



Revista Cubana
de
QUIMICA
2

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. III. 1987

REVISTA CUBANA DE QUIMICA

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

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

Vol. III, No. 2, 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)	Miembro
Rubén Álvarez B.	(U.H)	Miembro
Rafael Acevedo del Monte	(ISPEJV)	Miembro
Víctor Julio Rodríguez	(CNIC)	Miembro
Hernán Vélez Castro	(CNIC)	Miembro
Vicente Vérez V.	(U.H)	Miembro
Francisco Fernández Gómez	(UCLV)	Miembro
Rubén del Toro D.	(U.C)	Miembro
Andrés Novoa	(ISFPG)	Miembro
Tania Ochoa	(CIQ)	Miembro

Responsable de edición y redacción:	María Dolores Makay Chacón
Corrección:	Gisela Hernández Rodríguez
Diseño interior y emplane:	Herminia Galán Salazar
Composición:	Zoila Hernández Abreu
	Margarita Rotger Cánaves
Linotipo:	José Antonio Díaz Proenza
Fotocopia:	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 dólar (US\$) Amé-
rica del Norte \$20. América
del Sur \$ 15. 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
Caveta 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

Caveta Postal No. 5015. Santiago de Cuba, Cuba

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

Summary

LICOR A PROGRAM FOR THE STUDY OF EQUILIBRIA IN CARBONATED AMMONIA SOLUTIONS OF DIFFERENT IONIC STRENGTH	1
F. Albertús, J. Alpízar	
SELECTIVITY STUDY OF NITRATE PLASTIC MEMBRANE ION - SELECTIVE ELECTRODES	9
H. Manso, L. Jiménez, F. Albertús	
RELATIVISTIC ELECTRONIC PAIR IN THE MULTIELECTRONIC ATOM: FORMULATION IN THE CONFIGURATION SPACE	17
J. J. Parera, L. Grave de Peralta	
STUDY OF THE POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF TRIBUTYLPHOSPHATE (TBP) USING SINGLE SWEEP POTENTIAL OSCILOPOLAROGRAPHY AND ALTERNATING CURRENT POLAROGRAPHY	27
J. Alpízar, A. I. Kamenev, P. K. Agasyán	
STUDY OF DIVALENT METALS $3d^{7-10}$ WITH ALIPHATIC THIOSEMICARBAZONES THE INTEREST BIOLOGIC	37
A. Díaz, R. Cao	
SYNTHESIS OF THE DISACCHARIDES 2 - ACETAMIDO - 2 - DESOXI - 3 - O - β - D - GALACTOPYRANOSYL - D - GALACTOSE Y D GLUCOSE	45
V. Fernández Santana, V. Vérez Bencomo, L. González, C. S. Pérez	
THE ELECTRONIC SPECTRA OF THIOSEMICARBAZIDE AND SOME THIOSEMICARBAZONES	50
A. Novoa Castiel, R. Cao Vázquez, J. R. del Bosque Arín	
SYNTHESIS OF THE ALKALINE SALTS OF 5 - FURFURYLIDENRHODANINES 5' SUBSTITUTED	56
R. Reig, D. Torres	
INVESTIGATION OF THE CORRELATION RELATIONSHIPS IN THE SPECTRAL ANALYSIS OF MINERALS EMISSION	63
M. R. Catasús Portuondo, J. T. Alvarez Romero, A. Rueda Quintana**	
DETERMINATION OF IRON (II) AND IRON (III) IN CONCENTRATED RESIDUES OF NICARO	71
G. Hernández, O. Duque, A. Boza	

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

Sumario

PROGRAMA LICOR PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES A DIFERENTES FUERZAS IONICAS	1
F. Albertús, J. Alpízar	
ESTUDIO DE SELECTIVIDAD DE ELECTRODOS DE MEMBRANA PLASTICA SELECTIVOS A ION NITRATO	9
H. Manso, L. Jiménez, F. Albertús.	
PAR ELECTRONICO RELATIVISTA EN EL ATOMO MULTIELECTRONICO: FORMULACION EN EL ESPACIO DE CONFIGURACION	17
J. J. Parera, L. Grave de Peralta	
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL TRIBUTIL FOSFATO (TBF) UTILIZANDO LA POLAROGRAFIA DE SIMPLE BARRIDO DE POTENCIAL (OSCILOPOLAROGRAFIA) Y DE CORRIENTE ALTERNA	27
J. Alpízar, A. I. Kámenev, P. K. Agasyán	
ESTUDIO DE LOS METALES DIVALENTES $3d^{7-10}$ CON TIOSEMICARBAZONAS ALIFATICAS DE INTERES BIOLOGICO	37
A. Díaz, R. Cao	
SINTESIS DE LOS DISACARIDOS 2 - ACETAMIDO - 2 - DESOXI - 3 - O - β - D - GALACTOPIRANOSIL - D - GALACTOSA y D - GLUCOSA	45
V. Fernández Santana, V. Vérez Bencomo , L. González, C. S. Pérez	
ESPECTROS ELECTRONICOS DE LA TIOSEMICARBAZIDA Y ALGUNAS TIOSEMICARBAZONAS	50
A. Novoa Castiel, R. Cao Vázquez, J. R. del Bosque Arín	
SINTESIS DE LAS SALES ALCALINAS DE 5- FURFURILIDENRODANINAS - 5' SUSTITUIDAS	56
R. Reig, D. Torres	
INVESTIGACION DE LAS RELACIONES DE CORRELACION EN EL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION DE MINERALES	63
M. R. Catasús Portuondo , J. T. Alvarez Romero , A. Rueda Quintana	
DETERMINACION DE HIERRO (II) E HIERRO (III) EN RESIDUOS DE CONCENTRADO DE COLA DE NICARO.	71
G. Hernández, O. Duque, A. Boza	

PROGRAMA LICOR PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES A DIFERENTES FUERZAS IONICAS

F. Albertús, J. Alpízar

Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se realiza un estudio teórico de los equilibrios en soluciones carbonato amoniacales concentradas. Se desarrolla un método programado para el cálculo de las constantes efectivas de los equilibrios y las concentraciones de las diferentes especies en estas soluciones. Se comprobó la validez de sus resultados para los intervalos de concentraciones de los licores industriales de lixiviación utilizados en el proceso Caron de extracción de níquel y soluciones diluidas de los mismos.

ABSTRACT

Equilibria in concentrated solutions of ammonia and carbon dioxide in water were theoretically studied. A computed method for the determination of effective constants and concentrations of different species were developed. The validity of the results were verified in the concentration range of industrial liquors used in the Caron extraction process of nickel and for their diluted solutions.

INTRODUCCION

En las plantas procesadoras de níquel por el Método Caron, el mineral reducido se somete a un proceso de lixiviación con soluciones de altas concentraciones de NH_3 y CO_2 , donde se produce la disolución y separación del níquel y el cobal-

to de los restantes componentes del mineral laterítico.

Hoy en día, con el amplio desarrollo de las técnicas de cómputo, se hace posible acometer el estudio de la modelación de procesos industriales complejos, con el objetivo de poder predecir los fenómenos químicos que se producirán bajo condiciones pre-determinadas de operación industrial y lograr viabilizar dichas condiciones. El paso de modelación termodinámica del proceso es uno de los requisitos previos para acometer el control automatizado de la operación industrial.

Entre los pioneros en la utilización de los métodos computacionales en el estudio e interpretación del comportamiento de los equilibrios en los procesos hidrometalúrgicos, están K. Ossee-Asare y T. Brown quienes desarrollaron un método /1/ para el cálculo y representación de diagramas de actividad, que permiten determinar las regiones de estabilidad de las diferentes especies metálicas, mediante el barrido sistemático de

Presentado 10-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

la variable independiente seleccionada para la representación gráfica.

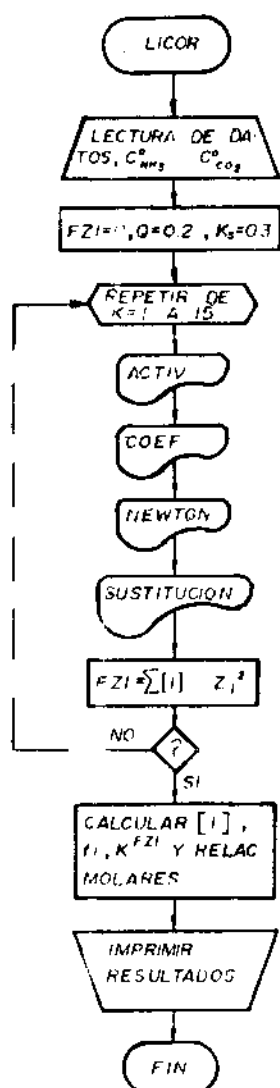


Fig. 1 Diagrama de bloque del programa LICOR

ACTIV - Calcula f_1 y K^{FZI} para un valor dado de FZI según las ecuaciones (9,10) y (1-4), respectivamente.

COEF - Calcula los coeficientes $D_1 \dots D_6$ de la ecuación (8)

NEWTON - Calcula la raíz de la ecuación en orden n por el método de Newton-Raphson

SUSTITUCION - Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

? - Criterio de convergencia:

$$/(FZI)_k - (FZI)_{k-1} / 0,0001$$

Aunque de innegable utilidad, estos programas, además de estar limitados a sistemas sencillos con relativamente pocos componentes, utilizan para los cálculos los valores termodinámicos de las constantes de los equilibrios involucrados, por lo que no representan fielmente los verdaderos equilibrios presentes en el proceso de lixiviación carbonato amoniacal del mineral laterítico.

La modelación del mencionado proceso, para lograr una representación más acertada, debe considerar no sólo todas las especies presentes en las posibles fases y los equilibrios que se establecen, sino que además, deberá tener en cuenta la dependencia de ellos con la fuerza iónica de la solución y la temperatura.

El presente trabajo aborda el estudio teórico-experimental de los equilibrios en soluciones carbonato amoniacales concentradas, aspecto que es considerado como paso previo e imprescindible para alcanzar el propósito final antes mencionado.

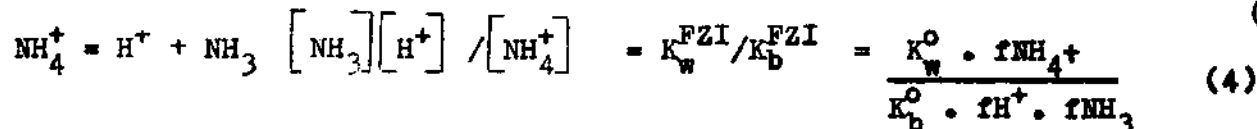
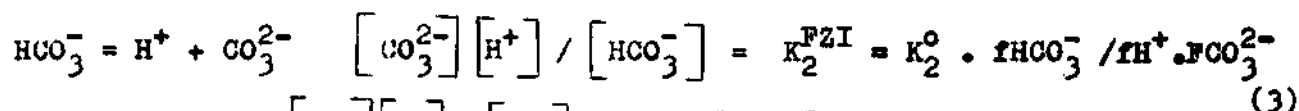
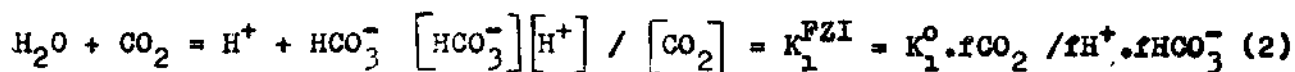
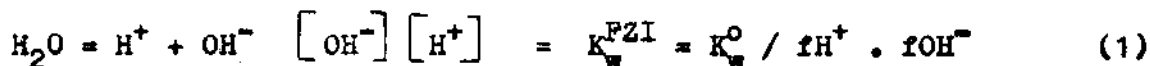
En el mismo se desarrolla un método programado para el cálculo de las constantes de equilibrio y las concentraciones de las diferentes especies presentes en soluciones carbonato amoniacales concentradas de fuerza iónica variable, así como para soluciones diluidas de las mismas.

DESARROLLO

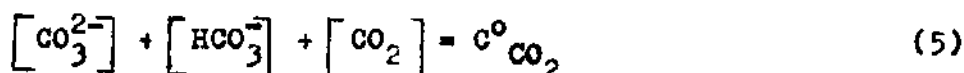
Para la descripción del comportamiento del sistema $NH_3-CO_2-H_2O$

comenzaremos por el planteamiento de las ecuaciones que lo definen, estas son:

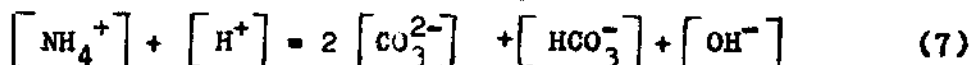
a) Ecuaciones de los equilibrios de reacción



b) Ecuaciones de balance de masa



c) Ecuación de balance de cargas



donde: f_i - coeficiente de actividad de la especie i

$[i]$ - concentraciones de las especies en equilibrio (mol/L)

$C^0_{NH_3}$ - concentración analítica de NH_3 (mol/L)

$C^0_{CO_2}$ - concentración analítica de CO_2 (mol/L)

K^0 - Valores de las constantes termodinámicas a 25°C

K^{FZI} - Valores calculados para la fuerza iónica dada a 25 °C

$$FZI = \frac{1}{2} \sum_i [i] \cdot z_i^2$$

z_i - carga de la especie i

El sistema de ecuaciones (1 - 7) se reduce a una ecuación de quinto

grado en función de la concentración hidrogeniónica

$$g([H^+]) = D_6[H^+]^5 + D_5[H^+]^4 + \dots + D_2[H^+] + D_1 = 0 \quad (8)$$

con coeficientes (D_1 D_6) evaluables a partir de los parámetros conocidos $C^0_{NH_3}$ y $C^0_{CO_2}$ y los valores de las constantes efectivas, para cuya resolución se emplea el conocido método iterativo de Newton-Raphson, partiendo de un estimado inicial para la concentración hidrogeniónica. Finalmente, se procede

al cálculo de las concentraciones de las restantes especies mediante las sustituciones adecuadas.

No obstante, para disponer de los valores de las constantes efectivas, resulta imprescindible el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies en función de la fuerza iónica. Koubsky /2/ demostró, mediante estudios potenciométricos y conductimétricos del sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, que los valores de las constantes termodinámicas sólo son aplicables a disoluciones con fuerzas iónicas menores que 0,05 mol/L. A mayores concentraciones las relaciones cambian, debido a los cambios en los coeficientes de actividad.

En general, los estudios de equilibrios para fuerzas iónicas elevadas son extremadamente complejos y las dificultades experimentales son, hasta el momento, insuperables, por lo que sólo existen interpretaciones teóricas más o menos fundamentadas y modelos matemáticos empíricos, que concuerdan aproximadamente con las pocas evidencias experimentales disponibles. /3/

Actualmente existe consenso /3, 4/ respecto a la utilización de la extensión de Hückel de la ecuación de Debye-Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad iónicos, a valores de fuerza iónica mayores de 0,1 mol/L:

$$-\log f_i = A' \frac{Z_i^2}{Z_1} (FZI)^{\frac{1}{2}} / 1 + B' a (FZI)^{\frac{1}{2}} - Q (FZI) \quad (9)$$

donde $A' = 0,509 \text{ (L/mol)}^{\frac{1}{2}}$ y

$$B' = 0,33 \text{ A}^{\circ-1} \text{ (L/mol)}^{\frac{1}{2}}$$

y la utilización de la ecuación de Setchenow /4/ para los coeficientes de actividad de moléculas neutras:

$$\log f_s = K_s (FZI) \quad (10)$$

Los valores del parámetro a de la ecuación (9), teóricamente correspondientes al diámetro iónico efectivo, se asignan a las diferentes especies iónicas a partir de los valores reportados por Kielland /5/, mientras que los parámetros Q y K_s , de las ecuaciones (9) y (10) respectivamente, son ajustables de acuerdo con los datos experimentales que se dispongan.

PARTE EXPERIMENTAL

Se confeccionó el programa LICOR para el cálculo de los coeficientes de actividad, constantes efectivas y concentraciones en soluciones carbonato amoniacales. El procedimiento empleado se describe en el diagrama de bloque de la figura 1. El programa está escrito en FORTRAN IV para una minicomputadora CID 300/10.

Como estimados iniciales para las constantes efectivas y coeficientes de actividad se suministran los valores para fuerza iónica cero ($K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$; $K_1 = 4 \cdot 266 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,786 \cdot 10^{-11}$; $K_b = 1,778 \cdot 10^{-5}$; $f_1 = f_s = 1$). Al final del primer ciclo se calcula la fuerza iónica de la solución y se evalúan los nuevos valores de coeficientes de actividad, repitiéndose los ciclos de cálculo has-

ta lograr convergencia en el valor de la fuerza iónica:

$$/(FZI)_k - (FZI)_{k-1}/ < 0,0001$$

Para el ajuste de los coeficientes Q y K_s , de las ecuaciones (9) y (10), se midieron los valores de pH, a 25 °C, de 6 soluciones carbonato amoniacales de concentraciones conocidas de NH_3 y CO_2 , para siete etapas de disolución, desde 1/1 hasta 1/50, utilizando como indicador un electrodo de vidrio de intervalo alcalino y como referencia un electrodo de calomel saturado, en una celda cerrada. Simultáneamente, se calcularon los valores de pH ($-\log QH$) mediante LICOR, asignando diferentes combinaciones de valores para Q y K_s .

RESULTADOS Y DISCUSION

En todas las soluciones estudiadas el mejor ajuste se encontró para $Q=0,2$ y $K_s = 0,3$, como se puede observar en la figura 2 y en la tabla 1.

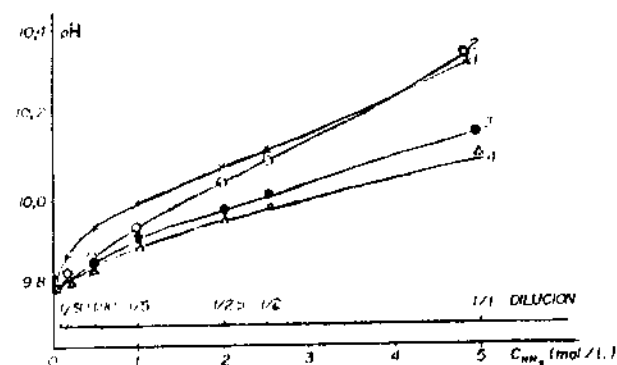


Fig. 2 Ajuste de los coeficientes Q y K_s . Solución M-1

1. Valores experimentales
2. Valores para $Q=0,2$ y $K_s=0,3$
3. " " $Q=0,2$ y $K_s=0,2$
4. " " $Q=0,3$ y $K_s=0,2$

TABLA 1

VALORES DE pH, TEORICOS Y EXPERIMENTALES PARA SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES

Solución Carbonato Amoniacal	M-1	M-2	L-40	L-201	L-205	L-10
$C^{o}NH_3$ (mol/L)	4,98	3,91	3,26	4,08	4,45	7,65
$C^{o}CO_2$	0,96	0,76	0,68	0,83	1,44	1,69
----- pH -----						
Solución concentra- da.	T 10,35	10,24	10,17	10,25	10,19	10,59
	E 10,34	10,24	10,15	10,22	10,18	10,36
Solución diluida (1/50)	T 9,77	9,78	9,76	9,74	9,51	9,71
	E 9,81	9,81	9,76	9,81	9,49	9,74

T - Valor teórico calculado por LICOR ($Q=0,2$; $K_s = 0,3$)

E - Valor experimental

M - Solución sintética

L - Licor industrial

A continuación, los valores ajustados de Q y K_g fueron fijados en el método programado, utilizándose para el cálculo de constantes efectivas y concentraciones en soluciones carbonato amoniacales.

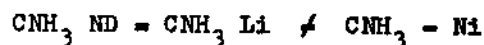
Los resultados proporcionados por LICOR están basados en modelos teóricos y empíricos de la variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio, para soluciones concentradas, donde los puntos de contacto con los resultados experimentales son, hasta el momento, los contenidos totales de NH_3 y CO_2 determinados

por valoración potenciométrica simultánea /6/ y los valores de pH de las soluciones utilizadas para el ajuste de los coeficientes Q y K_g . Como forma de verificación, los contenidos de amoníaco no disociado reportados por LICOR fueron comparados con los contenidos de amoníaco libre obtenidos por medio de un nuevo método experimental que se basa en la medida potenciométrica de NH_3 utilizando un electrodo selectivo de Ag_2S , mediante técnica de adición múltiple de muestra /7/. En la tabla 2 se presentan estos resultados.

TABLA 2

CONTENIDOS DE AMONIACO NO DISOCIADO Y LIBRE REPORTADOS POR LICOR Y EL METODO DE ADICION MULTIPLE POTENCIOMATERICO /7/ RESPECTIVAMENTE

Solución carbonato amoniacal	C^{Ni}	C^{NH_3}	Licor CNH_3 ND	Método. Pot. de adición CNH_3 Lib	
				EDTA	
			mol/L		
Soln. conc.	0,0	4,21	3,00	-----	-----
M - 3					
Soln. dil. (1/50)	0,0	0,084	0,065	0,064	-----
Soln. conc.	0,03	4,08	2,80	2,58	-----
L - 201-C					
Soln. dil. (1/50)	$6,10^{-4}$	0,082	0,061	0,062	-----
Soln. conc.	0,17	3,26	2,26	1,55	12,29
L - 40					
Soln. dil. (1/50)	0,003	0,065	0,50	0,44	-----

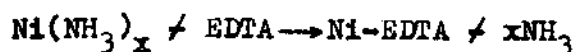


CNH_3 ND - Conc. de NH_3 no disociado

CNH_3 Li - Conc. de NH_3 libre

CNH_3 Ni - Conc. de NH_3 asociado al níquel

Las diferencias encontradas entre ambos métodos para los contenidos de amoníaco en los licores industriales concentrados, están directamente relacionadas con el consumo de amoníaco por los complejos metálicos, como lo demuestran los experimentos realizados con el licor industrial L-40 en presencia y ausencia de EDTA en la solución estándar. En este caso, al liberarse el amoníaco de los complejos según:



el contenido de amoníaco libre, obtenido experimentalmente, concuerda satisfactoriamente con el contenido de amoníaco no disociado calculado mediante LICOR.

CONCLUSIONES

1. Fueron ajustados los parámetros empíricos de las expresiones de Hückel y Setchenow, que relacionan la variación de los coeficientes de actividad iónicos y de moléculas neutras bajo fuerzas iónicas elevadas, para el sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.
2. Se desarrolló un método programado (LICOR) para el cálculo de las constantes efectivas de los equilibrios y las concentraciones de las especies en soluciones carbonato amoniacales de fuerza iónica variable, comprobándose experimentalmente la va-

lidez de sus resultados para los intervalos de concentraciones de los licores industriales concentrados ($C^{\circ}\text{NH}_3 = 2,0 - 7,0 \text{ mol/L}$) y soluciones diluidas de los mismos ($C^{\circ}\text{NH}_3 = 0,1 - 0,01 \text{ mol/L}$) en un intervalo de relaciones molares NH_3/CO_2 entre 3 y 6,5.

BIBLIOGRAFIA

1. OSSEO-ASARE, K.; T. BROWN: Hidrometallurgy, No. 4, p. 217, 1979.
2. KOUBSKY, P.: Chem. Prum., No. 25, p. 291, 1975.
3. NANCELLAS, G.: "Chemical Physics of ionic solutions", Selección del Simposio Internacional de la Sociedad de Electroquímica, Cap. 11, ed. Conway-Barradas, Toronto 1964, 1965.
4. HARNED, H.; B. OWEN: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Pub. Corp., N.Y. 3rd. ed., 1958.
5. KIELLAND, J.: J. Amer. Chem. Soc., No. 59, p. 1675, 1937.
6. ALBERTUS, F.; J. ALPIZAR: Rev. Cubana de Química, vol. 2, No. 2, 1986.
7. ALBERTUS, F.: Método Potenciométrico Simultáneo para la determinación de amoníaco y dióxido de carbono en soluciones carbonato amoniacales, Tesis de Candidatura, Facultad de Química, Universidad de La Habana, 1984.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana



INFORMACION A LOS LECTORES

PRIMER TALLER DE BIBLIOTECAS UNIVERSITARIAS DE AMERICA LATINA Y EL CARIBE

FIRST SCIENTIFIC AND TECHNICAL WORKSHOP OF LATIN AMERICA AND CARIBBEAN UNIVERSITY LIBRARIES

La Universidad de la Habana y el Ministerio de Educación Superior tienen el placer de convocar al Primer Taller de Bibliotecas Universitarias de América Latina y el Caribe, que se celebrará del 20 al 24 de octubre de 1987, en la propia Universidad de La Habana.

Este Primer Taller se propone facilitar el análisis colectivo de los problemas que afrontan los flujos informativos entre las bibliotecas universitarias de la región y la búsqueda de soluciones a la luz de las nuevas tecnologías.

LAS TEMATICAS A TRATAR SON:

- Lenguajes de búsqueda informativa
- Formatos bibliográficos en portadores magnéticos
- Elaboración de bases de datos
- Evaluación de hardware y software
- Organización de sistemas y servicios bibliotecarios
- Actividad editorial universitaria
- Formación de usuarios, especialistas y técnicos de información

ACTIVIDADES

- Disertaciones
- Conferencias sobre temas actuales
- Mesas redondas
- Sesiones técnicas para la presentación y discusión de ponencias orales y carteles (posters)
- Cursos posevento

CORRESPONDENCIA

Lic. Hilda Sosa Saura

SECRETARIA EJECUTIVA

DIRECCION DE INFORMACION CIENTIFICA TECNICA

Universidad de La Habana, Habana 4, CUBA

Telex: 051-2210

Teléfono: 7-5573

ESTUDIO DE SELECTIVIDAD DE ELECTRODOS DE MEMBRANA PLASTICA SELECTIVOS A ION NITRATO

H. Manso, L. Jiménez, F. Albertús

ICINAZ, ISCAH y Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se determinaron los coeficientes de selectividad de membranas plásticas selectivas a nitrato para la serie interferente ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- y Cl^- , en el intervalo de respuesta bi-iónica, mediante técnica de adición múltiple y funciones lineales de Gran, utilizando un método programado de cálculo. No se observaron grandes diferencias en los valores de los coeficientes de selectividad respecto a los reportados para igual intercambiador en membranas líquidas puras.

ABSTRACT

Selectivity coefficients of plastic nitrate-selective membranes were evaluated for the series of interfering anions: ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- . A technique of multiple known additions under bi-ionic conditions for the electrode response and a programmed method of computation by Gran-type linear functions were employed. No great differences in computed values of selectivity coefficients respect to those reported for pure liquid membranes for the same exchanger were found.

INTRODUCCION

Un electrodo selectivo (ESI) no responde exclusivamente al ion al cual está destinado a medir. Las posibilidades de un ESI para distinguir entre el ion primario A y el interferente B en la misma solución se define mediante el coeficiente de selectividad, CSP (A,B) ,

a partir de la ecuación de Nikolskii-Eisenman:

$$E = E^* + S \log ([A] + \text{CSP (A,B)} [B]^{z_A/z_B}) \quad (1)$$

donde: E es la FEM medida de la celda.

E^* es una constante que incluye el potencial estándar del ESI, el potencial de unión líquida y los términos de los coeficientes de actividad.

S es la pendiente de respuesta del electrodo.

[A] y [B] son las concentraciones de A y B en la solución, respectivamente.

z_A y z_B son las cargas de los iones.

Un número importante de electrodos selectivos están basados en intercambiadores de iones de naturaleza orgánica y en moléculas de ligandos que actúan como transportadores neutros.

Originalmente, estos tipos de electrodos incorporaban el material intercambiador en una solución de un solvente orgánico líquido que era inmovilizado sobre materiales rígidos porosos. /1/

Presentado 10-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

En la actualidad, la tecnología constructiva se ha simplificado, al incorporar el material electroactivo en una matriz plástica inerte (PVC, polieteno, goma de silicona) para conformar los denominados electrodos de membrana plástica. El ligando se disuelve en la matriz por medio de una mezcla de solvente orgánico y plastificante, con lo que se logran mejores características mecánicas de la membrana.

A pesar de que las propiedades de respuesta y las selectividades de los electrodos plásticos pueden ser diferentes de las de los electrodos de membrana líquida puros, se considera que los elementos que determinan el potencial de membrana para ambos tipos de electrodos son los mismos; a saber: los procesos de extracción y el acomplejamiento selectivo o la quelación, por lo que su tratamiento teórico es el mismo. /2, 3 /

Los coeficientes de selectividad están relacionados solamente con lo que Hulanicki /4/ ha llamado interferencias de selectividad, debido a la interferencia de iones de la misma carga del ion primario y que contribuye al potencial de membrana de acuerdo con el mismo mecanismo principal del ion primario. Este autor clasificó las interferencias en cuatro grupos principales, señalando que en los electrodos líquidos las interferencias de selectividad dependen de las propiedades del material activo en la membrana, pudiendo ser expresado por parámetros físico-químicos

tales como, constantes de estabilidad, coeficientes de partición, energías de solvatación, etc. Estos parámetros dependen de la composición y de las propiedades de la fase líquida que conforman la membrana.

El coeficiente de selectividad de un electrodo de membrana líquida /5/, depende fundamentalmente del intercambiador utilizado (su movilidad, u_S , y disociación en el solvente usado, $K(AS)$ y $K(BS)$), así como de los coeficientes de distribución de los iones que participan en el intercambio, k_A y k_B , para A y B respectivamente y sus movilidades en la fase orgánica, u_A y u_B .

Existen tres casos fundamentales en el tratamiento teórico de los CSP de una membrana líquida: Intercambiador fuertemente disociado

1- $CSP(A,B) = (u_B/u_A) * (k_B/k_A)$
Intercambiador fuertemente asociado y sitios de baja movilidad ($u_S < u_A$ y u_B)

2- $CSP(A,B) = (u_B + u_S/u_A + u_S) * (k_B/k_A)$
Intercambiador fuertemente asociado y sitios de alta movilidad ($u_S > u_A$ y u_B)

3- $CSP(A,B) = (u_{BS}/u_{AS}) * (K(BS)/K(AS)) * (k_B/k_A)$

En los dos primeros casos, la selectividad depende fundamentalmente de las propiedades del solvente que compone la membrana, mientras que en el último depende tanto de naturaleza del intercambiador como de la del solvente.

En el presente trabajo se prepararon tres membranas plásticas de diferentes composiciones, basadas en el mismo intercambiador, utilizándose mezclas de solventes y varios plastificantes con el propósito de estudiar su efecto sobre la selectividad de los electrodos construidos con estos materiales. Recientemente Macca y Cakrt /6/ propusieron un nuevo método de determinación de coeficientes de selectividad, basado en la aplicación de la técnica de adiciones múltiples, mediante el uso de funciones lineales de Gran. Esta técnica presenta como ventaja fundamental, con respecto a las anteriores, /7/ hacer posible la evaluación del coeficiente de selectividad utilizando únicamente las mediciones realizadas en el intervalo de respuesta bi-iónica, esto es, en soluciones con una relación de concentraciones entre el ion interferente y el primario, $[B] / [A]$, de tal forma que sea lo suficientemente elevada para provocar un efecto medible en el potencial de respuesta y a la vez, suficientemente baja para evitar que el ion interferente provoque modificaciones en la membrana.

Entre los posibles procedimientos propuestos por Macca se seleccionó aquel donde se trabaja con un nivel constante prefijado para la concentración del ion primario, aumentando mediante las adiciones la concentración del interferente.

A un volumen, V_0 , de solución que contiene una concentración conocida de A, CA , se añaden volúme-

nes incrementales, V , de una solución mezcla de A y B de concentración CA y CB , respectivamente. Durante las mediciones la concentración de A se mantendrá constante:

$$[A] = CA \quad (2)$$

mientras que la concentración de B para cada adición viene dada por:

$$[B] = CB \cdot V / (V_0 + V) \quad (3)$$

Sustituyendo las expresiones 2 y 3 en 1, considerando $z_A = z_B = 1$ realizando una transformación funcional exponencial y reordenando, se obtiene la ecuación:

$$(V_0 + V) 10^{E/S} = 10^{E^*/S} [CA(V_0 + V) + CSP(A,B) \cdot CB \cdot V] \quad (4)$$

A partir de los datos experimentales E_i , V_i , para cada punto, i , se puede calcular con los valores de la función: $F_i = (V_0 + V) 10^{E/S}$ y graficarlos contra V . De esta forma se obtendrá una línea recta que por extrapolación intercepta las abscisas para $V = V_x$, por lo que el coeficiente de selectividad se podrá calcular según:

$$CSP(A,B) = -CA(V_0 + V_x) / (CB \cdot V_x) \quad (5)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de las membranas plásticas se pesaron 10 g de PVC a los que se añadió el plastificante, o una mezcla de varios plastificantes, hasta formar una pasta; inmediatamente, se adicionó el solvente y se calentó a $60^\circ C$ con agitación durante una hora. A la solución de PVC obtenida se añadió 10 mL de una solución de nitrato de tributiloctodecilamonio 0,01 mol/L en tolueno y se dejó secar

al aire, hasta obtener una fina película.

La membrana I se preparó utilizando dioctilftalato como plastificante y tetrahidrofurano. La membrana II consistió en una mezcla de dioctilftalato, dibutilftalato, tributilfosfato y trietilfosfato en un 27 % de tetrahidrofurano, mientras que la membrana III se preparó con dioctilftalato en ciclohexanona.

Para el montaje de los electrodos se dispuso de cuerpos plásticos de PVC con electrodo interno de Ag/AgCl, sobre los cuales se pegaron circunferencias de 9 mm de diámetro de las membranas. Como respuesta interna se utilizó una solución de NO_3^- 0,1 mol/L, Cl 0,01 mol/L y saturada con AgCl.

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua destilada y con los reactivos de grado analítico. Para los experimentos se utilizó una dilución base de NO_3^- 0,01 mol/L. Las soluciones mezclas para las adiciones fueron preparadas a igual concentración de NO_3^- (0,001 mol/L).

Las concentraciones de los iones interferentes fueron calculadas a partir de los estimados teóricos de los coeficientes de selectividad correspondientes. Estas fueron en cada caso:

$$\begin{aligned} [\text{ClO}_4^-] &= 0,0002 \text{ mol/L} ; \\ [\text{SCN}^-] &= 0,0005 \text{ mol/L} \\ [\text{I}^-] &= 0,005 \text{ mol/L} ; [\text{Br}^-] = \\ &= 0,02 \text{ mol/L} ; [\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Las fuerzas iónicas de todas las soluciones se ajustaron a 0,1

mol/L con $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$, excepto para el caso de los cloruros, donde se ajustó a 1,0 mol/L.

Las lecturas de potencial se realizaron con un pH metro LABOR MV-870 en su escala de $\pm 1,0$ mV. Las adiciones se realizaron con microburetas de 2 mL ($\pm 0,001$) y 10 mL ($\pm 0,05$). La temperatura de trabajo fue $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Las determinaciones se hicieron en una celda abierta a la atmósfera, bajo agitación constante.

TECNICA OPERATORIA

Antes de realizar cada determinación se efectúa previamente la calibración del electrodo en el intervalo de concentraciones de trabajo de A, mediante la adición de una solución de A, más concentrada, de forma tal, que provoque una respuesta similar o algo mayor a la que produce el interferente.

Para la determinación de los coeficientes de selectividad se mide exactamente 50 mL de la solución de nitrato y se pasa a la celda de medición limpia y seca, se introducen los electrodos y se comienza la agitación, efectuándose la lectura del potencial inicial (para V = 0 mL). El incremento de volumen en cada adición de la solución mezcla, se regula de forma tal, que provoque un incremento de 1 mV. Para cada lectura de potencial se esperó un tiempo prudencial hasta que ésta se estabilizara (aproximadamente 45 s).

Los valores de los CSP fueron calculados mediante el programa

de cómputo COPSEL, escrito en BASIC para una microcomputadora NEC-9801P, y cuyo diagrama de bloques se presenta en la figura 1.

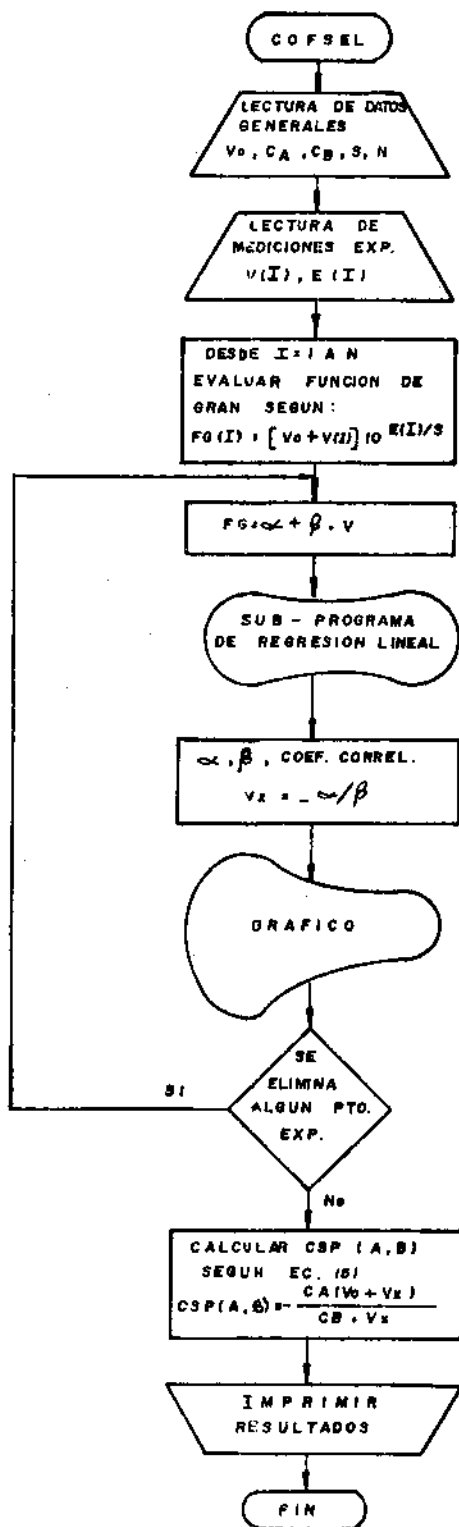


Fig. 1 Diagrama de bloques del programa COPSEL

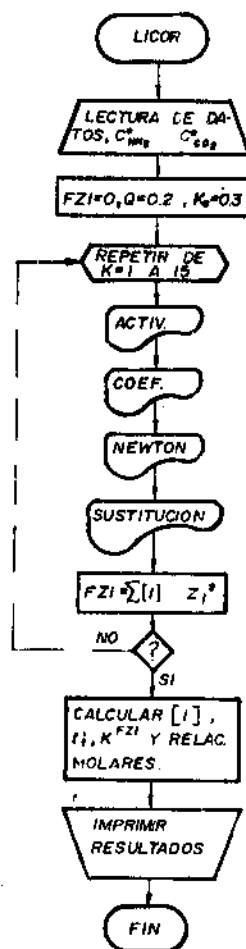


Fig. 2 Representación gráfica de datos del programa para el cálculo de Vx.

COPSEL realiza la lectura de los datos (Vo, CA, CB, S) y de las N mediciones experimentales (Vi y Ei), calcula las funciones lineales correspondientes y evalúa los parámetros de regresión por mínimos cuadrados. Con el valor del intercepto en el eje de los volúmenes (Vx) se calcula el valor de CSP según la ecuación 5. El programa permite la representación del gráfico lineal correspondiente (figura 2), lo que facilita el trabajo interactivo para el rechazo de puntos con desviaciones de la linealidad.

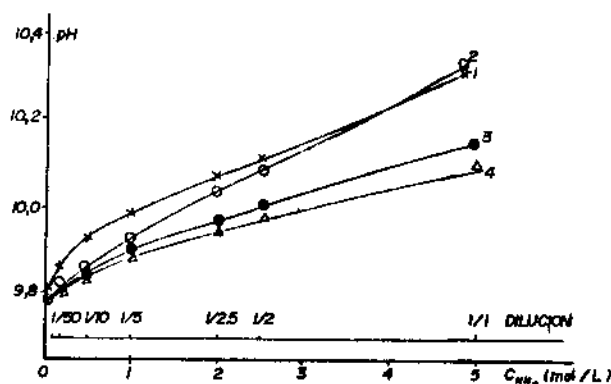
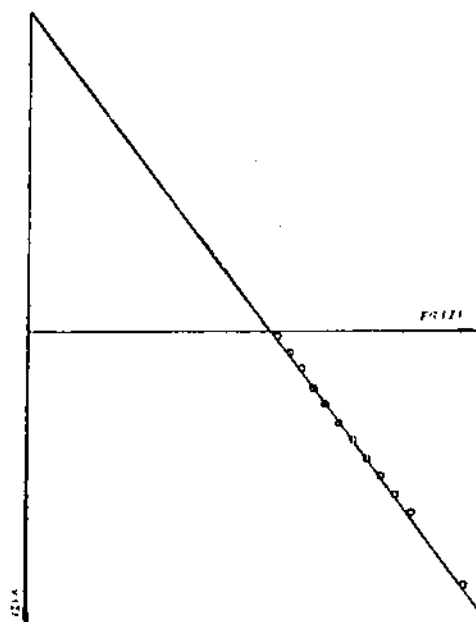


Fig. 2 Representación gráfica de datos del programa para el cálculo de V_x

RESULTADOS Y DISCUSION

Se determinaron los coeficientes de selectividad para ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- y Cl^- de las 3 membranas estudiadas, realizándose 3 réplicas para cada determinación.

Los resultados de las réplicas fueron sometidos al estadístico de Smirnov-Grubs /8/, para el rechazo de valores con desviaciones groseras del valor promedio.

En la tabla 1 se presentan los resultados promedios de los valores obtenidos para cada coeficiente de selectividad y las desviaciones típicas relativas.

TABLA 1

VALORES DE CSP PARA LAS MEMBRANAS ESTUDIADAS

Membrana	CSP (NO_3^- , X^-) /DTR (%)				
	ClO_4^-	SCN^-	I^-	Br^-	Cl^-
I	1,208	79,46	16,59	0,1825	0,0029
	--	--	--	--	--
	27,75	11,27	7,90	2,39	13,09
II		48,09	12,78	0,1603	0,0063
	***	--	--	--	--
		6,21	8,79	22,48	20,65
III	380	65,09	10,81	0,1582	0,0036
	--	--	--	--	--
	20,67	3,02	1,56	16,27	21,30

DTR = Desviación típica relativa (%)

Se realizó un estudio, mediante análisis de varianza, para determinar si existían diferencias en el comportamiento de las membranas, para cada interferente. Esta comparación fue realizada mediante un procedimiento programado de análisis de varianza simple (ANOVA)./9/

Del análisis de varianza realizado, se concluye que la selectividad electródica es determinada, en algunos casos, por la composición del disolvente y en otros, por la naturaleza del intercambiador, de lo que se deduce que la selectividad es función de estos dos factores, aunque para el caso de interferencia elevada parece dominar sobre la selectividad electródica, la composición del disolvente.

Estos resultados permiten suponer que el intercambiador se encuentra fuertemente asociado, lo-

grando cambiar su movilidad de acuerdo con la mezcla particular de plastificante-disolvente de que se trate, siendo este cambio de movilidad responsable del carácter de la selectividad mostrada por cada tipo de membrana. Basado en este propio análisis se puede afirmar que la membrana de composición III resulta más adecuada desde el punto de vista de su selectividad, en oposición a membrana I, que resulta, en general, la menos selectiva a Nitrato.

Los valores de los coeficientes de selectividad hallados son, cualitativamente, muy semejantes a los encontrados para membranas líquidas puras basadas en el mismo intercambiador (tabla 2) /10/, lo cual ratifica que no existen diferencias fundamentales entre ambos tipos de membranas.

TABLA 2

CSP DE MEMBRANAS LIQUIDAS PURAS DE NO₃ [10]

Membrana	CSP (NO ₃ -, X ⁻)				
	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻
I	--	112	32	0,166	0,0046
II	2 410	110	22	0,066	0,0026
III	1 910	91	41	0,075	0,0027
IV	2 710	170	39	0,049	--

CONCLUSIONES

1. Se determinaron los coeficientes de selectividad de membranas plásticas a nitrato respecto a la serie ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- y Cl^- , para una concentración de NO_3^- de 0,001 mol/L en el intervalo de respuesta bi-iónica de estos electrodos.
2. Se desarrolló un método programado para el cálculo de los coeficientes de selectividad, mediante técnica de adición múltiple y funciones lineales de Gran.
3. La selectividad electródica depende de la composición del disolvente y de la naturaleza del intercambiador, que se encuentra asociado en los sistemas de disolventes usados.
4. No existen diferencias marcadas entre electrodos de membranas líquidas puras y plásticas, basados en el mismo intercambiador.

BIBLIOGRAFIA

1. DURST, R.A.: Ion Selective Electrodes, N.B.S., especial publication 314, Washington, 1969.
2. MEYERHOFF, M.E.; Y.M. FRATICELLI: Anal. Chem., 27R, p. 54, 1982.
3. Orion Research. Handbook of Electrode Technology M-1, 1982.
4. HULANICKI, A.: "Selectivity Problems of Iron Selective Electrodes", Third Symposium on ISES-MATRFURED, Pungor E. ed. Anal. Chem. Symposium Series, Elsevier Scientific Publishing Comp., vol. 8, p. 103, Oct. 1980.
5. KORYTA, J.: Anal. Chim. Acta, No. 61, p. 329, 1972.
6. MACCA, C., M. CAKRT: Anal. Chim. Acta, No. 154, p. 51, 1983.
7. VESELY, J.; D. WEISS; K. STULIK: "Analysis with Ion-Selective Electrodes", Horwood, Chichester, op. cit./6/, p. 28, 1978.
8. LISTER, B.: Geo. Newslet., No. 6, p. 175, 1982.
9. DAVIS, J.: Statistics and Data Analysis in Geology, John Wiley, N.Y., 1973.
10. MANSO, J.H.; G.W. BURGOS; P.R. DEL TORO: III Conf. de Ciencias Sociales y Naturales de la UCLV, Villa Clara, 1984.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ICINAZ, Subdirección Científica, Central
Pablo Noriega, Quivicán, La Habana

ISCAH, Vicerrectoría de Investigaciones, Autopista
Nacional y Carretera de Tapeste, San José
de Las Lajas, La Habana

PAR ELECTRONICO RELATIVISTA EN EL ATOMO MULTIELECTRONICO: FORMULACION EN EL ESPACIO DE CONFIGURACION

J. J. Parera, L. Grave de Peralta

Facultad de Física-Matemática, Universidad de Oriente

RESUMEN

Se formula la aproximación par-electrónico-relativista en el espacio de configuración. Tal descripción se realiza por medio de una ecuación tipo Breit, con potencial: el nuclear + el de Hartree-Fock-Dirac de los restantes electrones, proyectada sobre el subespacio de estados de energía positiva. Se discute la relación de esta aproximación con el Método de Interacción Configuracional Relativista y su aplicación al estudio del par-valencia en átomos e iones fuertemente ionizados de tipo alcalinotérreo.

ABSTRACT

The relativistic-electronic-pair approximation is formulated in the configuration space. This description is realized using a Breit's type equation, with potential: the nuclear + the Hartree-Fock-Dirac of the resting electrons, projected on the positive energy states subspace. We discuss the relation of this approximation with the Relativistic Configurational Interaction Method, and its application to the study of the valence-pair in atoms and highly ionized ions of alkaline-earth's type.

INTRODUCCION

En los últimos años ha existido un interés creciente en el estudio relativista de átomos, moléculas y sólidos /1/ siendo ésta una de las vertientes fundamentales de la Física Teórica actual /2/. La formulación anterior es consecuencia de

la necesidad práctica del estudio de la sustancia, tanto en condiciones normales como de elevadas temperaturas (plasma, materia estelar), unido al desarrollo de equipos espectroscópicos de alto poder de resolución.

La importancia de los efectos relativistas en las propiedades de la sustancia en condiciones usuales es significativa en compuestos constituidos por átomos pesados, en los cuales los electrones interiores son fuertemente relativistas /3/, lo que provoca la contracción de los orbitales más internos, que a su vez conduce a la expansión de los orbitales externos /4/, que son los fundamentales en las propiedades químicas.

En el caso de la sustancia a elevadas temperaturas, los átomos se ionizan múltiplemente a consecuencia de los intensos choques, resultando en iones altamente ionizados en los cuales los efectos relativistas son esenciales.

Otra causa de iones fuertemente ionizados es la acción de la radiación láser sobre la sustancia.

Presentado 15-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 11, Núm. 1987

El estudio de esta última en tales condiciones reclama un conocimiento detallado de los espectros de dichos iones /5/.

En el caso más sencillo del átomo (ion) de un electrón, las energías electrónicas no relativistas son de orden Z^2 u.a. (unidades atómicas), siendo Z la carga nuclear, mientras las primeras correcciones relativistas: interacción espín-órbita, variación de la masa con la velocidad, término de Darwin, son de orden $Z^2(Z\alpha)^2$ u.a., donde: $\alpha = e^2/hc \approx 1/137$ es la constante de estructura fina.

La resolución exacta del problema relativista de un electrón en el campo de Coulomb se logra mediante la ecuación de Dirac, no obstante, su aplicación sólo es necesaria en el caso de iones hidrogenoides de Z elevada, pues el siguiente orden que aporta dicha ecuación es $Z^2(Z\alpha)^4$ u.a., mientras que las correcciones radiativas (corrimiento Lamb) son de orden $\alpha Z^2(Z\alpha)^2$ u.a. y no son consideradas por la ecuación de Dirac. /6/

El estudio relativista del átomo (ion) multielectrónico es sumamente complicado ya que por una parte mantiene las dificultades del estudio de los sistemas de partículas no relativistas, pero además introduce complicaciones específicas como son: la necesidad de consideración de tiempos distintos para las partículas componentes (lo que impide la interpretación probabilística de la función de onda), la dificultad de la in-

troducción de forma sencilla de una interacción covariante entre electrones y la existencia de estados de energía negativa en la teoría de una partícula que sirve de base a la multipartícula.

La generalización de la ecuación de Dirac al caso de dos electrones fue realizada por Breit /7/ siguiendo el procedimiento no relativista de construir el hamiltoniano multipartícula como suma de los hamiltonianos de una partícula más la energía potencial de interacción entre ellas, así obtuvo la denominada ecuación de Breit

$$(h(1) + h(2) + v(1,2)) \Psi(1,2) = E \Psi(1,2) \quad (1)$$

$$\text{en la cual: } h(i) = c \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + mc^2 \beta_i + V_n(i), i=1,2,$$

es el hamiltoniano Dirac del electrón i -ésimo en el potencial coulombiano nuclear V_n , $v(1,2)$ es la energía potencial de interacción entre electrones, suma de la energía potencial de interacción coulombiana e^2/r_{12} y otra de interacción magnética (que incorpora efectos de retardo en la propagación de las interacciones), expresable analíticamente (en el caso de Z no muy elevada).

$$v_B(1,2) = -e^2/2r_{12} (\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 + \vec{\alpha}_1 \cdot \vec{n} \vec{\alpha}_2 \cdot \vec{n}) \quad (2)$$

aquí $\vec{\alpha}$ es la conocida matriz de la ecuación de Dirac y $r_{12} = r_1 - r_2$ el radiovector que une los electrones, \vec{n} es un versor según \vec{r}_{12} . En el límite no relativista (2) conduce

a los conocidos términos de estructura fina: interacción órbita-órbita, spin-spin y spin-otra órbita. /8/

Una característica de la ecuación de Breit (1), es que la energía potencial v_B sólo debe considerarse en primer orden perturbativo, desde la solución de la ecuación que la omite. /8/ Por otra parte padece de ausencia de soluciones normalizables por disolución en el continuo /9,10/; estas dificultades están asociadas a la existencia de estados unipartícula de energía negativa y son resolubles si se trabaja la ecuación proyectada al subespacio de estados de energía positiva. /9/

$$(h(1) + h(2) + P_{++} v(1,2) P_{++}) \Psi^+ + (1,2) = E \Psi^+(1,2) \quad (1a)$$

aquí $\Psi^+ = P_{++} \Psi^+$, siendo $P_{++} = P_+(1)P_+(2)$, con $P_+(1)$ el proyector a estados de energía positiva del electrón i-ésimo. Hay diferentes elecciones de los estados unipartícula y por ende de los correspondientes proyectores, en (1a) hemos escogido proyectores a estados de una partícula en el campo de Coulomb nuclear.

La ecuación relativista de dos partículas estrictamente covariante y libre de las dificultades apuntadas a la ecuación de Breit, que además incluye correcciones radiativas, fue introducida por Bethe y Salpeter /11/, en ella la interacción covariante se expresa mediante el desarrollo perturbativo cuantoelectrodinámico, cuyos términos

son ilustrables mediante los diagramas de Feynman. Puede mostrarse que la ecuación de Bethe y Salpeter (B-S), cuando aproximamos la interacción entre electrones, al intercambio de un fotón (su parte irreducible) y despreciamos aportes de estados positrón ésta conduce a (1a).

La generalización de la ecuación de Breit al caso multielectrónico tiene la forma siguiente:

$$\left(\sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i < j=1}^N v(i,j) \right) \Psi^+ (1,..N) = E \Psi^+ (1,..N) \quad (3)$$

y ha servido de base al método práctico más utilizado en el estudio relativista de átomos, el denominado Método de Hartree-Fock Relativista o de Hartree-Fock-Dirac (H-F-D). /12/ Constituye la generalización relativista del método usual (no relativista) de Hartree-Fock (H-F); su idea esencial es considerar a cada electrón moviéndose independientemente y descrito por una ecuación del tipo Dirac, en el campo resultante del coulombiano nuclear y el campo promedio de su interacción coulombiana con el resto de los electrones, con energía potencial

$$V_{\text{HFD}}^{\rightarrow}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N V_k^{\text{HFD}}(\mathbf{r}) \text{ donde } (4)$$

$$V_k^{\text{HFD}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \psi_k^{\text{HFD}}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_k^{\text{HFD}}(\mathbf{r}') + \text{término de intercambio} \quad (4a)$$

donde las ψ_k son las mismas soluciones HFD de los restantes electrones. La solución del problema se obtiene desde un sistema de ecuaciones íntegro y de diferenciales enlazadas de forma resoluble e iterativamente hasta lograr la autoconsistencia. Este método se ha aplicado exitosamente al cálculo de numerosos átomos. /13/

La formulación del problema multielectrónico relativista desde (3) está afectada por dificultades análogas al caso de dos electrones y de igual forma puede resolverse proyectando la ecuación al subespacio de estados de energía positiva /14,15/

$$\left(\sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i < j=1}^N P_{+} v(i,j) P_{+} \right) \Psi^{+}(1, \dots, N) = E \Psi^{+}(1, \dots, N) \quad (5)$$

donde $\Psi^{+} = P_{+} \Psi + P_{-} \Psi$ y $P_{\pm} = \prod_{i=1}^N P_{\pm}(i)$, $P_{+}(i)$

fue definido antes en relación con (1a). Aquí usamos proyectores a estados de una partícula de Dirac-Coulomb. /14/ El hecho que la aproximación HFD de buenos resultados (en concordancia con el experimento) a pesar de dichas dificultades está relacionado con la omisión de las contribuciones de estados problemáticos por las condiciones de frontera impuestas en las soluciones prácticas. /16/

La aproximación HFD considera aportes de una partícula a la energía del átomo de órdenes relativos con respecto a la energía no relativista: $(\alpha Z)^2$ y $(\alpha Z)^2 Z^{-1}$, la última contribución proviene de la

inclusión perturbativa del operador de Breit, además de la contribución de la interacción coulombiana entre electrones de orden relativo Z^{-1} . Ya señalamos que el orden relativo de las primeras correcciones radiativas es $\alpha(\alpha Z)^2$. Comparando estos órdenes relativos vemos que al crecer Z se hacen comparables todos los efectos, involucrando un fotón virtual, y es necesario la inclusión de las correcciones radiativas en el esquema de cálculo. Las correcciones radiativas son de origen típico cuantoelectrodinámico, causadas por la interacción del electrón con su propio campo de radiación y por la polarización virtual del vacío, las mismas conducen a la separación de las líneas de la estructura fina del espectro hidrogenoide-Dirac, degeneradas en el número cuántico j : corrimiento Lamb. En el caso de iones hidrogenoides este corrimiento ha sido calculado con gran precisión /17/ y una primera aproximación a la consideración de este efecto en átomos multielectrónicos, consiste en incluirlos desde los resultados hidrogenoides en la aproximación unieletrónica HFD de los mismos. /18/

Aproximación par electrónico relativista

Generalidades. La aproximación H-F sólo toma en cuenta la parte estática de la interacción entre electrones (coulombiana), la otra parte despreciada que es denominada correlación, considera los efectos de las desviaciones de la interac-

ción instantánea desde el valor promedio H-F. Para la inclusión de dichos efectos a partir de los resultados H-F, en el estudio del átomo se han empleado distintos procedimientos, los más prácticos han sido el perturbativo /19/ y la interacción configuracional /20/ con su variante llamada Hartree-Fock-Multiconfiguracional. /21/ A continuación, para simplicidad, consideramos átomos de capas cerradas en estado base. De la aplicación de estos procedimientos se ha obtenido que el aporte fundamental a los efectos de correlación sigue de las configuraciones con dos electrones excitados sobre el estado base. Esto condujo al desarrollo de las denominadas Teorías de Pares de Correlación para el estudio del átomo multielectrónico no relativista. /22/ En las referidas teorías esencialmente se estudia cada par de electrones con su interacción coulombiana exacta en el potencial nuclear + H-F de los restantes electrones.

La aproximación H-F resulta adecuada para átomos ligeros en los cuales los efectos relativistas son muy débiles, siendo superados por los de correlación (hasta $z \sim 14$), al crecer Z ambos efectos se hacen comparables, hasta que los relativistas superan los de correlación.

De acuerdo con lo anterior el uso de la aproximación de pares de correlación no relativista, es bueno en el caso de los átomos más

ligeros (o electrones exteriores de átomos pesados), pero cuando consideramos electrones atómicos con Z_{ef} (carga nuclear efectiva) > 14 , dicha aproximación es inadecuada pues es necesario considerar también efectos relativistas con igual importancia (o más si Z_{ef} es muy elevada) que los de correlación. En esta región de valores de Z parece natural introducir una generalización de la aproximación de pares electrónicos al caso relativista; esto fue realizado por los autores /23/, dicha aproximación la llamaremos del Par-Electrónico-Relativista (PER).

En lo esencial la aproximación PER parte de la solución H-F-D del átomo multielectrónico que ya considera los efectos relativistas unielectrónicos y la parte estática (principal) de la interacción coulombiana entre electrones, con los efectos relativistas correspondientes, e individualiza un par de electrones considerando la interacción total (exacta) entre ellos, mientras que la acción de los restantes electrones sobre estos se incluye aproximadamente mediante el potencial H-F-D, del cual descontamos la contribución de los electrones del par. Tal descripción se logra mediante una ecuación del tipo B-S con potencial superposición del coulombiano nuclear y el H-F-D de los restantes electrones. /26/ Como una ecuación relativamente sencilla que aproxima tal descripción puede usarse una de tipo Breit con el mencionado potencial:

$$(h(1) + h(2) + v(1,2) + \sum_{N=2}^{HFD} (1) + \sum_{N=2}^{HFD} (2)) \Psi(1,2) = E_p \Psi(1,2) \quad (6)$$

$$(\psi_K^{HFD}, \Psi) = 0, \quad \forall k \neq 1,2; k \leq N$$

donde $\sum_{N=2}^{HFD}$ es el potencial H-F-D descontándole la contribución de los electrones 1,2 del par; $v(1,2)$ se definió en relación a (1); Ψ es la función de onda del par. La condición adicional (6a) de ortogonalidad de Ψ al resto de los orbitales ocupados H-F-D es exigencia del Principio de Exclusión de Pauli. La ecuación (6) puede reescribirse

$$(h(1) + h(2) + v(1,2) - \sum_1^{HFD}) \Psi(1,2) =$$

$$(\sum_2^{HFD} (1)) \Psi(1,2) = E_p \Psi(1,2) \quad (7)$$

donde

$$h(i) = h(i) + \sum^{HFD} (i)$$

es el hamiltoniano H-F-D y los \sum^{HFD} explícitos descuentan las contribuciones a \sum^{HFD} de los electrones del par. En estas ecuaciones E_p es la energía correspondiente al par considerado.

La descripción del PER mediante (6) ó (7)+(6a) está afectada por las dificultades discutidas en relación con la ecuación de Breit, las cuales se obvian en la formulación con la ecuación B-S. A continuación mediante los métodos tradicionales de la Mecánica Cuántica y la analogía con el caso de dos electrones en el campo de Coulomb,

reformulamos el problema para liberarlo de sus limitaciones; inicialmente partimos de un desarrollo multiconfiguracional de la función de onda del par con lo cual, establecemos la relación entre la aproximación PER y el Método de Interacción Configuracional Relativista.

Ecuación proyectada para el par relativista. La función de onda del PER puede desarrollarse en el sistema completo, como resultado de la multiplicación de orbitales H-F-D

$$\Psi(1,2) = \sum_{n,k} c_{nk} \psi_n^{HFD}(1) \psi_k^{HFD}(2)$$

donde los c_{nk} son los coeficientes Fourier de tal desarrollo. Téngase presente que aquí se suma a los estados de energía negativa los de energía positiva. La condición (6a) implica $c_{nk} = 0 (n,k=3,4,\dots,N)$, esto es que los restantes orbitales ocupados no participan. Si de la suma separamos el término correspondiente a los orbitales del estado base del par considerado

$$\Psi(1,2) = \psi_1^{HFD} \psi_2^{HFD} + \sum_{n,k} \sum_{N \text{ ó } \epsilon \leq 0}^{HFD} c_{nk} \psi_n^{HFD} \psi_k^{HFD} \quad (8)$$

podemos introducir la que denomi-

naremos función de onda de correlación-relativista del PER

$$\Phi^{cr}(1,2) = \sum_{n,k} \sum_{\substack{N \text{ ó } E < 0 \\ \text{HFD}}} c_{nk} \psi_n^{HFD} \psi_k^{HFD} \quad (9)$$

que es la parte de la función de onda que considera los efectos de correlación de pares y relativistas de los mismos; también existe correlación y efectos relativistas asociados a tríos de electrones, cuartetos, etc., que en nuestro tratamiento se desprecian. Como una observación interesante destacamos que en (9) se manifiesta la "disolución en el continuo", corresponde a los términos compuestos por un estado unielectrónico en el continuo superior y el otro en el inferior, la suma de cuyas energías coinciden con la energía del estado discreto del par que sufre la "disolución". Sustituyendo (8) en (7) y aplicando una resolución perturbativa basada en la pequeñez de los efectos de correlación-relativista obtenemos

$$\begin{aligned} & \left(h^{HFD}(1) + h^{HFD}(2) + v(1,2) - v_1^{HFD}(2) \right. \\ & \left. - v_2^{HFD}(1) \right) \Phi^{cr} = E_p' \Phi^{cr}(1,2) \quad (10) \end{aligned}$$

donde E_p' es la energía del PER medida desde su energía HFD, que como es conocido incorpora la corrección perturbativa de primer orden. En la discusión anterior, por simplicidad hemos obviado la antisimetrización de la función de onda.

Desde (8) y teniendo presente

que la aproximación PER tiene en cuenta el resto de los electrones en sus orbitales H-F-D de estado base, resulta evidente que la aproximación PER equivale a la resolución del problema mediante la metodología de interacción configuracional, considerando en la superposición de configuraciones sólo aquellas con dos estados unielectrónicos excitados incluyendo la posibilidad de estados de energía negativa.

Puede trabajarse (10) sin referencia al procedimiento de obtención aquí empleado, basado en (8), si anexamos a (10) la condición de ortogonalidad de Φ^{cr} a los orbitales H-F-D de estado base. Esta ligadura puede incluirse en la propia ecuación (10) empleado el proyector al subespacio de estados bielectrónicos complementario al generado por los orbitales H-F-D de estado fase

$$P^{ex} = 1 - \sum_{i,j=1}^N \left| \begin{array}{cc} \psi_i^{HFD} & \psi_j^{HFD} \\ \langle \psi_i^{HFD} & \psi_j^{HFD} \end{array} \right|$$

entonces (10) con dicha condición complementaria es equivalente a

$$\begin{aligned} & \left(h^{HFD}(1) + h^{HFD}(2) + P^{ex}(v(1,2) - v_1^{HFD}(2) - v_2^{HFD}(1)) \right) P^{ex} \Phi^{cr} = E_p' \Phi^{cr} \quad (11) \end{aligned}$$

donde $P^{ex} \Phi^{cr} = \Phi^{cr}$. Tomamos (11) como la ecuación básica de la aproximación PER. Esta es una ecuación del tipo Breit y para resolver las dificultades carac-

terísticas asociadas, proyectamos al subespacio de estados bien electrónicos de energía positiva mediante el proyector $P_{++} = P_+(1)P_+(2)$ siendo $P_+(i)$ el proyector al estado H-F-D i-ésimo de energía positiva /15/, resulta

$$\begin{aligned} & \text{HFD} \quad \text{HFD} \quad \text{HFD} \\ & (h(1)+h(2)+P(v(1,2)-v_1(2) \\ & \text{HFD} \\ & -v_2(1))P)\Phi(1,2) = E' \quad \Phi(1,2) \\ & \quad \quad \quad P \end{aligned} \quad (12)$$

aquí $P=P_{++}$ P^{ex} y $P\Phi = \Phi$

Electrones exteriores en alcalinotérreos. El estudio de un par de electrones exteriores a una configuración de capas cerradas constituye un sistema particularmente adecuado para la aplicación de la aproximación PER. En /24/ se propuso un esquema para el cálculo de la energía del par exterior fundamentado en una resolución perturbativa de su correspondiente ecuación de B-S, usando simultáneamente el desarrollo perturbativo cuantoelectrodinámico para definir el operador de interacción entre electrones y un desarrollo perturbativo tradicional (Wigner-Brillouin) para la obtención de correcciones sucesivas a la energía, que partía en aproximación inicial de la ecuación de Schroedinger no relativista del par, dado el carácter relativista débil de dichos electrones.

Reconsideramos este sistema sobre la base de (12), en el caso más general, incluso de un ion altamente ionizado de tipo alcalinotérreo,

en cuyo caso falla el esquema de /24/. Como un procedimiento de cálculo cabe aplicar una resolución perturbativa de (12) con pasos sucesivos:

1. Resolvemos (12) considerando en $v(1,2)$ sólo interacción Coulomb, vía interacción configuracional estudiando configuraciones constituidas por orbitales H-F-D que únicamente varíen en los externos a las capas cerradas ("frozen core")
2. Incluimos el aporte de la interacción Breit en primer orden perturbativo con la función de onda antes determinada. Aquí debe tomarse una expresión de dicha interacción válida en la región de la Z_{ef} donde se trabaja.

En el límite no relativista este esquema conduce a los primeros órdenes del presentado en /24/

CONCLUSIONES

La formulación de la aproximación PER en el espacio de configuración resulta cómoda para cálculos utilizando los métodos tradicionales de la Mecánica Cuántica. No obstante, debe tenerse presente que la ecuación aquí obtenida para el PER incorpora efectos hasta los órdenes $Z^2 (\propto Z)^2$ u.a. y $Z (\propto Z)^2$ u.a., dejando al margen efectos radiativos para la consideración de los cuales es necesario retornar a la descripción mediante la ecuación Bethe-Salpeter. La dificultad de la inclusión de esos efectos típicos cuantoelectrodinámicos

en la ecuación (12) reside en la dificultad de introducir potenciales que los describan.

En años recientes se ha desarrollado una formulación del problema cuantoelectrodinámico del átomo multieletrónico que lo reduce a una ecuación tipo Schroedinger, en la que la interacción cuantoelectrodinámica de los electrones se ha logrado expresar mediante potenciales efectivos /27/, tal formulación abre una vía para la inclusión en la ecuación (12) del PER efectos en órdenes superiores a los aquí discutidos.

BIBLIOGRAFIA

1. MALLI, G.L. (editor): Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids, 1a.ed., Plenum Press N.Y., Lond, 1983.
2. Symposium on Relativistic Effects in Quantum Chemistry, Finland, 1982. Trabajos publicados en: Int.Jour. Quant. Chem 25, No.1, 1984.
3. FROMAN, A.: Rev. Mod. Phys 1960, 32, p. 317, 1960.
4. DESCLAUX, J.P.; Y.K.KIM: Jour. Phys. B 8, p.1177, 1975.
5. PRESNIAKOV, L.P.: Uspeji Fiz. Nauk 119, p. 49, 1976.
6. VINOGRADOV, A.V.; I.YU, SKOBEL'EV.; E.A.YUKOV: Usp. Fiz. Nauk 129, p.117 1979 (en ruso).
7. LEVICH, B.G.: Curso de Física Teórica t.3, Mecánica Cuántica, 1ra. edición Reverté, Barcelona, 1974.
8. BREIT, G.: Phys Rev. 34, p. 553, 1929.
9. BETHE, H., E.SALPETER: Quant. Mechanics of One and Two-Electron Atoms, 1ra edición., Ac. Press, N.Y., 1957.
10. BROWN, G.E.; D.G.RAVENHALL: Proc. Roy Soc. A280, p. 552, 1951.
11. MITTLEMAN, M.: Phys. Rev. A. 4, p.893, 1971.
12. BETHE, H; E.SALPETER: Phys. Rev. 84, p. 1232, 1951.
13. GRANT I.P.: Adv. Phys. 19, p. 747, 1970.
14. MANN, J.B.; W.R. JOHNSON: Phys. Rev. A 4, 41, 1971.
15. SUCHER, J.: Phys. Rev. A 22, p. 348, 1980.
16. MITTLEMAN, M.: Phys. Rev. A 24, p. 1167, 1981.
17. GRANT, I.P.: Int. Quant.Chem. 25, p. 23, 1984.
18. MOHR J.P.: Ann. Phys. 88, pp. 26, 52, 1974.
19. BRAUN, M.A.; YU DMITRIEV.; L.N. LABZOVSKII: Sov. Phys. JETP 30 p. 1017, 1970.
20. KELLY, H. P.: Phys. Rev. 131, p. 684 1963.
21. BUNGE, C. F.: Phys. Rev. A. 14, p. 1965, 1976.
22. FISHER, C. F.: The Hartree-Fock Method for Atoms, 1ra. ed., Wiley, N. Y. 1977.
23. SINANOGLU, O.: Adv. Chem. Phys. 6, p. 315, 1964.
24. NESBET, R. K.: Phys. Rev. 175, p. 2 1968.
25. PARERA, J. J.; et al: Revista Cubana de Física (en publicación).
26. _____: Revista Cubana de Física, (en publicación).
27. PARERA J. J.; R. L. BOADA: Revista Cubana de Física. (en publicación).
28. BRAUN, M. A.: Teor. Mat. Fiz. 59, p. 338, 1984.
29. BRAUN, M. A.; J. J. PERERA,: Vest. Lening. Univ. No. 25 vol. 4, p. 3, 1985.

FACULTAD DE FISICA-MATEMATICA,
Universidad de Oriente, Patricio
Lumumba s/n, Santiago de Cuba

INFORMACION A LOS LECTORES

LOPEZ RUIZ, J.; J. ILLNAIT FERRER; y L. SORELL GOMEZ :

Posibles bases fisiopatológicas comunes al Cáncer y la Aterosclerosis. Monografía.

Editada por DICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, 1986.

El cáncer y la aterosclerosis son las dos primeras causas de muerte en aquellos países donde las enfermedades infecciosas han sido controladas por adecuadas acciones de salud. En estos países la aterosclerosis origina cerca de la mitad de las muertes y deja como secuela una alta tasa de minusvalidismo. Los tumores malignos, debido a la crueldad de su sintomatología y la agresividad de los tratamientos actuales, constituyen un verdadero flagelo para la sociedad. Algunos estudios epidemiológicos y anatomopatológicos han señalado una correlación inversa en la incidencia del cáncer y la aterosclerosis, sin que hasta el momento se haya descrito un mecanismo fisiopatológico que explique satisfactoriamente estos hallazgos.

En este trabajo se realiza una extensa revisión bibliográfica sobre estudios epidemiológicos, clínicos y experimentales relacionados con estas dos enfermedades, cuyo análisis ha permitido fundamentar posibles bases moleculares y celulares de la existencia de una regularidad de las defensas del organismo ante las infecciones, la enfermedad aterosclerótica y las neoplasias. Los elementos esenciales de esta interrelación estarían representados por componentes del metabolismo lipoproteico y del sistema inmune. La presente monografía consta de un capítulo introductorio donde se realizan algunas consideraciones generales respecto a las defensas del organismo frente a las enfermedades infecciosas, aterosclerótica y neoplásicas. Un segundo y tercer capítulos donde se analizan las relaciones del metabolismo lipoproteico y el sistema inmune en la aterosclerosis y el cáncer respectivamente.

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

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DEL TRIBUTIL FOSFATO (TBF) UTILIZANDO LA POLAROGRAFIA DE SIMPLE BARRIDO DE POTENCIAL (OSCILOPOLAROGRAFIA) Y DE CORRIENTE ALTERNA

J. Alpizar, A. I. Kámenev, P. K. Agasyán

Facultades de Química, Universidad de La Habana,
y Universidad Estatal "Lomonosov" de Moscú.

RESUMEN

En los electrolitos estudiados (HCl, HBr, HCl + HNO₃, HNO₃) el TBF presenta actividad polarográfica. Su señal, estudiada por los dos métodos polarográficos usados, es una señal típica de los procesos de adsorción. La presencia de TBF en las soluciones estudiadas inhibe, de forma notable, el proceso de descarga de los iones hidrógeno.

ABSTRACT

In the studied electrolytes (HCl, HBr, HCl + HNO₃, HNO₃) TBP shows polarographic activity.

Its signal, studied by the two polarographic methods employed, is a typical signal of an adsorption process. The presence of TBP in the studied solutions inhibits notably the discharge of hydrogen ions.

INTRODUCCION

Para la separación de elementos por cromatografía de distribución con fase invertida en columna (CDFIC) es usado, entre otras sustancias, el TBF como fase estacionaria sobre diferentes soportes inertes. /1-3/

Al utilizar la polarografía como método de detección a la salida de las columnas cromatográficas o para la determinación de diferen-

Presentado 15-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

tes elementos después de su separación por el Método Cromatográfico mencionado es necesario tener en cuenta la presencia del reactivo orgánico usado como fase estacionaria, en la solución. En este caso es de importancia tanto su propio comportamiento polarográfico, así como su posible influencia sobre el comportamiento polarográfico de los elementos a determinar.

En la bibliografía existen evidencias sobre el comportamiento polarográfico del TBF, y de su influencia sobre la determinación polarográfica de varios elementos /4-7/, sin embargo, no se encuentran datos referentes a su comportamiento en HCl y HBr ni mezclas HCl + HNO₃, las cuales son usadas en polarografía con frecuencia, sobre todo el primero, para la determinación de numerosos elementos.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento polarográfico del TBF utilizando la polarografía de simple barrido de potencial oscilopolarográfica y de corriente alterna.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

Fueron utilizados un polarógrafo de corriente alterna PPT-1 y un oscilopolarógrafo de simple barrido de potencial PO-5 122 (modelo 02). La celda polarográfica usada fue en forma de H con un tabique de vidrio poroso cuya capacidad es de 5 mL. El electrodo de referencia fue calomel saturado y el indicador un goteador de mercurio con período de goteo de 5 segundos y flujo de mercurio de 1.10^{-3} g/s (ambos a circuito abierto en HCl 3 M).

Al trabajar con el oscilopolarógrafo el tiempo de retardo del impulso de potencial se seleccionó de tal forma que permitiera obtener el polarograma incluyendo las dos ramas de los picos y en la mayor parte de los casos fue de aproximadamente 3/5 del período de goteo de mercurio. En el caso de la polarografía de corriente alterna sinusoidal se usó el régimen *tast* con un tiempo de retardo de la medición de la corriente de 4 s.

Las soluciones de los electrolitos soportes fueron preparadas por dilución a partir de los ácidos concentrados correspondientes de pureza "puro para análisis" con agua desionizada. El tributil fosfato usado fue de calidad "puro para análisis".

Las soluciones saturadas en TBF se obtuvieron agitando durante 1 hora con exceso de TBF en frascos herméticamente cerrados, des-

pués de lo cual se separó el exceso de TBF por decantación y se filtró hasta obtener soluciones libres de TBF no disuelto.

El oxígeno fue eliminado por burbujeo de helio certificado a través de la solución contenida en la celda polarográfica durante no menos de 5 minutos (se comprobó experimentalmente que este tiempo era suficiente para eliminar la influencia del oxígeno disuelto en las condiciones experimentales usadas).

Las mediciones en polarografía de corriente alterna se realizaron utilizando la medición por muestreo de corriente (*régimen tast*), el tiempo de retardo de la medición (*tz*) se señala en cada caso. La amplitud del potencial alterno fue de 4 mV (PP).

Las concentraciones de ácidos clorhídrico, bromhídrico y mezclas de HCl + HNO₃ seleccionadas para estudiar el comportamiento polarográfico del TBF crean condiciones adecuadas en el medio para el trabajo cromatográfico por CDFIC de separación de algunos iones metálicos, así como para la determinación polarográfica final de los mismos. /8-10/

Usando la polarografía de simple barrido de potencial (oscilopolarografía) se estudió el comportamiento del TBF en HCl 3 M. Inicialmente se investigó la influencia del potencial inicial (E_1) sobre los parámetros de los picos catódicos integrales de una solución de HCl 3 M (concentración é-

ta que es óptima para la determinación de Sn (IV) /8/), saturada con TBF. Se estableció experimentalmente que una variación de E_1 de - 0,10 hasta - 0,20 V no influye de forma considerable sobre la altura del pico del TBF.

A pequeñas velocidades de barrido (v) (de 0,125 hasta 0,5 V/s) el pico eleva su altura al aumentar (v). Al incrementarse v (de 1,0 a 2,0 V/s en el oscilopolarograma se observan dos picos cuyos potenciales se diferencian en 10 mV aproximadamente (figura 1, tabla 1).

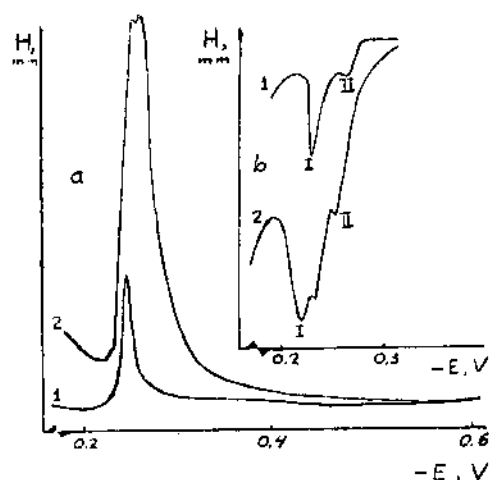


Fig. 1 Oscilopolarogramas catódicos (a) y anódicos (b) de una solución de HCl 3 M saturada con TBF. Velocidad de barrido del potencial igual a 0,125 V seg^{-1} (1), 1,0 V. seg^{-1} (2) (Ver condiciones de obtención en la tabla 1)

TABLA 1

INFLUENCIA DE v SOBRE LOS PARAMETROS DE LOS PICOS CATODICOS INTEGRALES DE LOS OSCILOPolarogramas DE UNA SOLUCION DE HCl 3 M SATURADA CON TBF.

(Sensibilidad = 20; t_z = 2,8 seg; E_1 = - 0,15 V ; n = 2)

v , V / s	\bar{H}_p^k , m m	$\bar{H}_p^{(k)*}$, m m	$-\bar{E}_p$, V
0,125	44,0	18,5	0,26
0,25	63,0	28,5	0,27
0,5	86,0	39,5	0,28
1,0 ^{x x}	112,4; 113,5	51,7; 55,5	0,28 ; 0,29
2,0 ^{x x}	109,0; 109,0	53,3; 59,0	0,29 ; 0,30

x x Se observan dos picos.

El valor del coeficiente de Semerano (b^*) obtenido sobre la base de la corrección para el tiempo en que se alcanza el pico /10/ fue de 0,6 lo que señala el posible ca-

rácter de adsorción del proceso electroódico del TBF en esas condiciones.

Al aumentar la velocidad de barrido del potencial del máximo del

pico catódico integral, se desplaza hacia valores más negativos siendo de -0,26 V para $v = 0,125$ V/s y de -0,30 V para $v = 2,0$ V/s.

Al usar polarización anódica se observa también una señal debida a la presencia de THF en la solución, la misma presenta dos picos para velocidades de barrido del potencial entre 0,125 y 0,5 V/s mientras que se aprecian 3 picos en el caso de velocidades entre 1 y 2 V/s (figura 1, tabla 2). La

altura del pico anódico más positivo (I) aumenta considerablemente al hacer más negativo el potencial inicial a diferencia de los otros dos picos. Es de suponer que a potenciales iniciales relativamente negativos, el THF se acumule sobre el electrodo en forma de película, fenómeno éste que pudiera ser utilizado para su determinación analítica con métodos de redisolución.

TABLA 2

INFLUENCIA DE v SOBRE LOS PARAMETROS DE LOS PICOS ANODICOS INTEGRALES DE LOS OSCILOPOLAROGRAMAS DE UNA SOLUCION DE HCl 3 M SATURADO CON THF

(Sensibilidad = 10 ; $t_z = 1$ seg; $E_i = -0,3$ V ; $n = 2$)

v , V/seg	PICO I			PICO II		
	$\bar{H}_{P_I}^a$ m m	$H_{P_I}^{(a)*}$ m m	$-E_{P_I}^a$ V	$\bar{H}_{P_{II}}^a$ m m	$H_{P_{II}}^{(a)*}$ m m	$-E_{P_{II}}^a$ V
0,125	31,0	20,9	0,21	9,0	7,2	0,25
0,25	45,0	36,6	0,21	18,0	14,0	0,25
0,5	54,0	48,4	0,21	29,0	26,9	0,24
1,0 ^x	53,0	50,0	0,21	50,0 ; 31,0	47,5 ; 29,6	0,22 ; 0,23
2,0 ^x	42,0	40,6	0,20	49,0 ; x x	48,0 ; x x	0,21 ; x x

x) El pico II se desdobra en 2 picos

x x) No medible debido a la gran deformación que se presenta.

Se investigó la influencia de la velocidad de barrido del potencial sobre los picos anódicos integrales del THF, los resultados se muestran en la tabla 2. El va-

lor de b^* para el pico I es de 0,67 y para el II de 0,96. La forma triangular de los picos de los oscilopolarogramas catódicos y anódicos y el valor de los coefi-

cientes $b^* > 0,5$ señalan el carácter de adsorción del proceso electroquímico del TBF en las condiciones estudiadas. A una conclusión idéntica se llega al estudiar el comportamiento del TBF en HBr y mezclar $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ utilizando la polarografía de simple barrido de potencial.

Fueron obtenidas las curvas de la variación del período de goteo (τ) en función del potencial aplicado al electrodo goteador de mercurio o curvas de electrocapilaridad del mercurio en soluciones de HCl 3 M, 10 M, HBr 6,8 M y HCl 3 M + HNO_3 1M en ausencia y presencia de TBF. En la figura 2 se muestran las curvas para diferentes concentraciones de TBF en HCl 3 M.

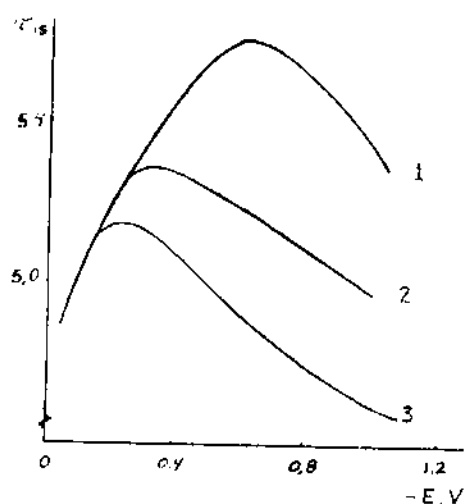


Fig. 2 Curvas de electrocapilaridad del mercurio (τ -E) en HCl 3 M. Concentración de TBF en solución relativa, en tanto por uno, a la saturación 0 (1); 0,1 (2); 1 (3).

Como se aprecia en la figura 2 el TBF se adsorbe sobre el electrodo a potenciales menos negativos que el potencial de carga nula del mercurio en HCl 3 M (figura 2, cur-

va 1). La presencia de TBF en la solución hace que el máximo de la curva de electrocapilaridad del mercurio se corra hacia valores de potencial menos negativos (figura 2, curva 2), este corrimiento se incrementa con la concentración de TBF en solución. El corrimiento del máximo de la curva de electrocapilaridad del mercurio hacia valores menos negativos de potencial indica que la especie que se adsorbe es posiblemente una especie protonada./11/ Las mediciones de τ a potenciales más negativos que los que se muestran en la figura 2 se hacen irreproducibles y se observa desprendimiento de hidrógeno en el electrodo goteador de mercurio. El hecho de que las curvas de electrocapilaridad en ausencia y presencia de TBF en la solución no coincidan a potenciales más negativos que 0,15 V (para la solución de HCl saturada con TBF) y -0,25 (para una concentración de TBF 10 veces menor que la necesaria para la saturación) indica que a potenciales más negativos que los valores señalados el TBF se adsorbe sobre el electrodo y no se observa proceso de desorción en esa zona de potenciales como ocurre en el caso de otras sustancias tensoactivas. /11-12/

En HCl 10 M la absorción del TBF sobre el electrodo comienza a potenciales más negativos (entre -0,35 y -0,45 V) que en HCl 3 M (entre -0,15 y -0,25 V). En HBr 6,8 M comienza entre -0,40 y 0,55. Tanto en HCl 10 M como en HBr 6,8

El comportamiento de las curvas de electrocapilaridad al variar la concentración de TBF en solución es similar al observado en HCl 3 M.

Las curvas corriente-tiempo $i-t$, obtenidas con ayuda del oscilopolarógrafo a diferentes potenciales en soluciones de HCl 3 y 10 M y en HBr 6,8 M en HBr 6,8 M en ausencia y presencia de TBF en solución muestran la influencia del TBF en la solución. En la figura 3 se presentan como ejemplo los obtenidos para el caso de HCl 10 M.

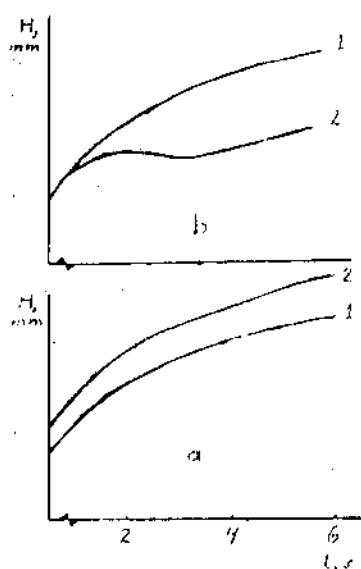


Fig. 3 Curvas $i-t$ en HCl 10 M.

- a. Proceso farádico en el electrolito soporte
 $[E = -0,4 (1) ; -0,5 V (2)]$
- b. Electrolito soporte + TBF; concentración relativa, en tanto por uno, a la saturación 0,1
 $[E = -0,4 (1) ; -0,5 V (2)]$
(sensibilidad = 10; tiempo de retardo = 0,5 s, $v = 0,125 V \cdot s^{-1}$).

Como puede observarse en esta figura, la presencia de TBF en la solución deforma las curvas $i-t$, esta deformación se manifiesta pa-

ra los potenciales en los que la curva de electrocapilaridad correspondiente no coincide con la curva de electrocapilaridad del electrolito soporte solamente, o sea, para los potenciales en los que el TBF se adsorbe sobre el electrodo. Las curvas $i-t$ que se logran a esos potenciales (potenciales más negativos que el potencial al cual se observa la adsorción) en todas las soluciones estudiadas presentan la forma típica de las curvas $i-t$ de los procesos de adsorción. /11/

Utilizando la polarografía de corriente alterna sinusoidal se estudió el comportamiento polarográfico del TBF en HCl 3 y 10 M; HCl 3 M + NH_3 1 M y HNO_3 1 M. En todos los electrolitos mencionados el TBF presenta una señal de corriente alterna en forma de pico relativamente estrecho. La altura (H_p), el potencial (E_p) y el semiancho (σ) del pico en esos medios depende en gran medida de la concentración de TBF en la solución.

En la figura 4 se representan los polarogramas de corriente alterna del TBF en HCl 3 M para diferentes concentraciones de TBF en la solución.

Como se advierte en la figura, al aumentar la concentración del TBF en la solución aumenta la altura del pico H_p del TBF, el potencial del pico E_p se desplaza hacia valores menos negativos de potencial y disminuye el valor del semiancho del pico. Un comportamiento análogo fue observado en

el resto de los electrolitos estudiados.

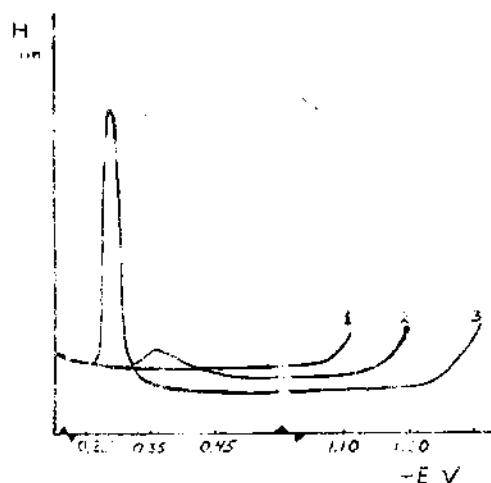


Fig. 4 Polarogramas de corriente alterna del TBF en HCl 3 M. 1.

Electrolito soporte 2 y 3.

Electrolito soporte + TBF concentración relativa en tanto por uno a la saturación 0,02 (2) y 0,1 (3) .

(sensibilidad = 2 000, $i_z = 4$ s, $E = \text{mV}$, $v = 1 \text{ m V. s}^{-1}$).

En la figura 4 puede apreciarse también el efecto que ejerce la presencia del TBF en la solución sobre la descarga del ion hidrógeno. A medida que aumenta la concentración de TBF en la solución la descarga del hidrógeno se observa a potenciales más negativos, se dificulta este proceso al aumentar la concentración de TBF.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento polarográfico del TBF utilizando la polarografía de corriente alterna.

Utilizando los datos de la tabla 3 se construyeron gráficos de E_p en función del logaritmo de la concentración de TBF en la solución

resultando E_p una función lineal del $\log C$ TBF.

Se estudió también la influencia de la altura de la columna de mercurio sobre los parámetros de la señal de corriente alterna del TBF en HCl 3 M. Los resultados se muestran en la tabla 4.

A partir de los datos de la tabla 4 puede concluirse que la altura de la columna de mercurio, en el intervalo estudiado, no influye sobre los parámetros del pico de corriente alterna del TBF. Esto implica que en estas condiciones el área del electrodo no influye sobre la altura del pico estudiado.

CONCLUSIONES

1. De acuerdo con los resultados es posible concluir que el TBF, en las condiciones experimentales estudiadas, participa en un proceso de absorción-desorción a potenciales relativamente positivos. A potenciales más negativos no se observa, a diferencia de otras sustancias tensoactivas, otro proceso de este tipo.
2. La especie que se adsorbe debe ser protonada ya que el máximo de la curva de electrocapilaridad del mercurio se corre hacia valores más positivos al aumentar la concentración del TBF en la solución.
3. Al realizar determinaciones polarográficas en soluciones que han estado en contacto con TBF es necesario tener en cuenta la posible inhibición de los proce-

Los electródicos de interés en la zona de potenciales en la que el TRF se adsorbe sobre el electrodo goteador de mercurio.

TABLA 3

DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS DE LAS SEÑALES DE CORRIENTE ALTERNA DEL TRF EN FUNCION DE SU CONCENTRACION EN DIFERENTES ELECTROLITOS.
($\Delta E = 4 \text{ mV}$; $v = 1 \text{ mV/seg}$; $t_z = 4 \text{ seg}$; $n = 2$)

Electrolito y concentración del mismo.	U_{TRF} , tanto por uno, respecto a la saturación	Activa		Componente		Capacitiva	
		\bar{I}_D , m m (sensibilidad)	$-\bar{E}_p$, V	\bar{Q} , m V	\bar{I}_p , m m (sensibilidad)	$-\bar{E}_p$, V	\bar{Q} , m V
HCl	0,02	63 (2 000)	0,367	65	26,2 (2 500)	0,290	15 x
	0,03	39,2 (2 000)	0,332	52	22,1 (1 000)	0,267	22 x
	0,10	83,4 (2 000)	0,310	29	36,2 (1 000)	0,253	18 x
	1,0	259,0 (2 000)	0,198	11	131,3 (1 000)	0,148	19
HNO_3 1 M + + HCl 3M	0,02	H.M.	H.M.	N.M.	6,3 (4 000)	0,476	9 x
	0,10	50,3 (1 000)	0,429	45	33,5 (4 000)	0,407	20 x
	0,15	100,0 (1 000)	0,417	41	56,5 (4 000)	0,394	23 x
	1,0	102,5 (4 000)	0,332	20	38,8 (25 000)	0,329	10
HNO_3 1 M	0,02	203,3 (500)	0,280	33	55,0 (4 000)	0,277	20 x
	0,10	174,3 (1 000)	0,273	24	82,0 (4 000)	0,267	14 x
HCl 10 M	0,10	92,2 (1 000)	0,539	30			
	1,0	123,3 (25 000)	0,329	14	H.R.	H.R.	N.R.

x) El pico está deformado H.M.) No medible N.R.) No registrado

TABLA 4

INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LOS PARAMETROS DEL PICO DE CORRIENTE ALTERNA DEL TBF EN UNA SOLUCION DE HCl 3 M SATURADA CON TBF.

($t_z = 3$ seg; $\Delta E = 4$ mV ; $v = 0,5$ mV/seg, $n = 3$)

Altura de la columna de mercurio, cm	τ segundos ($E = -0,075$ V)	\bar{H}_p , m m	\bar{E}_p , V	σ , m V
20,5	9,2	113,0	0,150	8
29,5	5,2	109,3	0,153	11
49,0	3,4	106,0	0,148	8

NOMENCLATURA

- b^* - Coeficiente de Semerano corregido para el tiempo en que se alcanzan los máximos de corriente.
- C - Concentración
- E_i - Potencial inicial
- E_p - Potencial de pico
- H_p - Altura de pico
- M - Concentración molar en mol.L⁻¹
- n - Número de determinaciones paralelas
- PP - Pico a Pico
- S - Sensibilidad del equipo
- TBF - Tributillfosfato
- V - Voltio
- v - Velocidad de barrido del potencial
- t_z - Tiempo de retardo del barrido de potencial
- σ - Sigma minúscula, en nuestro caso simboliza el semiancho de los picos de corriente alterna, en mV.
- τ - Tau, minúscula, en nuestro caso simboliza el período de goteo en s⁻¹.
- H_p^* - Altura de pico corregida para el tiempo en que se alcanza al pico.

BIBLIOGRAFIA

1. ALIMARIN, I.P.; N.I. ERSHOVA; T.A. BOLSHOVA: Vestn. Mosk. un-ta. Ser. Khim., No. 4, p. 51, 1967.
2. ERSHOVA, N.I.; T.A. BOLSHOVA; I.P. ALIMARIN: Zh. Analit. Khim., No. 26, p. 243, 1971.
3. HAMLIN, A.G.; B.J. ROBERTS: Nature, No. 185, p. 527, 1960.
4. SOHR, H.; Kh. LOHS; B. MOTHES: Monat. Deutschen Akad. wiss., No. 8, p. 668, Berlin, 1966.
5. SOHR, H.; Kh. LOHS: J. Electroanalyt. Chem., No. 13, p. 114, 1967.
6. SOHR, H.: Collect. Czechosl. Chem. Commun., No. 36, p. 651, 1971.
7. COSOVIC, B.; M. BRANICA: J. Electroanalyt. Chem., No. 46, p. 63, 1973.
8. ALPIZAR, J.: Tesis de Candidatura, U.E.M., Moscú, 1977.
9. KAMENEV, A.I.; J. ALPIZAR; P.K. AGASYAN: Deponent VINITI, No. 3532 ot 7. X., URSS, 1976.

10. ALPIZAR, J.; A.I. KAMENEV; P.K. AGASYAN: Revista Cubana de Química, vol. I, No. 2, p. 77, 1985.
11. REILLEY, C.N.; W. STUMM: Progress in Polarography. Interscience Publ., vol. 1, Chap. V, New York-London, 1962.
12. BREYER, B.; H.H. BAUER: Alternating Current Polarography and Tensametry. Interscience Publishers, New York, 1963.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad Estatal de Moscú, Orden Lenin, Leninskie Gory, 117234 Moskva, Rossiskaya, SFSR

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ESTUDIO DE LOS METALES DIVALENTES $3d^{7-10}$ CON TIOSEMICARBAZONA ALIFATICAS DE INTERES BIOLOGICO

A. Díaz, R. Cao

Facultad de Química, Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se reporta la síntesis de los compuestos de fórmula general ML_2X_2 , donde M es Co(II), Ni(II), Zn(II); $L =$ tiosemicarbazona de la acetona (ActTSC) y $X = Cl^-$, Br^- y de los compuestos que forma la tiosemicarbazona del acetaldehído (ALTSC) de fórmula general $Co(ALTSC-H)_2Cl \cdot 3H_2O$, $Ni(ALTSC)_2Cl \cdot 4H_2O$ y $Cu(ALTSC-H)Cl \cdot H_2O$. Los compuestos fueron caracterizados por análisis químico elemental, espectroscopia IR y visible, momentos magnéticos y análisis térmico diferencial. Al comparar los complejos de una y otra tiosemicarbazona se observa que la ALTSC forma complejos más estables. Se reporta la citotoxicidad "in vitro" de los compuestos sintetizados, así como la actividad antitumoral de la ALTSC en ratones con leucemia P-388.

ABSTRACT

The synthesis of the compounds of general formula ML_2X_2 , where M is Co(II), Ni(II), Zn(II); $L =$ acetone thiosemicarbazones (ActTSC) and $X = Cl^-$, Br^- and the compounds of the acetaldehyde thiosemicarbazone (ALTSC) of $Co(ALTSC-H)_2Cl \cdot 3H_2O$, $Ni(ALTSC)_2Cl \cdot 4H_2O$ and $Cu(ALTSC-H)Cl \cdot H_2O$ are reported. They have been characterized by elemental analysis, infrared and visible spectra, magnetic measurements and thermal differential analysis. A comparison of the compounds of both thiosemicarbazones showed that the complexes of ALTSC are more stable. The "in vitro" cytotoxicity of the synthesized compounds and the antitumor activity of the ALTSC in mice with leukemia P-388 are also reported.

INTRODUCCION

Desde que en 1956 /1/ se descubrió que la tiosemicarbazona de la 2-formilpiridina posee propiedades entitumorales ha aumentado el interés por el estudio de las tiosemicarbazonas /2/, estableciéndose su acción inhibidora sobre la ribonucleosido reductasa (RNR) al acomplejarse al hierro (II) ubicado en el centro de la enzima. /3/

Ablov y Guerbelen /4/ reportaron complejos con las tiosemicarbazonas de la acetona, ciclohexanona y benzaldehído con el cinc (II). En este trabajo tratan sólo las síntesis y los análisis químicos de estos compuestos; pero no dan ninguna información espectroscópica.

Otros autores han estudiado los compuestos de coordinación que forma la tiosemicarbazona de la acetona (ActTSC) con las sales de cobalto (II) /5/, níquel (II) /6/ y cinc (II) /7/. La caracterización de estos compuestos del tipo $M(ActTSC)_2X_2 \cdot H_2O$, se realiza a través de espectroscopia IR, U.V. conductividad molar, momento magnético y análisis químico, asignándose una estructura bipirámide trigonal tanto al estado sólido como en diso-

Presentado 2-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

lución para los complejos que se forman con el cobalto (II) y níquel (II). En el caso del cinc (II) propone una estructura tetraédrica, planteando que siempre se obtiene el Zn (ActSC) Cl₂.

Con respecto a los complejos de cobre con tiosemicarbazonas, se han realizado varios trabajos /4,8/ donde se dice que las monotiosemicarbazonas de aril-cetonas reducen el cobre (II) a cobre (I) no siendo así para el caso de las aril-cetonas, que estabilizan el estado de oxidación 2+.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de los compuestos de coordinación que forma la tiosemicarbazona del acetaldehído (AITSC) con las sales de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) y su comparación con los complejos que forma la tiosemicarbazona de la acetona (ActSC), así como el estudio de citotoxicidad "in vitro" de los compuestos sintetizados.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y equipos: Los reactivos utilizados fueron de calidad P.A., la tiosemicarbacida se recristalizó de agua caliente. Los espectros IR de los compuestos sintetizados fueron registrados en un espectrofotómetro Specord 75-IR, preparando las muestras en tabletas de bromuro de potasio.

Los espectros electrónicos fueron registrados en un espectrofotómetro SPECORD UV-VIS. En la región correspondiente al U.V se prepararon soluciones acuosas 10⁻⁴ mol/L

y para el visible soluciones metanólicas 10⁻² mol/L. Los derivatogramas fueron obtenidos en un Derivatógrafo Q 1500-D.

El análisis de los iones metálicos se realizó por absorción atómica. Los cloruros y bromuros se determinaron por el método potenciométrico utilizando como electrodo de referencia uno de calomel y un indicador de plata. Las muestras fueron destruidas previamente con carbonato de sodio. El contenido de nitrógeno se precisó por microanálisis.

Los momentos magnéticos fueron determinados en una magneto-balanza basada en el método de Faraday usando Hg [Co(SCN)₄] como patrón.

En el Instituto de Oncología y Radiología se identificó la citotoxicidad "in vitro" de los compuestos sintetizados en la línea celular HS-5. Los resultados obtenidos se reportan a través del valor DE₅₀, que es la cantidad de muestra necesaria para destruir el 50 % de las células.

Síntesis de los compuestos de coordinación.

La síntesis de los compuestos de coordinación con ambas tiosemicarbazonas se realiza para la relación molar metal-ligando 1:2. Para ello se disuelve el cloruro o bromuro de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) o cinc (II) en metanol y el ligando en éter. Se añade la disolución de la sal del metal sobre el ligando. Se agita durante varias horas. Posteriormente se filtra y se lava con éter.

Al trabajar en la síntesis del correspondiente complejo de cobre (II) con la tiosemicarbazona de la acetona, tanto para el cloruro como el bromuro se obtiene una variedad de colores desde verde hasta gris. En la mayoría de los casos se reduce el cobre (II) a cobre (I).

En el caso de la síntesis del complejo de cinc (II) con la tiosemicarbazona del acetaldehído, a pesar de variar las condiciones de síntesis, en todos los casos se observa la formación de un aceite.

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis de los espectros IR se centra en las bandas que caracterizan las formas de coordinación de las tiosemicarbazonas, o sea, la banda de valencia ν C=S, así como la banda denominada en la literatura /6/ como ν C=N + δ NH₂, la que caracteriza la coordinación a través del átomo de nitrógeno imínico. Las frecuencias de las bandas correspondientes a ambos ligandos y sus complejos se reportan en la tabla 1.

TABLA 1

FRECUENCIAS DE LAS PRINCIPALES BANDAS DE ABSORCION DE LA ActSC Y LA AITSC Y SUS COMPLEJOS

compuesto	ν C=N ⁺ δ NH ₂	ν C=S
ActSC	1 503	860
Co(ActSC) ₂ Cl ₂	1 557	744
Ni(ActSC) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	1 550	744
Zn(ActSC) ₂ Cl ₂	1 440	780
AITSC	1 523	813
Co(ALTSC-H) ₂ Cl ₂ ·3H ₂ O	1 557	760 740
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	1 550	767, 754 (h)
Cu(ALTSC-H)Cl ₂ ·H ₂ O	1 544	754

Del análisis de las frecuencias, en los cuales aparecen los compuestos sintetizados con respecto al ligando libre se puede determinar a través de qué átomos se coordinan la tiosemicarbazona de la acetona y la tiosemicarbazona del acetaldehído a los metales objeto de estudio. Como puede observarse, la frecuencia a la cual aparece la banda ν C=S es menor en los complejos respecto al ligando libre, lo que demuestra que la coordinación ocurre por medio del átomo de azufre. Para el caso de la banda

ν C=S es menor en los complejos respecto al ligando libre, lo que demuestra que la coordinación ocurre por medio del átomo de azufre. Para el caso de la banda ν C=N⁺ δ NH₂, ésta aparece a mayores frecuencias en los complejos con respecto al ligando libre, lo que demuestra la coordinación a través del átomo de nitrógeno imínico. Por ello, se puede decir que tanto la tiosemicarbazona de la acetona como la del acetaldehído se comportan como ligandos bidentados, coordinándose a través de los átomos de azufre y de nitrógeno imínico, resultado éste que concuerda con lo planteado en la literatura para la tiosemicarbazona de la acetona. /5-7/

Al comparar los complejos obtenidos con ambas tiosemicarbazonas (tablas 2 y 3) se observa que en el caso de la tiosemicarbazona del acetaldehído se logra el complejo de cobalto (III). Esto pudiera explicarse a través de la mayor fortaleza de la tiosemicarbazona

de la acetona como ligando, debido al mayor carácter π aceptor del nitrógeno imínico en este caso. Este hecho también pudiera explicar la mayor acidez del protón del NH en la tiosemicarbazona del acetaldehído, por lo que este protón pu-

diera cederse con mayor facilidad que en la tiosemicarbazona de la acetona, obteniéndose en el caso de los complejos de cobalto (III) y cobre (II) que la tiosemicarbazona del acetaldehído se deprotona.

TABLA 2
RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL

compuesto	% M		% X		% N		% H ₂ O	
	cal.	obt.	cal.	obt.	cal.	obt.	cal.	obt.
Co(AcTSC) ₂ Cl ₂	15,02	15,45	18,08	17,92	21,43	21,09	-	-
Ni(AcTSC) ₂ Cl ₂ .H ₂ O	14,32	14,05	17,34	18,50	20,49	20,2	4,39	6,03
Zn(AcTSC) ₂ Cl ₂	16,39	15,60	17,83	16,70	21,08	21,88	-	-
Co(ALTSC-H) ₂ Cl.3H ₂ O	15,47	14,30	9,33	9,20	22,07	-	16,78	15,16
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ .4H ₂ O	13,46	13,10	16,29	15,70	19,27	-	16,52	16,40
Cu(ALTSC-H)Cl.H ₂ O	27,24	26,30	15,24	14,20	18,02	-	7,72	7,07

TABLA 3

COLOR, MOMENTO MAGNETICO Y CONDUCTIVIDAD MOLAR DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

compuesto	color del sólido	μ_{eff} (MB)	Λ (cm ² mol ⁻¹ Ω)
Co(AcTSC) ₂ Cl ₂	azul-morado	4,44	83
Ni(AcTSC) ₂ Cl ₂ .H ₂ O	verde limón	3,36	94
Zn(AcTSC) ₂ Cl ₂	blanco	0	25
Co(ALTSC-H) ₂ Cl.3H ₂ O	carmelita	0	172
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ .4H ₂ O	azul	3,1	128
Cu(ALTSC-H)Cl.H ₂ O	verde	1,83	58

Del análisis de los derivatogramas se obtiene que los compuestos sintetizados se descomponen a bajas temperaturas, siendo los más estables los complejos que forma la tiosemicarbazona del acetaldehído, debido a que en ésta hay menor im-

pedimento estérico al formarse el complejo. Las temperaturas de descomposición y deshidratación se reportan en la tabla 4.

Las frecuencias, así como el valor del coeficiente de extinción en

TABLA 4
RESULTADOS DE LOS DERIVATOGRAMAS

compuesto	Tdesh (k)	Td (K)
Co(AcTSC) ₂ Cl ₂	-	400
Ni(AcTSC) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	330	395
Zn(AcTSC) ₂ Cl ₂	-	430
Co(ALTSC-H) ₂ Cl·3H ₂ O	310	435
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	380	420
Cu(ALTSC-H)Cl·H ₂ O	360	415

la región del visible de los compuestos sintetizados se reportan en la tabla 5. Si se analiza el valor del coeficiente de extinción para el complejo de cobalto (III) con la tiosemicarbazona del acetaldehído alrededor de 200 mol L⁻¹ cm⁻¹, puede interpretarse que sea mayor que el concebido para un complejo octaédrico, debido a robo de intensidad, al encontrarse esta transición cercana a las de transferencia de carga.

TABLA 5
ESPECTROS ELECTRONICOS EN SOLUCIONES METANOLICAS

compuesto	ν (cm ⁻¹)	ε (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)
Co(AcTSC) ₂ Cl ₂	17 300	28
Ni(AcTSC) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	13 500 25 200	7,8 52,0
Co(ALTSC-H) ₂ Cl·3H ₂ O	19 000	200
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	16 000	12
Cu(ALTSC-H)Cl·H ₂ O	16 800	45

Los resultados que se obtienen de las pruebas de citotoxicidad "in vitro" en la línea celular HS-5 de los compuestos sintetizados se reportan en la tabla 6. En ésta también se muestran los valores que se logran en la línea celular KB para el Cu (ALTSC-H) Cl·H₂O y la tiosemicarbazona del acetaldehído. Como puede observarse, los resultados que se alcancen para el complejo de cobre son alentadores. Si por otra parte, se tiene en cuenta que al comparar el espectro electrónico de este compuesto con la tiosemicarbazona libre, se muestra que el máximo de absorción se corre desde

los 38 000 cm⁻¹ hasta 36 000 cm⁻¹ y que la intensidad de absorción disminuye en el tiempo, y que un resultado similar se observa para Fe(III) y Co(III). También se podría plantear que el mecanismo de acción antitumoral de las tiosemicarbazonas no tendría que corresponder necesariamente con lo planteado por Sartorelli /9/, ya que el efecto quelante de las mismas debiera estar más favorecido cuando la tiosemicarbazona no se encuentra coordinada o al menos cuando lo está en complejos con número de coordinación 4 ó 5. Esto hace suponer que puedan existir alternativas de mecanismo de acción

antitumoral para las tiosemicarbazonas, como el planteado por Cao y Díaz /10/ a través de procesos redox.

Entre la tiosemicarbazona de la acetona y la del acetaldehído resul-

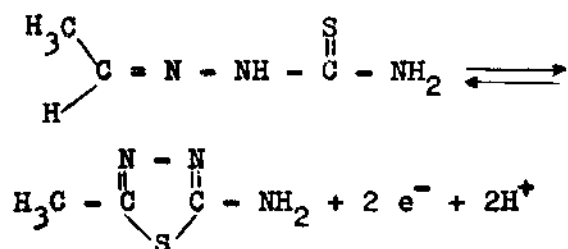
ta de mayor citotoxicidad la tiosemicarbazona del acetaldehído y al determinar la actividad antitumoral "in vivo" para ésta en leucemia P-388, se obtiene que para una dosis

TABLA 6

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS "IN VITRO" DE LAS TIOSEMICARBAZONAS DE LA ACETONA Y EL ACETALDEHIDO Y SUS COMPLEJOS

compuesto	Línea Celular HS-5	Línea Celular KB
	DE ₅₀ (10 ⁻⁶ g/mL)	DE ₅₀ (10 ⁻⁶ g/mL)
ActTSC	58	-
Co(ActTSC) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	75	-
Ni(ActTSC) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	poco soluble	-
Zn(ActTSC) ₂ Cl ₂	52	-
ALTSC	6	4
Ni(ALTSC) ₂ Cl ₂ ·4H ₂ O	33	-
Cu(ALTSC-H)Cl·H ₂ O	7	7

de 4.10⁻⁶ µg/mL se observa un incremento del 45,4 % en la vida media de los animales tratados. Este resultado puede interpretarse a través de que la tiosemicarbazona del acetaldehído puede oxidarse con mayor facilidad que la tiosemicarbazona de la acetona, según la siguiente ecuación:



obteniéndose el 2-amino 1,3,4 tiazol, el cual presenta actividad antitumoral.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron los complejos que forma la ActTSC con los cloruros y bromuros de cobalto (II), níquel (II) y cinc (II) de fórmula general: M(ActTSC)₂X₂ y los complejos que forma la ALTSC de fórmula general: Co(ALTSC-H)₂Cl·3H₂O; Ni(ALTSC)₂Cl₂·4H₂O y Cu(ALTSC-H)Cl·H₂O, observándose que los complejos que forman la ALTSC son más estables.
2. Se caracterizaron los compuestos por análisis químico elemental, momento magnético, espectroscopia IR y electrónica, conductividad molar y análisis térmico diferencial.

3. Se propone una estructura octaédrica para los complejos de cobalto (III) y níquel (II) con la ALTSC y tetraédrico para el complejo con cobre (II).
4. Se determinó la citotoxicidad "in vitro" de los compuestos sintetizados, obteniéndose resultados interesantes para los complejos de cobre (II). Además se reporta la actividad antitumoral "in vivo" en ratones con leucemia P-388 para la ALTSC.

BIBLIOGRAFIA

1. BROCKMAN, R.W.; et al.: Cancer Res., No. 16, 167, 1956.
2. FRENCH, F.A.; et al.: J. Med. Chem., No. 13, p. 1117, 1970.
3. DECONTI, R.C.; et al.: Cancer Res., No. 32, p. 455, 1972.
4. ABLOV, A.V.; N.V. GUERBELEN: J. Inorg. Chem., No. 9, p. 46, Russ., 1964.
5. BELLETTI, G.; et al.: Inorg. Chem. Acta, No. 27, p. 269, 1978.
6. BEECROFT, B.; M.J.M. CAMPBELL; R. GRZESKOWIAK: J. Inorg. Nucl. Chem., No. 36, p. 55, 1974.
7. PRADHAN, B.; D.V. RAMANA RAO: J. Indian Chem. Soc., No. 54, pp. 136-138, 1977.
8. GINGRAS, B.A.; R.W. HORNAL; C.H. BAYLEY: Can. J. Chem., No. 38, p. 712, 1960.
9. SARTORELLI, H.C.; K.C. AGRAWAL; E.C. MOORE: Biochem. Pharm., No. 20, p. 3119, 1971.
10. CAO, R.; A. DIAZ: Bol. Univ. BTJ, No. 2, pp. 11-14, 1983.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

INFORMACION A LOS LECTORES

ARAUJO RUIZ, J. A.; G. TORRICELLA MORALES y T. MANRESA:

Sistemas de programas para la reproducción de las fichas catalográficas de los libros. Manual del usuario. Folleto.

Editado por el DICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, 1986.

La reproducción de las fichas catalográficas de libros y revistas se realiza, en la mayor parte de las bibliotecas del país, mecanográficamente: la utilización del "Sistema de Programas para la reproducción de las fichas catalográficas de los libros" permite eliminar esta tediosa tarea; además posibilita crear una Base de Datos a partir de la información catalográfica de los documentos procesados, y también elimina los frecuentes errores mecanográficos. La configuración mínima y el software básico necesario para utilizar el sistema consta de: microcomputadora con cp/m-80 o cp/m-86, con una unidad de disco de 5 1/4 ó 8", impresora de matriz, paquete de programas DBASE II o DBASE III.

El paquete de programas de aplicación para la reproducción de las fichas catalográficas es transparente al usuario, y consta de 5 programas principales: entrada de datos, revisión del fichero, impresión de fichas topográficas, impresión de fichas principales, e impresión de fichas secundarias (por materias, por coautor, por título o editor, etc.). La impresión se realiza de acuerdo con lo establecido para el segundo nivel de descripción en la NC- 39-07 : 82 "Descripción Bibliográfica de Libros y Folletos".

La reproducción de 40 a 70 fichas catalográficas requiere el trabajo de una mecanógrafa durante 8 horas. El sistema de programas permite reproducir en 8 horas, alrededor de 400 fichas, lo que es equivalente al trabajo de aquella en 44 horas laborales.

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

SINTESIS DE LOS DISACARIDOS 2 - ACETAMIDO - 2 - DESOXI - 3 - O - β - D - GALACTOPIRANOSIL - D - GALACTOSA Y D - GLUCOSA

V. Fernández Santana, V. Vérez Bencomo*, L. González, C. S. Pérez

Facultad de Química, Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se reporta la síntesis de los disacáridos Gal β (1-3)GalNAc y Gal β (1-3)GalNAc, ambos de importancia biológica, por glicosilación de los derivados 4,6-O-benzilidénicos de los bencil glicosidos correspondientes con acetobromogalactosa en dicloroetano-acetonitrilo, utilizando cianuro de mercurio como catalizador.

ABSTRACT

The chemical synthesis of biological important disaccharides Gal β (1-3)GalNAc and Gal β (1-3)GalNAc was achieved starting from the corresponding benzyl 4,6-O-benzylidene derivatives and acetobromogalactose in dichloroethane-acetonitrile using mercuric cyanide as catalyst.

INTRODUCCION

El disacárido 2-acetamido-2-deoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-galactopiranososa es el determinante antigénico de Thomsen-Friedenreich, un antígeno de los glóbulos rojos que normalmente está enmascarado y aparece sólo cuando son tratados con la neuraminidasa. /1/ El interés por el antígeno TF ha renacido al encontrarse de forma selectiva en ciertos tumores.

La misma estructura forma parte de los gangliósidos G_{D1b} y G_{M1} /2/

y además está probablemente implícita en la adhesión de las Neisserias a las mucosas, especialmente N.gonorrhoeae. /3/

El disacárido 2-acetamido-2-deoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-Glucopiranososa es uno de los componentes de los oligosacáridos de la leche, además es un intermediario que puede transformarse en el disacárido antes mencionado por inversión de la configuración del hidroxilo 4 de la unidad de glucosamina.

La síntesis química de diversas estructuras que contienen el disacárido TF ha sido emprendida por varios grupos. /4-7/ La obtención del disacárido como unidad básica se lleva a cabo por un método /8/ que tiene como principal desventaja el bajo rendimiento en la etapa de glicosilación. A continuación reportamos un estudio de la reacción que permite elevar el rendimiento de un 34 % a un 100 % aproximadamente.

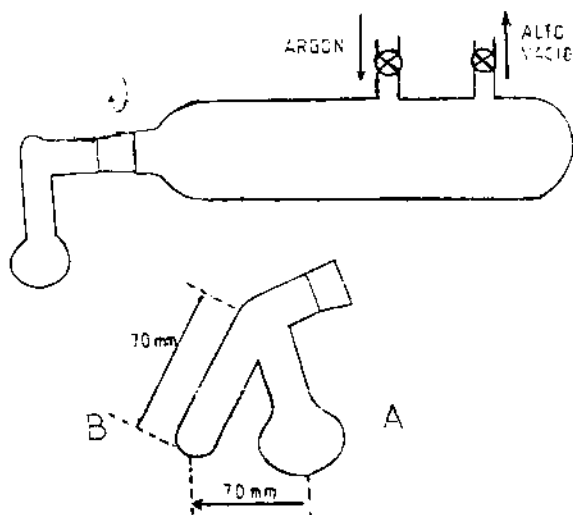
* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

Técnicas generales: Las evaporaciones se realizaron a vacío a una temperatura inferior a 60°C . La cromatografía en capa delgada (CCD) se realizó en placas de $2,5 \times 7,5$ cm para el seguimiento de las reacciones o de 5×20 cm para las determinaciones de pureza usando silicagel G 60 de la Merck activadas a 120° por espacio de una hora. Los puntos de fusión se realizaron en un equipo Boethius (RDA) y están sin corregir. La rotación específica se realizó en un equipo POLAMAT A (RDA).

Los espectros de RMN^{13}C se realizaron en un equipo JEOL Fx 90 Q en cloroformo deuterado utilizando TMS como patrón interno. Los productos 1, 2 y 6 fueron obtenidos siguiendo las técnicas descritas en la literatura. /8-9/

Reacciones de glicosilación.

Las reacciones de glicosilación se llevaron a cabo en un equipo especialmente diseñado al efecto que consta de dos compartimientos como se muestra en la figura 1. En el compartimiento en forma de balón (A) se coloca el componente alcohólico (260 mg, 0,65 m moles) y cianuro de mercurio pulverizado (164 mg, 0,65 m moles). En el compartimiento B se coloca la acetobromogalactosa (546 mg, 1,33 m moles) y un magneto. Se seca a alto vacío por espacio de varias horas y luego se destilan unos 5 mL de solvente seco a cada uno de los recipientes. Se vierte el contenido del recipiente B sobre A, gi-



rando el equipo alrededor de la boca 24. Se desconecta del vacío y se introduce argón seco en el sistema. El equipo se separa finalmente bajo ligera presión de argón y se agita la mezcla reaccionante por espacio de 24 horas. Se diluye con 25 mL de cloroformo, se lava con solución de yoduro de potasio al 10 %, con solución de bicarbonato saturada, con agua, se seca y se evapora. Para una mejor separación cromatográfica el sirope resultante es acetilado con anhídrido acético y piridina (1:1, v/v, 4 mL) durante 12 horas, se evapora y se separa por cromatografía de columna utilizando silicagel (70-230 mesh) y dicloroetano-acetona 10-1 como solvente. Se obtuvieron los siguientes productos:

Bencil 2-acetamido-4,6-O-benciliden-2-desoxi-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galactopiranosil)- α -D-galactopiranosido 3. A partir de 1 y 2 en acetonitrilo-dicloroetano se obtiene el producto con un 99 % de rendimiento (470 mg). R.M.N.¹³

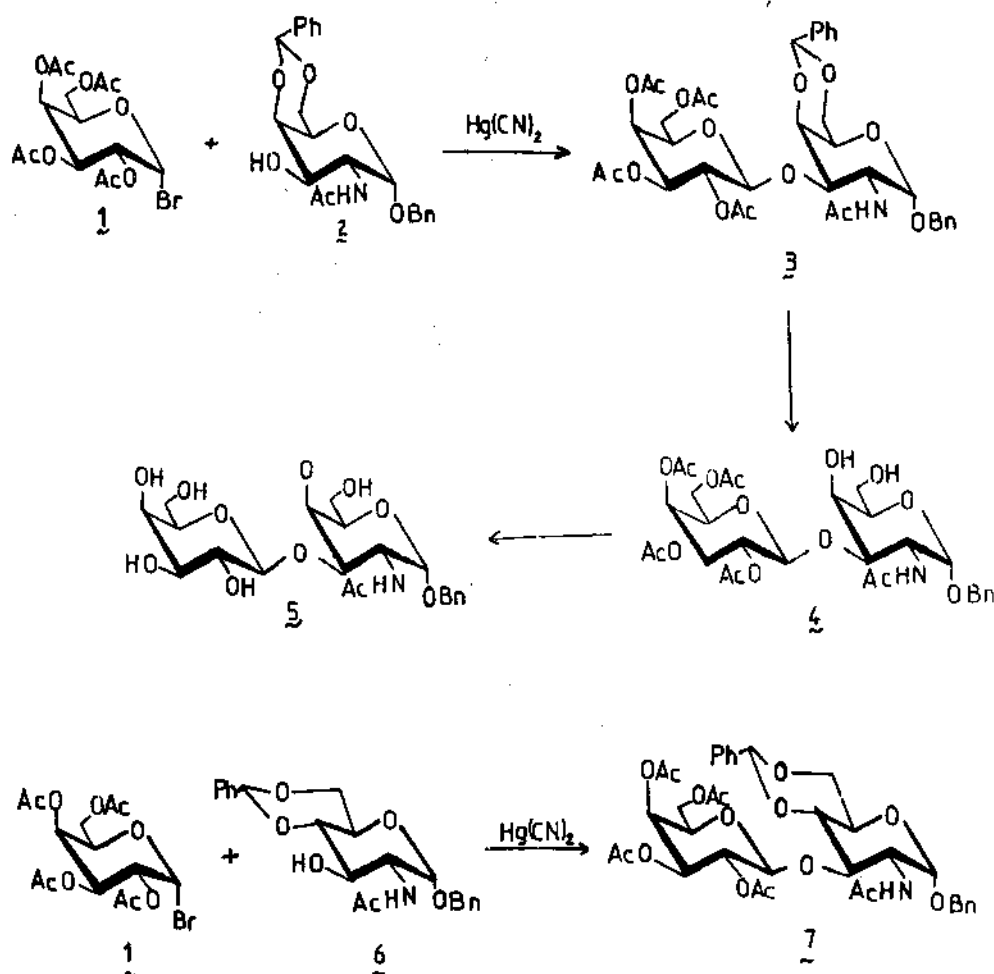
C: δ 169,5-176,8 (C=O, acetato) 126.3-128.7 C(O-aromáticos) 101.1 (C-1' β) 100.8 (C-benciliden) 98.3 (C-1' α) 78.6, 77.1, 75.7, 74.2, 71.0, 70.4, 69.3, 69.0, 67.1, 63.4, 61.5 (C-esqueleto) 48.3 (C-2) 20.6 (Me, NHAc) 23.3 (Me, Ac).

Bencil 2-acetamido-4,6-O-benciliden-2-desoxi-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galactopiranosil)- α -D-glucopiranosido 3. A partir de 1 y 6 en acetonitrilo-dicloroetano 1:1, Rendimiento 470 mg (99 %). El producto cristalizado de éter. P.F. 174-6°, $[\alpha]_D^{+42}$ (c 1.0 cloroforme). Lit(10) P.F. 176-7°, $[\alpha]_D^{+40}$ (c 1.4 cloroforme) RMN¹³ C: δ 100,9 (C-1' β)

100.7 (C-benciliden) 97.6 (C-1' α) 52.6 (C-2).

Bencil 2-acetamido-2-desoxi-3-O-(β -D-galactopiranosil)- α -D-galactopiranososa 5.

El derivado del disacárido 3 es hidrolizado con ácido acético 60 % durante 30 minutos a 100 °, luego de transcurrida la reacción se evapora, se seca a vacío y se desacetila con metóxido de sodio 0.1 % en metanol de donde cristaliza directamente el bencil glicósido del disacárido. Rendimiento 156 mg, 33 %. P.F. 254-6 °. Lit (8). P.F. 251-3°.



RESULTADOS Y DISCUSION

En la literatura se reporta /8/ la glicosilación de 2 con acetobromogalactosa 1 en tolueno-nitrometano a 60 °. El disacárido se obtiene con un rendimiento de solo el 34 %, siendo el problema fundamental la baja solubilidad del alcohol 2 en los sistemas clásicamente empleados para la reacción de Helferich: acetonitrilo o benceno-nitrometano. En nuestro trabajo estudiamos inicialmente la glicosilación del derivado de la glucosina 6, muy similar a 2 por su solubilidad y de más fácil acceso. Se diseñaron las condiciones que excluyen totalmente la humedad (ver parte experimental). En dicloroetano el alcohol 6 (2 también) es bastante soluble, no así el catalizador por lo que la reacción es lenta y conduce al disacárido 7 con un 39 % de rendimiento. La resonancia magnética nuclear ^{13}C permitió corroborar la estructura del disacárido. En el espectro se observan las señales características del C-anomérico de la glucosina (97,6) y de la galactosa (100,9) y la señal correspondiente al C-bencilidénico (100,7). La ausencia de otras señales en los alrededores de 97 ppm indican que no se formó el isómero α en cantidades detectables por rmn.

En acetonitrilo, el cianuro de mercurio es muy soluble, no así ninguno de los derivados hidroxílicos estudiados 2 ó 6, la reacción con 2 es igualmente lenta terminando luego de 24 horas lo que se pue-

de comprobar por la disolución del alcohol en la mezcla reaccionante. El rendimiento de disacárido es de un 36 %. Su espectro de RMN ^{13}C es idéntico al del producto obtenido en dicloroetano no observándose tampoco la formación de isómero α .

Aprovechando las ventajas de cada solvente estudiamos la reacción en una mezcla de dicloroetano-acetonitrilo 1:1, destilando el acetonitrilo sobre la acetobromogalactosa y el dicloroetano en el recipiente A. La reacción es más rápida y completa que en los casos anteriores, luego de acetilar los productos crudos para una mejor separación cromatográfica se obtiene el disacárido con un rendimiento cercano al 100 %. Se procedió entonces a estudiar la condensación del derivado alcohólico de la galactosamina 6 en la mezcla de solventes, encontrándose que la reacción es también muy rápida y completa al tiempo que conduce a 7 cuantitativamente. En el espectro de R.M.N. ^{13}C se observan las señales características del carbono bencilidénico (100,8) y dos átomos de carbono anoméricos 101,1 (C-1' β) y 98,3 (C-1 α). No se aprecian señales características del disacárido enlazado α .

CONCLUSIONES

La glicosilación de los derivados 2 y 6 de la glucosamina y la galactosamina con acetobromogalactosa transcurre mucho mejor en dicloroetano-acetonitrilo con cianuro de mercurio como catalizador.

BIBLIOGRAFIA

1. UHLENBRUCK, G.: Immunol. Commun., No. 10, pp. 251-64, 1981.
2. KLENK, E.; V.N. HENDRICKS; W. GIELEN: Z. Physiol. Chem., vol. 330, p. 140, 1962.
3. MARDH, P.A.; S. SVENSON: Eur. Patt. Appl. EP, Vol. 89, p. 939.
4. VEREZ BENCOMO, V.; P. SINAY: Glyco-conjugate J., No. 1, pp. 5-8, 1984.
5. RATCLIFFE, R.M.; D.A. BAKER, R.U. LEMIEUX: Carbohydr. Res.; No. 93, pp. 35-41, 1981.
6. PAULSEN, H.; J.P. HOLCK: Carbohydr. Res., No. 109, pp. 89-107, 1982.
7. DILL, K.; et al.: Carbohydr. Res., No. 142, pp. 11-20, 1985.
8. FLOWERS, H.M.; D. SHAPIRO: J. Org. Chem., No. 30, pp. 2041-3, 1965.
9. GROSS, P.H.; R.W. JEANLOZ: J. Org. Chem., No. 32, p. 2759, 1967.
10. FLOWERS, H.M.: Methods Carbohydr. Chem., No. 6, pp. 357-61, 1972.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ESPECTROS ELECTRONICOS DE LA TIOSEMICARBAZIDA Y ALGUNAS TIOSEMICARBAZONAS

A. Novoa Castiel, R. Cao Vázquez, J. R. del Bosque Arín

I.S.P. "Frank País" y Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se registraron los espectros de absorción U.V. de la tiosemicarbazida y diferentes tiosemicarbazonas de aldehídos (alifáticos y aromáticos), cetonas (alifáticas y aromáticas) y cetoácidos en disoluciones acuosas diluidas. Las bandas registradas fueron asignadas a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y la asignación de los cromóforos que la originan se propone a partir del análisis de los equilibrios tautoméricos que existen en disolución acuosa para este tipo de sustancias.

ABSTRACT

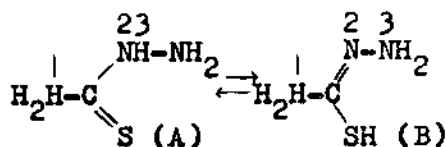
The U.V. absorption spectra of thiosemicarbazida and different thiosemicarbazones of aldehydes (aliphatic and aromatic), ketones (aliphatic and aromatic) and ketoacids, in diluted aqueous solutions, have been recorded. The assignment of the bands recorded to $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions was made from the discussion of tautomeric equilibrium that takes place in aqueous solution for these substances.

INTRODUCCION

La tiosemicarbazida (HTSC) y las tiosemicarbazonas han sido motivo de una atención especial desde el descubrimiento de sus propiedades biológicas, demostrándose su actividad frente a la tuberculosis, influenza, viruelas y ciertos tipos de tumores /1/, considerándose que el principio activo está dado

por sus quelatos con ciertos metales de transición /2/ y no por la tiosemicarbazida o tiosemicarbazona en sí.

La tiosemicarbazida es una tioamida sustituida por un resto hidrazínico que, en estado sólido, existe en forma del siguiente equilibrio tautomérico tioceto-ticenol en el que predomina la forma A (97 %) . /3/



Los estudios de la estructura cristalina de la tiosemicarbazida, realizados por difracción de rayos X /4/, demuestran que la molécula es plana con excepción de los átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno 3, lo que unido a los valores de las distancias de enlace (CS=170,1 pm; CN (1) = 132,5 pm; CN(2)=132,0 pm y N(2)N(3)=141,2 pm) sólo es interpretable a partir de la conjugación de la densidad electrónica π sobre los átomos de C, N(1), N(2) y S.

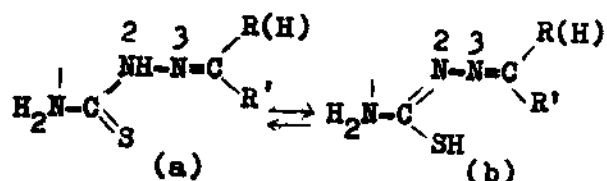
Las tiosemicarbazonas, obtenidas mediante reacciones de condensación entre las tiosemicarbazidas y alde-

Presentado 2-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

hídos o cetonas, al igual que las segundas pueden presentar equilibrios del tipo:



En las tiosemicarbazonas, el protón del N(2) es más ácido y la forma (b) más favorecida respecto a las tiosemicarbazidas. /5/

Dada la complejidad de estos compuestos, existe muy poca literatura sobre los espectros UV-Visible de los mismos. Sobre los espectros en esta región sólo cabe mencionar el trabajo de Sanström /6/ para compuestos análogos: tioamidas y tiohidrazonas en los cuales se asignan las bandas observadas a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ que experimentan notables corrimientos batocrómicos con el incremento de la conjugación resultante de la adición de compuestos carbonílicos $\alpha - \beta$ insaturados a la tiohidrazida.

Por otra parte, los espectros de las tiohidrazonas son analizados en relación con la posible existencia de formas tautoméricas. Por esta razón, el objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de los espectros electrónicos de la tiosemicarbazida y las tiosemicarbazonas del: acetaldehído (ALTSC), acetona (ACTSC), benzaldehído (BTSC), acetofenona (ATSC), furfural (FuTSC) y ácido fórmico (FTSC), pirúvico (PTSC), acetoacético (AATSC) y lebulínico (LTSC).

PARTE EXPERIMENTAL

Equipos: Los espectros UV fueron registrados en un espectrofotómetro Specord UV-Vis en el intervalo de 200-350 nm empleando cubetas de cuarzo de 0,1; 0,2 y 4 cm, utilizando como referencia una solución MeOH : H₂O = 1:250.

Reactivos: Todos los reactivos empleados eran de calidad PA. La tiosemicarbazida se recristalizó previamente de agua caliente.

Las disoluciones fueron preparadas a concentraciones de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L y $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, disolviendo inicialmente las tiosemicarbazonas en metanol y completando con agua hasta alcanzar la proporción MeOH : H₂O = 1:250.

Igualmente se prepararon disoluciones análogas en proporciones tiosemicarbazona : HCl ó NaOH = 1:5 y 1:10.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tiosemicarbazida (HTSC) Según se observa en la tabla 1, los elevados valores de los coeficientes de extinción para ambas bandas indican que deben ser originadas por transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$

Tabla: Bandas de absorción de la tiosemicarbazida.

El hecho de que se observen dos transiciones de este tipo puede justificarse a partir del ya mencionado equilibrio tautomérico que existe en disolución, corroborado por nosotros a través del espectro IR registrado para una disolución acuosa saturada de la tiosemicarbazida, en el que se aprecia una banda po-

co intensa a $2\ 100\text{ cm}^{-1}$ asignable a la vibración de valencia S-H. Como esta banda se caracteriza por su

intensidad, según lo observado, es de suponer que la forma tautomérica B se encuentre poco favorecida.

TABLA 1
BANDAS DE ABSORCION DE LA TIOSEMICARBAZIDA

Disolución	Banda I*		Banda III	
	λ/nm	E	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	E_{max}
HTSC	200	9 000	237	9 375
HTSC : HCl	200	9 750	237	9 500
HTSC : NaOH	200	> 25 000	237	8 750

* Esta banda debe presentar el máximo en UV-lejano ($< 200\text{ nm}$)

A partir de esta consideración general la banda III debe tener como origen el cromóforo C = S, ya que estudios de estas bandas para otros compuestos tiocarbonílicos la ubican entre 235-320 nm /7/ y con coeficientes de extinción mayores o iguales que 10^4 . Por otra parte, la banda I, cuyo máximo se encuentra en la región UV lejano, debe tener como origen el cromóforo C = N de la forma tautomérica B. A modo de confirmación se podría señalar el aumento notable de la intensidad de esta banda en medio básico, en el cual se favorece la deprotonación del nitrógeno 2.

La modificación de los coeficientes de extinción en medio ácido es muy pequeña, lo que indica que prácticamente no influye en el equilibrio tautomérico.

Tiosemicarbazonas:

Tabla 2: Bandas de absorción de las tiosemicarbazonas.

Tabla 3: Bandas de absorción de las tiosemicarbazonas en disoluciones básicas.

En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados de los espectros registrados para las tiosemicarbazonas en medio normal y básico respectivamente. En el caso de los resultados en medio básico (tabla 3) no se reporta la banda II por no experimentar variaciones notables, siendo interesante sólo en el caso de la tiosemicarbazona del ácido fórmico para la cual aparece 212-222 nm como un hombro de intensidad elevada.

En medio ácido, de forma general, las tiosemicarbazonas experimentan hidrólisis con la consiguiente formación de tiosemicarbazida y el compuesto carbonílico

TABLA 2

BANDAS DE ABSORCION DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

Tiosemicarbazona	Banda I		Banda II (h)	Banda III	
	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}		λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
PTSC	> 200	~11 250	no existe	242	14 000
ALTSC	206-212	9 875	212-222	261	17 750
ACTSC	206-212	9 875	222-232	264	17 000
LTSC	206-212	9 250	222-232	265	16 000
AATSC	206-212	7 500	222-232	267	20 500
PTSC	206-216	10 000	227-240	284	17 000
ATSC	> 200	-	212-222	298	18 500
BTSC	> 200	-	212-222	307	32 500
FuTSC	204-208	14 000	212-232	317	37 500

(h) - hombro

TABLA 3

BANDAS DE ABSORCION DE LAS TIOSEMICARBAZONAS EN DISOLUCIONES BASICAS

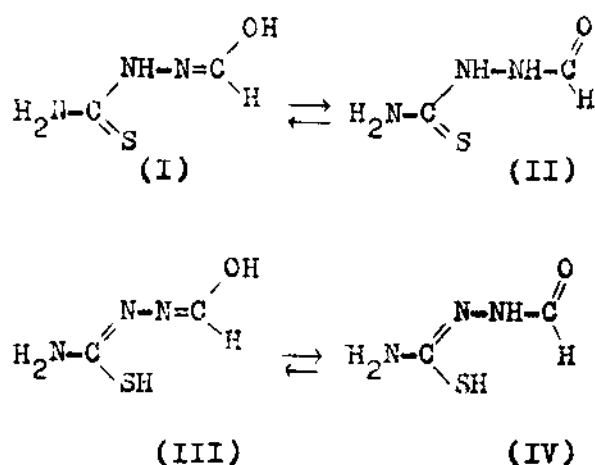
Tiosemicarbazona	Proporción		Banda I		Banda III	
	TSC	: NaOH	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
ALTSC	1	: 10	<200	~25 000	261	14 500
	1	: 5	<200	~25 000	261	16 500
ACTSC	1	: 10	<200	~25 000	267	14 000
	1	: 5	<200	~25 000	267	16 500
AATSC	1	: 10	<200	~25 000	267	16 500
	1	: 5	<200	~25 000	267	16 500
ATSC	1	: 10	<200	~15 000	300	14 500
	1	: 5	<200	~15 000	300	14 000
BTSC	1	: 10	<200	~15 000	310	21 250
	1	: 5	<200	~15 000	310	23 750
FuTSC	1	: 10	<200	~15 000	324	23 750
FTSC	1	: 10	<200	~25 000	268	12 500

correspondiente. Por esta razón en todos los casos, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente largo, se observa que para todas las tiosemicarbazonas la banda II desaparece y las bandas I y III se corren hipsocrómicamente hacia posiciones características de la tiosemicarbasida. En este sentido ca-

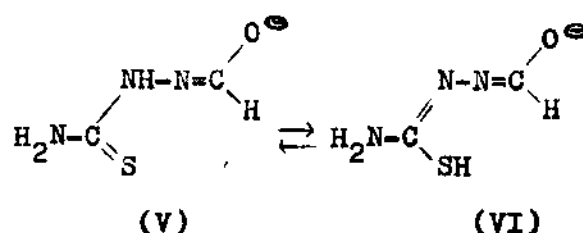
be señalar que la concentración de tiosemicarbasida formada, calculada a partir de la absorbancia de la banda III, arroja valores muy cercanos a $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L tal y como era de esperar. Estas transformaciones no son apreciables en los casos de las tiosemicarbazonas del ácido fórmico, benzaldehído y fur-

fural que parecen ser muy resistente a la hidrólisis, ácida aún a pH menores de 2.

Al igual que en el caso de la tiosemicarbazida, los elevados coeficientes de extinción hallados indican que las transiciones electrónicas causantes de las bandas son de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Sin embargo, a diferencia de la tiosemicarbazida, las tiosemicarbazonas presentan una tercera banda (II) en forma de un hombro de la banda I, caracterizada por una intensidad elevada, la cual podría ser asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromóforo $N(3) = C$ (no existente en la tiosemicarbazida). Una posible confirmación de esta asignación es el hecho de que el espectro de la tiosemicarbazona del ácido fórmico es muy similar al de la tiosemicarbazida, ya que el mismo presenta un equilibrio tautomérico entre cuatro especies por existir también las formas ceto-enólicas (II, I respectivamente) : /8/

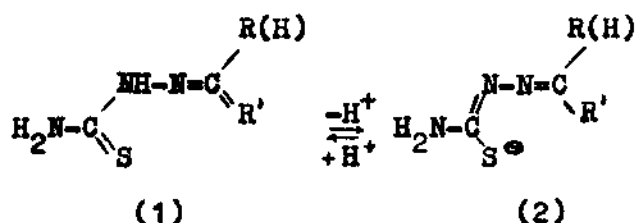


De estas cuatro formas tautoméricas aparentemente predominan las formas (II) y (IV) según los espectros IR registrados en estado sólido y en disolución acuosa. Ello justificaría la no existencia de la banda II que se plantea originada por el cromóforo $C = N$ (3). Esto se hace más evidente en medio básico, ya que al ocurrir la deprotonación de la tiosemicarbazona del ácido fórmico se establecería predominantemente el siguiente equilibrio: /8/



Con ello se justifica el hecho de que en medio básico aparezca la banda II característica de las demás tiosemicarbazonas.

Las bandas I y III para las tiosemicarbazonas deben tener el mismo origen que se les propuso en la tiosemicarbazida, esto es los cromóforos $C = N$ (2) y $C = S$ respectivamente debido a la existencia del equilibrio tautomérico tioce-to-tioenólico. Una posible confirmación de este hecho es que la banda I experimente un notable incremento en su intensidad al registrarse el espectro en medio básico, donde debe ocurrir la deprotonación:



La forma (2) podría ser la predominante ya que es la que provoca un incremento en la conjugación y con ello se justificaría el ligero corrimiento batocrómico que experimenta la banda III en la mayoría de los casos en medio básico. El considerar predominante la forma (2) también se sustenta en el hecho de que para todas las tiosemicarbazonas se aprecia una disminución de la intensidad de la banda III en medio básico.

De una comparación entre los espectros de la tiosemicarbazida y las tiosemicarbazonas se observa que estas últimas presentan la banda III a mayores longitudes de onda y con coeficientes de extinción mucho mayores. Por otra parte, al comparar las tiosemicarbazonas entre sí, se aprecia que la posición de la banda III está más cerca del visible y es de mayor intensidad en los casos en que las tiosemicarbazonas son derivados aromáticos y del ácido pirúvico, probablemente debido al aumento de la conjugación de la densidad electrónica π .

CONCLUSIONES

Las transiciones electrónicas que originan las bandas que se registran en los espectros electrónicos de disoluciones acuosas diluidas de la tiosemicarbazida y tiosemicarbazonas son de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

El origen de las bandas I (menos de 200 a 216 nm), II (212 a 240 nm) y III (más de 237 nm) está dado probablemente por los cromóforos C = S respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. CAMPBELL, M.J.M.: Coord. Chem. Rev., No. 2, p. 279, 1975.
2. CRIM, J.A.; H.G. PETERING: Cancer Res., No. 27, p. 1278, 1967.
3. AKBAR-ALI: Coord. Chem. Rev., No. 13, p. 101, 1974.
4. HANSEN, F.; R.G. HAZELL: Acta Chem. Scand., No. 23, p. 1359, 1969.
5. PEREZ, C.; et al.: "Estudio por espectroscopia RMN- ^1H y de ^{13}C de complejos diamagnéticos de tiosemicarbazida y de algunas tiosemicarbazonas", V Conferencia de Ciencias Naturales, Universidad de La Habana, 1986.
6. SANDSTRÖM, J.: Acta Chem. Scand., No. 17, p. 937, 1963.
7. RAO, C.N.C.: Espectroscopia ultravioleta y visible, editorial Alhambra s.a., p. 66 y siguientes, España, 1960.
8. DIAZ, A.; R. CAO: Características de los complejos de níquel (II) con la tiosemicarbazona del ácido fórmico, V Conferencia de Ciencias Naturales, Universidad de La Habana, 1986.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

INSTITUTO SUPERIOR PEDAGOGICO "FRANK PAIS", Santiago de Cuba

SINTESIS DE LAS SALES ALCALINAS DE 5 - FURFURILIDENRODANINAS - 5' SUSTITUIDAS

R. Reig, D. Torres

Facultad de Química, Universidad de La Habana.

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de 18 sales alcalinas de los 5-furfurilidenrodaninas 5'sustituidas, 15 de ellas no reportadas en la literatura. Se determinaron sus propiedades físicas y los datos de los espectros infrarrojos.

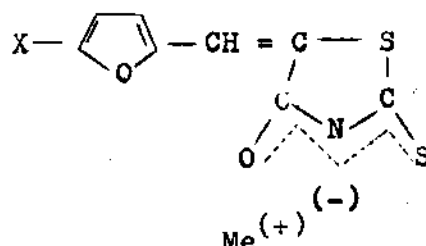
ABSTRACT

The synthesis of eighteen alkaline salts of 5-furfuryliden rhodanines 5'substituted is reported: fifteen of them are so far not described in the literature. The effect of substituents in position 5 in the furan ring on the shift of the C = O absorption band in the IR spectra is studied.

INTRODUCCION

Dentro de los compuestos derivados del furfural, los productos de condensación con la rodanina (2-tioxo-4-tiazolidenona) y sus derivados presentan un amplio espectro de propiedades bioactivas tales como fungicidas, antiartríticas, bactericidas, entre otras.

En el presente trabajo se sintetizaron 18 sales de litio, sodio y potasio de las 5-furfurilidenrodaninas 5' sustituidas de fórmula general:



Donde:

X = Cl, Br, I, CH₃, NO₂, H

Me = Li, Na, K

con el objetivo de analizar sus espectros infrarrojos y profundizar más tarde acerca del carácter del enlace del metal con el anión orgánico.

En un trabajo anterior /1/ se llevó a efecto la síntesis de las sales de litio, sodio y potasio de la 5-furfurilidenrodaninas demostrándose por medio de la espectroscopia infrarroja, que en todos los casos los átomos de O y N son los que intervienen directamente en el enlace con el metal, sin embargo, se encontró que el grupo tiocetónico prácticamente no interviene en la formación del enlace debido a que sus bandas características aparecen en el espectro, en la misma región que en el caso de la rodanina

(1 240 cm⁻¹, 1 030 cm⁻¹) .

Presentado 24-7-86

©Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

Sobre la base de los espectros IR de las sales, se investiga la influencia del sustituyente X con respecto a la estabilidad de las sales y sobre su estructura.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de la rodanina se utilizó el método propuesto por Julián y Sturgis /2/, en el cual primero se obtuvo el ditio-carbamato de amonio mediante la reacción de amoníaco gaseoso seco y frío con bisulfuro de carbono en medio etanol-eter-etílico. Posteriormente, a la mezcla de reacción se le adiciona una disolución de monocloroacetato de potasio para obtener el α -tiocarbamilacetato de potasio, el cual se cicla al ser adicionado sobre ácido clorhídrico concentrado y caliente.

Los 5-halofurfurales fueron obtenidos a partir de 5-bromofurfural /3/ por intercambio de halógenos según los siguientes métodos: el 5-clorofurfural se obtuvo por reacción con cloruro de litio /4/ y el 5-yodofurfural por tratamiento con yoduro de potasio. /3/

El 5-metilfurfural se logró a través del 2-metilfurano por reacción con POCl_3 /5/ y el 5-nitrofurfural fue sintetizado mediante la hidrólisis ácida del 5-nitrofurfural diacetato, el cual fue obtenido a partir de furfural con mezcla sulfonítrica. /5/

La condensación entre la rodanina y los 5-x-furfurales se rea-

lizó según /7/, usando cantidades equimolares de los mismos, en ácido acético como solvente y acetato de sodio como agente condensante.

La síntesis de las sales de potasio de la 5-furfurilidenrodanina 5' sustituidas, la llevamos a cabo disolviendo 0,1 mol de la rodanina correspondiente en la menor cantidad posible de dioxano y adicionando lentamente (para evitar el calentamiento) una cantidad equivalente de hidróxido de potasio (0,56g), disuelto en la menor cantidad posible de metanol absoluto.

La formación de la sal se evidencia porque el color de la solución varía de amarillo a rojo. Cuando se ha añadido toda la solución alcohólica de potasa, precipita la sal como un polvo rojo anaranjado muy fino.

Las sales de litio y sodio de las 5-furfurilidenrodaninas 5'-sustituidas se sintetizaron según el siguiente método: se disuelven 0,02 moles del metal alcalino (litio o sodio) en 50 mL de metanol absoluto y al metóxido alcalino preparado, de esta manera se le adiciona 0,02 moles de la rodanina correspondiente. A continuación se calienta la mezcla reactiva a reflujo hasta que la solución aparezca clara, acto seguido se evapora el metanol a la atmósfera.

Los puntos de fusión de todos los productos sintetizados fueron determinados en un microaparato

Boëtius con calentamiento de bloques y con una velocidad de 2 °C por minuto.

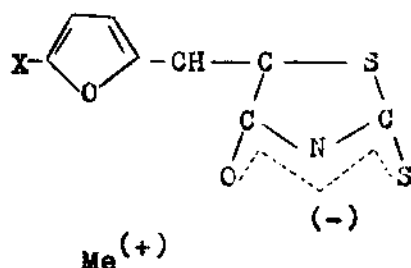
Los contenidos de azufre se determinaron siguiendo el método de Schöniger (volumétrico). El error permitido $\pm 0,3\%$.

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un espectrofotómetro Karl Zeiss UP-20 en la región de 400 - 3 500 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas usando pastillas de Kbr según la manera acostumbrada.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente trabajo se sintetizaron 18 sales de 5-furfurilidenrodanina 5' sustituidas, de las cuales 15 no están reportadas en la literatura.

Las sales sintetizadas tienen la siguiente estructura:



Donde:

X = Cl, Br, I, CH_3 , NO_2 , H

Me = Li, Na, K

Antes de realizar la síntesis de las sales fue necesario efectuar las siguientes reacciones:

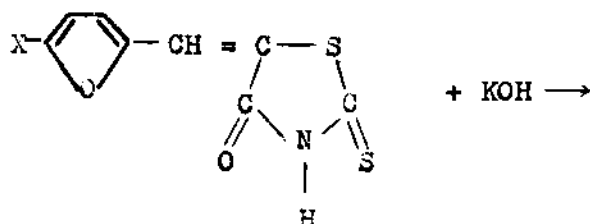
- Síntesis de rodanina
- Síntesis de los 5-halofurfurales
- Síntesis de 5-metilfurfural

- Síntesis de 5-nitrofurfural
- Síntesis de condensación entre rodanina y furfurales 5-sustituidas.

En la parte experimental se describen los procedimientos usados para cada una de estas síntesis. Los rendimientos obtenidos para la condensación de la rodanina con los furfurales 5-sustituidos y los puntos de fusión de los productos se muestran en la siguiente tabla.

X	% Rend.	P.F. °C
H	50	229
Cl	54	227-8
Br	59	2 19d
I	30	2 20d
CH_3	83	210-11
NO_2	94	204-5

La síntesis de las sales potásicas de las 5-furfurilidenrodaninas 5' sustituidas se realizó haciendo reaccionar cantidades equimolares de las 5-furfurilidenrodaninas 5' sustituidas e hidróxido de potasio, usando dioxano como solvente. Las sales en todos los casos precipitan de la solución como un sólido muy fino de color rojo. La reacción es la siguiente:



1 030-45 cm^{-1}). /7/ Esto demuestra que el grupo tiocarbonilo no participa directamente en el enlace con el metal.

El hecho de que las intensidades de las bandas carbonílicas correspondientes a las sales de potasio, sean mayores que las pertenecientes a las sales de litio y sodio, indica que el aumento dipolar de la transición vibracional es mayor para la sal potásica y menor para las de sodio y litio. Para estas últimas se observa la menor intensidad, lo que indica que en

este caso hay poco cambio en el momento dipolar de la vibración.

Como puede apreciarse en los espectros IR las bandas de estrechamiento $\nu \text{C}=\text{O}$ para las sales de potasio 5 sustituidos aparecen a mayor frecuencia que las de sodio, lo que hace suponer una mayor interacción entre el anión y el catión en la sal de sodio, disminuyendo el carácter de doble enlace del grupo carbonilo; además se observa que el cambio en el momento dipolar de la transición vibracional del grupo $\text{C}=\text{O}$ en la sal de

TABLA 1
SALES ALCALINAS DE 5-(5'-X-FURFURILIDEN)RODANINA

X	Metal	Rend. %	Pto.F. °C	Calculado/encontrado % s
H	Li	95	250 d	29.35/29.31
Cl	Li	91	120-5 d	25.45/25.46
Br	Li	91	110 d	21.57/21.50
I	Li	90	90 d	18.66/18.68
NO_2	Li	92	>200 d	24.55/24.47
CH_3	Li	99	100 d	27.71/27.76
H	Na	89	260 d	27.47/27.47
Cl	Na	98	215 d	23.90/23.90
Br	Na	95	200 d	20.80/20.60
I	Na	89	210 d	22.36/22.30
NO_2	Na	89	>250 d	22.99/23.22
CH_3	Na	82	>255 d	25.91/25.81
H	K	80	250 d	25.70/25.69
Cl	K	74	200 d	22.46/22.57
Br	K	56	170 d	23.50/23.58
I	K	48	185 d	27.56/27.40
NO_2	K	88	>250 d	21.72/21.92
CH_3	K	76	240 d	24.20/24.26

TABLA 2

DATOS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS (cm^{-1}). SALES ALCALINAS DE 5-(5'X FURFURILIDEN) RODANINA.

Sales de litio

X	$\nu \text{C} = \text{O}$	$\nu \text{C} = \text{C}_{\text{arom}}$	$\nu \text{C} = \text{N}$	$\nu \text{C} = \text{S}$	
H	-	1 580	- /07/	1 250 m	1 040 m
Cl	1 620 d	1 610 m	1 590 d	1 255 m	1 030 m
Br	1 620 d	1 600 m	1 540 d	1 250 m	1 030 m
I	1 620 d	1 590 m	1 540 d	1 255 m	1 030 m
CH_3	1 630 d	1 585 m	1 560 d	1 260 m	1 035 m
NO_2	1 635 d	1 610 m	1 595 m	1 245 m	1 045 m

Sales de sodio

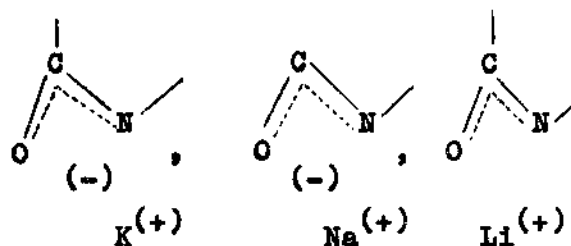
H	1 685 m	1 590 m	- /07/	1 250 m	1 040 m
Cl	1 635 d	1 595 m	1 550 d	1 250 m	1 030 m
Br	1 640 d	1 595 m	1 540 h	1 250 m	1 020 m
I	1 625 d	1 585 m	1 540 d	1 240 m	1 020 m
CH_3	1 630 d	1 585 m	1 530 h	1 255 m	1 030 m
NO_2	1 650 m	1 600 m	1 560 d	1 245 m	1 040 m

Sales de potasio

H	1 625 m	1 570 m	- /07/	1 240 m	1 030 m
Cl	1 625 m	1 595 f	1 555 m	1 250 m	1 025 m
Br	1 645 f	1 590 f	1 545 d	1 250 m	1 025 m
I	1 635 m	1 595 f	1 540 d	1 250 m	1 025 m
CH_3	1 640 m	1 600 m	1 560 m	1 240 m	1 030 m
NO_2	1 660 f	1 605 m	1 560 d	1 240 m	1 035m

potasio es mayor que en la de sodio, sugiriendo este fenómeno que existe una mayor interacción entre el anión y el catión en el caso de la sal de sodio y por tanto la ionización de esta sal es menor que en la de potasio.

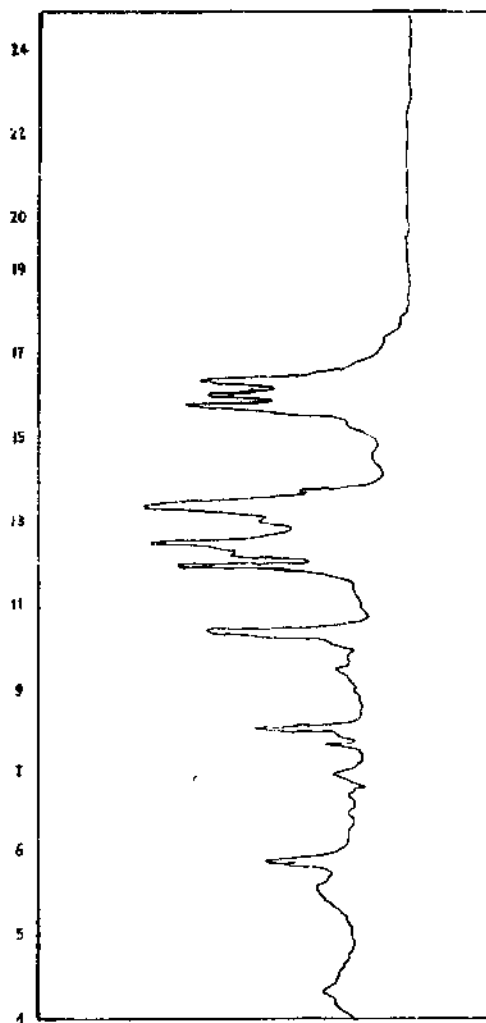
Estos datos corroboran lo planteado para las sales alcalinas de la 5-furfurilidenrodanina en relación con el carácter del enlace entre el metal y el anión de la rodanina. /7/ En las sales potásicas, el metal se encuentra más cercano al nitrógeno que en las sales sódicas y estas últimas más cerca del nitrógeno que en las de litio, como se muestra en el siguiente esquema:



En la figura 1 se observa el espectro infrarrojo de la sal de potasio de la 5-(5'-metilfurfuriliden) rodanina.

BIBLIOGRAFIA

1. MACIAS, A.; D. TORRES; I. BELETSKAYA: Zh. Org. Khim., tomo XV, p. 665, 1979.
2. JULIAN, P.; B. STURGIS: J. Am. Chem. Soc., No. 57, p. 1126, 1935.
3. NAZAROVA, Z.: Zhur. Obsch. Khim., No. 25, p. 539, 1955.
4. MOCELO, R., E. FORGHANEL: Monografía Ciencias, Serie Química, No. 12, 1972.
5. AGRONOMOF, A.; Yu. SHABAROV: Trabajos de laboratorio en Prácticas de Química Orgánica. Ed. Moscovkub Universiteta, p. 150, 1971.
6. GILMAN, N.; G. WRIGHT: J. Am. Chem. Soc., No. 52, p. 2550, 1930.
7. TORRES, D.: Tesis de Candidatura, CENIC, 1983.



FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

INVESTIGACION DE LAS RELACIONES DE CORRELACION EN EL ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION DE MINERALES

M. R. Catasús Portuondo*, J. T. Alvarez Romero**, A. Rueda Quintana**

Facultad de Química, Universidad de La Habana* y
Facultad de Física-Matemática, Universidad de Oriente**

RESUMEN

Con el objetivo de aplicar las relaciones de correlación al análisis de minerales fue estudiada la dependencia entre el grado de correlación de señales analíticas y auxiliares indicadoras de las fluctuaciones en las condiciones de excitación y de evaporación y el intervalo de exposición.

Se demostró que de acuerdo con las características de la muestra y de los elementos, existe un intervalo óptimo que garantiza altos coeficientes de correlación. Bajo estas condiciones se logra aumentar la precisión en las determinaciones de 1,5- 3 veces.

ABSTRACT

In order to use the correlation relationships to the analysis of minerals, the dependence between the degree of correlation of analytical and auxiliary signals following the fluctuations in the excitation and evaporation conditions and the exposition period was investigated. It was shown that according to the samples and elements characteristics exists an optimum range which permits high coefficients of correlations.

Under these conditions it was possible to increase the precision in 1,5 - 3 times.

INTRODUCCION

Uno de los problemas fundamentales del análisis espectral de emisión de minerales es la existencia de una serie de efectos que influyen en la intensidad de la línea espectral y que se manifiestan a través de los errores casuales y sistemáticos del procedimiento analítico. /1, 2/ Generalmente su corrección se realiza mediante la optimización de las condiciones experimentales o con ayuda del tratamiento matemático de la señal analítica.

En el primer caso, especial énfasis se hace en la composición del buffer espectral y la relación de dilución muestra: buffer. Dicha variante es la más difundida pero tiene como desventaja, el efecto negativo que produce sobre el límite de detección una alta relación de dilución, cuando es necesaria la determinación de trazas. El segundo caso es menos frecuente y por lo general su alcance es más limitado. En esta dirección han sido publicados una serie de

Presentado 27-8-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

trabajos basados en la utilización de señales auxiliares y la posterior corrección de la señal analítica. /3-7/

En las investigaciones donde se realiza la corrección con ayuda de la ecuación de regresión múltiple /8-11/ se ha demostrado la posibilidad de reducir el error de la medición hasta el límite impuesto por el tipo de registro empleado, lo que hace evidente la potencialidad de este método. Referente a esta temática pocas publicaciones han aparecido en las revistas científicas relacionadas con el análisis de minerales. Ello puede obedecer a las dificultades que se presentan en la búsqueda y obtención de señales con alto grado de parecido. Debido a la influencia que pueden tener, para lograr señales correlacionadas, los factores que presentan analogía con la cinética de evaporación, el presente artículo se aborda el estudio de la dependencia del período de exposición con respecto al grado de relación de señales analíticas y auxiliares, indicadoras de las fluctuaciones en las condiciones de excitación (fijación-excitación) y en las condiciones de evaporación (fijación-evaporación). Se investiga además el uso del parámetro Φ /12/ definido como el cociente de los tiempos de retardo α de las líneas que forman los pares estudiados como criterio de selección entre los pares analíticos y de fijación-evaporación por ser un parámetro que refleja

las propiedades de excitación y evaporación del par en cuestión.

$$\alpha = \frac{\int_0^t t I(t) dt}{\int_0^t I(t) dt} \quad \text{y} \quad \Phi = \frac{\alpha}{\alpha'}$$

Aquí t -tiempo de exposición
 $I(t)$ -intensidad de la línea espectral.
 α y α' - tiempos de retardo de las líneas comparadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras fueron excitadas en un arco de corriente alterna con una intensidad de corriente de 12 A. La radiación proveniente de la fuente fue dispersada en un espectrógrafo STE-1 en el intervalo espectral 252 - 337 nm y registrada en placas espectrales OKWO tipo WU-3; muestras de mineral laterítico y del concentrado de las minas de Aguas Claras en la provincia de Holguín. Luego fueron diluidas en una relación de dilución 1:1 en una mezcla buffer compuesta por 86 % de grafito, 10 % de carbonato de litio y 1 % de cloruro de paladio, óxido de germanio, óxido de bismuto y óxido de indio. El paladio y el germanio fueron estudiados como elementos de referencia y los restantes óxidos añadidos para la formación de las señales de fijación-evaporación. Los pares de fijación-excitación fueron formados con combinaciones de líneas de los elementos de referen-

cia y de los analíticos en los casos posibles. Los pares de fijación- evaporación se formaron con elementos que poseen propiedades físicas y químicas diferentes y que tienen líneas con potenciales de excitación cercanos al objetivo de querer hacer disminuir su dependencia de las condiciones de excitación. /13/

Como elementos analíticos en la muestra de laterita se investigaron Co, Cr, Fe, Mn, Ni y Ti y en Aguas Claras As, Ag y Au. En la tabla 1 se relacionan las líneas seleccionadas y en la tabla 2 las combinaciones objeto de estudio.

Para la selección de los intervalos de exposición fueron obtenidas las curvas de evaporación de los elementos de interés en ambas muestras. De acuerdo con su forma se escogieron tres intervalos de exposición:

I	-	0	-	30 s
II	-	31	-	180 s
III	-	0	-	180 s

En el primero se separaron los 30 primeros segundos de la descarga por ser aquí donde se observan los mayores ennegrecimientos y pocas diferencias entre los elementos. Este es el período donde se establece el régimen de combustión del arco. /14/ El tercer intervalo abarca la evaporación completa de la muestra de Aguas Claras y el primer período de evaporación de la muestra de laterita.

TABLA 1
LINEAS ESPECTRALES UTILIZADAS

Elem.	Simb.	(mμ)	E (eV)
Au	Au	267,59	4,63
Ag	Ag	328,06	3,78
As	As	286,04	6,6
Cr	Cr ₁	284,00	-
	Cr ₂	301,47	5,08
Co	Co ₁	304,40	4,07
	Co ₂	307,23	4,21
	Co ₃	308,67	4,24
	Co ₄	311,34	5,69
Fe	Fe ₁	258,45	5,65
	Fe ₂	263,10	4,85
	Fe ₃	276,75	9,70
	Fe ₄	299,08	6,87
	Fe ₅	323,62	3,88
Mn	Mn ₁	280,10	4,43
	Mn ₂	294,92	4,58
	Mn ₃	304,70	7,19
	Mn ₄	324,37	5,97
	Mn ₅	324,75	-
Ni	Ni ₁	301,20	5,4
	Ni ₂	305,08	4,09
	Ni ₃	310,15	4,11
	Ni ₄	324,30	3,85
Ti	Ti ₁	294,20	4,21
	Ti ₂	308,80	4,07
	Ti ₃	319,99	3,92
Pd	Pd ₁	276,30	4,48
	Pd ₂	292,24	-
	Pd ₃	302,79	5,05
	Pd ₄	328,72	4,58
Ge	Ge ₁	265,15	4,7
	Ge ₂	326,94	4,67
	Ge ₃	303,90	4,96
Bi	Bi ₁	289,79	5,6
	Bi ₂	306,77	4,04
In	In	293,26	4,47

TABLA 2
COMBINACIONES DE LINEAS INVESTIGADAS*

Muestra	Pares analíticos	Fijación-excitación	Fijación-evaporación
Conc. de	Au/Pd _i ; Au/Ge _i ;	Pd _i /Pd _j ; Ge _i /Ge _j	Ge _i /Pd _j ;
Aguas	Ag/Pd _i ; Ag/Ge _i ;		Ge _i /Bi _j ;
Claros	As/Pd _i ; As/Ge _i ;		Ge _i /In _j ; Pd _i /Bi _j ;
Lateritas	Cr _i /Pd ; Co _i /Pd;	Pd _i /Pd ; Cr _i /Cr _j ;	
	Fe _i /Pd ; Mn _i /Pd;	Co _i /Co _j ; Fe _i /Fe _j ;	
	Ni _i /Pd ; Ti _i /Pd;	Mn _i /Mn _j ; Ni _i /Ni _j ; Ti _i /Ti _j	

* El subíndice escrito junto al símbolo de los elementos indica las combinaciones formadas según la forma de identificación de las líneas que aparece en la tabla 1.

En estos períodos fueron fotografiados 10 espectros en cada placa en intervalos de 48 horas durante un mes para garantizar la estabilidad en el tiempo de las relaciones buscadas. El procesamiento de las mediciones fotométricas se realizó con ayuda de un programa que ejecuta las siguientes operaciones: construcción de la curva característica para cada placa y transformación de ennegrecimientos a intensidades de las líneas seleccionadas, formación de los pares analíticos y de fijación y cálculo de los coeficientes de correlación por día, semana y en el mes para todas las combinaciones estudiadas.

Para estimar los tiempos de retardo se tomaron los promedios de 5 curvas de evaporación evaluándose a partir de aquí la expresión (1) para cada línea y las Φ para cada combinación.

RESULTADOS Y DISCUSION

a) Dependencia del grado de correlación con el intervalo de registro. El análisis de los valores de r significativos /10/ ($r > 0,8$) en todas las combinaciones estudiadas arrojó influencia del intervalo de registro con el grado de relación tanto para las señales auxiliares, indicadoras de las fluctuaciones en las condiciones de excitación, como las de evaporación. En la tabla 3 se presentan las mejores combinaciones de cada elemento obtenidas en el mes (según el esquema de medición ya descrito). De aquí se observa que de acuerdo con las características de los elementos analizados existen intervalos óptimos. En el concentrado de Aguas Claras resultó mejor para los tres elementos el primer intervalo, lo que está determinado por las propiedades de los elementos

TABLA 3
DEPENDENCIA DE r CON EL INTERVALO DE REGISTRO (*-VALORES DE $r < 0,8$)

Muestra	Combinación	30 s	31-180 s	0-180 s
Concentrado de aguas claras	Au/Pd ₂ -Pd ₁ /Pd ₂	0,88	*	*
	Au/Pd ₂ -Ge ₂ /Pd ₂	0,90	*	*
	Ag/Pd ₂ -Pd ₁ /Pd ₂	0,86	*	*
	Ag/Pd ₂ -Ge ₁ /Pd ₂	0,96	*	*
	Ag/Pd ₂ -Ge ₂ /Pd ₂	0,93	*	*
	As/Ge ₂ -Pd ₁ /Pd ₂	0,83	*	*
	As/Ge ₂ -Bi /Ge ₂	0,92	*	*
	As/Ge ₂ -Pd ₂ /In	0,97	*	*
	As/Ge ₂ -Ge ₂ /Pd ₂	0,96	*	*
	Mn ₅ /Pd ₂ - Pd ₂ /Pd ₄	0,84	*	*
	Mn ₅ /Pd ₂ - Bi /Ge	0,90	*	*
	Mn ₅ /Pd ₂ - Mn ₃ /Mn ₄	0,13	*	*
Laterita	Ni ₄ /Pd ₃ - Pd ₃ /Pd ₄	*	0,96	*
	Ti ₃ /Pd ₃ - Pd ₃ /Pd ₄	*	0,93	*
	Fe ₁ /Pd ₄ - Fe ₁ /Fe ₄	*	0,97	*
	Cr ₁ /Pd ₃ - Cr ₁ /Cr ₂	*	0,93	*

analizados en esta muestra. Como señal auxiliar de fijación-excitación fue apropiada la relación de intensidades de dos líneas de paladio. Para la evaporación, combinaciones de líneas de Ge y Pd arrojaron buenos resultados para el Au, la Ag y el As. En este último elemento también combinaciones de Bi/Ge y Pd/In presentan altos valores del coeficiente de correlación. Como puede verse en la tabla los valores de r para las combinaciones con los pares

de fijación-excitación son en los tres casos menores que 0,90. Si bien en algunos trabajos se recomiendan valores superiores a estos para garantizar la eficiencia de la corrección, ésta depende de la contribución del proceso corregido sobre el error total /11/; no puede por lo tanto a priori, predecirse si dicha combinación permite o no la corrección óptima.

Por otro lado, los valores de r obtenidos pueden estar limitados por el ΔE de los pares in-

vestigados y su dependencia con los parámetros del plasma. /15/

En este caso, por el número de líneas que tienen estos elementos no es posible estudiar combinaciones con mayores diferencias en sus energías de excitación. En el arsénico los valores más altos se obtienen para combinaciones que no tienen línea común. Esto confirma las conclusiones señaladas en /16/ relacionadas con la posibilidad de buenas combinaciones en ausencia de una línea común.

En la muestra del mineral laterítico el período de exposición óptima para el Mn es el primero mientras que para los restantes elementos el segundo mostró los mejores resultados. Con excepción del Mn en los restantes elementos no se obtuvieron valores de $r > 0,08$ para las combinaciones con los pares de fijación-evaporación. Ello puede ser consecuencia de una elección no adecuada de elementos y líneas para la for-

mación de los pares auxiliares o estar relacionado con el papel que desempeña el proceso que se tuvo en cuenta en la corrección, dentro del error total de la señal analítica medida y que fue ya discutido en el caso anterior.

La complejidad de los procesos que entran en la formación de las señales investigadas hace difícil el establecimiento de regularidades. Sólo es posible afirmar que el intervalo de exposición puede ser determinante en la obtención de combinaciones con alto grado de correlación.

b) Relación entre φ y el grado de correlación.

El estudio realizado sobre este factor demostró que no puede utilizarse con el objetivo propuesto inicialmente, ya que su valor no está relacionado con el grado de dependencia logrado para las diferentes combinaciones.

En la tabla No. 4 se ilustran estas conclusiones para los ele-

TABLA 4

VALORES DE φ PARA LAS COMBINACIONES ESCOGIDAS

Par analítico (Z)	φ_Z	Fijación-evaporación (Y)	φ_Y	γ_{YZ}
Au/ Pd ₂	0,74	Ge ₂ /Pd ₂	0,99	0,90
Ag/ Pd ₂	0,65	Ge /Pd ₂	0,99	0,96
Ag/ Pd ₂	0,65	Ge ₂ /Pd ₂	0,99	0,93
As/ Ge ₂	0,88	Bi /Ge ₂	0,50	0,92
As Ge ₂	0,88	In /Pd ₂	0,60	0,97
As/ Ge ₂	0,88	Ge ₂ /Pd ₂	0,99	0,96

mentos Au, Ag y As. Como puede apreciarse para combinaciones que presentan altos coeficientes de correlación la variación de φ es de aproximadamente dos veces. Esto no permite estimar o predecir cuáles combinaciones deben presentar un comportamiento similar.

Por las características de φ ésta es realmente un factor cuyo valor arroja una información cualitativa acerca de los elementos y las líneas seleccionadas. Por lo tanto no es posible emplearlo como una medida cuantitativa de las características de las combinaciones investigadas desde el punto de vista de su evaporación.

c) Efecto de la corrección sobre la precisión de las mediciones.

A partir de las combinaciones seleccionadas fueron realizadas las correcciones de las señales analíticas con ayuda de la ecuación de regresión múltiple.

$$Z - \bar{Z} = A (X - \bar{X}) + B (Y - \bar{Y})$$

$$A = (r_{xz} - r_{xy} r_{yz} / 1 - r_{xy}^2) \sigma_z / \sigma_x$$

$$B = (r_{yz} - r_{xy} r_{xz} / 1 - r_{xy}^2) \sigma_z / \sigma_y$$

Z- par analítico

X- fijación-excitación

Y- fijación- evaporación

En la tabla 5 se resumen las señales estudiadas, las ecuaciones obtenidas y el cociente de los coeficientes de variación antes y después de la corrección. Estos valores demuestran la posibilidad de incrementar la precisión de 1, 5 a 3 veces de la señal analítica medida.

Esta magnitud depende de: el error inicial, la magnitud de los coeficientes de correlación obtenidos y la influencia de los procesos considerados sobre el error total. En todos los casos se mejora el error de reproducibilidad de las determinaciones espectroanalíticas.

CONCLUSIONES

1. Fue demostrada la dependencia entre el intervalo de exposición y el grado de correlación tanto para las señales auxiliares indicadoras de las fluctuaciones en las condiciones de evaporación, como de excitación.
2. Se investigó la posibilidad de emplear el parámetro φ como criterio para la selección de los pares de fijación indicadoras de las fluctuaciones en las condiciones de evaporación. Los resultados no permiten concluir la existencia de una relación entre los valores tomados por φ para los pares analíticos y de fijación.
3. Se incrementó la precisión de las determinaciones de 1,5 - 3 veces como consecuencia de las correcciones.

TABLA 5
EFECTO DE LA CORRECCION

Par Analítico	Fijación excitación	γ_{xz}	Fijación evaporación	γ_{yz}	Ecuación	$\frac{V \text{ sin co-}}{V \text{ corre-}} \frac{rrección}{gida}$
(2)	(X)		(Y)			
Au/Pd ₂	Pd ₁ /Pd ₂	0,88	Ge ₂ /Pd ₂	0,90	$\Delta Z=0,81 \Delta X+0,39 \Delta Y$	2,1
Ag/Pd ₂	Pd ₁ /Pd ₂	0,86	Ge ₁ /Pd ₂	0,96	$\Delta Z=0,99 \Delta X+2,14 \Delta Y$	1,5
Ag/Pd ₂	Pd ₁ /Pd ₂	0,86	Ge ₂ /Pd ₂	0,93	$\Delta Z=0,29 \Delta X+1,08 \Delta Y$	2,7
As/Ge ₂	Pd ₁ /Pd ₂	-0,83	In/Pd ₂	-0,97	$\Delta Z=0,41 \Delta X-1,55 \Delta Y$	2,6
As/Ge ₂	Pd ₁ /Pd ₂	-0,83	Ge ₂ /Pd ₂	-0,96	$\Delta Z=0,66 \Delta X-1,06 \Delta Y$	2,8
Mn ₅ /Pd ₂	Mn ₂ /Mr ₄	0,84	Bi ₂ /Ge ₁	0,90	$\Delta Z=0,25 \Delta X+0,39$	1,9
Ni ₄ /Pd ₃	Pd ₃ /Pd ₄	0,96	-	-	$\Delta Z=1,25 \Delta X$	3,0
Ti ₃ /Pd ₃	Pd ₃ /Pd ₄	0,93	-	-	$\Delta Z=2,28 \Delta X$	2,4
Co ₁ /Pd ₃	Pd ₃ /Pd ₄	0,90	-	-	$\Delta Z=0,73 \Delta X$	1,7
Fe ₁ /Pd ₄	Fe ₁ /Fe ₄	0,97	-	-	$\Delta Z=1,08 \Delta X$	2
Cr ₁ /Pd ₃	Cr ₁ /Cr ₂	0,93	-	-	$\Delta Z=0,70 \Delta X$	2,5

BIBLIOGRAFIA

1. RUSANOV, A.K.: Osnovi Kolichesstvennoye Spektrolnoye Analiza Rud i Mineralov, Nedra, Moscva, 1971.
2. AHROUS, L.H.; S.R. TAYLOR: Spectrochemical Analysis, 2nd. edition, Addison Wesley, New York, 1961.
3. FRISQUE, A.V.: Anal.Chem, No. 32, p. 1484, 1960.
4. DENNON, W.H.; A.V. SANKARAN: Appl. Spectroscopy, No. 17, p. 44, 1963.
5. MARGOSHOS, M.: Appl. Spectroscopy, No. 21, p. 92, 1967.
6. ROST, L.: Spectrochimica Acta 23 B, p. 131, 1968; 24 B, p. 635, 1969.
7. DECKER, R.J.; D.J. EVE: Applied Spectroscopy, No. 23, p. 31, 1969, 23, p. 497, 1969.
8. GRENSIDE, E.L.; L.S. NADIEZHINA: Zh. P.C., No. 17, p. 571, 1972.
9. ZHIGLINSKII, A.G.; A.A. KOLMAKOV; V.I. TSAVIEV: Zh. P.C., No. 23, 2 ed, p. 209, 1973.
10. ZHIGLINSKII, A.G.; et al.: Zh. P.C., No. 26, p. 809, 1977.
11. CATASUS, M.R.; et al.: Vestnik Lenin-grad un-ta, No. 10, p. 39, 1980.
12. MARGULIS, T.E.; A.I. KUSNITSOVA; Ia. D. RAIXBAUM: Zh. P.S., 30, p. 389, 1979.
13. ZHIGLINSKY, A.G.; et al.: Spectrochimica Acta 37 B, p. 1029, 1982.
14. BRILL, J.: Spectrochim. Acta 23 B, p. 375, 1968.
15. CATASUS PORTUONDO, M.R.; A.A. PETROA; Zh. P.S. (pendiente de publicación).
16. EGOROV, V.N.; V.V. STARTSEV: Zh. P.S. t. 34, pp. 10-15, 1981.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

FACULTAD DE FISICA-MATEMATICA, Universidad de Oriente, Patricio Lumumba s/n, Santiago de Cuba

DETERMINACION DE HIERRO (II) Y HIERRO (III) EN RESIDUOS DE CONCENTRADO DE COLA DE NICARO

G. Hernández, O. Duque, A. Boza

Facultad de Química, Universidad de La Habana.

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio de la determinación cuantitativa de hierro(II) y hierro (III) en concentrados de las colas de Nicaro. En las mismas se realiza una extracción de estas especies con ácido sulfúrico, optimizándose los parámetros para dicha extracción.

Los resultados obtenidos se comparan con otro método de extracción de hierro (II) con ácido fluorhídrico y metavanadato de amonio, no existiendo diferencias significativas entre los métodos. El método resulta rápido y de fácil ejecución.

ABSTRACT

In the present paper a study of the quantitative determination of iron (II) and iron (III) in concentrated residues of Nicaro has been done. After optimization of the extraction parameters, these species were extracted with sulphuric acid.

The results obtained were compared with the method that hydrofluoric acid and ammonium metavanadate for the extraction of the iron (II); no significant difference was found between them. The method is fast and easy to perform.

INTRODUCCION

La determinación de la cantidad de Fe (II) y Fe (III) presente en una muestra resulta una tarea analítica bastante compleja ya que, por lo general se realiza la extracción del hierro en la muestra y en la misma es necesario que no ocurra la oxidación del Fe (III), pues de otra forma todo el hierro se determinaría como Fe (III) y no sería posible la determinación de una u otra especie.

En los desechos o colas de la extracción del níquel de las lateritas uno de los componentes mayoritarios es el hierro, que se encuentra en altas concentraciones en el mineral y en el que una parte del mismo aparece como Fe (II). Con estas colas es posible obtener óxido férrico para ser utilizado con diversos fines y un parámetro a tener en cuenta en el proceso tecnológico es la cantidad de Fe (II) y Fe (III) presente en dichas colas, la cual puede ser a su vez concentrada mediante una separación de la fracción magnética.

En el presente trabajo se hace un estudio de un método de determinación cuantitativa de Fe (II) y

Presentado 27-8-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 2 1987

Fe (III) en el concentrado de las colas de Nicaro en el cual se realiza una extracción de estas especies con ácido sulfúrico, optimizándose los parámetros para dicha extracción.

El método resulta rápido y el equipamiento necesario es muy sencillo. Por otro lado los resultados obtenidos se comparan con otro sistema de extracción de Fe (II) con ácido fluorhídrico y metavanadato de amonio /1/ no existiendo diferencias significativas entre los resultados de ambas metodologías.

PARTE EXPERIMENTAL

La extracción se realizó en un equipo que consta de un termostato y un agitador magnético con el cual se asegura una agitación constante a la solución contenida en la celda de cristal, a través de la cual circula el agua a la temperatura deseada.

La concentración de Fe (II) y de Fe total soluble (% de Fe extraído) se determinó volumétricamente utilizando como valorante $K_2Cr_2O_7$ y por diferencia entre ambos se calcula el contenido de Fe (III).

La optimización de los parámetros de la extracción, tales como el tiempo, la temperatura, la concentración y el volumen de H_2SO_4 se realizó por el método Simplex modificado de Nelder y Mead.

Como criterio de pare se utiliza el inverso de la concentración

de Fe (II) obtenida por el método de extracción con ácido fluorhídrico y metavanadato de amonio (I) utilizado como comparación.

Los resultados se muestran en la tabla 1.

Como se observa en la referida tabla las condiciones óptimas resultaron ser:

Tiempo 60 minutos y temperatura

$65^{\circ}C$; $C(H_2SO_4)$; 7 mol/L y

$V(H_2SO_4)$ 50 mL. Con estas condiciones se pudo realizar la extracción a una muestra de concentrado de colas de Nicaro cuyos resultados se pueden ver en la tabla 2. Los mismos se trataron estadísticamente y luego se obtuvo una media de $15,02 \pm 0,14$ % de Fe (II) con una desviación típica de 0,92 y de $54,04 \pm 0,33$ % de Fe total soluble con una desviación típica de 0,32 para $\alpha = 0,95$.

Para la determinación del contenido de hierro total de la muestra, ésta fue disuelta por fusión con mezcla 1:3 de borax : carbonato y el hierro fue determinado volumétricamente con dicromato de potasio, lo que permitió llegar a los resultados que se observan en la tabla 3. La media de estos resultados fue de $54,67 \pm 0,09$ % de hierro para $\alpha = 0,95$ con una desviación típica de 0,16.

De acuerdo con los resultados de hierro total determinado por fusión y de hierro total soluble extraído con ácido sulfúrico, se obtuvo un por ciento de extracción de 98,86 . El hierro restante no extraído puede asociarse al hierro

contenido en las cromitas que no se disuelven con la lixiviación en ácido sulfúrico de concentración 7 mol/L.

El contenido de Fe (II) de la muestra fue determinado también por el método de extracción de Fe (II) con ácido fluorhídrico y metavenadato de amonio (I) donde tampoco es extraído el hierro asociado a las cromitas. Los resultados se advierten en la tabla 4. El valor de la media de los resultados es de $15,06 \pm 0,13$ % de Fe (II) con una desviación típica de 0,72 para un 95 % de significación.

TABLA 1

RESULTADOS DE LA APLICACION DE LA TECNICA SECUENCIAL SIMPLEX DE NELDER Y MEAD

Variables optimizadas

Tiempo (min)	Temp (°C)	C(H ₂ SO ₄) (mol/L)	V(H ₂ SO ₄) (mL)	% Fe(II)	% Fe(III)	% Fe(sol)	Respuesta (1/%Fe(II))
20	26,3	2	10	3,14	11,27	14,41	0,3185
40	50	6,5	30	13,68	36,96	50,64	0,0731
45	50	6,5	35	13,89	37,31	51,20	0,1200
60	70	7,5	50	14,86	38,71	53,57	0,0673
100	100	13	90	12,29	35,56	47,85	0,0814
60	65	7	50	15,01	38,98	53,99	0,0666

TABLA 2

RESULTADOS DEL POR CIENTO DE Fe(II), Fe(III) y Fe SOLUBLE EXTRAIDO CON ACIDO SULFURICO DE CONCENTRACION 7mol/L.

	% Fe(II)	% Fe (III)	% Fe soluble extraído
1	15,01	38,98	53,99
2	14,94	39,60	54,54
3	14,94	39,32	54,26
4	14,94	38,91	53,85
5	14,97	39,07	54,04
6	15,29	38,32	63,61

TABLA 3

RESULTADOS DEL POR CIENTO DE HIERRO TOTAL EN LA MUESTRA

# de experimentos (n)	% de Fe (total) en la muestra
1	54,80
2	54,75
3	54,68
4	54,60
5	54,57

TABLA 4

 RESULTADOS DEL POR CIENTO DE Fe(II) OBTENIDO POR EL METODO DE EXTRACCION CON
 HF - NH_4VO_3 Y DETERMINACION CON 2,2' DIFIRIDIL

# de experimento (n)	% de Fe(II)
1	15,00
2	15,00
3	15,05
4	15,05
5	15,05
6	15,25

Se compararon estadísticamente las dispersiones y las medias de ambos métodos y los resultados se muestran en la tabla 5; como se observa: $F_{\text{exp}} < F_{\text{tabla}}$ y $t_{\text{exp}} < t_{\text{tabla}}$ por lo que no existe diferencia significativa entre los métodos.

El método de extracción estudiado necesita un tiempo de una hora mientras que el método de extracción con ácido fluorhídrico y metavanadato de amonio (I) necesita 28 horas, lo que representa una gran ventaja, ya que es mucho más rápido y además permite obtener el contenido de hierro (III) presente en la muestra.

TABLA 5

RESULTADOS DE LA COMPARACION ENTRE LAS DISPERSIONES Y LAS MEDIAS DE LOS METODOS

F	F	t	t
tabla	experimental	tabla	experimental
5,8	1,6	2,26	0,24

CONCLUSIONES

1. Se posibilitaron las condiciones para la extracción de Fe (II) y Fe (III) en concentrados de colas de Nicaro con ácido sulfúrico para la determinación del contenido de los mismos mediante una valoración volumétrica con dicromato de potasio.
2. Se compararon estadísticamente los resultados del contenido de Fe (II) con los del método de extracción con ácido fluorhídrico y metavanadato de amonio y determinación espectrofotométrica con 2,2' dipiridilo obteniéndose que no existen diferencias significativas entre las dispersiones y las medias de ambos métodos.
3. El método estudiado es mucho más rápido que el método con el que se compara y permite además la determinación de Fe (III).

BIBLIOGRAFIA

1. SANTANA ENCINOSA, C.; A. RODRIGUEZ RONDA; E. RIVERO HERNANDEZ: Serie Geológica, No. 3, pp. 1-88, 1985.
2. GANDALLA, A.M.; H.W. HENNICKE: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, No. 1, pp. 241-250, 1976.
3. RUTHNER, M.J.: Procc of the Inter. Conf., pp. 64-68, Japan, Sep-Oct., 1980.
4. GANDALLA, A.M.; H.W. HENNICKE: Powder Met. Inter. 5(4), 9, 1973.

FACULTAD DE QUIMICA, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, 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 tinta 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 los dos apellidos de los autores y dirección de la institución que representan. 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 con sus respectivos títulos. Ambos resúmenes no pueden exceder de 250 palabras.
5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras, //. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:
 - a) Se señalan el apellido del autor y las iniciales del nombre. En caso de que sea más de un autor, al segundo y al tercero se pondrán las iniciales del nombre y los apellidos. Si los autores son más de tres, sólo se pondrán los apellidos y las iniciales del nombre de uno de ellos seguido de y otros, et al. o y col.
 - b) Dos puntos
 - c) El título del libro, subrayado (punto). Si es título de artículo, entre comillas seguido de en y el nombre de la revista, subrayado (punto).
 - d) Edición (ed.).
 - e) Tomo (t.) o número (No.).
 - f) Volumen (vol.).
 - g) Página (p.) o páginas (pp.).
 - h) Casa editorial (coma).
 - i) Ciudad o país (coma).
 - j) Año de la edición (punto).

Ejemplos:

1. KULIKOV, I.S.: S.T. ROSTOZEV; E.N. GRIGORIEV: Fundamentos físico-químicos de los procesos de reducción de óxidos. Nauka, Moscú, 1978.
2. OCHOA, T. ; et al.: "Corrosión del latón L-62 en agua de mar en condiciones de transferencia de calor" en Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. No. 5, vol. 11, pp. 13-15, sep-oct., 1980.

Si se trata de un folleto, resumen, tesis, disertación, trabajo de diploma, patentes, 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