

Revista Cubana
de
QUÍMICA
4

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. II. 1986

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

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

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

Vol. II, No. 4, 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 Álvarez 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 y redacción:	María Dolores Makay Chacón
Corrección:	Irma Wettlin Moreno
Diseño interior y emplane:	Hermínia Galán Salazar
Maquetación:	Gisela Hernández Rodríguez
Maquetación:	José Antonio Díaz Proenza

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	Precio en dólares (US\$)
Ministerio de Educación Superior	América del Norte \$20. América
Calle 23 No 565, esquina F Vedado,	del Sur \$15. Europa y otros
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana	\$20. Cuatro números por año
Teléfono 3-6655 Télex 0511253	

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	
Universidad 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 numero 81625/164

Summary

ESTEROIDAL COMPOUNDS FROM SOLANUM CHAMAEACANTHUM GRISEE M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, V. Fuentes*	1
SULPHUR DISTRIBUTION IN DISTILLATES FROM ROMASHKIN CRUDE OIL O. Ramírez Esteve, E. Verdaguer	6
ABOUT THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF GERMANIUM IN HBr AS SUPPORTING ELECTROLYTE J. Alpízar, A.I. Kamenev, P.K. Agasyan	12
METHYLHALFORDINOL: A NEW ALKALOID FROM TRIPHASIA TRIFOLIA H. Vélez*, R. Magadán**	22
CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED SYNTHETIC GOETHITES C. Cordeiro*, C. Díaz**, F. Domínguez*, P. Miranda**	25
SOLVENT EXTRACTION OF NICKEL (II) AND COBALT (II) WITH CAPRYLIC ACID AND 4-PICOLINE B. Hernández, G. Peralta, F. Abreu, J. Fuerte	40
OXIME AND THIOSEMICARBAZONE EVALUATION AS COPPER EXTRACTORS J.A. Ibarra, R.C. Bermúdez, R.E. Abdala	50
PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF POLYOXYETHYLENE OLIGOMERS AND ITS CONDENSATION PRODUCTS WITH ISOCYANATES M.N. Rodríguez, A. Fiol, J.A. Siso	57
USE OF OXIMES FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM (II) E. Chacón, M. Zaporta, G. Hernández, R. Mocelo, J.A. Silva	65

SUMARIO

COMPONENTES ESTEROIDALES DEL SOLANUM CHAMAECANTHUM GRISEB PARTE I M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, V. Fuentes*	1
DISTRIBUCION DEL AZUFRE EN LOS DESTILADOS DEL CRUDO ROMASHKINO O. Ramírez Esteva, E. Verdaguer	6
SOBRE LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DE GERMANIO EN HBr COMO ELECTROLITO SOPORTE J. Alpízar, A.I. Kámenev, P.K. Agasyan	12
METHILHALFORDINOL: UN NUEVO ALCALOIDE DE TRIPHASIA TRIFOLIA H. Vélez*, R. Magadan**	22
CARACTERIZACION DE GOETHITAS SINTETICAS SUSTITUIDAS C. Cordeiro*, C. Díaz**, F. Domínguez*, P. Miranda**	25
EXTRACCION DE Ni (II) Y Co (II) CON ACIDO CAPRILICO Y 4-PICO- LINA B. Hernández, G. Peralta, F. Abreu, J. Fuerte	40
EVALUACION DE LA OXIMA Y LA TIOSEMICARBAZONA DE LA DESILANI- LINA COMO EXTRAYENTE DE COBRE J.A. Ibarra, R.C. Bermúdez, R.E. Abdala	50
DETERMINACION FOTOCOLORIMETRICA DE OLIGOMEROS DE POLIOXIETI- LENO Y DE SUS PRODUCTOS DE CONDENSACION CON ISOCIANATOS M.N. Rodríguez A. Fiol, J.A. Siso	57
UTILIZACION DE OXIMAS PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOME- TRICA DE PALADIO (II) E. Chacón, M. Zaporta, G. Hernández, R. Mocelo, J.A. Silva	65

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

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

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

Vol. II, No. 4, 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 Álvarez 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 y redacción:	María Dolores Makay Chacón
Corrección:	Irma Wettlin Moreno
Diseño interior y emplane:	Hermínia Galán Salazar
Maquetación:	Gisela Hernández Rodríguez
Maquetación:	José Antonio Díaz Proenza

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	Precio en dólares (US\$)
Ministerio de Educación Superior	América del Norte \$20. América
Calle 23 No 565, esquina F Vedado,	del Sur \$15. Europa y otros
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana	\$20. Cuatro números por año
Teléfono 3-6655 Télex 0511253	

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	
Universidad 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 numero 81625/164

COMPONENTES ESTEROIDALES DEL SOLANUM CHAMAEACANTHUM GRISEB. PARTE I

M. J. Basterrechea, J. L. Mola, F. Coll, C. Pérez, V. Fuentes*

Facultad de Química, Universidad de La Habana, *Estación de Plantas
Medicinales Juan Tomás Roig

INTRODUCCION

El solanum chamaecanthum es una planta que crece en Cuba y que no había sido estudiada anteriormente. En el presente trabajo reportamos el aislamiento y la elucidación estructural de tres sapogeninas esteroideas: diosgenina, nustigenina e isonustigenina; así como dos dienos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Compuesto So

Este compuesto se encuentra en la planta en un 0,006 % y es un artefacto producido durante la reacción de hidrólisis.

Fue eluido con cloroformo y cristalizado de acetona p.f. 136-7 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -174 .

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción en 3 030 cm^{-1} característica de hidrógenos vinílicos y 985, 920, 900(f) y 870 cm^{-1} ; típicas de un sistema espiroestérico 25R./1/

El espectro ultravioleta presenta un máximo de absorción en

234 nm (ϵ) = 27 500 característica de un $\Delta^{3,5}$ esteroide./2/

El espectro de masas, presenta un ion molecular en m/z 396 e ion fragmento en 139 (100 %). El resto de los iones fragmentos, así como los anteriores, son característicos de una $\Delta^{3,5}$ sapogenina esteroideal./3/

El espectro de RMN¹H a 90 MHz presenta dos singletes (3H cada uno) en 0,82 y 0,97 ppm y dos dobles (3H cada uno J=7Hz) en 0,98 y 0,80 ppm, así como tres multipletes en 5,90; 5,60 y 5,35 ppm; lo que corrobora la existencia de una $\Delta^{3,5}$ sapogenina esteroideal./4/

El punto de fusión mixto de So con dieno de la sapogenina obtenida por deshidratación de la diosgenina con HCl 3N: (2:1) no presenta depresión alguna.

Por todo lo antes expuesto concluimos que So es el dieno de la diosgenina [(25R)-espirost-3,5-dien] .

Compuesto S1

Este compuesto es el componente principal de esta planta y se

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

encuentra en 0,100 %. Fue eluido con cloroformo:metanol (95:5) y cristalizado de acetona p.f. 207-9 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -12'.

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción en 3 420 y 1 050 cm^{-1} características de alcoholes y en 980, 920, 895(f) y 855 cm^{-1} ; típicas de un sistema espirostánico 25R./1/

El espectro de masas, presente un ion molecular en m/z 414 e iones fragmentos en m/z 139 (100 %) y 115 (1,2 %). El resto de los iones fragmentos, así como los anteriores, son característicos de una sapogenina esteroideal con un grupo hidroxilo en los anillos A, B o C y un doble enlace./3/

El espectro de RMN¹H a 90 MHz muestra dos singletes (3H cada uno) en 0,80 y 1,04 ppm y dos dobles (3H cada uno J=7Hz) en 0,93 y 0,79 ppm, así como un multiplete en 5,35 ppm que corroboran la existencia de una sapogenina esteroideal Δ^5 -3 β hidroxilada./4/

El punto de fusión mixto de S1 con diosgenina obtenida del *Solanum erianthum* /5/, no presenta depresión alguna..

Por todo lo antes expuesto concluimos que el compuesto S1 es diosgenina.

Compuesto S2'

Este compuesto se encuentra en la planta en un 0,066 %. Fue eluido con cloroformo:metanol (95:5) y cristalizado de acetona p.f. 213-4 °C y $[\alpha]_D^{25}$ -91'.

El espectro infrarrojo presenta bandas de absorción en 3 300 y 1 050 cm^{-1} características de alcoholes y en 990, 960, 910, 870 y 850 cm^{-1} que no son típicas de espirostanos./1/

El espectro de masas presenta un ion molecular en m/z 430 y una pérdida muy importante de 31 unidades de masa en m/z 399 (70 %), que pudiera indicar la presencia de un grupo alcohólico primario./3/

Aparece también un ion fragmento en 155 (100 %), característico de sapogeninas esteroideas hidroxiladas en el anillo F, en las posiciones C-25 y C-26 y los iones-fragmentos para los anillos A, B y C idénticos a los encontrados para la diosgenina (compuesto S1), por lo que S2' debe ser una sapogenina esteroideal hidroxilada en los anillos A, B, o C; poseer un doble enlace y un grupo hidroxilo primario en el anillo F./6/

El espectro de RMN¹H a 90 MHz presenta dos singletes (3H cada uno) en 0,80 y 1,03 ppm, este último característico de una sapogenina esteroideal Δ^5 -3 β hidroxilada.

Aparece otro singlete en 1,16 ppm (3H) correspondiente al metilo C-27 que indica una sustitución en C-25 (de lo contrario sería un doblete) y dos señales en 3,25 y 3,49 (2H) características de un sistema AB unido a un hidroxilo. Esto también se corrobora

por el espectro de RMN¹H del derivado diacetilado que presenta un par de dobletes (sistema AB) en 3,93 y 4,20 ppm (2H) típicos de un grupo metileno unido a un grupo OAc./7/

La acetilación de S2' con anhídrido acético-piridina a temperatura ambiente, produce casi cuantitativamente el diacetato, como se comprueba por la desaparición de la banda correspondiente al grupo hidróxilo en su espectro de IR y su espectro de RMN¹H; esto nos indica que los dos grupos hidroxilos se encuentran en posiciones no-impedidas estéricamente.

El punto de fusión mixto de S2 con nusatigenina obtenida del Solanum globiferum /8/ no presentó depresión alguna.

Por todo lo antes expuesto concluimos que S2' es nusatigenina.

Compuesto S2

Este compuesto se encuentra en la planta en un 0,088 %. Fue eluido con cloroformo:metanol (95:5) y cristalizado de acetona p.f. 246-8 °C y $[\alpha]^{25}_{D}$ -136.

El espectro D infrarrojo presenta bandas de absorción en 3 480, 3 250 y 1 050 cm⁻¹ características de alcoholes, en 975, 910, 880(f) y 840 cm⁻¹; típicas de sistemas espiroestánicos de la serie "iso". Además, aparece una banda fuerte en 930 cm⁻¹ que es común en las sapogeninas esteroidales hidroxiladas en C-25./1/

El espectro de masas es casi idéntico al del compuesto S2', pre-

senta un ion molecular en m/z 430 y el pico base en m/z 155, característico de sapogeninas esteroidales hidroxiladas en C-25 o C-26 e iones fragmentos en m/z idénticos a los encontrados para los anillos A, B y C de la diosgenina, lo que nos sugiere una sapogenina esteroideal con un hidroxilo en el anillo F en las posiciones C-25 o C-26, otro en los anillos A, B o C y un doble enlace. Además presenta una pérdida importante de 31 uma. /9/

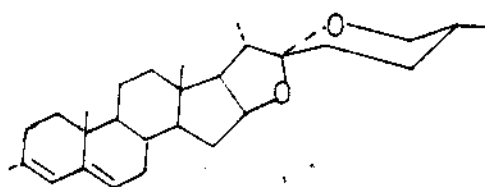
El espectro de RMN¹H a 90 MHz presenta dos singletes (3H cada uno) en 0,80 y 1,04 ppm; este último característico de una sapogenina esteroideal Δ^5 -3 β hidroxilada. Aparece otro singlete en 1,12 ppm (3H) que corrobora la existencia de un hidroxilo en posición axial en C-25 /4/ y un doblete en 1,03 ppm (3H y J=7Hz), así como un multiplete en 5,35 ppm que corrobora la existencia de un doble enlace en C-5. Tanto el compuesto S2 como su derivado monoacetilado presenta señales para 26-H en corrimientos químicos característicos de un sistema espiroestánico 25S./7/

La acetilación de S2 con anhídrido acético-piridina a temperatura ambiente, produce casi cuantitativamente el monoacetato, lo que se demuestra por su espectro de IR, masas y RMN¹H.

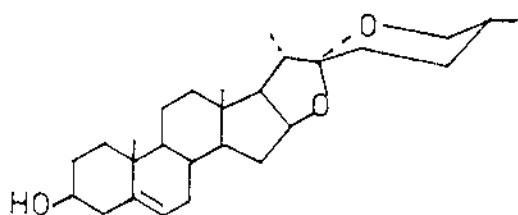
Esto indica que debe existir un grupo hidroxilo sobre un átomo de carbono terciario.

El punto de fusión mixto de S2 con isonustigenina obtenida a partir del Solanum globiferum /8/ no presentó depresión alguna.

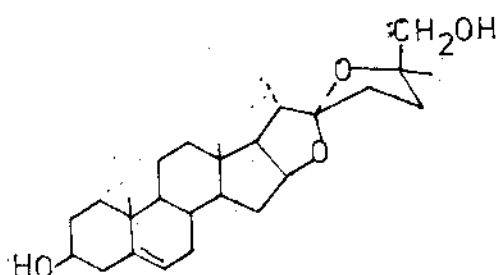
Por todo lo antes expuesto concluimos que S2 es isonustigenina.



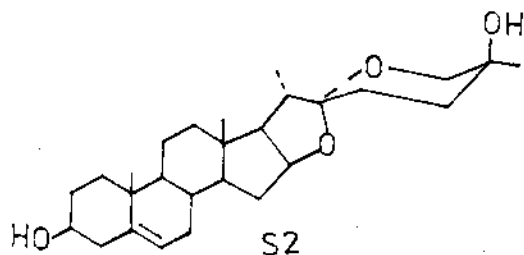
So



S1



S2'



S2

PARTE EXPERIMENTAL

Los tallos y hojas del Solanum chamaescanthum Griseb fueron colectados en el municipio Güira de Melena, provincia La Habana en septiembre de 1982 y en enero de 1983.

Los tallos y hojas del Solanum chamaescanthum Griseb, secos y molidos (750 g) fueron extraídos con cloroformo y posteriormente con etanol. El extracto alcohólico fue concentrado hasta sirope y disuelto en ácido acético 20 %. Se extrajo con benceno:éter etílico (1:1), se saturó con NaCl y se extrajo con n-butanol. El extracto butanólico fue evaporado hasta sirope e hidrolizado con HCl 3N en etanol (1:1) durante 3 horas. Se vertió sobre igual volumen de agua y se extrajo con cloroformo. Este extracto clorofórmico (15,34 g) fue cromatografiado en columna de silicagel 60 de <230 mesh y una presión de 2 atmósferas. El progreso de la separación fue seguido mediante cromatografía de capa delgada de silicagel G (Merck) cloroformo: metanol 27:3).

BIBLIOGRAFIA

1. WALL, M.; et al.: Anal. Chem. Vol. 24, p. 1337, 1952.
2. FIESER, L.; M. FIESER: Steroids Reinhold Publish Corp., New York, 1959.
3. BUDZIKIEWICZ, H.; J.M. WILSON; C. DJERASSI: Monatsch Chem. Vol. 93, p. 1033, 1962. 3. DAWIDAR, A.M.; M.B.E. FAYEZ: J. Pharm. Sci. Vol. 63, p. 141, 1974.

4. TORI, K.; K. AONO: Ann. Rep. Ahionogi Res. Lab. Vol. 14, p. 136, 1964.
5. MOLA, J.L.: Tesis de Candidato a Doctor en Ciencias Químicas, Univ. de Humboldt.
6. FAUL, W.H.; C. DJERASSI: Org. Mass Spectrom. Vol. 3, p. 1187, 1970.
7. CHAKRAVARTY, A.K.; et al.: Indian J. Chem. Vol. 19B, p. 468, 1980.
8. DOPKE, W.; U. HESS; G. PADRON: Pharmazie. Vol. 31, p. 133, 1976.
9. HERB, S.F.; T.S. FITZPATRICK; S.F. OSMAN: J. Agric. Food Chem. Vol. 23, p. 520, 1975.

RESUMENES

COMPONENTES ESTEROIDALES DEL SOLANUM CHAMAEACANTHUM GRISEB. PARTE I

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, V. Fuentes

La diosgenina, isonuatigenina y nuatigenina han sido aisladas de la parte arborea del Solanum chamaecanthum y sus estructuras han sido elucidadas mediante los estudios espectroscópicos de IR, RMN y masas.

ESTEROIDAL COMPOUNDS FROM SOLANUM CHAMACAENTHUM GRISEB

M.J. Basterrechea, J.L. Mola, F. Coll, C. Pérez, V. Fuentes

Diosgenin, isonuatigenin and nuatigenin have been isolated from arboreal part of Solanum chamaecanthum and their structures elucidated by IR, NMR and mass spectral studies.

DISTRIBUCION DEL AZUFRE EN LOS DESTILADOS DEL CRUDO ROMASHKINO

O. Ramírez Esteva, E. Verdaguer

Empresa Productora de Derivados del Petróleo de Santiago de Cuba

INTRODUCCION

Desde el punto de vista de su refinación química, el petróleo crudo puede considerarse una solución en la cual la mezcla de hidrocarburos que lo constituye es el solvente y las impurezas el soluto. Los compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados, conocidos en la literatura del petróleo como compuestos NSO, constituyen la parte fundamental de esas impurezas a eliminar, y en ella es mayoritaria la fracción de los compuestos sulfurados.

En la destilación atmosférica del petróleo se obtienen diferentes combustibles líquidos y uno muy volátil que es materia prima en la producción de gas licuado. La distribución de los compuestos sulfurados (distribución del azufre) presentes en el petróleo entre sus destilados ha sido cualitativamente estudiada para diferentes crudos.

El gas licuado, producido por redestilación del corte muy volátil de la destilación atmosférica,

contiene fundamentalmente sulfuro de hidrógeno metil y etil-mercaptanos y trazas de sulfuros y disulfuros orgánicos./1/

La nafta virgen ligera del crudo Romashkino contiene una mezcla de tioles primarios: 75 % de n-butil-mercaptano y 25 % de n-propil-mercaptano./2/ La nafta virgen pasada de ese petróleo lleva una mezcla de 40 % de sulfuros alquílicos y 60 % de mercaptanos /7/, mercaptanos secundarios fundamentalmente, ya que la literatura /4/, plantea que los tioles primarios desaparecen en el intervalo de átomos de carbono de C_5-C_6 y este corte es de C_7-C_{10} . Para el queroseno, corte en el intervalo de átomos de carbono de $C_{10}-C_{14}$, se tienen ya derivados tri y tetra-sustituídos del tiofeno, y sulfuros mono y bi-cíclicos, siendo los sulfuros monocíclicos generalmente derivados del tio-ciclopentano y tio-ciclohexano, en menores cantidades tioles secundarios y sulfuros alquílicos /5/, dado que los tioles secundarios desaparecen en el intervalo de átomos de carbono $C_{12}-C_{13}$./4/

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

Para el diesel, se incrementa en la fracción sulfurada el contenido de tiofeno y sus derivados, y disminuye el de sulfuros alquílicos, encontrándose en algunos casos la presencia de disulfuros en cantidades equivalentes al contenido habitual de mercaptanos.

/6/

Para los procesos de desulfuración que se aplican a los productos anteriormente mencionados, resulta un dato operacional el nivel de azufre total del inyector. La distribución cuantitativa del azufre en los destilados de petróleo es una función del intervalo de ebullición. Nelson /7/ señala que el nivel de azufre total es directamente proporcional a la temperatura del punto medio del intervalo de ebullición. Estas distribuciones han sido descritas a través de las gráficas de la función $S = f(T_{50})$, pero no se reportan las ecuaciones matemáticas en la literatura revisada.

El objetivo del presente trabajo es hacer explícita la relación funcional entre el nivel de azufre total (S) y la temperatura del 50 % de recobrado (T_{50}) en el ensayo ASTM, para los destilados del petróleo Romashkino (mezcla de crudos de Tarteria, Rusia, URSS), presentando las ecuaciones matemáticas correspondientes.

MATERIALES Y METODOS

Se tomaron muestras de las fracciones destiladas del crudo Romashkino, en operación normal y para producción de turbocombustible, de la torre de destilación atmosférica de la Empresa Productora de Derivados del Petróleo de Santiago de Cuba. Estas muestras primarias se mezclaron entre sí a fin de obtener las series necesarias de muestras secundarias para estudiar la función $S = f(T_{50})$.

A todas las muestras se les aplicó el ensayo de destilación ASTM por la norma ASTM D 86 /8/, con repetibilidades aproximadas para la T_{50} de 1 °C para la nafta virgen ligera y el turbocombustible; 1,5 °C para la nafta virgen pesada y el queroseno y 2 °C para el diesel. A las muestras con T_{50} menor o igual a 150 °C se les determinó azufre total por la norma ASTM D 1266 /8/, método de la lámpara cerrada, con una repetibilidad de 0,005 % m/m de S, mientras que a aquellas con T_{50} mayor de 150 °C les fue determinado el azufre total por la norma ASTM D 1551 /8/, método de tubo de cuarzo, con una repetibilidad de 0,05 % m/m de S.

Para ajustar las funciones empíricas se aplicó el método de los mínimos cuadrados, determinándose el entorno de error en la estimación del azufre total por la expresión /9/:

$$E_y = S_y^{\wedge} \cdot t_{p,v} \quad (1)$$

donde,

$E_{\hat{Y}}$	entorno de error en la estimación de una Y individual (S, % m/m) para una X dada ($T_{50}, ^\circ\text{C}$)
$S_{\hat{Y}}$	error total en la estimación Y
$t_{p,v}$	valor de la distribución acumulativa de Student para una probabilidad fiducial p y un grado de libertad v
$p = 1 + Y/2$	siendo Y el coeficiente de confianza
$v = n - 2$	siendo n el número de valores de X

$$S_{\hat{Y}} = \sqrt{S_E^2 \left\{ 1 + 1/n + \left[\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n} \right] \right\}} \quad (2)$$

$$S_E = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{n - 2}} \quad \text{error normal en la estimación}$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Las características fundamentales del petróleo crudo procesado y de los combustibles destilados obtenidos se reportan en la table 1, observándose para los destilados que a mayor T_{50} mayor nivel de S.

No fue posible ajustar una ecuación que describiera la función de distribución del azufre en todos los cortes, aplicando el método de los mínimos cuadrados a las 15 muestras (primarias y secundarias) bajo análisis estadístico.

Después de varias tentativas de agrupamiento frustradas, se logró determinar que las series presentadas en las tablas 2, 3 y 4, constituían agrupamientos satisfactorios para la regresión lineal. En las tablas 2 y 3 los últimos pares de valores resultan para mezclas de nafta virgen pesada con turbocombustible y queroseno con diesel, respectivamente, mientras que en la tabla 4 los tres primeros pares de valores resultan para mezclas de diesel con queroseno.

Las tres series: naftas, turbocombustible y diesel, están definidas para intervalos de T_{50} de 100°C . Para las tres se obtienen

buenos ajustes de las ecuaciones empíricas, con factores de correlación de 1,0.

A pesar de tener iguales factores de correlación, los entornos de error son muy diferentes para las tres ecuaciones ajustadas. Los errores en la estimación son para las naftas, turbo-queroseno y diesel, $\pm 0,0012$, $\pm 0,060$ y $\pm 0,27$, respectivamente.

Lo anterior significa, en el caso de las naftas, un error de estimación inferior a la repetibilidad del método de análisis químico de azufre empleado (ASTM D 1266),

mientras que para el turbo-queroseno el error en la estimación es prácticamente del mismo orden que la repetibilidad del método experimental aplicado para el azufre total (ASTM D 1551). Para el diesel el error de estimación es más de cinco veces el valor de la repetibilidad del ensayo para el azufre total aplicado (ASTM D 1551).

De los resultados discutidos se infiere que para las naftas y el turbo-queroseno el valor estimado de azufre total puede sustituir el valor experimental, mientras que en el caso del diesel, el valor estimado es sólo indicativo del nivel aproximado de azufre total que se debe esperar para el corte investigado.

CONCLUSIONES

De toda la discusión anterior puede concluirse:

- Se presentan las ecuaciones matemáticas para la función de distribución de azufre.
- No existe una misma ecuación matemática que describe la función

$S = f(T_{50})$ para todos los combustibles destilados.

- Las tres ecuaciones ajustadas son:

$$\hat{S} = 4,7 \cdot 10^{-4} \cdot T_{50} - 103,3 \cdot 10^{-4} \quad (\text{naftas})$$

$$\hat{S} = 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot T_{50} - 511,0 \cdot 10^{-3} \quad (\text{turbo-queroseno})$$

$$\hat{S} = 1,16 \cdot 10^{-2} \cdot T_{50} - 247,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{diesel})$$

y se aplican, respectivamente, para los intervalos de temperatura:

$$50^{\circ}\text{C} < T_{50} \leq 150^{\circ}\text{C}$$

$$150^{\circ}\text{C} < T_{50} < 250^{\circ}\text{C}$$

$$250^{\circ}\text{C} \leq T_{50} < 350^{\circ}\text{C}$$

- Solamente para las naftas y el turbo-queroseno el valor estimado de S es un valor alternativo con el experimental. Para el diesel el valor estimado de S es sólo una referencia de valor posible.

TABLA 1

CARACTERISTICAS DEL CRUDO PROCESADO Y DE SUS COMBUSTIBLES DESTILADOS

Producto	Pie, °C	T ₅₀ , °C	PFE, °C	d, g ml ⁻¹	S, Total, % m/m
Petróleo Crudo	67	321	350	0,8564	1,46
Nafta V. Ligera	36	67	96	0,6736	0,0213
Nafta V. Pesada	87	132	181	0,7508	0,0514
Turbocombustible	138	170	198	0,7733	0,160
Queroseno	172	220	271	0,8097	0,340
Diesel	203	310	382	0,8549	1,10

Nota 1: En la tabla 1 se designa como PIE al punto inicial de ebullición y como PFE al punto final de ebullición, correspondiendo las llamadas a:

Temperatura de craqueo, con 60 % v/v de recobrado

& Densidad a 20 °C

TABLA 2

SERIE DE LAS NAFTAS Y SUS MEZCLAS

n	S, % m/m	T ₅₀ , °C
1	0,0213	67
2	0,0306	88
3	0,0368	101
4	0,0452	118
5	0,0514	132
6	0,0600	150

Ecuación ajustada: $\hat{S} = 4,7 \cdot 10^{-4}$

• T₅₀ = 103,3 · 10⁻⁴

Factor de correlación: r = 1,0

Entorno de error: ± 0,0012 % m/m de S

Intervalo de aplicación:

50 °C < T₅₀ ≤ 150 °C

TABLA 3

SERIE DE LOS TURBO-QUEROSENO Y SUS MEZCLAS

n	S, % m/m	T ₅₀ , °C
1	0,160	170
2	0,200	180
3	0,265	200
4	0,340	220
5	4,442	240

Ecuación ajustada: $\hat{S} = 3,90 \cdot 10^{-3}$

• T₅₀ = 511,0 · 10⁻³

Entorno de error: ± 0,60 % m/m de S

Factor de correlación: r = 1,0

Intervalo de aplicación:

150 °C < T₅₀ < 250 °C

SOBRE LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DE GERMANIO EN HBr COMO ELECTROLITO SOPORTE

J. Alpízar, A. I. Kámenev, P. K. Agasyan

Facultad de Química, Universidad de La Habana, Universidad Estatal "Lomonosov" de Moscú

INTRODUCCION

El germanio, como metal constituyente de aleaciones semiconductores, presenta interés en el desarrollo de la industria electrónica.

Diferentes métodos polarográficos han sido usados para la determinación polarográfica de germanio en electrolitos soportes tales como: HCl /1-4/, medios alcalinos, amoniacales, complejantes /5-12/, así como en presencia de o-difenoles (pirocatecol, pirogalol y otros), ácido salicílico, tartárico y oxálico /13-18/. Ha sido sólo reportada la obtención de señal polarográfica de Ge(IV) en HBr. /1/

Los métodos polarográficos han sido usados para la determinación de Ge en materiales puros y semiconductores /19-21/, sin embargo, un análisis de los trabajos existentes muestra que estos métodos, a pesar de la serie de ventajas que presentan, aún no han encontrado un uso suficientemente amplio para la determinación de los

componentes de aleaciones base germanio.

En nuestro trabajo se presenta un estudio detallado sobre el comportamiento del germanio (IV) en medio HBr, utilizando la polarografía oscilográfica de simple barrido y la polarografía de corriente alterna con vistas al establecimiento de métodos de determinación de este elemento en materiales semiconductores.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

Los equipos, celda, electrodos, preparación de soluciones, etc., se describen en un trabajo anterior. /4/

En la práctica polarográfica el ácido bromhídrico se usa menos frecuentemente que el ácido clorhídrico, sin embargo, la relativamente alta volatilidad del GeCl_4 en soluciones concentradas de HCl /4,22/ y los pocos datos existentes /3/ sobre el comportamiento polarográfico del germanio (IV) en HBr justifican la investigación del posible uso del HBr como electrolito soporte para la determina-

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

ción polarográfica de germanio. Es también de interés teórico y práctico el estudio del carácter del proceso electródico de descarga - ionización del Ge (IV) en un amplio intervalo de concentración de HBr.

Nuestras investigaciones demuestran que en soluciones acuosas de HBr, el Ge (IV) presenta una señal polarográfica sólo en concentraciones de este ácido $\geq 5,1$ M.

El pico del polarograma de corriente alterna del Ge (IV) en HBr, se desplaza hacia potencia-

les más negativos a medida que aumenta la concentración de ácido bromhídrico en la solución, lo que señala la formación de complejos bromurados de Ge (IV) en solución. La variación del potencial del pico (E_p) en función de la concentración de HBr (CHBr) en solución ocurre de forma casi lineal. La altura del pico (H_p) aumenta rápidamente al aumentar la concentración del ácido, mientras que el semiancho del pico (σ) permanece prácticamente invariable. Estas variaciones se presentan en la tabla 1.

TABLA 1

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE (HBr) SOBRE LOS PARÁMETROS DE LOS POLAROGRAFOS DE CORRIENTE ALTERNA DEL GERMANIO (IV) ($C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $n = 3$; SENS. DEL EQUIPO PPT - 1 = 1000)

Parámetro	C_{HBr} , M				
	< 5	5,1	5,5	6,0	6,8
\bar{H}_p , mm	-	*	30,3	114,4	142,0
$-\bar{E}_p$, V	-	0,440	0,451	0,460	0,479
σ , mV	-	*	43	42	43

* No medible

n - Número de determinaciones paralelas

De la tabla 1 se observa que las mayores alturas de pico se obtienen a las mayores concentraciones de HBr usadas. Son precisamente estas concentraciones del electrolito soporte las que presentan interés desde el punto de vista de la sensibilidad de la determinación, por lo que estudia-

remos más detalladamente el comportamiento polarográfico del Ge (IV) en HBr 6,0 y 6,8 M.

La influencia del oxígeno disuelto en la solución sobre los parámetros del pico de corriente alterna del Ge (IV) en HBr 6,8 M se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE BURBUJEO DE HELIO DE ALTA PUREZA A TRAVES DE LA CELDA, SOBRE LOS PARAMETROS DEL PICO DE CORRIENTE ALTERNA DEL GERMANIO (IV) EN HBr 6,8 M

Parámetro	Tiempo de burbujeo, min		
	0	3	15
\bar{H}_p , mm	89,4	91,3	92,1
$-\bar{E}_p$, V	0,488	0,483	0,477
$\bar{\sigma}$, mV	45	43	44

($C_{Ge(IV)} = 1,6 \cdot 10^{-5} M$; $n = 3$; sensibilidad del equipo PPT - 1 = 1000)

De la tabla 2 se observa que el aumento del tiempo de burbujeo de la solución con una corriente de gas inerte hasta 15 minutos, lleva a un aumento de la altura del pico de aproximadamente un 3 % y se observa un pequeño (10 mV) desplazamiento del potencial del pico hacia valores más positivos. El valor del semiancho del pico prácticamente no se altera al variar el tiempo de burbujeo. Los experimentos demostraron que el pico del Ge (IV) en estas condiciones (al igual que en HBr 6,0 M) es estable en el tiempo y no disminuye al aumentar el tiempo de burbujeo, como ocurre en el caso del HCl./4/

Se estudió la influencia de la forma del potencial alterno de polarización sobre los parámetros del pico de corriente alterna del Ge (IV) en HBr 6,0 y 6,8 M. No se detectó influencia notable de este factor sobre E_p ni sobre σ . Sin embargo al pasar de la forma

trapezoidal a la sinusoidal, se observa un aumento de la altura del pico del Ge (IV). Al usar la forma trapezoidal del potencial de polarización alterno, se registran picos del Ge (IV) más simétricos.

Se estudió la influencia de la amplitud del potencial de polarización alterno (ΔE) sobre los parámetros del pico de corriente alterna del Ge (IV) ($4,8 \cdot 10^{-5} M$) en HBr 6,8 M. El aumento de ΔE provoca un incremento en la H_p del Ge (IV), el mismo es prácticamente lineal para pequeñas amplitudes (de 1 a 16 mV PP). El potencial del pico se desplaza hacia valores más positivos al aumentar la amplitud del potencial de polarización alterno. Este desplazamiento alcanza un valor de 30 mV al aumentar ΔE de 1 hasta 50 mV. El valor del semiancho del pico σ en estas condiciones, aumenta de 47 a 72 mV, sin embargo, para pequeñas amplitudes del voltaje de

polarización alterno ($1 \leq E \leq 16$ mV) el incremento de σ es pequeño (de 47 a 53 mV).

La altura del pico Ge (IV) en función de la concentración del mismo en solución, es una función lineal que pasa por el origen de coordenadas, tanto en HBr 6,0 M como en HBr 6,8 M y en ambos casos se obtiene una señal apta para el análisis cuantitativo de germanio en solución.

Con el objetivo de realizar un estudio más completo sobre el proceso de descarga-ionización del Ge (IV) en HBr, se construyeron los gráficos correspondientes a la dependencia de:

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

en función del potencial linealmente variable en el tiempo (E_{CD}) según /4, 23, 24/ en soluciones de HBr 6,0 y 6,8 M. Los mismos son líneas rectas que presentan pendientes de alrededor de 60 mV en la parte correspondiente a la rama más negativa de los picos, esto hace pensar que en el proceso electroquímico participan dos electrones. El carácter curvilíneo de estos gráficos a potenciales más positivos señala la posible presencia de procesos electroquímicos de descarga ionización cuasirreversibles /24/ del germanio en estas soluciones.

En la polarografía de corriente alterna sinusoidal la relación de las componentes reactiva (X_s)

y activa (R_s) de la impedancia faradaica, constituye una característica específica de los procesos electroquímicos. Esta relación (X_s/R_s) para procesos reversibles es igual a 1 y es mayor que 1 en el caso de procesos irreversibles. Además, con ayuda de los valores X_s y R_s , los cuales pueden ser obtenidos de los polarogramas activos y reactivos, puede calcularse el valor de la constante de velocidad (K_s) del proceso electroquímico de descarga-ionización /25/ según:

$$K_s = \frac{RT}{Z^2 F^2 C_0 R_A A}$$

donde R, T y F tienen el significado común, Z es el número de electrones, C_0 la concentración del depolarizador en solución, A es el área del electrodo y R_A es la resistencia de activación de la reacción, la cual, para una conexión paralela del esquema equivalente de la celda /26/ es:

$$R_A = \frac{X_s R_s (X_s - R_s)}{R_s^2 + X_s^2}$$

Al utilizar las mediciones obtenidas de los polarogramas activos y reactivos se pudieron calcular los parámetros cinéticos del proceso electroquímico de descarga-ionización del Ge (IV) sobre el electrodo goteador de mercurio en HBr.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la amplitud del

potencial alterno de polarización
sobre los parámetros cinéticos del

proceso electródico estudiado en
HBr 6,8 M.

TABLA 3

INFLUENCIA DE ΔE SOBRE LOS PARAMETROS CINETICOS DEL PROCESO DE DESCARGA IONIZACION DEL Ge (IV) ($4,8 \cdot 10^{-5}$ M) EN HBr 6,8 M

ΔE (PP), mV	$-E_p$, mV	σ , mV	X_s/R_s	\bar{R}_A , Kohm	$\bar{K}_s \cdot 10^2$, cm/seg
1	0,484	47	1,54	3,34	3,8
2	0,482	49	2,00	5,54	2,3
4	0,480	49	1,79	4,18	3,0

Como se observa en la tabla 3, es posible afirmar que la variación de ΔE de 1 a 4 mV no influye de forma notable sobre los parámetros cinéticos del proceso estudiado, lo que concuerda con lo esperado para estas pequeñas amplitudes./23/

En la tabla 4 se comparan los resultados de la influencia de la variación de la concentración de HBr (6,0 y 6,8 M) sobre los parámetros cinéticos del proceso electródico.

TABLA 4

PARAMETROS CINETICOS DEL PROCESO ELECTRODICO DE DESCARGA IONIZACION DEL Ge (IV) ($4,8 \cdot 10^{-5}$ M) EN HBr ($\Delta E = 4$ mV PP)

C_{HBr} , M	$-E_p$, mV	σ , mV	X_s/R_s	\bar{R}_A , Kohm	$K_s \cdot 10^2$, cm/seg
6,0	0,463	45	1,13	2,02	6,2
6,8	0,480	49	1,79	4,18	3,0

Los resultados obtenidos de la investigación de la cinética del proceso de descarga ionización del germanio (IV) en HBr 6,0 y 6,8 M permiten aseverar que el proceso en cuestión es cuasirreversible.

Al utilizar la polarografía oscilográfica de simple barrido de potencial, al igual que en el caso de la polarografía de corriente alterna sinusoidal y trapezoidal, se detectaron señales

polarográficas del Ge (IV) sólo para concentraciones de HBr $\geq 5,1$ M y cuyas alturas de pico aumentan rápidamente al aumentar la concentración de ácido bromhídrico en la solución. Se estudió la influencia de la velocidad de barrido del potencial sobre la altura y potencial de los picos catódicos (integrales y diferenciales) y anódicos (integrales y diferenciales) del Ge (IV) para diferentes concentraciones de HBr. Al igual que en el caso de la polarografía de corriente alterna

los picos se desplazan hacia valores más negativos de potencial al aumentar la concentración de HBr en solución, pero la diferencia entre la forma de los oscilopolarogramas, los potenciales de los picos anódicos y catódicos, tanto integrales como diferenciales y los valores del coeficiente de Semerano, prácticamente no dependen de la concentración de dicho ácido. Como ejemplo se muestra en las tablas 5 y 6, el estudio realizado para una concentración de ácido bromhídrico igual a 6,8 M.

TABLA 5

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO (v) SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS DE LOS OSCILOPOLAROGRAMAS CATODICOS Y ANODICOS DEL Ge(IV) ($5 \cdot 10^{-5}$) EN HBr 6,8 M.

(Sensibilidad = 10 para los integrales y 3 para los diferenciales, tiempo de retardo = 2 segundos, potencial inicial = 0,35 V para los catódicos y - 0,65 V para los anódicos, $n = 2$).

H_p , mm	v , V/seg				b Coeficiente de Semerano
	0,125	0,25	0,5	1,0	
H_p^k	21,5	30,5	38,5	54,0	0,47
H_p^{k*}	10,1	16,3	22,1	32,3	0,54
H_p^a	11,0	15,0	19,0	26,0	0,41
H_p^{a*}	4,8	7,6	10,6	15,4	0,54
H_{pd}^k	33,0	51,5	82,5	115,0	0,61
H_{pd}^{k*}	17,3	29,4	49,1	70,2	0,75
H_{pd}^a	9,5	15,5	24,5	35,5	0,65
H_{pd}^{a*}	3,9	7,6	13,4	20,8	0,92

Nota: En el caso de las alturas de los picos (H_p) los supraíndices k y a significan catódica y anódica respectivamente, el subíndice d se refiere a los picos diferenciales y los asteriscos corresponden a las alturas de los picos, corregidas para el tiempo en que se alcanza el pico.

A partir de los resultados obtenidos sobre la investigación de la influencia de la velocidad de barrido sobre las alturas de los picos oscilopolarográficos del germanio (tabla 5) puede asegurarse que el proceso electródico en cuestión está controlado por la difusión, ya que los coeficientes de Semereno calculados para el caso de los picos catódicos y anódicos integrales y diferenciales, corregidos para el tiempo en que se alcanza el pico, se acercan a los valores teóricos esperados de 0,5 (para los integrales) /27/ y

1,5 (para los diferenciales). /28/ En esta misma tabla puede observarse que la relación de las alturas de los picos anódicos y catódicos correspondientes (sin corregirlas y corrigiéndolas para el tiempo en que se alcanza el pico correspondiente) se aleja de la unidad, lo cual señala la presencia de un proceso electródico no totalmente reversible.

En la tabla 6 se muestra el comportamiento de los potenciales de los picos y sus diferencias al variar la velocidad de barrido del potencial.

TABLA 6

INFLUENCIA DE v SOBRE LOS POTENCIALES DE LOS PICOS (E_p) Y SUS DIFERENCIAS (ΔE_p) DE LOS OSCILOPOLAROGRAMAS DE Ge (IV) ($5 \cdot 10^{-5}$ M) EN HBr 6,8 M (LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SON IDENTICAS A LAS MOSTRADAS EN LA TABLA 5, LOS SUBINDICES Y SUPRAINDICES DE E_p TIENEN EL MISMO SIGNIFICADO QUE EN LA TABLA 5)

E_p σ ΔE_p v	v , V/seg			
	0,125	0,25	0,5	1,0
$-E_p^k$	0,49	0,49	0,50	0,51
$-E_p^a$	0,46	0,46	0,45	0,45
ΔE_{pk}^{ak}	0,03	0,03	0,05	0,06
$-E_{pd}^k$	0,43	0,43	0,44	0,45
$-E_{pd}^a$	0,42	0,42	0,41	0,41
ΔE_{pd}^{ak}	0,01	0,01	0,03	0,04

En la misma pueden observarse desplazamientos de los potenciales de los picos catódicos hacia valores más negativos de potencial y de los anódicos hacia va-

lores menos negativos de potencial, al aumentar la velocidad de barrido del potencial, lo que implica un aumento de la diferencia entre los potenciales ΔE_p^{ak}

de los picos anódicos y catódicos, lo que es característico de procesos no totalmente reversibles. Es de señalar que los valores de ΔE_p^{ak} para pequeñas velocidades de barrido se acercan al valor teórico esperado de $59/n$ mV para un proceso reversible 25°C en el que participan dos electrones.

CONCLUSIONES

1. Se investiga el comportamiento polarográfico del germanio (IV) en HBr, utilizando la polarografía de corriente alterna y oscilográfica de simple barrido de potencial, estableciéndose que dicha especie es polarográficamente activa a concentraciones de HBr $\geq 5,1$ M.

2. Se presentan datos de interés sobre la cinética y el carácter del proceso electródico del germanio (IV) en HBr estableciéndose que el mismo presenta un carácter cuasirreversible. Está controlado por la difusión existiendo la probabilidad de participación de dos electrones en el mismo.

3. Se determinan las condiciones óptimas para la obtención de los polarogramas de corriente alterna y oscilográficos de simple barrido de potencial del germanio (IV) en HBr.

NOMENCLATURA

b	- Coeficiente de Semerano (pendiente de la recta en coordenadas $\log I_p - \log v$)
C, Co	- Concentración
E_{CD}	- Potencial linealmente variable en el tiempo
E_p	- Potencial de pico
F	- Constante de Faraday
H_p	- Altura de pico
I	- Corriente
I_p	- Corriente de pico
Ks	- Constante de velocidad del proceso electródico
M	- Concentración molar en Mol L^{-1}
n	- Número de determinaciones paralelas
R	- Constante universal de los gases
R_s	- Componente activa de la impedancia faradaica
S	- Sensibilidad

de los picos anódicos y catódicos, lo que es característico de procesos no totalmente reversibles. Es de señalar que los valores de ΔE_p^{sk} para pequeñas velocidades de barrido se acercan al valor teórico esperado de $59/n$ mV para un proceso reversible 25°C en el que participan dos electrones.

CONCLUSIONES

1. Se investiga el comportamiento polarográfico del germanio (IV) en HBr, utilizando la polarografía de corriente alterna y oscilográfica de simple barrido de potencial, estableciéndose que dicha especie es polarográficamente activa a concentraciones de HBr $\geq 5,1$ M.

2. Se presentan datos de interés sobre la cinética y el carácter del proceso electródico del germanio (IV) en HBr estableciéndose que el mismo presenta un carácter cuasirreversible. Está controlado por la difusión existiendo la probabilidad de participación de dos electrones en el mismo.

3. Se determinan las condiciones óptimas para la obtención de los polarogramas de corriente alterna y oscilográficos de simple barrido de potencial del germanio (IV) en HBr.

NOMENCLATURA

b	- Coeficiente de Semerano (pendiente de la recta en coordenadas $\log I_p - \log v$)
C, Co	- Concentración
E_{CD}	- Potencial linealmente variable en el tiempo
E_p	- Potencial de pico
F	- Constante de Faraday
H_p	- Altura de pico
I	- Corriente
I_p	- Corriente de pico
Ks	- Constante de velocidad del proceso electródico
M	- Concentración molar en Mol L^{-1}
n	- Número de determinaciones paralelas
R	- Constante universal de los gases
R_s	- Componente activa de la impedancia faradaica
S	- Sensibilidad

- T - Temperatura en Kelvin
 V - Voltio
 v - Velocidad de barrido del potencial linealmente variable en el tiempo
 X_s - Componente reactivo de la impedancia faradaica
 z - Número de electrones involucrado en una reacción electroquímica
 ΔE - Amplitud del potencial alterno medida pico a pico (PP)
 σ - Sigma minúscula, en nuestro caso simboliza el semiancho de los picos de corriente alterna

BIBLIOGRAFIA

1. ALFARO, H.J.; G.N. DOMOSO; O.V. PLATTEAU: Anal. Chim. Acta, vol. 45, p. 360, 1969.
2. ALPIZAR, J.: Tesis de Candidatura, U.E.M., Moscú, 1977.
3. KAMENEV, A.I.; J. ALPIZAR; P.K. AGASYAN: Deponent VINITI No. 3532 ot 7. X. 1976.
4. ALPIZAR, J.; A.I. KAMENEV; P.K. AGASYAN: Revista Cubana de Química, No. 2, vol. 1, p. 77, 1985.
5. PAN, K.; J.T. HUANG: Z. Anal. Chem., vol. 233, p. 371, 1968.
6. SAUVENIER, G.; G. DUYCKAERTS: Anal. Chim. Acta, vol. 13, p. 396, 1955.
7. DHAR, S.K.: Anal. Chim. Acta, vol. 15, p. 91, 1956.
8. VINOGRADOVA, E.N.; V.A. IVANOVA: Vestn. Mosk. un-ta. Ser. Khimya, No. 3, vol. 237, 1957.
9. GARCIA, D.J.: Rev. Metallurgia, vol. 3, p. 174, 1967.
10. LAVIDYUK, L.A.: Dopovid: A.N. URSR, No. 3, p. 401, 1962.
11. IONESCU, I.; D. DUMITRESCU: Revista de Chimie, vol. 11, p. 237, 1960.
12. NICOLAESCU, V. et al.: Revista de Chimie, vol. 13, p. 431, 1962.
13. DRANITSKAYA, R.M.; et al.: Khim. Zh., vol. 28, p. 866, 1962.
14. KONOPIK, N.: Z. Anal. Chem., vol. 186, p. 127, 1962.
15. BORLERA, M.L.: Ricerche Sci., vol. 29, p. 100, 1959.
16. KONOPIK, N.: Monatsh. Chem., vol. 91, p. 717, 1960.
17. ————: Monatsh. Chem., vol. 92, p. 8, 1961.
18. ————: Acta Chim. Acad. Sci., Hung., vol. 34, p. 157, 1962.
19. LYALIKOV, Yu. S.; L.S. KOPANSKAYA; Z.G. KULEVA: Zav. lab., vol. 33, 1493, 1967.
20. TSERKOVNITSKAYA, I.A.; V.I. EPIKHAMOV: Zav. lab., vol. 31, p. 1178, 1965.
21. GABOVICH, A.M.: Trudy Komissii po analiticheskoi Khim AN SSSR, vol. 16, p. 155, 1968.
22. NELSON, F.; R.M. RUSH; K.A. KRAUS: J. Amer. Chem. Soc., vol. 77, p. 4508, 1955.
23. SMITH, D.E.: Electroanalytical Chemistry. Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc., New York, 1966.
24. BOND, A.M.: Analyt. Chem., vol. 44, p. 315, 1972.
25. RANGLES, J.E.B.: Progress in Polarography. Vol. 1 Chap. VI Inter-science, Publ., New York-London, 1962.
26. SALIKDZHANOVA, R.M.F.; S.I. ZDANOV: Elektrokhimya, vol. 3, p. 933, 1967.

27. SEMERANO, D.; E. VIANELLO: VIII
Mendeleevskii sez. Dokladi inos-
trannikh uchenikh. M., Izd-vo AN
SSSR, 1969.

28. PERONE, S.P.; T.R. MUELLER: Analyt.
Chem., vol. 37, p. 2, 1965.

RESUMENES

SOBRE LA DETERMINACION POLAROGRAFICA DE GERMANIO EN HBr COMO ELECTROLITO SOPORTE

J. Alpízar, A.I. Kámenev, P.K. Agasyan

Se investiga el comportamiento polarográfico del Ge (IV) en HBr como electrólito soporte utilizando la polarografía oscillográfica de simple barrido de potencial y la polarografía de corriente alterna (sinusoidal). Las señales polarográficas del Ge (IV) en este ácido se observan sólo para concentraciones de HBr $\geq 5,1$ M. Los datos obtenidos indican la presencia de un proceso electroódico cuasirreversible controlado por difusión en el que participan probablemente dos electrones. La altura de las señales de Ge (IV) en HBr aumenta a medida que aumenta la concentración del ácido en la solución. Las señales obtenidas son estables en el tiempo y aptas para su uso analítico.

ABOUT THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF GERMANIUM IN HBr AS SUPPORTING ELECTROLYTE

J. Alpízar, A.I. Kámenev, P.K. Agasyan

The polarographic behaviour of Ge (IV) in HBr as supporting electrolyte was investigated using simple potential scanning oscillopolarography and alternating (sinusoidal) current polarography. The polarographic signals of Ge (IV) in this acid were observed only for HBr concentrations $\geq 5,1$ M. The obtained data indicate the presence of a quasireversible electrode process controlled by diffusion in which are probably involved two electrons. The heights of the Ge (IV) signals in HBr increase with the HBr concentration.

The obtained signals are stable in time and able for analytical work.

METHYLHALFORDINOL: A NEW ALKALOID FROM TRIPHASIA TRIFOLIA

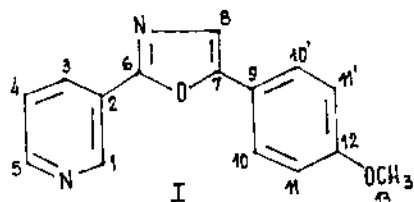
Hermán Vélez*, Rafael Magadán**

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas, **Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología

INTRODUCTION

Triphasia trifolia (Burm. f.) P. Wilson is a plant belonging to the Rutaceae family and it was introduced in our country many years ago. It is a member of the Aurantioideae subfamily which is chemically characterized by the presence of a wide variety of alkaloids./1/ Although the existence of these alkaloids in this plant has been reported /2/ we did not find any report of their isolation.

For another members of this subfamily it was reported some analogue alkaloids like halfordine, halfordine and halfordinol from Halfordia scleroxyla /3/, isomers of isopentylhalfordinol ethers from Aeglopsis chevalieri /4/ and halfordinol from Aegle marmelos./5/



The structure of methylhalfordinol (I) was elucidated unambiguously from the similarities between the spectral properties (IR, ^1H NMR and mass spectrometry) of I and those of O-isopentenylhalfordinol (4)/table 1/. We wish to report the ^{13}C NMR data of this uncommon alkaloid structure.

The ^{13}C NMR complete decoupled spectrum, registered with 8 K memory, 4.5 KHz spectral and a pulse repetition of 3.41 s, showed 12 resolved signals /table 2/. The assignment of the methine aromatic carbons was made by the selective decoupling method owing to the good separation of the proton NMR signals. The quaternary aromatic carbons were assigned by use of the substituent chemical shifts tables for pyridine and benzene rings./6/ The determination of the chemical shifts of the C-2 and C-9 atoms was not straightforward and we have considered the α - effect of the present heteroatoms for their elucidation.

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

TABLE 1

¹H NMR SHIFTS (δ) AND COUPLING CONSTANTS (J) OF I AND O-ISOPENTENYLHALFORDINOL (4)

Proton	I		O-Isopentenylhalfordinol	
	δ	J	δ	J
H-1	9.34	1,3 = 1.54 1,4 = 0.65	9.31	1,3 = 1.5
H-3	8.37	3,4 = 7.91 3,5 = 0.47	8.34	3,4 = 8
H-4	7.4	4,5 = 4.61	7.38	4,5 = 5 coupling obscured
H-5	8.7		8.66	
H-8	7.33		7.38	
H-10	7.65	10,11 = 7.7	7.67	10,11 = 9
H-11	6.69		7.00	
H-13	3.85			

TABLE 2

¹³C NMR SHIFTS (δ) OF I

Carbon	(δ)	M*
1	147.2	d
2	120.2	s
3	133.0	d
4	123.4	d
5	150.5	d
6	157.9	s
7	151.9	s
8	122.0	d
9	123.6	s
10,10'	125.7	d
11,11'	114.3	d
12	159.9	s
13	55.2	q

* Multiplicities. s = singlet
d = doublet; q = quartet.

EXPERIMENTAL

NMR spectra were registered in a JEOL FX 90Q in CDCl₃ at 90 MHz for protons and 22.5 MHz for ¹³C (TMS as internal reference). Mass spectra were taken with a JMS DX 300, IR spectra were recorded in KBr with a SP-200, Pye Unicam. M.p.s. were determined on a METTLER FP 61 apparatus. TLC was performed on silica gel F-254 pre-coated plates, using ethylacetate/methanol (1:1) and the spots were detected with UV light and by means of Dragendorff's reagent.

Extraction of alkaloid

The concentrated ethanolic extract of the powdered aereal parts of the plant (3.5 Kg) was

extracted with petroleum ether, this fraction was concentrated and treated with 2 N HCl and then filtered. The filtrate was treated with 2 N NaOH to pH = 9 and then extracted with chloroform to give the crude alkaloid. The chromatographic assays in TLC showed only one chromatographic spot of alkaloid with Dragendorff's reagent and it was then purified as the hydrochloride (M.p. 226 °C, 1.337 g, 0.04 %). The free base was liberated for spectra recording. Recrystallization of I from ethylacetate gave yellow needles M.p. 217 °C; ν_{\max} (KBr) 3 400(m), 1 618(m), 1 580(m), 1 570(s), 1 300(m), 1 260(s), 1 180(m),

1 015(s), 850(m), 825(m), 720(m), 710(m). MS, m/e (rel. intensity): 252 (100), 237 (10), 197 (30), 182 (34), 167 (11), 154 (18), 135 (12), 126(10), 77 (27).

BIBLIOGRAPHY

1. DREYER, D.L.: Rev. Latinoamer. Quím., vol. 8, p. 11, 1977.
2. BOWEN, J.H.; J.R. LEWIS: Planta Medica, vol. 54, p. 129, 1978.
3. CROW, W.D.: Australian J. Chem., vol. 17, p. 119, 1964.
4. DREYER, D.L.: J. Org. Chem., vol. 33, p. 3658, 1971.
5. CHETTERJEC, A.: Ind. J. Chem., vol. 9, p. 763, 1971.
6. BREITMAIER, E.; W. VOELTER: in ¹³C NMR Spectroscopy. pp. 213-217. Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

RESUMENES

METILHALFORDINOL: UN NUEVO ALCALOIDE DE TRIPHASIA TRIFOLIA

Hermán Vélez, Rafael Magadán

Se reporta el aislamiento del metilhalfordinol (I) de la especie Triphasia trifolia (Burm.f.) P. Wilson. La estructura fue elucidada por similitud entre los espectros (IR, ¹H NMR y masa) de I y O-isopentenylhalfordinol. Se reportan también los datos obtenidos en espectroscopía ¹³C NMR.

METHYLHALFORDINOL: A NEW ALKALOID FROM TRIPHASIA TRIFOLIA

Hermán Vélez, Rafael Magadán

Isolation of the alkaloid methylhalfordinol (I) from Triphasia trifolia (Burm.f.) P. Wilson is reported. The structure was clarified by similarities between the spectral properties (IR, ¹H NMR and mass spectrometry) of I and O-isopentenylhalfordinol. ¹³C NMR data are also reported.

CARACTERIZACION DE GOETHITAS SINTETICAS SUSTITUIDAS

C. Cordeiro*, C. Díaz*, F. Domínguez*, P. Miranda**

*Facultad de Química, Universidad de La Habana, **Centro Nacional de Investigaciones Científicas

INTRODUCCION

Los α -oxihidróxidos de hierro (goethitas) constituyen, junto a las serpentinas, los principales portadores de níquel en las minas lateríticas cubanas.

En el marco de las investigaciones encaminadas al estudio de estos portadores, se evidenció que en un mismo grupo de minerales pueden presentar diferentes comportamientos químicos así como propiedades químico-físicas.

Estas diferencias pueden atribuirse entre otros factores, a la cristalinidad de los minerales. La distribución del tamaño de las partículas y la fracción de constituyentes amorfos se ha utilizado para caracterizar la cristalinidad; sin embargo ello no es suficiente ya que por ejemplo, la agregación de partículas finas modifica la verdadera distribución de partículas. La cristalinidad debe entenderse en términos de distribución del tamaño de los cristales y de la perfección estructural.

La distribución del tamaño de los cristales controla el área superficial que determina las velocidades de reacción; la imperfección estructural controla el desbalance de cargas que involucra la absorción física y química y los fenómenos de superficie en general.

En goethitas bien cristalizadas se ha mostrado una incorporación sustitucional limitada, mientras que en goethitas poco cristalinas de un perfil laterítico se ha hallado níquel, cromo y aluminio./1/

El objetivo del presente trabajo es establecer la influencia que ejercen varios elementos sobre algunas propiedades de las goethitas. Con este propósito se sintetizaron en el laboratorio goethitas en presencia de aluminio, manganeso, cobalto, níquel y silicio en concentraciones similares a las presentes en las minas lateríticas cubanas y se caracterizaron con un conjunto de métodos físicos y químico-físicos de análisis.

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

MATERIALES Y METODOS

La síntesis de los materiales se realizó a partir de una disolución de nitrato férrico monohidratado de concentración molar igual a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a la que se le adicionó la cantidad requerida de níquel, cobalto, manganeso y aluminio como nitratos y de silicio como silicato de sodio. La precipitación de hidróxido se logró por adición de un exceso de amoníaco acuoso al 25 %. El precipitado se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y se dejó envejecer en disolución de hidróxido de sodio de concentración molar igual a $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, durante una semana. A esta suspensión alcalina se le pasó corriente de vapor de agua durante 4 horas. Se lavó nuevamente el producto y se dejó secar a temperatura ambiente el tiempo necesario.

Los difractogramas se obtuvieron en un equipo TUR HZG-4 provisto de contador proporcional y analizador de pulso empleando radiación $K \alpha$ de hierro. La medición del área integral de la reflexión con índice de Miller 110 se realizó por el método intermitente con un error que fluctúa entre 1,5 - 3 % (triple de la desviación estándar).

La anchura integral

$$\beta = \frac{\int I_{\theta} d\theta}{I_{\max}}$$

se relacionó con el tamaño de los cristales mediante la expresión de Waller

$$\beta = \frac{\lambda}{s \cos \theta_B}$$

Para la determinación de los parámetros de la red cristalina se utilizó el método de Debye-Scherrer con disposición de Straumanis en un equipo DRON-2 con cámara de 57,3 mm con radiación $K \alpha$ de hierro. Se empleó como estándar interno NaCl.

Los resultados se optimizaron con el programa DETPAR /2/ que permite, a partir de las posiciones de las líneas y los índices de Miller (h, k, l) calcular los parámetros y el error correspondiente.

Para el análisis térmico diferencial se utilizó un derivatógrafo MOM y masas de muestra de 100-150 mg en crisoles de platino, utilizando como referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin control de atmósfera.

Los espectros IR se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer, Modelo 557 en el intervalo de 4 000-200 cm^{-1} . Las tabletas se prepararon mediante una dilución de 1 mg de muestra en 400 mg de bromuro de potasio. El análisis de los espectros se realizó con el programa REIR./3/

Para microscopía electrónica de transmisión se preparó una suspensión de la muestra de alcohol butílico que se sometió al ultrasonido y se depositó sobre una rejilla metálica cubierta con collodium sobre el que se había depositado una capa muy fina de grafito. Se utilizó un equipo HULLA.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un equipo Harwell con fuente de Co^{57} en matriz de rodio.

Los espectros se resolvieron numéricamente utilizando el programa FEM basado en el método de los mínimos cuadrados y ajustando al conjunto de puntos experimentales que conforman el espectro una función suma de lorentzianas.

Para evaluar el contenido de hierro amorfo en estos materiales se utilizó una disolución de oxalato de amonio de concentración molar igual a $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de pH^3

Las masas de las muestras analizadas fueron de 0,2000 g, el volumen de disolvente 100 ml, el tiempo de tratamiento 1 hora en ausencia de luz a temperatura ambiente. El hierro disuelto se determinó mediante espectrofotometría de absorción molecular por formación del complejo Fe (II) -ortofenantrolina.

RESULTADOS Y DISCUSION

La composición química de los materiales sintetizados se presenta en la tabla 1.

TABLA 1
COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS

Oxihidróxido	Sustituyente	Constituyente
FeOOH (Ni)	$\text{Ni} = 1,05 \%$	$\text{Fe} = 57,38 \%$
FeOOH (Co)	$\text{Co} = 0,22 \%$	$\text{Fe} = 57,38 \%$
FeOOH (Mn)	$\text{Mn} = 2,05 \%$	$\text{Fe} = 55,66 \%$
FeOOH (Si)	$\text{Si} = 1,85 \%$	$\text{Fe} = 47,37 \%$
FeOOH (Al)	$\text{Al} = 3,7 \%$	$\text{Fe} = 53,43 \%$
FeOOH (patrón)	-	$\text{Fe} = 58,75 \%$

Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica

Los difractogramas obtenidos muestran la presencia de una única fase de goethita. Algunas reflexiones presentan un ligero corrimiento con respecto a los valores reportados por la ASTM (17-536) atribuible a la inclusión en la red cristalina de algunos sustituyentes. En el caso de la muestra a la que se incor-

póro silicio (Na_2SiO_3) en la etapa de síntesis el difractograma obtenido es plano, o sea, el compuesto es amorfo a los rayos X.

/4/

Para el cálculo de los parámetros de la red se utilizó la goethita sin sustituyentes y se seleccionó mediante el programa DETPAR, el juego de planos más adecuado a este propósito resultando que las reflexiones (110)

(211) (221) son los más favorables para el cálculo de a (002) (112) (142) para el cálculo de b y (110) (020) (021) para el cálculo de c .

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros de la red.

TABLA 2

PARÁMETROS RETICULARES DE LAS GOETHITAS SUSTITUIDAS Y ANCHURAS INTEGRALES DE LA REFLEXIÓN

Sustituyentes	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
(Al)	$4,587 \pm 0,028$	$9,905 \pm 0,027$	$2,999 \pm 0,01$	0,42
(Mn)	$4,576 \pm 0,027$	$9,970 \pm 0,042$	$3,000 \pm 0,009$	0,49
(Ni)	$4,594 \pm 0,028$	$9,936 \pm 0,042$	$3,015 \pm 0,01$	0,50
(Co)	$4,620 \pm 0,028$	$9,918 \pm 0,042$	$3,041 \pm 0,01$	0,50
(Co, Ni, Mn, Al)	$4,586 \pm 0,028$	$9,975 \pm 0,043$	$3,041 \pm 0,01$	-
(Patrón)	$4,585 \pm 0,006$	$9,994 \pm 0,008$	$3,016 \pm 0,01$	0,53

En la determinación de las anchuras integrales de la reflexión β los valores obtenidos oscilan entre 0,42 y 0,53. En la variación de la anchura integral de la reflexión pueden influir los sustituyentes, el tamaño de las partículas o la combinación de ambos efectos. Tanto los sustituyentes como los pequeños tamaños de partículas tienden a ensanchar las líneas de difracción.

En la goethita con aluminio como sustituyente se obtuvo un pico de difracción más estrecho $\beta = 0,42$ atribuible a una mayor cristalinidad; sin embargo, el tamaño de sus partículas es muy pequeño

234 Å°, según muestran los datos de microscopía electrónica.

Los tamaños de partícula de la goethita sin sustituyentes y la de manganeso como sustituyente están fuera del intervalo en que este factor afecta la anchura de los picos de difracción, por lo que puede establecerse que le siguen en cristalinidad a la goethita con aluminio, siendo más cristalina la de manganeso.

En la figura 1 se muestran las fotografías de las 7 muestras estudiadas bajo el microscopio electrónico y en la tabla 3 se resumen las principales características.

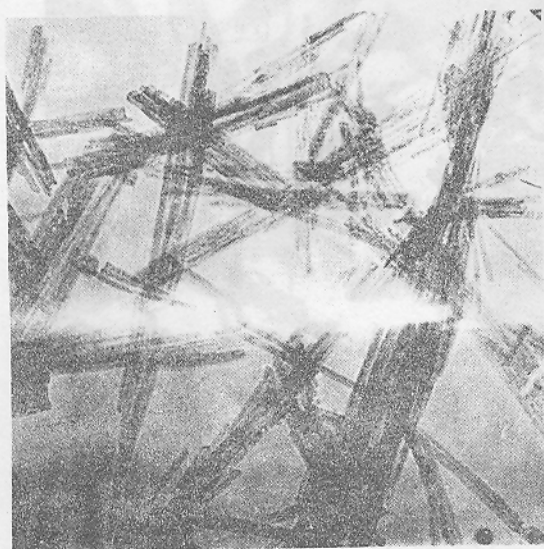


Fig. 1 a) α -FeOOH



Fig. 1 b) Ni

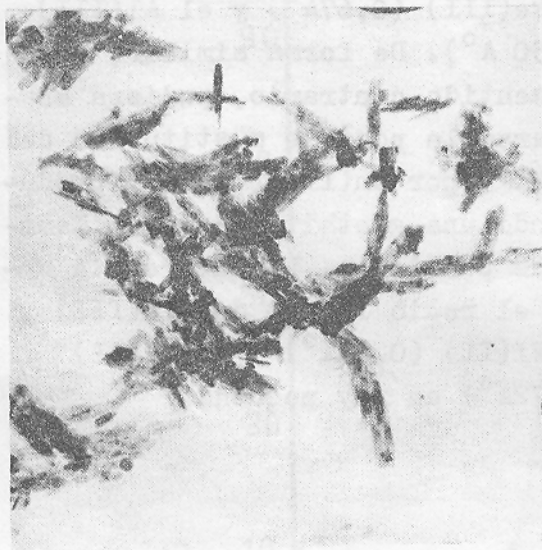


Fig. 1 c) Co



Fig. 1 d) Mn

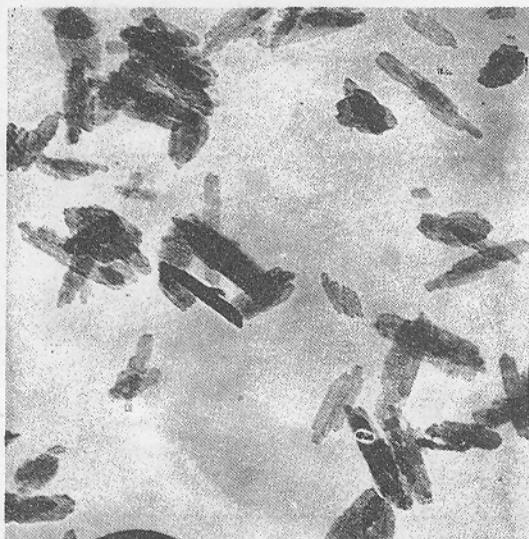


Fig. 1 e) Al



Fig. 1 f) Ni - Co - Mn - Al

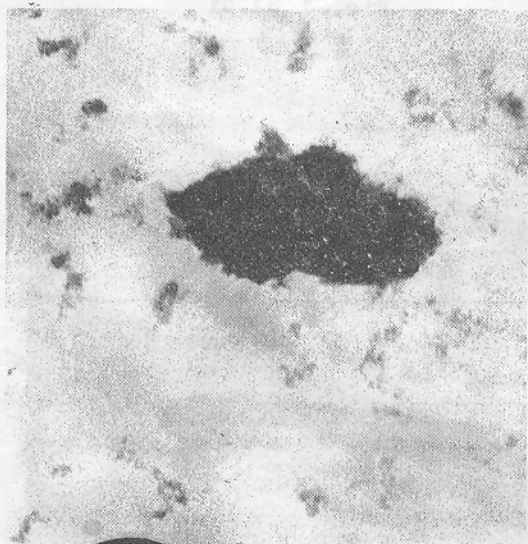


Fig. 1 g) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} (\text{Si})$

El menor tamaño de partícula en el caso de la goethita sustituida con aluminio puede deberse a la diferencia en radio iónico entre el $\text{Fe}(\text{III})$ ($0,67\text{\AA}$) y el $\text{Al}(\text{III})$ ($0,50\text{\AA}$). De forma similar, pero en sentido contrario, pudiera analizarse la posible sustitución del $\text{Fe}(\text{III})$ por $\text{Mn}(\text{II})$ ($0,80\text{\AA}$) produciendo una goethita de mayor tamaño de partícula. La diferencia entre el radio iónico del $\text{Fe}(\text{III})$ y el $\text{Ni}(\text{II})$ ($0,69\text{\AA}$) y el $\text{Co}(\text{II})$ ($0,72\text{\AA}$) es muy pequeña.

TABLA 3

DESCRIPCION DE LA MORFOLOGIA Y TAMAÑO DE PARTICULA DE LAS GOETHITAS SUSTITUIDAS DE ACUERDO CON LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Sustituyente	Tamaño de partícula \AA°	Descripción
(Patrón)	1 075	Haces aciculares muy finos, alargados, entrecruzamientos de los mismos, lo que produce configuración radial.
(Mn)	1 335	Haces aciculares alargados, no tan finos, ni con la misma tendencia al entrecruzamiento.
(Ni)	725	No predomina el largo sobre el ancho, entrecruzamiento caótico, no radial, resultan agregados poco uniformes.
(Co)	663	Existe entrecruzamiento, disminuye la tendencia a formar haces.
(Ni, Co, Mn, Al)	494	Similar a la goethita con cobalto, no hay entrecruzamiento de los haces.
(Al)	234	Partículas cortas y anchas de bordes irregulares con tendencia a colocarse en dirección preferencial casi paralelas.
(Si)	177	Destrucción de la estructura acicular, partículas amorfas e irregulares separadas entre sí.

Espectrometría Mössbauer

Los espectros Mössbauer (figura 2) correspondientes a la goethita sin sustituyentes y con níquel, cobalto y manganeso como sustituyentes son sextetos asimétricos que presentan una relación de amplitudes anormal, esto es, que no corresponde con la relación

teórica de 3:2:1 y una anchura de las líneas diferentes para cada uno de los picos. Este comportamiento es atribuible a que el tiempo de relajación del espín no es mucho mayor que el tiempo de precisión nuclear de Lerner a causa del tamaño de partícula de estas muestras ($700-1\ 300\ \text{\AA}^{\circ}$).

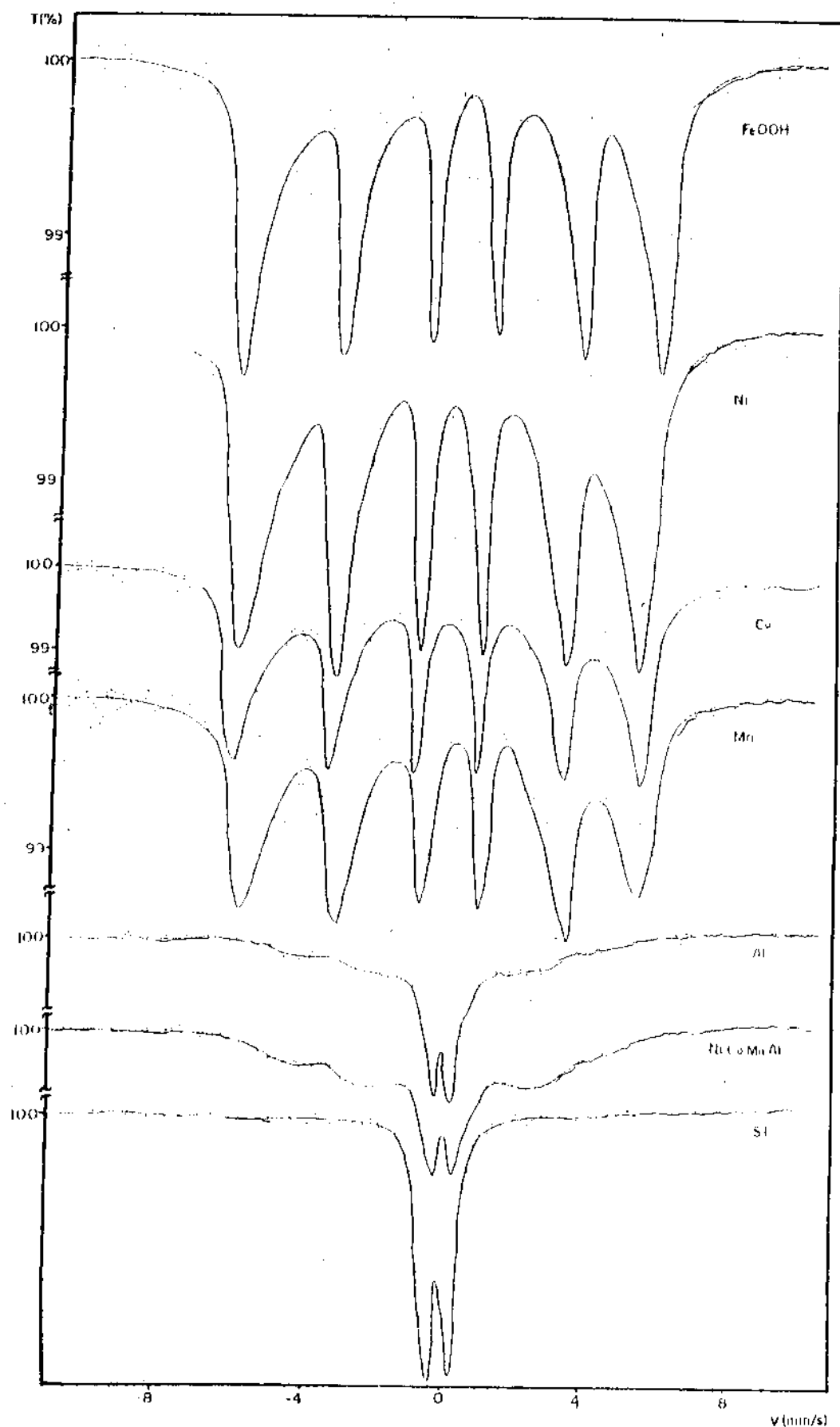


Fig. 2 Espectros Mössbauer de las goethitas sintéticas con sustituyentes.

Para estos tamaños de partículas comienza a manifestarse la relajación en los espectros, pues en el caso de la goethita la temperatura de Neel es cercana a la ambiente ($T_N \approx 30^\circ\text{C}$).

En las muestras con aluminio y con Al, Ni, Co, Mn aparece un doblete./5/ En estas muestras el tamaño de las partículas es menor a 500 \AA .

El espectro de la muestra con silicio también es un doblete debido al pequeño tamaño de sus partículas y al carácter amorfo de la misma.

En la tabla 4A se pueden observar las diferencias en los parámetros Mössbauer. Las muestras sustituidas con manganeso, aluminio y con varios sustituyentes presentan valores mayores de desdoblamiento cuadrupolar (Δ), lo cual indica que estos elementos se incluyen en la estructura de la goethita y contribuyen a aumentar el valor del gradiente de campo eléctrico en el sitio de los núcleos de Fe (III).

TABLA 4A

PARÁMETROS MÖSSBAUER DE LAS GOETHITAS CON SUSTITUYENTES A TEMPERATURA AMBIENTE

Sustituyentes	Corrimiento isomérico δ (m m/s)	Desdoblamiento cuadrupolar Δ (m m/s)	Campo magnético H (K Oe)
(patrón)	0,65	0,28	360
(Co)	0,65	0,25	350
(Ni)	0,65	0,27	347
(Mn) ^a	0,57	0,33	342
(Al) ^a	0,65 0,60*	0,38 0,46*	230 -
(Ni, Al, Mn, Co)	0,65 0,60*	0,34 0,48*	245 -
(Si)	0,61*	0,59*	-

*doblete

El corrimiento isomérico (δ) en el caso de la goethita sustituida con manganeso es mucho menor que en el resto.

Las diferencias en los valores del campo magnético se deben fundamentalmente a diferencias en el tamaño de las partículas.

Para poder precisar las diferencias entre las muestras minimizando la influencia del tamaño de las partículas, se obtuvieron los espectros Mössbauer de las mismas a la temperatura del nitrógeno líquido (figura 3).

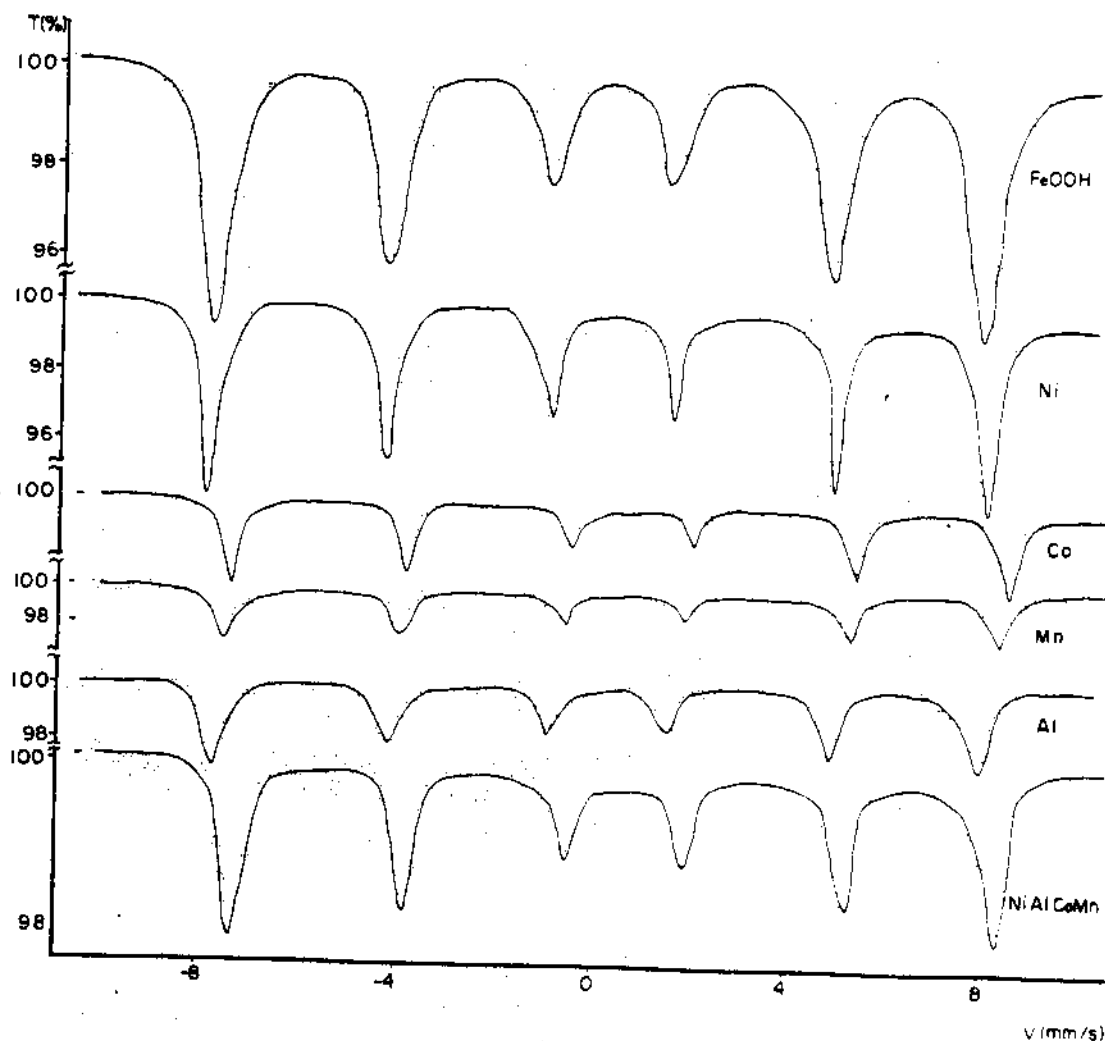


Fig. 3 Espectros Mössbauer de las goethites sintéticas con sustituyentes a la temperatura del nitrógeno líquido

En todos los casos, con excepción de la muestra con silicio, se observa un sexteto; sin embargo la relación entre las líneas del mismo sólo se acerca a la relación teórica en el caso de la goethita sin sustituyentes, en la

sustituida con níquel y en la goethita con varios sustituyentes.

El doblete central en el espectro Mössbauer de la muestra con silicio confirma que no se trata de una goethita, sino de un compuesto amorfo de hierro.

En la tabla 4B se observa que el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) disminuye para todas las muestras con excepción de la sustituida con Ni, lo que demuestra inclusión de los sustituyentes

en la estructura. Los valores del corrimiento isomérico y del campo magnético son más elevados con respecto a sus homólogos a temperatura ambiente.

TABLA 4B

PARAMETROS MÖSSBAUER DE LAS GOETHITAS CON SUSTITUYENTES A LA TEMPERATURA DEL NITROGENO LIQUIDO

Muestra	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H (Koe)
Patrón	0,75	0,23	501
(Co)	0,76	0,23	495
(Ni)	0,75	0,27	494
(Mn)	0,72	0,30	491
(Al)	0,75	0,31	486
(Ni, Al, Mn, Co)	0,73	0,28	484
(Si)			

Análisis térmico diferencial

En la figura 4 se observa el comportamiento térmico de las muestras según sus curvas características de ATD. En las mismas, con excepción de la muestra que contiene silicio, se observa el efecto de deshidroxilación de la goethita a temperaturas entre 275 - 340 °C./6/



La temperatura del endoeffecto varía marcadamente con el tamaño de las partículas, para cris-

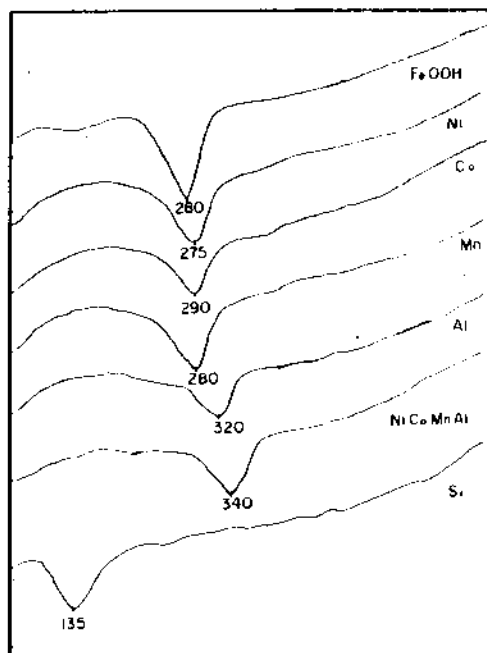


Fig. 4 Derivatogramas de las goethitas sintéticas con sustituyentes.

tales pequeños puede ser muy baja. Esta variación puede deberse también a defectos de la estructura cristalina.

Las muestras con níquel, manganeso y cobalto presentan un comportamiento similar; sin embargo, la presencia de aluminio desplaza este efecto a temperaturas superiores, esto es, les confiere mayor estabilidad térmica, a pesar del pequeño tamaño de sus partículas.

El endoeffecto de deshidratación de las muestras sólo se evidencia en la goethita sin sustituyentes, ello se debe a la pequeña cantidad de agua de hidratación de las muestras y a la sensibilidad utilizada en la obtención de las curvas de calentamiento.

El comportamiento térmico de la muestra con silicio confirma el hecho de que no se trata de una goethita, sino de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo, presentando un endoeffecto de deshidratación a 135°C . /7/

Espectroscopia infrarroja

En las frecuencias $3\ 200$, 900 , 800 , 665 , $450\ \text{cm}^{-1}$ se presentan las bandas de máxima absorción de la goethita. La banda a $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de valencia Fe-O-H mientras que las bandas a 900 y $800\ \text{cm}^{-1}$ se deben a deformaciones Fe-O-H dentro (δ) y fuera del plano (γ) respectivamente. La banda a $665\ \text{cm}^{-1}$ corresponde a desplazamientos de los iones oxígeno de los extremos de la cadena y la correspondiente a $450\ \text{cm}^{-1}$ a vibración de valencia $\text{Fe-O} \dots \text{Fe}$. /8/

En la figura 5 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras. La banda de absorción alrededor de los $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ es muy semejante en todas las muestras, en el caso de las muestras con aluminio y con varios sustituyentes se presenta un ligero desplazamiento hacia mayores frecuencias. En la muestra que contiene silicio esta banda es mucho mayor debido a un mayor contenido de H_2O .

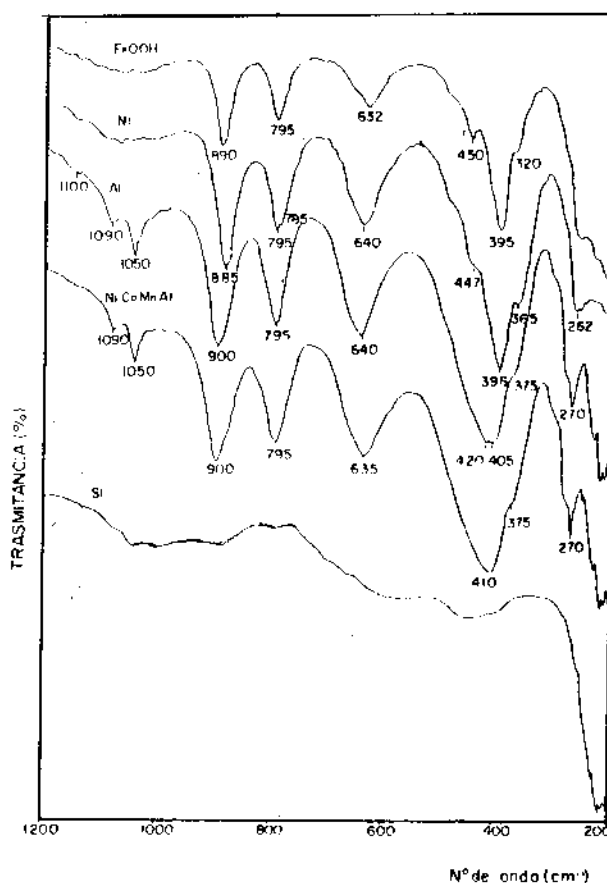


Fig. 5 Espectros IR de las goethitas sintéticas con sustituyentes.

Las bandas (δOH) y (γOH) se desplazan hacia frecuencias mayores cuando la muestra contiene aluminio, lo que evidencia un fortalecimiento de los puentes de hidrógeno debido a la diferencia en cuanto a masa atómica del aluminio y el hierro que ha sido sustituido en sus posiciones octaédricas. La posición de la banda a 650 cm^{-1} se desplaza hacia frecuencias mayores al incrementarse la cristalinidad. /9/ Los resultados obtenidos permiten establecer un orden cualitativo en cuanto a los posibles sustituyentes estudiados que concuerda con el obtenido mediante DRX.

	Sustituyentes					Ni + Co Mn + Al Patrón
	Al	Mn	Ni	Co		
Posición de la banda cm^{-1}	640	-	640	-	635	632
Anchura integral β	0,42	0,49	0,50	0,50	-	0,53

El espectro infrarrojo de la muestra que contiene silicio no presenta las bandas características de la goethita. La banda en $1\,000\text{ cm}^{-1}$ es atribuible a la presencia de silicato y la banda muy ancha a valores bajos de frecuencia a la hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Disolución selectiva de fases amorfas de hierro

La disolución buffer de pH3 de ácido-oxálico de amonio ha sido utilizada para la evaluación del grado de cristalinidad de oxihidróxidos sintéticos. /10, 11/

En la tabla 5 se reportan los resultados obtenidos para las

muestras estudiadas, o sea, el por ciento de hierro disuelto con respecto al contenido total del elemento en la muestra.

Se observan dos comportamientos extremos, el de la muestra que contiene aluminio cuyo contenido de hierro, como fase amorfa está por debajo del 1 % y el de la muestra con silicio que se disuelve completamente indicando nuevamente que no es un compuesto cristalino. Las variaciones que experimentan las demás muestras son parecidas por lo que su cristalinidad es similar, comportamiento que concuerda con el parámetro β 0,50 obtenido mediante DRX.

TABLA 5

DISOLUCION DE LAS GOETHITAS SUSTITUIDAS EN SOLUCION 0,2M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Sustituyente	Contenido Total Fe (%)	Contenido Fe amorfo (%)
(Patrón)	58,75	1,23
(Ni)	57,38	0,74
(Al)	53,43	0,91
(Mn)	55,66	1,51
(Co)	57,38	2,11
(Ni, Al, Mn, Co)	50,79	1,35
(Si)	45,14	100,0

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron y estudiaron mediante DRX, ATD, espectrometría Mössbauer, espectroscopía IR, microscopía electrónica y disolventes selectivos oxihidróxidos de hierro con diferentes elementos: Ni-Co-Mn-Al-Si en concentraciones similares a las que se presentan en los minerales lateríticos cubanos.
2. Se demostró que los productos obtenidos son goethitas con un buen grado de cristalinidad de acuerdo con el carácter de los difractogramas, posición de las bandas de absorción IR, temperatura de deshidroxilación, acción del disolvente selectivo a las fases amorfas de hierro.
3. Se corroboró que la incorporación del silicio como silicato en la etapa de síntesis de la goethita inhibe su formación y da lugar a un producto amorfo.
4. Se corroboró que el aluminio sustituye al hierro en la estructura de la goethita y por ello se aprecian variaciones en el tamaño y la morfología de las partículas, la estabilidad térmica, la frecuencia de las bandas de absorción IR, los parámetros de los espectros Mössbauer y la presencia de fases de hierro.
5. Se evidenció que el níquel, cobalto y manganeso no producen, en las concentraciones estudiadas, variaciones apreciables de las goethitas sintéticas.

BIBLIOGRAFIA

1. KÜHNEL, R.A.; D. VAN HILTEN; H.J. ROORDA: "The crystallinity of minerals in alteration profiles: an example of goethite in laterite profile". Delft Progress. Report.

- Ser E. Geosciences, vol. 1, pp. 1-8, 1974.
2. DIAZ, C.: Programa para la determinación de la red cristalina a partir de los diagramas de polvo. Reporte de aplicación CENIC, 1982.
 3. DIAZ, C., ROQUE PASCUAL R.: Resolución numérica de espectros Mössbauer, DRX, IR, Rev. CENIC, 1981.
 4. SCHWERTMANN, U.; R. M. TAYLOR: The influence of silicate on the transformation of lepidocrocite to goethite. Clays and Clay Min 20, pp. 159-164, 1981.
 5. GOVAERT, A., et al.: "Analysing iron ores with Mössbauer Spectroscopy". Bull Soc. Chim. Belg., No. 85, vol. 5, pp. 251-259, 1976.
 6. MACKENZIE, R.: Differential thermal analysis VI, Cap. 9, pp. 274-275, 1970.
 7. TSIMBAL, E.P.; S.T. SMIZHIELIIEV; I.M. DVERINKOVA: Termograficheskoe issledovanie amorfnoi gidrookisi Zheleza. Zh. Neorganicheskoi Khimii XV, vol. 12, pp. 3175-3177, 1970.
 8. PLIUSNINA, I.I.: Infrakrasnye Spekttry mineralov. Ed. MGU, Moscou, 1977.
 9. SATO, K.; T. SUTO; E. KUROSAWA: "Effect of crystallinity on the infrared spectra of α and γ ferric oxyhydroxides". Nippon Kinsoku Gakkaishi, No. 33, vol. 12, pp. 1371-1376, 1969.
 10. SCHWERTMANN, U.: "Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalat Lösung". Z. Pflanzenernähr-Düng. Bodenkun. Vol. 105, pp. 194-202, 1964.
 11. LANDA, E.R.; R.G. GAST: Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. Clays and Clay Min., vol. 21, pp. 121-130, 1973.

RESUMENES

CARACTERIZACION DE GOETHITAS SINTETICAS SUSTITUIDAS

C. Cordeiro, C. Díaz, F. Domínguez, P. Miranda

Se sintetizaron y estudiaron mediante DRX, ATD, espectroscopía IR, microscopía electrónica y disolventes selectivos, goethitas con diferentes sustituyentes en concentraciones similares a las presentes en los minerales lateríticos cubanos.

Se evidenció que el níquel, cobalto y manganeso no producen, en las condiciones estudiadas, variaciones apreciables en la estructura y propiedades de las mismas. El aluminio sustituye isoméricamente al hierro y en el mismo se aprecian variaciones en el tamaño y morfología de las partículas, estabilidad térmica, espectros IR y Mössbauer y presencia de fases amorfas de hierro.

CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED SYNTHETIC GOETHITES

C. Cordeiro, C. Díaz, F. Domínguez, P. Miranda

Goethites with different substituted elements, in similar concentrations as the ones present in Cuban laterites were synthesized and studied by means of XRD, DTA, IR Spectroscopy, Mössbauer Spectrometry, Electron Microscopy and selective dissolution.

Nickel, cobalt and manganese did not produce in the conditions of the present research significant variations in the structure and properties of goethites. Aluminium replaces iron isomorphically and for this reason changes in size, morphology, thermal stability, IR and Mössbauer Spectra and presence of amorphous phases of iron were observed.

EXTRACCION DE Ni (II) Y Co (II) CON ACIDO CAPRILICO Y 4- PICOLINA

Blanca Hernández Martínez, Gisela Peralta Meseguer, Francisco Abreu
Listé, Juan Fuerte Reyes

Facultad de Química-Física. Universidad Central de Las Villas

INTRODUCCION

La extracción de metales continúa siendo un objetivo importante en el trabajo de muchos investigadores, debido a las aplicaciones de esta técnica de separación, tanto con fines industriales como analíticos.

Dentro de los extrayentes que se utilizan ampliamente en la actualidad para la extracción y separación de metales, se encuentran los ácidos monocarboxílicos alifáticos y sus mezclas con otros ligandos./1-15/

En la extracción de metales con ácidos carboxílicos se reportan resultados que son considerados un mecanismo fundamental, el intercambio iónico con el paso de una cantidad de protones a la fase acuosa equivalente al estado de oxidación del catión correspondiente. Algunos de estos autores han investigado parámetros de interés industrial como la determinación de los flujos, gastos de reactivos y otros./7-8/

También se conocen trabajos sobre la utilización del método con fines analíticos./9, 10/ El uso de estos ácidos en la extracción selectiva presenta algunos inconvenientes relacionados con el intervalo de pH en el que ocurre la extracción, que generalmente es estrecho; además, la separación de las fases resulta difícil, particularmente a pH básicos.

Se reporta en diversos trabajos el uso de mezclas de aminas y ácidos carboxílicos en la extracción de metales. /11-15/ En los mismos se estudian las isoterms de extracción en función del pH de equilibrio de la fase acuosa y sus resultados generalmente muestran que la presencia de las aminas mejora el proceso de extracción evitando la formación de películas en la interfase, probablemente por la formación de sales básicas. Además, la introducción de aminas amplía el intervalo de pH donde ocurre la extracción.

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

Dentro de los ácidos carboxílicos investigados se encuentra el ácido caprílico, el ácido cáprico y otros. La influencia de aminas como la piridina, la 2-picolina, etc., en la extracción de estos ácidos ha resultado positiva, por lo que resulta de interés evaluar otros derivados como la 4-picolina. /16/

Teniendo en cuenta lo antes señalado, el presente trabajo tiene como objetivo investigar la extracción de Ni(II) y Co(II) utilizando como extrayente el siguiente sistema: ácido caprílico-4-picolina-cloroformo.

PARTE EXPERIMENTAL

Los principales reactivos utilizados son los siguientes: ácido caprílico, 4-picolina, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y cloroformo, todos de calidad puros para análisis, con excepción de la amina, que fue purificada por destilación.

El extrayente utilizado para estudiar la distribución de Ni(II) y Co(II) en función del pH fue preparado a concentraciones 1 mol . L^{-1} del ácido y 0,5 mol . L^{-1} de la amina en cloroformo. Como fase acuosa se utilizaron disoluciones que contenían Ni(II) o Co(II) en concentraciones 10^{-3} mol . L^{-1} .

Para determinar el número de moléculas de amina coordinadas a los complejos extraídos se utilizaron como extrayentes soluciones cloroformicas en las cuales la concentración de la amina variaba en el rango de 0,05 a 1,2 mol . L^{-1} y

la concentración del ácido se mantenía constante e igual a 1 mol . L^{-1} . Las disoluciones acuosas contenían el ion metálico correspondiente en concentraciones de 10^{-3} mol . L^{-1} y un sistema buffer apropiado que permitió regular el pH al valor correspondiente al 50 % de extracción del metal con el extrayente estudiado.

Las fases acuosas y orgánicas se pusieron en contacto en relación de volúmenes 1 : 1 y se agitaron durante 15 minutos, que es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio según experimentos preliminares.

Después de cada extracción se separaron las fases, se centrifugó la fase acuosa y se midió el pH en un pH metro Metröhm modelo E510. Además, se determinó el contenido del metal por colorimetría usando como reactivos específicos nitroso-R-sal para el cobalto y dimetilgloxima para el níquel. /17/

Se registraron espectros en la región visible a los extractos obtenidos en la distribución de ambos metales, usando un espectrofotómetro Spekord SP 600.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de 4-picolina en la extracción de Ni(II) y Co(II) con ácido caprílico se muestran en las figuras 1 y 2.

En las curvas obtenidas se observa que el % de extracción aumenta con el pH, alcanzando valores máximos de 96,6 para el Ni(II) y

89,7 para el Co(II). En ambos casos la presencia de la amina da lugar a un corrimiento de las dependencias obtenidas hacia pH menores, con relación a las del ácido./16/ Esto se refleja mediante el valor de los pH de semiextracción y el intervalo donde el porcentaje de extracción es superior a 80, los que se muestran en la tabla 1. Dicho comportamiento favorece el proceso de extracción, si se tiene en cuenta que en la zona básica se forman películas sólidas en la interfase, lo cual hace más difícil su separación. El mencionado efecto indica que la amina posiblemente participe en el proceso de extracción.

Si se compara el desplazamiento de las isotermas de extracción para ambos metales se puede observar que el Ni(II) provoca un corrimiento mayor con relación a la extracción de Co(II) con el extrayente

estudiado (resultados en la tabla 1). Como se observa, la diferencia en los pH de semiextracción de ambos metales es la unidad, lo que posibilita la separación parcial de los mismos.

Para determinar la composición del complejo extraído se encontró el número de protones que se intercambian en el proceso de extracción mediante la representación gráfica del $\log D$ en función del pH de equilibrio de la fase acuosa (figura 3, tabla 2). La pendiente de la recta obtenida es de 1,70 para el Ni(II) y 1,85 para el Co(II), por lo que se puede considerar la coordinación de dos iones carboxilato en ambos complejos extraídos. Resultados similares se reportan en la literatura para la extracción de metales con ácidos carboxílicos en presencia de otras aminas./11-13/

TABLA 1

CARACTERISTICAS DE LAS ISOTERMAS DE EXTRACCION DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

Catión	Ligandos	Intervalo de pH donde %E 80	pH _{1/2}
Ni ²⁺	Acido caprílico	6,40 - 8,30	5,90
	Acido caprílico- 4-picolina	4,55 - 13,00	4,10
Co ²⁺	Acido caprílico	6,35 - 8,20	5,80
	Acido caprílico 4-picolina	5,40 - 8,50	5,10

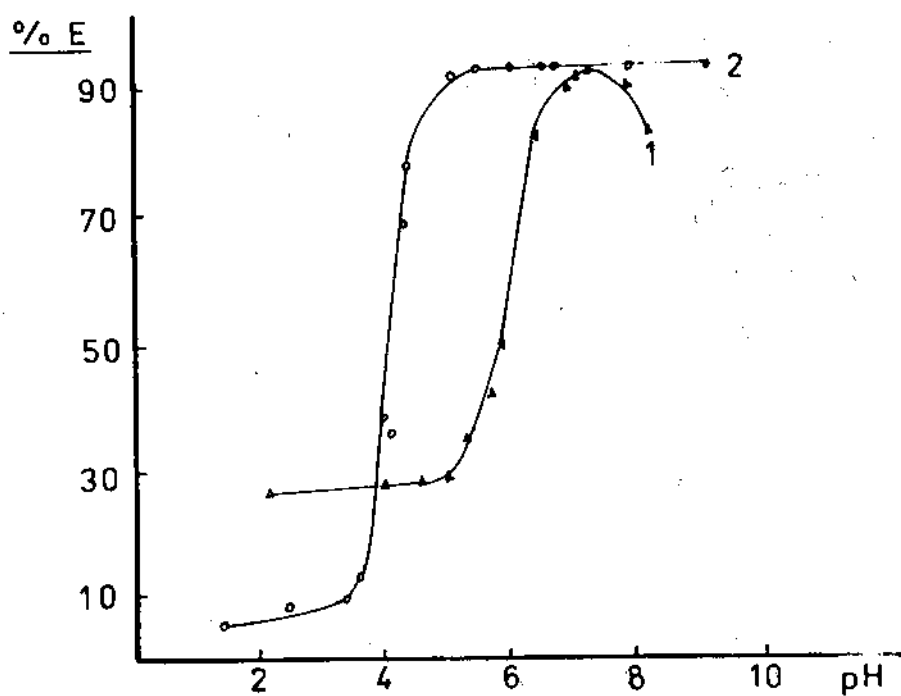


Fig. 1 Influencia de la 4-picolina en la extracción de Ni (II) con ácido caprílico.

1. Acido caprílico
2. Acido caprílico-4-picolina

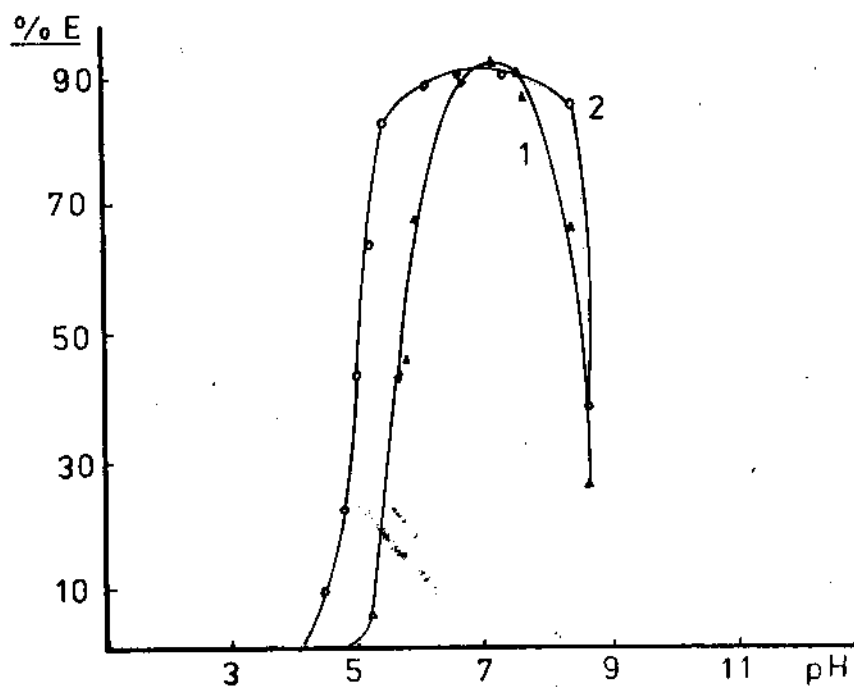


Fig. 2 Influencia de la 4-picolina en la extracción de Co (II) con ácido caprílico.

1. Acido caprílico
2. Acido caprílico-4-picolina

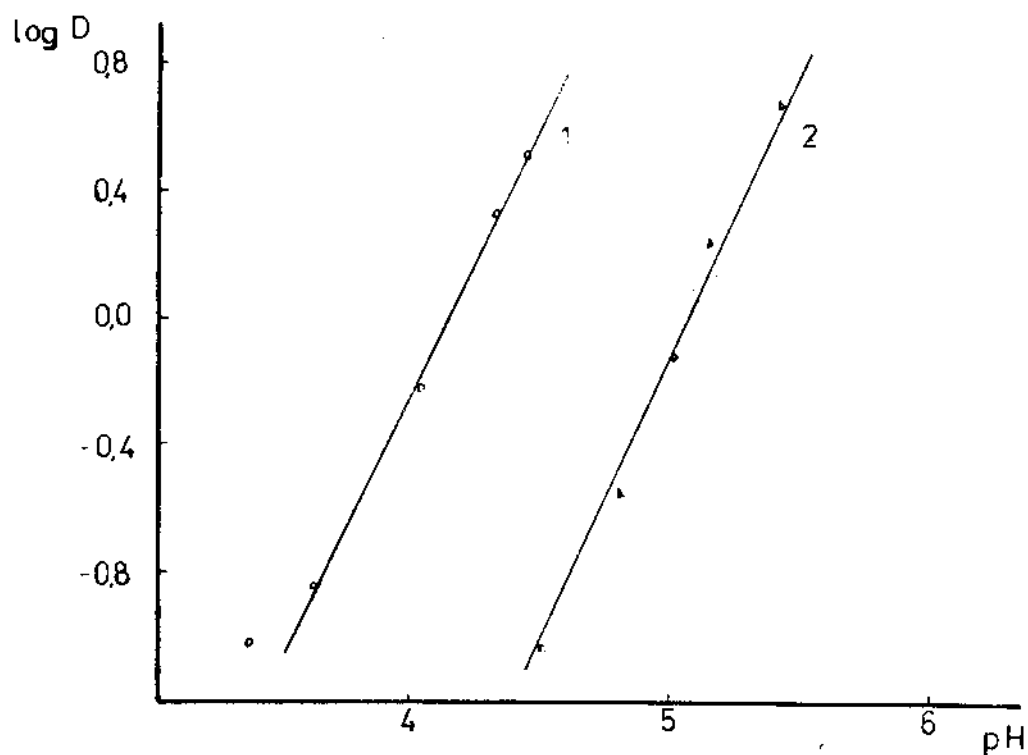


Fig. 3 Dependencia del $\log D$ metal con el pH.

1. Ni (II)

2. Co (II)

TABLA 2

DETERMINACION DEL NUMERO DE PROTONES INTERCAMBIADOS EN LA EXTRACCION DE Ni(II) Y Co(II) CON ACIDO CAPRILICO 4-PICOLINA

Catión	pH	$\log D$	$m = \frac{RCOO^-}{M^{2+}}$
Ni ²⁺	3,60	-0,8452	1,70
	4,02	-0,2218	
	4,12	-0,2622	
	4,29	0,3256	
	4,42	0,5076	
Co ²⁺	4,47	-1,0366	1,85
	4,80	-0,5628	
	5,00	-0,1224	
	5,16	0,2393	
	5,42	0,6707	

También se determinó el número de moléculas de 4-picolina coordinadas al complejo utilizando el método de desplazamiento del equilibrio. En este caso se representó $\log D$ en función del $\log C_{Am}$ obteniéndose dependencias lineales que se muestran en la figura 4. Los datos correspondientes se

ofrecen en las tablas 3 y 4. De ellos se puede inferir que tanto en el complejo de Ni(II) como en el de Co(II) existen dos moléculas de amina coordinadas, lo que coincide con resultados obtenidos por otros investigadores con sistemas similares./12, 14, 15/

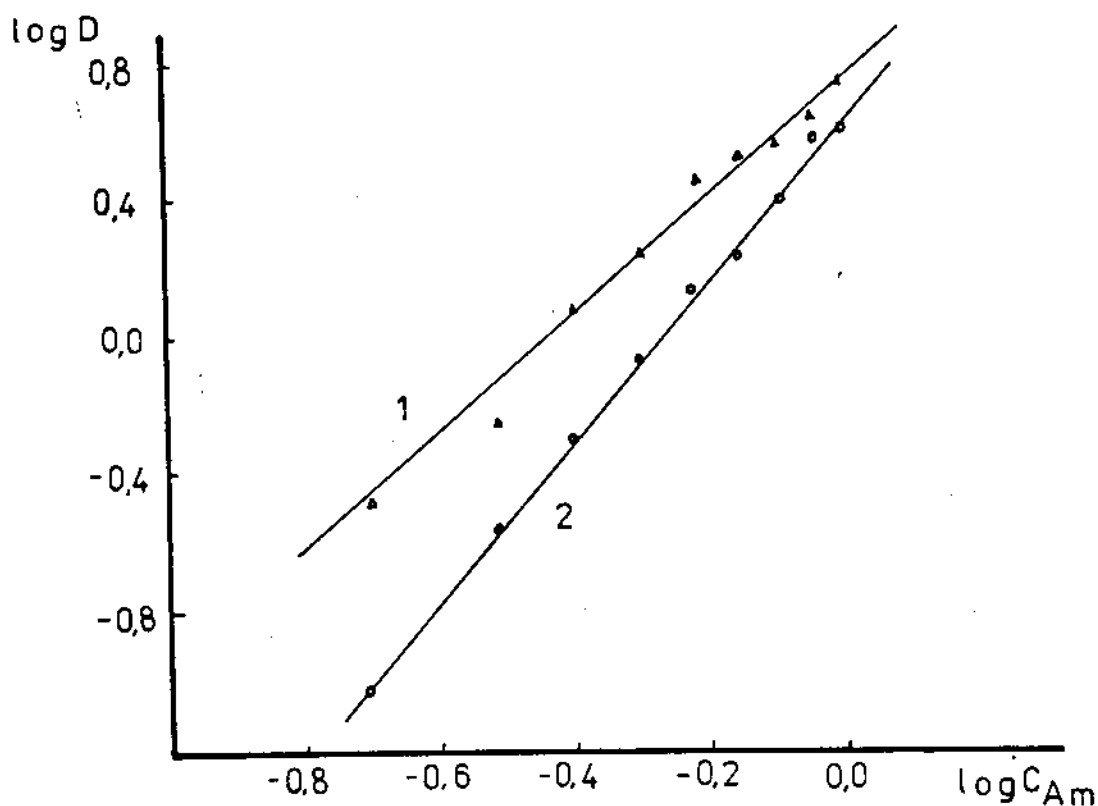


Fig. 4 Dependencia del $\log D$ del metal con el $\log C_{Am}$.

1. Co (II)
2. Ni (II)

TABLA 3

DETERMINACION DEL NUMERO DE MOLECULAS DE 4-PICOLINA COORDINADAS
AL COMPLEJO DE Ni(II) EXTRAIDO

$\log C_{Am}$	$\log D$	$p = \frac{Am}{M^{2+}}$
-1,00	-0,8564	
-0,69	-0,8209	
-0,52	-0,3521	
-0,40	-0,0986	
-0,30	0,1387	1,87
-0,22	0,3429	
-0,15	0,4487	
-0,09	0,6045	
-0,04	0,7713	
0,00	0,8039	

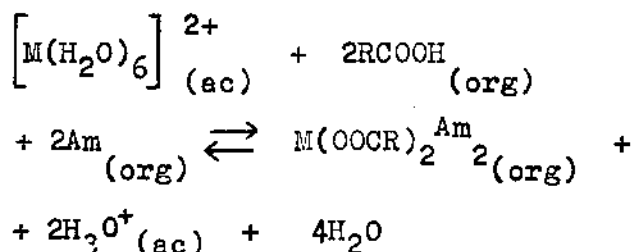
TABLA 4

DETERMINACION DEL NUMERO DE MOLECULAS DE 4-PICOLINA COORDINADAS
AL COMPLEJO DE Co(II) EXTRAIDO

$\log C_{Am}$	$\log D$	$p = \frac{Am}{M^{2+}}$
-0,69	-0,2825	
-0,52	-0,0551	
-0,40	0,2682	
-0,30	-0,4356	1,86
-0,22	0,6437	
-0,15	0,7153	
-0,09	0,7565	
-0,04	0,8432	
-0,00	0,9453	

Para obtener más información acerca de la composición de los complejos extraídos se registraron los espectros VIS a los extractos correspondientes a cada metal. En el espectro del extracto de Co(II) aparece una banda ancha cuya longitud de onda máxima corresponde a 540 nm, mientras que en el de Ni(II) se observan dos bandas de diferente intensidad con máximos a 400 y 700 nm. Estos resultados indican que ambos complejos presentan estructuras octaédricas en las condiciones estudiadas./18/

Todos los datos expuestos sugieren que la extracción de Co(II) y Ni(II) utilizando como extrayente el sistema 4-picolina-ácido caprílico-cloroformo ocurre mediante el siguiente equilibrio:



donde: $M = Co^{2+}$ o Ni^{2+}

$RCOOH = \text{ácido caprílico}$
($C_8H_{16}N_2$)

$Am = 4\text{-picolina } (C_6H_7N)$

CONCLUSIONES

1. Se comprobó que la presencia de 4-picolina en la extracción de Ni(II) y Co(II) con ácido caprílico desplaza las isoterma de extracción hacia pH menores,

con lo que se pueden alcanzar porcentajes altos de extracción en un intervalo de pH mayor que con el ácido como único reactivo extractor, en la zona en que se pueden separar las fases sin dificultad.

2. Se verificó que el extrayente 4-picolina-ácido caprílico-cloroformo, presenta posibilidades para ser empleado en la separación de Ni(II) y Co(II) en el intervalo de pH de 4,1 a 5,1.
3. Mediante espectroscopía visible se verificó que los complejos de Ni(II) y Co(II) en solución para los sistemas estudiados, presentan estructura octaédrica.
4. Se determinó que la composición de los complejos extraídos con ácido caprílico-4-picolina tanto para el Ni(II) como para el Co(II) presenta la siguiente relación de combinación:
metal : ácido : amina : : 1 :
2 : 2.

NOMENCLATURA

D	-Coeficiente de distribución
$pH_{1/2}$	-pH de semiextracción
m	-número de iones carboxilato coordinados
p	-número de moléculas de amina coordinadas
Am	-amina
M	-metal

BIBLIOGRAFIA

1. NOHYUKI, N.; M. NAKAI; M. TONAKA: J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 11, p. 3667, 1970.
2. KOJIMA, J.; M. UCHIDA; M. TONAKA: J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 4, p. 1333, 1970.
3. MIKKAILICHENKO, A.J.; A.M. ROZEN: J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 6, p. 856, 1967.
4. MIKKAILICHENKO, A.J.; M.A. KLIMENKO; V.B. BULGAKOV: J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 3, p. 400, 1972.
5. GINDIN, L.M.; A.VASILIEVO; Russ. J. Inorg. Chem., vol. 2, p. 267, 1965.
6. MANKU, G.S.; A.N. BAHT; B.B. JAIN: J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 8, p. 2533, 1969.
7. GINDIN, L.M. et al.: Tsvetnaya Metallurgia, vol. 12, p. 22, 1961.
8. GINDIN, L.M. et al.: Isv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk, No. 3, vol. 7, p. 95, 1957.
9. ZOLOTOV, Yu. A.: Extraction of Chelate Compounds, Ann Arbor, London, p. 172, 1970.
10. DE ANIL, K. et al.: Solvent Extraction of Metals, Van Nostrand Reinhold Co., London, pp. 28-29, 1970.
11. SUKHAN, V.V.; I.V. PYATNITSKY; V.A. FRANKOVSKI: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, No. 29, vol. 9, pp. 1690-1694, 1974.
12. PYATNITSKY, I.V.; T.A. SOLOBODIENIUK: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, No. 29, vol. 9, pp. 1697-1703, 1974.
13. PYATNITSKY, I.V.; OMODE, AIE; V.V. SUKHAN: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, No. 28, vol. 12, pp. 2317-2323, 1973.
14. PYATNITSKY, I.V.; V.V. SUKHAN; V.A. FRANKOVSKI: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, No. 28, vol. 9, pp. 1696-1704, 1973.
15. PYATNITSKY, I.V.; V.M. SIDORENKO; V.V. SUKHAN: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, No. 26, vol. 7, pp. 1247-1252, 1971.
16. HERNANDEZ, B.; G. PERALTA; P. ABREU: Memorias XI Conferencia de Química, Universidad de Oriente, p. 147, 1985.
17. SANDELL, E.B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, U.S.A., New York, pp. 415-420, 665-674, 1959.
18. COTTON, F.A.; G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry, Ed. Revolucionarias, Instituto Cubano del Libro, p. 871, 1966.

RESUMENES

EXTRACCION DE Ni(II) Y Co(II) CON ACIDO CAPRILICO Y 4-PICOLINA

Blanca Hernández Martínez, Gisela Peralta Meseguer, Francisco Abreu Listé, Juan Fuerte Reyes

Se investigó la extracción de Ni(II) y Co(II) con ácido caprílico en presencia de 4-picolina, usando como diluyente cloroformo, comprobándose que la presencia de la amina incrementa la capacidad de extracción de ácido.

Se obtuvieron las isotermas de distribución de los sistemas mencionados y se determinaron los pH de semiextracción de los metales.

De los datos experimentales obtenidos se comprobó que la mezcla ácido caprílico-4-picolina-cloroformo presenta buenas propiedades para ser empleada en la separación de ambos metales.

La composición de los complejos extraídos fue determinada por el método del desplazamiento del equilibrio, encontrándose que los mismos presentan una relación metal:ácido:amina de 1:2:2.

SOLVENT EXTRACTION OF NICKEL (II) AND COBALT (II) WITH CAPRYLIC ACID AND 4-PICOLINE

Blanca Hernández Martínez, Gisela Peralta Meseguer, Francisco Abreu Listé, Juan
Fuerte Reyes

The extraction of Ni (II) and Co (II) with caprylic acid in the presence of 4-picoline using chloroform as solvent was investigated. It was revealed that the amine increases the extraction capacity of the acid.

The isotherms of distribution corresponding to the previous systems were obtained, and the pH values corresponding to 50 % extraction ($pH_{1/2}$) of these metals were determined.

From the experimental data obtained it was found that caprylic acid-4-picoline-chloroform mixture present good properties to be applied to the separation of both metals.

The composition of the extracted complexes was determined by the equilibrium shift method and it was found that the metal:acid:amine relation is 1:2:2.

EVALUACION DE LA OXIMA Y LA TIOSEMICARBAZONA DE LA DESILANILINA COMO EXTRAYENTES DE COBRE

J. A. Ibarra, R. C. Bermúdez, R. E. Abdala

Facultad de Química. Universidad de Oriente

INTRODUCCION

De los numerosos reactivos utilizados en la extracción líquido-líquido, son particularmente importantes los agentes quelatos. Estos compuestos son ligandos polidentados capaces de unirse a un catión metálico para formar complejos de estructura cíclica llamados quelatos./1/

Los quelatos son compuestos excepcionalmente estables, muy insolubles en agua, pero frecuentemente solubles en solventes poco polares./1/ Estas propiedades en la solubilidad de los quelatos, hacen de los mismos reactivos muy útiles para la extracción de iones metálicos disueltos en fase acuosa.

Se conocen gran cantidad de agentes quelantes orgánicos y se utilizan ampliamente para la separación y concentración de casi cualquier elemento del sistema periódico./2/

En este trabajo se estudian algunas características de la tiosemicarbazona de la desilanilina (TDA) y de la oxima de la desilani-

lina (ODA) como agentes quelantes en la extracción de cobre, ya que de acuerdo con su estructura, tanto la ODA como la TDA poseen grupos atómicos que los hacen capaces de actuar como agentes quelantes. /3-7/

PARTE EXPERIMENTAL

De la literatura se conoce que en el proceso de quelación y extracción del cobre, por medio de TDA y ODA debido a los grupos que poseen, se considera la acidez, la fuerza iónica y la concentración del metal como factores fundamentales.

Para considerar la interrelación en estos factores y llevar a cabo el estudio en condiciones óptimas, se hizo un diseño factorial de estas variables con dos niveles, en presencia de dos aniones diferentes (cloruro y sulfato).

Para un conjunto de experimentos se utilizan dos valores de pH (2,5 y 4,5), dos concentraciones de metal (50 mg/l y 100 mg/l) y dos niveles de fuerza iónica (1,5 y 3,0).

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

Partiendo de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se prepararon las soluciones modelos. La fuerza iónica y el pH se ajustaron con Na_2SO_4 y H_2SO_4 respectivamente para el medio ácido-sulfato y con Na Cl y HCl para el medio ácido cloruro.

La tiosemicarbazona de la desilánilina (TDA) y la oxima de la desilánilina (ODA) fueron sintetizadas y caracterizadas en el departamento de Derivados de la Caña de la Facultad de Química de la Universidad de Oriente, según métodos conocidos.

Las soluciones del extractante se preparan disolviendo 190,4 mg de ODA por cada 100 ml de cloroformo y 226,9 mg de TDA por 100 ml de este disolvente. Se escogieron estas concentraciones con el objetivo de mantener una proporción 2:1 complejante: cobre, considerando el volumen de las fases acuosas y orgánicas.

Las extracciones se realizarán agitando 10 ml de la disolución acuosa con 5 ml de la disolución clorofórmica en cada experimento.

La temperatura se mantuvo constante en 28°C . Se agitó mediante un agitador de frascos durante 60 minutos, condición en la cual se logra el equilibrio. Durante el proceso no se formaron emulsiones persistentes. Al cesar la agitación las fases se separaban rápidamente. Las concentraciones de cobre se determinaron por el método de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas 1 a 4 se muestra el diseño factorial y los resultados obtenidos. En estas tablas la extracción viene expresada en función del coeficiente de distribución D , el cual comprende todas las especies del mismo componente en las respectivas fases.

$$D = \frac{M_o}{M_a} \quad (1)$$

donde M_o y M_a representan las concentraciones del metal en la fase orgánica y en la fase acuosa respectivamente. Por motivos prácticos la extracción también viene expresada en función del grado de extracción, % E

$$\% E = \frac{100 D}{D t + (V_s / V_o)} \quad (2)$$

donde V_a y V_o son los volúmenes de las fases acuosa y orgánica respectivamente./8/

El análisis de los resultados de la tabla 1 muestra que el modelo es lineal respecto a los factores; todos los factores no influyen, es decir, la extracción se realiza con resultados similares en cualquier condición experimental de las estudiadas.

El análisis de los datos de la tabla 2 da por resultado que el modelo es lineal respecto a los factores, influyendo todos en el proceso de extracción.

TABLA 1

ESQUEMA DEL DISEÑO FACTORIAL Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EXTRACCIONES

Extrayente: ODA

Medio: Cloruro

Exp. No.	pH	J	[Cu ²⁺] mg/l	[Cu ²⁺] mg/l	D	% E
1	2,5	1,5	51	41	0,49	19,7
2	2,5	1,5	97	85	0,28	12,3
3	4,5	1,5	46	27	1,41	41,3
4	4,5	1,5	97	32	4,06	67,0
5	2,5	3,0	46	41	0,24	10,7
6	2,5	3,0	97	24	6,08	75,2
7	4,5	3,0	46	34	0,71	26,2
8	4,5	3,0	97	29	4,69	70,1

TABLA 2

ESQUEMA DEL DISEÑO FACTORIAL Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EXTRACCIONES

Extrayente: ODA

Medio: Sulfato

Exp. No.	pH	J	[Cu ²⁺] mg/l	[Cu ²⁺] mg/l	D	% E
1	2,5	1,5	51	32	1,19	37,3
2	2,5	1,5	103	88	0,34	14,5
3	4,5	1,5	46	25	1,68	45,7
4	4,5	1,5	97	48	2,04	50,5
5	2,5	3,0	51	42	0,43	17,7
6	2,5	3,0	97	68	0,85	29,8
7	4,5	3,0	46	32	0,88	30,6
8	4,5	3,0	97	45	2,31	53,6

Los resultados de la tabla 3 indican que el modelo se acerca al modelo lineal.

TABLA 3

ESQUEMA DEL DISEÑO FACTORIAL Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EXTRACCIONES

Extrayente: TDA

Medio: Cloruro

Exp. No.	pH	J	[Cu ²⁺]	[Cu ²⁺]	D	% E
1	2,5	1,5	51	0,7	143,7	98,6
2	2,5	1,5	97	1,3	147,2	98,7
3	4,5	1,5	46	0,3	304,7	99,3
4	4,5	1,5	97	0,3	644,7	99,6
5	2,5	3,0	46	0,8	113,0	98,3
6	2,5	3,0	97	1,1	174,4	98,9
7	4,5	3,0	46	0,6	151,3	98,5
8	4,5	3,0	97	0,6	321,3	99,4

Del análisis de los datos de la tabla 4 resulta que el modelo no es lineal respecto a los factores estudiados. El grado de extracción % E, depende fundamentalmente del pH.

TABLA 4

ESQUEMA DEL DISEÑO FACTORIAL Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EXTRACCIONES

Extrayente: TDA

Medio: Sulfato

Exp. No.	pH	J	[Cu ²⁺] mg/l	[Cu ²⁺] mg/l	D	% E
1	2,5	1,5	51	46	0,22	9,91
2	2,5	1,5	103	91	0,26	11,5
3	4,5	1,5	46	1	90,0	97,8
4	4,5	1,5	97	4	46,5	95,9
5	2,5	3,0	51	45	0,27	11,9
6	2,5	3,0	100	80	0,25	11,1
7	4,5	3,0	46	trazas		100
8	4,5	3,0	97	1	192	98,9

De acuerdo con estos resultados se evidencia que son dos los factores más importantes en el comportamiento de la extracción; la acidez (pH) y la naturaleza de los aniones.

Con los resultados de las tablas 1 a 4 se muestra que a igualdad de condiciones (pH, pureza iónica y concentración del metal) la TDA es mejor extrayente que la ODA.

Con ODA en medio ácido sulfúrico se logra una extracción máxima de 53,5 % y de 70,1 % en medio clorhídrico, mientras que con TDA se logra 98,9 % y 100 % respectivamente.

En las figuras 1 y 2 se pone de manifiesto lo expresado anteriormente, donde se representa el grado de extracción, el % E, frente al valor del pH, utilizando TDA como extrayente en dos medios aniónicos distintos: ácido-cloruro y ácido-sulfato.

En la figura 1 se aprecia el comportamiento de las extracciones con TDA en medio ácido-sulfato. En este caso el % E experimenta poca variación entre los valores de pH de 0,5 a 2,5; pero a partir de pH = 3 se indica un aumento apreciable de % E, desde 22 % hasta 68 % a pH = 5.

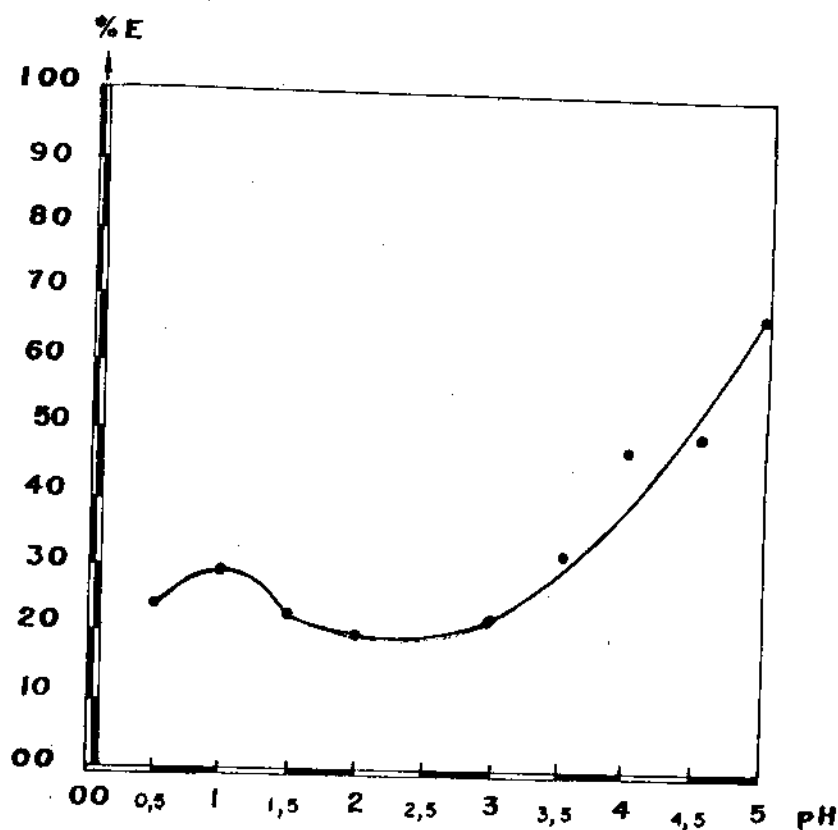
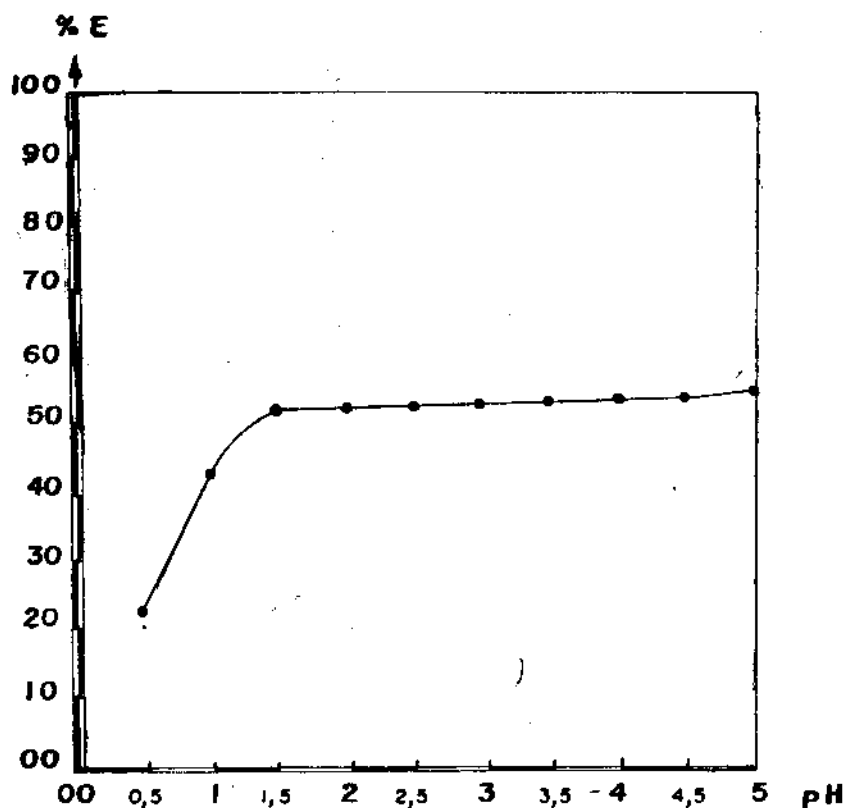


fig 1



Durante el proceso de extracción la fase orgánica puede tomar color rosado o verde, en dependencia del pH y de los aniones presentes. La coloración rosada corresponde siempre a un bajo porcentaje de extracción (20 - 32 %); la verde a mayor extracción (64 - 96 %).

En la extracción con TDA en medio sulfato el punto de transición de color está en pH = 3.

Como se observa en la figura 2, la extracción de cobre se propicia en medio cloruro, pues ya a pH 0,5 se logra un 63 % de extracción.

En este caso la extracción experimenta un rápido aumento entre pH 0,5 y 1,5; manteniéndose constante entre 1,5 y 4,5 con 94 % E,

aumentando finalmente a 96 % E a pH = 5.

La coloración de la fase orgánica es siempre verde en medio ácido-cloruro y solamente se intensifica el color al aumentar el pH.

De la comparación de las figuras 1 y 2 se evidencia una mejor extracción en medio ácido-cloruro que en medio ácido-sulfato.

CONCLUSIONES

1. Se evaluaron como extrayentes de cobre la tiosemicarbazona de la desilanilina y la oxima de la desilanilina, considerando como factor que influye sobre la extracción la acidez, la fuerza iónica y la concentración del catión.

2. La tiosemicarbazona de la desilánilina resulta mejor extractante que el derivado oxima.
3. La tiosemicarbazona extrae mejor en medio ácido-cloruro que en medio ácido-sulfato.

BIBLIOGRAFIA

1. MAY, I.; L. SCHUBERT: "Reactive Groups as reagent: Inorganic applications. En Volthoff y Elvina Treatise on Analytical Chemistry, Parte 1, vol. 2; Interscience Publishers, New York, London, 1961.
2. TARASOV, V.V.; R.S. BERMUDEZ: Fundamentos de la extracción líquido-líquido, Parte I. Termodinámica y Cinética de los procesos de extracción. Universidad de Oriente, 1985.
3. BELL, C.F.; K.A. LOTT: Modern Approach to inorganic chemistry. Primera Edición Revolucionaria, Instituto del Libro, 1967.
4. GRINGAS et al.: The Preparation of some Thiosemicarbazones and their copper complexes Caw. J. Chem., vol. 40, p. 1054, 1962.
5. BLUMBERG, W.E.; J. PEISACH: "Bis: (Thiosemicarbazone) and other nitrogen and sulfur ligated complexes of copper (II)". J. Chem. Phys., vol. 49, No. 4, p. 1798, 1968.
6. BROWN, G.H.; E.M. SALLEC: Química Cuantitativa. Editorial Reverte S.A., 1967.
7. VOLTHOFF, I.M.; E.B. SANDELL: Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 3ra. Edición, The MacMillan Co, 1963.
8. DE, A.K. : Separation of Heavy Metals. Primera Edición, Pergamon Press, 1961.

RESUMENES

EVALUACION DE LA OXIMA Y LA TIOSEMICARBAZONA DE LA DESILANILINA COMO EXTRAYENTES DE COBRE

J.A. Ibarra, R.C. Bermúdez, R.E. Abdala

En el trabajo se realiza la evaluación de la oxima y la tiosemicarbazona de la desilánilina como extractante de Cu (II), empleando como solvente cloroformo, teniendo en cuenta la influencia de los factores (pH, fuerza iónica y concentración del metal). En los resultados se observa que el grado de extracción con la tiosemicarbazona es de 95 %.

OXIME AND THIOSEMICARBAZONE EVALUATION AS COPPER EXTRACTORS

J.A. Ibarra, R.C. Bermúdez, R.E. Abdala

In this work it was studied desilaniline and thiosemicarbazone as extracting agents of Cu (II). Chloroform was used as solvent.

It was evaluated the influence of pH, ionic force and metal concentration in the extraction process.

From the results obtained, it was found that extraction grade of Cu (II) with thiosemicarbazone was 95 %.

DETERMINACION FOTOCOLORIMETRICA DE OLIGOMEROS DE POLIOXIETILENO Y DE SUS PRODUCTOS DE CONDENSACION CON ISOCIANATOS

Marino N. Rodriguez, Anolan Fiol, José A. Siso

Centro de Investigaciones Químicas, Ministerio de la Industria Básica

INTRODUCCION

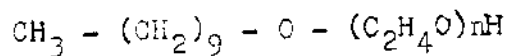
En la literatura especializada aparecen varios métodos para la determinación cuantitativa del porcentaje de tensioactivo no-iónico existente en un producto. La mayoría de estas técnicas se basan en reacciones que involucran al grupo óxido de etileno presente en casi todos los tensioactivos de este tipo. Los métodos gravimétricos generalmente se fundamentan en la formación de complejos de baja solubilidad entre la cadena de óxido de etileno y heteropoliaácidos inorgánicos como el ácido fosfomolibdico /1-3/ o con cobaltotiocianato de amonio. /4-6/ Métodos volumétricos en que se valora el precipitado son los de Schoenfeldt /2/ y Scher /7/, también se ha utilizado el fenol como valorante directo. /8, 9/ Dentro de los métodos instrumentales, son la espectrofotometría visible /10-13/, la ultravioleta /14/ y la bisperometría /15/ los que mejores resultados han dado.

En este trabajo se ha aplicado una rápida y sencilla variante del método de Brown y Hayes /5/, en la determinación de la concentración de dos series de tensioactivos de baja acción espumante sintetizados por el autor, partiendo de alcoholes grasos polioxiethylados e isocianatos /16-18/, estudiándose la naturaleza del complejo formado, así como la influencia que el tipo de estructura y el grado de polimerización del oligómero sintetizado ejercen sobre la coloración del mismo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Los alcoholes grasos etoxilados fueron suministrados por la firma BASF. Tienen la fórmula general:



donde:

$n = 3, 5, 6, 7 \text{ y } 11.$

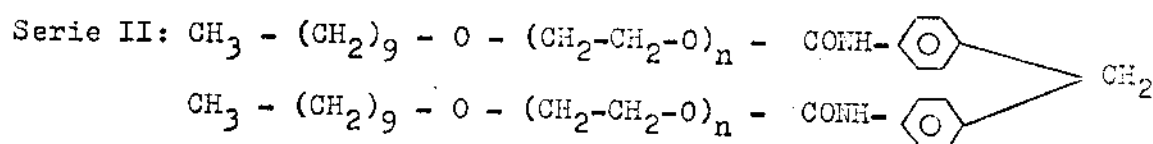
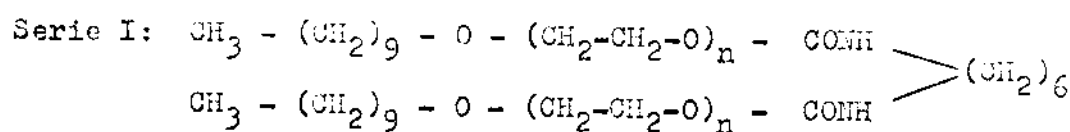
Los isocianatos (hexametilendisisocianato y 4,4 difenil-metandisisocianato) fueron suministrados por la firma BAYER.

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

La síntesis se efectuó según se reporta en /16/
 Las fórmulas generales para la series estudiadas son:



Método

Para la determinación de la concentración de los productos sintetizados se desarrolló una variante fotocolorimétrica basada en el método de Milwidsky /19, 20/ mediante técnicas de diseño de experimentos.

Según la técnica desarrollada se pesa una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 0,1 g del tensioactivo, se disuelve en 30 ml de una mezcla propanol-agua (1:3), neutralizándose el sistema si fuera necesario y enrasándose a 50 ml con el mismo solvente. 3 ml de esta solución, 10 ml de cloruro de metileno, 10 ml del reactivo de cobaltotiocianato de amonio (30 g de nitrato de cobalto, 143 g de cloruro de amonio y 256 g de tiocianato de potasio en 1 litro de agua) y 2 ml de agua se vierten en un embudo separador de vástago corto. Se agita durante un minuto y se pesa de la fase inferior directamente a la celda del fotocolorímetro. La intensidad del color se mide a 600 nm.

El % de tensioactivo presente en la muestra (T) se determine con

auxilio de la curva de calibración para el producto evaluado y la ecuación:

$$T = \frac{\text{mg}}{P \times 0,06} \times 100$$

donde:

mg = lectura de la curva de calibración, en mg

P = peso total de muestra, en mg.

Preparación de la curva de calibración

Pese 0,1000 g del patrón. Disuélvelo en 30 ml de la mezcla propanol-agua (1:3), neutralízalo si fuera necesario y enraca a 50 ml con el mismo solvente (solución A). Coloque en un embudo separador 10 ml de cloruro de metileno, 10 ml del reactivo de cobaltotiocianato, 0,5 ml de solución A y 4,5 ml de agua destilada. Proceda de igual manera que la explicada para la determinación en la muestra (este punto corresponde el valor 1mg en el gráfico).

Repita el procedimiento anterior usando diferentes cantidades de la solución A y completando hasta 5 ml con agua destilada.

Prepare el gráfico de extinción vs. miligramos de tensioactivo con al menos cinco puntos (la gráfica debe ser lineal).

RESULTADOS

En la figura 1 se muestra la posibilidad de aplicar la técnica de Milwidsky, antes citada /19/, en la determinación fotocolorimétrica de los alcoholes grasos etoxilados que sirvieron de base para la síntesis. Nótese que para todos los productos analizados, desde el grado de polimerización tres hasta once, se produjo el desarrollo del color característico de la formación del complejo cobaltotiocianato-aducto de óxido de etileno.

Estos resultados entran en pugna con la hipótesis de Crabb y Per-

singer /21, 22/ sobre la estructura de dicho complejo. Según estos autores, sólo cadenas de óxido de etileno con grado de polimerización iguales o mayores que seis, pueden dar la coloración azul característica del sistema cobaltotiocianato aducto de óxido de etileno al ser necesarios al menos seis oxígenos para cubrir los seis vértices del complejo octaédrico formado por un cobalto (II) como núcleo central y los oxígenos de la cadena de óxido de etileno como ligandos. Las dos valencias primarias del cobalto (estado de oxidación 2+) son saturadas por un complejo plano de cobaltotiocianato. La estructura propuesta por Crabb y Persinger fue:

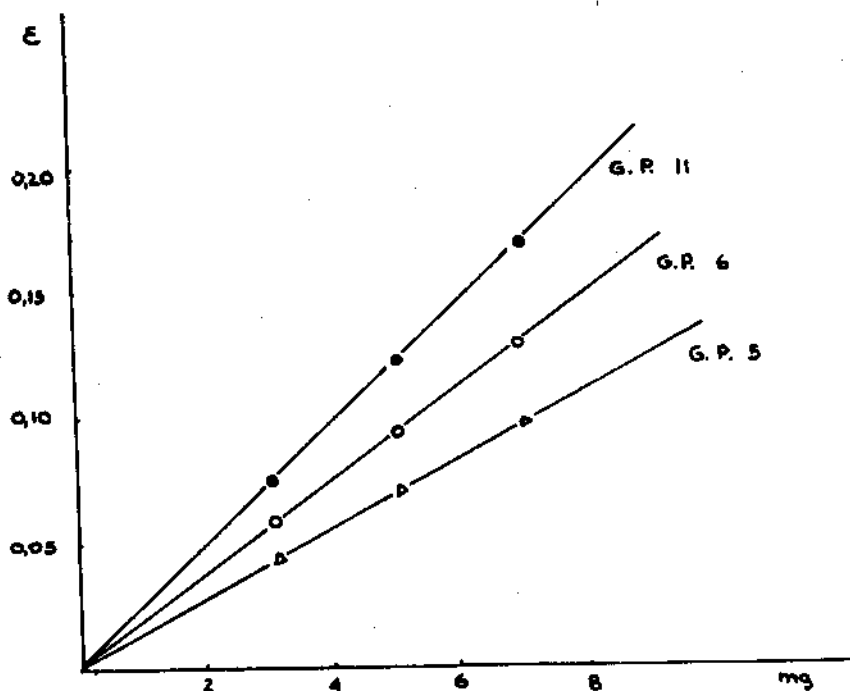
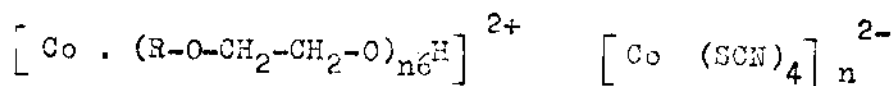
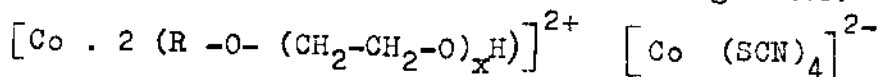


Fig. 1 Variación de las extinciones en función de la concentración y el grado de polimerización (G.P.) del decanol etoxilado.



siendo n un número entero igual o mayor que uno.

Una variante sobre la posible forma del complejo, consecuente nuestros resultados experimentales y con la geometría característica de las cadenas de óxido de etileno, sería el siguiente:



donde x sería un valor igual o mayor que tres y tan elevado como las características de R lo permitan. En función de estas características y a partir del momento en que x sea al menos igual a seis, se podrá asociar, con mayor o menor dificultad un nuevo núcleo cobaltoso a las dos cadenas polioxi-etilénicas.

La suposición fundamental introducida de que cada cobalto forma un complejo plano asociado con dos cadenas de polioxi-etileno, no sólo explica el hecho de que productos con un grado de polimerización de tres presentan la coloración, sino que la misma hace factible que el polioxi-etileno se pueda asociar al cobalto sin que para ello tenga que romperse la fuerte estructura en zigzag característica de la cadena poliglicólica /23/, al quedar el oxígeno intermedio de la misma libre y fuera del plano de coordinación del complejo. Aspectos como la geometría de la cadena de óxido de etileno y la inestabilidad del complejo octaédrico del Co^{2+} (hibridación d^2sp^3 con un electrón en el nivel 4d que se pierde fácilmente) no fueron analizados por los autores antes citados, al plantear su modelo explicativo de la asociación cobalto-óxido de etileno. A la luz de estas consideraciones y aún sin tener en cuenta que productos con grados de polimerización inferiores a seis produzcan la coloración, resulta muy poco probable que la cadena polioxi-etilénica pudiera distorsionarse al extremo de que sus seis oxígenos ocupen seis vértices del hipotético octaedro planteado por Crabb y Persinger.

También en la figura 1 se aprecia, en concordancia con lo reportado anteriormente por los autores para estructura del tipo alquilfenol poliglicólico /24/, la imposibilidad de establecer relaciones entre el grado de polimerización del oligómero y la intensidad de la coloración del complejo.

Al aplicar la variante de Milwidsky a los nuevos tensioactivos sintetizados, se obtuvieron valores muy bajos para el coeficiente de extinción. La figura 2 ejemplifica este planteamiento. En la misma se han trazado las rectas Lambert-Beer para el dodecanol heptaoxi-etilado y para el producto de condensación que se obtuvo a partir de este al-

cohol con hexametilén diisocianato. El hecho de que las transmittancias del producto de condensación estén siempre por encima de un 90 %, hace inaplicable la técnica para dicho producto. Al ensayarse la misma para los condensados de 4,4 difenil metano-diisocianato con los alcoholes grasos polioxietilados se obtuvieron coloraciones también bajas.

(8 con tensioactivos, 8 blancos y 6 del punto central, para analizar varianza y significación de los coeficientes). La optimización se realizó mediante el método de ascensión por el gradiente. Las mejores condiciones son las recomendadas en la parte experimental. En las figuras 3 y 4 aparecen las curvas extinción-concentración, obtenidas al apli-

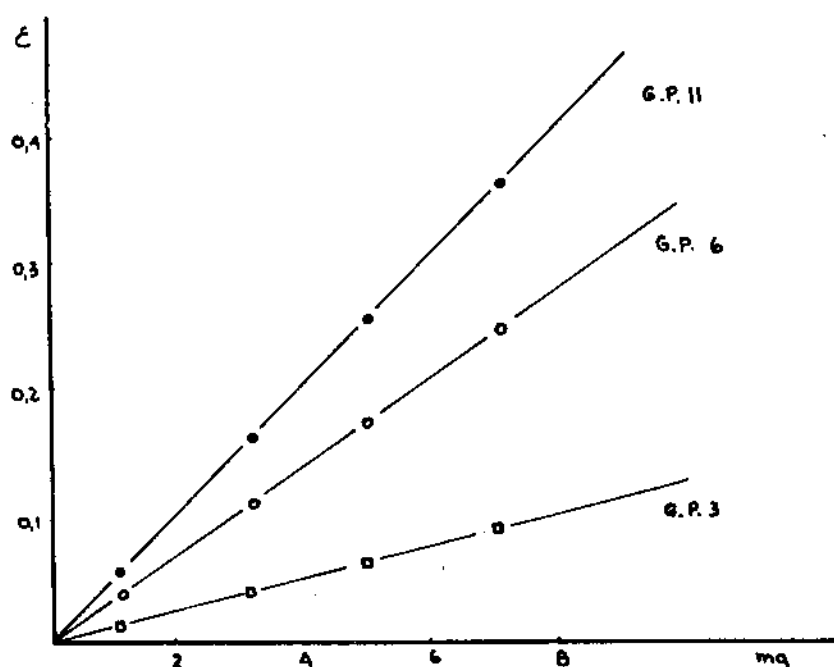


Fig. 2 Rectas Lambert-Beer para el dodecanol heptaoxietilado (A) y para el hexil dicarbamato de decanol heptaoxietilado (B) empleando el método de Milwidsky.

Con el objetivo de incrementar la intensidad de la coloración del sistema extraído y sobre la base de estudios hechos por Greff y col. /25/ y por los autores /26/ con respecto a los factores que influyen en la coloración del complejo, se corrió un diseño factorial 2^3 . Las variables consideradas fueron: concentración de tensioactivo, relación propanol/agua y concentración NaCl. El experimento constó de 22 corridas

car la modificación introducida a las dos series de productos sintetizados.

En ambas gráficas se aprecia la buena correspondencia que logra la variante introducida entre la intensidad del color extraído y la concentración del producto, así como el aumento de dicha intensidad, obteniéndose valores de transmitancia comprendidos en el rango normal de trabajo. El análisis estadístico de cinco

26. RODRIGUEZ, M.N. et al.: III Seminario Científico del Centro de Investigaciones Químicas, C. Habana, Nov. 1981.

27. DEAN, R.B.; W.J. DIXON: Anal. Chem. Vol. 23, p. 636, 1951.

RESUMENES

DETERMINACION FOTOCOLORIMETRICA DE OLIGOMEROS DE POLIOXIETILENO Y DE SUS PRODUCTOS DE CONDENSACION CON ISOCIANATOS

Marino N. Rodríguez, Anolen Fiol, José A. Siso

Se hace un recuento de las principales técnicas analíticas reportadas en la literatura para la evaluación de la concentración de tensioactivos del tipo oligómeros de óxido de etileno, planteándose las ventajas del método fotocolorimétrico con cobaltotiocianato de amonio desarrollado por Milwidsky para la evaluación de estos oligómeros, así como la imposibilidad de aplicar el mismo en la determinación de tensioactivos uretánicos (sintetizados por los autores), debido a los bajos coeficientes de extinción obtenidos.

A fin de incrementar la intensidad de la coloración, se realizaron variaciones en el método de Milwidsky, con la ayuda de técnicas de diseño de experimentos y optimización.

Finalmente, se discute la naturaleza del complejo formado entre el cobaltotiocianato de amonio y el óxido de etileno, proponiéndose una estructura cuadrada plana con hibridación dsp^2 . La misma resulta compatible con la geometría en zigzag de la cadena de óxido de etileno y con la formación de la coloración en cadenas con grados de polimerización de tres en adelante.

PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF POLYOXYETHYLENE OLIGOMERS AND ITS CONDENSATION PRODUCTS WITH ISOCYANATES

Marino N. Rodríguez, Anolen Fiol, José A. Siso

The most important analytical methods reported by literature in order to determine the concentration of ethylene oxide (EO) oligomer surfactants are reviewed. The advantages of the Milwidsky's photocolometric method with ammonium cobalt-tiocyanate (ACT) have been stated for the general determination of this oligomer, together with the impossibility of applying it in the determination of urethanic surfactants, due to the low extinction coefficients obtained.

In order to increase the color intensity, some changes were inserted in the Milwidsky's method with the aid of the experimental design and the optimization technique.

The nature of the complex formed between ACT and EO is discussed. A square plane structure with dsp^2 hybridization is proposed. This structure results compatible with the zigzag geometry of EO chain and with the color formation in chains with degree of polymerization equal to three.

CONCLUSIONES

Con el auxilio de las técnicas del diseño de experimento y la optimización, se ha desarrollado una variante fotocolorimétrica adecuada para la evaluación de nuevos tensioactivos sintetizados por los autores. La misma presenta alta sensibilidad, por lo que también será útil para la determinación de pequeñas concentraciones de agentes de superficie derivados del óxido de etileno con estructuras complejas. Dentro del trabajo se desarrolla y discute una hipótesis de estructura para el complejo que sirve de base para la medición fotocolorimétrica.

BIBLIOGRAFIA

1. SHAPPER, C.B.; F.H. CRITCHFIELD: Ind. Eng. Anal. En., vol. 19, p. 32, 1947.
2. SCHOENFELDT, H.: J. Amer. Oil Chemist's Soc., vol. 32, p. 77, 1955.
3. OLIVER, J.; C. PRESTON: Nature, vol. 164, p. 242, 1949.
4. VAN DER HOEVE, J.A.: Rec. Trans. Chim. Pays-Bas, vol. 67, p. 649, 1948.
5. BROWN, E.G.; T.J. HAYES: Analyst, vol. 80, p. 755, 1955.
6. UNO, T.; K. MIYAJIMA: Chem. Pharm. Bull., Tokyo, vol. 11, p. 75, 1963.
7. SCHER, A.; FETTE; SEIFEN: Anstrichmitten, vol. 63, p. 617, 1961.
8. KARABINOS, J.V.: Soap Chem. Specialties, vol. 31, p. 50, 1955.
9. DAVIES, B.F. et al.: Soap Chem. Specialties, vol. 31, p. 50, 1955.
10. GATEWOOD, L.; H.D. GRAHAN: Anal. Chem., 33, 13933, 1961.
11. BEJAN, C.; E. TUDORIU: PINCEVSCHI: J. Bull. Inst. Politeh "G. Gheorghiu Dej", vol. 37, pp. 3, 19, 1975.
12. KANUSHKIN, A.V.; N.N. ZAMYSHEVSKAYA: Automat Khim. Preizved, No. 1, vol. 75, C.A. 78, 99465 a., 1972.
13. MORGAN, D.U.: Analyst, vol. 80, p. 755, 1955.
14. BARTHA, B.; I. ZAMBO; G. PALYI: Kolor. Ert., vol. 8, p. 384, 1966.
15. SUGARAWA, M.; K. MARUYAMA, T. KANBARA: Bunseki Kagaku, 24 (9), 598, C.A. 84, 46441 g., 1975.
16. RODRIGUEZ, M.N.: Ph. D. Thesis, Hungarian Academy of Science, p. 7, Budapest, 1981.
17. RODRIGUEZ, M.N.; M. VAZQUEZ: Boletín Química, Serie 5, No. 2, Mayo 1981.
18. GECZY, I.; M.N. RODRIGUEZ: Acta Polymerica, vol. 32, p. 701, 1981.
19. MILWIDSKY, B.M.: Practical Detergent Analysis, Mac Nair Dorland Co. New York, p. 27, 1970.
20. SZEPLAKY, M.; I. DEMENKES: Olaj. Szappan, Kosmet., vol. 21, No. 4, p. 119, 1972.
21. CRABB, N.T.; H.E. PERSINGER: J. Am. Oil Chemist's Soc., vol. 41, p. 752, 1964.
22. LONGMAN, G.F.: Talanta, vol. 22, No. 8, p. 621, 1975.
23. SCHICK, M.J.: Nonionic Surfactants, Marcel Dekker, New York, p. 791, 1967.
24. RODRIGUEZ, M.N.; A. PIOL: "II Seminario Científico del Centro de Investigaciones Químicas", La Habana, jun. 1979.
25. GREFF, R.A. et al.: J. Am. Oil Chemist's Soc. Vol. 42, p. 180, 1965.

26. RODRIGUEZ, M.N. et al.: III Seminario Científico del Centro de Investigaciones Químicas, C. Habana, Nov. 1981.

27. DEAN, R.B.; W.J. DIXON: Anal. Chem. Vol. 23, p. 636, 1951.

RESUMENES

DETERMINACION FOTOCOLORIMETRICA DE OLIGOMEROS DE POLIOXETILENO Y DE SUS PRODUCTOS DE CONDENSACION CON ISOCIANATOS

Marino N. Rodríguez, Anolán Flol, José A. Siso

Se hace un recuento de las principales técnicas analíticas reportadas en la literatura para la evaluación de la concentración de tensioactivos del tipo oligómeros de óxido de etileno, planteándose las ventajas del método fotocolorimétrico con cobaltotiocianato de amonio desarrollado por Milwidsky para la evaluación de estos oligómeros, así como la imposibilidad de aplicar el mismo en la determinación de tensioactivos uretánicos (sintetizados por los autores), debido a los bajos coeficientes de extinción obtenidos.

A fin de incrementar la intensidad de la coloración, se realizaron variaciones en el método de Milwidsky, con la ayuda de técnicas de diseño de experimentos y optimización.

Finalmente, se discute la naturaleza del complejo formado entre el cobaltotiocianato de amonio y el óxido de etileno, proponiéndose una estructura cuadrada plana con hibridación dsp^2 . La misma resulta compatible con la geometría en zigzag de la cadena de óxido de etileno y con la formación de la coloración en cadenas con grados de polimerización de tres en adelante.

PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF POLYOXYETHYLENE OLIGOMERS AND ITS CONDENSATION PRODUCTS WITH ISOCYANATES

Marino N. Rodríguez, Anolán Flol, José A. Siso

The most important analytical methods reported by literature in order to determine the concentration of ethylene oxide (EO) oligomer surfactants are reviewed. The advantages of the Milwidsky's photocolometric method with ammonium cobalt-tiocyanate (ACT) have been stated for the general determination of this oligomer, together with the impossibility of applying it in the determination of urethanic surfactants, due to the low extinction coefficients obtained.

In order to increase the color intensity, some changes were inserted in the Milwidsky's method with the aid of the experimental design and the optimization technique.

The nature of the complex formed between ACT and EO is discussed. A square plane structure with dsp^2 hybridization is proposed. This structure results compatible with the zigzag geometry of EO chain and with the color formation in chains with degree of polymerization equal to three.

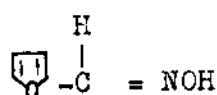
UTILIZACION DE OXIMAS PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO (II)

E. Chacón, M. Zaporta, G. Hernández, R. Mocelo, J. A. Silva

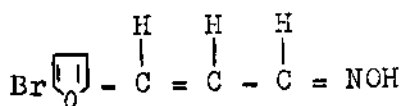
Facultad de Química, Universidad de La Habana, Facultad de Ingeniería
Química, Universidad de Camagüey

INTRODUCCION

La utilización de reactivos orgánicos para la determinación de platino y paladio se incrementa cada año. En particular las oximas /1/ se emplean para determinaciones espectrofotométricas de estos elementos. Es importante investigar las posibilidades analíticas de oximas derivadas del furfural obtenidas en Cuba para la determinación de paladio (II) y platino (IV). En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos al estudiar la posible determinación de paladio con las oximas:



furfural oxime
(F.O.)



5 bromo furil acroleína oxime
(5 Br F.A.O.)

En la bibliografía no se han reportado los complejos de paladio (II) con estas oximas.

Se elaboran dos procedimientos analíticos espectrofotométricos para la determinación cuantitativa de paladio (II).

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados son puros para análisis.

La furfural oxima se sintetizó /2/ a partir de la reacción del furfural aldehído recién destilado y puro con clorhidrato de hidroxil amina en medio básico. El producto de la síntesis se recristalizó con etanol al 95 % y carbón activado, obteniéndose cristales de color amarillo. Se comprobó su pureza y se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja.

Para obtener la 5 bromofurilacroleínaoxima primero se obtuvo 5 bromofurilacroleína por condensación entre el 5 bromo furfural y el acetaldehído en medio básico. Luego se obtuvo la correspondiente oxima por reacción con la hidroxilamina. El producto se re-

Presentado 30-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. II No. 4, 1986

cristalizó con etanol al 95 % y carbón activado; los cristales son de color amarillo. La oxima se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja.

Se empleó la espectrofotometría UV-visible para investigar las condiciones óptimas de formación de los complejos de paladio (II) con las dos oximas.

RESULTADOS OBTENIDOS

Se realizaron pruebas con diferentes solventes, con el objetivo de seleccionar el más adecuado para disolver las oximas, considerando que en general, los complejos formados por el paladio con las oximas son poco solubles en agua y es necesario extraerlos con solventes orgánicos (el cloroformo es el más empleado). Se comprobó que las oximas se disuelven en alcohol y en agua si se adiciona hidróxido de sodio. Se seleccionó el agua para disolver las oximas en presencia de hidróxido de sodio.

Para determinar la constante de disociación de cada oxima se empleó el método espectrofotométrico /3/, obteniéndose que $pK = 10,20$ para la F.O. y $pK = 10,77$ para la 5 BrFAO.

El paladio reacciona rápidamente con las dos oximas comprobándose que el cloroformo extrae cuantitativa y rápidamente los complejos formados. Para obtener los espectros de los complejos se prepararon soluciones conteniendo concentraciones molares de paladio

iguales a $6,72 \cdot 10^{-6}$ mol/L y concentraciones molares de oximas iguales a 10^{-3} mol/L, se extrajeron los complejos con cloroformo. Se prepararon blancos de las oximas correspondientes.

El complejo paladio (II) - F.O. presenta un máximo de absorción a 307 nm. En el espectro del blanco no se observa absorción en esa zona de longitudes de onda, y por lo tanto se pueden realizar las mediciones de absorbancia a 307 nm sin interferencia del reactivo.

El complejo paladio (II) - 5 Br F.A.O. presenta un máximo de absorción a 383 nm, pero en este caso sí hay absorción apreciable del blanco en esa zona del espectro, por lo tanto se seleccionó para realizar las mediciones la longitud de onda de 417 nm, donde no se presenta interferencia del reactivo y la sensibilidad es elevada. El corrimiento batocrómico de la longitud de onda del máximo de absorción del complejo de paladio (II) con 5 Br F.A.O. con respecto al complejo con F.O., puede explicarse por la estructura de las oximas. En las 5 Br F.A.O. la cadena carbonada tiene un doble enlace que aumenta la conjugación produciéndose la absorción a mayores longitudes de onda (se incluyó en la molécula de furfural oxima un grupo cromóforo, $-C=C-$, y otro auxócrono, Br).

Se estudió la influencia del pH sobre la absorbancia de cada complejo. Para el complejo paladio (II) - F.O. hay un intervalo

óptimo desde pH 1 hasta 7 y para el complejo paladio (II) 5 Br F.A.O. el intervalo es desde pH 1 hasta 4. En ambos casos los intervalos de pH son bastante amplios, facilitándose la determinación cuantitativa. A pH menores que 1 es posible que las oximas se protonen y se dificulte la formación de los complejos. A valores de pH más alcalinos que los limitantes obtenidos, es posible que no sea óptima la formación de los complejos, debido a la hidrólisis del paladio (II).

Se estudió la influencia de la concentración de cada oxima sobre la absorbancia de su complejo con paladio (II). En ambos casos es necesario un exceso de oxima, 25 veces al menos, que la concentración de paladio (II) presente, para garantizar la formación cuantitativa del complejo. Esta alta concentración de oxima es necesaria debido a los valores pequeños de las constantes de disociación de las mismas. Se calculó la relación metal:ligando y las constantes de estabilidad de los complejos, empleando el método del desplazamiento del equilibrio./4/ La relación metal:ligando en ambos complejos es 1:2; la constante de estabilidad del complejo paladio (II) F.O. es $1,5 \cdot 10^{18}$ y la del complejo paladio (II)-5 Br F.A.O. es $5,6 \cdot 10^{17}$; ambos complejos son muy estables.

Se comprobó que se cumple la ley de Lambert Beer para el com-

plejo paladio (II) - F.O. en el intervalo de concentraciones de paladio (II) desde $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L hasta $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L y para el complejo paladio (II) - 5 Br F.A.O. desde $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L hasta $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. La sensibilidad es grande para ambos complejos, ya que los valores de los coeficientes de extinción molar en ambos casos son mayores que 10^4 :

complejo paladio (II) -
- F.O. es $3,1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$
complejo paladio (II) -
- 5 Br F.A.O. es $7,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

En la bibliografía consultada se plantean muchas determinaciones de paladio en las cuales interfiere el platino debido a la formación de complejos con el reactivo complejante. Las oximas, en general también reaccionan con el platino, es por ello importante investigar la posible interferencia de este elemento sobre la determinación de paladio (II) con las oximas en cuestión.

Se comprobó que el platino (IV) reacciona muy lentamente a temperatura ambiente con la F.O. y con la 5 Br F.A.O.; el proceso se acelera mediante calentamiento en baño de agua hirviendo.

Los complejos de platino (IV) con las oximas estudiadas se extraen rápida y cuantitativamente con cloroformo, pero no interfieren en la determinación de paladio (II) por la diferencia que

existe en la velocidad de formación de los complejos. Este aspecto se investigó determinando el contenido de paladio (II) presente en mezclas de paladio (II) y platino (IV). Las mezclas preparadas con concentraciones conocidas de los elementos, tienen diferentes relaciones Pd : Pt siendo la mayor de 1:50. En todas las muestras analizadas se obtuvo el 100 % de recuperación de paladio (II), concluyéndose que se puede determinar paladio (II) en presencia de platino (IV) sin interferencias de éste, con ambas oximas.

De los dos procedimientos analíticos elaborados se seleccionó el que emplea 5 Br F.A.O. para su aplicación a muestras minerales. Se seleccionó esta oxima ya que la longitud de onda de trabajo se encuentra en la zona visible del espectro y el valor del coeficiente de extinción molar es más del doble que el valor del coeficiente de extinción molar del comple-

jo de paladio (II) con furfural oxima; esto implica una mayor sensibilidad en la determinación. Se analizaron dos muestras de concentrados de sulfuros de níquel y cobre. Los contenidos de paladio y platino en estas muestras ya se habían determinado con anterioridad por otros métodos./5/

Se separaron los elementos del grupo del platino en las muestras con tiourea /6/, método de comprobada efectividad.

También se analizaron las muestras, empleando como reactivo-desarrollador de color el α furil-dioxima (α FDO). Esta oxima también forma complejo con el paladio (II) y no interfiere los otros elementos del grupo del platino en la determinación, porque reaccionan muy lentamente con el F.D.O.

En la tabla 1 se muestran los resultados al determinar paladio en las muestras, empleando 5 Br FAO y FDO.

TABLA 1

DETERMINACION DEL % DE PALADIO EN MUESTRAS DE MINERALES CONCENTRADOS DE SULFUROS DE NIQUEL Y COBRE

Muestra	5 Br F.A.O.			F.D.O.		
	x.	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{n}$		x	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{n}$	
I	1,75	$1,69 \pm 0,77$		1,64	$1,66 \pm 0,20$	
	1,63			1,67		
II	0,43	$0,42 \pm 0,20$		0,44	$0,44 \pm 0,09$	
				0,43		

Se comprobó que los errores casuales son similares en ambos métodos, empleando el criterio de Fisher y que además no hay diferencias significativas entre las mismas, al comparar las medias empleando el criterio t.

CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis, purificación y caracterización de la F.O. y la 5 Br FAO. Se determinaron sus valores de constantes de disociación.
- Se investigaron las condiciones óptimas para la utilización de estas oximas como reactivos analíticos para la determinación de paladio (II) proponiéndose dos procedimientos analíticos para su determinación.

- Se aplicó el procedimiento analítico a muestras minerales obteniéndose buenos resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. PESHKOVA, V.M.; V.M. SAVOSTINA; E.K. IVANOVA: OKCIMI. Izd. Nauka, Moskva, No. 7, 1977.
2. HILL and SAWYER: J. Am. Soc., No. 20, p. 169, 1898.
3. ALBERT, A.; E.P. SORJEANT: The determination of ionization constants. Chapman & Hall Ltd. London, 44, 1971.
4. BULATOV, M.J.; J.L. KALININ: Prakticheskoe rukavostvo po fotometri-chesku metodom analiza, Izd. Khimia, p. 200, 1972.
5. CHACON, E.: Tesis de Candidatura: "Determinación extractofotométrica de platino y paladio con oximas carbonílicas". Facultad de Química, Universidad de La Habana, 1983.
6. GINZBERG, N.A.; et al.: Química analítica de los metales nobles, Izd. Nauka, p. 142, Moskva, 1972.

RESUMENES

UTILIZACION DE OXIMAS PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO (II)

E. Chacón, M. Zaporta, G. Hernández, R. Mocelo, J.A. Silva

Se presentan los resultados obtenidos al investigar la posible utilización de dos oximas derivadas del furfural para la determinación espectrofotométrica de paladio (II) en presencia de otros metales del grupo del platino.

Se sintetizaron, purificaron y caracterizaron la furfural oxima y la 5 Bromofuril acroleína oxima. Se investigaron las condiciones óptimas para la formación de los complejos de paladio (II) con las dos oximas (longitud de onda, solvente adecuado, pH concentración de oxima y otros).

Se aplicó el procedimiento analítico que emplea 5 bromofuril acroleína oxima a muestras de concentrados de sulfuros de níquel y cobre. Se compararon los resultados con los obtenidos al utilizar α furil dioxima para determinar el paladio en las muestras.

USE OF OXIMES FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM (II)

E. Chacón, M. Zaporta, G. Hernández, R. Mocelo, J.A. Silva

Results obtained on investigating the possible use of two oximes derived from furfural for the spectrophotometric determination of palladium (II) in the presence of other metals of the platinum group are shown.

Furfural oxime and 5 bromofurilacrolein oxime were synthesized, purified and characterized. The optimum conditions for the palladium (II) complex formation with the two oximes were investigated (wavelength, solvent, pH, oxime concentration and others).

The analytical technique developed with the 5 bromofurilacrolein oxime was employed for the determination of palladium (II) in samples of concentrated nickel and copper sulphides.

The results obtained were compared with those obtained on employing α furil dioxima.

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, solo 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