



Revista Cubana  
de  
QUÍMICA  
1

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. III. 1987



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. III, No. 1, 1987

---

CONSEJO DE REDACCION

José Antonio Fernández G.	(U.O)	Presidente
María Luisa Estévez M.	(U.O)	Secretaria
Martha Sanfeliz Prieto	(U.O)	Miembro
Catalina Bermúdez	(U.O)	"
Rubén Alvarez B	(U.H)	"
Rafael Acevedo del Monte	(ISPEJV)	"
Víctor Julio Rodríguez	(CNIC)	"
Hernán Vélez Castro	(CNIC)	"
Vicente Vérez V.	(U.H)	"
Francisco Fernández Gómez	(UCLV)	"
Rubén del Toro D.	(UC)	"
Andrés Novoa	(ISFFPG)	"
Tania Ochoa	(CIQ)	"

---

Responsable de edición y redacción:	María Dolores Maza Chacón
Corrección:	Gisela Hernández Rodríguez
Diseño de Portada:	Eduardo Allende Ivonnet
Diseño interior y emplane:	Herminia Galán Salazar
Mecanografía:	Gisela Martorell Rodríguez
Títulos y fotocopias:	Miguel Noa Menéndez

---

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

---

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Departamento de Información Científico-Técnica  
Ministerio de Educación Superior  
calle 23 No. 565, esquina F Vedado,  
Habana-4, Plaza, Ciudad de La Habana  
Teléfono 3-6655 Télex 0511253

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

---

Precio en Cuba \$6,00. Cuatro números por año

Precio del ejemplar \$1,50

Solicitud y giro postal a: Departamento de Selección y Adquisición  
DICT Universidad de Oriente  
Gaveta postal No. 5015  
Santiago de Cuba

---

SOLICITAMOS CANJE, ON EXCHANGE BASIS

Dirija su correspondencia a:                      Please address correspondence to:  
Departamento de Selección y Adquisición - DICT  
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 número 81625/164

## SUMMARY

INFLUENCE OF Fe (III) ON THE ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Cr (VI), Cr (III) AND Mn (II)	1
C. Díaz, Z. Andrade, A. Guzmán	
MORPHOLOGY IN THE TEXTILE PULP	12
D. Paul, Ch. Paul, B. Tormo*	
DETERMINATION OF IMPURITIES IN NICKEL SALTS	16
E. Cordeiro Maranho, F. Melek Fernández	
APPLICATION OF THE MODIFIED WINTHER METHOD TO THE STUDY OF THE PERMIRESONANCE OF THE CH STRETCH FUNDAMENTAL OF THE ALDEHYDE GROUP IN P-SUBSTITUTED BENZALDEHYDES	25
L. Ballester, E. Ortiz, J. Florian, J. Fernández	
CHELATING ACTION OF TANINES ON IRON OXIDES	34
M.I. González, C. Bécquer, M. Gourriell	
USE OF THE FURILACROLEIN OXIME (FAO) IN THE PHOTOMETRIC EXTRACTION TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF PALLADIUM (II)	41
G. Hernández, R. Rodríguez, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo	
APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO THE CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED DIARYLHYDROXYETANONES	47
N. Sánchez, O. Calderón, L. González, R. Corría, I. Aguilera	
FORMS OF ACTIVE OXYGEN IN CATALIZERS OF V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ON Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO AND MgO	52
V.M. Villalba Aguad	
STUDY OF SEPARATION OF DIVERSE ELEMENTS IN NICKEL SALTS	63
E. Cordeiro Maranho, L. Valdés Puig	
SYNTHESIS OF BENZYL 3-O-BENZYL-4,6-O-BENCILIDEN-β-D-GALACTOPYRANOSIDE	73
G. García Fernández, V. Vérez Bencomo*, M.T. Campos Valdés, C.S. Pérez	
CRYSTAL STRUCTURE OF 1,2-DIPHENYL-2-(PHENYLAMINO)- ETHANONE	79
O. Au, V. Tofeenko	
RAPID POTENTIOMETRIC METHOD FOR ANALYTICAL CONTROL OF AMMONIA AND CARBON DIOXIDE CONCENTRATIONS IN AMMONIACAL LIQUORS OF CARON HIDRO-METALLURGICAL PROCESS	87
F. Albertús, J. Alpízar, A. Rodríguez	



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

## SUMARIO

INFLUENCIA DE Fe (III) EN LA DETERMINACION DE Cr (VI), Cr (III) Y Mn (II) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	1
C. Díaz, Z. Andrade, A. Guzmán	
MORFOLOGIA EN LA PULPA TEXTIL	12
D. Paul, Ch. Paul, B. Tormo*	
DETERMINACION DE IMPUREZAS EN SALES DE NIQUEL	16
E. Cordero Naranjo, F. Melek Fernández	
APLICACION DEL METODO MODIFICADO DE WINTER AL ESTUDIO DE LA RESONANCIA DE FERMI DE LA VIBRACION DE VALENCIA DEL CH ALDEHIDICO EN BENZALDEHIDOS SUSTITUIDOS EN POSICION <u>PARA</u>	25
L. Ballester, E. Ortiz, J. Florian, J. Fernández	
ACCION QUELANTE DE DIFERENTES TANINOS SOBRE OXIDOS DE HIERRO	34
M.I. González, C. Bécquer, M. Gourriell	
UTILIZACION DE LA FURILACROLEINA OXIMA (FAO) EN LA DETERMINACION EXTRACTOFOTOMETRICA DE PD (II)	41
G. Hernández, R. Rodríguez, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocelo	
APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA CARACTERIZACION DE DIARIL HIDROXIETANONAS SUSTITUIDAS	47
N. Sánchez, O. Calderón, L. González, R. Corría. I. Aguilera	
FORMAS DE OXIGENO ACTIVO EN CATALIZADORES DE OXIDO DE VANADIO SOBRE $Al_2O_3$ , CaO Y MgO	52
V. M. Villalba Aguad	
ESTUDIO DE LA SEPARACION DE DIVERSOS ELEMENTOS EN SALES DE NIQUEL	63
E. Cordeiro Naranjo, L. Valdés Puig	
SINTESIS DEL BENCIL 3-O-BENCIL-4,6-O-BENCILIDEN- $\beta$ -D-GALACTOPIRANOSIDO	73
G. García Fernández, V. Vérez Bencomo*, M.T. Campos Valdés, C.S. Pérez	
ESTRUCTURA CRISTALINA DE 1,2-DIFENIL-2-(FENILAMINO)-ETANONA	79
O. Au, V. Tofeenko	
METODO POTENCIOMETRICO RAPIDO PARA EL CONTROL ANALITICO DE LOS CONTENIDOS DE $NH_3$ Y $CO_2$ EN LOS LICORES AMONIACALES DEL PROCESO HIDROMETALURGICO CARON	87
F. Albertús, J. Alpízar, A. Rodríguez	



# INFLUENCIA DE Fe(III) EN LA DETERMINACION DE Cr(VI), Cr(III) Y Mn(II) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

C. Díaz, Z. Andrade, A. Guzmán

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

INFLUENCIA DE Fe (III) EN LA DETERMINACION DE Cr (VI), Cr (III) y Mn (II) MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

C. Díaz, Z. Andrade, A. Guzmán

El cromo es un elemento, cuya determinación por Absorción Atómica con llama está sujeta a numerosas interferencias, fundamentalmente cuando se utiliza una llama aire-acetileno.

Existen en la literatura numerosos criterios, muchos de ellos contradictorios, acerca de las interferencias encontradas y los mecanismos por los cuales estos actúan. Esto es también válido en el caso del manganeso, aunque es conocido que este elemento no está afectado por muchas interferencias en este método.

En el presente trabajo se estudia la influencia del citrato de amonio dibásico y del Fe (III) en este medio, sobre el grado de atomización de Cr (VI), Cr (III) y Mn (II) en

llama aire-acetileno estequiométrica y reductora, así como en diferentes zonas de la llama.

Para el cálculo del grado de atomización se utilizó el Método de Absorción Lineal y los resultados obtenidos permiten tener una idea de como influyen las interferencias estudiadas en la distribución de los átomos neutros en la llama.

## ABSTRACT

INFLUENCE OF Fe (III) ON THE ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Cr (VI), Cr (III) AND Mn (II)

C. Díaz, Z. Andrade, A. Guzmán

The determination of chromium by flame atomic absorption is subject to numerous interferences, especially when an airacetylene flame is used.

There are a great number of criteria, many of which are contradictory, about the interferences found and their mechanism of action. This is so also in the case of manganese, although it is known that this element is not affected by many interferences by this method.

Presentado (1-12-86)  
Universidad de Oriente  
Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987



In the present paper the influence of dibasic ammonium citrate and Fe (III) in this media on the atomization grade of Cr (VI), Cr (III) and Mn (II) is studied when using a stoichiometric and a fuel rich air-acetylene flame in different zones. For the calculation of the atomization grade the lineal absorption method is used. The results obtained give an idea of how interferences studied influence the distribution of neutral atoms in the flame.

## INTRODUCCION

En la última década han aparecido en la literatura diversos trabajos donde se discute tanto la influencia del estado de oxidación del cromo como de las interferencias producidas sobre él por varios elementos en su determinación por absorción atómica, existiendo criterios contradictorios acerca de la influencia de algunos de ellos. Esto último es extensible a otros elementos, entre los que se encuentra el manganeso.

Uno de los elementos cuya influencia sobre el cromo ha sido más discutida es el hierro. Foog y Soleymanlo /1/ plantean que el hierro produce una disminución en la absorción del Cr (VI) a partir de relaciones Fe: Cr = 5:1. Sin embargo Yanagisawa y colaboradores, /2/ observaron una influencia depresiva sobre el Cr (III) y un incremento sobre el Cr (VI). Otros autores /3-7/ han llegado también a conclusiones contróvertidas acerca de la influencia de este elemento.

La razón de estos resultados contradictorios puede encontrarse en las diferencias presentes en las condiciones de trabajo en que se han efectuado estas investigaciones y en la concurrencia de diversos elementos concomitantes en las muestras, lo que puede hacer variar los mecanismos de interferencia.

Es por ello, que, el objetivo del presente trabajo ha sido la determinación del grado de atomización de Cr (VI), Cr (III) y Mn (II) en presencia de Fe (III) y citrato de amonio dibásico en llama aire acetileno, cuya composición y altura de observación se varió durante la investigación, con vistas a estudiar su influencia sobre el comportamiento de la interferencia del hierro.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones de cromo y manganeso se realizaron en un espectrofotómetro Pye-Unicam SP-9.



Las condiciones instrumentales utilizadas fueron las siguientes:

	$\lambda$	S	h	$C_2H_2$	Aire	i
Elemento	(nm)	(nm)	(mm)	(L/min)	(L/min)	(mA)
Cromo	357,9	0,2	4-5-7-10-14	1,68(Esteq) 1,80(Red)	5,03	5
Manganeso	403,0	0,2	4-5-7-10-14	1,68 1,80	5,03	9

Se utilizaron lámparas de cátodo hueco Pye Unicam. Las soluciones patrones de 1 000 mg.L-1 de todos los elementos estudiados se prepararon tomando un peso exacto de las sales correspondientes ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) y disolviendo en agua desionizada. En el caso del manganeso y hierro las soluciones resultantes fueron estandarizadas convenientemente.

La solución patrón de Cr (III) se preparó pesando la cantidad necesaria de  $K_2Cr_2O_7$ , se disolvió en una pequeña cantidad de HCl 1:5. luego se le añadió la cantidad adecuada de  $H_2O_2$  al 30 % para garantizar la reducción total del Cr (VI) y se completó el volumen a 1 litro con agua desionizada.

#### Determinación del grado de atomización.

Para el cálculo del grado de atomización de cromo y manganeso en la llama aire-acetileno se utilizó el Método de Absorción Lineal. El grado de atomización se define como la relación entre el número de átomos libres y el número de átomos totales de un elemento en la llama.

$$\beta = \frac{N_1}{N_T}$$

Para el cálculo del número de átomos libres ( $N_1$ ) se utilizó la expresión del coeficiente de absorción en el centro de la línea. /8/

$$K_0 = \frac{2}{\sqrt{\Delta \nu L^2 + \Delta \nu D^2}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi} \frac{e^2 \pi}{mC}} N_1 \cdot f.$$

El cálculo del número de átomos totales se realizó a través de la expresión.

$$N_T = \frac{3 \cdot 10^{21} \quad C \quad F \quad E}{\frac{N_T}{n_{298}} \quad T \quad Q}$$



que se obtiene de acuerdo con /9/, considerando que  $N_T = \frac{N_1}{\beta}$  y realizando las transformaciones necesarias en la expresión dada en la mencionada cita.

En nuestro caso, Q, es la velocidad con que los gases alcanzan el quemador;  $\frac{n_T}{n_{298}}$ , coeficiente de variación del número de moles de gas debido a la combustión, F, velocidad de aspiración de la solución; E, es la efectividad de la nebulización; T, temperatura de la llama, y C, concentración del elemento en la solución (mol/L).

Q y  $n_T/n_{298}$  se determinan a partir de los flujos de la mezcla combustible. F y E se establecieron a partir de las características del nebulizador. Se precisó la temperatura de la llama aire-acetileno en las condiciones de trabajo utilizando el método de L' Vov que emplea 2 líneas de hierro./10/

Datos para el cálculo de  $N_1$   
/11-14/

	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>
$\Delta v \text{ L} \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$	2,4	3,6
$\Delta v \text{ D} \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$	3,6	3,6
f	0,30	0,057

$$N_1(\text{Cr}) = 0,578 \cdot 10^{10} \text{ Ko}$$

$$N_1(\text{Mn}) = 3,580 \cdot 10^{10} \text{ Ko}$$

Con estos datos se obtuvieron las siguientes expresiones para el cálculo de  $N_1$  en cada uno de los elementos.

Utilizando estas expresiones se calculó el número de átomos libres de cada elemento en la llama, aspirando en las mismas soluciones de diferentes concentraciones.

Datos para el cálculo de  $N_T$

Aire (L/min)	$\text{C}_2\text{H}_2$ (L/min)	F (mL/min)
5,03	1,68	5,6
	1,80	

E(%)	Q (mL/seg)	$n_T/n_{298}$
0,167	111,8	1,17
$\pm 0,017$	113,8	

El valor de  $n_T/n_{298}$  se tomó del trabajo./5/ El resto de los parámetros se determinó experimentalmente.

A partir de estos datos se pudo conocer la dependencia existente entre el número de átomos totales en la llama y la concentración molar del elemento analizado para las diferentes temperaturas.

$$N_T = 21,44 \cdot 10^{18} \text{ C/T}$$

Para llama estequiométrica

$$N_T = 21,07 \cdot 10^{18} \text{ C/T}$$

Para llama reductora

Los valores de la temperatura de la llama obtenidos con un error de  $\pm 50 \text{ K}$  ( $n=6$   $P=0,95$ ) se dan en la tabla 1.

Se estudió la influencia de citrato de amonio dibásico al 4 % y de  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe(III)}$  en presencia de este reactivo

sobre el grado de atomización de Cr (VI), Cr (III) y Mn (II).

Los resultados del grado de atomización en función de la altura del quemador para los 2 tipos de llama se muestran en las figuras 1 y 2.

Las condiciones instrumentales para las cuales se obtienen los valores más elevados del grado de atomización para Cr(VI) Cr (III) y Mn (II) en soluciones puras se dan en la tabla 2.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados del grado de atomización corroboran lo planteado por Fujiwara /16/ acerca de que la máxima absorción de estos elementos es una función de la atmósfera reductora de la llama y de las energías de disociación de los monóxidos.

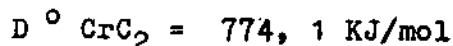
Como se observa en la figura 1 (a) y (b), el citrato de amonio produce una ligera disminución sobre el grado de atomización del manganeso a las menores alturas de observación, en llama aire acetileno estequiométrica y reductora. Este comportamiento puede atribuirse a la disminución de la temperatura de la llama en presencia de citrato de amonio en esta zona.

El Fe (III), en citrato al 4 %, produce una disminución más rápida del grado de atomización del manganeso, siendo más pronunciada en llama reductora y manifestándose en las zonas de

la llama correspondientes a las menores alturas de observación, donde ocurre la disminución de la temperatura de la llama. Por esto el efecto interferente de este catión puede atribuirse, mas que a la formación de óxidos mixtos de escasa disociación reportada por algunos autores, /17, 2,3/, a la posible reducción a los monocarburos mixtos existentes, cuya presencia ha sido reportada en la literatura, /18/ teniendo en cuenta además, como se observa en la figura 3, que la emisión de los radicales  $C_2$  y CH de la llama, resulta ser mayor en aquellas zonas donde se aprecia el efecto depresivo sobre el grado de atomización, fundamentalmente en llama reductora.

En la figura 2 (a) y (b), se muestra la influencia del citrato de amonio al 4 % y del Fe (III) en presencia de este reactivo, sobre Cr (VI) y Cr (III) .

El cromo es, de los elementos de transición, el que origina carburos de menor energía libre estándar de formación, /19/ reportándose además /20/ la existencia del dicarburo gaseoso, cuya energía de disociación es mayor que la del monóxido.



El Fe (III) produce una rápida disminución del grado de ato-



mización tanto del Cr (VI) como del Cr (III), siendo más pronunciado el efecto depresivo sobre el Cr (III) en llama reductora. El mecanismo de esta interferencia puede describirse en parte aceptando la formación del óxido mixto  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  sugerido por Yanagisawa y colaboradores . /2/ Sin embargo, el incremento de la magnitud de la interferencia en llama aire-acetileno reductora y en presencia de citrato de amonio, puede atribuirse a la reducción del óxido mixto, a los carburos de cromo e hierro o quizás a un carburo mixto.

Otros autores /21/ han sugerido que esta interferencia puede deberse a la formación de un carburo mixto a consecuencia de la reducción de los óxidos de hierro y cromo como tales, en lugar de ser originada por la formación de cromita. Por otra parte ha sido reportado que la reducción de cromita por el monóxido de carbono a temperaturas mayores a  $1200^\circ\text{C}$  da como resultado carburo de hierro y carburo mixto de hierro y cromo. /22/ Rubeska y Pelikanova /23/ dedujeron una ecuación que describe el efecto simultáneo de la volatilización y la reducción a carburo del elemento en cuestión sobre la fracción volatilizada del mismo, ya que la formación de carburos menos volátiles que los óxidos correspondientes, afecta obviamente la volatilización del

elemento y provoca que la fracción de éste que se volatiliza esté determinada por la velocidad relativa de ambos procesos.

## CONCLUSIONES

Se demuestra que la formación de átomos libres de los elementos estudiados depende de la atmósfera reductora de la llama y de las energías de disociación de los monóxidos correspondientes, lo que se manifiesta en los valores de  $\beta$  obtenidos.

El ligero efecto depresivo del citrato de amonio sobre el cromo y el manganeso puede disminuirse apreciablemente trabajando a alturas del quemador, superiores a los 8 mm, y en el caso del manganeso esto es también válido para la disminución de la interferencia del hierro.

En el caso del Cr (VI) y Cr (III) el fuerte efecto depresivo del Fe (III) se atribuye a la reducción de los carburos correspondientes en lo que representa un importante papel la presencia en la llama de especies portadoras de carbono.

TABLA 1  
TEMPERATURA DE LA LLAMA AIRE ACETILENO

h (m m)	Estequiométrica		Reductora	
	Temperatura (K)			
		Citrato de amonio al 4 %		Citrato de amonio al 4 %
4	2 487	2 149	2 523	2 317
5	2 516	2 230	2 556	2 313
7	2 541	2 468	2 570	2 434
10	2 515	2 561	2 534	2 547
14	2 457	2 538	2 452	2 490

TABLA 2  
GRADO DE ATOMIZACION DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS

Elemento	Tipo de Llama	h (m m)	$\bar{S}$ (n=5, P=0,95)	$\bar{Q}_{DMO}$ ( $\frac{KJ}{mol}$ )
Cr (VI)	reductora	4	0,053 $\pm$ 0,01	387,4
Cr (III)	reductora	4	0,052 $\pm$ 0,01	
Mn (II)	reductora	4-5-7	0,136 $\pm$ 0,01	288,7



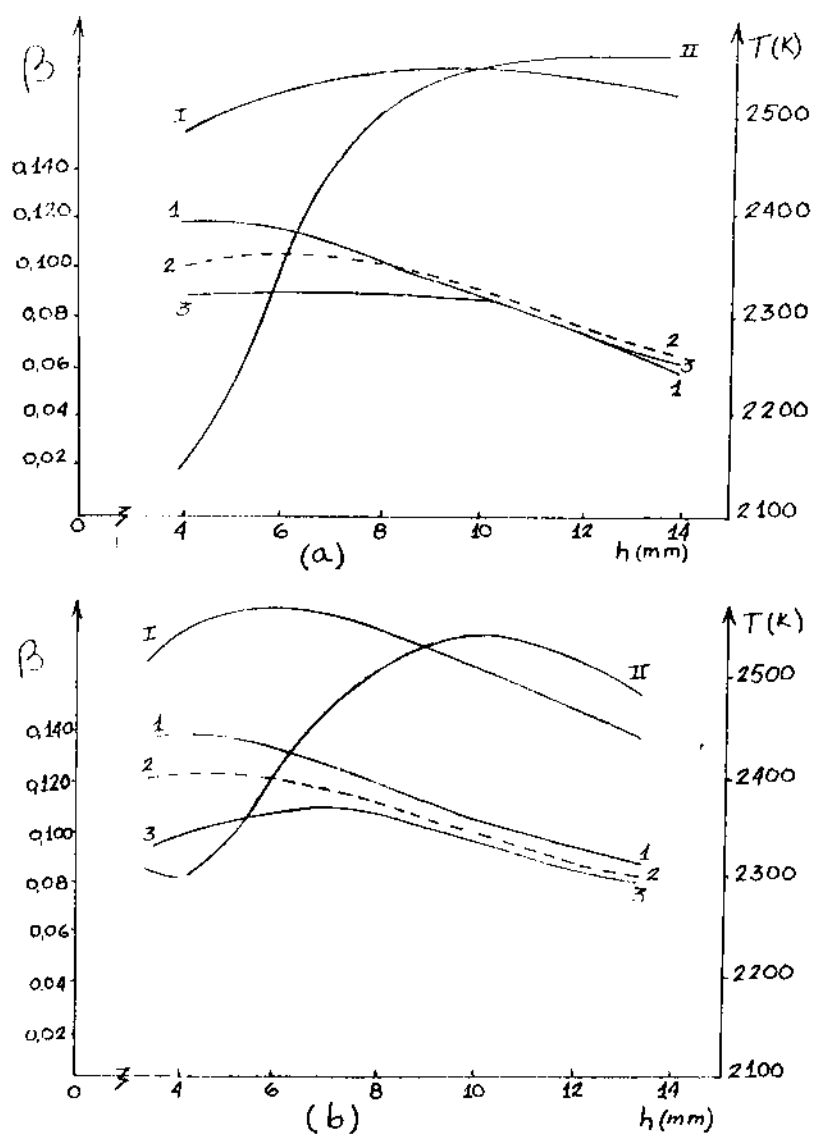


Fig. 1 Variación de  $\beta$  del Mn(II) en función de la altura del quemador  
(a) Llama estequiométrica

(b) Llama reductora

1. Mn (II) en agua

2. Mn (II) en citrato al 4 %

3. Mn (II) en citrato al 4 % + 1 000 mgL<sup>-1</sup> de Fe (III)

I. Temperatura de la llama

II. Temperatura en presencia de citrato al 4 %

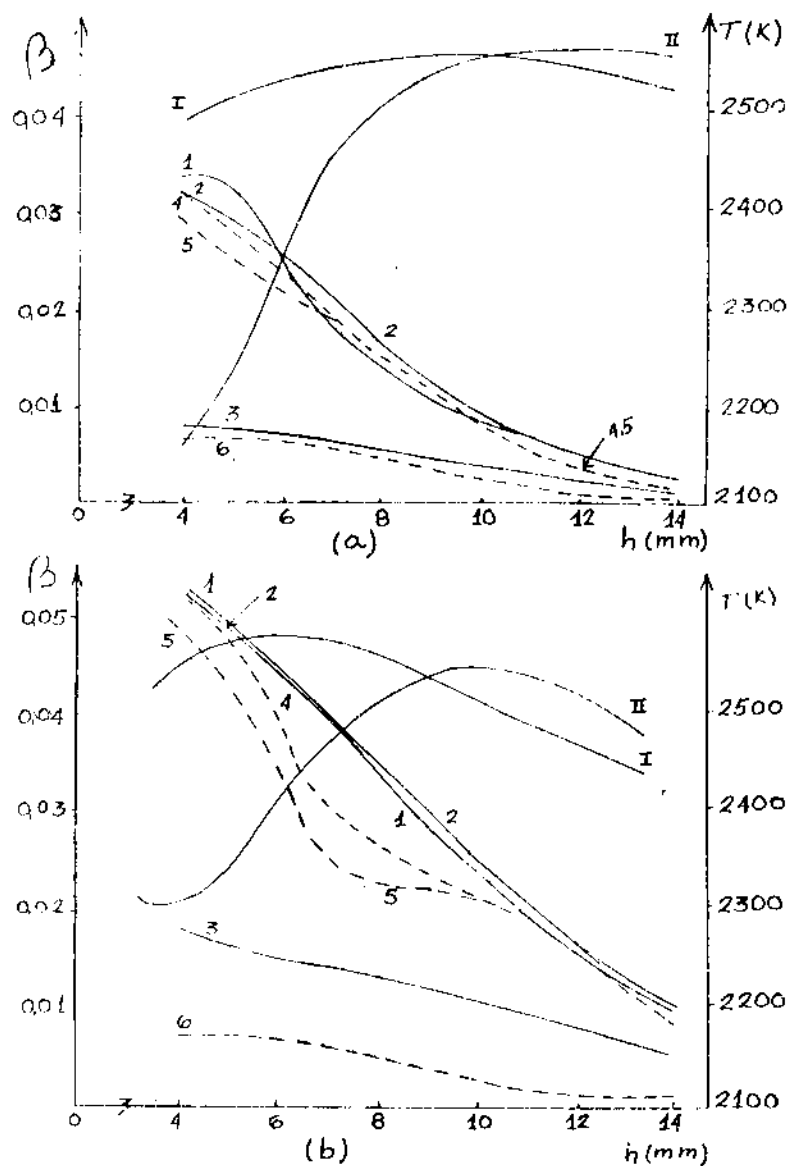


Fig. 2 Variación de del Cr(VI) y Cr (III) en función de la altura del quemador

(a) Llama estequiométrica

(b) Llama reductora

1. Cr (VI) en agua

2. Cr (VI) en citrato al 4 %

3. Cr (VI) en citrato al 4 % + 1 000  $\text{mgL}^{-1}$  de Fe (III)

4. Cr (III) en agua

5. Cr (III) en citrato al 4 %

6. Cr (III) en citrato al 4 % + 1 000  $\text{mgL}^{-1}$  de Fe (III)

I. Temperatura de la llama

II. Temperatura en presencia de citrato al 4 %



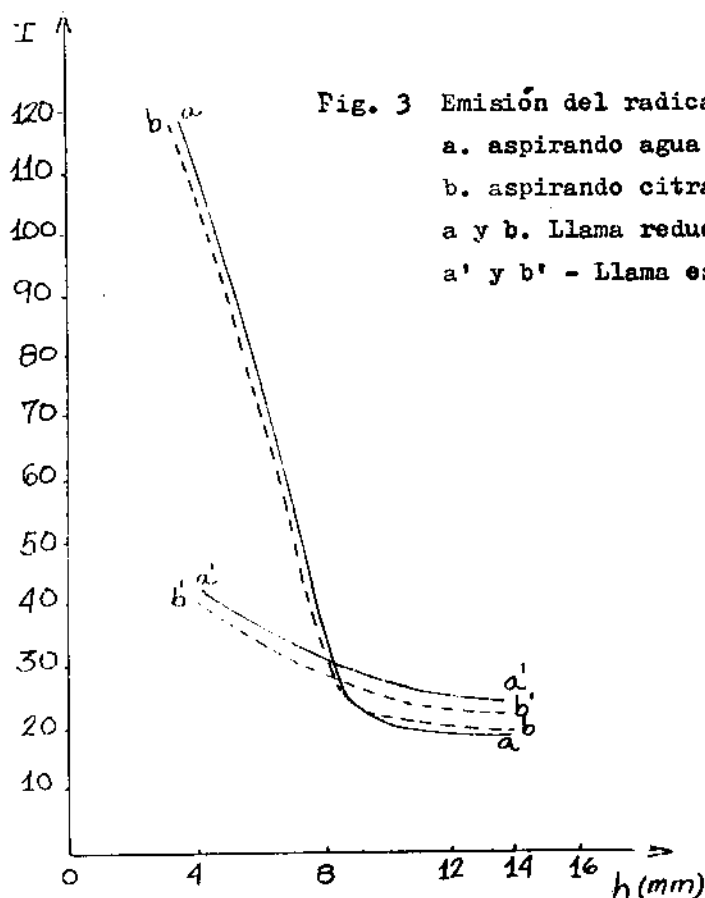


Fig. 3 Emisión del radical  $C_2$  en la llama aire acetileno  
 a. aspirando agua destilada  
 b. aspirando citrato de amonio al 4 %  
 a y b. Llama reductora  
 a' y b' - Llama estequiométrica

## BIBLIOGRAFIA

1. BARNES, L.: Jr. Anal. Chem 38, vol 8, p.1083, 1966.
2. COOKER, D.T.; J.M. OTTAWAY: Nature Phys. Sci 230, vol.15 pp. 156-157, 1971.
3. DE GALAN, L.; G.F.SAMAEY: Spectrochim. Acta 25 B, pp. 245-259, 1970.
4. DVORAK, J.; I. RUBESKA; Z. REZAK: Flame Photometry. Laboratory Practice. London, 1969.
5. FOOG, D.; H.SOLEYMANLO: Talanta 22, vol 6, p. 541, 1975.
6. FUJIWARA K.; et al.: Anal. Chem 47, p.743, 1975.
7. GENGERICH, K.A.; D.L. COCKE: Inorg. Chim. Acta 33, L107, 1979.
8. KNISON, K.; R.J.HODGES; C.B.BELCHER: Anal. Chim. Acta 29, p.134, 1963.
9. KOSIEREVA, G.V.; S.L. SHERBAKOVA; Y.Y.KUZIYAKOV: Zh. Analit. Jim 37, vol 7, pp. 1205-1207, 1982.
10. KRASNOV, K.S.: Molekuliarnie pas-taiannie nierorganicheski soedi-nenie. Sprabochnik, Leningrad, 1979.
11. L' VOV, B.V.: Atomno-absorcionni analiz. Nauka, M. 1966.
12. L' VOV, B.V.; et al.: Zh. Anal. Jim 30, vol. 5, pp. 846-852, 1975.
13. NALL, W.; D. BRUMHEAD; R. WHITHAM: Analyst 100, p.555, 1975.
14. NYAGAH, C., SH WANDEGA; Z.H. FRESENIUS: Anal. Chem. 296, p.135, 1979.
15. OTTAWAY, J.M.; N.K. PRADHAN: Ta-lanta 20, p.927, 1973.

16. RANKIN, W.J.: Trans-Inst. Min. Metall. Sect. C. 88, p.107, 1979.
17. ROSENQUIST, T.: Thermochemical Data for Metallurgists Taper-Forlag, 1970.
18. RUBESKA, J.; M. PELIKANOVA: Spectrochim. Acta 33 B, p.301, 1978.
19. RUBESKA, J.; J. MUSIL: Prog. Anal. At. Spectrosc. 2, p.309, 1979.
20. SUNDEBERG, L.L.: Anal. Chem 45, p.1460, 1973.
21. SMIRNOV, B.M.; A.A. RADSIT: Spravochnik po atomnoi y molekularnoi fizike, Atomizdat, Moscú, 1982.
22. WINEFORDNER, J.D.; T.J. VICKERS: Anal. Chem 36, vol. 10, pp. 1947-1954, 1964.
23. YANAGISAWA, M.; M. SUZUKI; T. TAKEUCHI.: Anal. Chem. Acta 52, vol. 2, p.386, 1970.

## INFORMACION A LOS LECTORES

A.M. RIVERON, ROJAS; J.M. ANTELO CORDOVES: LIZARDGRAPHICS. Módulo Básico de aplicaciones gráficas en microcomputadoras. Manual del usuario (Monografía). Editada por el DICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas en idioma español, Ciudad de La Habana, 1986.

La LIZARDGRAPHICS es un módulo para el UCSD-Pascal de la NEC que contiene un conjunto de procedimientos y funciones fácilmente manejables y comprensibles para el desarrollo del trabajo gráfico. Este manual fue elaborado siguiendo la filosofía descrita por Seymour Papert e implementada por Kenneth Bowles en la TURTLEGRAPHICS.

Los gráficos forman parte esencial de la presentación y del análisis estadístico de los datos en esta investigación científica.

El módulo LIZARDGRAPHICS contiene una síntesis de las ventajas principales e implementaciones de la TURTLEGRAPHICS y además ha sido ampliado con otras posibilidades que no fueron contempladas en esas implementaciones.

Se le añadieron facilidades que brinda el micro 7220, como por ejemplo el cambio de palette, y otras que se recomiendan en la TURTLEGRAPHICS portable (versión IV del UCSD). Posee funciones que aventajan al equivalente comercial y que a continuación señalamos:

- a) permite colocar una imagen completa en la pantalla, lo cual facilita su utilización en la graficación de imágenes
- b) facilita la manipulación de textos asociados a los gráficos, pues posee un conjunto de caracteres estándar y especiales de varios tamaños (grandes, medianos, normales y pequeños)
- c) brinda la posibilidad de trabajar en coordenadas cartesianas o polares

(Continúa en la página 15)



# MORFOLOGIA EN LA PULPA TEXTIL

D. Paul, Ch. Paul, B. Tormo\*

Institutos de Química de la AC de Cuba y de los  
Polímeros de la AC de la RDA e Instituto de  
Oncología y Radiobiología

## RESUMEN

### MORFOLOGIA EN LA PULPA TEXTIL

D. Paul, Ch. Paul, B. Tormo

Se estudió la estructura fina de las fibras de pulpa para disolver de bagazo y de haya cocción sulfato, usando el Método de la Microscopia Electrónica de Transmisión. La diferente estructura morfológica nos proporciona un criterio cualitativo del comportamiento posterior de las mismas en el proceso viscosa.

## ABSTRACT

### MORPHOLOGY IN THE TEXTILE PULP

D. Paul, Ch. Paul, B. Tormo

It was studied pulp-fibres ultra-structure of bagasse and beech pulps by the method of electron microscopy.

The different behavior of the pulps in the viscose process can be explained by their different morphology.

## INTRODUCCION

El proceso de elaboración de la viscosa para fibras textiles a partir de pulpa para disolver, está determinado por una secuencia de reacciones heterogéneas de la celulosa. La comparación de la pulpa de bagazo con la pulpa de haya, ambas obtenidas por una cocción sulfato, muestra una diferencia pequeña en la composición química. Para las dos se obtienen valores de celulosa de 92-93 %, de pentosanas entre 2-3 % y de cenizas entre 0,07-0,08 %./1/

No obstante a lo antes expuesto, la elaboración de la viscosa a partir de pulpa de bagazo, necesita la variación de algunos parámetros del proceso en comparación con los utilizados para pulpa de madera./2/

La pulpa de bagazo está caracterizada por una menor parte de celulosa disuelta en sosa de 5-20 %, mayor resistencia de mercerización, mayor parte de formas difícilmente hinchables del xantato de celulosa, eleva-

do contenido de partículas y una menor filtrabilidad de la viscosa. Estos resultados pueden estar en relación con las propiedades morfológicas de la pulpa./3/

Teniendo en cuenta lo anterior, decidimos investigar la estructura fina de fibras de pulpa para disolver de bagazo y de haya usando el Método de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

## MATERIALES Y METODOS

Como materia prima utilizamos pulpa para disolver de bagazo y de haya cocción sulfato.

Las pulpas se picaron en pedacitos pequeños y se procesaron por un método convencional de microscopía electrónica para una inclusión en metil/butil metacrilatos en la relación 5/1. /4/ Los bloques formados se cortaron en un ultramicrotomo LKB, se disolvió el medio de inclusión de las muestras y se les evaporó una fina capa de Pd a un ángulo de  $45^{\circ}$  con respecto a la fuente de evaporación. Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico JEOL 100 S a 80 KV y en un HITACHI 300 a 75 KV del Centro Nacional de Investigaciones Científicas y del Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 nos muestra la estructura morfológica de las fibras de madera de haya en la pulpa para disolver. En ellas se aprecia una reticulación de la pared celular que da un aspecto de malla o retículo, el cual puede ser mejor apreciado en la figura 2, con una mayor magnificación. Esta malla o retículo proporciona una estructura más accesible a la entrada de los reactivos químicos en el proceso de obtención de derivados celulósicos.



Fig. 1 Ultraestructura de fibras de madera de haya en la pulpa textil

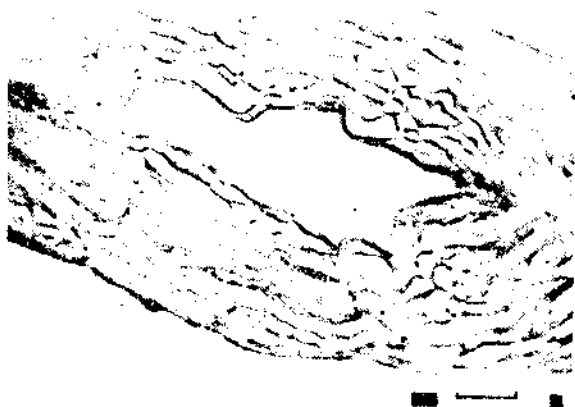


Fig. 3 Estructura reticular de la pared celular de una fibra de madera de haya en la pulpa textil



Fig. 4 Estructura compacta de la pared celular de una fibra de bagazo en la pulpa textil

La figura 3 representa como quedan algunas fibras de bagazo en la pulpa para disolver. En ellas es posible apreciar una pared aparentemente intacta y sin ningún grado de reticulación, detalle que puede ser mejor apreciado con una mayor magnificación figura 4.

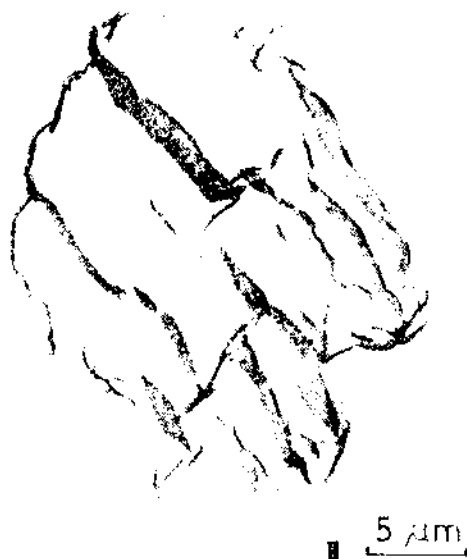


Fig. 3 Ultraestructura de fibras de bagazo en la pulpa textil

A medida que se incrementa la cantidad de células de este tipo, en la pulpa final, podrá ser menor la reactividad de la misma hacia la formación de derivados celulósicos, así como su disolución.

Es conocido que la variación morfológica de las fibras nos brinda una descripción cualitativa. El conocimiento morfológico de las fibras en la pulpa también nos proporciona un criterio cualitativo del comportamiento posterior de la misma. /5,6/

Es interesante conocer datos adicionales acerca de la cristalinidad de la celulosa, el orden de las microfibrillas y distribución del grado de polimerización de la celulosa, ya que podrían representar un papel importante en el hinchamiento, en las reacciones químicas y disolución de la misma.



## CONCLUSIONES

La morfología de las fibras de la pulpa de bagazo se presentó en el microscopio electrónico menos aflojada que la pulpa de haya. Esta descripción cualitativa está de acuerdo con otras propiedades de las pulpas. Para facilitar el procesamiento de las pulpas a fibras textiles, hay que lograr que la mayoría de las fibras de la pulpa estén en un estado más esponjoso.

## BIBLIOGRAFIA

1. GLAUERT, E.: Practical methods in electron microscopy. North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London 1974.
2. PAUL, D.; O.QUINTELA; H.J.GENRISCH: Reporte de Investigación del IQBE, No.4, Academia de Ciencias 1983.
3. PHILIPP, B.: Zellstoff u. Papier vol. 8. No. 7, 1959, p.251.
4. PHILIPP, B.; G. REINISCH: Principios de la química macromolecular. 2<sup>ed</sup> Akademik-Verlag, Berlin 1976.
5. QUINTELA O.; et al.: Revista ATAC No 5 Sep/Oct. 1985. (en imprenta)
6. Los derivados de la caña de azúcar. Editorial Científico-Técnico, 1980.

## INFORMACION A LOS LECTORES

- d) informa el estado del cursor gráfico
- e) permite imprimir en papel el contenido de la pantalla gráfica
- f) permite definir y trabajar con diferentes modos de graficación, con lo cual se logran efectos especiales
- g) permite redefinir los colores, la ventana actual de graficación, mostrar o no el dibujo mientras se grafica, etc.

La LIZARDGRAPHICS ha sido actualmente utilizada en campos diversos. Se han graficado imágenes del Tomógrafo Axial Computarizado, Potenciales Evocados, Curvas de Progreso de Cinética Química y Enzimática, varios tipos de espectros, diversas funciones, ploteos de residuos en los ajustes de las funciones, etc. También se ha utilizado en la impresión de los gráficos y tablas para las publicaciones científicas y en la confección de video-juegos.

Este módulo es de utilidad general para cualquier disciplina científica y en la actualidad se encuentran en uso cuatro versiones, en dependencia del hardware y periféricos disponibles. En el manual se describe la característica que presenta la pantalla gráfica de alta resolución de la NEC, se explican y ejemplifican los procedimientos y funciones del módulo y se brindan los textos fuentes en Pascal de tres programas de demostración.

# DETERMINACION DE IMPUREZAS EN SALES DE NIQUEL

E. Cordeiro Naranjo, F. Malek Fernández

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

DETERMINACION DE IMPUREZAS EN SALES  
DE NIQUEL

E. Cordeiro Naranjo, F. Malek Fernández

Se desarrollan diversos procedimientos extractofotométricos y por Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de: fósforo, silicio, aluminio, calcio y magnesio, con el objetivo de conocer los contenidos de esos elementos presentes en muy bajas concentraciones en sales de níquel de producción nacional.

## ABSTRACT

DETERMINATION OF IMPURITIES IN  
NICKEL SALTS

E. Cordeiro Naranjo, F. Malek Fernández

Diverse extractophotometric and Atomic Absorption methods were developed for the determination of: phosphorus, silicon, aluminium, calcium and magnesium with the purpose of determining the contents of

these elements which are present in very low concentrations in nickel salts of national productions.

## INTRODUCCION

La producción de sales viene desarrollándose en nuestro país, como parte de la diversificación de la industria del níquel, por lo que se hace necesario poder disponer de procedimientos analíticos adecuados para la determinación de bajos contenidos de impurezas presentes en las mismas, y a su vez no resulten demasiado complejos y puedan estar al alcance de cualquier laboratorio químico.

El alto contenido de níquel en estos materiales constituye una interferencia, haciendo difícil la determinación espectrofotométrica directa de los elementos trazas. Ello se debe a dos razones fundamentales: el intenso color verde de las sales disueltas y el contenido tan bajo de los elementos de interés.

En este trabajo, se comparan diversos procedimientos analíticos con vistas a seleccionar aquellos que resulten más ade-

cuados para la determinación cuantitativa de impurezas de fósforo, silicio, aluminio, calcio y magnesio presentes en las sales de níquel; utilizando para ello, métodos extractofotométricos en el caso de los tres primeros elementos y la espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de calcio y magnesio.

## MATERIALES Y METODOS

Las sales utilizadas fueron: cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) - marca Reachim, U.R.S.S., sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - marca Peking's, China, y sulfato de níquel - producido en la empresa "Comandante René Ramos Lator" de Nicaro, Holguín.

De los elementos de interés sólo se conocía la cantidad total de  $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}$  para las sales de importación; por lo cual se supuso que el resto de los elementos estaría en contenidos aún más bajos. Por ello se decidió, en esos casos, probar dos procedimientos de determinación para cada elemento y comparar los resultados obtenidos o bien realizar una adición estándar.

### Soluciones patrones

Solución de fósforo: 0,025 mg/mL  
Disolver 0,1 098 g de dihidrógeno fosfato de potasio en agua y diluir en 1 litro.

Solución de silicio: 1 mg/mL  
Fundir 1 g de sílice anhidra pura con 6g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro y bórax en un crisol de platino. Enfriar y disolver completamente en agua. Llevar a 1 000 mL y guardar en un frasco plástico.

Solución de aluminio: 1 mg/mL  
Disolver 1 g de aluminio metálico puro en una solución de HCl 1:1 con calentamiento. Llevar a un litro.

Solución de calcio: 0,1 mg/mL  
Disolver 0,125 g de carbonato de calcio, adicionar 25 mL de agua y ácido clorhídrico concentrado hasta total disolución. Diluir a 500 mL .

Solución de magnesio: 0,1 mg/mL  
Pesar 0,05 g de magnesio limpio y finamente dividido; disolverlo con 25 mL de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico concentrado en relación 1:1. Calentar hasta aparición de humos blancos y diluir a 500 mL con agua.

### Espectrocolorímetro

Spekol: Karl Zeiss Jena, R.D.A.  
para las determinaciones de fósforo, silicio y aluminio

### Espectrofotómetro de Absorción Atómica:

Para la determinación de magnesio: modelo SP191 Pye Unicam digital, Inglaterra

Para la determinación de calcio: modelo AAS1 Karl Zeiss Jena, R.D.A.

#### Procedimientos analíticos

Fósforo: Se ensayaron dos procedimientos extractofotométricos, ambos basados en la formación del heteropolícompuesto de fósforo-molibdeno.

El primero consiste en la extracción del ácido molibdo-fosfórico amarillo con alcohol isobutílico y su reducción al heteropolícompuesto azul con cloruro de estaño (II) en fase orgánica./1/

El otro procedimiento consiste en la formación del heteropolícompuesto correspondiente y su posterior extracción con acetato de etilo, seguido de una extracción en fase acuosa para determinar finalmente el fósforo en forma indirecta a través del molibdeno liberado, el cual forma un complejo con el ácido cromovioleta K./2/

Silicio: Se utilizó la formación del heteropolícompuesto de silicio-molibdeno utilizando una mezcla reductora de ácido cítrico-ascórbico en solución acuosa.

El procedimiento comparativo fue el método indirecto utilizando ácido cromovioleta K./2/

Aluminio: Los dos métodos espectrofotométricos utilizados fueron:

Determinación con 8 hidroxiquinolina y extracción del complejo formado con cloroformo en medio cianuro/3/ y determinación con pirocatecol violeta, en medio acuoso.

Calcio y magnesio: Se seleccionó la Espectrofotometría de Absorción Atómica, ya que resulta más conveniente en comparación con otros métodos de determinación, pues la separación previa de los constituyentes rara vez es necesaria. /4-7/

Las condiciones instrumentales se muestran en la tabla 1.

Las curvas de calibración obtenidas en todos los procedimientos analíticos empleados fueron ajustadas por el método de los mínimos cuadrados.

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

Determinación de fósforo: Cuando se utiliza la formación del heteropolícompuesto de fósforo-molibdeno en alcohol isobutílico y su posterior reducción en fase orgánica, el níquel no interfiere hasta concentraciones de 20 mg/mL, pero un contenido superior requiere lavados posteriores de la fase orgánica para garantizar la separación completa del complejo con molibdato, parte del cual se extrae



con el fósforo; el silicio en bajas concentraciones no interfiere después que la muestra se trata con ácido perclórico.

La curva de calibración se obtuvo para concentraciones de fósforo desde 0,2 a 0,8 mg/mL y la longitud de onda utilizada fue de 630 nm.

En las muestras de sales de importación no se detectó la presencia de fósforo por este método directo y se recurrió a una adición estándar, corroborándose lo anterior.

Al utilizar el método indirecto con ácido cromovioleta K tampoco se detecta la presencia de fósforo en dichas sales, realizando igualmente una adición estándar.

En la sal que se produce en Nicaro se comprueba la presencia de fósforo, como se refleja en la tabla 2.

Los resultados obtenidos por ambos métodos son similares y no presentan diferencias significativas entre los medios correspondientes al aplicar el test de Fisher. Por ello se concluye que ambos métodos dan resultados satisfactorios.

El método que utiliza ácido cromovioleta K resulta más útil por la facilidad de poder rea-

lizar la medición final en medio acuoso y además, el compuesto coloreado obtenido, es estable por un tiempo adecuado.

El procedimiento analítico recomendado consiste en:

Disolver una masa de muestra que contenga alrededor de 10-50 mg de fósforo y se neutraliza con NaOH. Añadir una solución de  $H_2SO_4$  de concentración molar de 6 mol/L para tener una acidez de 0,2 mol/L en 20 mL. Posteriormente, agregar 3,2 mL de solución de molibdato de amonio de concentración molar de 0,1 mol/L y esperar 10 minutos, para garantizar la formación del heteropolícompuesto correspondiente. Añadir una solución de  $H_2SO_4$  de concentración molar de 6 mol/L para garantizar una acidez de 0,4 mol/L en 25 mL. Agregar 5 mL de acetato de etilo y agitar en un embudo separador. El extracto orgánico que contiene el heteropolícompuesto queda en el embudo, luego se le añadirá 3 mL de acetato de etilo.

Efectuar lavados de la fase orgánica con 25 mL de solución de  $H_2SO_4$  de concentración molar de 0,4 mol/L y agitar. Posteriormente se le agregará 12,5 mL de una solución de NaOH de concentración molar de 0,2 mol/L para efectuar la reextracción, agitando hasta que la fase orgánica quede incolora.

Separar la fase orgánica y determinar el Mo(VI) con ácido cromovioleta K.

La determinación espectrofotométrica consiste en neutralizar con solución de  $\text{HNO}_3$  de concentración molar de 0,5 mol/L, añadiendo un ligero exceso. Posteriormente, se agrega 2,5 mL de solución de ácido cromovioleta K al 0,1 %, luego se enrasa con agua en 25 mL, después se agita y lee la absorbancia al cabo de los 10 minutos utilizando un blanco, al cual se le siguió el mismo proceso descrito.

La curva de calibración se obtuvo desde 2 a 12 mg/mL de molibdeno y la longitud de onda empleada fue de 570 nm .

#### Determinación de silicio

El procedimiento que utiliza la mezcla reductora de ácido cítrico-ácido ascórbico para la formación del heteropoliconpuesto reducido en fase acuosa no dio buenos resultados por la gran interferencia del color verde en las disoluciones de las sales junto a la coloración azul del heteropoliconpuesto formado.

Por ello, se recomienda la determinación de silicio por el método indirecto utilizando ácido cromovioleta K. Las diferencias con el procedimiento segui-

do para la determinación de fósforo radican en: la acidez sulfúrica requerida para la extracción del heteropoliconpuesto molibdo-silícico es 1,2 mol/L y el solvente orgánico más adecuado para la extracción de este heteropoliconpuesto es el alcohol isobutílico, como lo demuestran investigaciones realizadas en nuestro departamento./2/

Los métodos indirectos de determinación de fósforo y silicio presentan una serie de ventajas frente a los métodos directos, como son el bajo límite de detección y además la buena reproducibilidad.

Los resultados obtenidos para la determinación de silicio en las sales estudiadas se muestran en la tabla 2.

Para comprobar la exactitud del método indirecto de fósforo y silicio se procedió a realizar la adición de una cantidad conocida de este elemento y efectuar su posterior determinación en la sal de Nicaro. tabla 3. Como puede observarse las determinaciones de fósforo y silicio además de presentar buenas condiciones de reproducción ofrecen resultados exactos.

#### Determinación de aluminio

En la determinación de Al (III) con pirocatecol viole-

ta se presentó el inconveniente de la formación de un precipitado abundante al ajustar el pH a 6,2 por adición de una solución de NaOH diluido. El precipitado se separó y se midió la absorbancia de la solución, obteniendo valores menores que los esperados para la adición de estándar efectuada, por lo que se comprueba que hay pérdidas del Al (III) al producirse la precipitación del Ni (II).

De acuerdo con estos resultados, para la aplicación satisfactoria de este método se hace necesario un paso previo de separación del Ni(II) presente, lo que complicaría la determinación.

El procedimiento analítico que utiliza la 8 hidroxiquinolina seguido por la extracción del complejo formado con cloroformo en medio cianuro, tiene el inconveniente de utilizar una solución relativamente concentrada de cianuro de potasio como reactivo enmascarante de los elementos interferentes especialmente el Ni (II) sin embargo, se evitan las complicaciones surgidas al utilizar el pirocaterol violeta.

El procedimiento analítico consiste en:  
Disolver 0,1 de muestra en una solución de  $\text{HNO}_3$  con concentración molar de 8 mol/L, luego se

diluye con agua y se hierve 5 min. Después se enfría y añade amoníaco purificado hasta que aparezca el color azul del complejo de Ni (II).

Se agrega 7 mL de solución de KCN al 10 % y se calienta a  $50^\circ\text{C}$  por 3 min. Posteriormente se incorporan 5 mL a una solución mezcla de sulfato de amonio al 20 % y EDTA 0,05 % y se transfiere a un embudo separador. Añadir 10 mL de solución de 8 hidroxiquinolina al 1 % en cloroformo exactamente medidos. Pasar el extracto clorofórmico a otro embudo separador y adicionar 5 mL de la solución de lavado de sulfato de amonio - EDTA y agitar. Leer la absorbancia del extracto clorofórmico a una longitud de onda de 392 nm contra un blanco de 4 mL de  $\text{HNO}_3$  8 mol/L que ha seguido todo el proceso.

La curva de calibración se obtiene para conc. de 0,1 - 0,8 mg/mL de Al (III) utilizando cubetas de 2 cm.

No se detectó la presencia de Al (III) en las sales de importación. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2 y 3.

#### Determinación de calcio y magnesio.

La sal utilizada para el estudio previo fue:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

marca Reachim de un 98 %-pureza, la cual tiene reportada un contenido total de: Ca + Mg + Na + K de 0,07 %. Se obtuvieron las curvas de calibración de ambos elementos en ausencia y presencia de Ni (II) a concentraciones de 123,5 mg/mL comprobándose la no influencia del Ni (II) en el intervalo de concentraciones estudiadas. El procedimiento seguido consistió en:

Pesar 0,5 g de sal cloruro de níquel y disolver en una solución de cloruro de estroncio de concentración másica de 2,73 g/L: añadir luego 5 mL de ácido clorhídrico concentrado y llevar a un volumétrico de

25 mL enrasando con la solución de cloruro de estroncio. Las curvas de calibración se trazaron:

para el Ca (II): 0,5 - 5 mg/mL

para el Mg (II): 0,1 - 2 mg/mL

Los resultados se muestran en la tabla 2 donde se observa que el valor obtenido para la suma de ellos dos, es menor que el total reportado conjuntamente con Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> por los fabricantes. En la tabla 3 aparecen los resultados para la sal producida en Nicaro, y en la tabla 4 se resumen los contenidos de todos los elementos determinados en las tres sales estudiadas.

TABLA 1

CONDICIONES INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACION DE Ca (II) Y Mg (II) POR E.A.A.

	Ca (II)	Mg (II)
longitud de onda	422,8 nm	285,2 nm
abertura del slit	0,1 mm	0,4 mm
presión de aire	470 L/h	5,5 L/min
presión de acetileno	100 L/h	1,4 L/min
altura del quemador	10 mm	10 mm
corriente de lámpara	4 mA	3,5 mA
tensión del fotomultiplicador	2	-
amplificación	4	-
expansión	-	0,5
tiempo	1	-



marca Reachim de un 98 %-pureza, la cual tiene reportada un contenido total de: Ca + Mg + Na + K de 0,07 %. Se obtuvieron las curvas de calibración de ambos elementos en ausencia y presencia de Ni (II) a concentraciones de 123,5 mg/mL comprobándose la no influencia del Ni (II) en el intervalo de concentraciones estudiadas. El procedimiento seguido consistió en:

Pesar 0,5 g de sal cloruro de níquel y disolver en una solución de cloruro de estroncio de concentración másica de 2,73 g/L: añadir luego 5 mL de ácido clorhídrico concentrado y llevar a un volumétrico de

25 mL enrasando con la solución de cloruro de estroncio. Las curvas de calibración se trazaron:

para el Ca (II): 0,5 - 5 mg/mL

para el Mg (II): 0,1 - 2 mg/mL

Los resultados se muestran en la tabla 2 donde se observa que el valor obtenido para la suma de ellos dos, es menor que el total reportado conjuntamente con Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> por los fabricantes. En la tabla 3 aparecen los resultados para la sal producida en Nicaro, y en la tabla 4 se resumen los contenidos de todos los elementos determinados en las tres sales estudiadas.

TABLA 1

CONDICIONES INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACION DE Ca (II) Y Mg (II) POR E.A.A.

	Ca (II)	Mg (II)
longitud de onda	422,8 nm	285,2 nm
abertura del slit	0,1 mm	0,4 mm
presión de aire	470 L/h	5,5 L/min
presión de acetileno	100 L/h	1,4 L/min
altura del quemador	10 mm	10 mm
corriente de lámpara	4 mA	3,5 mA
tensión del fotomultiplicador	2	-
amplificación	4	-
expansión	-	0,5
tiempo	1	-

TABLA 2  
IMPUREZAS EN LA SAL SULFATO DE NIQUEL PRODUCIDA EN NICARO (n=3)

Elemento	Método	$X \cdot 10^{-4} (\%)$	S	$\pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	Sr %
P	Extractof directo	3,25	0,140	0,347	10,67
P	Extractof indirecto	3,10	0,075	0,186	6,0
Si	Extractof indirecto	15,2	0,058	0,144	3,81
Al	Extractof 8-hidroxiq	2,0	0,04	0,099	2,0
Ca	E.A.A.	120	0,141	0,35	4,02
Mg	E.A.A.	78	0,132	0,328	8,2

TABLA 3  
RESULTADOS DE LA APLICACION DEL METODO DE ADICION DE ESTANDAR EN LA DETERMINACION DE IMPUREZAS EN LA SAL SULFATO DE NIQUEL PRODUCIDA EN NICARO (n = 2)

Elemento	mg iniciales	mg añadidos	mg totales	X	% recup
P	3,1	3,0	6,1	5,95	97,5
Si	15,2	16,0	31,2	30,87	98,6
Al	2,0	2,0	4,0	4,02	100,5

TABLA 4  
CONTENIDO DE IMPUREZAS PRESENTES EN LAS SALES DE NIQUEL ESTUDIADOS (%)

Sal	P	Si	Al	Ca	Mg
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0	-	-
$\text{NiSO}_4$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
(Nicaro)					

## CONCLUSIONES

1. Se comprobó la interferencia del alto contenido de Ni (II) en las sales estudiadas en la determinación de: fósforo, silicio y aluminio.
2. Se recomiendan diversos procedimientos extractofotométricos para la determinación de fósforo, silicio y aluminio en sales de níquel.
3. Para la determinación de Ca (II) y Mg (II) se propone la Espectrofotometría de Absorción Atómica por resultar un método muy eficaz y libre de la interferencia de altas concentraciones de níquel.
4. Se comprobó la presencia de los elementos estudiados en la sal sulfato de níquel producida en la planta "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro y en contenidos superiores a los de las sales de importación estudiadas.

## BIBLIOGRAFIA

1. ANDREW, T.R.; C.H.R.GENTRY: Metallurgia. LX, pp. 27, 69, 121, 173, 1959.
2. ANDREW, T.R.; P.N.R. NICHOLS: "The application of atomic absorption to the rapid determination of magnesium in electronic nickel and nickel alloys". Analyst 87, p.25, 1962.
3. LUECK, C.H.; D.F.BOLTZ: Anal. Chem. vol. 28, p. 1168, 1956.
4. PINA, G.: Estudio de las reacciones múltiples para la determinación de fósforo y silicio. Tesis de candidatura, Universidad de La Habana, 1980.
5. PINTA, M.: Atomic absorption spectrometry, Adam Hilger, Londres, 1975.
6. RODIER, J.L': Analyse chimique et physico chimique de l'eau Quatrième edition, Dunod, Paris, 1971.
7. SLAVIN, VV.: Atomic absorption spectrometry, Interscience Publisher, New York, 1968.

# APLICACION DEL METODO MODIFICADO DE WINTHER AL ESTUDIO DE LA RESONANCIA DE FERMI DE LA VIBRACION DE VALENCIA DEL CH ALDEHIDICO EN BENZALDEHIDOS SUSTITUIDOS EN POSICION PARA

L. Ballester, E. Ortíz, J. Florian, J. Fernández

Facultad de Química, Universidad de Oriente y CNIC

## RESUMEN

APLICACION DEL METODO MODIFICADO DE WINTHER AL ESTUDIO DE LA RESONANCIA DE FERMI DE LA VIBRACION DE VALENCIA DEL CH ALDEHIDICO EN BENZALDEHIDOS SUSTITUIDOS EN POSICION PARA

L. Ballester, E. Ortiz, J. Florian, J. Fernández

La resonancia de Fermi de la vibración de valencia del CH aldehídico es estudiada por el Método Modificado de Winther en los derivados del benzaldehído sustituidos en posición para.

Se determinaron los valores de la constante cúbica de interacción  $K_{122}$ , responsable de la mezcla del fundamental de valencia  $\nu_1$  y del primer armónico de doblaje en plano del  $\text{CH}_2 \delta_2$ , así como el coeficiente de acoplamiento de Fermi,  $W_{122}$ . Los valores de  $K_{122}$  y  $W_{122}$  encontrados en los derivados del benzaldehído estudiados son similares a los determinados por el Método de Variación de Solvente. Existe una dependencia lineal de  $K_{122}$  y  $W_{122}$  con el parámetro  $\sigma_p^+$  del sustituyente.

Presentado (1-12-86)

Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987

## ABSTRACT

APPLICATION OF THE MODIFIED WINTHER METHOD TO THE STUDY OF THE FERMI RESONANCE OF THE CH STRETCH FUNDAMENTAL OF THE ALDEHYDE GROUP IN P-SUBSTITUTED BENZALDEHYDES

L. Ballester, E. Ortiz, J. Florian J. Fernández

Fermi Resonance of the CH stretch fundamental of the aldehyde group in p-substituted benzaldehydes derivatives is studied by the modified Winther Method.

The values of the cubic interaction force constant  $K_{122}$  responsible for the fundamental stretch  $\nu_1$  and the first harmonic of the CH in plane bending  $2\delta_2$  and of the Fermi coupling coefficient  $W_{122}$  are obtained. The values of  $K_{122}$  and  $W_{122}$  in benzaldehyde derivatives are similar to the ones determined by the Method of Solvent Variation in these compounds. A linear dependence of  $K_{122}$  and  $W_{122}$  on the substituent parameter  $\sigma_p^+$  is found.

## INTRODUCCION

La vibración de valencia del CH aldehídico en la zona de  $2\ 800 - 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  del espectro IR es un doblete, debido a la



interacción del fundamental  $\nu_s$  con el primer armónico del doblaje en plano CH,  $2\delta$ . Esta resonancia de Fermi altera la posición de los niveles no perturbados  $\nu_s^0$  y  $2\delta^0$  y transfiere intensidad de la transición permitida  $\nu_s^0$  a la prohibida  $2\delta^0$ . /1/

El fenómeno de resonancia permite determinar con precisión la constante anarmónica responsable de la misma, en nuestro caso la constante cúbica de interacción de  $\nu_s$  y  $2\delta$ ,  $K_{s\delta\delta}$ . Esta constante es muy elevada debido al gran acoplamiento mecánico de las dos vibraciones que interaccionan  $\nu_s$  y  $2\delta$ , ya que tienen los mismos átomos CH comunes. Este hecho y el que los movimientos estén localizados en el grupo formilo hace de esta resonancia un excelente modelo para estudiar el efecto de la estructura molecular sobre la constante anarmónica  $K_{122}$ .

Fernández Bertrán y colaboradores, /2/ han reportado valores de  $K_{122}$  en aldehídos aromáticos, olefínicos y alifáticos demostrando la sensibilidad de  $K_{122}$  a los efectos de conjugación y por ende del sustituyente en derivados bencénicos y furánicos. Estos resultados se han obtenido utilizando las intensidades de las bandas  $\nu_s$  y

$2\delta$  y la separación de frecuencia entre los mismos, (D) utilizando el Método de Variación de Solvente. /3/

Se ha detectado una dependencia lineal de  $K_{122}$  con  $\sigma_p$  del sustituyente. Desafortunadamente en los derivados sustituidos en posición para del benzaldehído, aparecen en la región bandas, de los sustituyentes (vibraciones fundamentales  $CH_3$ ,  $CH_2$ , o armónicos  $NO_2$ ) que interfieren en la precisión de las intensidades, aunque no interaccionan con  $\nu_s$  y  $2\delta$  por no existir acoplamiento mecánico.

Por esta razón hemos decidido hacer un estudio más profundo de la resonancia en los derivados del benzaldehído sustituido en posición para por el Método Modificado de Winther, que hace uso solamente de las frecuencias y no de las intensidades. Esto permite además de una mayor precisión en la determinación de  $K_{122}$ , una comparación de los valores de estas constantes anarmónicas obtenidas por vías independientes, lo que aporta mayor confianza en los resultados de efecto de sustituyente en constantes anarmónicas, campo poco explorado hasta el presente.

## METODO

El Método Modificado de Winther /4/ se basa en las medidas de las frecuencias de los compo-

nentes del doblete de Fermi  $\nu_+$  y  $\nu_-$  y en las frecuencias de las transiciones fundamentales  $\nu_i, \nu_j$  que constituyen el nivel de combinación prohibido  $\nu_f$  en una serie de solventes.

A partir de las ecuaciones seculares y condiciones de anarmonicidad impuestas por Winther /5/ se obtiene la siguiente relación de las frecuencias en una fase o solvente particular:

$$\frac{1}{4} (\nu_+ - \nu_-)^2 - \frac{1}{4} \left[ 2(\nu_i + \nu_j) - (\nu_+ + \nu_-) \right]^2 = X \left[ 2(\nu_i + \nu_j) - (\nu_+ + \nu_-) \right] + (X^2 + W^2) \quad (1)$$

donde X es la anarmonicidad de  $\nu_f$  y W es el coeficiente de interacción de Fermi.

La ecuación (1) puede ser escrita en forma condensada usando las funciones X e Y.

$$Y = A \cdot X + B \quad (2)$$

donde:

$$X = \left[ 2(\nu_i + \nu_j) - (\nu_+ + \nu_-) \right] \quad (3)$$

$$Y = \frac{1}{4} \left[ (\nu_+ - \nu_-)^2 - X^2 \right] \quad (4)$$

$$A = X \quad y \quad B = X^2 + W^2 \quad (5)$$

La determinación de las frecuencias  $\nu_i, \nu_j, \nu_+$  y  $\nu_-$  en una serie de solventes permite el cálculo de pares de valores (X,Y) para cada solvente. El grá-

fico Y vs X es una línea recta con pendiente, A e intercepto B.

El valor de A mide la anarmonicidad del nivel prohibido  $\nu_f$ :

$$A = X = \nu_f^0 - (\nu_i + \nu_j) \quad (6)$$

## PARTE EXPERIMENTAL

Los valores  $\nu_+, \nu_-$  y  $\nu_i, \nu_j$  fueron determinados en un espectrofotómetro UR-20 y Specord 75 IR, usando condiciones de alta resolución. Se utilizaron solventes de grado espectroscópico. Los aldehídos aromáticos fueron purificados por destilación y por recristalización. Las frecuencias se determinaron con la precisión de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Se reportan los parámetros de la recta y el factor de regresión para las correlaciones X, Y en la tabla 1.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la zona de  $2700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  de los benzaldehídos p-sustituídos, existen además otras bandas de las transiciones  $\nu_s$  y  $2\delta$  del doblete de Fermi del CH aldehídico. Estas bandas pueden deberse a vibraciones de sustituyentes como el  $\text{CH}_3$  y el  $\text{NO}_2$  o a otras transiciones prohibidas o bandas calientes como en el caso del benzaldehído.

El éxito del método depende de la asignación correcta del doblete de Fermi y de que estas bandas no se encuentren fuerte-

mente perturbadas por interacción con transiciones vecinas.

El benzaldehído presenta 4 bandas en esta región. Dos muy intensas alrededor de 2 809 y 2 728  $\text{cm}^{-1}$  y otras dos, muy débiles, en solución de  $\text{CCl}_4$ .

El p-CN benzaldehído presenta dos bandas asignables a la vibración de valencia del CH-aldehídico en 2 836  $\text{cm}^{-1}$  y el primer armónico de doblaje en plano, en 2 735  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas débiles pueden ser bandas calientes correspondientes a estados torsionales excitados del grupo formilo.

El Cl-benzaldehído presenta una región algo más compleja, ya que, por lo menos, aparecen 4 bandas. Las dos más intensas se encuentran en 2 828  $\text{cm}^{-1}$  y 2 726  $\text{cm}^{-1}$  en solución de  $\text{CCl}_4$ . Como se observa en la figura 1, las otras dos bandas tienen poca intensidad y aparecen en 2 768 y 2 790  $\text{cm}^{-1}$ . Pinchas /6/ reportó para este compuesto dos bandas separadas alrededor de 90  $\text{cm}^{-1}$  en 2 739 y 2 829  $\text{cm}^{-1}$ , asignándolas al CH del grupo aldehído.

El p-propoxibenzaldehído presenta 4 bandas: dos intensas en 2 728  $\text{cm}^{-1}$  y 2 819  $\text{cm}^{-1}$  y una débil en 2 833  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro en 2 792  $\text{cm}^{-1}$ . La banda 2 833  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignada por Garrigou-Lagrange /7/ a la frecuen-

cia de valencia  $\nu_s \text{CH}_3$  que interfiere en esta región. La vibración de valencia  $\nu_a \text{CH}_3$  aparece en 2 860  $\text{cm}^{-1}$ , estando lo suficientemente alejada, por lo que no afecta la asignación en la región aldehídica. Pinchas /5/ coincide con esta asignación.

El p-dimetilaminobenzaldehído presenta en esta región 4 bandas situadas en 2 838, 2 808, 2 792 y 2 724  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas son de intensidades medianas, lo que hace difícil su asignación sobre la base de la intensidad. Hill y Meakins /8/ han reportado la banda simétrica  $\nu_s \text{CH}_3$  para una serie de derivados  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  unido al anillo bencénico, en la región de 2 810 - 2 825  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que hemos asignado la banda de más alta frecuencia a esta vibración, la banda de  $\nu_a \text{CH}_3$  está situada en 2 940  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro infrarrojo del p-dietilaminobenzaldehído es similar al derivado p-dimetilaminobenzaldehído, por lo que hemos asignado las dos bandas del CH aldehídico en forma similar a la anterior.

El p- $\text{NO}_2$  benzaldehído presenta 4 bandas en solución de  $\text{CCl}_4$  situadas en 2 863, 2 817, 2 775 y 2 721  $\text{cm}^{-1}$ . Garrigou - Lagrange /7/ asignó una banda en 2 817  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de

valencia del CH-aldehídico, otra en  $2\ 725\text{ cm}^{-1}$  al armónico de doblaje en plano del CH-aldehídico y la banda en  $2\ 865\text{ cm}^{-1}$  a la combinación ( $\nu_s\text{ NO}_2 + \nu_a\text{ NO}_2$ ).

Los gráficos (X,Y) para los compuestos benzaldehído, p-dietilaminobenzaldehído y p-propionibenzaldehído se presentan en la figure 2.

Los valores  $W_{122}$  para cada derivado sustituido fueron encontrados utilizando el Método Modificado de Winther. Estos valores aparecen en la tabla 1 junto con los hallados por el Método de Variación de Solvente.

El sustituyente en posición para, afecta el valor de W, de

forma tal que éste tiene dependencia lineal con  $\sigma^+$  del sustituyente (figura 3).

La pendiente de la curva  $W \text{ vs } \sigma_p^+$ ,  $dW / d\sigma_p^+$ , es una medida de la intensidad del efecto de sustituyente sobre W. El valor de esta pendiente es de  $13\text{ cm}^{-1}$ , similar a otras dependencias halladas en anilinas p-sustituidas /9/ y cloruro de benzoilos p-sustituidos. /10/

En el análisis de cada compuesto se ha evidenciado el alto valor del coeficiente de interacción de Fermi,  $W_{122}$ , lo cual obedece a que la interacción se produce entre vibraciones del mismo grupo, en este caso el CH-aldehídico.

TABLA 1

VALORES DE  $W\text{ CM}^{-1}$  DETERMINADOS POR EL M.M.W. Y LOS VALORES DE LA PENDIENTE A Y LOS INTERCEPTOS B DE LAS RECTAS X, Y PARA DERIVADOS P-SUSTITUIDOS DEL BENZALDEHIDO

p-sustituido	A	B	r	W CM <sup>-1</sup>	G +
NO <sub>2</sub>	13,06	3 196	0,986	55,0	0,79
CN	17,48	2 793	0,922	49,8	0,659
Cl	25,54	3 121	0,917	49,68	0,114
H	-19,36	1 903	0,981	39,08	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	15,00	1 975	0,833	41,83	-0,71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	10,41	1 618	0,974	38,8	-1,70
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	14,63	1 576	0,983	36,8	-1,4



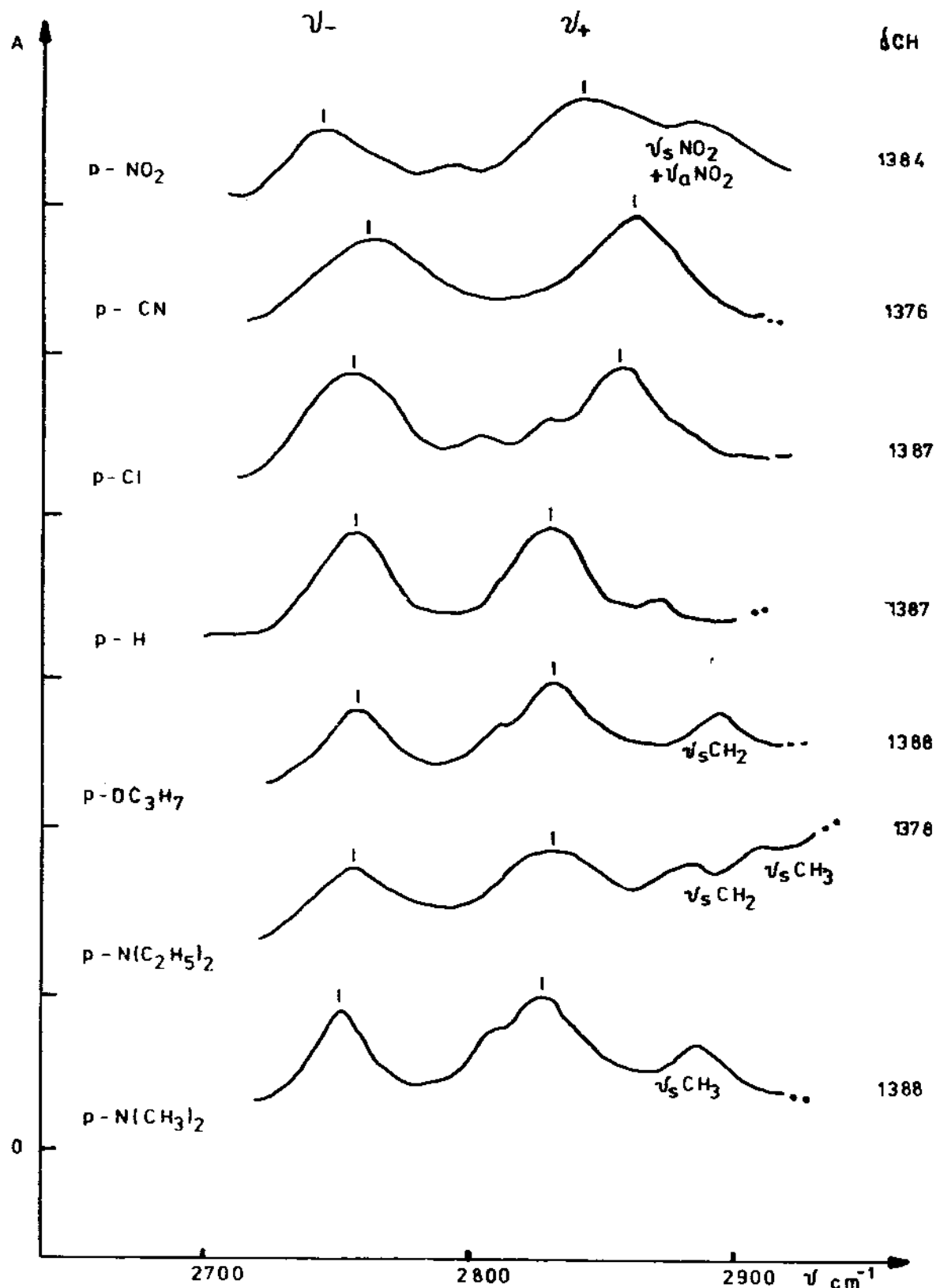
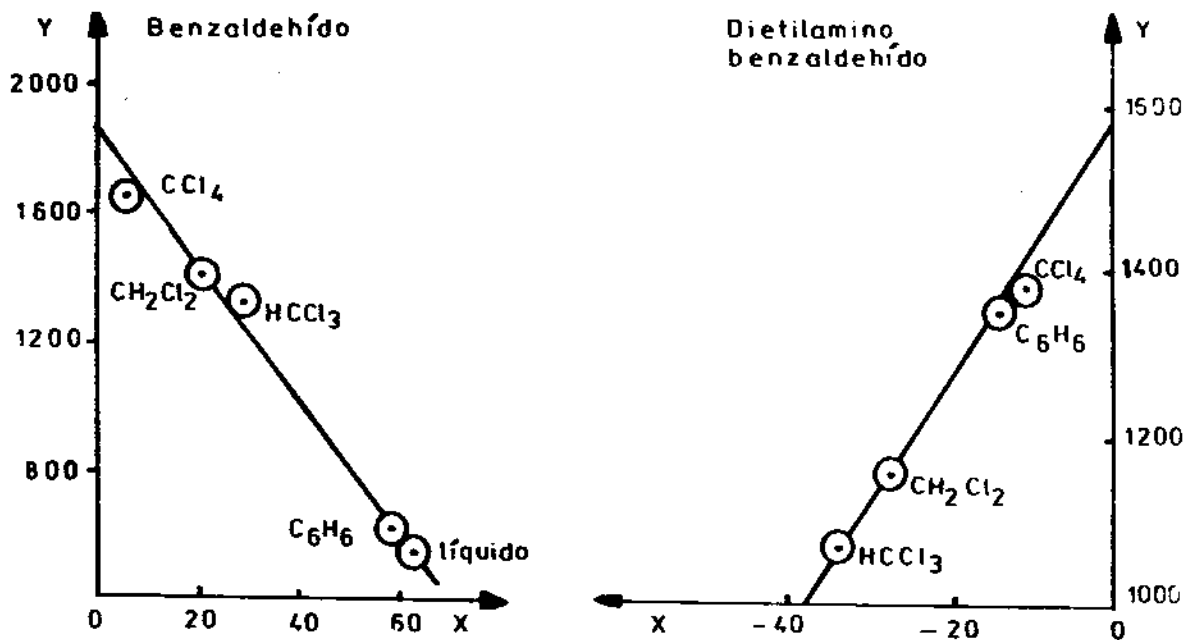


Fig. 1. Espectros infrarrojos de derivados del benzaldehído sustituidos en para en la región 2 700 - 2 900  $\text{cm}^{-1}$ .

# GRAFICOS Y vs X



## GRAFICO Y vs X

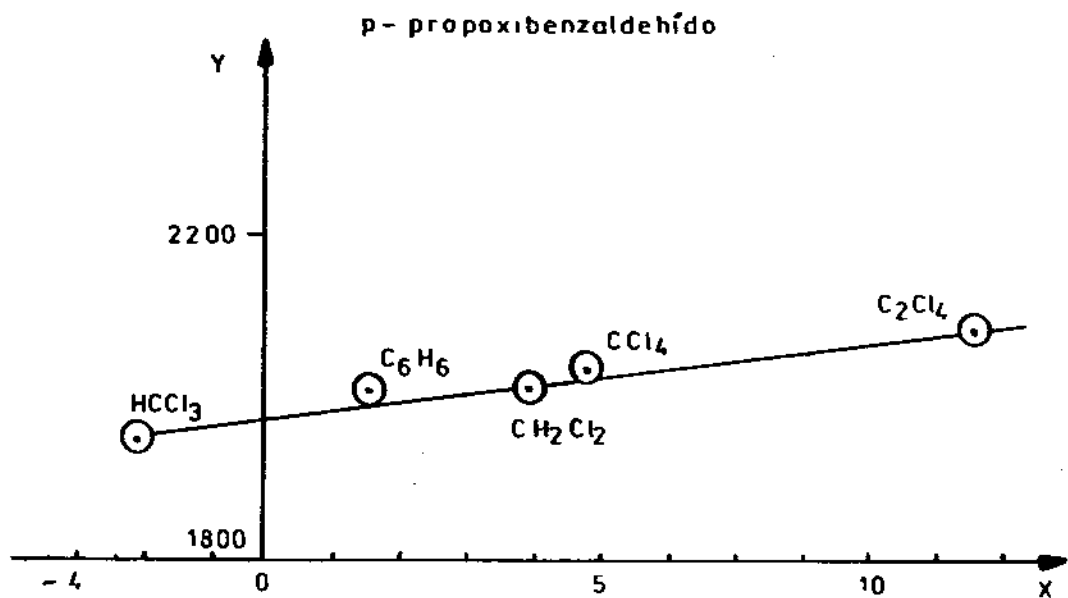


Fig. 2. Gráfico Y vs X para derivados del benzaldehído.

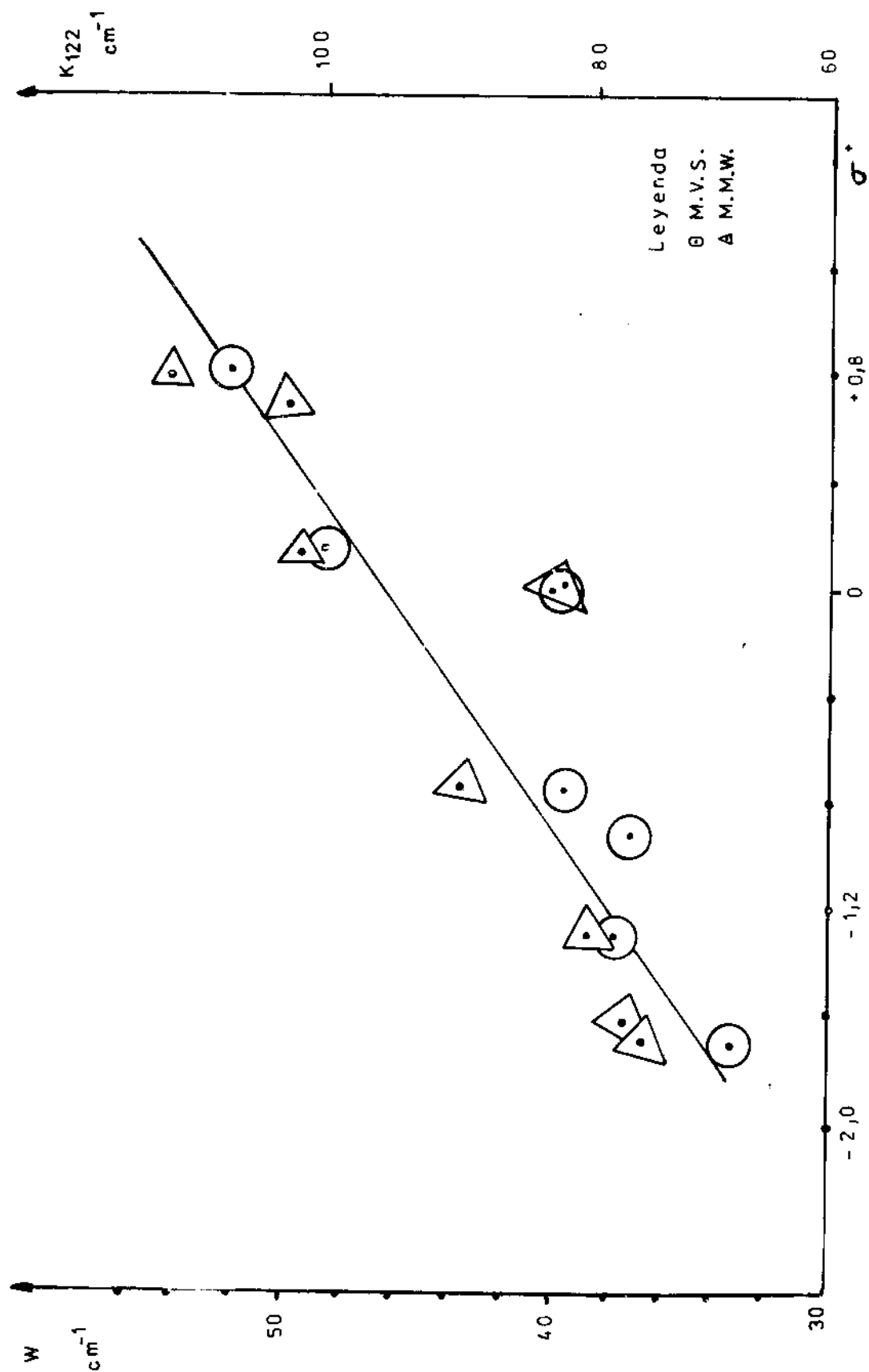


Fig. 3.  $W \text{ cm}^{-1}$  s  $\sigma$  + para derivados en posición para del benzaldehído.

## CONCLUSIONES

Los valores del coeficiente de acoplamiento de Fermi para los derivados del benzaldehído sustituidos en posición para, se encuentran en el rango 33-55  $\text{cm}^{-1}$ , comparables a los obtenidos en furanacroleínas sustituidas en posición 5 y al furfural.

Los valores de  $W_{122}$  presentan una dependencia lineal con la constante del sustituyente  $\sigma_p^+$  de Brown y Okamoto con una pendiente de 13  $\text{cm}^{-1}$ .

La similitud de los valores de  $W$  hallados por el Método Modificado de Winther con respecto a los otros valores encontrados mediante el Método de Variación de Solvente, indica que las evaluaciones de  $W$  son confiables a pesar de la complejidad de la región CH.

## BIBLIOGRAFIA

1. BALLESTER, L.; C. CARRIO; J. FERNANDEZ B.: Spectrochim. Acta **28A**, p. 2103, 1972.
2. CABALLERO, B.; et al.: Rev. CENIC **2**, p. 255, 1972.
3. DIAZ, M.D.: Tesis, CENIC, Habana, 1978.
4. FERNANDEZ, BERTRAN, J.; et al.: Spectrochim. Acta **24A**, p.1765, 1968.
5. FERNANDEZ BERTRAN J.; E. ORTIZ; L. BALLESTER: Rev.CENIC **2**, p.15, 1978.
6. GARRIGOU - LAGRANGE C.: Tesis, Universidad de Bordeaux, Francia, 1962.
7. HILL, R.D.; G.D.MEAKINS: J. CHEM. Sec. p. 761, 1958.
8. ORTIZ, E.; J. FERNANDEZ, BERTRAN; L. BALLESTER: Spectrochim. Acta **27A**, p 1703, 1971.
9. PINCHAS, S.: Anal. Chem., **27**, p.2, 1955.
10. WINTHER, F.: Z. Naturf. **25A**, p.1912, 1970.

# ACCION QUELANTE DE DIFERENTES TANINOS SOBRE OXIDOS DE HIERRO

M. I. González, C. Bécquer, M. Gourriell

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

## RESUMEN

ACCION QUELANTE DE DIFERENTES TANINOS  
SOBRE OXIDOS DE HIERRO

M. I. González, C. Bécquer, M. Gourriell

Por su acción quelante sobre los ítomos de hierro, los taninos constituyen un elemento muy utilizado en la formulación de convertidores de óxido. No obstante, existen diferentes tipos de taninos y no todos se comportan de igual forma en este sentido.

Por ello, resulta interesante encontrar un método rápido para discernir la mayor efectividad que pueda tener un tipo de tanino sobre otro con relación a su poder quelatante.

En el presente trabajo se realiza un estudio del grado de acomplejamiento de diferentes óxidos de hierro (naturales y sintéticos) con distintos tipos de tanino, para ello se utilizó el Método de Absorción Atómica.

Se llega a conclusiones en cuanto a los tipos de óxidos componentes de la herrumbre que reaccionan en mayor medida con los taninos, así como a

la posibilidad de utilizar este método como vía analítica para conocer la efectividad de los taninos como agentes quelantes de óxidos y oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre.

## ABSTRACT

CHELATING ACTION OF TANINES ON IRON  
OXIDES

M. I. González, C. Bécquer, M. Gourriel.

Tanines are very often used in the elaboration of rust converters due to their chelating properties. However, these are different types of tanines and not all of them behave on the same way. That is why, to find a rapid method for the evaluation of the effectivity of different tanines is taking into account the chelating power is an important subject in the investigation concerning the developmet of rust converters.

A study of the complexing degree of some iron oxides (natural and synthetic) using different types of tanines by the atomic-absorption method is made in this paper.

Presentado (1-12-86)

Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987



The type of oxides (components of rust) that react in a higher degree with tanines, as also the possibility of using the atomic-absorption method as an analytical way to evaluate the effectivity of tanines as chelating agents of iron oxide and hidroxide present in rust is concluded.

## INTRODUCCION

Los convertidores de óxidos son sustancias que se emplean sobre las estructuras metálicas oxidadas como paso previo al empleo de recubrimientos orgánicos. Estos convertidores reaccionan con los oxihidróxidos presentes para formar un compuesto estable que no tiene influencia negativa en la función de las capas protectoras orgánicas, de esta forma, se logra la casi total eliminación del engorroso tratamiento superficial y una buena adherencia del recubrimiento./1/

Los convertidores más conocidos y más utilizados son aquellos formulados sobre la base de tanino. En este caso, el tanino reacciona formando quelatos de hierro, compuestos organometálicos donde una misma molécula de hierro puede reaccionar con diferentes moléculas de funcionalidad y peso molecular elevado, de tal manera que forme un enrejado reticular. Debido a su poca

viscosidad y su alto poder de penetración, el convertidor reacciona con profundidad y con todas las capas estratificadas de herrumbe para formar el quelato hierro-tanino.

Los taninos vegetales se dividen en dos grandes grupos: taninos condensados y taninos hidrolizables, siendo estos últimos los de mayor efectividad en los convertidores de óxido. Asimismo, pueden extraerse los taninos de diferentes plantas, constituyendo los mismos una mezcla de diferentes proporciones de taninos condensados e hidrolizables, según la planta de donde provengan, además existe una fracción de no taninos.

Teniendo en cuenta lo anterior, podemos decir, que no todos los taninos presentan la misma efectividad al ser utilizados en la formulación de un convertidor de óxidos. Resulta interesante poder determinar mediante algún método analítico la efectividad de los diferentes taninos como agentes quelantes en su reacción con los óxidos y oxihidróxidos de hierro que componen la herrumbe. Existen reportados trabajos en los cuales se estudia la interacción de oxihidróxidos metálicos con agentes quelantes por métodos espectrofotométricos. /2-5/

En nuestro caso, decidimos utilizar el Método de Absorción Atómica, que es una técnica cuantitativa, precisa y de fácil operación.

## MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron dos tipos diferentes de taninos los cuales se obtuvieron de distintas plantas que se cultivan en Cuba. Estos productos corresponden al tanino de pino y el de casuarina. El método de extracción utilizado aparece reportado en la literatura. /16/ Además, se utilizó ácido tánico en calidad de reactivo, como comparación.

Como fases componentes de la herrumbre se emplearon la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la lepidocrocita ( $\gamma\text{FeOOH}$ ), ambos sintéticos. También, se utilizaron productos de corrosión que se lograron sobre probetas de acero expuestas al carbono en tres estaciones de corrosión atmosférica: rural, industrial- marina y marina. El tiempo de exposición de las probetas fue de 6 y 12 meses.

Se tomaron 300 mg de muestra a los que se añadió igual cantidad de tanino. Después se llevaron a un volumen final de 20 mL. y luego se mantuvieron en agitación durante 48 horas

La fase sólida se separó por centrifugación y la solución sobre nadante fue analizada para determinar la cantidad de Fe con-

tenido en la solución que sería equivalente a la cantidad de Fe que reaccionó con el tanino y dio origen a los quelatos de hierro.

La concentración de hierro se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se utilizó el Método de Lectura Directa, se preparó una curva de calibración a partir del patrón de 110 ppm de Fe en un rango de 1-6 ppm, y se aspiró cada estándar y la solución de la muestra en la llama, se midió la absorbancia después de optimizar los siguientes parámetros:

corriente (ma)	ángulo 0	altura del me- chero (cm)	
12	0	1	
ranura (cm)	sensibi- lidad	presión del aire	l/min $\text{C}_2\text{H}_2$
0,20	531	5	1

Los valores de absorbancia medidos se representan gráficamente contra la concentración de hierro. La calibración se muestra en la figura 1.

Con el Método de Regresión Lineal se calcularon los parámetros de la recta de mejor ajuste y los valores de concentración por interpolación dentro de la misma según la ecuación:

$$y = a + bx$$

donde  $y$  = absorbancia

$x$  = concentración de hierro

$a = 0,035$

$b = 0,654$

Se comparó el valor de concentración obtenido por lectura directa, con el Método de adición de Standard, para conocer si existía interferencia a causa de la coloración que presentaban las muestras.

Comparando el valor de concentración de una muestra con el hallado por el Método de Lectura Directa, observamos que el resultado es similar (figura 2)

Adición estándar: 3,4 ppm

Lectura directa: 3,5 ppm

Esto indica que probablemente, no exista ninguna interferencia al utilizar el Método de Lectura Directa.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos, según el Método de Lectura Directa, en la reacción de los taninos de pino y casuarina con los diferentes óxidos (sintéticos y naturales), se muestran en la tabla 1. En la misma puede observarse, que los óxidos sintéticos reaccionan de manera similar con los taninos de plantas cubanas y con el ácido tánico que habíamos usado como referencia, motivo

por el cual no se utilizó ácido tánico en las determinaciones con óxidos naturales. Se aprecia además que en el ensayo realizado con todos los taninos, la lepidocrocita reacciona en mayor escala que la magnetita.

En los ensayos llevados a cabo con los óxidos obtenidos en las diferentes estaciones de corrosión atmosférica, vemos que al aumentar el tiempo de exposición de las probetas en la atmósfera disminuye la concentración de Fe encontrado en solución. Según trabajos realizados, con anterioridad, en las mismas estaciones de corrosión atmosférica de donde obtuvimos las muestras, se encontró que la concentración de lepidocrocita disminuía de 6 a 12 meses para las tres estaciones. /7/ Esto concuerda perfectamente con los resultados alcanzados. También se conoce que de las tres estaciones en estudio, la herrumbre con mayor concentración de lepidocrocita es la que se obtiene en la estación rural, donde es un poco mayor que en la estación industrial-marina; correspondiendo la menor concentración de esta fase a la estación marina. /8/ En el caso de la reacción con el tanino de pino encontramos esta misma diferencia al comparar entre sí los productos de corrosión de las tres estaciones, ya que el comportamien-

to de la concentración de Fe en solución es:

rural > industrial-marina > marina

Al analizar el tanino de casahuate no observamos este efecto, ello puede obedecer a que también poseen gran importancia otras fases presentes en la herrumbre, las cuales no han sido tomadas en cuenta en este trabajo.

Debe señalarse que el análisis anterior se hace sobre la base de la concentración de lepidocrocita presente en los distintos óxidos ensayados, ya que como habíamos visto su reactividad con los taninos, resultaba mucho mayor que la incluida en la fase magnetita, por lo que ésta no se tuvo en cuenta en la discusión de estos resultados.

## CONCLUSIONES

1. Los taninos cubanos ensayados acomplejan el hierro presente en la herrumbre de forma no muy diferente al ácido tánico, que es un reactivo de importación.
2. La lepidocrocita presenta una mayor reactividad con los taninos con respecto a la magnetita, la cual reacciona poco.
3. En el caso de la herrumbre lograda de forma natural, observamos que al aumentar el

tiempo de obtención de la misma de 6 a 12 meses, disminuye la cantidad de Fe acomplejado, en una relación similar al aumento de lepidocrocita en los productos de corrosión.

1. En el caso del tanino de pino la cantidad de hierro acomplejado variaba en los productos de corrosión adquiridos en las diferentes estaciones de corrosión atmosférica, de la misma forma en que cambiaba la cantidad de lepidocrocita presente en la herrumbre de estas estaciones.
2. El Método de Absorción Atómica puede servir como vía analítica para conocer la efectividad de los taninos como agentes quelantes de óxidos y carbonatos de hierro contenidos en la herrumbre.

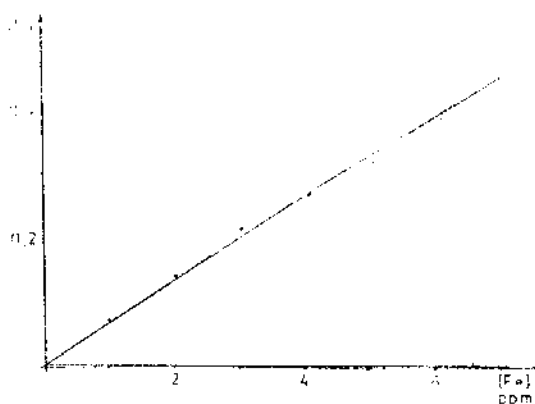


Fig. 1 Curva de calibración para el Fe

TABLA 1  
CONCENTRACION DE Fe DETERMINADA POR ABSORCION ATOMICA

Tipo de Tanino	Óxido	estación	Tiempo de exposición (meses)	Fe (ppm)
ácido tánico	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	2,50
ácido tánico	$\gamma \text{ FeOOH}$	-	-	23,25
pino	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	1,50
pino	$\gamma \text{ FeOOH}$	-	-	29,13
pino	natural	IM	6	9,94
pino	natural	IM	12	3,56
pino	natural	R	6	10,20
pino	natural	R	12	5,04
pino	natural	M	6	4,75
pino	natural	M	12	3,50
casuarina	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	3,00
casuarina	$\gamma \text{ FeOOH}$	-	-	26,25
casuarina	natural	IM	6	13,30
casuarina	natural	IM	12	7,44
casuarina	natural	R	6	12,25
casuarina	natural	R	12	9,23
casuarina	natural	M	6	11,80
casuarina	natural	M	12	8,11

Donde

IM: estación industrial-marina

R : estación rural

M : estación marina

## BIBLIOGRAFIA

1. EISENLAVER, J.; E. MATIJEVIC: J. of Colloid and Interface Science, No. 75, vol. 1, pp. 199-211, 1980.
2. GURUVIAH, S.; et al.: Anti-corrosion, pp. 8-10, May, 1980.
3. HAN-CHYEN, CHANG; T.W. HEALY; E. MATIJEVIC: J. of Colloid and Interface Science, No. 92, vol. 2, pp. 469-478, 1983.
4. HAN-CHYEN, CHANG; E. MATIJEVIC: J. of Colloid and Interface Science, No. 92, Vol. 2, pp. 479-488, 1983.
5. HACES, C.: Principales mecanismos de transformación de los productos de corrosión del acero en el clima de Cuba. Tesis de Candidatura, Ciudad Habana, 1985.
6. MARTINEZ, F.; et al.: Revista Forestal, Baracoa, No. 13, vol. 1, pp. 51-64, 1983.
7. RUBIO J.; E. MATIJEVIC: J. of Colloid and Interface Science, No. 68, vol. 3, pp. 408-421, 1979.
8. ROUX D.G.; D. FERREIRA; J.J. BOTHA: J. Agric. Food Chem, No. 28, vol. 2, pp. 216-222, 1980.

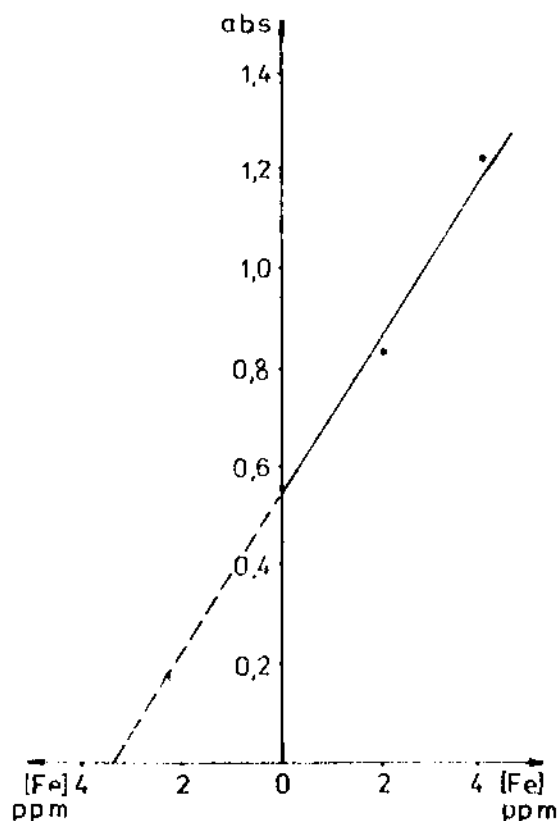


Fig. 2 Metodo de adición de estándar



# UTILIZACION DE LA FURILACROLEINA OXIMA (FAO) EN LA DETERMINACION EXTRACTOFOTOMETRICA DE Pd(II)

G. Hernández, R. Rodríguez, J. R. Silva, E. Chacón, R. Mocoelo

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

## RESUMEN

UTILIZACION DE LA FURILACROLEINA OXIMA (FAO) EN LA DETERMINACION EXTRACTOFOTOMETRICA DE Pd (II)

G. Hernández, R. Rodríguez, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocoelo

El estudio del sistema formado por furilacroleína oxima y paladio (II), permitió la elaboración de una técnica extractofotométrica para la determinación de trazas de paladio en una muestra natural.

Se asegura un correcto cumplimiento de la ley de Lambert Beer a un pH comprendido entre 3 - 9 y con una relación  $C_{FAO}/C_{Pd(II)} = 30/2/$ . Se comprobó que el complejo es totalmente extraído de la fase acuosa con cloroformo siendo suficiente una sola extracción durante un minuto. El máximo de absorción se encuentra a 360 nm con un coeficiente de extinción de  $8,4 \cdot 10^4$ .

Los resultados obtenidos en la determinación del elemento fueron comparados con otros métodos, no existiendo diferencias significativas entre ellos.

Presentado (1-12 86)

Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987

## ABSTRACT

USE OF THE FURILACROLEIN OXIME (FAO) IN THE PHOTOMETRIC EXTRACTION TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF PALLADIUM (II)

G. Hernández, R. Rodríguez, J.A. Silva, E. Chacón, R. Mocoelo

The study system formed by furilacrolein oxime and palladium (II), permitted the elaboration of a photometric extraction technique for the determination of palladium traces in a natural sample.

It was asserted a correct fulfillment of the Lambert Beert Law, to a corresponding pH between 3-9 and with a relation of  $C_{FAO}/C_{Pd(II)} = 30/2/$ . It was proved that the complex is totally extracted from the aqueous fase with chloroform; it is enough only one extraction during a minute. The maximum absorption appears to 360 nm with an extinction coefficient of  $8,4 \cdot 10^4$ .

The obtained results in the determination of the element were compared with other methods without significant differences among them.

## INTRODUCCION

El uso de las oximas en Química Analítica es de gran importancia por su utilización en la elaboración de técnicas espectrofotométricas aplicadas a la determinación cuantitativa de diversos metales, con significativa sensibilidad y selectividad. En el caso particular de la determinación de Pd (II), en presencia de grandes concentraciones de elementos de transición y otras especies químicas interferentes, la tarea se torna un poco compleja, existiendo en la actualidad un número reducido de métodos de determinación./1/

Recientemente se elaboró una técnica espectrofotométrica para la determinación de Pd (II) con la furilacroleína oxima (FAO) que permite la determinación cuantitativa de este elemento en medio acuoso con buena precisión, exactitud y selectividad /2/. Dada la importancia de la elaboración de nuevas técnicas para la detección de trazas de elementos platinoides teniendo en cuenta su uso en la prospección minera, los controles de la calidad de los productos finales obtenidos y en los procesos tecnológicos, es necesario continuar buscando nuevas y más sensibles vías para la determinación de estos elementos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Espectros ultravioleta de FAO y el complejo FAO-Pd (II) en fase clorofórmica

Se utilizó FAO recién sintetizada como reactivo, preparándose una disolución  $10^{-3}$  mol/L en disolución etanol agua al 20 %, medio en el cual permanece inalterada durante varias semanas. La FAO posee un máximo de absorción a  $\lambda = 333$  nm. El complejo FAO-Pd (II) se extrae con cloroformo en el rango de pH 3-9 y con una relación  $C_{FAO}/C_{Pd(II)} = 30./2/$

El espectro del complejo en fase clorofórmica, extraído a pH = 5 y relación FAO/Pd (II) = 30, presenta un máximo de absorción a 360 nm con un coeficiente de extinción molar de  $6,5 \cdot 10^4$ .

### Estudio de la influencia del tiempo de agitación en la extracción del complejo con $CHCl_3$

Para el estudio del tiempo de agitación óptimo se utilizó un volumen de 10 mL del sistema FAO-Pd (II) acuoso y se extrajo en cada oportunidad con 10 mL de cloroformo de modo que la concentración del complejo FAO-Pd (II) en la fase clorofórmica era  $3,6 \cdot 10^{-6}$  mol/L.

Para conocer la influencia de la agitación se leyó la ab-

sorbancia de la fase clorofórmica con diferentes tiempos de agitación hasta 2 minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Los resultados reflejan que se alcanzan las condiciones del equilibrio de reparto a partir de 1 minuto de agitación. Al determinar la concentración de Pd (II) en la fase acuosa para ese tiempo de agitación se comprueba que el grado de extracción es prácticamente total.

#### Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

Se comprueba que el sistema FAO - Pd (II) a pH = 5 y relación FAO/Pd (II) = 30 cumple con la ley de Lambert-Beer en el intervalo de  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mol/L. El procesamiento estadístico de los datos obtenidos nos lleva al siguiente resultado:

Ecuación de la recta:

$$y = -5.7142E - 03 + 86825.4 x$$

Coefficiente de correlación = 0,999406

Se propone la siguiente técnica operatoria para la determinación extractofotométrica de Pd (II) en muestras naturales:

1. Se toma una alícuota de la disolución preparada de tal forma que la concentración en el extracto clorofórmico

esté comprendida entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  mol/L

2. Añadir 2 mL de FAO  $10^{-3}$  mol/L
3. Ajustar la disolución a pH = 5 con buffer ácido acético-acetato de sodio.
4. Esperar 10 minutos para la total formación del complejo
5. Extraer con 5 mL de cloroformo, agitando fuertemente durante un minuto.
6. Medir la absorbancia de la fase clorofórmica en 360 nm contra blanco de reactivos
7. Calcular la concentración de Pd (II) utilizando la curva de calibración.

#### Estudio de interferencia debidas a otros ligandos

Se estudió la influencia de los siguientes aniones como interferentes en la determinación de Pd (II) con FAO: citrato, tartrato, oxalato, cloruro, yoduro, bromuro, fosfato, EDTA, tiocianato, fluoruro y tiosulfato, y se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 2.

Como se observa no intervienen en el orden del mg citratos, tartratos, oxalatos, cloruros, bromuros, fosfatos, EDTA y fluoruros, en el caso del yoduro, tiocianato y tiosulfato no influyen cuando su concentración es similar a la de Pd (II), perturbando el análisis a concentraciones mayores.

Determinación del % de Pd (II)  
en una muestra de mineral de  
sulfato de níquel y cobre

Se tomó una muestra de mineral concentrado de sulfato de níquel y cobre en la cual se había determinado el por ciento de Pd (II) por otros métodos./1/

Se tomó una parte alícuota de esta muestra y se le aplicó la técnica antes mencionada. Los resultados de las determinaciones y de su tratamiento estadístico se muestran en la tabla 3.

Los resultados del método propuesto se compararon con los obtenidos por otros métodos que utilizan diferentes oximas y el gravimétrico, para lo cual se compararon las dispersiones y las medias que se muestran en la tabla 4.

El tratamiento estadístico de los resultados confirmó que no existen diferencias significativas entre los métodos.

## CONCLUSIONES

-Se obtiene el espectro en fase cloroformica del complejo FAO-Pd (II) observándose un máximo de absorción entre 355 y 360 nm. En la fase cloroformica el coeficiente de extinción molar ( $8,5 \cdot 10^4$ ) es aproximadamente 2 veces mayor que en fase acuosa.

-Se determinan las condiciones óptimas de agitación para la extracción efectiva del sistema FAO-Pd (II).

-El método analítico elaborado permite la determinación de la concentración de Pd (II) en la fase orgánica en el intervalo de  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mol/L, con el empleo del proceso de concentración de la fase cloroformica es posible aumentar aun la sensibilidad del método.

-Se describe la técnica y su aplicación a una muestra mineral que arroja resultados comparables en exactitud y precisión a otras técnicas aplicadas.

TABLA 1

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACION EN LA ABSORBANCIA DE LA FASE CLOROFORMICA

Determinación	Tiempo de agitación	A
1	20 s	0,28
2	40 s	0,30
3	60 s	0,31
4	80 s	0,31
5	120 s	0,31

TABLA 2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DIFERENTES ANIONES EN LA ABSORBANCIA DE LA SOLUCION PARA UNA CONCENTRACION CONSTANTE DE Pd (II)

Cpd <sup>2+</sup>	Canión (Mol/L)	Anión	A
10 <sup>-5</sup> mol/L	-	-	0,92
"	+100.10 <sup>-5</sup>	cittrato	0,92
"	+100.10 <sup>-5</sup>	tartrato	0,93
"	+100.10 <sup>-5</sup>	cloruro	0,93
"	+100.10 <sup>-5</sup>	bromuro	0,89
"	10- 3	fosfato	0,92
"	+100.10 <sup>-5</sup>	EDTA	0,88
"	+100.10 <sup>-5</sup>	oxalato	0,91
"	+100.10 <sup>-5</sup>	fluoruro	0,90
"	+5.10 <sup>-5</sup>	yoduro	0,91
"	+25.10 <sup>-5</sup>	yoduro	0,89
"	+50.10 <sup>-5</sup>	yoduro	0,75
"	+5.10 <sup>-5</sup>	SCN <sup>-</sup>	0,90
"	+25.10 <sup>-5</sup>	SCN <sup>-</sup>	0,80
"	1.10 <sup>-5</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,89
"	+50.10 <sup>-5</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,62

TABLA 3

RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES Y SU TRATAMIENTO ESTADISTICO

No. de la determinación	X(% Pd)	X(% Pd)	S	$\bar{X} \pm \frac{t \alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	2,30			
2	2,37	2,34	2,88. 10 <sup>-2</sup>	2,34 ± 0,07
3	2,34			

TABLA 4

## RESULTADOS OBTENIDOS POR OTROS METODOS

Muestra	Método grav.	FMO	AFG	BMO	FAO
II	2,39 $\pm$ 0,02	2,40	2,41	2,38	2,34
		$\pm$ 0,04	$\pm$ 0,03	$\pm$ 0,02	$\pm$ 0,07

FMO - Furilmonooxima

AFG - Aldoximfenilglioxal

BMO - Bencilmonooxima

FAO - Furilacroleína oxima (extractofotométrico)

## BIBLIOGRAFIA

1. CHACON, E.: Tesis de candidatura. Determinación extractofotométrica de Pt y Pd con oximas carbonílicas. Facultad de Química. Universidad de La Habana. Diciembre 1983.
2. SILVA, J.A; et al. : Memorias II Congreso de Química. Libro II. pp. 65-68. Santiago de Cuba, enero 1985.



# APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA CARACTERIZACION DE DIARIL HIDROXIETANONAS SUSTITUIDAS

N. Sánchez, O. Calderón, L. González, R. Corría, I. Aguilera

Facultad de Química, Universidad de Oriente y Centro de Investigaciones Químicas, MINBAS

## RESUMEN

APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN LA CARACTERIZACION DE DIARIL HIDROXIETANONAS SUSTITUIDAS

N. Sánchez, O. Calderón, L. González, R. Corría, I. Aguilera

Con el objetivo de asignar las estructuras de isómeros estructurales de diarilhidroxietanonas asimétricas sustituidas en posición 4 en uno de los anillos, se determinan las bandas de absorción en el infrarrojo, características de los restos aromáticos en la región comprendida de  $1\ 600 - 1\ 000\text{ cm}^{-1}$  y luego se efectúa la asignación por comparación de las bandas correspondientes a los aldehídos relacionados.

## ABSTRACT

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO THE CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED DIARYLHYDROXYETANONES

N. Sánchez, O. Calderón, L. González, R. Corría, I. Aguilera

In order to assign the structures of

Presentado (1-12-86)  
Universidad de Oriente  
Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987

structural isomers of asymmetrical diarylhydroxyetanones substituted in the position 4 in one of the rings, the absorption bands in the infrared region of  $1600-1000\text{ cm}^{-1}$  were determined making the assignation by comparison of the corresponding bands of the related aldehydes.

## INTRODUCCION

Los isómeros estructurales de los diarilhidroxietanonas presentan generalmente propiedades físicas y químicas muy cercanas entre sí debido a la gran similitud que existe en la estructura de estos compuestos.

Resulta de interés la separación y caracterización de estos isómeros en los cuales tiene suma importancia la aplicación de los métodos espectroscópicos con estos fines.

En trabajos anteriores /1/ se aplica espectroscopia ultravioleta y se comparan las bandas de absorción de las diarilhidroxietanonas con las de los aldehídos relacionados.

Las diarilhidroxietanonas presentan espectros vibracionales complejos, pero a pesar de esto, han sido estudiados /2/ sus características a través de la influencia que tienen los sustituyentes en la posición y en la intensidad de las bandas de absorción de los anillos. /3-8/

En el trabajo anteriormente citado /2/ se estudiaron los espectros infrarrojos de benzoína, furoína, tenoína, benzo-furoína, furobenzoína, tenobenzoína y tenofuroína. En el presente artículo se continúa con el estudio de los espectros infrarrojos de p-dimetilaminobenzoina, p-dimetilaminobenzofuroína, p-metoxibenzoína y luego se comparan con los aldehídos relacionados, p-dimetilaminobenzaldehído y el anisalaldehído.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las diarilhidroxietanonas se sintetizaron según la técnica reportada por Hartman y Dickey. /9/

En la tabla 1 se relacionan los puntos de fusión, el análisis cualitativo elemental, las vibraciones de valencia del carbonilo y del hidroxilo en los espectros infrarrojos en estado sólido y las  $\lambda_{\max}$  y  $\epsilon_{\max}$  de los espectros ultravioletas de soluciones diluidas en ciclohexano.

Tabla 1

DIARILHIDROXIETANONAS SINTETIZADAS FORMULA GENERAL												
<div><div><div><div><div></div><div>O</div></div><div><div>H</div><div>O</div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div>&lt;</div></div></div>												

Los espectros ultravioletas se obtuvieron en un espectrofotómetro SF-4A de fabricación soviética.

Los espectros infrarrojos se lograron en un espectrofotómetro UR-10 de la Carl Zeiss Jena, mediante el empleo de soluciones cloroformicas de las diarilhidroxietanonas y de los aldehídos cuya concentración es de 0,17 moles y celdas de cloruro de sodio 0,105 mm. Se evaluaron los coeficientes de extinción de todas las bandas en la región de  $1\ 600 - 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ . El cloroformo fue purificado según métodos conocidos./10/

Los espectros infrarrojos, en estado sólido y en capilar se obtuvieron según técnica comúnmente empleada.

## RESULTADOS

Se comparan los espectros infrarrojos de p- dimetilaminobenzoína, p- dimetilaminobenzofuroína y p- metoxibenzoína en estado sólido y en solución cloroformica con los del p- dimetilaminobenzaldehído y p- metoxibenzaldehído en estado sólido y capilar respectivamente.

Para realizar esta comparación se observaron las posiciones de todos los máximos de las bandas de absorción así como sus intensidades, encontrándose, bandas asignables a los anillos bencénicos 1 - 4 sustituidos, 1 - sustituidos en la

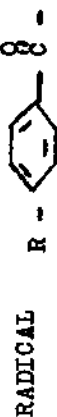
p- dimetilaminobenzoína y p- metoxibenzoína; de anillos bencénicos 1 - 4 sustituidos y del anillo furánico sustituido en posición 2 en p- dimetilaminobenzofuroína.

Los isómeros estructurales estudiados pertenecen a los más estables. Empleando este método, se logra caracterizar, con confiabilidad, las bandas de absorción que corresponden a los anillos bencénicos 1-4 sustituidos, y que a su vez guardan analogía tanto en posición como en intensidad en las diarilhidroxietanonas y en los aldehídos relacionados.

Los resultados se muestran en la tabla 2, donde las posiciones de las bandas se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ , y los coeficientes de extinción en  $\text{cm}^2\text{ mol}^{-1}$ , correspondiendo a los valores en parentesis. Para cada modo vibracional indicado en la tabla, la banda de la izquierda responde al espectro en estado sólido y/o capilar y el de la derecha a la solución cloroformica.

TABLA 2

POSICION E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRAROJAS DE LAS DIARILHIDROXIETANONAS RELACIONADAS CON EL



Compuestos	$\nu$ N	$\nu$ N	$\nu$ N	$\nu$ N	$\nu$ N
p- metoxibenzaldehído	1 421(m)	1 419(46)	1 507(s)	1 505(102)	1 572(h) 1 572(115) 1 595(s) 1 593(111)
p- metoxibenzofina	1 414(m)	1 417(62)	1 510(s)	1 511(118)	1 572(s) 1 582(129) 1 602(s) 1 603(305)
p- dimetilaminobenzal- dehído	1 415(m)	1 411(76)	1 530(s)	1 531(195)	1 549(s) 1 554(180) 1 600(s) 1 600(422)
p- dimetilaminobenzal- dehído	1 400(m)	1 410(h)	1 532(s)	1 531(156)	1 545(s) 1 548(195) 1 602(s) 1 596(479)
p- dimetilaminobenzo- furofina	1 413(m)	1 408(h)	1 537(m)	1 530(165)	1 548(s) 1 549(200) 1 615(s) 1 598(422)
<hr/>					
	$\beta$ CH	$\beta$ CH	$\beta$ CH	$\beta$ CH	$\beta$ CH
p- metoxibenzaldehído	1 107(m)	1 100(29)	1 160(s)	1 152(162)	1 264(s) 1 278(165) 1 310(s) 1 310(65)
p- metoxibenzofina	1 097(m)	1 101(64)	1 162(s)	1 164(205)	1 267(s) * 1 300(s) 1 306(183)
p- dimetilaminobenzal- dehído	1 113(m)	1 115(86)	1 115(s)	1 158(422)	* 1 308(s) 1 310(170)
p- dimetilaminobenzof- ina	1 126(m)	1 124(73)	1 168(m)	1 166(333)	1 292(s) 1 281(355) 1 304(s) 1 311(206)
p- dimetilaminobenzo- furofina	1 121(m)	1 121(189)	1 154(s)	1 155(313)	1 295(s) 1 275(343) 1 314(m) 1 310(211)

\* no se resuelve

## CONCLUSIONES

1. Que en los espectros infrarrojos de la p-dimetilaminobenzoína, p-dimetilaminobenzofuroína y p-metoxibenzoína, tanto en estado sólido como en solución, se observa correspondencia en las posiciones e intensidades y en los modos vibracionales  $\beta$  CH y  $\nu$  N situados en la región de  $1\ 600 - 1\ 000\text{ cm}^{-1}$  con los del p-dimetilaminobenzaldehído y p-metoxibenzaldehído.
2. Aplicando la correspondencia obtenida, es posible caracterizar los isómeros estructurales de estas diarilhidroxietanonas mediante la espectroscopia infrarroja.

## BIBLIOGRAFIA

1. BROWNLEE, R.T.C.; et al.: J. Am. Chem. Soc. **90**, p.1757, 1968.
2. ENGLISH, P.J.Q.; et al.: J. Am. Chem. Soc. vol.90, p.1767, 1968.
3. HARTMAN, W.W.; J.B.DICKEY: J. Am. Chem. Soc. **55**, p. 1228, 1933.
4. KATRITZKY, A.R.; et al.: Quart. Rev. **4**, p. 353, 1959.
5. KATRITZKY, A.R.; J.M. LAGOWSKI: J. Chem. Soc. p.4 155, 1958.
6. KATRITZKY, A.R.; P. SIMMONS: J. Chem. Soc. p. 2051, 1959.
7. PERON J.J.; D. SAUMAGNE: Spectrochim. Acta **26 A**, p.1651, 1970.
8. SANCHEZ, N.; O. CALDERON; I. AGUILERA: Memorias de la IX Conferencia de Química, Universidad de Oriente, 1979.
9. SANCHEZ, N.; et al.: Revista Cubana de Física **1982**, vol.II, No. 2, p. 103.
10. WEISSBERG A.: "Technique of organic chemistry". (Organic Solvents and Methods of Purification) Interscience Publ. Inc, New York. vol. II, 1955.

# FORMAS DE OXIGENO ACTIVO EN CATALIZADORES DE OXIDO DE VANADIO SOBRE $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ y $\text{MgO}$

V. M. Villalba Aguad

Centro de Investigaciones Químicas, MINBAS

## RESUMEN

FORMAS DE OXIGENO ACTIVO EN CATALIZADORES DE OXIDO DE VANADIO SOBRE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$

V. M. Villalba Aguad

En el trabajo se plantea el papel decisivo que desempeña el oxígeno activo en las reacciones estudiadas, oxidación de propileno, termodescomposición y fotodescomposición de hidroperóxido de terbutilo.

Para cada una de estas reacciones se propone un esquema de reacción en diferentes fracciones de la superficie representantes del centro activo.

Se discute la posible participación de compuestos del tipo  $\text{RO}_2$  y  $\text{ROOH}$  en fase gaseosa como posibles intermediarios en las reacciones de oxidación.

Se plantea que sólo el oxígeno  $\text{O}^-$  puede interaccionar con la olefina como fuente de  $\text{O}^-$  y puede servir tanto el catalizador como el oxígeno adsorbido o también la reacción de descomposición del hidroperóxido.

## ABSTRACT

FORMS OF ACTIVE OXYGEN IN CATALIZERS OF  $\text{V}_2\text{O}_5$  ON  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  AND  $\text{MgO}$

V. M. Villalba Aguad

In the present article, we discuss the role that active oxygen plays in the reactions which we have studied, i.e., the oxidation of propylene and the thermal and photo decomposition of terbutyl hydroperoxide.

For each of these reactions we propose a reaction scheme in the different fractions of the surface, representatives of the active center.

We discuss the possible participation of  $\text{RO}_2^*$  and  $\text{ROOH}$ -type compounds in gaseous phase as possible intermediates in these oxidation reactions.

We believe that only oxygen  $\text{O}^-$  can interact with the olefin compound. Possible sources of  $\text{O}^-$  may be the catalyst or the adsorbed oxygen as well as the decomposition reaction of the hydroperoxide.

## INTRODUCCION

Para estudiar los mecanismos de las reacciones de oxidación catalítica se han realizado investigaciones con el objetivo



de conocer las diferentes formas de oxígeno activo que pueden tomar parte en la misma.

Al estudio de la quimisorción de oxígeno en la superficie de los sólidos se han dedicado un gran número de trabajos /1-3/ para explicar los resultados sobre la base de las ideas de la Teoría Electrónica de la Adsorción y la catálisis de semiconductores.

Margolis /4/, presenta diferentes resultados sobre los mecanismos de oxidación catalítica referidos a metales y semiconductores, teniendo en cuenta, tanto el comportamiento del oxígeno adsorbido, así como reticular para reacciones con hidrocarburos.

Spiridonov /5/ hace un estudio detallado de las formas superficiales de oxígeno adsorbido, fundamentalmente, los radicales  $O^-$  y  $O_2^-$ , así como su capacidad de reacción en la catálisis oxidativa.

El objetivo del presente trabajo es profundizar en el comportamiento del oxígeno activo, y en las posibles fuentes del mismo. Como reacciones modelo se emplearon la oxidación catalítica del propileno, así como la termo y fotodescomposición catalítica de un hidrope-

róxido estable, compuestos que son considerados generalmente como intermediarios en fase líquida. /6/

Los métodos de preparación, y las técnicas de investigación fueron descritas previamente. /7/

## RESULTADOS Y DISCUSION

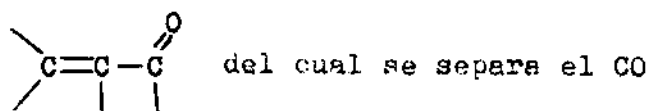
### Oxidación del propileno

Los productos fundamentales de la reacción de oxidación del propileno con las muestras de estudio son el monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldehído y acroleína. En la tabla 1 se presentan los resultados de las mediciones de actividad catalítica. La información sobre la coordinación de los iones se reporta en anterior trabajo. /7/

En la tabla 1 se observa que en los sistemas  $V/C_a$  y  $V/M_g$  la selectividad hacia la formación de  $CO_2$  y acetaldehído, aumenta con el surgimiento en la estructura de iones coordinados octaédricamente, también se puede ver que con la aparición de bronce crece el rendimiento en CO y acroleína.

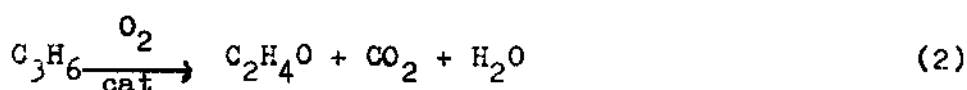
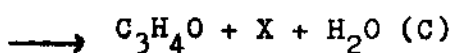
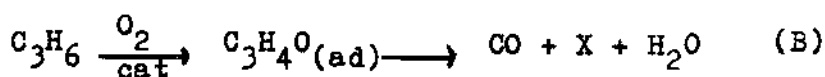
En los catalizadores de  $V/M_g$  tratados a altas temperaturas se envenenan los centros que conducen a la formación de acetaldehído y  $CO_2$ , mientras que en el sistema  $V/C_a$  se bloquea-

ron los centros que conducen a la formación de acroleína y CO, todo lo cual permite concluir que en los catalizadores de vanadio existen 2 tipos de centros en concordancia con lo planteado en Villalba y Spiridonov.

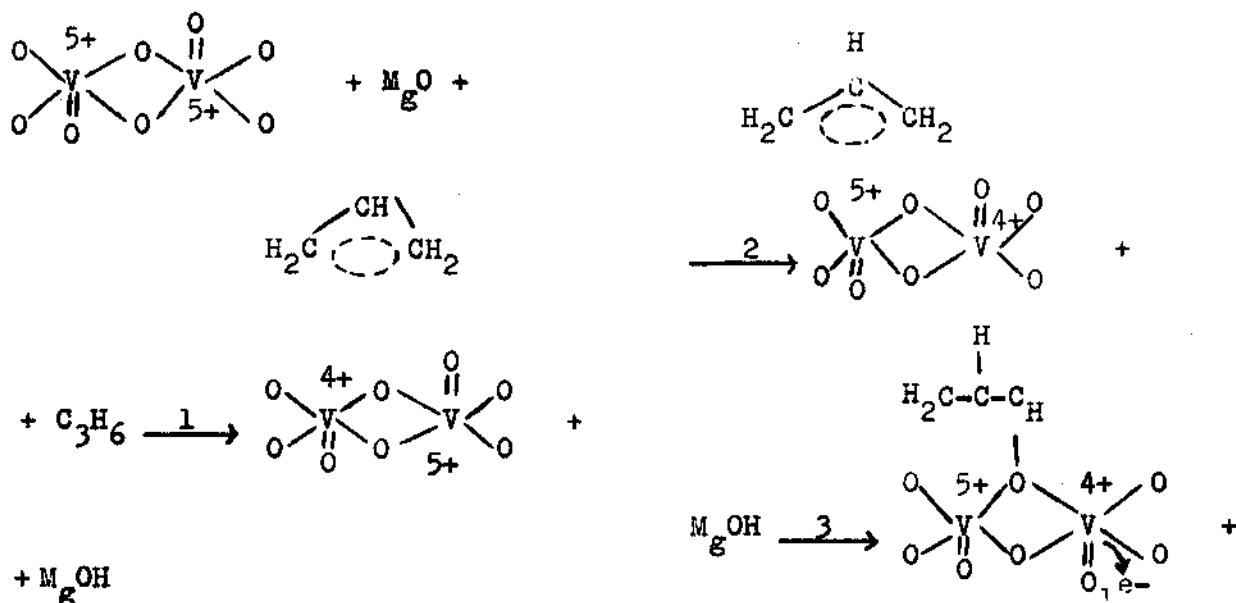


I- Los que conducen la oxidación hasta acroleína con la siguiente condensación de la misma, en un compuesto que contiene enlaces conjugados.

II- Los que conducen a la oxidación del propileno hasta acetaldehído y  $\text{CO}_2$

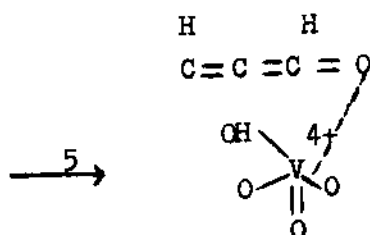
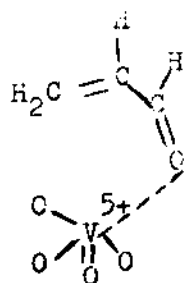
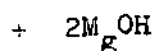


Para las reacciones 1A y 1C, las fases activas son aquellos compuestos con propiedades semejantes a los metales de tipo bronce. Como mecanismo aproximado de reacción con estos catalizadores se propone el siguiente:

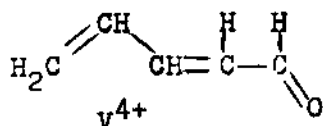


PRODUCTOS DE LA TERMO DESCOMPOSICION DE HIDROPEROXIDO DE TERBUTILO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Sistema	Temperatura °C			
	70	100	120	150
6 % Mo/MgO	-	Picos sobrelapados		
6 % Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Picos anchos	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona	Metanol Acetaldehído Acetona
6 % V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico
6 % V/CaO		Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona (Trazas)	Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona	Metanol (Trazas) Acetaldehído terbutílico Acetona
6 % V/MgO	Alcohol	Acetaldehído Alcohol terbutílico	Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona	Metanol Acetaldehído terbutílico Acetona
70 % V-MgO	Alcohol	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona	Metanol Acetaldehído Alcohol terbutílico Acetona	Metanol Acetaldehído Acetona



En la primera y segunda etapa del mecanismo propuesto se forma el radical  $\pi$ -alido y el  $V^{5+}$  se reduce a  $V^{4+}$ , posterior-

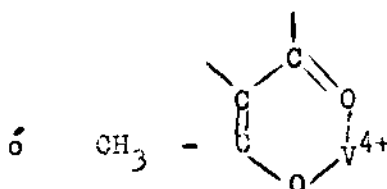


El oxígeno de la red es reemplazado durante la reoxidación. En el mecanismo se propone una participación obligatoria del oxígeno reticular activo, siendo muy importante que la fase activa suministre electrones. Parte del CO se forma durante la separación de la cadena polimérica o debido a la interacción con el oxígeno de la fase gaseosa.

mente este último cede un electrón a un  $V^{5+}$  vecino y el protón liberado pasa a la red del  $MgO$ .

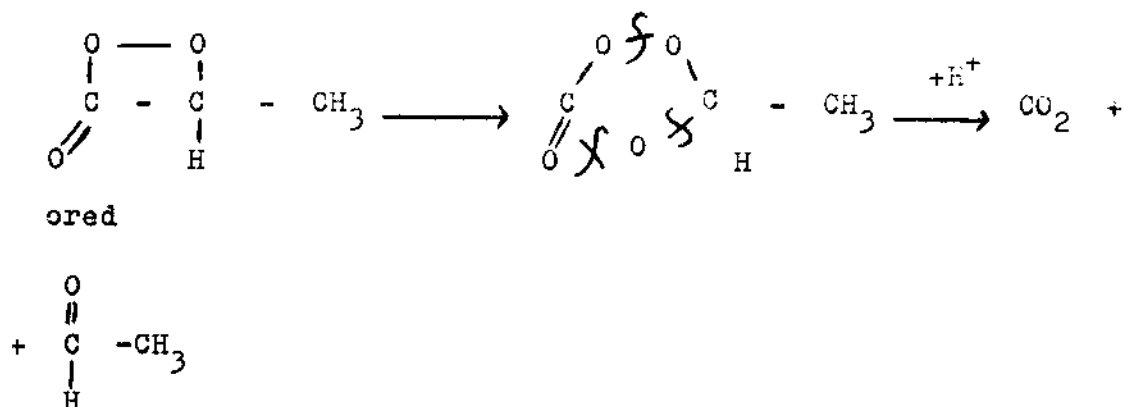
En la tercera etapa la molécula de olefina se enlaza con un oxígeno de la red y se reduce de nuevo el  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  posteriormente este cede un electrón a un  $V^{5+}$  vecino.

En la cuarta etapa se propone la formación de acroleína. En la quinta se aprecia su rápida reacción con el vanadio, y con la formación de un radical el cual puede reaccionar teniendo en cuenta una segunda molécula de olefina; al final se forma un compuesto donde se conjugan los enlaces  $-C=C-$  y  $C=O$



La reacción 2 que conduce a la oxidación destructiva del propileno, ocurre durante la interacción de la olefina adsorbida con el oxígeno de la red, aún cuando se encuentre en la etapa del complejo 2 donde simultáneamente la molécula es atacada por el oxígeno de la fase gaseosa donde se propone que los compuestos oxigenados intermedios corres-

pondan a un tipo que fácilmente pueda descomponerse, liberando  $\text{CO}_2$ , según se reporta a continuación.



Al parecer, sólo suministran el oxígeno reticular necesario para la reacción los compuestos donde el vanadio se encuentra coordinado octaédricamente. En los complejos tetraédricos la salida del oxígeno no está favorecida porque la unión es reversible.

#### Descomposición termocatalítica del hidroperóxido

La descomposición termocatalítica del hidroperóxido de terbutilo se estudió por el Método de Impulso en un horno de temperatura 70-150 °C. Las muestras investigadas fueron vanadio sobre magnesio o alúmina.

En los primeros impulsos ocurre la reducción del catalizador. Los productos de la reacción de la superficie del catalizador no se disuelven en este período es decir, se forman productos oxigenados fuertemente adsorbidos.

Concluida la reducción, aparecen en la fase gaseosa los productos de la descomposición del hidroperóxido: alcohol terbutílico, acetona, acetaldehído y metanol, según se reporta en Villalva, Spiridonov.

En la tabla 2 se muestran las temperaturas a las cuales se originan los productos fundamentales para varios catalizadores. En la referida tabla las cifras que se observan indican el tiempo de retención del alcohol terbutílico, al parecer condicionado por la desorción superficial.

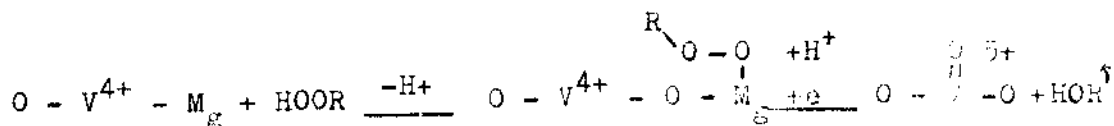
Se propone que durante la descomposición de los hidroperóxidos deberá existir en la superficie, iones reducidos que consumirán parte del oxígeno activo de los primeros impulsos.

Muestra	Coordinación	Temperatura °C	Conversión Propileno	Rendimientos		Área Superficial m <sup>2</sup> /g
				CO <sub>2</sub>	Acroleína	
6 % v/CaO	Td	500	28	4	1	13
10 % v/CaO	Td	500	44	8	2	13
20 % v/CaO	Td	500	14	Trazas	2	13
30 % v/CaO	Td	500	20	2	2	1
45 % v/CaO	Td + OH	500	40	16	4	1
75 % v/CaO	Bronce	500	88	15	38	1
50 % v/MgO	Td + OH	500	48	34	8	190
10 % v/MgO	Td + OH	500	90	55	15	190
20 % v/MgO	Td + OH	500	24	11	7	4,15
30 % v/MgO	Td + OH	500	37	20	9	1,5
70 % v/MgO	Bronce Td + OH	475	28	10	16	1,2
6 % v/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	475	91	26	52	100
6 % Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	475	84	37	30	100
6 % Mo/MgO	-	500	7	10	7	150

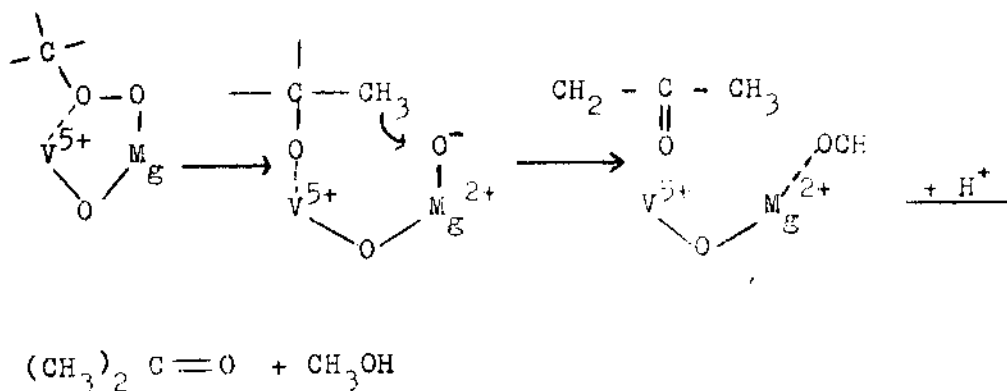
Nota: En el rendimiento de Acroleína se señala entre paréntesis la temperatura a la cual se obtiene el mismo.

En dependencia de las condiciones de trabajo, la descomposición del hidropéroxido se puede realizar por tres vías que proponemos a continuación:

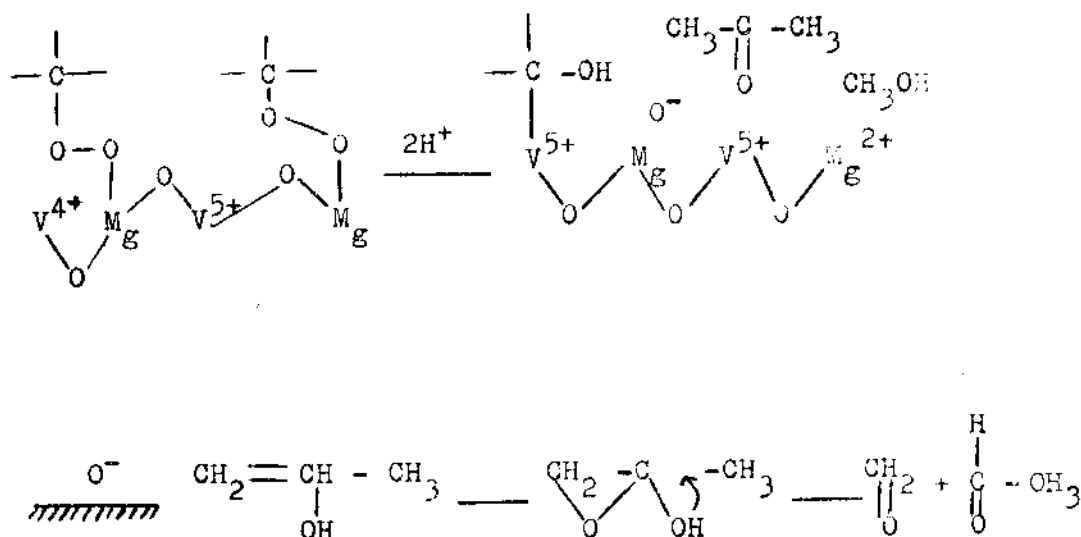
- Formación de alcohol terbutílico con la oxidación de la superficie.



- Formación de acetona y metanol sin variación del estado de oxidación del centro activo, al final de la reacción.



- Formación de acetaldehído en un centro que contiene dos iones vanadio. En este caso en la reacción toma parte una segunda molécula de hidropéroxido y grupos hidróxidos superficiales.



- En este proceso la segunda molécula de hidropéroxido es fuente de  $O^-$ , descomponiéndose hasta alcohol terbutílico.



El análisis de los resultados para la serie de catalizadores estudiados, indica que la coordinación del ión del metal de transición para esta reacción es menos importante, lo cual se manifiesta en la formación de los productos de descomposición fuertemente enlazados. El oxígeno molecular activo desempeña un papel fundamental en la descomposición del hidroperóxido y cuando éste se agota comienza un proceso de descomposición más débil.

#### Foto descomposición catalítica del hidroperóxido

La irradiación de las muestras a  $-196^{\circ}\text{C}$  y  $25^{\circ}\text{C}$  no conduce a la aparición de nuevas señales en los espectros de RPE. Con posterioridad a la adsorción del hidroperóxido a  $25^{\circ}\text{C}$  tampoco se producen nuevas señales, sin embargo, después de la adsorción antes mencionada, al irradiar las muestras a  $-196^{\circ}\text{C}$ , sí aparecen nuevas señales en los espectros de RPE.

En los óxidos de magnesio y aluminio puros, aparecen señales anisotrópicas con parámetros cercanos a los de  $\text{RO}_2^{\bullet}$  /10/ cuyas formas varían con la temperatura y se convierte en isotrópico. /11/

Para  $T = -196^{\circ}\text{C}$ ,  $g_{\parallel} = 2,0295$ ,  $g_{\perp} = 2,0008$ ,  $g = 2,0104$

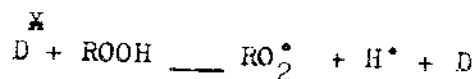
Para  $T = -130^{\circ}$   $g = 2,007$   $g = 2,0104$

La variación de los parámetros de los espectros de RPE del radical  $\text{RO}_2^{\bullet}$  atestiguan acerca de su rotación a temperaturas de  $130^{\circ}\text{C}$ . Estos radicales están orientados con el oxígeno hacia la superficie del catalizador.

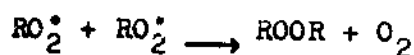
A mayores temperaturas, comienza a desaparecer la señal. La cinética de desaparición de los radicales es de segundo orden, es decir, ocurre la recombinación de dos radicales. La energía de activación del proceso es de  $3-1 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . /11/

En el caso de las muestras con un contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  de 0,5 % se observa la aparición simultánea de  $\text{RO}_2^{\bullet}$  y la variación de la intensidad de la señal del elemento de transición. A mayores concentraciones del elemento de transición la señal del  $\text{RO}_2^{\bullet}$  no aparecerá y se apreciará el aumento de la señal de  $\text{V}^{4+}$ .

A temperatura ambiente desaparece la señal de  $\text{RO}_2^{\bullet}$  y la del  $\text{V}^{4+}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ . Se propone que en los soportes puros, el radical  $\text{RO}_2^{\bullet}$  se forme por las reacciones

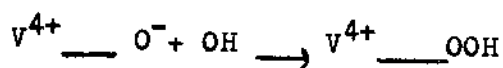


donde D es un centro fotoexcitado. Los átomos de hidrógeno reaccionan con una segunda molécula de hidroperóxido por lo que su concentración es pequeña y no se observa su señal. Al calentar los radicales  $RO_2^\bullet$  estos desaparecen por la reacción



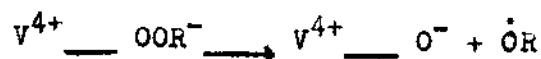
La presencia de oxígeno en la fase gaseosa, provoca que no se forme  $RO_2^\bullet$ , lo que puede estar relacionado con el aumento de la velocidad de desactivación de los centros fotoexcitados en presencia de oxígeno.

Para los catalizadores con iones de vanadio, el proceso va en el interior de los agregados que contienen muchos de esos centros



En el caso de los soportes puros, la segunda partícula surgida durante la fotólisis es decir, el radical  $\dot{OH}$ , desaparece rápidamente, por interacción con los centros en el interior del agregado.

Durante el calentamiento, se descompone el complejo  $V^{4+} \text{---} OOR^-$



Simultáneamente ocurre la reducción del catalizador a causa de la descomposición térmica del hidroperóxido. La muestra con CaO desempeñó un importante papel en el estudio realizado después de irradiada a  $-196^\circ\text{C}$ . En presencia del hidroperóxido se forma  $O_2^-$ . La señal de RPE con g 2,08 y g 2,010 corresponde al  $O_2^-$  estabilizado en  $C_a^{2+}$ . Al parecer durante la irradiación de este sistema se rompe el enlace  $R-O_2H$  y se forma  $O_2^-$  que está relacionado con la gran estabilidad de los compuestos de calcio del tipo  $C_aO_2$ .

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que el oxígeno reticular activo de los óxidos estudiados es de gran importancia en el proceso catalítico. A temperaturas altas este oxígeno participa directamente en la formación de acroleína, la cual continúa transformándose.

El oxígeno de la fase gaseosa participa en la reoxidación de la superficie y en interacciones secundarias con productos fuertemente adsorbidos.

En presencia de gran cantidad de oxígeno activo en los centros de iones de vanadio coordinado octaédricamente, la interacción de la olefina con el centro activo, conduce a la formación de compuestos superficiales fuertemente oxidados. La descomposición de tales compuestos con estructura carbonato-carboxilato conducen a la aparición de  $\text{CO}_2$ .

Los peróxidos pueden formarse en la superficie catalítica que posean iones de los metales de transición y durante el proceso de oxidación como especies intermedias de corta vida y su descomposición puede originar elementos de oxidación parcial con la disociación de la olefina, aunque a altas temperaturas este no es el camino fundamental de la oxidación.

## BIBLIOGRAFIA

1. GARCIA-MOLINER, F.: Catalitica Rev 2, vol.1, 1968.
2. MARGOLIS, L. YA.: Oxidación de hidrocarburos en catalizadores heterogeneos, en ruso, "Ximia M, 1977.
3. MC.MAIN, D.C.: Journal of Magnetic Resonance. 20, 52, 1975.
4. NORIKOV, YU.; A. BLUMBERG: Problemas de Cinética y catálisis. T.16 en ruso, pp. 150-165, NAUKA, M. 1975.
5. SPIRIDONOV, K.N.; O.V.KRYLOV: Problemas de Cinética y Catálisis. T. 16, en ruso, pp.7-48, NAUKA, M, 1975.
6. VILLALBA, V.M.; K.N. SPIRIDONOV; O.V.KRYLOV: Kinetika i Kataliz 20, p.1305, 1979.
7. \_\_\_\_\_: Revistas de Ciencias Químicas, 13, No. 1, pp. 51-60, 1982.
8. \_\_\_\_\_: Revista de Ciencias Químicas. 16, No.1, pp.141-146, 1985.
9. \_\_\_\_\_: Revista de Ciencias Químicas. 16, No. 2, 1985.
10. VOL'KENSTEIN, F.F.: Físico-Química de la superficie de los semiconductores, en ruso, NAUKA, M., 1973.
11. XAUFFE, S: Sb. Fenómenos electrónicos en adsorción y catálisis en semiconductores, en ruso, p.15, Mir M, 1969.

El tiempo de vida del hidroperóxido es mayor a bajas temperaturas, lo que facilita su participación en procesos secundarios, sucediendo igual para la forma radicalica. En este caso la probabilidad de una interacción directa de la olefina con el oxígeno superficial de la red, es menor que a altas temperaturas.

Sólo el oxígeno  $\text{O}^-$  puede interaccionar con la olefina. Como fuente de  $\text{O}^-$  puede servir tanto el catalizador como el oxígeno adsorbido o también la reacción de descomposición del hidroperóxido. Las especies radicalicas  $\text{RO}_2^\cdot$  formadas por la descomposición del hidroperóxido son una fuente menos probable de oxígeno activo debido a que se transforman fácilmente en otros compuestos intermedios

# ESTUDIO DE LA SEPARACION DE DIVERSOS ELEMENTOS EN SALES DE NIQUEL

E. Cordeiro Naranjo, L. Valdés Puig

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

ESTUDIO DE LA SEPARACION DE DIVERSOS ELEMENTOS EN SALES DE NIQUEL

E. Cordeiro Naranjo, L. Valdés Puig

Este trabajo tiene como objetivo la determinación de Co (II), Cu (II), Fe (III) Zn (II) y Mn (II) que están presentes como impurezas en sales de níquel.

Se hace uso de la cromatografía de intercambio iónico como método de separación en muestras de alto contenido de Ni (II) debido a la influencia marcada que provoca su presencia en las determinaciones de esos elementos.

Conjuntamente con el Método de Separación de Ni (II) y la determinación de esos elementos presentes en bajas concentraciones, se desarrollan técnicas extractofotométricas y se emplea la Espectrofotometría de Absorción Atómica para comprobar la eficacia del Método Cromatográfico.

## ABSTRACT

STUDY OF SEPARATION OF DIVERSE ELEMENTS IN NICKEL SALTS

E. Cordeiro Naranjo, L. Valdés Puig

The purpose of the present work was the determination of Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) and Mn(II) present as impurity in nickel salts.

Ion-exchange chromatography was used as separation method for samples of high Ni(II) contents due to the marked influence it produces in the determination of the elements mentioned.

Extractophotometric methods were developed, together with the separation method for Ni(II), for the determination of these elements in low concentrations. Atomic Absorption Spectroscopy was used to prove the effectiveness of the chromatographic method.

## INTRODUCCION

En la actualidad reviste gran importancia el desarrollo de métodos analíticos que permiten detectar y determinar elementos en concentraciones ultra-

pequeñas y que constituyen impurezas en materiales tales como: reactivos químicos, agua potable, alimentos, aleaciones semiconductoras y otros.

Este trabajo está dirigido a determinar el máximo límite de impurezas en algunas sales de níquel que se producen actualmente en nuestro país y que lógicamente necesitan un cuidadoso control analítico.

El alto contenido de Ni (II) presente en las sales impide la utilización de métodos espectrofotométricos directos para su determinación, y por ello, se utilizan dos métodos de separación previos: el Intercambio Iónico y la Extracción.

En la separación mediante cromatografía de intercambio iónico de: Ni (II), Mn (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) y Zn (II) se recomienda emplear la elución selectiva con ácido clorhídrico utilizando una resina aniónica. /1/

La separación se basa en la formación de complejos clorurados de esos elementos y en la elución gradual al utilizar disoluciones de ácido clorhídrico de concentraciones molares decrecientes, debido a la diferente estabilidad de los complejos, donde los más estables son más

fuertemente retenidos por la resina utilizada.

## MATERIALES Y METODOS

Las disoluciones estándar de los diferentes elementos se prepararon a partir de reactivos de grado puro para análisis de pureza superior a 99,5 % a la concentración de 6 mg/mL, en forma de polvo o alambre.

Las sales estudiadas fueron:  
 $\text{NiCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  marca Reachim - U.R.S.S.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  marca Peking' - China.

Sulfato de níquel-producida en la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro, Holguín.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas en las separaciones cromatográficas fueron:  
Dowex 1 x 2 - 50 - 100 mallas, forma  $\text{Cl}^-$   
Dowex 1 x 8 - 50 - 100 mallas, forma  $\text{Cl}^-$

Para la elución selectiva de los elementos investigados se prepararon disoluciones de ácido clorhídrico de concentraciones molares iguales a: 12, 6, 4, 2, 5, 0,5 y 0,005 mol/L a partir de ácido clorhídrico marca Analar de densidad 1,19 y 38,0 % en peso.

Las dos columnas empleadas tenían una longitud de 20 cm cada una, mientras que sus diá-

metros median 1 y 1,5 cm respectivamente.

### 1. Separación por intercambio iónico

Para comprobar la efectividad de la columna se seleccionaron procedimientos espectrofotométricos para determinar la concentración de cada elemento en el eluato correspondiente.

Níquel: Se basa en la formación de un complejo rojo soluble con dimetilglioxima alcohólica en medio alcalino.

Cobalto: El elemento reacciona con el reactivo nitroso R-Sal para formar un complejo rojo soluble en solución caliente a pH ácido.

Manganeso: Su determinación como permanganato utilizando una disolución oxidante de perodato de potasio en medio ácido.

Hierro: Basado en la reacción del Fe (II) con la ortofenantrolina con la formación de un complejo rojo soluble en medio ácido.

Cobre: La formación de un compuesto poco soluble en agua con dietilditiocarbomato de sodio y su posterior extracción con  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

Zinc: La formación de un complejo soluble azul al reaccionar el elemento con una disolución de Zinc a pH 9

Se prepararon mezclas de dos y tres elementos para comprobar

la efectividad de la separación y posteriormente se preparó una disolución que contenía todos los elementos en concentraciones similares a las presentes en las sales que son objeto de nuestro estudio.

Ni - 20 %	Fe - 0,0005 %
Co - 0,02 %	Zn - 0,01 %
Cu - 0,002 %	

### 2. Determinación directa

Se seleccionaron otros procedimientos analíticos de forma tal que se pudiera hacer una comparación con la separación por intercambio iónico. Con ese fin, se montaron las siguientes muestras.

Cobalto: Se utilizó el Método Extractofotométrico con  $\alpha$ -nitroso  $\beta$  naftol y su posterior extracción con cloroformo.

Cobre: El Cu (I) reacciona con el reactivo neocuproína formando un complejo coloreado que se extrae con cloroformo.

Hierro: Se aísla el Fe (III) por extracción con una mezcla de metilisobutilcetona y benceno en una disolución del ácido clorhídrico; se lava la fase orgánica, pasando el Fe (III) a la fase acuosa en donde se determina con orto fenantrolina.

Zinc y manganeso: Se hizo uso de la Espectrofotometría de Absorción Atómica por ser un método rápido y eficaz.

Las condiciones instrumentales utilizadas fueron:

TABLA 1

	Zn (II)	Mn (II)
longitud de onda	213,9 nm	279,5 nm
abertura del slit	0,20 mm	0,10 mm
presión de aire	470 L/h	470 L/h
presión de acetileno	100 L/h	100 L/h
altura del quemador	10 mm	15 mm
corriente de lámpara	12 mA	10 mA

Equipos:

Espectrocolorímetro Spekol de la firma Karl Zeiss Jena (R.D.A.)

Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo AAS1 de la firma Karl Zeiss (R.D.A.)

Todas las curvas de calibración fueron ajustadas por el Método de los Mínimos Cuadrados.

**RESULTADOS Y DISCUSION****1. Enmascaramiento del Ni (II)**

Con el objetivo de eliminar la influencia del Ni (III) en las determinaciones analíticas se analizó la variante de utilizar reactivos enmascarantes.

En el caso de la determinación de Co (II) con nitroso R-sal se utilizó el ion fluoruro para formar un complejo con el Ni (II). No se observa interferencia de Ni (II) hasta 1 000 ug/mL sin adición de fluoruro. A concentraciones superiores de Ni (II) hay un efecto depresivo en la absorbancia, que puede evitarse por adición de fluoruro, hasta contenidos de Ni (II) de 3 000 ug/mL, por lo que no

resulta efectivo a concentraciones superiores.

Para la determinación de Cu (II) con dietilditiocarbamato de sodio en presencia de altos contenidos de Ni (II), el EDTA no ofreció buenos resultados, y en consecuencia de esto, se ensayó la dimetilglioxima. Este reactivo hace que se forme un precipitado muy abundante con el Ni (II) por lo cual la separación del mismo es muy engorrosa, lo que puede ocasionar pérdidas del elemento.

Continuando la búsqueda de otras posibilidades que eviten la interferencia del Ni (II) se utilizó el Método de Intercambio Iónico.

**2. Separación por intercambio iónico.**

Con el objetivo de brindar una mejor separación, la resina seleccionada para la elución fue la DOWEX 1 x 2.

La columna en la cual se realizó el trabajo tenía las

siguientes características.  
 longitud - 20 cm  
 diámetro interno - 1 cm.  
 velocidad de flujo - 1 gota cada  
 6 - 8 seg.

Los % de recuperación obte-

nidos a través de las técnicas  
 espectrofotométricas sencillas  
 y empleadas en el estudio de la  
 elución de los elementos indi-  
 viduales, a partir de disolucio-  
 nes de concentración de 6 mg/mL,  
 se observan en la tabla 2.

TABLA 2  
 % DE RECUPERACION DE LOS ELEMENTOS

Elemento	Conc. hallada (mg/mL)	% recuperación
Ni (II)	6,0	100
Co (II)	6,12	102
Cu (II)	6,0	100
Fe (III)	6,18	103
Zn (II)	6,0	100
Mn (II)	5,82	97

En la tabla 3 se muestran  
 los resultados obtenidos en la  
 elución de mezclas de dos y

tres elementos a las concentra-  
 ciones de ácido clorhídrico re-  
 comendadas.

TABLA 3  
 % DE RECUPERACION DE LOS ELEMENTOS EN MEZCLAS (C INICIAL: 3 mg/mL)

Mezclas/Elementos	Co	Cu	Fe	Zn
Co-Fe	100	-	100	-
Cu-Zn	-	106	-	100
Co-Cu-Fe	95	100	95	-
Cu-Fe-Zn	-	100	95	99

Para la elución con todos  
 los elementos investigados pre-  
 sentes, se utilizó la disolución  
 preparada con contenidos simi-  
 lares a la sal  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Se analizaron dos variantes:  
 a) Separar los elementos, reco-

giendo fracciones independien-  
 tes de cada uno de ellos.

b) Separar el Ni (II) y recoger  
 una fracción que contiene el  
 resto de los elementos.

Cada variante tiene sus ven-  
 tajas y limitaciones.



La primera variante permite obtener fracciones eluidas prácticamente puras, para cada elemento. Para la determinación de los mismos cualquier procedimiento analítico resultaría aplicable, ya que no hay interferencias. Sin embargo, la separación es más larga y el consumo de ácido clorhídrico es mayor.

En medio ácido clorhídrico, de concentración molar de 12 mol/L, todos los elementos considerados con excepción del Ni (III) son fuertemente retenidos por la resina. Por ello, al pasar una disolución de ácido clorhídrico de esa concentración por la resina se separa el Ni (II) de los restantes elementos. Los demás elementos son eluidos posteriormente, de forma selectiva, con disoluciones de ácido clorhídrico con concentraciones decrecientes. De ahí se establece el siguiente orden de elución: Ni (II) - Mn (II) - Co (II) - Cu (II) - Fe (III) - Zn (II)

La segunda variante es más rápida, ya que al separar el Ni (II) con la disolución de ácido clorhídrico de concentración molar de 12 mol/L, el resto de los elementos puede eluirse con la disolución de ácido clorhídrico de concentración molar 0,005 mol/L.

Se pudo comprobar que en la

determinación de Zn (II) con Zinc con pH 9 interfieren el Co (II), Cu (II) y Fe (III), por lo que se hace necesario la separación del Zn (II) al final de la elución. De ahí que, una vez separado el Ni (II) se añada una disolución de ácido clorhídrico de concentración molar 0,5 mol/L, para eluir el Mn (II), Co (II), Cu (II) y Fe (III) y posteriormente, se hace pasar por la resina una disolución de ácido clorhídrico de concentración molar de 0,005 mol/L para eluir el Zn (II), al adicionar una disolución de ácido nítrico de concentración molar 0,01 mol/L para hacer más rápida la elución del mismo.

En el trabajo con las sales se procedió de la forma siguiente:

Se pesaron 5 gramos de sal de Ni (II) y se disolvió en una disolución de ácido clorhídrico, lo más concentrada posible, para garantizar la concentración adecuada de ácido clorhídrico en la formación del complejo clorurado correspondiente y se siguió la técnica ya descrita.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

### 3. Determinaciones directas

Los procedimientos extracto-fotométricos se probaron en la muestra preparada con contenidos

TABLA 4  
RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA SEPARACION PREVIA POR INTERCAMBIO IONICO

Elemento	NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O		NiCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	
	% reportado	% hallado	% reportado	% hallado
Co	0,02	0,018	0,01	0,009
Cu	0,002	0,0021	0,002	0,0025
Fe	0,0005	0,00048	0,0005	0,0005
Zn	0,01	0,007	0,005	0,003
Mn	No	No se detecta	No	No se detecta

similares a los de la sal NiSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, y se obtuvo más de un 97 % de recuperación para Co (II), Cu (II), Fe (III) y para el Zn (II) por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los procedimientos utilizados consisten en:

Determinación de Co (II) con α nitroso β naftol

A 0,5 g de sal añadir H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de concentración molar de 1 mol/L, 1 gota de anaranjado de metilo al 0,1 %, disolución de citrato de sodio al 10 % hasta obtener cambio de color del indicador (pH 3-4), 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30 % y disolución de α nitroso β naftol al 2 %.

Dejar en reposo 30 minutos y extraer con 10 mL de cloroformo; repetir la extracción con porciones de 5 mL de cloroformo, hasta que el extracto quede incoloro. A la fase orgánica añadir una disolución de ácido clorhídrico de concentración molar de 2 mol/L. Luego agitar y separar la fase acuosa. Añadir disolución de hidróxido de sodio de concentración molar de 2 mol/L agitar y pasar la fase orgánica a un volumétrico de 25 mL. Preparar patrones desde 0,1 - 4,0 ug/mL para trazar la curva de calibración y leer a una longitud de onda de 520 nm. Los resultados se muestran en la tabla 5.

TABLA 5  
RESULTADOS EN % PARA LAS SALES ESTUDIADAS UTILIZANDO LOS METODOS DIRECTOS (EXTRACTOFOTOMETRICOS Y POR E.A.A.)

Sales/Elemento	Co	Cu	Fe	Zn	Mn
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,012	0,001	0,0005	0,005	No
NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,019	0,0009	0,000515	0,0008	No
NiSO <sub>4</sub> · (Nicaro)	0,026	0,0015	0,0035	0,001	No

#### Determinación de hierro:

Disolver 1 g de muestra en 10 mL de disolución de ácido clorhídrico de concentración molar 7 mol/L y pasar a un embudo separador con 5 mL adicionales de ácido clorhídrico de la misma concentración. Añadir 15 mL de mezcla de metilisobutilcetona-benceno y extraer al cabo de 1 min de agitación. Para eliminar el Ni (II), lavar la fase orgánica con dos porciones de la disolución de ácido clorhídrico de 15 y 10 mL respectivamente, agitando durante 15 s agregar 15 mL de agua, agitar y recoger la fase acuosa en un beaker de 100 mL. Repetir con 5 mL más de agua y evaporar a 15 mL aproximadamente. Enfriar y suministrar una disolución de hidroxilamina al 1 % y otra de ortofenantrolina al 0,25 %, elevar el pH a 3,5 con una disolución de citrato de sodio al 25 % y dejar en reposo 1 hora para la completa reducción del hierro. Pasar a un frasco volumétrico de 25 mL y leer contra un blanco que ha seguido todo el proceso. La curva de calibración se traza desde 0,2 - 3,2  $\mu\text{g/mL}$  y se lee a una longitud de onda de 508 nm. Los resultados se muestran en la tabla 5.

#### Determinación de cobre con neocuproína:

A una muestra de alrededor de 2  $\mu\text{g}$  de Cu (II) añadirle 1 mL de disolución de ácido fosfórico

concentrado, 10 mL de disolución de citrato de sodio al 30 % y 5 mL de disolución de hidroxilamina 10 %, agitar y suministrar 10 mL de disolución de neocuproína al 0,1 %, ajustar el pH entre 4 y 6 con solución de amoníaco de concentración molar de 7,5 mol/L. Seguidamente agregar al embudo separador 10 y 5 mL de cloroformo; pasar la capa orgánica a un volumétrico de 25 mL y enrasar con etanol. Preparar patrones para trazar la curva de calibración desde 0,4-2  $\mu\text{g/mL}$  y leer a una longitud de onda de 455 nm.

Los resultados obtenidos, al trabajar con 0,5 mL de la muestra artificial, son satisfactorios, pero al utilizar 1 g de sal los resultados fueron inferiores a los esperados sin causa aparente.

#### Determinación de Zn (II) por E.A.A.

Se comprobó que no se manifiesta influencia de altos contenidos de Ni (II), sobre la absorbancia del Zn (II) en el intervalo de concentraciones estudiadas.

En la muestra artificial equivalente a 0,5 mL de la misma se le añadieron 600 mg de Ni (II) y se obtuvo el mismo valor de absorbancia.

Los resultados al trabajar con las sales se muestran en la tabla 5.

En la sal  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  se alcanzaron valores más bajos que los reportados, cosa que debe suceder también en la sal de Nicaro, pues, como se observa los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes en ambas influyen en la medición. Esto impone la necesidad de una adición de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  para trazar la curva de calibración, la cual se obtiene en el intervalo de concentraciones desde 0,1 - 2,4 ug/mL.

#### Determinación de Mn (II) por E.A.A.

Se comprobó la influencia de altos contenidos de Ni (II) sobre la absorbancia del Mn (II), al adicionar 6 000 ug/mL, de Ni (II) y trazar la curva de calibración para concentraciones de Mn (II), de 2 a 10 ug/mL

En el trabajo con las sales se hizo una adición de Mn (II) de 6 ug/mL, y se obtuvieron valores similares para la sal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  y valores inferiores para las otras dos sales estudiadas. Eso se debe a la presencia en dichas sales del ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , el cual provoca un efecto depresivo en la señal. De ahí, resulte indispensable la adición de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  para el trazado de la curva de calibración.

Los resultados se muestran en la tabla 5.

## CONCLUSIONES

1. Se estudió la separación de Ni (II), Mn (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) y Zn (II) mediante cromatografía de intercambio iónico, utilizando una resina aniónica fuertemente básica.
2. Se montaron procedimientos extractofotométricos para la determinación de Co (II), Cu (II) y Fe (III) en muestras de alto contenido de Ni (II) con buenos resultados.
3. Se comprobó que el alto contenido de Ni (II) no influye en la determinación de Zn (II) por Espectrofotometría de Absorción Atómica, pero en la determinación de Mn (II) sí se manifiesta una ligera influencia.
4. Se recomienda el intercambio iónico como método de separación rápido y eficaz para eliminar la influencia del Ni (II) en las muestras de sales estudiadas.

## BIBLIOGRAFIA

1. BURGER, K.: Organic Reagents in Metal Analysis. Akademiai Kiado, Budapest, 1973.
2. FEIGL, F.; V. ANGER: Spot test in Inorganic Analysis. Elsevier Publishing, Amsterdam, 1958.
3. KENTNER, E.; H. ZEITLIN: Anal. Chem Acta 49 No. 3 p. 587 - 590, 1970.

4. KRAUS; MOORE: J. Am. Chem. Soc.  
vol. 75, p.1460, 1953.
5. KOLTHOFF; ELVING: Treatise in Analytical Chemistry. Interscience Encyclopedia, New York, 1959.
6. PERRIN, D.: Organic Complexing Agents. Interscience Publishers, New York, 1964.
7. RIEDEL, K.Z.: Anal. Chem 159, p.110, 1957.
8. SANDELL, E: Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3ª edición Interscience, New York, 1959.
9. SNELL; SNELL: Colorimetric Methods of Analysis. Vol. II - II A.D. Van Nostrand Company, 1959.
10. SLAVIN, W.: Atomic Absorption Spectrometry Interscience Publisher, New York, 1968.
11. SPEKER, H; W.Z.DOLL: Anal. Chem 152, p. 178, 1956.

## INFORMACION A LOS LECTORES

A.J. NUÑEZ SELLES: Aislamiento y Concentración de Trazas Orgánicas Volátiles en Cromatografía Gaseosa Capilar (Monografía). Editada por el DICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas en idioma español. Ciudad de La Habana, 1986.

El análisis de trazas orgánicas requiere de la realización de pasos previos con la matriz, con el objetivo de enriquecer estos componentes para su estudio cromatográfico.

El material discute los procedimientos que existen en la actualidad para cumplir este objetivo: extracción con solventes, técnicas de destilación, extracción gaseosa (headspace), extracción/ destilación simultánea (Likens-Nickerson) y diferentes métodos de concentración, tales como la desorción líquida y térmica de adsorbentes sólidos, congelamiento y fusión por zona.

La discusión incluye el análisis de ventajas y desventajas de cada método descrito, técnica experimental, equipos y estudios de recobrado en el rango de trazas, acompañado de 30 figuras, 6 tablas y más de 260 referencias actualizadas.

Nota: Centro Nacional de Investigaciones Científicas  
Avenida 25 y 158, Cubanacán, Playa, Ciudad de La Habana

# SINTESIS DEL BENCIL 3-O-BENCIL- -4,6-O-BENCILIDEN- $\beta$ -D-GALACTOPIRANOSIDO

G. García Fernández, V. Vérez Bencomo\*, M. T. Campos Valdés, C. S. Pérez

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al maestro en Vidrio Ramón Díaz el excelente trabajo en el montaje de la línea de alto vacío.

## RESUMEN

SINTESIS DEL BENCIL 3-O-BENCIL-4,6-O  
BENCILIDEN  $\beta$ -D-GALACTOPIRANOSIDO

G. García Fernández, V. Vérez Bencomo,  
M.T. Campos Valdés, C. S. Pérez.

Se estudió la bencilación por transferencia de fases del bencil 4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido y se obtuvo y se caracterizó su derivado 3-O-bencilado como producto mayoritario. Se discute la selectividad observada en la reacción.

## ABSTRACT

SYNTHESIS OF BENCYL 3-O-BENCYL-  
4,6-O BENCILIDEN -  $\beta$ -D-GALACTOPIRANO-  
SIDE

G. García Fernández, V. Vérez Bencomo,  
M.T. Campos Valdés, C. S. Pérez.

We study PTC-benzoylation of benzyl  
4,6-O-benzylidene-  $\beta$ -D-galactopirano-  
side. The main product of reaction

was the 3-O-benzyl derivative which  
it was characterized. A detailed  
explanation of the observed select-  
ivity is discussed.

## INTRODUCCION

La necesidad cada día creciente de oligosacáridos en biología y bioquímica exige de nuevas vías para la preparación de derivados parcialmente protegidos de los monosacáridos. En ese contexto la bencilación por la técnica de transferencia de fases (PTC) es útil en la monosustitución de un diol, sobre todo si el mismo posee una conformación rígida que permita explotar una pequeña diferencia de reactividad.

En el presente trabajo estudiamos la bencilación del bencil 4,6-O-benciliden-  $\beta$ -D-galactopiranosido como parte de la bencilación por transferencia de fases de dioles. /1,2/

\* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los métodos generales fueron descritos en el trabajo precedente de esta serie. /2/ El espectro de r.m.n.<sup>13</sup> C fue realizado en un equipo JEOL FX 90Q en cloroformo deuterado utilizando TMS como patrón interno.

### Bencil $\beta$ -D-galactopiranosido 2

La técnica empleada está basada en la descrita por Flowers /3/ con algunas modificaciones.

En un equipo con dos compartimientos separados (A y B) se secan a alto vacío 1,5 g de acetobromogalactosa 1 y 1,0 g de sulfato de calcio anhidro en A y 0,65 g de óxido de mercurio amarillo y 0,1 g de bromuro de mercurio en el B. Se destilan 20 mL de diclorometano seco en el compartimiento A y se desconecta el equipo del alto vacío introduciendo luego argón seco en el mismo. Se añaden 0,43 mL de alcohol bencílico destilado y el contenido del compartimiento B se vierte sobre el A. La reacción es agitada magnéticamente durante varias horas siguiendo su progreso con la ayuda de la cromatografía en capa delgada (éter etílico-éter de petróleo 3:1).

Una vez concluida la reacción, la suspensión se filtra, se lavan los sólidos con cloroformo y

las soluciones orgánicas unidas se lavan con solución de yoduro de potasio al 10 %, solución saturada de bicarbonato y agua, luego se seca y evapora. El sirope resultante es desacetilado directamente con metanol (50 mL) y sodio (0,2 g). Después de 1 hora la solución se neutraliza con resina Amberlita IR 120 H<sup>+</sup>, se filtra y se evapora obteniéndose un sirope que al ser secado a vacío solidifica. Rendimiento 0,9 g (90 %). El producto es usado directamente en la reacción siguiente:

### Bencil 4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido 3

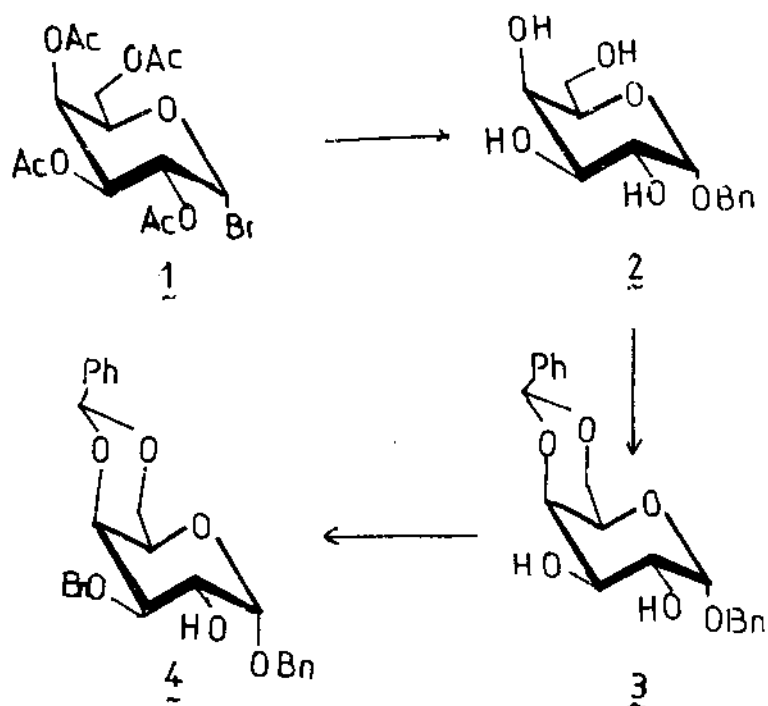
Se agita por espacio de 1 hora una suspensión de benzaldehído recién destilado (3 mL) y cloruro de cinc (1 g), Sobre la solución formada se añade 1 g del compuesto 3 y la agitación se continúa durante 12 horas. Se vierte la mezcla reaccionante sobre agua helada con agitación, continuándose esta última hasta que el producto solidifica. Se filtra, se lava con agua fría, se raspa con éter de petróleo (P. ebullición < 80°) y se filtra de nuevo, se seca al aire y se recristaliza de etanol. Rendimiento 0,5 g (45 %). P.f. 201-2°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -37° (c 1,0 cloroformo).

### Bencil 3-O-bencil-4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido (4)

2 g del compuesto 3 son disuel-

tos en 20 mL de diclorometano. A la solución se adicionan 1 mL de cloruro de bencilo, 1 mL de solución de hidróxido de sodio al 50 % y 0,4 g de bromuro de tetraetilamonio. Se agita vigorosamente hasta que la CCD (cloroformo-acetona 10:1) muestra la transformación del compuesto de partida en otro de mayor movilidad cromatográfica. Se vierte sobre agua y se extrae con cloroformo. La capa cloroformica

se lava con agua, se seca y se evapora. El residuo se disuelve en tolueno caliente del cual cristaliza el producto mayoritario. Rendimiento 0,86 g. P.f.  $163-4^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 31$  (c 1,0 cloroformo). Datos de r.m.n.<sup>13</sup> C  $\delta$ : 128,9; 128,4; 128,1; 127,8; 126,4 (C-aromáticos) 101,8; 101,2 (C-1 y C-bencilidénico) 79,3; 73,4 (C-4, C-3) 70,2 (C-2) 66,8 (C-5) 71,6; 70,6 (CH<sub>2</sub>-bencilico) 69,3 (C-6)



## RESULTADOS Y DISCUSION

La diferencia de reactividad entre 2 grupos hidroxilos diferentes de un diol depende de una serie de factores estéricos y electrónicos de la molécula reaccionante y de las condiciones propias de la reacción. El problema es particularmente

atractivo para la química de los carbohidratos, pues de su solución depende en algunos casos la obtención de derivados valiosos con un solo hidroxilo libre.

La reactividad en los monosacáridos cíclicos depende fuerte-

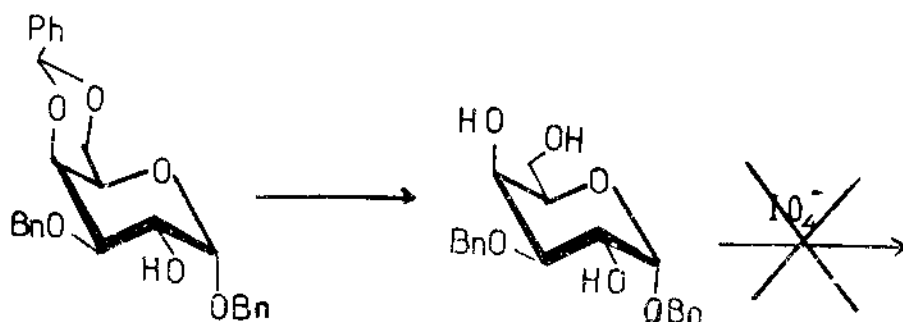


mente de la conformación de la molécula por lo que es muy importante que el sistema tenga una cierta rigidez conformacional. Uno de los factores que más aseguran esa rigidez es la yuxtaposición de 2 ciclos que se observa tanto en el ejemplo estudiado en el presente artículo como en los estudiados por nosotros anteriormente. /1,2/

El bencil 4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido 3 se obtiene fácilmente a partir de acetobromogalactosa 1 por glicosidación con alcohol bencílico en presencia de óxido de mercurio y bromuro de mercurio. Con ayuda de las técnicas de alto vacío se logró incrementar los rendimientos de la reacción con respecto a los reportados en la literatura. La desacetilación por el método de Zemplen y posterior reacción con benzaldehído en presencia de cloruro de cinc

permite aislar el derivado bencilidénico deseado que posee una estructura con 2 ciclos fusionados (cis decalina). Los 2 grupos hidroxilos libres ocupan posiciones aparentemente equivalentes pues ambas son ecuatoriales, sin embargo, la benzoilación de 3 con diferentes agentes /5-8/ conduce al derivado 3-O-benzoilado con alta regioselectividad.

Esa fue la selectividad encontrada en la bencilación por transferencia de fases de 3 la estructura del producto se determinó por resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  que permitió asignar la estructura del producto mayoritario de la reacción como uno de los isómeros monobencilados de 3. La posición del grupo bencilo se determinó por hidrólisis del grupo benciliden. Al no oxidarse el producto con periodato se concluyó que el grupo bencilo estaba en la posición 3.

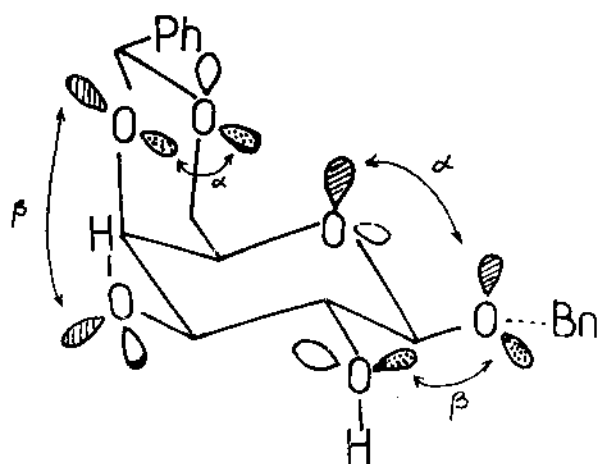
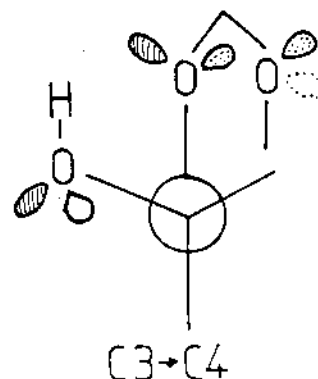
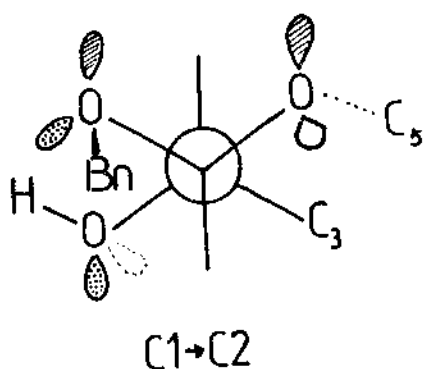


La explicación a este fenómeno puede ser encontrada aplicando las reglas generales enunciadas recientemente por Box /9,10/

Las interacciones entre 2 orbitales p-libres de átomos de

oxígeno conducen, cuando la orientación es adecuada, a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de los cuales está en un nivel energético más alto. El efecto es mayor mientras más

cercanos se encuentran los orbitales. El oxígeno del hidroxilo 3 experimenta una fuerte interacción con los pares libres



Para el hidroxilo 2 existe también un efecto  $\beta$  entre su par de electrones libres y los del oxígeno de la posición 1. Este efecto tiene, sin embargo, dos desventajas con respecto al que analizamos anteriormente.

1. Es un efecto trans, pues los átomos de oxígeno implicados están en lados diferentes del plano de la molécula. Experimentalmente /9/ se ha comprobado que

del oxígeno 4 (efecto  $\beta$ ) que a su vez interacciona con el par libre del oxígeno 6 (efecto  $\alpha$ ) lo que refuerza la interacción.

ese tipo de interacción es más débil pues resulta muy sensible a pequeños cambios conformacionales de la molécula.

2. A diferencia del oxígeno 4 que está incluido en un ciclo y por lo tanto tiene una posición rígida, el hidroxilo en la posición 1 es más libre y sólo está restringido por el efecto exonómico, pudiendo adoptar una conformación en la que sus pares electrónicos libres no se interaccionen tan fuertemente con el par libre del oxígeno 2 (figura 4).

Al ser menos fuerte la interacción 1-2 el hidroxilo 3 resulta más activado y es el sitio de ataque preferente tanto en la acilación como en la bencilación estudiada en este artículo.

para el metil 4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido la bencilación por PTC conduce también al producto 3-O-bencilado preferentemente./2/ En este caso la interacción 1-2 tiene sólo una desventaja con respecto a la 3-4, ya que la primera no es válida. Sin embargo, esta sola desventaja es suficiente a juzgar por la regioselectividad observada.

## CONCLUSIONES

La bencilación por transferencia de fases del benciliden 4,6-O-benciliden- $\beta$ -D-galactopiranosido transcurre selectivamente por la posición 2. Esta posición se encuentra probablemente activada por una interacción de tipo  $\beta$  con los pares de electrones libres del oxígeno 4.

## BIBLIOGRAFIA

1. S.A.ABBAS; A.H.HAINES: Carbohydr. Res. No.39, pp. 358-63, 1975.
2. BOX V.G.S.: Heterocycles, vol.19 pp.1939-66, 1982.
3. \_\_\_\_\_: Heterocycles, vol.20 pp.1641-53, 1983.
4. BOX L.L; V.G.S.BOX; E.V.E.ROBERTS: Carbohydr. Res. p.69, C1-C3, 1979.
5. CAREY F.A.; K.O.HODGSON: Carbohydr. Res. No.12, pp.463-505, 1970.
6. FLOWERS H.M.: Methods Carbohydr. Chem. No.6, p.475, 1972.
7. HONIG H.; H.WEIDMANN: Carbohydr. Res. No.39, pp. 374-408, 1975.
8. TURVEY J.R; T.P.WILLIAMS: J. Chem. Soc. p.2119, 1962.
9. VEREZ BENCOMO V.; et al.: Rev. Cubana Farm. No.15, pp.26-30, 1981.
10. \_\_\_\_\_: Rev. Cubana Farm. No.15, pp.169-173, 1981.

# CRYSTAL STRUCTURE OF 1,2 - DIPHENYL - 2 - (PHENYLAMINO) - ETHANONE

O. Au, V. Tofeenko

Facultad de Química, Universidad de Oriente y Facultad de Química  
Universidad Estatal de Moscú

## RESUMEN

ESTRUCTURA CRISTALINA DE 1,2-DIFENIL-  
2-(FENILAMINO)-ETANONA

O. Au y V. Tofeenko

La estructura cristalina del compuesto del título ha sido determinada por métodos directos y refinada con  $R=0$ ,  $R_w=0,024$  y  $R_{\omega}=0,022$  para 851 reflexiones observadas. El cristal es monoclinico, grupo espacial Cc con  $a = 17,220(5)$ ,  $b=8,774(2)$ ,  $c=10,380(5)$  Å,  $\beta=96,44(2)^{\circ}$ ,  $Z=4$ .

## ABSTRACT

CRYSTAL STRUCTURE OF 1,2-DIPHENYL-2-  
(PHENYLAMINO)-ETHANONE

O. Au, V. Tofeenko

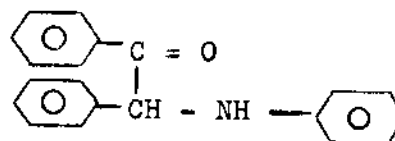
The crystal structure of title compound has been determined by direct methods and refined to  $R=0,024$  and  $R_w=0,022$  for 851 observed reflections. The crystal is triclinic, space group Cc with  $a=17.220(5)$ ,  $b=8,774(2)$ ,  $c=10,380(5)$  Å,  $\beta=96,44(2)^{\circ}$  and  $Z=4$ .

Presentado (17-12-86)

Universidad de Oriente  
Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987

## INTRODUCTION

In previous research /1/ we started the study of the crystal structures of diarilaminoethones that present bioactive properties or may be used as intermediates in the synthesis of bioactive compounds. Following is this research in order to study the crystal structure of 1,2-diphenyl-2-(phenylamino)-ethanone,  $\text{PhCOCHNHPh}$  (I), with formula:



## EXPERIMENTAL

### 1,2-diphenyl-2-(phenylamino)-ethanone, I

This compound was prepared by reaction of benzoin and aniline /2/. Light yellow crystals of (I) suitable for X-ray work obtained by slow evaporation from ethanol, mp  $98-99^{\circ}$ ;  $\text{ir(KBr)}$ :  $3383$  ( $\nu \text{NH}$ ),  $1979$  ( $\nu \text{CO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{uv(ciclohexane)}$ :  $250, 290 \text{ nm}$ . Anal. calcd. for

$C_{20}H_{17}NO$ : C 83,59; H 5,96;  
N 4,88; O 5,57. Found: C 83,69;  
H 6,10; N 4,56; O 5,65.

#### X-ray crystallographic analysis

A light yellow crystal of (I) having approximate dimensions of 0,05 x 0,12 x 0,40 was analyzed. Preliminary examination and data collection were performed with Mo K $\alpha$  radiation on a CAD4 kappa axis diffractometer equipped with graphite crystal, incident beam monochromator.

Cell constants and orientation matrix for data collection were obtained from least-squares refinement, using the setting angles of 16 reflections measured by diagonal slit method of centering.

From systematic absences the space group determined is Cc. The data were collected at temperature of  $20 \pm 1^\circ$  using the omega scan technique. A total of 1102 reflections were collected, from which 1027 were unique. As a check on crystal and electronic stability, several reflections were measured every 1,5 hours. The intensities of these standards remained constant within experimental errors throughout data collection. Lorentz and polarization corrections were applied to the data. Intensities of equivalent reflections were averaged. No absorption correction was made.

A summary of the crystal data is given in Table 1.

TABLE 1  
CRYSTALLOGRAPHIC DATA

Molecular formula:	$C_{20}H_{17}NO$
Formula weight:	291,40
F (000) =	624
Radiation:	Mo( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Space group:	Cc
Calculated density:	1,242 g/cm <sup>3</sup>
Cell dimensions:	a = 17,220(5) $\text{\AA}$ b = 8,774(2) $\text{\AA}$ c = 10,380(5) $\text{\AA}$ $\beta = 96,44(2)^\circ$ V = 1558,3 $\text{\AA}^3$

Molecules/unit cell: 4

The structure was solved by direct methods. Using 143 reflections (minimum E 1,40) and 2413 relationships a total of 16 phase sets were produced. Non-hydrogen atoms were located from an E-map prepared from the phase set with probability statistics: absolute figure of merit=1,40, residual=40,85 and psi zero=2,57. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were located in succeeding difference Fourier synthesis and their positions and isotropic thermal parameters were refined.

The structure was refined in full-matrix least-squares where

the function minimized was  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  and weight  $w$  is defined as  $4F^2/\sigma^2(F^2)$ .

Scattering factors were taken from Cromer and Waber /3/. Anomalous dispersion effects were included in  $F_c$  /4/; the values of  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Cromer /5/. Only 851 reflections having intensities greater than 3 times their standard deviation were used in refinements. The final cycle of refinement included 267 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0,66 times  $\sigma$ ) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,024$$

$$R = \text{SQRT} (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF^2) = 0,022$$

The standard deviation of an observation of unit weight was 0,65. The highest peak in the final difference Fourier had a height of 0,21  $\text{eA}^{-3}$  with an estimated error based on  $\Delta F$  /6/ of 0,02.

All calculations were performed on a CM-4 computer using Enraf-Nonius SDP-PLUS.

The details of structure solution and refinement are summarized in table 2.

TABLE 2  
STRUCTURE SOLUTION AND REFINEMENT

Solution:	Direct methods
Hydrogen atoms:	Located and refined isotropically
Minimization function:	$4F^2/\sigma^2(F^2)$
Anomalous dispersion:	All non-hydrogen atoms
Reflections included:	851 with $F^2 > 3\sigma(F^2)$
Parameters refined:	267
Unweighted agreement factor:	0,024
Weighted agreement factor:	0,022
$\sigma$ of obs. of unit weight:	0,65
Convergence, largest shift:	0,06
High peak in final diff. map:	0,20(6) $\text{eA}^{-3}$
Computer hardware:	CM-4
Computer software:	Enraf-Nonius SDP-PLUS

## RESULTS AND DISCUSSION

Details of the X-ray crystallographic analysis and unit cell are given in the experimental section and Tables 1 and 2.

Atomic parameters are listed in Table 3. Bond distances and angles are shown in Tables 4 and 5. Figure 1 shows the molecule and the numbering scheme adopted.

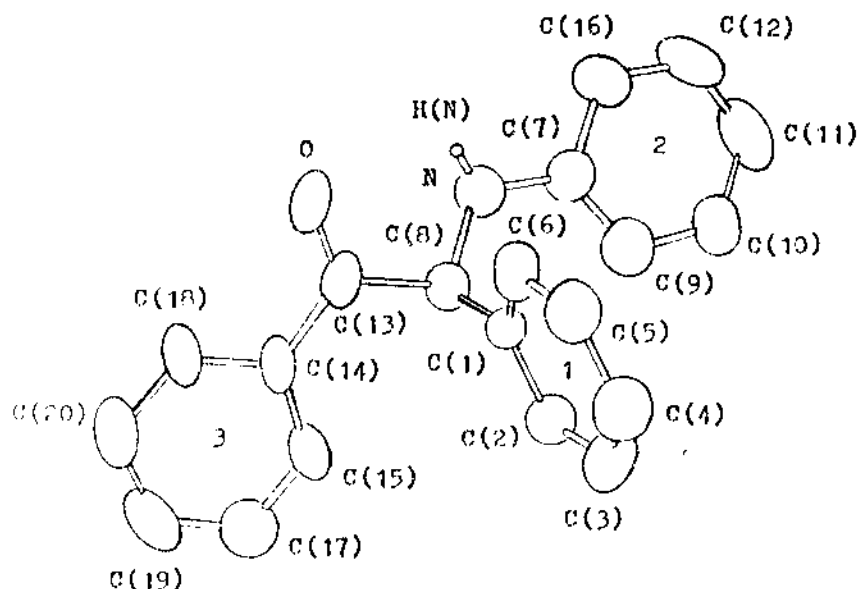


Fig. 1 Dibujo ORTEP de la estructura.

The crystals of (I) are monoclinic with space group Cc. The unit cell contains four molecules with the longest molecular axis approximated parallel to the x axis.

The aromatic rings are planar. Deviations of atoms from least-squares planes are given in Table 6. Dihedral angle between phenyl rings 2 and 3 linked to N and C(13) atoms is  $13,4^\circ$ ; dihedral angles between phenyl group 1 linked to C(8) atom and phenyl groups 3 and 2 are  $76,2^\circ$  and  $87,2^\circ$ . Phenyl group 1 is also perpendicular to the least-

squares plane defined by the carbonyl group and N atom (dihedral angle of  $91,7^\circ$ ). The carbonyl group is coplanar with phenyl ring 3 as can be seen from deviations of C(1) and O atoms from leastsquares planes (Table 6) and torsion angle values (Table 7). This is due to the conjugation of the  $\pi$ -electrons of the carbonyl group with the aromatic cloud of phenyl ring 3.

N atom has a distorted planar bonding configuration (Tables 6 and 7). The angles around N atom are slightly different

TABLE 3

ATOMIC CO-ORDINATES, WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

	X	Y	Z
O	0,682	-0,1645(3)	0,527
N	0,7874(2)	-0,0383(3)	0,7005(3)
C(1)	0,7054(2)	0,1825(3)	0,6138(3)
C(2)	0,6750(2)	0,3105(4)	0,6678(3)
C(3)	0,6729(2)	0,4502(4)	0,6048(4)
C(4)	0,7008(2)	0,4613(4)	0,4875(4)
C(5)	0,7312(2)	0,3344(4)	0,4309(4)
C(6)	0,7339(2)	0,1957(4)	0,4948(3)
C(7)	0,8504(2)	0,0340(4)	0,7720(3)
C(8)	0,7098(2)	0,0305(4)	0,6847(3)
C(9)	0,8414(2)	0,1495(4)	0,8591(4)
C(10)	0,9061(2)	0,2140(5)	0,9324(4)
C(11)	0,9806(2)	0,1625(5)	0,9167(4)
C(12)	0,9895(2)	0,0469(5)	0,8303(4)
C(13)	0,6549(2)	-0,0807(4)	0,6060(3)
C(14)	0,5704(2)	-0,0826(4)	0,6200(4)
C(15)	0,5371(2)	0,0097(5)	0,7079(4)
C(16)	0,9261(2)	-0,0171(5)	0,7583(4)
C(17)	0,4578(2)	0,0043(5)	0,7167(4)
C(18)	0,5232(2)	-0,1839(4)	0,5441(4)
C(19)	0,4114(2)	-0,0964(5)	0,6393(4)
C(20)	0,4443(2)	-0,1900(5)	0,5544(4)
H(N)	0,800(2)	-0,105(3)	0,627(3)
H(2)	0,653(1)	0,296(3)	0,745(3)
H(3)	0,646(2)	0,544(4)	0,651(3)
H(4)	0,699(2)	0,566(4)	0,438(4)
H(5)	0,259(2)	-0,163(4)	0,339(3)
H(6)	0,764(1)	0,103(3)	0,463(3)
H(8)	0,691(2)	0,042(3)	0,772(3)
H(9)	0,794(2)	0,192(3)	0,867(3)
H(10)	0,892(2)	0,314(4)	0,990(3)
H(11)	1,030(2)	0,212(4)	0,970(4)
H(12)	1,046(2)	0,009(5)	0,817(4)
H(15)	0,570(2)	0,079(4)	0,762(3)
H(16)	0,931(2)	-0,100(4)	0,695(3)
H(17)	0,432(2)	0,073(4)	0,778(3)
H(18)	0,549(2)	-0,249(4)	0,481(3)
H(19)	0,355(2)	-0,095(5)	0,656(4)
H(20)	0,412(2)	-0,262(4)	0,500(3)



from  $120^\circ$  (Table 5). This indicates that the bonding around N can be described as slightly distorted  $sp^2$  hybridization.

The carbon-carbon and carbon-hydrogen distances in phenyl rings have mean values of 1,228 and 1,02 Å, a little bit smaller than those reported for aromatic compounds (1,395 and 1,084 Å). Carbon-carbon single bonds (mean value 1,510 Å) are shortened due to the presence of the aromatic rings or carbonyl group. The carbonyl group has

the expected carbon-oxygen double bond distance (1,226 Å) whereas nitrogen-hydrogen bond distance has a value of 1,01(3) Å, smaller than that reported for nitrogen-hydrogen single bond. All other distances and angles (Tables 4 and 5) are within the range reported for this type of compound.

No assignment of hydrogen bond is made in this molecule as the distances O...H found were greater than the distance criterion given by Hamilton /7/.

TABLE 4

BOND DISTANCES (Å), WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

O-C(13)	1,226(4)	C(9)-H(9)	0,91(3)
N-C(7)	1,397(4)	C(10)-C(11)	1,387(6)
N-C(8)	1,458(4)	C(10)-H(9)	1,98(3)
N-H(N)	1,01(3)	C(10)-H(10)	1,10(4)
C(1)-C(2)	1,383(5)	C(11)-C(12)	1,374(6)
C(1)-C(6)	1,385(5)	C(11)-H(11)	1,06(4)
C(1)-C(8)	1,521(4)	C(12)-C(16)	1,372(5)
C(1)-H(2)	1,98(3)	C(12)-H(12)	1,05(4)
C(2)-C(3)	1,388(5)	C(13)-C(14)	1,480(5)
C(2)-H(2)	0,93(3)	C(14)-C(15)	1,391(5)
C(3)-C(4)	1,362(6)	C(14)-C(18)	1,388(5)
C(3)-H(3)	1,08(3)	C(15)-C(17)	1,381(5)
C(4)-C(5)	1,389(5)	C(15)-H(15)	0,96(3)
C(4)-H(4)	1,05(4)	C(16)-G(16)	0,99(3)
C(5)-C(6)	1,384(5)	C(17)-C(19)	1,385(6)
C(5)-H(5)	1,11(4)	C(17)-H(17)	1,01(3)
C(6)-H(6)	1,05(3)	C(18)-C(20)	1,376(5)
C(7)-C(9)	1,379(5)	C(18)-H(18)	1,01(3)
C(7)-C(16)	1,400(5)	C(19)-C(20)	1,372(6)
C(8)-C(13)	1,530(4)	C(19)-H(19)	1,01(4)
C(8)-H(8)	1,00(3)	C(20)-H(20)	0,98(3)
C(9)-C(10)	1,397(5)		

TABLE 5

BOND ANGLES ( $^{\circ}$ ) OF THE NON-HYDROGEN ATOMS. WITH STANDARD DEVIATIONS IN PARENTHESES

C(7)-N-C(8)	121,3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	119,3(4)
C(2)-C(1)-C(6)	118,8(3)	C(11)-C(12)-C(16)	121,2(4)
C(2)-C(1)-C(8)	121,1(3)	O-C(13)-C(8)	118,8(3)
C(6)-C(1)-C(8)	120,1(3)	O-C(13)-C(14)	120,4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121,2(3)	C(8)-C(13)-C(14)	120,7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119,4(3)	C(13)-C(14)-C(15)	122,7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120,6(3)	C(13)-C(14)-C(18)	118,1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119,7(4)	C(15)-C(14)-C(18)	119,2(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120,3(3)	C(14)-C(15)-C(17)	120,4(3)
N-C(7)-C(9)	123,0(3)	C(7)-C(16)-C(12)	120,4(4)
N-C(7)-C(16)	118,5(3)	C(15)-C(17)-C(19)	119,6(4)
C(9)-C(7)-C(16)	118,5(3)	C(14)-C(18)-C(20)	120,0(4)
N-C(8)-C(1)	114,4(3)	C(17)-C(19)-C(20)	120,1(3)
N-C(8)-C(13)	107,4(3)	C(18)-C(20)-C(19)	120,6(4)
C(1)-C(8)-C(13)	107,8(3)		
C(7)-C(9)-H(10)	120,8(3)		
C(9)-C(10)-C(11)	119,7(4)		

TABLE 6

DISTANCES ( $\text{\AA}$ ) FOR ATOMS FROM LEAST-SQUARES PLANES THROUGH:  
(a) PHENYL RING 1, (b) PHENYL RING 2, (c) PHENYL RING 3,  
(d) N AND ITS NEIGHBOURS

Plane (a)	Plane (b)	Plane (c)	Plane (d)
C(1) 0,001	C(7) 0,001	C(14) 0,010	C(13)-0,145
C(2) 0,003	C(9) 0,001	C(15) -0,010	C(8) 0,123
C(3) -0,003	C(10) -0,004	C(17) 0,004	N -0,065
C(4) -0,001	C(11) 0,004	C(18) -0,002	NH 0,170
C(5) 0,005	C(12) -0,002	C(19) 0,004	C(7) 0,009
C(6) -0,005	C(16) 0,000	C(20) -0,005	
		C(13) 0,006	
		O 0,008	

Dihedral angles between planes:

(a) and (b) =  $87,2^{\circ}$

(b) and (c) =  $13,4^{\circ}$

(a) and (c) =  $76,2^{\circ}$

(c) and (d) =  $18,9^{\circ}$

TABLE 7

SELECTED TORSION* ANGLES (°)	
O-C(13)-C(14)-C(15)	179,8
O-C(113)-C(14)-C(18)	1,5
C(8)-C(13)-C(14)-C(15)	-2,9
C(8)-C(13)-C(14)-C(18)	178,7
H(N)-N-C(7)-C(9)	167,5
H(N)-N-C(7)-C(16)	-15,0

\*Torsion angle of the bonded group A-X-Y-B is angle in the Newman projection between the planes AX-Y and XYB. It is positive 0° to + 180° if clockwise from AX to YB viewed from AX and negative 0° to -180° if counterclockwise.

## BIBLIOGRAPHY

1. AU O.; V. TOPEENKO: Revista Cubana de Química, No. 3, 1986.
2. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, eds. B. Prager, P.; Jacobson, P. Schmidt and D. Stern, Verlag von Julius Springer, Berlin, Vol.14, p.103, 1931.
3. CROMER D.T.; J.T.WABER: International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. IV, The Kynoch Press, England, Table 2.2B, 1974.
4. IBERS J.A.; W.C. HAMILTON: Acta Cryst. Vol 17, p. 781, 1964.
5. CROMER D.T.: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, England, Table 2.3.1, 1974.
6. CRUICKSHANK D.W.: Acta Cryst. Vol.2, p.154, 1949.
7. HAMILTON W.C.; J.A. IBERS: Hydrogen Bond in Solids, Benjamin, New York, 1968.

# METODO POTENCIOMETRICO RAPIDO PARA EL CONTROL ANALITICO DE LOS CONTENIDOS DE $\text{NH}_3$ Y $\text{CO}_2$ EN LOS LICORES AMONIACALES DEL PROCESO HIDROMETALURGICO CARON

F. Albertús, J. Alpízar, A. Rodríguez

Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

METODO POTENCIOMETRICO RAPIDO PARA EL CONTROL ANALITICO DE LOS CONTENIDOS DE  $\text{NH}_3$  Y  $\text{CO}_2$  EN LOS LICORES AMONIACALES DEL PROCESO HIDROMETALURGICO CARON

### I. EVALUACION ANALITICA

F. Albertús, J. Alpízar y A. Rodríguez

En el presente trabajo se desarrolla un nuevo procedimiento analítico para la determinación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en soluciones de carbonato amoniacales concentradas y se propone su utilización para el control de los contenidos de estos componentes en los licores industriales de las plantas procesadoras de Níquel por el Método Caron, en sustitución de los Métodos utilizados actualmente en estas industrias.

El método ha sido sometido a diferentes evaluaciones en soluciones preparadas y licores industriales de la planta de Níquel de Nicaro, obteniéndose resultados satisfactorios. El método es rápido, sencillo y totalmente automatizable.

Presentado (17-12-86)

Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 1 1987

## ABSTRACT

RAPID POTENTIOMETRIC METHOD FOR ANALYTICAL CONTROL OF AMMONIA AND CARBON DIOXIDE CONCENTRATIONS IN AMMONIACAL LIQUORS OF CARON HYDROMETALLURGICAL PROCESS

### I - ANALYTICAL EVALUATION

F. Albertús, J. Alpízar, A. Rodríguez

A new procedure for the determination of ammonia and carbon dioxide in concentrated carbonated ammonia solutions was developed and its use is proposed for the analytical control of these compounds in industrial liquors of Nickel lixiviation in Caron process, substituting the standard methods now in use.

The method has been tested in synthetic solutions and industrial liquors of Nicaro Nickel fabric producing satisfactory results. Being fast and simple, it can easily be automated.

## INTRODUCCION

Resulta de evidente importancia para una industria, poder disponer, con mayor rapidez posible, de la información sobre los contenidos de los componentes

fundamentales de las materias primas, productos intermedios, finales y productos residuales, para poder lograr una respuesta ágil a los eventuales problemas dentro del proceso tecnológico.

En las plantas procesadoras de níquel por el método Caron, el mineral reducido se somete a un proceso de lixiviación, donde se utilizan soluciones de altas concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono. Del control adecuado de los contenidos de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en los "licores" depende el funcionamiento óptimo de este proceso, garantizando una mayor recuperación de níquel y cobalto en el producto final. Es de interés, por tanto, establecer métodos de determinación de estos contenidos que sean, a la vez, rápidos y confiables.

Actualmente, en estas industrias, las determinaciones de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{CO}_2$  en los licores se realizan independientemente, con métodos analíticos tradicionales. /1/

Para el control de  $\text{NH}_3$  en licores que contienen níquel se utiliza el conocido Método Kjeldhal, donde la muestra se añade a una solución concentrada de  $\text{NaOH}$  (200 g/L) y el amoníaco liberado se destila utilizándose como colector una solución de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentrada (40 g/L). Posteriormente, esta solución colectoras se valora con solución

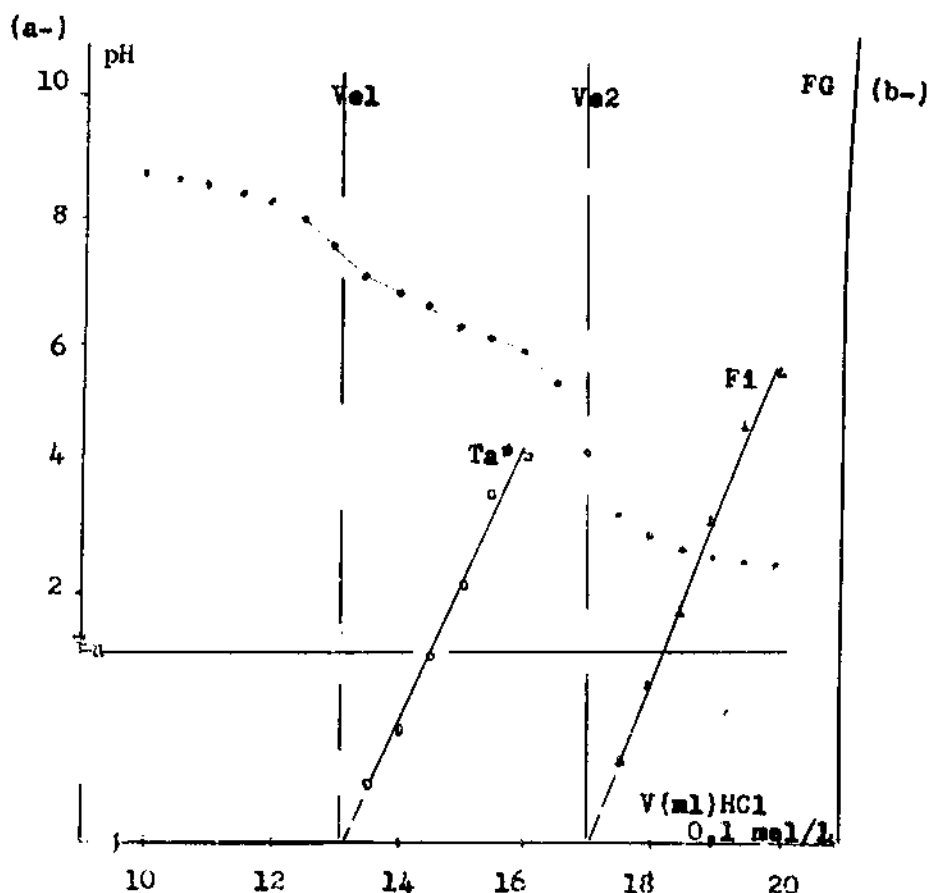
patrón de  $\text{HCl}$  (0,5 mol/L). Esta determinación consume algo más de una hora en su realización.

La determinación de  $\text{CO}_2$  se realiza adicionando la muestra a una solución de  $\text{BaCl}_2$  (100 g/L) formándose  $\text{BaCO}_3$  sólido. El recipiente con el sólido y la solución se calienta a ebullición para eliminar el  $\text{NH}_3$ . Posteriormente, el precipitado se filtra. El papel que contiene el precipitado de  $\text{BaCO}_3$  se pasa a un recipiente con agua, donde se dispersa el sólido y se macera el papel y el carbonato en suspensión luego se valora con solución patrón de  $\text{HCl}$  (0,3 mol/L). Este procedimiento consume más de una hora en su realización.

Estos métodos, aunque generalmente reportan buenos resultados, requieren de una manipulación complicada y consumen energía, reactivos químicos y tiempo del personal calificado en proporciones considerables. Además, el excesivo tiempo que utiliza cada análisis, provoca que la respuesta sea lenta, respecto a las exigencias de la dinámica del proceso industrial.

En trabajos anteriores /2,3/ hemos propuesto un método rápido y simple para la determinación simultánea de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en soluciones de carbonato amoniacales, mediante valoración potenciométrica por neutralización y localización de los puntos finales a

partir de Funciones Lineales de Gran (figura 1).



Para la localización del segundo punto final se utiliza la Función Clásica de Gran para exceso de ácido fuerte (F1):

$$F1 = (V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = CA(V - V_{e2})$$

donde:  $V_0$  - volumen inicial de solución valorada (mL)  
 $CA$  - concentración de ácido patrón valorante (mol/L)  
 $V$  y  $pH$  - valores de volumen y  $pH$  para cada punto experimental,

mientras que para el primero se dedujo la función específica  $Ta^*$

$$Ta^* = \frac{K_1}{(10^{-pH} + (K_w/K_b))} \left[ \frac{(V_0 + V)/CA(10^{-2pH} - K_w) + V_{e2}((10^{-2pH}/K_1) - (K_w/K_b))}{V \cdot 10^{-pH}} - V_{e1} \right] = K_1(V - V_{e1}) \quad (2)$$

Fig. 1- Determinación simultánea de  $NH_3$  y  $CO_2$  en soluciones carbonato amoniacales. (a-) Curva de valoración potenciométrica de solución carbonato amoniacal con ácido patrón. (b-) Funciones lineales  $Ta^*$  y  $F1$  para las localizaciones del 1º y 2º punto final, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{donde: } K_w &= 1,19 \cdot 10^{-14}, \\ K_1 &= 5,05 \cdot 10^{-7} \text{ y} \\ K_b &= 2,14 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

son los valores de las constantes de los equilibrios involucrados /2/, para los valores de fuerza iónica en que se efectúa la valoración.

Estas funciones se anulan para  $V = V_{e2}$  y  $V = V_{e1}$ , respectivamente, obteniéndose los contenidos totales de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  a partir de las expresiones:

$$\text{CN} = V_{e2} \cdot \text{CA} / V_0 \quad (3)$$

$$\text{CC} = (V_{e2} - V_{e1}) \text{CA} / V_0 \quad (4)$$

donde: CN - Concentración total de amoníaco (mol/L)  
CC - Concentración total de  $\text{CO}_2$  (mol/L)

Para el cálculo de las funciones lineales a partir de los datos de la valoración y la evaluación de sus interceptos en V, mediante regresión lineal, se utiliza el Método Programado CARBAMO-GRAN. /3/

En la industria, las soluciones de lixiviación carbonato amoniacales contienen, además, cantidades variables de Ni(II), Co(II) y Co(III), en dependencia de la etapa del proceso de donde procedan. Por lo tanto, para la aplicación directa del método en licores industriales, es necesario evaluar el efecto de la presencia de estos iones, en las soluciones valoradas, sobre los resultados de las determinaciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ .

El objetivo del presente trabajo consiste en desarrollar una nueva técnica analítica para la determinación potenciométrica simultánea de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en licores carbonato amoniacales industriales y estudiar la posible interferencia de la presencia de Ni y Co sobre dichas determinaciones.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua desionizada. La preparación, conservación y chequeo de las soluciones carbonato amoniacales concentradas (sintéticas e industriales) se llevaron a efecto según se describe en los trabajos precedentes. /2,3/

Inicialmente, se realizó un estudio para establecer las condiciones experimentales más adecuadas de realización de las valoraciones, tanto manual como automáticamente. En el mismo se examinaron los siguientes aspectos:

1. Concentración de la solución valorante
2. Concentración de la solución valorada
3. Magnitud del incremento regular de volumen de valorante
4. Intervalo de pH donde se realizarán las mediciones

La solución valorada debe ser diluida para minimizar las pér-

didas de amoníaco y disminuir el gasto de HCl valorante. Se fija, por tanto, la concentración de HCl en 0,1 mol/L. De esta forma, se realizarán diluciones diferentes para cada licor particular, considerando las concentraciones típicas de los distintos licores, tal que la solución final valorada consuma aproximadamente de 15 a 20 mL de HCl patrón hasta el segundo punto final (Ve2).

Para mayor flexibilidad en el trabajo, con soluciones de diferentes concentraciones, se realiza una dilución inicial de la solución carbonato amoniacal concentrada /3/. Posteriormente, se toman alícuotas de 20 ó 25 mL del licor diluido y se pasan a la celda de valoración.

En cuanto al tercer aspecto, podemos decir que conocida la relación molar promedio  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  en los licores, una solución diluida según el procedimiento anterior consumirá para la neutralización de la segunda etapa (Ve2-Vel), entre 3 y 4 mL de ácido patrón. En este intervalo de volúmenes han de tomarse suficientes lecturas para que la función correspondiente a esta zona,  $\text{Ta}^*$ , pueda evaluarse en 5 puntos o más. Por otra parte, mientras menor sea la magnitud del incremento de volumen, mayor número de puntos tendrán que registrarse y por tanto, se hará más lenta la valoración.

Por estas razones, se fijó la realización de lecturas, V - pH, para incrementos de 0,5 mL. En cuanto al último aspecto, para la evaluación de las funciones deben tomarse valores a partir de pH 7,3 /2/, hasta 2,5. A valores inferiores de pH la función  $\text{Fi}$  experimenta desviaciones. /4,5/

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

Los resultados de las determinaciones fueron procesados por la versión CGM-12 del Método CARBAMO-GRAN /3/, escrito en FORTRAN IV para máquinas CID 300/10.

Para el estudio de la interferencia de Ni y Co, la adición de estos iones se realizó durante el procedimiento de dilución inicial de la solución concentrada, de forma que sus contenidos en las soluciones diluidas correspondieran con los que tendrían, después de efectuada la dilución de las soluciones industriales.



## RESULTADOS Y DISCUSION

### Comparación contra métodos clásicos para soluciones sintéticas (en ausencia de Ni y Co)

Fueron comparados los resultados de la determinación potenciométrica simultánea (MPS), para  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , con los obtenidos por medio de los métodos utilizados actualmente en la industria (Normas Sectoriales de la Minería, NSM /1/, para soluciones sintéticas tipo. Los resultados se presentan en las tablas 1 y 2.

En todos los casos, el análisis estadístico de los resultados /6/ muestra que no existen diferencias significativas entre las medias determinadas por los métodos comparados, con un nivel de significación de 0,05.

### Estudio de la posible interferencia de Níquel y Cobalto

Es un criterio generalizado, el que estos iones metálicos se encuentran presentes en las soluciones concentradas en forma de complejos amoniacales del tipo  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_m^{2+}$  y  $\text{Co}(\text{NH}_3)_m^{3+}$ , donde  $n = 5-6$  y  $m = 6/7 - 10$ , incluso se ha planteado la presencia de complejos carbonato-amoniacales de níquel del tipo  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$  /11/. También se conoce que el número de moléculas de  $\text{NH}_3$  que coordina con el ion central depende de la concentración de

$\text{NH}_3$ , el pH de la solución y la estabilidad de los complejos. Se ha demostrado que en soluciones con altas concentraciones de electrolitos, las especies hexamin-cobalto (II) y (III) son estables aún a pH ácido. /9,10/

Resulta evidente que la presencia de los equilibrios de formación de estos complejos podrían ocasionar deformaciones en las curvas de valoración potenciométricas por neutralización, sobre todo, en el intervalo de pH correspondiente a la zona alcalina.

En nuestro caso, para la localización de los puntos finales, se evalúan funciones lineales pertenecientes a la zona ácida de valoración (Función  $\text{Ta}^*$  para  $7,3 > \text{pH} \geq 4,2$  y Función  $\text{Fi}$  para  $4,0 > \text{pH} \geq 2,5$ ), por lo que la concurrencia de los equilibrios interferentes anteriores, de existir, debe ser mínima. El estudio se centró, en verificar si la presencia de estos iones, en las concentraciones máximas que se encuentran en los licores industriales, provocan o no interferencias en el método desarrollado.

Para efectuar este estudio se preparó una solución de carbonato amoniacal con concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , similares a las de los licores producto, L-40 y se utilizó un diseño factorial  $2^2$  /12/, realizando en cada caso, seis determinaciones paralelas.

Los factores estudiados fueron:

	Nivel Max.(+)	Nivel Min.(-)
$X_1$ - Conc. de Ni(II)(g/L)	10,0	0,0
$X_2$ - Conc. de Co(II)	0,2	0,0

En la figura 2 se observan las curvas de valoración típicas para los diferentes niveles estudiados. Como se esperaba, la presencia de altas concentracio-

nes de Ni(II) provoca una ligera deformación de la curva en la zona alcalina, sin embargo, en la zona ácida las curvas se presentan totalmente superpuestas.

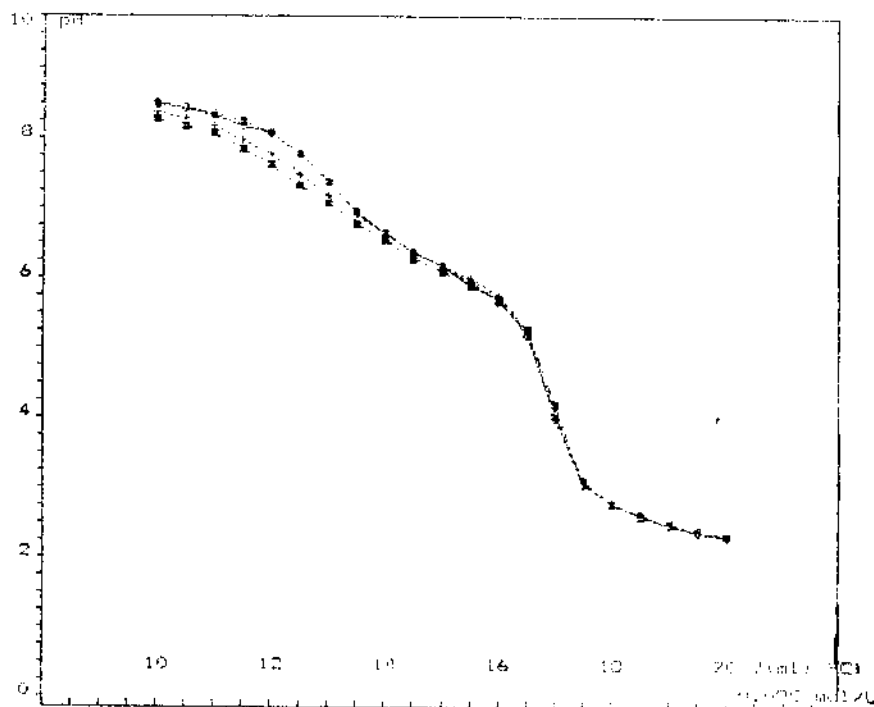


Fig. 2 - Curvas de valoración potenciométrica de soluciones carbonato amoniacales con ácido patrón.

- o — En ausencia de Ni y Co
- o - - - - - En presencia de 0,2 g/L de Co
- + - - - - - En presencia de 10,0 g/L de Ni
- - - - - En presencia de 10,0 g/L de Ni y 0,2 g/L de Co

En la tabla 3 se muestran los resultados del estudio realizado. Al efectuar la prueba de significación de los coeficientes,  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_{12}$ , ésta resultó negativa, de donde se concluye que no existe interferencia del Ni(II), del Co(II) ni de su pre-

sencia conjunta sobre la determinación de  $NH_3$  y  $CO_2$  por el método propuesto, en los intervalos de concentraciones estudiados, que son los correspondientes a los licores industriales más concentrados en níquel y en cobalto.

### Estudios en licores industriales envejecidos (o)

Se realizó un estudio comparativo entre los métodos analíticos convencionales para  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  (NSM) y el método propuesto (MPS), para el caso de licores envejecidos, proporcionados por la planta de Nicaro. Se trabajaron licores típicos, correspondientes a las diferentes etapas del proceso tecnológico.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos. En todos los casos, las diferencias de las medias entre los métodos comparados son no significativas, para un criterio de significación de 0,05.

### Estudios en licores industriales frescos

Los resultados de un estudio similar efectuado con licores frescos, en el laboratorio central de la planta "Comandante René Ramos Latour", de Nicaro, se presentan en la tabla 5. En este caso, sólo se pudieron realizar comparaciones de medias para dos licores: L-10 y TR. Para los restantes licores estudiados no se hicieron réplicas por los métodos convencionales (NSM), por lo que se realizó la prueba de significación del error sistemático /13/ para muestras diferentes, utilizando

como valor de comparación los resultados obtenidos por la NSM. Al igual que en las comparaciones anteriores, estas pruebas resultaron no significativas, para un nivel de significación de 0,05.

Los resultados de las comparaciones efectuadas (tablas 1, 2, 4 y 5) demuestran que el método Potenciométrico Simultáneo propuesto (MPS), produce iguales resultados que los métodos convencionales utilizados como normas en la industria (NSM).

### Ventajas prácticas y económicas del método propuesto

Tal y como se realiza en estos momentos, cada valoración (MPS), no consume más de 10 minutos, mientras que el tiempo de ejecución computado y la impresión de los resultados son inferiores a 30 segundos. El paso de transferencia de los datos de valoración a la computadora consume aproximadamente 2 - 3 minutos. Comparado con el tiempo que consumen las técnicas actuales (NSM), la rapidez de la respuesta del laboratorio a la industria se vería aumentada en 4 veces.

Con el MPS se eliminan todos los pasos de manipulación engorrosa: destilación, filtración

(o) Estos licores industriales fueron almacenados y conservados, según se describe en /2/, para su posterior identidad. Las determinaciones por los métodos comparados se realizaron simultáneamente.

TABLA 1  
COMPARACION DE RESULTADOS CONTRA METODOS CLASICOS PARA AMONIACO  
MUESTRAS SINTETICAS

Muestra	MPS		NSM	Comparación.
M-1	$\bar{C}$	56,8 (g/l)	56,7 (g/l)	$F_{exp} = 3,54 > F_{crit} = 2,95$
	$s^2$	0,106	0,375	
	n	12	9	$t_{exp} = 0,10 < t_{crit} = 2,29$
M-2	$\bar{C}$	77,5 (g/l)	77,7 (g/l)	$F_{exp} = 5,149 < F_{crit} = 6,0$
	$s^2$	0,699	0,136	
	n	10	5	$t_{exp} = 0,740 < t_{crit} = 2,16$

MPS - Método Potenciométrico Simultáneo  
NSM - Norma Sectorial de la Minería

Nivel de  
significación ( $\alpha$ ) = 0,05

TABLA 2  
COMPARACION DE RESULTADOS CONTRA METODOS CLASICOS PARA DIOXIDO DE CARBONO  
MUESTRAS SINTETICAS

Muestra	MPS		NSM	Comparación
M-1	$\bar{C}$	33,5 (g/l)	33,7 (g/l)	$F_{exp} = 2,55 < F_{crit} = 6,78$
	$s^2$	0,769	0,301	
	n	12	4	$t_{exp} = 0,30 < t_{crit} = 2,15$
M-2	$\bar{C}$	40,9 (g/l)	40,8 (g/l)	$F_{exp} = 34,66 > F_{crit} = 6,0$
	$s^2$	0,527	0,015	
	n	10	5	$t_{exp} = 0,25 < t_{crit} = 2,29$

MPS - Método Potenciométrico Simultáneo  
NSM - Norma Sectorial de la Minería

Nivel de Significación  
( $\alpha$ ) = 0,05

TABLA 3  
ESTUDIO DE LA POSIBLE INTERFERENCIA DE NI Y CO. DISEÑO EXPERIMENTAL  $2^2$ .  
METODO POT. SIMULTANEO. (MPS)

Factores		NH <sub>3</sub>		CO <sub>2</sub>	
Ni(X <sub>1</sub> )	Co(X <sub>2</sub> )	Réplicas	C (g/l)	S <sup>2</sup>	C (g/L)
-	-	6	56,9	0,246	33,1
+	-	6	56,7	0,118	34,1
-	+	6	56,7	0,102	33,3
+	+	6	56,8	0,081	34,8
S <sup>2</sup>					
0,573					
0,448					
0,340					
1,245					

Ecuación de Regresión:  $Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_{12} X_1 X_2$

Coeficientes		Prueba de significación		
NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Coef	F. experimental	F crítico (1,20)
A <sub>0</sub> 56,8	33,8		NH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	
A <sub>1</sub> -0,03	0,65	A <sub>0</sub>	0,03	2,56
A <sub>2</sub> -0,03	0,23	A <sub>1</sub>	0,03	0,32
A <sub>12</sub> 0,05	0,12	A <sub>12</sub>	0,08	0,09
F <sub>exp</sub> = 4 (A <sub>i</sub> ) <sup>2</sup> /S <sup>2</sup> p ; Σ S <sup>2</sup> = Si <sup>2</sup> /4 p				

$\alpha = 0,05$

4,35

TABLA 4  
RESULTADOS COMPARATIVOS PARA LICORES INDUSTRIALES ENVEJECIDOS

Licor	CMI (g/l)	CNH <sub>3</sub> (g/l)			CCO <sub>2</sub> (g/l)		
		NSM	MPS	Comparación	NSM	MPS	Comparación
L-10		145,1 s <sup>2</sup> =0,095 n=8	145,6 s <sup>2</sup> =4,25 n=3	Pexp= 44,8 > Pcrit texp= 0,48 < tcrit	77,5 s <sup>2</sup> =0,068 n=6	80,8 s <sup>2</sup> =4,48 n=3	Pexp=66,1 > Pcrit texp= 2,69 < tcrit
201	1,6	78,3 s <sup>2</sup> =0,066 n=6	79,3 s <sup>2</sup> =1,559 n=4	Pexp= 23,8 > Pcrit texp= 1,54 < tcrit	36,8 s <sup>2</sup> =0,099 n=6	37,2 s <sup>2</sup> =5,174 n=4	Pexp=52,4 > Pcrit texp= 0,41 < tcrit
LAVADOS							
201-C	-	56,0 s <sup>2</sup> =0,588 n=4	55,8 s <sup>2</sup> =0,013 n=4	Pexp= 44,9 > Pcrit texp= 0,36 < tcrit	40,4 s <sup>2</sup> =0,100 n=4	39,8 s <sup>2</sup> =0,280 n=4	Pexp= 2,80 < Pcrit texp= 1,95 < tcrit
LAVADOS							
L-40		61,2 s <sup>2</sup> =0,036 n=4	61,3 s <sup>2</sup> =0,014 n=4	Pexp= 2,63 < Pcrit texp= 1,34 < tcrit	29,1 s <sup>2</sup> =0,249 n=4	29,0 s <sup>2</sup> =0,775 n=4	Pexp= 3,11 < Pcrit texp= 0,26 < tcrit
LICOR	9,8						
PRODUCTO							
205-A	0,90	73,6 s <sup>2</sup> =0,144 n=4	73,4 s <sup>2</sup> =0,351 n=8	Pexp= 2,44 < Pcrit texp= 0,52 < tcrit	37,0 s <sup>2</sup> =0,041 n=4	37,0 s <sup>2</sup> =0,454 n=8	Pexp=11,0 > Pcrit texp= 0,193 < tcrit
LAVADOS							



y calentamiento, que requieren las técnicas anteriores, así como sus errores asociados. Además, se disminuyen considerablemente los gastos en reactivos y energía eléctrica y esto permitirá disminuir el personal dedicado a estas determinaciones.

Finalmente, el Método Programado CARBAMO-GRAN proporciona, además, los estimados de los contenidos de las especies mayoritarias no metálicas ( $\text{NH}_3$  no disociado,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) presentes en los licores concentrados. /14/

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo método analítico para la determinación simultánea de amoníaco y dióxido de carbono, mediante valoración potenciométrica por neutralización, en los licores carbonato amoniacales del proceso hidrometalúrgico "CARON" de extracción de níquel.

En el método no interfieren ni el níquel, ni el cobalto, en las concentraciones máximas industriales.

Los resultados proporcionados por el MPS no se diferencian significativamente de los obtenidos por los métodos actualmente en uso en la industria, presentando como ventajas, sobre estos últimos, su mayor rapidez y simplicidad, así como un considerable ahorro de reactivos y energía.

## BIBLIOGRAFIA

1. ALBERTUS F.; J. ALPIZAR: Rev. Cubana de Química. No.2, vol. 2, 1986.
2. ALBERTUS F.; et al.: "Método para la determinación simultánea de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en soluciones carbonato amoniacales y aparato para ello". Certificado de autor No. 21366, ONIITEM, 1982.
3. ALPIZAR J., F. ALBERTUS; L.E. CUESTA: "Método potenciométrico rápido para el control analítico de los contenidos de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en los licores amoniacales del proceso hidrometalúrgico Caron. Parte II", en preparación.
4. BEREGOVSKI, V.; B. KISTIANOVSKI: Metalurgia del cobre y del níquel, ed. Mir, Moscú, 1972.
5. HERNANDEZ, S.; et al.: Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel, Inst. Cubano del Libro, La Habana, 1972.
6. HANSSON, I.; D. JAGNER: Anal. Chim. Acta, vol.55, p. 363, 1973.
7. JOHANSSON, S.: "Numerical evaluation of potentiometric acid-base titrations". Doctoral Dissertation, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1978.
8. MARTINEZ, M.; P. ALVAREZ: Reporte técnico (ININ), No.5, 1979.
9. Ibid. No. 24
10. PEREZ, L.; J. PEREIRA: "Estudio de la formación de complejos de  $\text{Ni(II)}$  en disoluciones carbonato amoniacales". Boletín U.H., Facultad de Ciencias, 1975.
11. SPIRIDONOV, V.; A. LOPATKIN: Tratamiento matemático de datos Físico-Químicos, ed. Mir, Moscú, 1973.
12. SAUTIN, S.: "Planirovanie eksperimenta v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii", Izd. Khimiya, Leningradskoe otdelenie, 1975.



13. Colectivo de Autores, Metodicheskie osnovy issledovaniya Khimicheskovo sostava gornii porod rud i mineralov, editorial Nedra, Moscu, 1979.

14. Normas Sectoriales, Ministerio de la Minería, 1976.

## INFORMACION A LOS LECTORES

PEREZ, SOUTO, N.: Búsqueda de sustancias con actividad biológica a partir de plantas. Métodos y problemas (Monografía). Editada por el DICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, en idioma español. Ciudad de La Habana, 1986.

Las plantas continúan siendo en el presente una fuente importante de principios curativos empleados en la terapéutica humana y su uso se puede enmarcar en tres grandes grupos: plantas consumidas como tal en forma de extractos de diversos tipos o preparadas de manera diferente, otro grupo de plantas de las cuales se aíslan, purifican y comercializan los principios activos puros y plantas de las cuales se extraen compuestos que son precursores para la obtención por vías químicas o microbiológicas de otros fármacos.

Las plantas constituyen para los países atrasados en la mayoría de los casos la única cura o alivio a muchas enfermedades, para la población de países desarrollados una opción que cobra auge en la actualidad y para los investigadores una fuente de compuestos con estructuras diversas, a veces difíciles o imposibles de sintetizar y útiles en muchos sentidos.

La literatura científica es abundante en cuanto al aislamiento y caracterización de compuestos de origen vegetal, así como en estudios farmacológicos en busca de nuevos medicamentos. Se debe destacar que la unidad práctica de químicos, espectroscopistas, farmacólogos, médicos, agrónomos, etc. está aún muy lejos de alcanzarse y esta unidad es requisito indispensable para el éxito en estas investigaciones.

Se considera útil y necesario agrupar en un trabajo, de revisión actualizada las ideas más aceptadas, los criterios más útiles, las experiencias más exitosas de investigadores de prestigio que han abordado la búsqueda de nuevos medicamentos a partir de plantas. Teniendo en cuenta esto, en nuestro trabajo se suman aspectos tales como: criterios empleados en la selección de plantas para estudios ulteriores, partes de la planta a analizar, formas más empleadas en la preparación de extractos para estudios farmacológicos, la utilidad de los fraccionamientos químicos y los métodos de análisis químico estructural, entre otros.

Nota: Dirección del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.  
Avenida 25 y 158, Cubanacán, Playa, Ciudad de La Habana.

# Normas de Presentación de Originales

Para la presentación de artículos al Consejo de Redacción deben observarse las siguientes normas:

1. El artículo deberá presentarse en forma definitiva para su publicación con la autorización de la Comisión de Revisión del centro en que ha sido realizado el trabajo.
2. El volumen del artículo no debe exceder de 15 cuartillas, y para una comunicación corta de 4-5 cuartillas. Debe entregarse el original mecanografiado con cinta negra, no gris, tipos limpios, escrito sobre papel blanco, sin tachaduras ni enmiendas. Deben entregarse dos copias. No se aceptarán trabajos en papel gaceta ni en papel copia.

El texto debe escribirse en hojas de 214 x 330 mm, numeradas consecutivamente, con 30 líneas y 60 golpes de máquina por página a dos espacios, los subtítulos en mayúsculas, los epígrafes y subepígrafes con mayúscula inicial y subrayados.

Las tablas, pies de figuras, nomenclatura y resumen en español e inglés, deben escribirse en hoja aparte, señalándose su ubicación en el texto.

3. El artículo debe contener: título del artículo, nombres y apellidos de los autores, institución donde labora. Es deseable seguir el plan siguiente: introducción, parte experimental (reactivos, equipos y métodos de trabajo), resultados obtenidos, discusión de resultados, conclusiones, bibliografía.
4. Se debe presentar un resumen en inglés y español que no exceda de 250 palabras.
5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras, //. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:
  - a) Se señalan el apellido del autor y las iniciales del nombre. En caso de que sea más de un autor, al segundo y al tercero se pondrán las iniciales del nombre y los apellidos. Si los autores son más de tres, sólo se pondrán los apellidos y las iniciales del nombre de uno de ellos seguido de y otros, et al. o y col.
  - b) Dos puntos.
  - c) El título del libro, subrayado (punto). Si es título de artículo, entre comillas seguido de en y el nombre de la revista, subrayado (punto).
  - d) Edición (ed.).
  - e) Tomo (t.) o número (No.).
  - f) Volumen (vol.).
  - g) Página (p.) o páginas (pp.).
  - h) Casa editorial (coma).
  - i) Ciudad o país (coma).
  - j) Año de la edición (punto).

Ejemplos:

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