICAS

F. Albertús., J. Alpízar

En el presente trabajo se estudia la neutralización de soluciones carbonato-amoniacales con ácido patrón. A partir de este estudio se deducen nuevas funciones de Gran modificadas, comparándose la efectividad de funciones clásicas y modificadas en la localización de los puntos finales de las valoraciones potenciométricas por neutralización de soluciones carbonato-amoniacales.

Se desarrolla un procedimiento programado optimizado para la segmentación y linealización de las curvas de valoración estudiadas.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF AMMONIUM AND CARBON DIOXIDE IN CARBONATED AMMONIA SOLUTIONS BY MEANS OF POTENTIOMETRIC LINEAL FUNCTION

F. Albertús., J. Alpízar

In this paper, the neutralization of carbonated ammonia solutions with a standard acid solution was studied. With the results of such studies, new modified Gran's functions were deduced. Then, these modified and classical Gran' s functions were compared in order to obtain a better detection of end points in potentiometric titrations of carbonated ammonia solutions.

An optimizated programmed procedure has been developed to segment and linearize these titration curves.

SINTESIS DE DERIVADOS DEL FURFURAL ANALOGO DEL VERDE MALAQUITA

L. Alfonso, M. Morales, V. Basterrechea, M. Bayard

El colorante verde de malaquita y el furil análogo de éste han sido obtenidos haciendo reaccionar los aldehídos correspondientes (benzaldehídos o furfural) con dimetil anilina.

También se han reportado en la literatura colorantes furánicos similares sintetizados por reacción del furfural con dietil anilina, así como por interección del 5-bromo, 5-cloro y 5-nitro furfural con dimetil anilina.

El objetivo de este trabajo es la obtención de análogos furánicos 5 arilados del verde malaquita.

Para ello se sintetizaron el 5-p-nitro fenil, 5-p-bromo fenil y 5-p-yodo fenil-

furfural, y a partir de éstos por reacción con dimetil anilina se lograron obtener los productos de condensación correspondientes.

Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por análisis químico y espectroscópico.

SYNTHESIS OF MALACHITE GREEN ANALOG FROM FURFURAL DERIVATIVES

L. Alfonso, M. Morales, V. Basterrechea, M. Bayard

Malachite green and its furyl analog dyes have been prepared by the action of the corresponding aldehydes (benzaldehyd or furfural) on dimethylaniline.

The synthesis of furan dyes from furfural and diethyl aniline were described by previous reports and similarly, by the reaction of 5-bromo 5-chloro and 5-nitro-furfural with dimethyl aniline.

In this work have been prepared 5-aryl furan compounds analogs of malachite green.

For this purpose were prepared 5-p-nitrophenyl, 5-p-bromophenyl and 5-p-yodophenyl furfural, and from each of these, by the action on dimethylaniline the corresponding condensation products were obtained.

All products obtained have been characterized by chemist and spectroscopic analysis.

REFINACION ELECTROQUIMICA DE CEMENTO DE COBRE A 47 °C

C. Guerra G., S. Landazuri Y., M. Delgado S.

Se hace una valoración de la refinación electroquímica del cemento de cobre obtenido en "Mina Grande del Cobre" y se llega a establecer a 47 °C el intervalo de densidades de corriente más eficiente.

Se muestra además el comportamiento de la eficiencia de electrólisis de la corriente anódica para los electrodos de cemento de cobre, y se demuestra la influencia de la disolución química promovida por el oxígeno atmosférico, ya que a tiempo de electrólisis constante se observa que en la gran mayoría de los casos supera el 100 %.

Por último se hace una valoración del 1,2,3, benzotriazol, la tiourea y el cetavlón en las celdas electrolíticas; destacándose por su efecto positivo el primero de los tres sobre la base de la no deposición de una película de aspecto no metálico sobre el cátodo que facilita incrementar las densidades de corriente catódicas significativamente sin disminuir el % de eficiencia del mismo.

ELECTROCHEMISTRY REFINATION OF COPPER CEMENT AT A TEMPERATURE OF 47 °C

C. Guerra G., S. Landazuri Y., M. Delgado S.

Electrochemistry Refination of the copper cement obtained from "Mina Grande del Cobre" at a temperature of 47 °C, finding out the range of more efficient current's densities established.

Furthermore, the behaviour of the efficiency of the anodic current in the process of electrolysis using copper cement electrodes is shown; the influence of the chemical dissolution promoted by the oxygen from the atmosphere is confirmed, since in the great number of cases at constant electrolysis time is great than 100 per cent.

Finally, benzotriazole, thiourea and cetavlon in the electrolytic cells are evaluated. The first of these compounds has the most significant positive effects based on nondeposition of nonmetallic film on the cathode, leading the increase of the densities of cathodic current without a significant decrease of its porcentage of efficiency.

SOBRE LA PRESENCIA DE PLATINO Y PALADIO EN LAS LATERITAS CUBANAS

A. Fernández H., M. Díaz P., A. M. Cónsul O.

Se realiza una revisión bibliográfica sobre la existencia de platino y paladio en los diferentes tipos de lateritas, y se observa que las concentraciones de estos elementos en yacimientos de Australia, Guatemala y Nueva Caledonia oscilan entre 0,02 y 0,2 g/t.

Para detectar la presencia de platino y paladio en las lateritas cubanas se utilizó en este trabajo un método de preconcentración química de los elementos estudiados con agua regia y carbón activado y posterior realización del análisis semicuantitativo por espectrografía de emisión. Con la metodología utilizada para la disolución del material no fue disuelta la parte cromífera del mineral.

Los resultados obtenidos demostraron la existencia de platino y paladio entre 0,02-0,06 y 0,01-0,03 g/t respectivamente cifras comparables con las reportadas en la literatura.

ABOUT THE PRESENCE OF PLATINUM AND PALLADIUM IN CUBAN LATERITES

A. Fernández H., M. Díaz P., A. M. Cónsul O.

A bibliographic review about the presence of platinum and palladium in different laterite types was made. Concentrations of those elements among 0,02 and 0,2 g/t in ore deposits from Australia, Guatemala and New Caledonian were observed.

For detecting platinum and palladium in the Cuban lateritic ores a method with chemical preconcentration in aqua regia and activated coal and further semi-quantitative spectrographic analysis was developed. With this procedure the chromiferous spinels were not dissolved.

The experimental results demonstrated the existence of platinum (0,02 - 0,06 g/t) and palladium (0,01-0,03 g/t). The values were comparable with those reported in literature.

COMPUESTOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM CRISTALENSE AMSH

F. Coll, M., M. Basterrechea R., C.Nogueiras L., A. Ferrer H.

Del Solanum Cristalense Amsh fueron aislados e identificados siete compuestos esteroidales: diosgenina, solasodina, solasodieno, tomatidenol, clorogenina, jurubidina e isojurubidina.

La identificación de estos compuestos se efectuó mediante datos espectroscópicos y comparación directa con muestras auténticas.

STEROIDAL COMPOUNDS FROM SOLANUM CRISTALENSE AMSH

F. Coll, M., M. Basterrechea R., C.Nogueiras L., A. Ferrer H.

From Solanum Cristalense Amsh were isolated and identified seven steroidal compounds: diosgenin, solasodin, solasodiene, tomatidenol, chlorogenin, jurubidine and Isojurubidene.

The identification of these compounds were carried out by spectroscopical data and direct comparison with authentical specimen.

GLICOSIDOS ESTEROIDALES DEL SOLANUM HAVANENSE JACQ (PARTE (II)

M.J, Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, V. Vérez

Un nuevo glicósido de un alcaloide esteroidal llamado etiolinina, ha sido aislado de las hojas, tallos y raíces del Solanum havanense y su estructura (elucidada mediante datos espectroscópicos) corresponde con la O-β D-glucopiranosil

(1 --> 4) - β-D-glucopiranosil-etiolina. También se reporta la presencia de β-solamarina.

STEROIDAL GLYCOSIDS OF SOLANUM HAVANENSE JACQ (PART (II)

M.J, Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, V. Vérez

A new steroidal alkaloid named etiolinine has been isolated from leavez, roots and stems of Solanum havanense and its structure elucidated by spectral data O- β D-glucopiranosil (1-->4) - β -D-glucopiranosil-etiolina. It is also reported the presence of β-solamarina.

ASPECTOS DEL SISTEMA $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2O A ALTAS TEMPERATURAS

R. M. Acosta Ch. O. Granda

Se explica termodinámicamente algunas de las reacciones secundarias que ocurren con mayores posibilidades en el intervalo de temperatura y concentración de los iones en que transcurre el proceso de lixiviación ácida del mineral laterítico en la empresa Comandante Pedro Soto Alba (Moa).

Por la incidencia en la composición mineralógica de las costras que se forman en el referido proceso se selecciona el sistema $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2O y de este se escogen aquellas reacciones de hidrólisis y transformación mediante las cuales se forman compuestos insolubles de Fe- (III).

Los resultados obtenidos demuestran la posibilidad o no de obtener las sustancias sólidas. Estos se comparan con las experiencias de laboratorio realizadas a altas temperaturas y presiones y con la composición mineralógica de las costras.

ASPECTS OF SYSTEM $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2O TO HIGT TEMPERATURES

R.M.Acosta CH., O.Granda

Some of the secondary reactions that take place with higher possibilities in the interval of temperature and concentration of the ions of the acid lixiviation process of the lateritic mineral in the "Pedro Soto Alba" (Moa) Enterprise are explained thermodynamically.

Due to incident in the mineralogical composition of the "crusts" that are formed in the same process is elected the system $Fe_2(SO_4)_3$ - H_2O and are selected the hydrolisis reactions that form insoluble products of Fe (III).

The obtained results show the possibilities to obtain the solid substances. They are compared with the laboratory experiments made to high temperatures and pressions and with the mineralogical composition of the "crusts"

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, pies de figuras, nomenclatura y resumen en 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) Se señalan el apellido del autor y las iniciales del nombre. En caso de que sea más de un autor, al segundo y al tercero se pondrán las iniciales del nombre y los apellidos. Si los autores son más de tres, sólo se pondrán los apellidos y las iniciales del nombre de uno de ellos seguido de y otros, et al. o y col.

   b) Dos puntos.

   c) El título del libro, subrayado (punto). Si es título de artículo, entre comillas seguido de en y el nombre de la revista, subrayado (punto).

   d) Edición (ed.).

   e) Tomo (t.) o número (No.).

   f) Volumen (vol.).

   g) Página (p.) o páginas (pp.).

   h) Casa editorial (coma).

   i) Ciudad o país (coma).

   j) Año de la edición (punto).

   Ejemplos:

   1. KULIKOV, I.S.; S.T. ROSTOZEV; E.N. GRIGORIEV: Fundamentos físico-químicos de los procesos de reducción de óxidos. Nauka, Moscú, 1978.

   2. OCHOA, T.; et al.: "Corrosión del latón L-62 en agua de mar en condiciones de transferencia de calor" en Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. No. 5, vol. 11, pp. 13-15, sept.-oct., 1980.

Si se trata de un folleto, resumen, tesis, disertación, trabajo de diploma, patente, monografía, reglamento, comunicación personal, notas de trabajo, etc., se consignará.

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 el número de la figura, el título del artículo y los apellidos de los autores, 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 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