



Revista Cubana
de
QUÍMICA
3

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. 3, 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
Víctor Julio Rodríguez	(CNIC)	Miembro
Herman Vélez Castro	(CNIC)	Miembro
Vicente Vérez V.	(U.H)	Miembro
Francisco Fernández Gómez	(UCLV)	Miembro
Rubén del Toro D.	(U.C)	Miembro
Andrés Novoa	(ISFFPG)	Miembro
Tania Ochoa	(CIQ)	Miembro

Responsable de edición:	María Dolores Makay Chacón
Redacción:	Irma Wettlin Moreno
Corrección:	Gisela Hernández Rodríguez
Diseño interior y emplane:	Herminia Galán Salazar
Composición:	Zoila B. Hernández Abreu
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
Gaveta postal No. 5015
Santiago de Cuba

SOLICITAMOS CANJE. ON EXCHANGE BASIC

Dirija su correspondencia a:

Please address correspondence to:

Departamento de Selección y Adquisición - DICT

Universidad de Oriente

Gaveta Postal No. 5015. Santiago de Cuba, Cuba

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

Summary

STUDY OF THE CRUST ON THE DEBUTANIZATION TOWER BOTTON PRODUCT REBOILER O. Ramírez Esteva, E. Verdaguer Soto	1
INFRARED STUDY OF THE TRIBOCHEMICAL REACTIONS OF POTASSIUM FERRICYANIDE WITH ALKALI HALIDES J. Fernandez Bertrán, J. Blanco Pascual y M. Hernández	8
STUDY OF MOLECULAR ASSOCIATION IN THE ALCOHOL-ALKALI-CCl ₄ SYSTEMS G. Hernández, A.B. Kudriatsev	13
POTENCIOMETRIC STUDY OF THE LEACHING OF POWDER COBALT IN AMMONIACAL CARBONATE SOLUTIONS S. Landazury, L. J. Fiffe, C. Ricardo, I. Guerra	20
BIOACTIVE POLYMERS. XLVII COUPLING OF p - AMINOSULPHONYL-PHENOXY - ACETYL HYDRAZIDE ON (CHLOROCARBONIL METHYL) CELLULOSE S. Dumitriu, M. Popa	25
POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FREE AMMONIA IN INDUSTRIAL CONCENTRATED CARBONATED AMMONIA SOLUTIONS F. Albertús, I. Alpízar, O. Guillón, A.M. Esteva	32
STUDY OF THE EFFECTIVITY OF THE WEIGHTING LINEAR REGRESSION APPLIED TO MULTIPLE ADDITION POTENTIOMETRIC METHOD F. Albertús, I. Cortés	40
ALGORITHM FOR THE USE OF WEIGHTING LINEAR REGRESSION IN MULTIPLE ADDITION POTENTIOMETRIC METHOD I. Cortés, F. Albertús, M. Alvarez	49
PHYTOCHEMICAL INVESTIGATION OF CRINUM AMERICANUM L. PART I. MAJOR ALKALOIDS ON LEAVES Z. Trimiño, C. Iglesias, L.M. Sánchez, I. Spengler	57
PHYTOCHEMICAL INVESTIGATION OF CRINUM AMERICANUM L. PART II. MINOR ALKALOIDS ON RHIZOMS Z. Trimiño, C. Iglesias, I. Spengler	62
PHYTOCHEMICAL INVESTIGATION OF CRINUM AMERICANUM L. PART III. A NEW ALKALOID ON RHIZOMS Z. Trimiño, C. Iglesias, I. Spengler	67
THE EXTRACTION OF INDIUM USING DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID (DEHPA) AND A MIXTURE OF DEHPA AND TRI-n-BUTYLPHOSPHATE V.V. Tarasov, L. Pérez Marín, A.E. Brito Niz	71

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

Sumario

ESTUDIO DE LA COSTRA EN EL REHERVIDOR DEL PRODUCTO DEL FONDO DE LA DESBUTANIZADORA O. Ramírez Esteva, E. Verdaguer Soto	1
ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LAS REACCIONES TRIBO- QUIMICAS DEL FERRICIANURO DE POTASIO CON HALUROS ALCALINOS J. F. Bertrán, J. Blanco Pascual, M. Hernández	8
ESTUDIO DE LA ASOCIACION MOLECULAR EN LOS SISTEMAS ALCOHOL- BASE - CCl_4 POR EL METODO DE RMM G. Hernández, A.B. Kudriatsev	13
ESTUDIO POTENCIOMETRICO DE LA LIXIVIACION DE COBALTO METALICO EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES S. Landazury, L. J. Fiffe, C. Ricardo I. Guerra	20
POLIMEROS BIOACTIVOS. XLVII. ACOPLAMIENTO DE p-AMINOSULFONIL- FENOXI-ACETIL HIDRACIDA SOBRE (CLOROCARBONIL METIL) CELULOSA S. Dumitriu, M. Popa	25
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE AMONIACO LIBRE EN LICORES CARBONATO AMONIACALES INDUSTRIALES F. Albertús, J. Alpízar, O. Guillón, A. M. Esteva	32
ESTUDIO DE LA EFECTIVIDAD DE LA REGRESION LINEAL PONDERADA EN EL METODO POTENCIOMETRICO DE ADICION MULTIPLE F. Albertús, I. Cortés	40
ALGORITMO PARA LA APLICACION DE LA REGRESION LINEAL PONDERADA EN EL METODO POTENCIOMETRICO DE ADICION MULTIPLE I. Cortés, F. Albertús, M. Alvarez	49
ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE I. ALCALOIDES MAYORITARIOS EN HOJAS Z. Trimiño, C. Iglesias, L. M. Sánchez, I. Spengler	57
ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE II ALCALOIDES MINORITARIOS EN RIZOMAS Z. Trimiño, C. Iglesias, I. Spengler	62
ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE III ALCALOIDE NOVEDOSO EN RIZOMAS Z. Trimiño, C. Iglesias, I. Spengler	67
LA EXTRACCION DE INDIO CON ACIDO DI-2-ETILHEXIL-FOSFORICO Y SU MEZCLA CON TRI-n-BUTILFOSFATO V.V. Tarasov, L. Pérez Marín, A. E. Brito Niz	71

ESTUDIO DE LA COSTRA EN EL REHERVIDOR DEL PRODUCTO DEL FONDO DE LA DESBUTANIZADORA

O. Ramírez Esteva, E. Verdaguer Soto

Empresa Productora de Derivados del Petróleo, Santiago de Cuba

AGRADECIMIENTOS

Queremos reconocer la ayuda prestada por la C. Dr. Lourdes Ballester, Profesor Titular de Química-Física de la Universidad de Oriente en el análisis de los espectrogramas infrarrojos.

RESUMEN

Se estudió la composición química de la costra originada por deposición de sustancias producidas en la resinificación a alta temperatura del producto del fondo de la desbutanizadora encontrándose la presencia de resinas parafínicas y de resinas asfálticas, y proponiéndose las vías químicas posibles de formación de dicha costra.

ABSTRACT

The chemical composition of the crust which is originated by the deposition of the matters forming in the high temperature resinification process of the debutanization tower bottom product was studied. Paraffinic resins and asphaltic resins were found in the crust. The possible chemical mechanism in the crust forming process was proposed.

INTRODUCCION

En el sistema tecnológico de refinación del petróleo crudo de la Empresa Productora de Derivados del Petróleo de Santiago de Cuba, el inyección a la Unidad de Gas Licuado es el exceso de reflujo de la torre desbutanizadora de la Sección de Fraccionación de la Unidad de Reformación Catalítica, mientras que el producto del fon-

do de la torre continúa en el flujo operacional de la Sección de Fraccionación.

Una fracción del producto del fondo se desvía al rehervidor designado BE-305, y con una temperatura de aproximadamente 200 °C se hace regresar a la torre como agente energético que garantiza una adecuada fraccionación. En el rehervidor el producto del fondo circula por la camisa, depositándose sobre los tubos una costra que disminuye la eficiencia del aparato y hace que se tenga un programa de cambios periódicos del mazo de tubos.

Por otra parte, la torre desbutanizadora recibe como inyección una mezcla de cuatro componentes:

- Exceso de reflujo de la torre despropanizadora (ERD) de la Unidad de Destilación Atmosférica, producto constituido fundamentalmente por hidrocarburos (H-C) saturados de C_6 y más ligeros (parafinas y naftenos).
- Líquido del separador de los reactores (LSR) de la Sección de Reformación de la Unidad de

Presentado 4-4-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

Reformación Catalítica, con un contenido de H-C aromáticos en el intervalo de 40 a 50 % v/v.

- Fondo de la torre de absorción de la Sección de Fraccionación de la Unidad de Reformación Catalítica, que tiene un peso relativo pequeño en la mezcla y posee un alto contenido de H-C aromáticos.
- Fondos de la torre despropanizadora de la Unidad de Gas Licuado, constituido fundamentalmente por butano, que tiene el menor peso relativo en la mezcla.

Dado que el primero y segundo componentes son los que presentan el mayor peso relativo en la mezcla de inyecta a la torre desbutanizadora, la composición en H-C de esta mezcla está determinada fundamentalmente por las proporciones de ERD y LSR, siendo el primer componente el que presenta la contribución más variable a dicha mezcla.

El objetivo del presente trabajo es inferir de la discusión de los datos de archivo /1/ sobre la composición química de la costra depositada en el rehervidor de la desbutanizadora, los agentes determinantes de su formación.

PARTE EXPERIMENTAL

El petróleo crudo absorbido en una columna de alúmina puede ser separado en tres fracciones: destilados de H-C, resinas de H-C y resinas asfálticas, empleando como eluentes ciclohexano, cloriformo y benceno-etanol 1:1. Estos

solventes reportados por la literatura/2/ fueron los empleados para la determinación inicial de la composición de la costra del BE-305, a través de extracciones sucesivas en las muestras y determinación de las pérdidas de peso, designándose las fracciones extraídas como I, II, y III.

A las muestras se les aplicaron ensayos normalizados para determinar los residuos de cenizas /3/ y de carbón /4/ y los números de Bromo /5/ NB, y total de ácido /6/, NTA, en derivados del petróleo.

En el informe de archivo /1/ se registra que en la costra existen dos fases separables por medios mecánicos: una mayoritaria de características resino-carbonáceas y otra minoritaria, aparentemente con mayor nivel de resinas y con propiedades plásticas muy pronunciadas. Esto se aprecia visualmente y al tacto. A la primera fase se le denomina A y a la segunda B. Los datos de análisis que se reportan son el promedio de los valores encontrados en las determinaciones efectuadas a tres muestras de cada una de estas fases.

Los espectrogramas infrarrojos y su interpretación fueron realizados en el Laboratorio de Espectroscopia Molecular y Electrónica de la Facultad de Química de la Universidad de Oriente, utilizando un espectrofotómetro infrarrojo UR-10 de la firma Carl Zeiss de la R.D.A. y las tablas de frecuencias reportadas por la literatura./7,8/

PARTE EXPERIMENTAL RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales registrados en el informe de archivo /1/ se reportan en las tablas 1,2,3,4 y 5. Los espectrogramas infrarrojos demostraron que las fracciones I, II y III de las fases A presentaban bandas de absorción en las mismas regiones que las fracciones correspondientes en las fases B, aunque con intensidades diferentes. Como lo que interesa es el aspecto cualitativo del análisis por espectroscopia infrarroja, en las tablas 2,3 y 4 se reportan las bandas de absorción para las fracciones I, II y III, respectivamente, sin señalar fase. En dichas tablas, cuando

aparece algún comentario sobre la intensidad de las bandas de absorción, debe entenderse que este comportamiento es análogo para las fracciones en ambas fases. En la tabla 5 se presentan las bandas de absorción del producto del fondo.

En los datos reportados en la tabla 1 se observa lo siguiente:

- Las diferencias entre las fases A y B son cuantitativas y no cualitativas, ya que se diferencian en las proporciones y no en los tipos de componentes.
- En ambas fases existe un 30 % de material soluble.
- En la fase B la fracción resinosa constituye el 96,6 % del material soluble, mientras que en la fase A es sólo el 53,3 %.

TABLA 1

COMPOSICION QUIMICA DE LAS FASES DE LA COSTRA DEL BE-305

<u>Indicador</u>	<u>Fase A</u>	<u>Fase B</u>
Destilados de H-C, % m/m	14,0	1,0
Resinas de H-C, % m/m	12,0	26,0
Resinas asfálticas, % m/m	4,0	3,0
Residuo de carbón, % m/m	56,5	43,0
Residuo de cenizas, % m/m	13,5	27,0

TABLA 2

ANALISIS DE LOS ESPECTROGRAMAS INFRARROJOS PARA LA FRACCION I

- En la región de los 600-800 cm^{-1} presenta una banda característica del enlace C-S.
- Sobre los 1100 cm^{-1} presenta dos bandas características de los fenoles sustituidos.
- Sobre los 1450 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_2-$ nafténico del ciclohexano.
- Sobre los 1500 cm^{-1} presenta una banda característica del anillo bencénico.
- Sobre los 2600 cm^{-1} presenta una banda característica del enlace S-H.
- Sobre los 2900 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_2-$ parafínico.
- Sobre los 2960 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_3$ parafínico.
- Sobre los 3020 cm^{-1} presenta una banda característica del $=\text{CH}-$ aromático.
- Sobre los 3080 cm^{-1} presenta una banda característica del $=\text{CH}_2$ vinílico.

TABLA 3

ANALISIS DE LOS ESPECTROGRAMAS INFRARROJOS PARA LA FRACCION II

- En la región de los 600-800 cm^{-1} presenta una banda característica del enlace S-C.
- Sobre los 1 100 cm^{-1} presenta dos bandas características de los fenoles sustituidos, cuyas intensidades de absorción son muy débiles.
- Sobre los 2 900 y 2 960 cm^{-1} aparecen, respectivamente, las bandas características del $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ parafínicos con mayores intensidades de absorción que las correspondientes a la fracción I.
- En la región de los 1 400 - 1 500 aparece una banda característica del $-\text{CH}_2-$ parafínico.
- No aparecen las bandas características de los enlaces S H, $-\text{OH}$ aromáticos $-\text{CH}_2$ vinílico.

TABLA 4

ANALISIS DE LOS ESPECTROGRAMAS INFRARROJOS PARA LA FRACCION III

- En la región de los 600-800 cm^{-1} aparece una banda característica del enlace C-S.
- Sobre los 1 100 cm^{-1} aparecen dos bandas características de los fenoles sustituidos, cuyas intensidades de absorción son mucho mayores que las correspondientes a las fracciones I y II.
- Sobre los 900 cm^{-1} aparecen una banda típica de aromaticidad.
- En la región de 1 400-1 500 cm^{-1} aparecen bandas típicas de $-\text{CH}_2-$ parafínicas y de $-\text{CH}_2-$ nafténicos.
- Sobre los 2 900 cm^{-1} aparece una banda típica del $-\text{CH}_2-$ parafínico.
- Sobre los 3 020 cm^{-1} aparece una banda típica del $-\text{CH}$ aromático, cuya intensidad de absorción es mucho mayor que la correspondiente a la fracción I.

TABLA 5

ANALISIS DE LOS ESPECTROGRAMAS INFRARROJOS PARA EL PRODUCTO DEL FONDO

- En la región de los 600-800 cm^{-1} presenta una banda característica del enlace C-S.
 - Sobre los 1 100 cm^{-1} presenta dos bandas características de los fenoles sustituidos.
 - Sobre los 1 450 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_2-$ nafténico del ciclohexano.
 - Sobre los 1 500 cm^{-1} presenta una banda característica del anillo bencénico.
 - Sobre los 2 600 cm^{-1} presenta una banda característica del enlace $-\text{CH}_2-$ parafínico.
 - Sobre los 2 960 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_3-$ parafínico.
 - Sobre los 3 020 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}$ aromático.
 - Sobre los 3 080 cm^{-1} presenta una banda característica del $-\text{CH}_2$ vinílico.
- En la fase las resinas H-C constituyen el 90 % del total de resinas presentes, mientras que en la fase A constituyen sólo el 75 %.
- El contenido de carbón en la fase A es un 30 % relativo mayor que en la fase B.
- El contenido de cenizas en la fase B es el doble del correspondiente a la fase A.

La fracción I((destilados de H-C) está constituida por producto del fondo absorbido en las resinas formadas, lo que resulta de comparar los resultados de las tablas 2 y 5.

La fracción III (resinas asfálticas), de acuerdo con la literatura /9/ debe presentar una cadena de anillos bencénicos (fenoles) y anillos nafténicos condensados, con cadenas parafínicas adicionales. La presencia de fenoles se refleja en el alto valor de NTA 6,4 mg KOH/g y la ausencia de bandas en la región del carbonilo (ausencias de ácidos carboxílicos). Lo esperado /9/ para la composición de las resinas asfálticas se confirma para la fracción III con los datos de la tabla 4.

De acuerdo con la literatura /10/ a altas temperaturas, la condensación de dos anillos bencénicos a través de dos átomos de carbono para dar lugar al naftaleno, es más común que la condensación a través de un átomo de carbono para dar lugar al difenil. En la resina analizada la condensación podría seguir este mecanismo, ya que no va por condensación de la función fenólica (recuérdese la presencia de función fenólica libre por el alto valor de NTA).

El bajo contenido de esta fracción (4 % en la fase A y 3 % en la B) en la costra, señala que estas resinas asfálticas son originadas por reacciones secundarias en el BE-305 y que el mecanismo de su formación no nos conduce a la reacción principal que sea causante de la deposición sobre los tubos del rehervidor.

La fracción II (resinas de H-C) constituye un 12 % en la fase A y un 26 % en la fase B. Este alto contenido parece indicar que el

mecanismo de su formación sí nos conduce a la reacción principal.

En la fracción II el valor del NTA es de 0,003 mg KOH/g, igual al del inyector y al del producto del fondo de la torre desbutanizadora. Esto indica que este polímero no tiene un alto contenido de fenoles y que por tanto no concentra anillos bencénicos en su cadena, lo que se confirma por los datos reportados en la tabla 3. El número de Bromo determinado en esta fracción es de 0,0 lo que indica ausencia de enlaces $C=C$ y $C\equiv C$ (confirmado en los datos de la tabla 3).

De todo lo anterior se induce que las resinas de H-C de la costra del BE-305 están constituidas por monómeros parafínicos, lo que evidencia que el polímero es de adición. /11/ Luego, si la fracción II es la característica de la costra, y la fracción II es una resina constituida por una cadena de monómeros parafínicos, este polímero se formó por adición de olefinas, siendo los agentes determinantes de la formación de olefinas los causantes de la deposición sobre los tubos.

El alto contenido de carbón residual en ambas fases indica que como segunda etapa del mecanismo de formación de la costra está la pirólisis de la resina formada.

Las olefinas pueden haberse originado por dos vías diferentes:

- por deshidrogenación de las parafinas
- por descomposición de los naftenos.

Las parafinas del inyector a la torre desbutanizadora son parafinas ligeras. De acuerdo con la literatura, /12/ cuando las parafinas ligeras son calentadas a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, ocurre su deshidrogenación, dando lugar a las olefinas correspondientes. Estas reacciones de deshidrogenación se desarrollan normalmente a temperaturas de 500 a 700 °C, temperaturas muy superiores a los 200 °C que alcanza en el rehervidor el producto del fondo.

De acuerdo con la literatura, /10/ el ciclohexano, uno de los naftenos presentes en el producto del fondo (véase tabla 5) se descompone a 500 °C aproximadamente, a bajas presiones. Las reacciones principales de descomposición son las siguientes:

- deshidrogenación del ciclohexano a ciclohexeno
- descomposición del ciclohexeno a dos moléculas de propeno.

Aunque en la revisión de literatura efectuada no se ha podido encontrar información sobre la descomposición no-catalítica del ciclohexano a presiones y temperaturas medias análogas a las del BE-305, que son presión 36 mPa y temperatura 200 a 250 °C, pudiera asumirse como hipótesis que la formación de olefinas en el rehervidor BE-30 % es consecuencia de la descomposición de naftenos no sustituidos.

Para comprobar esta hipótesis resulta necesario investigar dos posibles vías químicas de incre-

mento del contenido de ciclohexano en el inyector a la desbutanizadora:

- mayor despojamiento en la despropanizadora de la Unidad de Destilación Atmosférica, y por consiguiente mayor nivel de naftenos en el ERD
- baja aromatización en los reactores de reformación, y por consiguiente alto nivel de naftenos en el LSR.

La experimentación requiere correlacionar los niveles de nafteno en el ERD y en el LSR (en particular de ciclohexano) con la velocidad de formación de la costra en el BE-305.

CONCLUSIONES

De la discusión anterior se concluye que:

- la costra del BE-305 está constituida por tres fracciones solubles y un residuo de carbón y cenizas. Las fracciones solubles son: I, producto del fondo absorbido en las resinas; II, resinas parafínicas, y III, resinas asfálticas.
- La fracción soluble mayoritaria en la costra es la fracción II, que es un polímero de adición, con una cadena constituida por monómeros parafínicos.
- El polímero o fracción II se forma por condensación de olefinas, las que pueden originarse por descomposición de naftenos ligeros.
- El alto contenido de carbón indica que la segunda etapa del mecanismo de formación de la

costra es la pirólisis de las resinas depositadas en los tubos del rehervidor.

BIBLIOGRAFIA

1. RAMIREZ ESTEVA, O. y E. SOTO VERDAGUER: "Composición química de la costra en el BE-305" Informe Técnico CT-01-78. Empresa Productora de Derivados del Petróleo de Santiago de Cuba, 1978-02-25.
2. MAGKOUR, M.M.; B.H. MAHMOUD e I.K. ABDO: Conferencia de química del Petróleo y del Gas Natural. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968, p.544.
3. Norma IP 4/65 "Método de Ensayo Normalizado para Cenizas en Derivados del Petróleo". Instituto del Petróleo, Reino Unido.
4. Norma IP 13 /66 "Método de Ensayo Normalizado para el Residuo de Carbón Conradson en Derivados del Petróleo". Instituto del Petróleo, Reino Unido.
5. Norma IP 130/67 "Método de Ensayo Normalizado para Número de Bromo en Destilados del Petróleo y Olefinas Comerciales Alifáticas por Titulación Electrométrica". Instituto del Petróleo, Reino Unido.
6. Norma IP 139/65 "Método de Ensayo Normalizado para Número de Neutralización por Titulación con Indicador de Color". Instituto del Petróleo, Reino Unido.
7. NAKANISHI, KOJI: Infrared Absorption Spectroscopy (Practical). Holdon-Day Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokyo, 1962.
8. RAO, C.N.R.: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York, 1963.
9. VELAZQUEZ, M: Asfaltos. Edición Revolucionaria, Instituto Cubano del Libro, La Habana, 1972.
10. SACHANON, A.N.: Conversion of Petroleum. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940, p. 25.
11. GUZMAN MARTIN, G: Química-Física de las Macromoléculas. Editorial Ciencia y Técnica, Instituto Cubano del Libro, La Habana, 1970.
12. PACKER, J. AND J. VAUGHAN: A Modern Approach to Organic Chemistry. Edición Revolucionaria, La Habana, 1967, p. 37.

Empresa Productora de Derivados del Petróleo, Carretera de Mar Verde, Santiago de Cuba

INFRARED STUDY OF THE TRIBOCHEMICAL REACTIONS OF POTASSIUM FERRICYANIDE WITH ALKALI HALIDES

J. F. Bertrán, J. Blanco Pascual, M. Hernández

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the help of Marbelis de la Rosa in the experimental work.

RESUMEN

La molida de $K_3Fe(CN)_6$ con haluros alcalinos en un molino de bolas de acero inoxidable provoca cambios químicos que pueden ser seguidos por espectroscopia infrarroja usando como sensor la vibración de valencia CN. Los ioduros reducen al $Fe(CN)_6^{3-}$ a $Fe(CN)_6^{4-}$ rápidamente mientras que los bromuros son mucho más lentos. El KCl reduce al ferricianuro muy lentamente. Con el LiCl se produce el intercambio de K^+ por Li^+ . El NaF no produce cambios triboquímicos.

ABSTRACT

Grinding of $K_3Fe(CN)_6$ with alkali halides in a stainless steel ball mill produces chemical changes that can be monitored by infrared spectroscopy using the CN stretching vibrations as sensors. Iodides reduce ferricyanide to ferrocyanide very fast while bromides are much slower. KCl also reduces ferriocyanide very slowly. LiCl produces exchange of K for Li. NaF does not produce tribochemical changes.

INTRODUCTION

In the analysis of solid samples by infrared spectroscopy using the KBr pressed disk technique, we have observed that on prolonged milling of $K_3Fe(CN)_6$, the spectra shows a new band at 2025 cm^{-1} besides the normal doublet of ferriocyanide at 2114 and 2118

cm^{-1} . This gives strong indication that the complex ferricyanide ion is being reduced to ferrocyanide /1-3/ However, the spectrum obtained is not equal to the of $K_4Fe(CN)_6$.

We have undertaken a study of the tribochemical processes that take place on grinding $K_3Fe(CN)_6$ with alkali halides, using infrared spectroscopy to monitor the changes by means of the CN fundamental stretches of reactants and products. /9/

EXPERIMENTAL

All chemicals were reagent grade commercial products (Merck, B.D.H. and Reachim). Milling was performed in an agate mortar or in a stainless steel ball mill of the wiggle bug type. Samples were run as pressed disk in alkali halides or as mulls in nujol and voltalef.

Spectra were recorded in a U.R. 20 Carl Zeiss spectrophotometer using good resolution conditions. The reactions were followed by the CN bands in the $2000 -$

Presentado 4-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

2 200 cm^{-1} region. Water content was checked in OH stretching region.

RESULTS AND DISCUSSION

Potassium ferricyanide and KI react on simple mixing and pressing of the finely ground powders. The mixture browns due to the evolution of I_2 that can be extracted with CCl_4 . The spectra of the solid mixture shows, besides the narrow doublet of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ at 2 114, 2 118 cm^{-1} , weak bands at 2 025, 2 041 and 2 048 cm^{-1} . After one minute of grinding the full spectrum of anhydrous $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ develops ./5,8/ See figure 1.

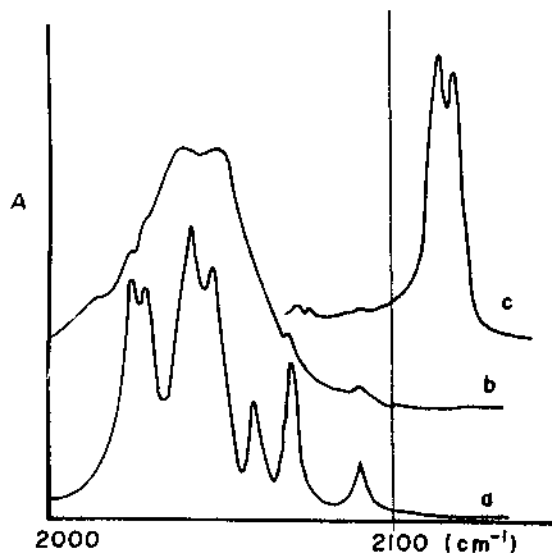
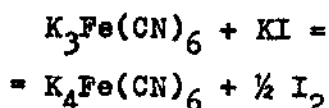


Fig. 1 Spectra of:
a) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
b) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
c) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

The reaction taking place is:



The reaction is complete after 5 to 10 minutes of milling as measured by the disappearance of the ferricyanide doublet. If the finely ground ferricyanide and KI are exposed to humid air before milling, the tribochemical reaction leads to hydrated ferrocyanide as can be seen from the spectra which consist of a broad doublet at 2 040, 2 048 cm^{-1} .

The reaction of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ with CsI is similar to that with KI but slower. No immediate browning is observed on mixing and only after 5 or 10 minutes milling is the full spectrum of anhydrous ferrocyanide developed. The slower rate is most probably connected with the softness of CSI compared to KI, resulting in lower temperatures at the colliding edges of the crystals.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ reacts with KBr about 100 times slower than with KI. If equal amounts of ferricyanide and KBr are milled for one hour, the full spectrum of anhydrous ferrocyanide is observed with an additional sharp peak at 2 025 cm^{-1} . If a large excess of KBr is employed as normally used in pallet technique, then only the sharp band at 2 025 cm^{-1} is present. See figure 2.

In order to explain this result we have milled anhydrous $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in excess KBr and noticed the appearance of this band after prolonged milling. Another clue comes from the study of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ disol-

ved in KBr matrix by crystallization of the halide with ferricyanide impurity. /10/ Grinding of the KBr matrix containing the dissolved ferricyanide leads to reduction of the complex ion with production of one single band at $2\ 025\text{ cm}^{-1}$. All these experiments prove that when the reduction of ferricyanide takes place in excess KBr, the anhydrous ferrocyanide formed dissolves in the KBr matrix.

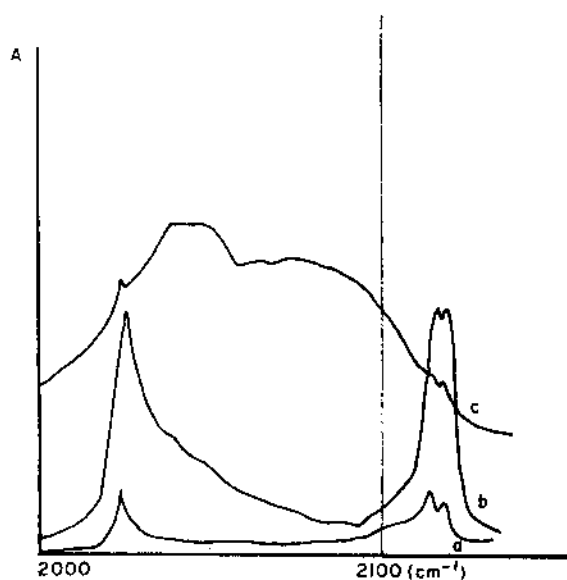


Fig. 2 Spectra of reaction of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ with KBr:
a) One hour of milling
b) Several hours of milling
c) Milling of moist powders

When $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ is milled with CsBr, a weak band at $2\ 025\text{ cm}^{-1}$ appears after one hour of milling. The reaction is analogous but slower than with KBr. The interpretation given previously for the relative velocities with CsI/KI applies also for the CsBr/KBr pair. The peculiar odor of Br_2 can be detected on opening the milling capsule.

If the KBr and CsBr salts are milled with $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ for several hours a broad band appears at $2\ 090\text{ cm}^{-1}$ and a bluish coloration is observed. The logical interpretation is the formation of bridging CN groups between Fe atoms as in prussian blue. /11/ They could form via ligand exchange or $(\text{CN})_2$ elimination with subsequent bridging or, most probably, by attack of the stainless steel by the evolved bromine, leading to contamination of the sample with iron ions.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ also reacts slowly with KCl. On milling for two or three hours, a narrow doublet at $2\ 027, 2\ 032\text{ cm}^{-1}$ is observed. This doublet is also obtained by grinding KCl which contains dissolved $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. /10/

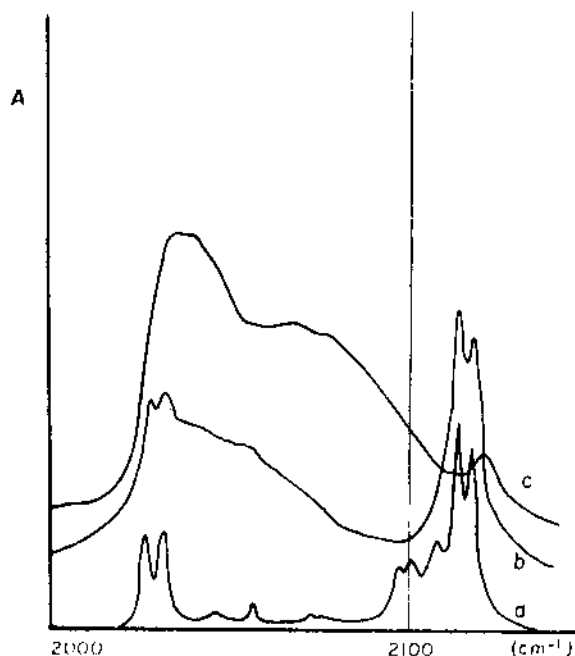


Fig. 3 Spectra of reaction of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ with KCl:
a) One hour of milling
a), b) Several hours of milling

The phenomena is analogous to that observed with KBr and correspond to the spectra of anhydrous $K_4Fe(CN)_6$ in KCl matrix. The presence of Cl_2 is detected by its odor. On prolonged milling the $2\ 090\ cm^{-1}$ band and blue coloration are observed.

The large difference in reaction velocities between KI on one hand and KBr and KCl on the other, can be due two factors:

- a) The unfavourable oxidation reduction potencial for the production of Br_2 and Cl_2 . /12/
- b) The greater ability of I to form complexes with nitrogen bases. /13/ The association of I to the N atom of the cyanide group leads to the establishment of a convenient path for the electron transfer.

On grinding $K_3Fe(CN)_6$ with LiCl there is a change in the spectrum after half an hour of milling; next to the ferricyanide doublet at $2\ 114, 2\ 118\ cm^{-1}$ another sharp doublet at $2\ 125, 2\ 135\ cm^{-1}$ appears.

After one hour of milling the transformation is completed. On further milling the $2\ 125, 2\ 135\ cm^{-1}$ doublet transforms to an additional doublet at $2\ 132, 2\ 138\ cm^{-1}$ (see figure 4). The spectra of $Li_3Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ /14/ presents a doublet band at $2\ 125\ cm^{-1}$ and a sharp doublet at $2\ 132, 2\ 138\ cm^{-1}$. This doublet corresponds to the appearance of ferrioxide formed as a byproduct of the reaction. The small size of Li particles traveling through the zeolitic structure of

ferricyanide. /11/ The subsequent transformation could be a phase change of $Li_3Fe(CN)_6$.

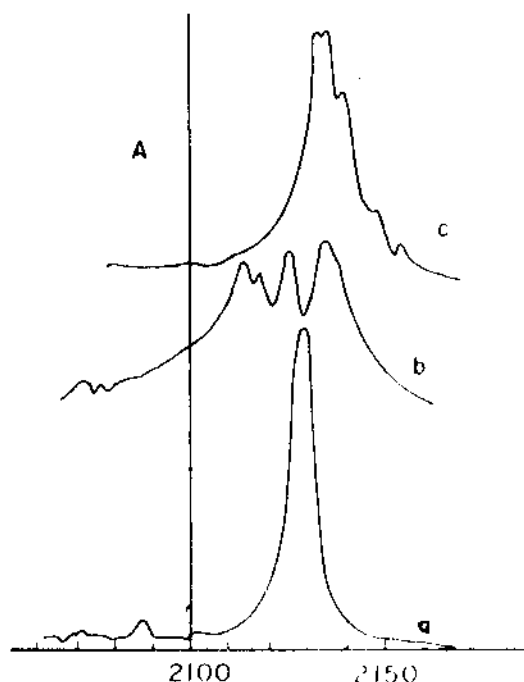


Fig. 4 Spectra of $Li_3Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ and of reaction of $K_3Fe(CN)_6$ with LiCl:
a) $K_3Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$
b) One hour of milling
c) Several hours of milling

extensive milling of a piece with anhydrous $LiCl$ produces spectral changes even after several hours of milling.

CONCLUSIONS

Redoxchemical processes occur on grinding $K_3Fe(CN)_6$ with alkali halides crystals. With iodine the reaction involves the oxidation of ferricyanide to ferrioxide and the evolution of I_2 . The ferrioxide is produced in the form of very small particles which are easily removed from the reaction mixture by washing with water. The reaction of I_2 with $K_3Fe(CN)_6$ leads to the formation of the ferrioxide and potassium iodide.

to ferrocyanide, but this product dissolves in the alkali halide matrix.

Milling of $K_3Fe(CN)_6$ with CsI and CsBr produce similar but slower reactions than with the corresponding potassium salts, due crystal softness of the Cs salts.

Grinding $K_3Fe(CN)_6$ with LiCl leads to cation exchange with formation of $Li_3Fe(CN)_6$.

There is no reaction with NaF.

BIBLIOGRAPHY

1. TOLK. A: Thesis, Utrecht, 1959.
2. WIBERLEY S.E.: J.W. SPRAGUE AND J.E. CAMPBELL: Anal. Chem. 29, 210, 1957.
3. HLAVAY, J. AND J. INCZEDY: Spectrochim. Acta 41 A, 783, 1985.
4. DUNSMUIR J.T.R. AND A.P. LANE: J. Chem. Soc. (A), 776 (1971).
5. HIPPS. K.W.: S.D. WILLIAMS AND U. MAZUR: Inorg. Chem. 23, 3500, 1984.
6. JONES L.H.: Inorg. Chem. 2, 777, 1963.
7. NAKAGAWA I. AND T. SHIMANOCHI: Spectrochim. Acta 18, 101, 1962.
8. GRIFFITH W.P. AND G.T. TURNER: J. Chem. Soc. (A), 858, 1970.
9. HEINICKE, G: Tribochemistry. Akademie Verlag, 1984.
10. DUNCAN J.F. AND H.J. PERCIVAL: Aust. J. Chem. 21, 2175, 1968.
11. CHADWICK, B.M. AND A.G. SHARPE: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York, vol 83 1966.
12. LATIMER W.M: The oxidation states of the elements and their compounds. 2nd Edition, Prentice Hall, New York, 1952.
13. GURYANOVA E.N.; I.P. GOLDSTEIN AND I.P. ROMM: Donor Acceptor Bonds. John Wiley, Toronto, 1975.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Avenida 25 y 158, Cubanacán apartado 6990, Playa, Ciudad de La Habana

ESTUDIO DE LA ASOCIACION MOLECULAR EN LOS SISTEMAS ALCOHOL — BASE — CCl_4 POR EL METODO DE RMN

G. Hernández, A. B. Kudriatsev

Facultad de Química, Universidad de La Habana; Facultad de Química-Física Instituto Mendeleev, Moscú

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio de la asociación del metanol y el alcohol terbutílico con acetona, acetonitrilo, dioxano, óxido de propileno, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO) en CCl_4 por el método de RMN protónico. Se determinó el modelo más probable de interacción y su constante de equilibrio. En el caso de los sistemas metanólicos se forman preferentemente complejos del tipo $2 \text{ROH} \cdot \text{S}$ (donde S es la base) en el alcohol terbutílico $\text{ROH} \cdot \text{S}$. Se encontró que el complejo $2 \text{EOH} \cdot \text{S}$ se trata del asociado del dímero del alcohol con la base.

ABSTRACT

In the present paper a study of the association of methanol and terbutylic alcohol with acetone, acetonitrile, dioxane, propylene oxide, tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO) in CCl_4 is made by protonic NMR method. The most probable model of interaction and its equilibrium constant was determined. In the case of the methanolic systems complexes of the type $2 \text{ROH} \cdot \text{S}$ (where S is the alkali) and $\text{ROH} \cdot \text{S}$ in the case of terbutylic alcohol are preferably formed. The complex $2 \text{ROH} \cdot \text{S}$ was found to be an associate of the dimer of the alcohol with the base.

INTRODUCCION

En la literatura /1-4/ se puede encontrar que las señales de resonancia del protón de los grupos OH, SH, NH y también —aunque en raros casos y en menor grado— el grupo CH, se desplazan durante la

Presentado 23-6-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

dilución en un solvente inerte y por el paso del estado líquido al gaseoso hacia campos fuertes. Esto es una evidencia de la sensibilidad del método de RMN hacia la formación de asociados y en particular de los que presentan enlace de hidrógeno. Los protones que participan en la formación del enlace de hidrógeno experimentan un desplazamiento de la resonancia hacia campos débiles. El desplazamiento de la resonancia observado hacia campos fuertes durante la dilución, está determinado por el aumento de la fracción de moléculas monoméricas. La causa del desapantallamiento, según Schneider, Bernstein y Pople /2/, de los protones "enlazados", se debe en lo fundamental a la polarización del enlace OH en el complejo $\text{AH} \cdots \text{B}$ y debido a ello disminuye el apantallamiento diamagnético del protón.

Para el cálculo del corrimiento de los protones que forman enlace de hidrógeno se puede apelar a métodos mecánico-cuánticos. /5/

Por el método de RMN se han realizado numerosos estudios de los enlaces de hidrógeno en muchas clases de compuestos con los gru-

pos antes mencionados; sin embargo, la mayor parte de los mismos se dedica a los compuestos que contienen grupos OH. Se ha estudiado con amplitud los fenoles /3,4,6,7,8/, los ácidos carbonílicos /9,10/ y los peróxidos. /11/

Las investigaciones de formación de complejos a través de enlace de hidrógeno se hacen frecuentemente por el estudio de su asociación con moléculas donantes de electrones apróticas.

En muchas investigaciones de asociaciones, frecuentemente y sin suficiente fundamento, se desprecian los procesos de autoasociación.

En los trabajos /12-14/ se pueden ver ampliamente tratados aspectos metodológicos de la medición de las constantes de equilibrio y de parámetros termodinámicos de estos procesos.

Todos estos métodos se basan en el análisis de la dependencia del corrimiento químico del protón del OH con la concentración.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la asociación del metanol y del alcohol terbutílico con una serie de bases en un solvente inerte como el CCl_4 , para lo cual se determinaron las constantes de equilibrio de dichos sistemas utilizando el método de RMN protónico.

PARTE EXPERIMENTAL

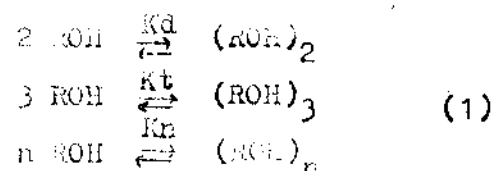
Por el método de RMN protónico fueron estudiadas soluciones de metanol y alcohol terbutílico en tetracloreuro de carbono con adic-

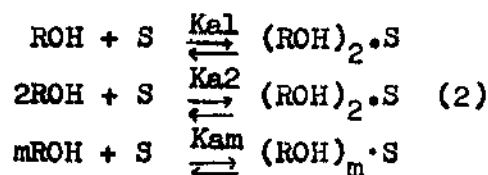
ciones de acetona, acetonitrilo, dioxano, óxido de propileno, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO). Fueron medidos los corrimientos químicos del protón del OH en estos sistemas. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro BS - 497. El error medio cuadrático de las mediciones del corrimiento químico fue de 0,016-0,021 ppm².

Los solventes se desecaron por procedimientos conocidos /15/ que permiten reducir el contenido de agua a menos de 0,005 mol.L⁻¹. El grado de deshidratación fue controlado por los espectros de RMN de los solventes. Para la preparación de las soluciones se utilizaron reactivos previamente destilados.

El principio de determinación teórico de la constante de asociación consiste en la descripción de la ecuación del corrimiento químico del protón del grupo hidróxilo del alcohol en función de las constantes de equilibrio de las reacciones consideradas, el corrimiento químico de los asociados y las concentraciones analíticas del sistema.

En los sistemas alcohol - base (donante) - CCl_4 es necesario considerar las siguientes reacciones:





En condiciones de intercambio rápido, el corrimiento químico de los protones del OH de todos los componentes que contienen grupos hidroxílicos, se suman aditivamente; por lo tanto, la ecuación teórica para la magnitud del corrimiento químico (δ) del protón del OH del alcohol en el caso general, tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\delta_{\text{obs}} = \frac{1}{AO} \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \delta_i [\bar{A}_i] + \right. \\
\left. + \sum_{j=1}^m \nu_j \delta_j [\bar{S}A_j] \right) \quad (3)
\end{aligned}$$

donde:

- AO concentración analítica del alcohol
- ν_i ν_j coeficientes estequiométricos
- δ_i corrimiento químico del protón del OH en autoasociados
- δ_j corrimiento químico del protón del OH en asociados con la base
- $[\bar{S}A_j]$ concentración en i autoasociados
- $[\bar{S}A_j]$ concentración en j autoasociados

La magnitud de la concentración de los asociados se determina por la ecuación de balance material,

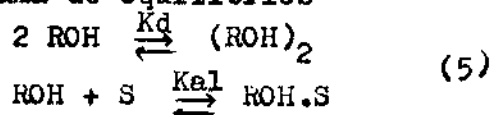
$$\begin{aligned}
AO &= \sum_{i=1}^n \nu_i [\bar{A}_i] + \sum_{j=1}^m \nu_j [\bar{S}A_j] \\
SO &= \sum_{j=0}^m [\bar{S}A_j] \quad (4)
\end{aligned}$$

donde la concentración de los asociados se expresa a través de la

correspondiente constante de equilibrio.

En general en las investigaciones de la asociación a través de enlaces de hidrógeno se desprecian todos los equilibrios de los sistemas (1) y (2) excepto uno. Así la autoasociación del metanol se describe por el equilibrio de tetramerización /12/ y el alcohol terbutílico por la trimerización, /12,16/ La asociación de los alcoholes con las bases por lo general se describe por el equilibrio de formación de complejos 1:1 sin tener en cuenta la autoasociación del alcohol. En este último caso, si la concentración de AO y SO son comparables, los valores obtenidos de la constante de equilibrio efectiva contienen en forma no clara la constante de autoasociación del alcohol.

Para el caso más simple de la suma de equilibrios



la constante efectiva de formación del complejo 1:1, obtenida, sin tener en cuenta el cálculo de la dimerización del alcohol es igual a:

$$K_{a1} \text{ efect.} = 2 K_{a1} / (1 + \sqrt{1 + 8 K_d AO}) \quad (6)$$

Para grandes AO y K_d el multiplicador para K_{a1} en la ecuación (6) es aproximadamente proporcional a $K_d^{-1/2}$ y por lo tanto, la entalpia de la reacción efectiva de la formación del complejo 1:1 puede ser menor que la verdadera

en una magnitud igual a la mitad de la entalpia de la dimerización del alcohol.

Igualmente durante el estudio de soluciones diluidas de alcoholes en bases, se pierde información sobre la autoasociación y sobre la presencia de equilibrios más complejos.

Un camino más correcto es el estudio de soluciones relativamente concentradas de ROH y S en un solvente inerte ($AO, SO = 0,1 - 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ en CCl_4) con la posibilidad de un cálculo más completo de todos los equilibrios de asociación. Esta tarea puede ser resuelta solamente con el empleo de la computación.

Las constantes de equilibrio y los corrimientos químicos de los asociados, incluidos en la ecuación (3) son seleccionados por la utilización de un programa de cómputo, por minimización de la suma residual de los cuadrados de la diferencia entre los valores teóricos y experimentales del corrimiento químico del protón del OH del alcohol. /17/

Por cuanto durante la selección de un mayor número de parámetros la solución de la tarea de optimización puede hacerse inestable, /6/ los parámetros de la autoasociación del metanol y del alcohol terbutílico ($K_n, f_{L,n}$) fueron determinados de la dependencia del corrimiento químico del protón del OH del alcohol con su concentración en CCl_4 . En el cálculo de la constante de equilibrio de la asociación de los alcoholes con

las bases, se fijaron los parámetros anteriores y además el corrimiento del asociado 1:1, que fue determinado experimentalmente por dilución del alcohol en la base pura.

La selección de los sistemas de equilibrios necesarios para la descripción del corrimiento químico en los sistemas estudiados, se realizó por medio de la complicación progresiva del modelo, comenzando por la reacción de formación del complejo 1:1 comprobando si el modelo se adecuaba a la descripción teórica utilizando el criterio de Fisher.

RESULTADOS Y DISCUSION

En los sistemas estudiados para una adecuada descripción de la dependencia del corrimiento químico del protón del OH del alcohol con la concentración, resulta suficiente el cálculo del equilibrio de autoasociación del alcohol (tetramerización del metanol y trimerización del alcohol terbutílico) y el equilibrio de formación del complejo 1:1 ó 1:2 (o la suma de ambos).

En los sistemas metanólicos, comprobando la adecuación entre los datos experimentales y teóricos, es posible determinar el modelo más probable. Los resultados se muestran en la tabla 1.

En los sistemas con alcohol terbutílico, una adecuada descripción se obtiene, como regla, para varios modelos; sin embargo, comparando los datos de los corrimientos químicos de los asociados y

calculando la significación de unas cuantas constantes de equilibrio, se puede obtener el modelo más probable del equilibrio de asociación del alcohol terbutílico con la base. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Como se observa en la tabla 1, en los sistemas metanólicos es característica una pequeña o in-

significante magnitud de la constante de equilibrio K_{a1} correspondiente al asociado 1:1 y la adecuación se logra sólo para utilización del equilibrio de formación del complejo 2:1. En particular esto se observa para el acetonitrilo, en el cual el átomo de nitrógeno tiene un par de electrones no compartidos.

TABLA 1

PARAMETROS DE LA ASOCIACION DEL METANOL CON LAS BASES EN CCl_4 PARA $T = 30^\circ\text{C}$

Base	K_{a1} L. mol	K_{a2} L ² .mol ²	σ_{a1} ppm	σ_{a2} ppm
Acetona	0,90	4,61	3,16	3,66
Acetonitrilo	-	4,61	-	2,70
Dioxano	-	5,11	-	3,80
Oxido de propileno	2,14	6,90	2,33	2,67
THF	-	6,16	-	3,91
DMF	-	2,2	-	3,95
DMSO	8,86	53	4,00	4,15

TABLA 2

PARAMETROS DE LA ASOCIACION DEL ALCOHOL TERBUTILICO CON LAS BASES EN CCl_4 ($T=30^\circ\text{C}$)

Base	K_{a1} L. mol	K_{a2} L ² .mol ²	σ_{a1} ppm	σ_{a2} ppm
Acetona	0,95	-	3,08	-
Acetonitrilo	0,62	-	2,25	-
Dioxano	0,90	1,27	2,66	3,53
Oxido de propileno	0,36	-	2,66	-
THF	0,60	1,36	3,66	3,83
DMF	1,69	4,05	4,00	4,28
DMSO	1,83	26,2	4,10	3,68

Por lo tanto, la unión de la segunda molécula de alcohol sólo puede ocurrir a través del oxígeno del grupo hidroxilo del alcohol de la primera molécula de alcohol.

El valor comparable de la magnitud σ_{a1} y σ_{a2} pudiera ser una evidencia de que en la formación del complejo del dímero del alcohol,

la unión de las dos moléculas de alcohol pudiera ocurrir a través de los dos pares de electrones no compartidos de la base. Sin embargo, la ausencia en los sistemas metanol-base- CCl_4 de productos intermedios de asociación (complejos 1:1) o el pequeño valor de la constante K_{a1} , mues-

tran el aumento de la actividad de estos productos para la unión de la segunda molécula del alcohol a través del oxígeno del grupo hidroxilo de la primera molécula de alcohol.

El intento de la descripción del corrimiento químico del protón del alcohol terbutílico en CCl_4 como la suma de equilibrios de dimerización y trimerización, conduce a que en el proceso de optimización la constante de dimerización tiende a cero y el valor de la constante de trimerización al valor obtenido, sin tener en cuenta el cálculo de la dimerización. Luego, esto confirma la activación del oxígeno de hidroxilo durante la formación del enlace de hidrógeno.

En los sistemas con el alcohol terbutílico, en la mayoría de los casos la dependencia del corrimiento químico con la concentración puede ser descrita adecuadamente por el modelo de formación del complejo 1:1. Sólo en el caso de fuertes donantes, como la DMF y el DMSO, es necesaria la utilización de la suma de equilibrio de formación de los complejos 1:1 y 2:1 para lograr la adecuación entre los resultados experimentales y teóricos. Esto evidencia una más pequeña activación del oxígeno hidroxílico del alcohol terbutílico en comparación con el metanol.

Des esta forma, el orden de autoasociación y asociación con las bases disminuye en uno.

CONCLUSIONES

Se expone la posibilidad de determinación de la constante de equilibrio y del modelo de interacción en sistemas complejos que incluyen varios equilibrios mediante la utilización del método de resonancia magnética nuclear.

Se obtuvieron las constantes de equilibrio y se proponen los modelos más probables de interacción en los sistemas metanol base- CCl_4 y alcohol -terbutílico- base- CCl_4 , encontrándose una formación preferencial de los complejos $2\text{ROH}\cdot\text{S}$ en los sistemas metanólicos y $\text{ROH}\cdot\text{S}$ en los sistemas con alcohol terbutílico.

El complejo $2\text{ROH}\cdot\text{S}$ se presenta como el asociado del dímero de alcohol con la base.

BIBLIOGRAFIA

1. ARNOLD, J.; M.J. PACKARD: J. Chem. Phys., 1951, 19, 12, pp. 608-9.
2. SCHNEIDER, W.G.; H.J. BERSTEIN; A. POPL: J. Chem. Phys., 1958, 28, pp. 601-7.
3. BECKER, E.D.: J. Phys. Chem., 1959, 31, 1, pp. 269-70.
4. BARON, D.; N. LUMBROSO - BADER: J. Phys. Chem., 1975, 79, 5, pp. 479-88.
5. DITCHFIELD, R.; R.E. MC KINLEY: Chem. Phys., 1976, 13, 3, pp. 187-249.
6. PORTE, A.L.; H.S. GUTOWSKY; I.M. HUNSBERGER: J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 19, pp. 5057-63.
7. SEMENOVA, R.G. et al: Ukr. Khim. Zh., 1975, 41, 12, pp. 209-3.
8. MAKAROV, M.G. et al: Zh. Org. Khim., 1975, 16, 2, pp. 300-2.
9. BALIABICHUS, V.I. et al: Litov. Fiz. Ch., 1979, 19, 3, pp. 431-8.

10. FUJIWARA, H., T. TKEKNOVE: J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1976, 72,10, pp. 2375-80
11. IABLONSKI, O.P.; V.A. BELIAEV; A.I. VIANOGRADOV: Usp. Khim., 1972, 41,7 pp. 1260-76.
12. SAUNDER, M.; J.B. HYNE: J. Chem. Phys., 1958, 29,6, pp. 1319-23.
13. BRODSKII, A.I.; B.S. POJPDENKO; V.S. KUST: Usp. Khim., 1970, 39,5, pp. 753-72.
14. DERANLEAU, D.A: J. Amer. Soc. 1969, 91,15, pp. 4044-9.
15. DENESH, I.: Titrovanie v nevodnij sredaj, URSS, Moscu, MIR, 1971, pp. 256-280
16. IABLONSKI, O.P. et al: Teor. Eks. Khim., 1971,7,1 pp. 122 - 125.
17. MAKAROV, M.G. et al: Zh Struk. Khim., 1975,16,2 pp. 300-2.

Facultad de Química, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

Facultad de Química-Física del Instituto de
Tecnología Química de Moscú, "Mendeleiv",
Mijusskaja pl. 9, 125820 Moskva A-47,
Rossiskaja SFSR

ESTUDIO POTENCIOMETRICO DE LA LIXIVIACION DE COBALTO METALICO EN SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES

S. Landazury, L. J. Fiffe, C. Ricardo I. Guerra

Facultad de Química, Universidad de Oriente

RESUMEN

El establecimiento de un procedimiento para determinar el grado de lixiviación de cobalto en polvo fue objetivo de un estudio anterior.

En el presente trabajo se analiza la influencia del níquel y el hierro en polvo, en el establecimiento del potencial redox del sistema cobalto (III)/cobalto (II) en soluciones carbonato amoniacales.

Según los resultados encontrados, se muestra que el níquel y el hierro en polvo no interfieren en el establecimiento del potencial redox del sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

ABSTRACT

The establishment of a procedure to determine the degree of leaching of powder cobalt was the subject to the previous work.

In the present paper was considered the influence of nickel and iron powder on the establishment of redox potential in systems cobalt (III)/cobalt(II) in ammoniacal carbonate solutions.

The results show, there is no influence of nickel and iron powder in the establishing potential redox in systems: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

INTRODUCCION

En la industria química cubana, la industria extractiva para la producción del níquel y el cobalto desempeña actualmente un papel fundamental, porque tiene posibilidades ilimitadas de desarrollo y sus productos fundamen-

tales presentan gran demanda en los países altamente industrializados.

El proceso hidrometalúrgico de extracción de los metales de referencia, a partir de sus minerales oxidados, ha adquirido importancia relevante. Por esto, en nuestro país se realizan inversiones destinadas al montaje y puesta en marcha de nuevas fábricas, cuyo modelo fundamental es la lixiviación amoniacal de los minerales oxidados.

Una de las vías a seguir para conocer el comportamiento de la lixiviación de metales es a través de la concentración de los iones en solución.

Recientemente se ha comenzado a estudiar la posibilidad de controlar dicho proceso de lixiviación a través de un método potenciométrico, cuyo fundamento teórico está en la determinación del potencial redox del sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ sobre un electrodo inerte de platino.

Por todo lo anterior, el objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia del hierro y el níquel sobre el establecimiento del potencial redox del sistema.

Presentado 15-9-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

MATERIALES Y METODOS

Para la realización del trabajo experimental, se utilizó una instalación cuya descripción se reporta en la literatura /1/ a la cual se le acopló una celda de reacción, la que contenía los electrodos de platino y calomel para mediciones de potencial, y un electrodo combinado de vidrio para las mediciones de pH.

Para la determinación de cobalto total /2/ se utilizó el método complexométrico de valoración con EDTA y xilenol naranja como indicador. Con los datos de la concentración total de cobalto determinados analíticamente, así como el valor del potencial medido y corregido, se calculó matemáticamente la concentración de cobalto (II), a través de la ecuación de Nernst teniendo en cuenta que en el sistema $\text{Co} - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, las especies redox eléctricamente activas corresponden a $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ /3,4,5/.

Para el trabajo experimental se utilizaron las siguientes condiciones:/6/

- solución lixivante: solución carbonato amoniacal de concentración molar de amoníaco de $3,53 \text{ mol/L}^{-1}$ y concentración molar de dióxido de carbono de $0,68 \text{ mol/L}^{-1}$;
- concentración molar de oxígeno: $0,021 \text{ k O}_2 \text{ mol L}^{-1}$;
- temperatura: 310 K .

En todos los casos, se construyeron gráficamente las funciones

$E = f(t)$ para los diferentes aspectos analizados:

- determinación del potencial redox del sistema, en la lixiviación de cobalto;
- influencia del hierro y el níquel en la determinación del potencial redox del sistema;
- determinación del potencial redox del sistema, en la lixiviación del mineral reducido.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados que corresponden a la lixiviación del cobalto metálico en la solución carbonato amoniacal, muestran que en los primeros minutos de lixiviación aumenta la concentración de cobalto (II), el cual se corresponde con un aumento en el valor del potencial redox en dicho sistema, ya que a partir de la formación del $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ comienza la oxidación a $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. (tabla 1)

A partir de estos tiempos, la concentración total de cobalto permanece constante, no así el potencial redox del sistema, que presenta un descenso con tendencias a estabilizarse hacia el final de la lixiviación. /7/

Este descenso del potencial redox es una respuesta a la disminución de la concentración de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ y el aumento de la concentración de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, destacándose que al final del período de lixiviación hay una correspondencia entre la cantidad de cobalto lixiviado y el valor del po-

tencial redox del sistema, al establecer el equilibrio entre las dos especies electroactivas. /8/

TABLA 1

VALORES DE POTENCIALES REDOX (mv) Y DE CONCENTRACION DE COBALTO

t	E(mV)	$C_{Co_t} (mol L^{-1})$	$C_{Co^{2+}} (mol L^{-1})$
0	198	-	-
1	265	0,1094	$2,1 \cdot 10^{-5}$
3	305	0,1567	$4,0 \cdot 10^{-5}$
6	330	0,1724	$4,4 \cdot 10^{-5}$
9	338	0,1881	$6,5 \cdot 10^{-5}$
15	330	0,2194	$2,1 \cdot 10^{-5}$
20	320	0,2351	$1,7 \cdot 10^{-5}$
25	300	0,2822	$0,8 \cdot 10^{-5}$
30	280	0,3135	$0,3 \cdot 10^{-5}$
35	280	0,3135	$0,3 \cdot 10^{-5}$
40	280	0,3135	$0,3 \cdot 10^{-5}$
50	280	0,3135	$0,3 \cdot 10^{-5}$

En los primeros minutos de la lixiviación se observa que con un aumento de la concentración de cobalto total aumenta la concentración de cobalto (II) hasta llegar a un tiempo en el cual disminuye la concentración de dicho cobalto (II). Esta disminución se corresponde con el descenso del valor del potencial del sistema estudiado. En todo momento se observó que el curso de la lixiviación de cobalto en el sistema amoniacal, puede ser seguido a través de la determinación de potenciales redox.

Con el propósito de analizar la influencia que ejerce el níquel y el hierro en la determinación del potencial del sistema estudiado, se procedió a disolver tanto el níquel como el hierro metálico en soluciones carbonato amoniacales, a la vez que se determinaba

el potencial redox del medio (gráfico 1).

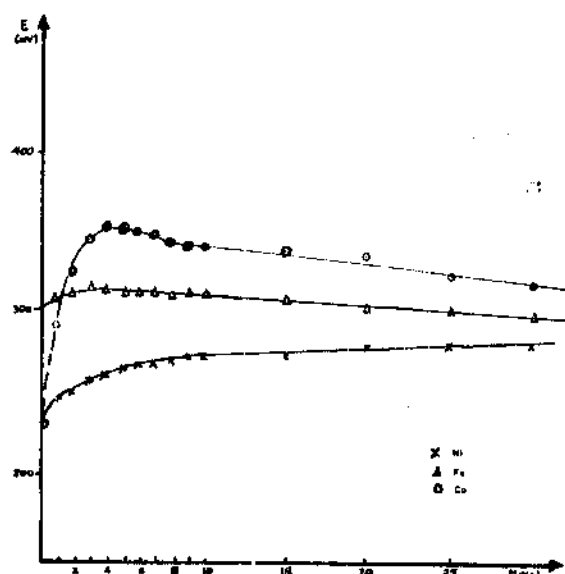


Gráfico 1. Variación del potencial respecto al tiempo al disolver por separado Fe, Co, y Ni

Haciendo un análisis comparativo de estos resultados, se observa que el valor del potencial redox permanece constante -tanto en lixiviación del níquel como del hierro- diferenciándose estos resultados de la respuesta que se obtiene al lixiviar al cobalto. Todo lo anterior parece indicar que tanto las especies solubles de níquel como de hierro, no forman compuestos electroactivos para dichos electrodos, lo que fue confirmado cuando se medía la variación de potencial del sistema en el momento en que se disolvía una mezcla homogénea de los tres elementos (gráfico 2), ya que según se infiere de la dependencia obtenida, la misma se corresponde con la del cobalto metálico, por lo cual puede ser atribuido al establecimiento del equilibrio del complejo electroactivo de cobalto formado.

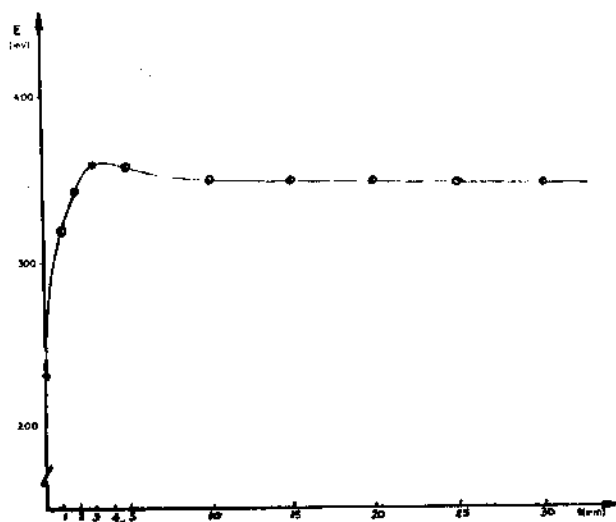


Gráfico 2. Variación de potencial respecto al tiempo al disolver la mezcla homogénea de Fe, Co y Ni

Resultados similares se obtuvieron al lixiviar el mineral reducido (gráfico 3), ya que por la tendencia de la variación del potencial redox del sistema con respecto al tiempo, se observa que la misma corresponde a la obtenida para la lixiviación del cobalto, todo lo cual parece indicar que la composición del mineral no influye en el establecimiento del potencial redox del sistema.

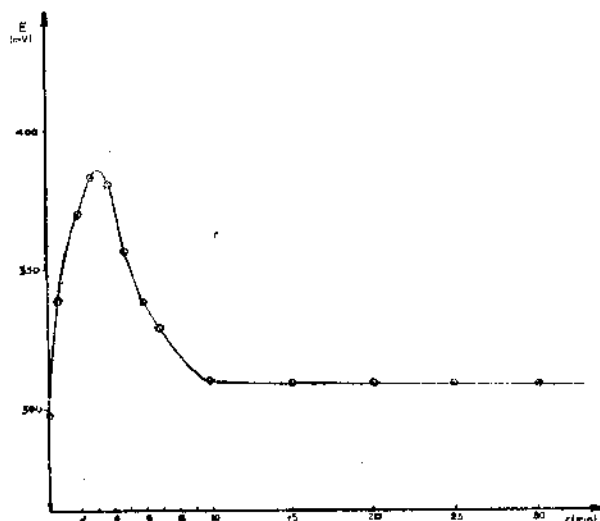


Gráfico 3. Variación del potencial redox del cobalto respecto al tiempo al disolver mineral reducido

CONCLUSIONES

- Se encontró una relación directa entre el grado de lixiviación del cobalto en medio amoniacal con respecto al potencial redox del sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.
- Se comprobó experimentalmente que las especies solubles de hierro y níquel no son electroactivas a un electrodo de platino, utilizando un electrodo de ca-

lomet saturado como referencia.
 - Se comprobó experimentalmente que se puede seguir el curso de la disolución de cobalto en soluciones carbonato amoniacales en presencia de hierro y níquel o en mineral reducido a través de las determinaciones del potencial redox del sistema $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

BIBLIOGRAFIA

1. USTIUGOV, G.P.; L. J. FIFFE; D. REVUELTA: Revista Científica de la Universidad de Oriente, Año II, No. 2, 1978 pp. 63-65.
2. N.S.: 01-06-02, 1976.
3. BARTELT, H.: J. Electro-Anal. Chem. 25, 1970, 79.
4. BARTELT, H.; H. STILANDOT: J. Electro-Anal. Chem. 23, 1969; p. 407.
5. BARTELT, H.; S. LANDAZURY: J. Electro-Anal. Chem. 22, 1969, p. 105.
6. GRANDA, O.; L.J.FIFFE: Tecnología Química, Año V, No. 13, 1984.
7. LANDAZURY, S.; L.J.FIFFE; R.I.GUERRA: Estudio potenciométrico en la lixiviación de cobalto. XI Conferencia de Química, Universidad de Oriente 1985.
8. BARTELT, H.; M. PRUJEL: J. Electro-Anal. Chem. Vol. 27 1971, p. 293.

Facultad de Química, Universidad de Oriente
 Patricio Luzumba s/n, Santiago
 de Cuba

BIOACTIVE POLYMERS. XLVII. COUPLING OF p-AMINOSULPHONYL-PHENOXY-ACETYL HIDRAZIDE ON (CHLOROCARBONYL METHYL) CELLULOSE

S. Dumitriu, M. Popa

Polytechnic Institute of Jassy

RESUMEN

El presente trabajo expone el acoplamiento por enlace covalente, de p-aminosulfonil-fenoxi-acetil hidracida (clorocarbonil metil) con celulosa para obtener una droga macromolecular con actividad antihética retardada. Se estudia la influencia de algunos parámetros de la reacción y se establece una correlación entre estos parámetros y la cantidad de droga acoplada. El monto de droga acoplada alcanza el máximo cuando se trabaja con altas tasas de base de AFAH, larga duración y bajo volumen de solvente.

ABSTRACT

The paper deals with the coupling by covalent bonding, of p-aminosulphonyl-phenoxy-acetyl hydrazide on (chlorocarbonyl methyl) cellulose in order to obtain a macromolecular drug with antiphthical retard activity. The influence of some parameters of the reaction is studied and a correlation between these parameters and the amount of the coupled drug is established. The amount of coupled drug is maximum when working with high AFAH/Support ratios, long duration and low solvent volume.

INTRODUCTION

Drug coupling on macromolecular supports aims at the obtainment of products with retard activity. Retardation has been thus obtained by ionic or covalent bonding of insuline /1,3/, cytostatic agents /4,5/, antibiotics /6,13/ using ion exchangers, copolymers of vinyl alcohol with vinyl amine,

poly(acrylic acid) and acrylic acid copolymers, cellulose derivatives, as supports.

Supports have been chosen as to induce the controlled release of the drug, without forming toxic byproducts through biological degradation. Such characteristics are to be met with cellulose derivatives; however, their great majority presents a low reactivity. Its increase may be achieved either by the introduction, on the macromolecular chain, of some reactive functional groups, or by the activation of the existing ones with compounds playing this role.

The present paper is concerned with the use of (chlorocarbonyl methyl) cellulose as support in the immobilization of p-amino sulphonyl-phenoxy acetyl hydrazide -a drug with antiphthical action- by covalent bonding.

EXPERIMENTAL

The synthesis of (chlorocarbonyl methyl) cellulose (CMC-Cl) was performed by the method described in literature./10/ The obtained product contains 5.44 % Cl, corresponding to a substitution degree with chloranhydrous

Presentado 16-9-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

groups of 0,37. The viscosimetric molecular weight is of 64,500. The coupling of AFAH on CMC-Cl was performed in dimethylformamide (DMF), at a low basic pH (7.5). The necessary amount of drug (according to the experimental programme) was introduced in a 25 mL flask, together with the solvent (DMF) and 0,5 mL pyridine, to assure a low basic pH. After the complete dissolution of the drug, 0,2 g CMC-Cl (amount constant in all synthesis) has been introduced, considering the initial moment of the reaction. Coupling was performed at 40 °C, for different durations (according to the experimental plan) under stirring. Following the accomplishment of the reaction, the content of the flask was quantitatively brought on the filter, the coupling product washed with 10 mL DMF for the removal of the unreacted drug, 20 mL 0.2 N HCl used for the same purpose, 100 mL distilled water for the complete removal of HCl and, finally, 20 mL ethyl alcohol. Drying was performed at 40 °C in vacuum.

For the determination of the amount of drug existing in the reaction product, nitrogen was measured by the Kjeldahl method.

The basic hydrolysis of 0.2 g coupling product, in 100 mL solution of NaOH (64×10^{-4} mole/L) under stirring at 37 °C, was performed to obtain informations on the retard action of the drug. The time variation of the medium pH

was followed, as indicates the amount of NaOH consumed by the hydrolysis.

EXPERIMENTAL DESIGN

Preliminary investigations evidenced that the coupling reaction of AFAH on CMC-Cl is influenced by a series of factors, among which the following have been considered in the present study: drug/support ratio (g/g), reaction duration (h) as well as the solvent volume (mL). The correlation of the amount of coupled drug with the reaction parameters was proposed to be achieved by the following function:

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j \quad i \leq j$$

where:

Y - amount of coupled drug;

x_i - variables, representing the parameters under study;

a_i, a_{ij} - regression coefficients.

The determination of the regression coefficients implies the employment of a great number of experiments, which may be considerably reduced by applying a central, rotatable, composed, second order experimental design. /14/

Table 1 lists the codification and valoric levels of the parameters considered, while table 2 shows the experimental plan and the obtained results.

Experimental data have been processed by the multiple regression method, on a Felix C 256 computer, the regression equation whose co-

TABLE 1
CODING OF THE VARIABLE VALUES

Real variable	Coded variable				
	-1,682	-1	0	1	1,682
AFAH/CMC-Cl (g/g) $-x_1$	1,025	1,43	2,05	2,65	3,05
Duration (h) $-x_2$	0,5	1,72	3,5	5,28	6,5
Solvent volume (mL) $-x_3$	5,0	8,05	12,5	16,95	20,0

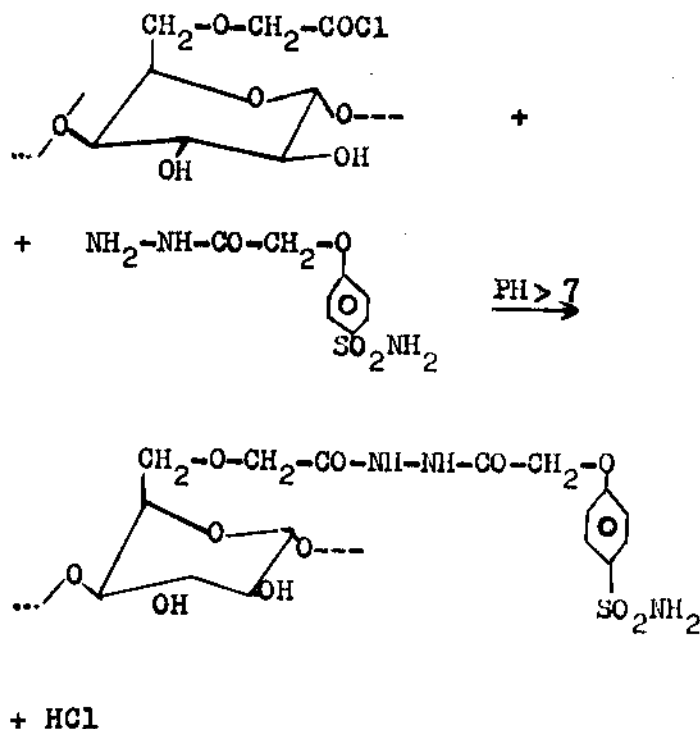
TABLE 2
EXPERIMENTAL DESIGN AND OBTAINED RESULTS

Nr.	Coded variable			% AFAH	
	X_1	X_2	X_3	real	theoretical
1	-1	-1	-1	7,93	7,80
2	1	-1	-1	9,12	9,06
3	-1	1	-1	9,05	8,96
4	1	1	-1	11,08	10,80
5	-1	-1	1	6,19	6,43
6	1	-1	1	7,18	7,24
7	-1	1	1	7,17	7,19
8	1	1	1	8,48	8,58
9	-1,682	0	0	7,20	7,16
10	1,682	0	0	9,32	9,40
11	0	-1,682	0	7,18	7,09
12	0	1,682	0	9,08	9,20
13	0	0	-1,682	9,42	9,73
14	0	0	1,682	6,98	6,70
15	0	0	0	7,48	7,48
16	0	0	0	7,84	7,48
17	0	0	0	7,27	7,48
18	0	0	0	7,22	7,48
19	0	0	0	7,60	7,48
20	0	0	0	7,49	7,48

efficients have been tested by test "F" was obtained.

RESULTS AND DISCUSSION

Drug coupling on CMC-Cl is based on the condensation of its functional groups with the reactive ones of the macromolecular support according to the reaction:



The higher nucleophilicity of the amine group from the hydrazide facilitates the condensation with the chloroanhydride one.

The equation describing the dependence of the amount of coupled drug on the reaction parameters is the following one:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ AFAH} = & 7.48 + 0,66 x_1 + \\
 & + 0,62 x_2 - 0,89 x_3 + 0,28 x_1^2 + \\
 & + 0,14 x_1 x_2 + 0,23 x_2^2 - 0,11 x_1 x_3 - \\
 & - 0,1 x_2 x_3 + 0,26 x_3^2
 \end{aligned}$$

(variables are in coded system).

The high values of the multiple correlation coefficient (0.988) and of "F" factor (43.96) show that the chosen mathematical model is appropriate. By particularizing two of the variables of the regression equation (usually at the centre of the experimental domain) one can get information on the

influence of the third one on the amount of coupled drug.

Thus, figure 1 shows the influence of the drug/support ratio on the reaction efficiency. As expected, the amount of drug in the coupling product increases with that in the reaction mixture, for any duration of the process.

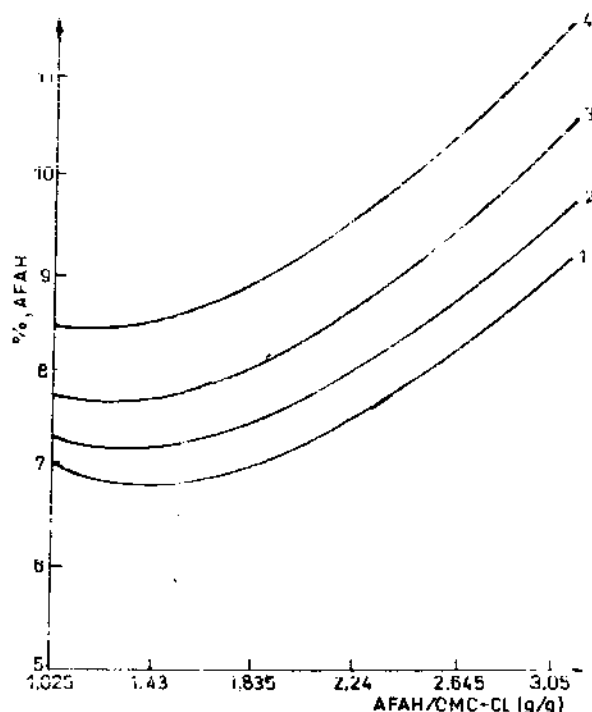


Fig. 1 Influence of the AFAH/CMC-Cl ratio on the amount of coupled drug. 1 - $t = 2.9$ h; 2 - 4.1 h; 3 - 5.3 h; 4 - 6.5 h (Solvent volume = 12.5 mL).

The explanation lies in the fact that being developed in heterogeneous system (CMC-Cl being insoluble in DMF), the reaction is diffusion-controlled. The higher the concentration of the drug around the solid support particles is the higher efficiency of the reaction, by the penetration of higher amounts of AFAM at the reactive groups of CMC-Cl.

The duration of the reaction is an important parameter, influencing significantly the amount of coupled AFAM. The obtained results presented in figure 2, illustrate that, for the studied time interval, higher amounts of drug are coupled, evidencing no tendency of stability or attainment of a maximum. Most probably by increasing the reaction duration, higher coupling yields are to be obtained, by using higher drug/support ratios.

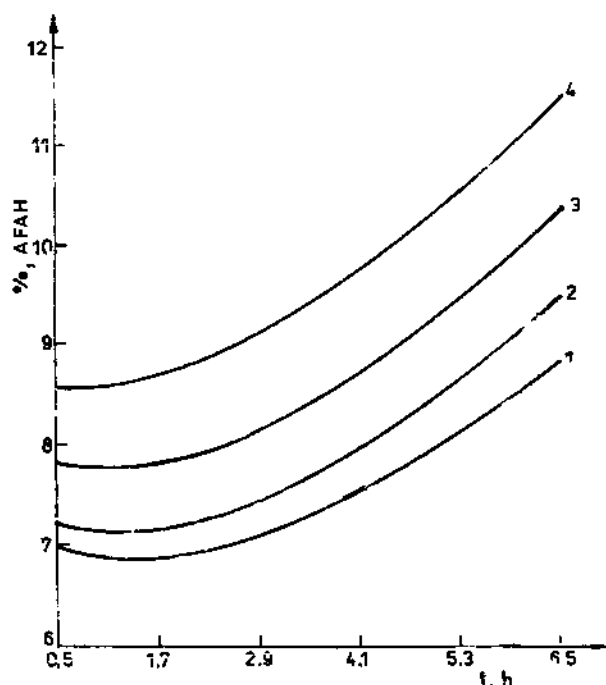


Fig. 2 Influence of reaction duration on the amount of coupled drug.
1 - AFAM/CMC-Cl = 1.835 g/g;
2 - 2 - 2.24 g/g; 3 - 2.645 g/g;
4 - 3.05 g/g (solvent volume = 12.5 mL).

The role played by diffusion in this synthesis is evidenced, too, by the results presented in figure 3, showing the influence of the solvent volume (DMF) on the efficiency of the coupling reaction. As for any other dura-

tion of the reaction, the amount of coupled drug is seen to decrease with the volume of DMF, which is a normal effect, determined by the decrease of drug concentration.

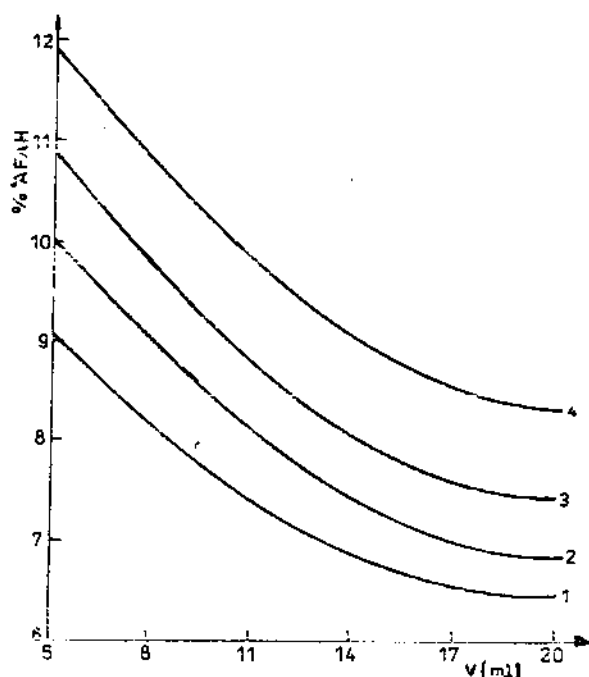


Fig. 3 Influence of the solvent volume on the amount of coupled drug.
1 - t = 1.7 h; 2 - 4.1 h;
3 - 5.3 h; 4 - 6.5 h (AFAM/CMC-Cl = 2.05 g/g).

The obtained results also lead to interesting conclusions upon the correlated influence of the parameters characterizing the coupling process. Thus, on analyzing the constant-level curves in the drug/support - reaction time experimental plan (fig. 4) can be observed that the highest amount of coupled drug is obtained at the maximum values of the two parameters.

High coupling yields are attained when using high drug/support ratios and low dilutions, a

fact evidences once again the importance of the diffusion process, which is intensified by the presence of a higher AFAH concentration medium. (figure 5).

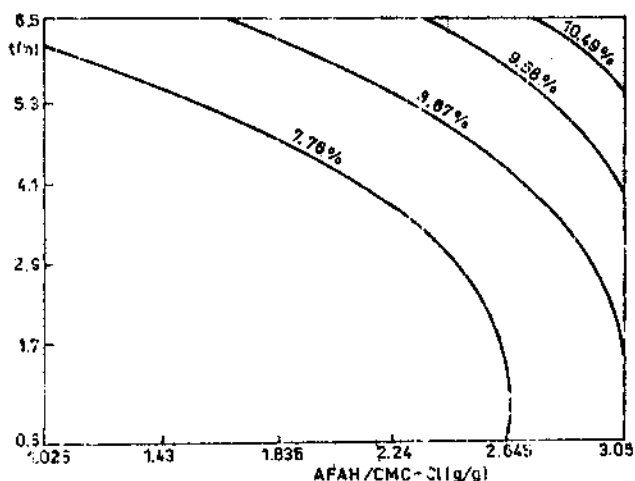


Fig. 4 Constant level curves in the AFAH/CMC-Cl and t experimental plan (solvent volume = 12.5 mL)

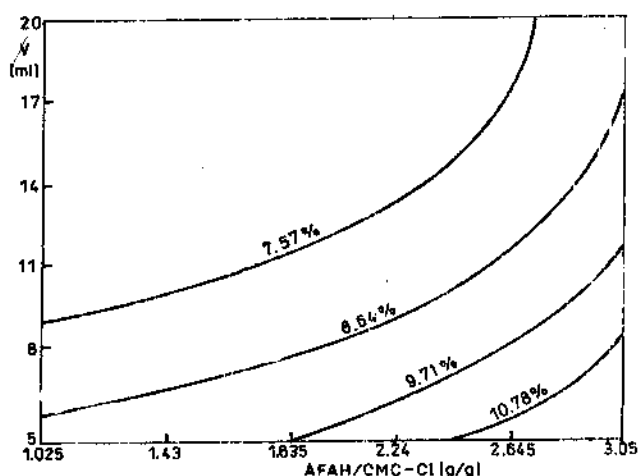


Fig. 5 Constant level curves in the AFAH/CMC-Cl and solvent volume (V) experimental plan ($t=3.5$ h)

Although the function correlating the amount of coupled drug with the reaction parameters does not show an absolute maximum in the chosen experimental plan, the results obtained allow the estab-

lishment of the most favourable conditions for the system under consideration. These conditions are:

- AFAH/CMC-Cl = 3,05 g/g;
- duration = 6,5 h;
- solvent volume = 5,0 mL

In a synthesis performed in such conditions, there has been obtained a product containing 12,3 % AFAH, that was used thereafter for testing its antiphthisical activity.

The results of these tests evidenced that the new drugs do show retard activity, being thus recommended in therapeutics.

When using experiment animals (dogs, rabbits) a retardation of 24 h has been obtained, as compared with 6 h, in case of free hydrazide.

CONCLUSIONS

1. p-Amino-sulphonyl-phenoxy-acetyl hydrazide may be coupled by covalent bonding on the (chlorocarbonyl methyl) cellulose, in weak basic medium.
2. The coupling reaction is influenced by the drug/support ratio, duration and solvent volume.
3. Reaction products with a maximum drug content may be obtained by employing high drug/support ratios, long durations and low solvent volume.
4. The new obtained drugs evidence antiphthisical activity.

BIBLIOGRAPHY

1. CUATRECASAS, P.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, vol 63, p. 450, 1969.
2. REUER, R; H.J.KOLB: Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem., vol 355, p. 1241, 1974.
3. TOPFER, Y.J. et al.: Biochem. Biophys. Res. Commun., vol 66, p. 793, 1975.
4. KALAL, J: Vysolomol. Soedin, vol 21 p. 2447, 1979.
5. HUROWITZ, B, et al.: Cancer Biochem. Biophys., vol 1, p. 197, 1976.
6. SIMIONESCU. CR; S. DUMITRIU; R. BUTNARU: Cell. Chem. Technol., vol. 7, p. 553, 1973.
7. HEYD A: J. Pharm. Sci., Vol 60, p. 133, 1971.
8. SIMIONESCU CR. S.DUMITRIU; R.BUTNARU: Cell. Chem. Technol., vol 7, p. 641, 1973.
9. SIMIONESCU CR, M.I.POPA.; S.DUMITRIU Z.Naturforsch., vol,39 b, 397, 1984.
10. BOUZAHER Y; S.DUMITRIU; CR.SIMIONESCU: Bull. Soc. Chim. Belg. vol 91, p. 189, 1982.
11. SIMIONESCU CR; S.DUMITRIU; M.POPA: Makromol. Chem. Suppl., vol 9, p. 189, 1985.
12. SHAW, J.E; W. BAYNE; L. SCHMITT: Clin. Pharmacol. Therap. vol 19, p. 115, 1976.
13. USHAKOV B.N.; E.PANARIN: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. Vol 147, p. 5, 1962.
14. COCHRAN. W.G; G.M.FOX: Experimental Designs, New York-London-Sidney, p. 611, 1968.

Polytechnic Institute of Jassy, Departament of organic and macromolecular chemistry and tecknology, 23 august street, No. 11 A, 6600 Jassy, Romania

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE AMONIACO LIBRE EN LICORES CARBONATO AMONIACALES INDUSTRIALES

F. Albertús, J. Alpizar, O. Guillón, A. M. Esteva

Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se desarrolla un método potenciométrico para la determinación aproximada del contenido de amoníaco libre en los licores de lixiviación carbonato amoniacales del proceso Caron de extracción de níquel. El método se basa en la respuesta de un electrodo indicador de membrana de Ag_2S al amoníaco disuelto, en presencia de iones $Ag(I)$ en solución. Para las determinaciones se empleó el método de adición de muestra sobre una solución estándar de composición estrictamente controlada.

ABSTRACT

A potentiometric method for the approximate determination of free ammonia in carbonated ammoniacal liquors which proceed from the nickel Caron extraction process was developed. It is based on the response of membrane Ag_2S ion-selective electrode to dissolved ammonia in the presence of $Ag(I)$. The sample addition method was employed under rigorous control of composition of the standard solutions.

INTRODUCCION

En los últimos años, en nuestro país se han desarrollado diversos trabajos para conocer las formas químicas en que se encuentran presentes tanto el níquel como el cobalto en las diferentes etapas de lixiviación y lavados del proceso Caron de extracción de níquel /1,3/, así como los mecanismos de arrastre de estos elementos durante la precipita-

ción del $Fe(III)$ /4/, con el fin de aumentar la recuperación de Ni y Co durante el procedimiento general de lixiviación. En muchos de estos casos, se han estudiado los efectos de las variaciones en las concentraciones de NH_3 , CO_2 , NH_4^+ , el pH, etc. También se han realizado estudios de este tipo, relacionados con la deposición electroquímica de Ni y de Co a partir de soluciones carbonato amoniacales /5,7/.

En los casos mencionados, el conocimiento aproximado de la distribución de especies en las soluciones bajo estudio, resultaría de gran utilidad para la interpretación de los resultados obtenidos. Por los mismos motivos, los tecnólogos han mostrado interés por disponer de estos estimados, sobre todo, del contenido de amoníaco libre. /8/

En trabajos anteriores, hemos propuesto la utilización de un método potenciométrico simultáneo para la determinación de las concentraciones totales de NH_3 y CO_2 en las soluciones carbonato amoniacales concentradas usadas en el proceso hidrometalúrgico Caron. /9/ Mediante el estudio teórico y experimental de los equi-

Presentado 1-10-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

librios en soluciones carbonato amoniacales concentradas /10/, se ha desarrollado un procedimiento sencillo para la estimación de los contenidos de las diferentes especies en solución, basado en la incorporación de ecuaciones ajustadas al método programado CARBAMO-GRAN. /11/

El objetivo del presente trabajo consiste en el desarrollo de un método experimental de determinación de amoníaco libre en soluciones carbonato amoniacales para, de esta forma, verificar los resultados proporcionados por el método de valoración potenciométrica simultánea de NH_3 y CO_2 , referido anteriormente.

PARTE TEORICA

La determinación potenciométrica de amoníaco con electrodos selectivos de iones metálicos que forman complejos amoniacales estables, fue propuesta por Ross /12/ y utilizada como sistema detector para sensores de amoníaco. /13/ El electrodo de Ag_2S se destaca entre los propuestos por sus ventajas.

En estudios realizados en nuestro departamento /14,15/ sobre la utilización de electrodos de Ag_2S para la determinación de amoníaco, se concluyeron los siguientes aspectos:

1. En una solución que contenga amoníaco e iones Ag(I) y siempre que se cumpla la condición: $C_{\text{NH}_3} \gg C_{\text{Ag(I)}}$, un electrodo de Ag_2S responderá linealmente a

la variación de la concentración de amoníaco según:

$$E_{\text{Ag}_2\text{S}} = E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} - 118,4 \log C_{\text{NH}_3} \text{ (mV a } 12^\circ\text{C) (1)}$$

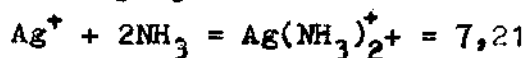
donde:

$E_{\text{Ag}_2\text{S}}$ - potencial del electrodo indicador de Ag_2S

$$E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} = E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} - 59,2 \log \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{++}} - 59,2 \log C_{\text{Ag(I)}} \quad (2)$$

$E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}}$ - potencial normal 553 mV vs ECS (25°C)

$\log \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{++}}$ - logaritmo de la constante acumulativa de formación de complejo:



$C_{\text{Ag(I)}}$ y C_{NH_3} - concentraciones totales de Ag(I) y NH_3 , respectivamente

2. La amplitud del intervalo de respuesta lineal depende de la concentración de iones Ag(I) (figura 1). Se logrará respuesta lineal siempre que: $C_{\text{NH}_3} \geq 10 C_{\text{Ag(I)}}$. Se recomienda que la relación $\text{NH}_3/\text{Ag(I)}$ se encuentre dentro del intervalo:

$$100 C_{\text{NH}_3} / C_{\text{Ag(I)}} \quad 1000$$

para evitar un consumo apreciable de amoníaco por la formación del complejo.

3. Se estableció, como límite superior de trabajo, concentraciones de NH_3 de 1,0 mol/L, debido a la volatilidad de las soluciones más concentradas. El

límite inferior es aproximadamente 0,001 mol/L.

4. En su intervalo de respuesta lineal, se alcanzan lecturas de potencial estables casi instantáneamente.
5. Siempre que se mantenga el pH de la solución constante, los electrodos no responden a la concentración de iones amonio, ni su presencia afecta la respuesta a amoníaco. Para realizar mediciones de amoníaco total hay que garantizar un pH suficientemente alcalino ($\text{pH} \approx 11,0$).

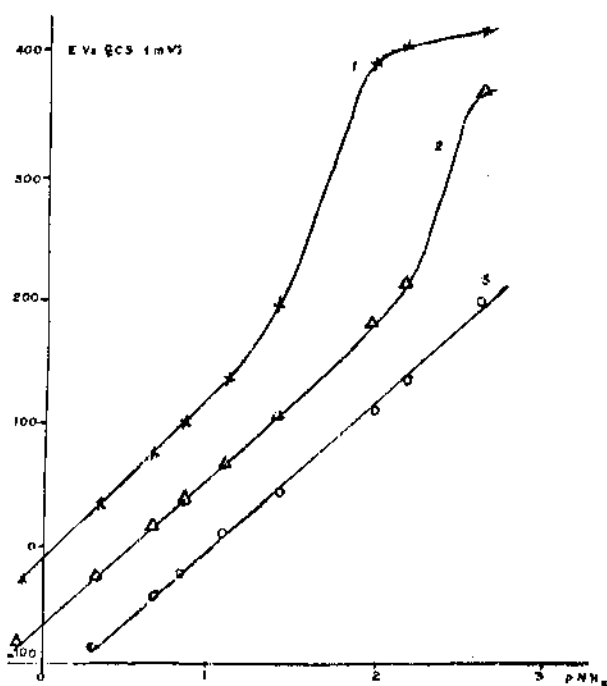


Fig. 1 Respuesta de un electrodo de membrana de Ag_2S a la variación de la concentración de amoníaco ($\text{FZI} = 1,1 \text{ mol/L NaNO}_3$)

1. $\text{CAG(I)} = 10^{-2} \text{ mol/L}$
2. $\text{CAG(I)} = 10^{-3} \text{ mol/L}$
3. $\text{CAG(I)} = 10^{-4} \text{ mol/L}$

Para las determinaciones de amoníaco en concentraciones elevadas, como es el caso de los licores carbonato amoniacaes en estudio, los electrodos de Ag_2S pre-

sentan ventajas respecto a los sensores comerciales de NH_3 , ya que, en los primeros, el intervalo de respuesta lineal se extiende a soluciones más concentradas, la pendiente es el doble ($dE/dp\text{NH}_3 = 3 = -118,4 \text{ mV}$) y se eliminan los efectos negativos que presentan los sensores para elevadas concentraciones y fuerzas iónicas (osmosis, histéresis, respuesta lenta, entre otros). /16/

PARTE EXPERIMENTAL

En la figura 2 se muestra el esquema del sistema utilizado para las determinaciones. El trabajo se realizó con un pHmetro Radiometer PHM-84, con sensibilidad 10,1 mV. Se usó un electrodo de membrana de Ag_2S como indicador y como referencia, un electrodo de calomel saturado. Todas las mediciones fueron realizadas bajo agitación constante y temperatura controlada ($25^\circ \pm 1^\circ \text{C}$). La celda empleada aseguró la hermeticidad, de forma de evitar pérdidas de NH_3 durante las determinaciones. Todas las soluciones se prepararon con reactivos de grado analítico. Los patrones de amoníaco se prepararon con soluciones madres purificadas y sus concentraciones chequeadas por valoración con HCl patrón. Los licores industriales carbonato amoniacaes concentrados fueron almacenados en frascos con doble tapa; al comenzar su utilización, éstos se pasaron a un frasco con sifón y compensación de presión con la

atmósfera, mediante trampa de ascarita. Las concentraciones totales de amoníaco y dióxido de carbono se determinaron por el método potenciométrico simultáneo. /9/

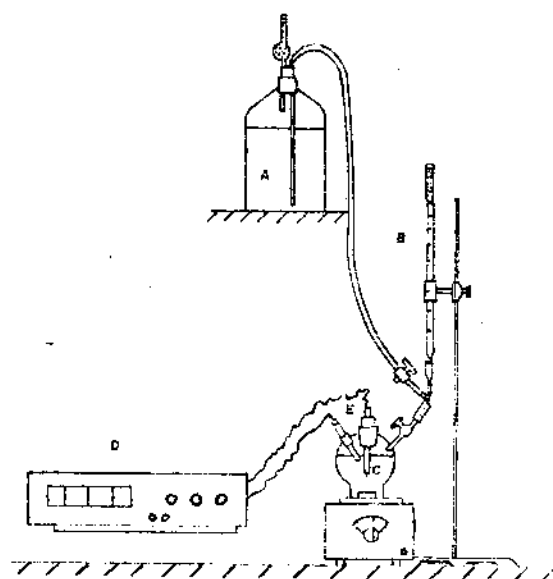


Fig. 2 Esquema general del equipo para la determinación de NH_3 por método de adición múltiple
A- frasco de almacenaje del licor;
B- bureta para adición del licor;
C- celda;
D- milivoltímetro; E- electrodos.

Los experimentos se realizaron por el método de adición múltiple de muestra. La muestra, contenida en el recipiente superior, se adiciona a la celda, mediante la bureta, en porciones de 0,2 mL. Pa-

ra cada adición, desde $v=0$ hasta 1,4 mL, se registran las lecturas de potencial.

La celda de medición contiene 50,0 mL de solución estándar, cuya composición varía en dependencia de la muestra analizada. En la tabla 1 se presenta un cuadro resumen de la composición de los estándares. Estos contienen una cantidad exactamente medida de amoníaco patrón, para lograr una concentración 0,05 ó 0,1 mol/L, en dependencia de la concentración amoniacal de licor, contiene además AgNO_3 para garantizar la respuesta del electrodo y NH_4NO_3 en una concentración aproximada tal que la relación (NH_3 no disociado/ NH_3 total) sea aproximadamente 0,7 para minimizar los desplazamientos del equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ + por la adición de la muestra. Finalmente, la fuerza iónica de la solución estándar se ajusta con NaNO_3 a los valores de fuerza iónica de los licores analizados.

Los resultados se evaluaron utilizando el método de Gran para adición múltiple de muestra, me-

TABLA 1

COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES ESTANDAR USADAS EN LAS DETERMINACIONES DE AMONIACO LIBRE (NH_3 li) EN LICORES CONCENTRADOS, PARA CONCENTRACIONES TOTALES DE AMONIACO INFERIORES A 4,5 mol/L

Componente en estándar	NH_3	NH_4NO_3	AgNO_3	NaNO_3
Concentración (mol/L)	0,050	0,022	10^{-4}	$\text{FZI} \approx \text{FZI}_{\text{licor}}$

FZI - es la fuerza iónica de la solución

diante el cálculo de la función de Gran correspondiente:

$$\begin{aligned} F.G. &= (VIT + v) \cdot 10^{E/S} = \\ &= k \cdot (V_e - v) \end{aligned} \quad (3)$$

donde: E es el potencial medio (Mv vs ECS)

S se asume constante o igual a 118,4 mV/pNH₃.

VIT es el volumen inicial en la celda.

v es el volumen de muestra añadido.

La concentración de muestra se calcula evaluando el intercepto en "v" de la función lineal obtenida mediante regresión lineal ponderada /17/ y sustituyendo el

valor del intercepto (o volumen de equivalencia, v₀) en la expresión.

$$C_m = C_s \cdot VIT / v_e \quad (4)$$

donde:

C_m es la concentración de la muestra.

C_s es la concentración del estándar.

Para el procesamiento de los resultados se utilizó un método programado (17) escrito en BASIC N-88 para una microcomputadora NEC PC-9801F.

En la figura 3 se presentan los gráficos de Gran correspondientes a determinaciones típicas para el licor L-40.

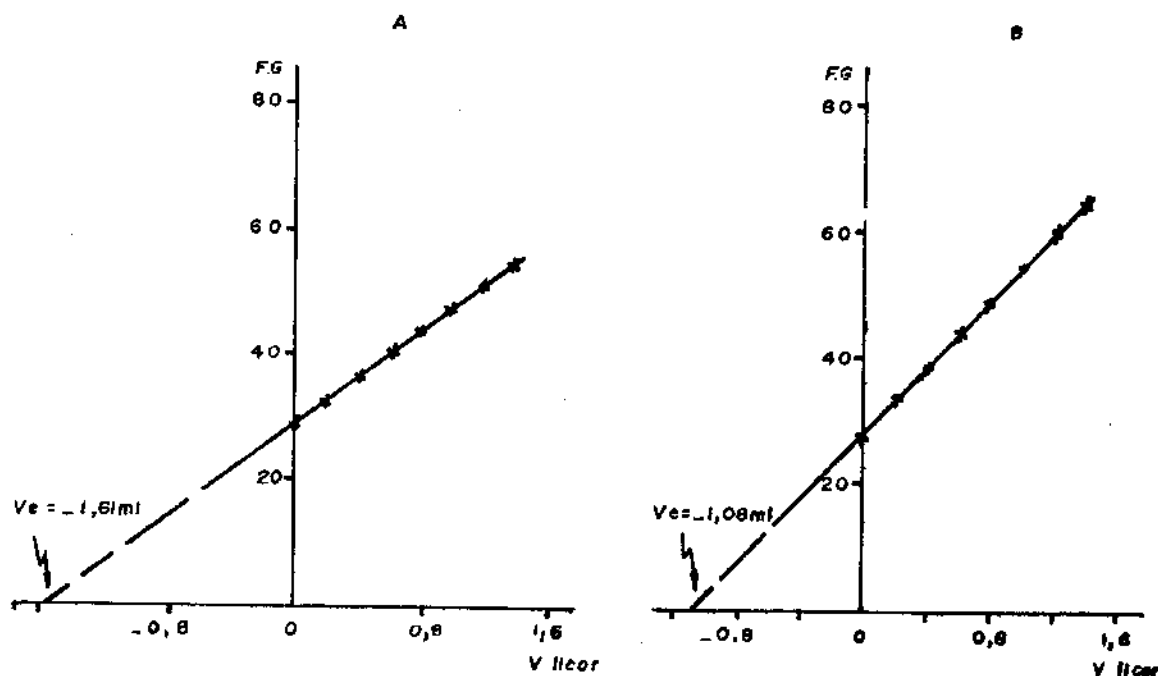


Fig. 3 Gráficos de Gran correspondientes a la determinación de NH₃ libre en licor L-40.

Solución estándar: C_s = 0,05 mol/L NH₃, CNH₄NO₃ = 0,022 mol/l, C_{Ag(I)} = 10⁻⁴ mol/L, PZI = 1,4 mol/L, VIT = 50,0 mL

a - CEDTA = 0

b - CEDTA = 0,006 mol/L

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 se presentan los valores de la concentración de amoníaco libre obtenida por el método de adición desarrollado, para dos licores industriales típicos (201-C y L-40), correspondientes a las etapas de lavados y lixiviación, respectivamente; además, aparecen las concen-

traciones totales de NH_3 y CO_2 determinadas por valoración potenciométrica simultánea /9/ y los valores de amoníaco no disociado calculados a partir del programa LICOR /10/, basado en los equilibrios presentes en soluciones carbonato amoniacaes concentradas.

TABLA 2

RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE AMONIACO EN DOS SOLUCIONES CARBONATO AMONIA-CALES INDUSTRIALES

A - Amoníaco libre por métodos de adición potenciométrico

Licor	\bar{C} (mol/L)	S^2 (mol ² /L ²)	DTR (%)	n
201-C	2,61	$1,31 \cdot 10^{-2}$	4,4	7
L-40 (fig 3a)	1,53	$6,16 \cdot 10^{-4}$	1,6	5

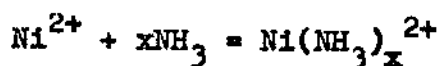
\bar{C} - Conc. media; S^2 - Varianza; DTR - Desviación típica rel.

n - No. de réplicas

B - Contenidos de NH_3 y CO_2 totales (9) y de NH_3 no disociado (10) de los licores estudiados

Licor	CNH_3 Tot.	CCO_2 Tot.	CNH_3 ND.
201-C	4,08	0,83	2,80
L-40	3,26	0,65	2,26

En la tabla 2, para ambos licores, se observa que la concentración de amoníaco libre reportada es menor que la concentración de amoníaco no disociado calculada. Evidentemente, debemos considerar que, en las soluciones amoniacaes estudiadas, una parte del amoníaco no disociado se encuentra en forma de complejos amoniacaes con los iones (Ni(II) , Co(II) y Co(III)) presentes según:



por lo que las diferencias entre las concentraciones reportadas por ambos métodos (ΔNH_3), para cada licor, estarán directamente relacionadas con el amoníaco asociado a estos iones.

Teniendo en cuenta el contenido aproximado de Ni + Co en estos licores, reportados por la industria ($201\text{-C}=0,03$ mol/L y $\text{L-40}=0,17$ mol/L), y el valor de

NH₃ obtenido, se podrá calcular el valor promedio de "x" (número de moléculas de NH₃ coordinadas al ion metálico), según:

$$X = \frac{\Delta \text{NH}_3}{\text{CNi} + \text{Co}} = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ No-CN}} \cdot L_1}{\text{CNi} + \text{Co}}$$

Los valores de "x" encontrados por este procedimiento fueron aproximadamente 4 para el licor producto L-40 y 6 para el licor de lavados 201-C.

Para corroborar estos resultados se repitieron las determinaciones de amoníaco libre por el método de adición para el Licor L-40, utilizando en la celda una solución estándar con un elevado contenido de EDTA (figura 3-B y tabla 3). En este caso, al ser desplazado el amoníaco de los complejos, los resultados concuerdan satisfactoriamente con el valor estimado de amoníaco no disociado para el licor.

TABLA 3

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE AMONIACO LIBRE EN LICOR-L-40 USANDO EDTA EN LA SOLUCION ESTANDAR (fig. 3b)

\bar{C} (mol/L)	S^2 (mol ² /L ²)	DTR (%)	n
2,29	$4,8 \cdot 10^{-3}$	3,03	6

CONCLUSIONES

- Se desarrolló un método potenciométrico nuevo para la estimación del contenido de amoníaco libre en soluciones carbonato amoniacaes, utilizando electrodo de Ag₂S y adición múltiple de muestra.
- En ausencia de complejos amoniacaes, existe una concordancia satisfactoria entre los resultados obtenidos por el método desarrollado y los valores calculados de amoníaco no disociado, para los licores carbonato amoniacaes concentrados estudiados.

BIBLIOGRAFIA

1. MARTINEZ, M.; F. ALVAREZ: Reporte Técnico (ININ), No. 5, 1979.
2. _____: Ibid., No. 24, 1979.
3. PEREZ, L.; J. PEREIRA: "Estudio de la formación de complejos de Ni (II) en disoluciones carbonato amoniacaes", Boletín UH, Fac. de Ciencias, 1975.
4. FRADES, L.; et al.: Serie Física Nuclear, No. 4, 1976.
5. YANEZ L: "Estudio cinético-electroquímico del sistema Ni/Ni (II) en soluciones carbonato amoniacaes", Tesis de Especialidad, Fac. de Ciencias Exactas, 1976.
6. GONZALEZ H: "Estudio de la electrodeposición de Níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes", Tesis de Especialidad, Fac. de Ciencias Exactas, UH, 1978.
7. PELAEZ, E: "Estudio electroquímico del sistema Co/Co(II), NH₃, (NH₄)₂CO₃, H₂O", Tesis de Candidatura, Fac. de Química, UH, 1983.
8. FUENTES, P.; L. GUEVARA: Lab. Central Empresa "René Ramos Latour", comunicación privada, Nicaro, 1982.

9. ALBERTUS, F.; J. ALPIZAR; A. RODRIGUEZ: "Método potenciométrico rápido para el control analítico de los contenidos de NH_3 y CO_2 en los licores amoniacales del proceso hidrometalúrgico Caron. I- Evaluación Analítica", Entregado para su publicación en la Revista Cubana de Química.
10. ALBERTUS F., J. ALPIZAR: "Programa LICOR para el estudio de equilibrios en soluciones carbonato amoniacales a diferentes fuerzas iónicas", Enviado para su publicación en la Revista Cubana de Química.
11. ALPIZAR, J.; F. ALBERTUS., L.E. CUESTA: "Método potenciométrico rápido para el control analítico de los contenidos de NH_3 y CO_2 en los licores amoniacales del proceso hidrometalúrgico Caron. II- Estimación directa del contenido de especies mayoritarias en soluciones concentradas", Trabajo en preparación para su publicación en la RCQ.
12. ROSS, J.; J. RISEMAN.; J. KREUGER: Plenary Lecture, International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes, Cardiff, 1973.
13. ANFALT, T.; A. GRANELI.; D. JAGNER: Anal. Chim. Acta, Vol 76, 1975, p. 253.
14. ALBERTUS, F. et al: "Comportamiento potenciométrico de electrodos selectivos a plata en soluciones amoniacales". Trabajo presentado en la Primera Semana Científica del IQBE, 1978; Informe al CECT (Rama Minería) Sept. 1978.
15. BLANCO, O: "Aplicaciones analíticas de electrodos de Ag_2S grafito-PVC", Tesis de Diploma, Fac. de Ciencias Exactas, UH, 1978.
16. RILEY M. en "Ion-Selective Electrode Methodology". Covington A. Edition, Vol. 2, Cap. 1, CRC, Florida 1979.
17. CORTES, I: "Regresión lineal ponderada en el método potenciométrico de adición". Tesis de Diploma Fac. de Química, UH, 1986.

Facultad de Química, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ESTUDIO DE LA EFECTIVIDAD DE LA REGRESION LINEAL PONDERADA EN EL METODO POTENCIOMETRICO DE ADICION MULTIPLE

F. Albertús, I. Cortés

Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se estudia la efectividad del uso de la regresión lineal ponderada al emplear funciones de Gran en el método potenciométrico de adición múltiple, para determinaciones en muestras naturales de diferentes complejidades y procedencias. Se discuten las principales fuentes de error en dicho método y su influencia sobre los resultados obtenidos. Se recomienda el uso de la regresión lineal ponderada por ser el tratamiento más riguroso de los datos experimentales; aunque solo en condiciones experimentales extremas, cuando sea realmente necesaria.

ABSTRACT

The effectivity of the use of weighting linear regression when employing Gran function plots in the multiple addition potentiometric method, was studied for determinations in natural samples with different complexities and origins. The main causes of error in this method and their influence in the results obtained are discussed. The use of weighting linear regression is recommended because it is the more rigorous treatment of the experimental data although only in exceptional experimental conditions is it really necessary.

INTRODUCCION

En el método potenciométrico de adición múltiple, para lograr resultados con una exactitud y precisión satisfactoria, deben cumplirse las siguientes condiciones: /1,2,3/

1. Durante la adición el potencial de unión líquida no debe cambiar apreciablemente.
2. El coeficiente de actividad del ion a determinar debe mantenerse constante.
3. Las relaciones de acomplexamiento entre los componentes deben mantenerse constantes.
4. El sistema debe estar libre de interferencias.
5. El electrodo debe tener una pendiente nernstiana en el intervalo de concentraciones estudiado, la cual debe mantenerse constante durante el experimento.

Se han establecido /2,3/ procedimientos experimentales que garanticen el cumplimiento de estas condiciones, pero son sólo técnicas aproximadas ya que la última condición es difícilmente controlable en la práctica, porque los electrodos raras veces se comportan con la pendiente teórica y los valores observados cambian con el tiempo al variar el intervalo de concentraciones de trabajo. /12/

Para el procedimiento de adición múltiple, trabajos recientes de Pungor y colaboradores /4,5/ recomiendan el uso de las funciones lineales de Gran conjun-

Presentado 15-10-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

tamente con la regresión lineal ponderada, según las conclusiones de Buffle. /6,7,8/ Plantean que el error en el valor de la concentración de la muestra será mínimo si se logra conocer exactamente la pendiente de respuesta del electrodo (S) y desarrollar una estrategia óptima de adición, de forma tal que se cumpla que:

$$1 < R = (C/Co) (V_{max}/Vo) < 3$$

donde:

C = Concentración del adicionado

Co = Concentración inicial en la celda

Vo = Volumen inicial en la celda

Vmax = Máximo volumen adicionado.

Aunque la literatura consultada plantea que el uso de la regresión lineal ponderada elimina la distorsión en los resultados, las conclusiones que se ofrecen no son claras y en algunos casos llegan a ser contradictorias. Por ejemplo, la mayoría de los autores recomiendan el uso de la regresión lineal ponderada de acuerdo con los trabajos de Buffle donde se dice que la ponderación es necesaria cuando la relación C/Co es aproximadamente del orden de 100, probado a partir de determinaciones de fluoruros en soluciones sintéticas. Sin embargo, en investigaciones realizadas posteriormente consistentes en determinaciones de ioduros y cloruros /9/, también en soluciones sintéticas, donde se utilizaron relaciones C/Co de 13 y 102 respectivamente, no se encontraron diferencias

significativas entre la regresión lineal y la ponderada.

Por ello, el objetivo fundamental de nuestro trabajo es comparar la efectividad y la necesidad de utilización del procedimiento de regresión lineal ponderada, en la evaluación de resultados del trabajo, con el método potenciométrico de adición múltiple en muestras naturales, a la luz de los criterios actuales sobre exactitud y precisión del mismo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para lograr los propósitos señalados, se realizaron determinaciones de la concentración de diferentes especies en muestras naturales de diversas complejidades y procedencias.

1. Determinación de cloruros en agua del acueducto por el método de adición múltiple de estándar /10/

Se utilizó un electrodo selectivo de cloruros RADELKIS OP Cl 7111D, cuya pendiente promedio, determinada por calibración previa, fue de -57 mV/década y como referencia un electrodo de calomel con doble unión líquida de KNO₃ al 10 %. Los potenciales se registraron en un milivoltímetro LABOR MV88 en escala de +/-0,5mV de sensibilidad.

La solución patrón de KCl, de concentración 3,2067 g/L se adicionó en porciones de 0.5 mL a un volumen inicial total de 105 mL, hasta un máximo volumen adicionado de 3 mL.

tándar 0,001 mol/L se le adicionó un total de 0,5 mL de muestra en porciones de 0,1 mL.

La concentración de sodio en el agua de mar se chequeó por fotometría de llama, en condiciones experimentales optimizadas hasta obtener la máxima respuesta.

En todas las determinaciones se utilizaron reactivos de grado analítico, se trabajó con agua desionizada, a temperatura ambiente y manteniendo agitación constante. En todos los casos se adicionó buffer de fuerza iónica, tanto a la muestra como a los patrones, para garantizar que durante las adiciones no haya variación de la fuerza iónica del medio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos obtenidos en las determinaciones se procesaron por el programa ADYSEL /8/ para conocer la concentración de la muestra por

regresión lineal típica (R.L.T) y ponderada (R.L.P).

Estos grupos de resultados, conjuntamente con el valor de la concentración determinada por los métodos analíticos de chequeo, se sometieron a un análisis de varianza que contenía el test de Bartlett para la homogeneidad de las varianzas y el test de Duncan para la comparación de las medidas entre grupos. /17/

1. Determinación de cloruros en agua del acueducto.

Los resultados de la concentración de cloruros, expresada en g/L, se muestran en la tabla 1.

El análisis estadístico para un nivel de significación de 0,05 arroja que no hay diferencias significativas entre la regresión lineal típica y la ponderada, aunque el valor que reporta la regresión lineal ponderada está más cercano al valor obtenido por valoración potenciométrica.

TABLA 1

CONCENTRACION DE CLORUROS EN AGUA DEL ACUEDUCTO. $C/C_0 = 154$, $R = 4.4$

	R.L.T.	R.L.P.	Val. Pot.
\bar{C}_m (g/L)	0,0215	0,0223	0,0221
s^2	$5,08 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-8}$
DTR (%)	3,31	2,05	0,9
No. repl.	6	6	4

2. Determinación de fluoruros en fosforitas.

La tabla 2 contiene los resultados de la determinación de fluoruros en fosforitas, expresados como concentración en mg/L.

Como se observa, no hay diferencias significativas entre los resultados por regresión lineal típica y ponderada.

La concentración de cloruros en la muestra se chequeó por valoración potenciométrica con AgNO_3 0.01 mol/L. /11/

2. Determinación de fluoruros en fosforitas por el método de adición múltiple de estándar. /12/

Como electrodo indicador se utilizó un electrodo selectivo de fluoruros ORION 9409 con pendiente promedio -53,3 mV/década, determinada por calibración previa y como referencia un electrodo de calomel saturado. Las mediciones se hicieron en un milivoltímetro LABOR MV870 en escala de máxima sensibilidad (+/- 0.1 mV).

A 50 mL de la solución de la muestra, se adicionó un total de 1 mL de solución patrón de concentración 100 mg/L, en porciones de 0.2 mL. Tanto la muestra como el patrón fueron ajustados previamente con TISAB.

3. Determinación de NH_3 libre en licores de lixiviación carbonato-amoniacales del proceso Caron de extracción de níquel, por adición de muestra. /13/

La determinación de NH_3 libre en licores carbonato-amoniacales se realizó con un electrodo indicador de Ag_2S de fabricación nacional, cuya pendiente determinada por calibración previa fue de -118,4 mV/década y como referencia un electrodo de calomel saturado.

En la celda de medición se añaden con pipeta 50 mL de la solución del estándar; se adiciona la muestra en porciones de 0.2 mL hasta un volumen total de 1.4 mL

registrándose el potencial después de cada adición en un milivoltímetro Radiometer PHM84, en escala de +/-0.1 mV, bajo agitación constante.

Se minimizaron las pérdidas de amoníaco por volatilización, asegurando la hermeticidad del sistema de medición empleado.

Como criterio de comparación se utilizó el valor teórico de la concentración de amoníaco libre calculado por un método programado de simulación. /14/

4. Determinación de sodio en agua de mar por adición múltiple de muestra. /15/

Se utilizó una muestra de agua de mar recogida en una zona de revertimiento industrial.

La pendiente de respuesta del electrodo selectivo de sodio, ORION 9411A usado como indicador fue de 56,22 mV/década y se determinó por calibración previa usando patrones de concentración de sodio entre 0.001 y 0.01 mol/L preparados a partir de una solución patrón 0,5 mol/L en sodio, simulando agua de mar y que contiene los iones más abundantes en la misma (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , F^- , HCO_3^-) /16/ y el buffer $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ al 20 % para mantener constante la fuerza iónica. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado con doble unión líquida de NH_4Cl 0.1 mol/L. Los potenciales se registraron en un milivoltímetro LABOR MV870 en escala de +/-0.1 mV de sensibilidad.

A un volumen de 50 mL del es-

tándar 0,001 mol/L se le adicionó un total de 0,5 mL de muestra en porciones de 0,1 mL.

La concentración de sodio en el agua de mar se chequeó por fotometría de llama, en condiciones experimentales optimizadas hasta obtener la máxima respuesta.

En todas las determinaciones se utilizaron reactivos de grado analítico, se trabajó con agua desionizada, a temperatura ambiente y manteniendo agitación constante. En todos los casos se adicionó buffer de fuerza iónica, tanto a la muestra como a los patrones, para garantizar que durante las adiciones no haya variación de la fuerza iónica del medio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos obtenidos en las determinaciones se procesaron por el programa ADYSEL /8/ para conocer la concentración de la muestra por

regresión lineal típica (R.L.T) y ponderada (R.L.P).

Estos grupos de resultados, conjuntamente con el valor de la concentración determinada por los métodos analíticos de chequeo, se sometieron a un análisis de varianza que contenía el test de Bartlett para la homogeneidad de las varianzas y el test de Duncan para la comparación de las medidas entre grupos. /17/

1. Determinación de cloruros en agua del acueducto.

Los resultados de la concentración de cloruros, expresada en g/L, se muestran en la tabla 1.

El análisis estadístico para un nivel de significación de 0,05 arroja que no hay diferencias significativas entre la regresión lineal típica y la ponderada, aunque el valor que reporta la regresión lineal ponderada está más cercano al valor obtenido por valoración potenciométrica.

TABLA 1

CONCENTRACION DE CLORUROS EN AGUA DEL ACUEDUCTO. $C/Co = 154$. $R = 4.4$

	R.L.T.	R.L.P.	Val. Pot.
\bar{C}_m (g/L)	0,0215	0,0223	0,0221
s^2	$5,08 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-8}$
DTR (%)	3,31	2,05	0,9
No. repl.	6	6	4

2. Determinación de fluoruros en fosforitas.

La tabla 2 contiene los resultados de la determinación de fluoruros en fosforitas, expresados como concentración en mg/L.

Como se observa, no hay diferencias significativas entre los resultados por regresión lineal típica y ponderada.

TABLA 2

CONCENTRACION DE FLUORUROS EN FOSFORI-
TAS. C/Co = 70. R = 1,4

	R.L.T.	R.L.T.
\bar{C}_m (mg/L)	1,426	1,436
S^2	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$
DTR (%)	5,45	5,19
No. rep.	8	8

3. Determinación de NH_3 libre en licores carbonato-amoniaca-

La siguiente tabla contiene los resultados de la concentración de NH_3 libre en licores carbonato-amoniaca- expresada en g/L

Para un nivel de significación de 0,05 no existen diferencias significativas entre los resultados por regresión lineal típica y ponderada.

TABLA 3

CONCENTRACION DE NH_3 LIBRE EN LICORES CARBONATO-AMONIACALES. C/Co=4. R=1,3

	R.L.T.	R.L.P.	Val. Teor
\bar{C}_m (g/L)	39,5	38,9	38,5
S^2	1,018	1,38	***
DTR (%)	2,55	1,18	***
No. rep.	6	6	***

4. Determinación de sodio en agua de mar.

En la tabla 4 se recogen los valores de concentración de sodio en una muestra de agua de mar; expresados en mol/l.

La concentración obtenida por regresión lineal típica es significativamente diferente de la obte-

nida por regresión lineal ponderada y por fotometría de llama.

Si se considera que el valor verdadero es el que reporta el análisis por fotometría de llama, entonces la regresión lineal ponderada es necesaria para el tratamiento correcto de los datos de adición potenciométrica.

TABLA 4

CONCENTRACION DE SODIO EN AGUA DE MAR C/Co = 750. R = 7,5

	R.L.T.	R.L.P.	FOTOMET
\bar{C}_m (mol/L)	0,86	0,74	0,76
S^2	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$7,68 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
DTR (%)	13,08	3,75	1,73
No. repl	8	8	8

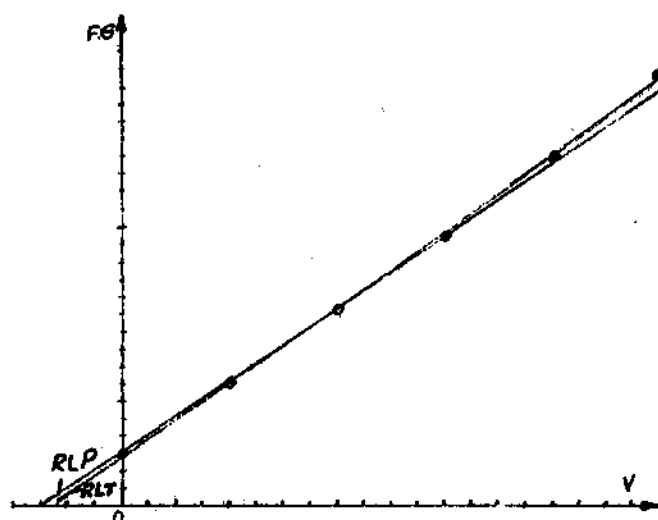


Fig. 1 Rectas de regresión lineal típica y ponderada para la determinación de sodio en agua de mar.

La figura 1 muestra el comportamiento de las rectas de regresión lineal típica y ponderada para esta determinación.

Obsérvese en las tablas con los resultados que, excepto para el caso de la determinación de sodio, la regresión lineal típica y la ponderada ofrecen resultados con una desviación típica relativa muy semejante.

DISCUSION GENERAL

Si bien, tal y como afirman Pungor y colaboradores, /5/ los errores experimentales en potenciometría son diversos y no pueden ser totalmente clasificados y cuantificados, resulta conveniente, para lograr una interpretación adecuada de los resultados obtenidos, intentar clasificar las posibles fuentes de error y los tipos de desviaciones que provocan en los resultados.

Las principales fuentes de error en esta técnica, son fundamentalmente, las siguientes:

1. LA INCERTIDUMBRE EN EL VALOR DE LA PENDIENTE, que puede intro-

ducir errores sistemáticos y aleatorios, ya que si se determina por un experimento previo. el hecho de enjuagar y secar los electrodos puede provocar que la pendiente en el experimento subsiguiente a la calibración, sea diferente. También durante el experimento puede existir una pequeña variación aleatoria en el valor de S por diferentes motivos.

2. EL TIEMPO DE RESPUESTA DEL ELECTRODO Y LAS POSIBLES VARIACIONES EN LA TEMPERATURA, cuando no se controlan estrictamente, como es el caso general de la rutina analítica, son otras fuentes de error aleatorio en el sistema.

3. LA DIFERENCIA DE COMPOSICION ENTRE LOS PATRONES Y LA MUESTRA provoca cambios en el potencial de unión líquida, ya que no es posible preparar un patrón que tenga exactamente la misma composición que la muestra y pueden provocarse cambios en el coeficiente de actividad. Este factor introduce un error sistemático ya que estas desviaciones siempre ocurren en un solo sentido, aunque no sea posible cuantificarlas.

Además de esto, hay que tener en cuenta que, en el caso del trabajo con muestras naturales, la complejidad química de la matriz puede producir efectos adicionales de interferencia en la respuesta

del electrodo, así como que no siempre es posible lograr la mejor estrategia de adición expresada por la magnitud R de Buffle, lo cual repercute en los resultados finales.

Finalmente, la propagación del error aleatorio de las variables experimentales (E y V) a la variable transformada (función de Gran) introduce un error sistemático en el resultado /9/, debido a la relación no lineal entre ellos:

$$FG = (V_o + V) 10^{E/S}$$

por lo que los valores de la función de Gran calculada para los puntos de mayor volumen serán mayores de lo que debían ser; y la recta de regresión lineal típica tendrá, en consecuencia, una mayor pendiente y un intercepto en el eje de las abscisas menos negativo. La regresión lineal ponderada, minimiza este efecto al darle menor "peso" a estos puntos con mayor desviación y el intercepto en las abscisas (volumen de equivalencia) obtenido será más negativo que en el caso de la regresión lineal típica (véase figura 1). Debe señalarse que este comportamiento, aunque únicamente resulta significativo para el caso de la determinación de sodio, es general para todos los sistemas estudiados.

Esto se traduce en que los valores de la concentración calculados serán menores cuando se usa la regresión lineal típica si se trabaja la técnica de adición de estándar (por una relación direc-

ta entre el volumen de equivalencia y la concentración $C_m = -(C V_o / V_e)$; y mayores cuando se emplea adición de muestra (por una relación inversa entre el volumen de equivalencia y la concentración $C_m = -(C V_o / V_e)$).

La interrelación de todos estos factores nos permitirá explicar por qué, en el caso de la determinación de sodio en agua de mar, la regresión lineal típica y ponderada son significativamente diferentes, mientras que en las demás determinaciones no ocurre así.

El agua del acueducto, si bien no es tan sencilla como una solución sintética, no es una muestra de extraordinaria complejidad química, lo que permite además que la diferencia de composición entre muestra y estándar sea mínima. La estrategia de adición lograda es buena, con $R=4,4$ -cercano a los límites que establece Buffle.

La solución resultante del tratamiento de la muestra de fosforita, tiene una gran complejidad química, pero la concentración de fluoruros es relativamente baja y el hecho de aplicar el método de adición de estándar, permite garantizar el trabajo en la zona de respuesta lineal del electrodo. Por otra parte, el electrodo de fluoruros tiene una respuesta muy buena y es muy poco afectado por las interferencias. Entonces la estrategia de adición lograda es satisfactoria ($R=1,4$).

Los licores carbonato-amonia-

cales son muestras de gran complejidad química, /13,14/ donde, sin embargo, se alcanza una buena estrategia de adición ya que la pendiente del electrodo de Ag_2S es el doble de lo habitual ($\sim 118,4mV$ década) y esto disminuye el valor del error en la concentración resultante según la relación dada por Pungor, /4/

$$\frac{S_{Cm}}{C_m} = \frac{S_E}{ISI} \cdot 2 \left(1 + \frac{C \cdot V_{\max}}{C_0 \cdot V_0} \right)$$

En el caso de la determinación de sodio en agua de mar, se trabajó con una muestra de gran complejidad química, difícilmente simulable aún con los patrones preparados y además de una concentración elevada de sodio. Como la relación C/C_0 usada es extremadamente grande, lo recomendable es hacer adiciones de volúmenes pequeños para mantener el valor de R cercano al óptimo; pero en ese caso, el error cometido en la lectura del volumen es mucho más significativo y se introduce un mayor error aleatorio en las variables experimentales debido a la misma estrategia de adición.

Probablemente en uso de un patrón más concentrado y un mayor volumen de adicionado, o sea, una mejor estrategia de adición (que posiblemente no llegue a ser óptima), disminuirá el efecto del error aleatorio y por tanto, las diferencias entre la regresión lineal típica y ponderada.

Por tanto, recomendamos que al trabajar con muestras relativamen-

te complejas, se haga uso de la regresión lineal ponderada como una vía para garantizar la mayor exactitud y precisión en el resultado, por ser el tratamiento más riguroso de los datos experimentales cuando se utilizan los procedimientos lineales de Gran, aunque debe observarse atentamente el caso en que existan desviaciones acentuadas de la linealidad en los primeros puntos, para rechazarlos /8/ y evitar un resultado falseado.

Por otra parte, siempre que sea posible garantizar una estrategia óptima de adición, generalmente en muestras de poca complejidad, el uso de la regresión lineal típica proporcionará resultados satisfactorios.

CONCLUSIONES

1. Se confirmó que la propagación del error aleatorio en las variables primarias puede provocar errores sistemáticos, generalmente pequeños en los resultados finales.
2. Se evaluó la efectividad del uso de la ponderación en el método potenciométrico de adición, y se encontró que siempre produce resultados correctos y precisos aunque sólo en condiciones experimentales.

BIBLIOGRAFIA

1. MASCINI M: Ion-Selective Electrode Rev. Vol 2, 1981, pp 17-71.
2. PUNGOR, E: "Ion Selective Electrode Methodology", Convington A. Edit, vol. II, cap 4- Analytical Methods, Florida, 1979.

3. "Analytical Methods Guide" 9th Ed. Orion Research Inc., 1978.
4. HORVAI, G.; K. TOTH and E. PUNGOR: Bunseki Kagaku Special ISSUE, 1981.
5. HORVAI G. and E. PUNGOR: Anal. Chim. Acta Vol 113 1980 pp. 295-299
6. BUFFLE J.; N. PARTHASARATHY and D. MONNIER: Anal. Chim. Acta, Vol 59, 1972, pp. 427-438.
7. BUFFLE, J.: Anal. Chim. Acta, vol. 59, 1972, pp. 439-446.
8. PARTHASARATHY, N.; J. BUFFLE and D. MONNIER: Anal. Chim. Acta, vol. 59, 1972, pp. 447-452.
9. CORTES, I.; F. ALBERTUS y M. ALVAREZ: "Algoritmo para la aplicación de la regresión lineal ponderada en el método potenciométrico de adición múltiple". Enviado para su publicación en la Revista Cubana de Química.
10. PEON, A.M.: "Comparación de métodos de evaluación de datos en técnicas de adición con electrodos selectivos". Trabajo de Curso, Universidad de La Habana, 1983.
11. ALPIZAR, J. et al.: Manual de Prácticas de Laboratorio. Análisis Instrumental II, Editorial Pueblo y Educación, 1985.
12. LOPEZ, M.; F. ALBERTUS: Trabajo inédito.
13. ALBERTUS, F. et al.: "Determinación potenciométrica de Amoníaco libre en licores carbonato-amoniacaes industriales". Enviado para su publicación en la Revista Cubana de Química.
14. ALBERTUS, F.; J. ALPIZAR: "Programa LICOR para el estudio de equilibrios en soluciones carbonato-amoniacaes a diferentes fuerzas iónicas". Enviado para su publicación en la Revista Cubana de Química.
15. CORTES, I.; A. LLERENA y F. ALBERTUS. Trabajo inédito.
16. AGUIAR A.: "Determinación polarográfica de Metales Pesados en agua de mar", Tesis de Candidatura, Praga, 1983.
17. LLERENA, A.: Trabajo inédito.

Facultad de Química, Universidad de La Habana
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ALGORITMO PARA LA APLICACION DE LA REGRESION LINEAL PONDERADA EN EL METODO POTENCIOMETRICO DE ADICION MULTIPLE

I. Cortés, F. Albertús, M. Alvarez

Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se desarrolla un algoritmo y un método programado para la aplicación de la regresión lineal ponderada al emplear funciones de Gran en el método potenciométrico de adición múltiple. Se estudió la efectividad del procedimiento ponderado para determinaciones de ioduros y cloruros por adición múltiple de estándar en soluciones sintéticas, y se encontró que la regresión lineal ponderada no produce resultados significativamente diferentes de la regresión lineal típica. Al utilizar la regresión lineal ponderada deben rechazarse los puntos iniciales con marcadas desviaciones de la linealidad.

ABSTRACT

An algorithm and a programmed method for using weighting linear regression in Gran function plots employed in multiple addition potentiometric method was developed. The effectivity of the weighting procedure was studied for determinations of iodide and chloride in synthetic samples by multiple standard addition. No significative difference was found between the results obtained by the weighting and non weighting procedure. When the weighting procedure is employed care must be taken to reject the first points if they show pronounced deviations from linearity.

INTRODUCCION

En los últimos años, el método de Gran aplicado a la técnica potenciométrica de adición múltiple, con electrodos selectivos, ha alcanzado gran popularidad y aceptación. El mismo consiste en evaluar

a partir de los valores experimentales de E y V, la conocida función de Gran:

$$FG = (V_0 + V) 10^{E/S}$$

Si la función de Gran se grafica en función del volumen adicionado, se obtiene una línea recta como se muestra en la figura 1. El intercepto de dicha línea en el eje de las abscisas, o volumen de equivalencia (V_e), representa el volumen de estándar que sería necesario extraer de la muestra para transformarla a un orden tal que la concentración de la especie que se estudia sea cero; a partir de él se obtiene el valor de la concentración desconocida /1/.

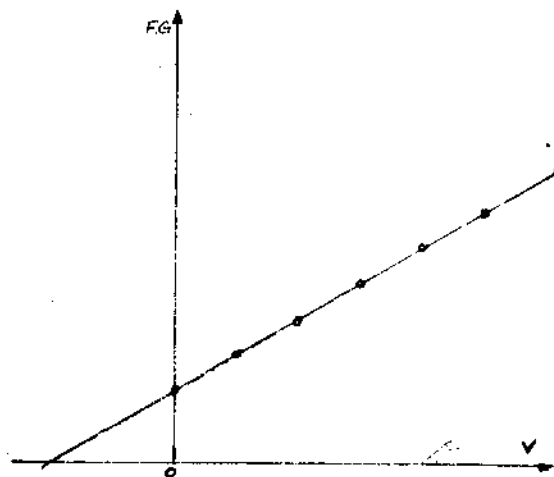


Fig. 1 Comportamiento de la función de Gran con el volumen adicionado

Presentado 7-10-86

c Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

Teóricamente, la transformación funcional de los datos experimentales, provoca que la dispersión de los puntos de la variable lineal resultante, FG, aumente al aumentar el volumen añadido (figura 2), por lo que se hace necesario la modificación adecuada de los pesos estadísticos asociados a cada punto. /2/

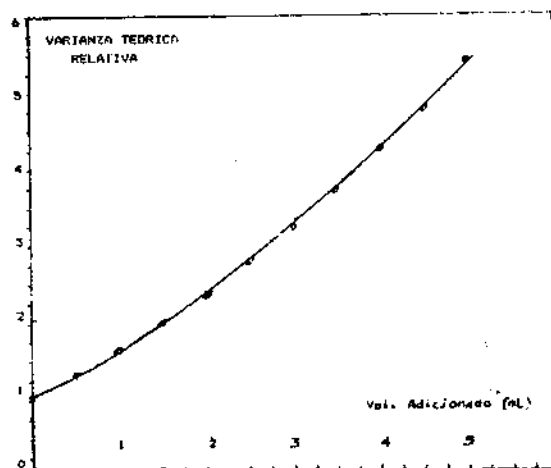


Fig. 2 Comportamiento de la varianza teórica relativa en función del volumen adicionado

Buffle y colaboradores /3-5/, en sus estudios sobre los errores en este método, demostraron que se obtiene un error mínimo en el volumen de equivalencia si se cumple que:

$1 < R = (C/C_0) (V_{max}/V_0) < 3$ sugiriendo, además, que la regresión lineal ponderada (RLP) resulta efectiva y necesaria para relaciones C/C_0 elevadas. Sin embargo, estos autores no ofrecen una forma explícita de ponderación y su criterio para evaluar la efectividad del tratamiento de resultados, consiste en la comparación de los volúmenes de equivalencia

obtenidos por la regresión lineal -con y sin ponderación- con los resultados por el método gráfico, en determinaciones de fluoruros en soluciones diluídas, preparadas a partir de una solución madre de NaF 0,1 mol/L. Consideramos que un mejor criterio para evaluar la efectividad de la ponderación es el valor de la concentración de la muestra, la cual puede conocerse exactamente por otros métodos analíticos ya establecidos.

No obstante, en la literatura posterior /6/ se plantea que el uso de la regresión lineal ponderada elimina la distorsión de los resultados y recomiendan los citados trabajos de Buffle.

En el presente trabajo se desarrolla un algoritmo para la aplicación de la regresión lineal ponderada a los datos potenciométricos de adición múltiple y se estudia la efectividad de dicho procedimiento para determinaciones en soluciones sintéticas.

Asumiendo que no existe error en la variable independiente, el procedimiento de mínimos cuadrados ponderados minimiza la expresión:

$$\sum w(Y_i - f_i)^2$$

Consideraciones matemático-estadísticas /7/ sugieren que los datos pueden ser ponderados de acuerdo con el inverso del estimado de la varianza en Y, la que según la ley de propagación del

error aleatorio, puede expresarse como:

$$(S_y)^2 = \left(\frac{Y}{x_i} \right)^2 (S_{x_i})^2$$

donde $(S_{x_i})^2$ son las varianzas de las variables experimentales.

Para nuestro caso, $Y = FG$, $x = E$, entonces la varianza en la variable transformada FG será:

$$(S_{F.G})^2 = \left(\frac{\sigma_{F.G}}{\sigma_E} \right)^2 S_E^2 = \left[\frac{2,303 (V_0 + V)}{S} \cdot 10^{E/S} \right]^2 S_E^2$$

Como el error en la lectura del potencial es independiente del potencial, la varianza en E será constante y el factor de ponderación será:

$$i = \frac{1}{(S_{F.G})^2} = \frac{1}{\left(\frac{\sigma_{F.G}}{\sigma_E} \right)^2} = \frac{1}{\left[\frac{2,303 (V_0 + V)}{S} \cdot 10^{E/S} \right]^2}$$

A partir de esta expresión se desarrolló un programa de cómputo en lenguaje N-BASIC para una microcomputadora NEC PC-9801F, cuyo diagrama de bloque se muestra en la figura 3. Al ejecutar dicho programa pueden resolverse diferentes opciones de trabajo en el método potenciométrico de adición, tales como:

- Cálculo de la concentración de una muestra por el método de adición múltiple de estándar.
- Cálculo de la concentración de una muestra por el método de adición múltiple de muestra.

- Cálculo del coeficiente de selectividad de un electrodo selectivo, a través de un procedimiento de adición múltiple.

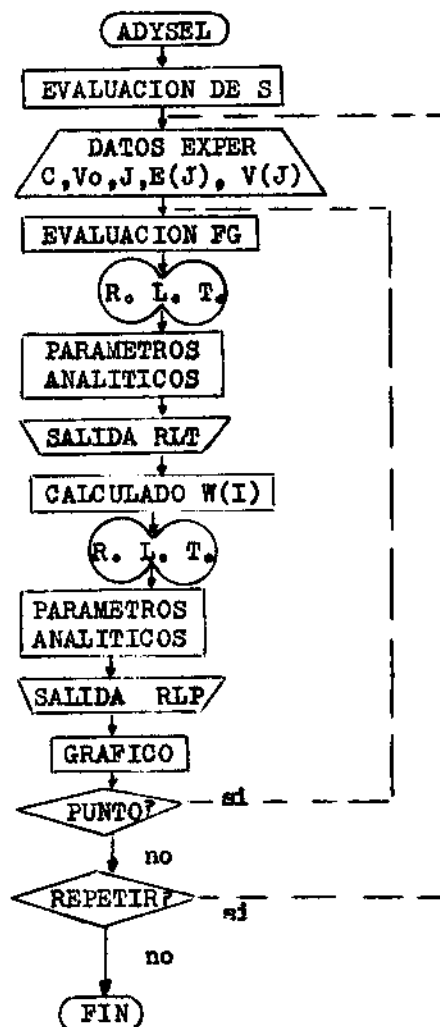


Fig. 3 Diagrama de bloque del programa utilizado para la aplicación del procedimiento de ponderación en el método potenciométrico de adición múltiple.

La pendiente de respuesta del electrodo puede calcularse por calibración previa o por asignación del valor teórico en función de la temperatura de trabajo y la carga del ion.

Después de calcular los parámetros estadísticos de la rectas de regresión, el programa permite graficar los resultados, eliminar puntos desviados de la linealidad por errores groseros en la determinación y repetir para los mismos datos generales de concentración de estándar, volumen y número de lecturas de potencial utilizados.

En la figura 4 se presenta el diagrama de bloque del subprograma de regresión lineal ponderada.

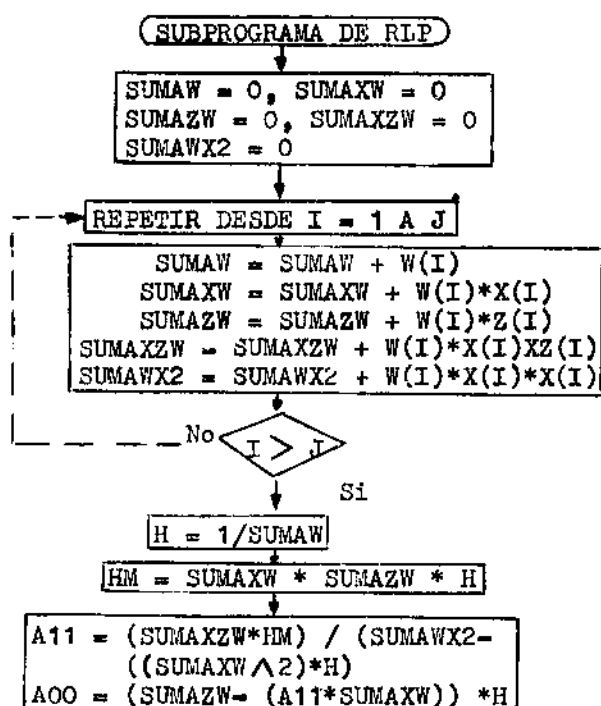


Fig. 4 Diagrama de bloque del subprograma de regresión lineal ponderada

PARTE EXPERIMENTAL

La necesidad de utilizar el procedimiento de ponderación fue evaluada mediante determinaciones de ioduros y de cloruros en soluciones sintéticas.

Determinación de ioduros en soluciones sintéticas.

El electrodo selectivo de ioduros utilizando como indicador OP

I 7111D Radelkis, mostró una pendiente promedio de $-58,21$ mV/década, en el intervalo de concentraciones entre $0,01$ y $0,001$ mol/L.

Se utilizó una solución patrón de KI 0.8172 g/L, chequeada por valoración potenciométrica con AgNO_3 0.01 mol/L./8/ Como muestra se preparó una solución sintética de KI.

A un volumen de 25 mL de muestra y 25 mL de NaNO_3 0.2 mol/L, se hicieron adiciones de 0.5 mL del patrón, hasta un volumen total de 5 mL adicionados. Durante todo el experimento se mantuvo agitación constante y los potenciales se registraron en un milivoltímetro LABOR MV870 en su escala de sensibilidad máxima ($\pm 0,1$ mV).

Para chequear la concentración de ioduros en la muestra, se desarrolló una valoración coulométrica con Ag^+ /8/, a corriente constante con detección potenciométrica del punto final usando un electrodo indicador de Ag y como referencia un electrodo de calomel saturado con puente salino de NaNO_3 10% .

Determinación de cloruros en soluciones sintéticas.

La determinación se desarrolló en una solución sintética de KCl, usándose como patrón una solución de KCl 3.2067 g/L chequeada por valoración potenciométrica con AgNO_3 0.1 mol/L /8/.

En un volumen total de 105 mL se adicionó un volumen de 3 mL del patrón, en alícuotas de 0.5 mL, manteniendo agitación constante.

El electrodo utilizado, OP C1 7111D Radelkis, mantuvo una pendiente promedio de -56,66 mV/década en un intervalo de concentraciones entre 0.1 y 0.001 mol/L. Las mediciones se realizaron en un milivoltímetro LABOR MV88 en escala de ± 0.5 mV de sensibilidad.

La concentración de cloruros en la muestra se chequeó por valoración potenciométrica con AgNO_3 0,01 mol/L usando como electrodo indicador un electrodo de Ag y como referencia un electrodo de calomel con doble unión líquida.

En ambas determinaciones se utilizaron reactivos de grado analítico, las soluciones se prepararon con agua desionizada y se trabajó a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se muestran los valores de la concentración de ioduros, en g/L, reportados por los diferentes procedimientos comparados. Del análisis de varianza se comprueba que no existen diferencias significativas entre los resultados, para un nivel de significación de 0,05.

TABLA 1

CONCENTRACION DE IODUROS EN SOLUCIONES SINTETICAS C/Co = 13. R = 1.3

	R.L.T.	R.L.P.	Coulomet
\bar{C}_m (g/L)	0,125	0,124	0,124
S^2	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$
DTR (%)	3,25	3,50	3,60
No. rep.	7	7	5

A continuación se presentan los valores de la concentración de cloruros, en g/L, contenidos en la tabla 2.

TABLA 2

CONCENTRACION DE CLORUROS EN SOLUCIONES SINTETICAS. C/Co = 102. R = 2.9

Exp. No.	R.L.T.	R.L.P.	Val. Pot.
1	0,035	0,037	0,033
2	0,032	0,033	0,0328
3	0,032	0,033	0,0327
4	0,032	0,034	0,0327
5	0,034	0,035	*****
6	0,033	0,033	*****
\bar{C}_m (g/L)	0,033	0,034	0,0329
S^2	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$
DTR (%)	3,30	5,17	0,43

Al igual que en el caso anterior, la diferencia entre las medias comparadas no es significativa, para un nivel de significación de 0,05. Se observa que la regresión lineal ponderada ofrece un valor de concentración más elevado en el primer experimento que en los demás, debido a que existe un error grosero en la lectura del primer valor de potencial por problemas en la respuesta del electrodo. Como la ponderación le da más "peso" a los primeros puntos, se obtiene un resultado más alejado del valor real que el que ofrece la regresión lineal típica; esto se refleja en la figura 5 que contiene las rectas de regresión lineal típica y ponderada, con y sin el punto desviado.

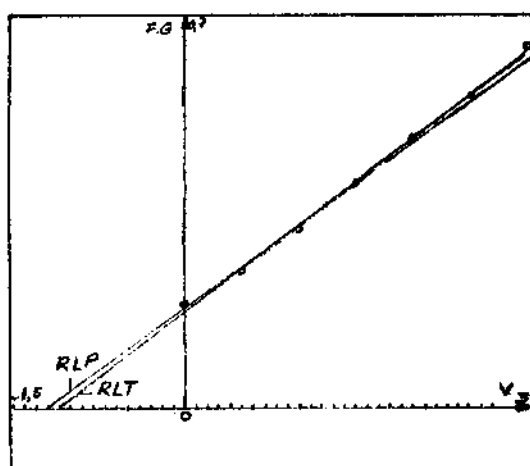


Fig. 5a. Determinación de cloruros en soluciones sintéticas, considerando el punto desviado

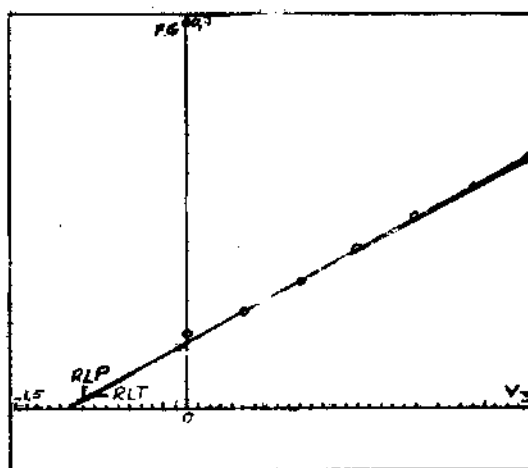


Fig. 5b. Determinación de cloruros en soluciones sintéticas, rechazando el punto desviado

En potenciometría con electrodos selectivos, los errores en las mediciones iniciales de fem después de introducir los electrodos en la solución pueden ser relativamente frecuentes, debido a los cambios en el régimen de trabajo del electrodo; en soluciones diluidas, por efecto de adsorción en la membrana, problemas de solubilidad de la membrana y otras causas que puedan afectar la respuesta del electrodo. Por esto, el uso

de la regresión lineal ponderada debe hacerse estando conscientes de que se debe rechazar el primer punto si en el mismo se observan desviaciones marcadas de la linealidad; /9-10/ o de lo contrario, rechazar todo el experimento para evitar reportar una concentración falsa. En la tabla 3 se muestran los resultados del primer experimento cuando se rechaza el punto desviado comparando dicho punto cuando se utiliza en los cálculos.

TABLA 3

VARIACION DEL VALOR DE LA CONCENTRACION DE CLORUROS AL RECHAZAR PUNTO DESVIADO

Exp 1	Concentración con punto desviado		Concentración sin punto desviado	
	R.L.T.	R.L.P.	R.L.T.	R.L.P.
Cm (g/L)	0,035	0,037	0,032	0,032

En las conclusiones de los trabajos de Buffle, la necesidad del uso de la ponderación se presenta en función de las siguientes condiciones experimentales:

$C_0 = 0,0001 \text{ M}$, $V_0 = 40 \text{ mL}$,

$V_{\text{máx}} = 10 \text{ mL}$, $N = 20$

$C/C_0 = 100$ ($R = 25$)

$C/C_0 = 5$ ($R = 1,25$)

$C/C_0 = 1$ ($R = 0,25$)*

y se asocia la efectividad del procedimiento de ponderación con la relación C/C_0 , planteándose que para relaciones del orden de 100 la ponderación resulta necesaria, sin tener en cuenta que se está variando la relación R .

Sin embargo, en las determinaciones de ioduros y cloruros desarrolladas -donde las condiciones experimentales fueron similares a las planteadas por Buffle, con relaciones C/C_0 de 13 y 102 respectivamente-, no se encontraron diferencias significativas entre la regresión lineal típica y la ponderada. En estos casos, los valores de R fueron 1.3 y 2.9 respectivamente, o sea, se alcanza una estrategia de adición satisfactoria en ambos casos, según las propias conclusiones de Buffle.

* Los valores de R no se presentan, se muestran para lograr claridad en la discusión.

Aquí se observa una contradicción, ya que -al menos para la determinación de cloruros- la regresión lineal típica y la ponderada debían definir significativamente, si se tiene en cuenta la relación C/C_0 utilizada.

Consideramos que para evaluar la necesidad de utilizar el procedimiento ponderado, el solo análisis de la relación C/C_0 es insuficiente, ya que el parámetro R incluye otros términos adicionales y pueden presentarse situaciones donde, con una relación C/C_0 del orden de 100, se alcance una buena estrategia de adición al lograr que el valor de R se mantenga entre 1 y 3, en correspondencia con esto los errores en el volumen de equivalencia serán mínimos y la regresión lineal típica y la ponderada obtendrán resultados igualmente satisfactorios.

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un método de ponderación para la regresión lineal, aplicada al método potenciométrico de adición múltiple.
2. Se confeccionó un programa para el uso de la regresión lineal típica y ponderada, aplicada al método potenciométrico de adición múltiple.

3. Al utilizar regresión lineal ponderada, se deben rechazar los puntos iniciales que presenten desviaciones marcadas de la linealidad.
4. Se estudió la efectividad del procedimiento de ponderación para determinaciones en soluciones sintéticas, encontrándose que no produce resultados significativamente diferentes de los que reporta la regresión lineal típica.

NOMENCLATURA

FG	Función de Gran
Vo	Volumen inicial en la celda
V	Volumen adicionado para cada punto experimental
E	Potencial medido para cada punto experimental
S	Pendiente de respuesta del electrodo
Ve	Volumen de equivalencia
R	Relación dada por Buffle /3/
C	Concentración del adicionado
Co	Concentración inicial en la celda
Vmax	Máximo volumen adicionado
RLT	Regresión lineal típica
RLP	Regresión lineal ponderada
w	Peso asociado a cada punto
Yi	Variable dependiente
fi	Variable dependiente calculada por regresión
Sx_i^2	Varianzas de las variables experimentales
Cm	Valor medio de la concentración obtenida para las réplicas
S^2	Varianza de los resultados
DTR (%)	Desviación típica relativa expresada en %
No. rep.	Número de réplicas para cada determinación
J	Número de lecturas de potencial

- A11 Pendiente de la recta de regresión lineal ponderada
- A00 Intercepto de la recta de regresión lineal ponderada.

BIBLIOGRAFIA

1. MASCINI, M: Ion-Selective Electrode vol. 2, pp. 17-71.
2. JURIS, P.C.: Anal. Chem., vol.42, No. 7, 1970, pp 747-750.
3. BUFFLE, J.; N. PARTHASARATHY AND D. MONNIER: Anal. Chim. Acta, Vol.59, 1972, pp 427-438.
4. BUFFLE J: Anal. Chim. Acta, Vol.59, 1972, pp 439-445.
5. PARTHASARATHY N.; J. BUFFLE and D. MONNIER: Anal. Chim. Acta, vol. 59, 1972, pp 447-452.
6. HORVAI G; AND E. PUNGOR: Anal.Chim. Acta, vol 113, 1980, pp.295-299.
7. MANDEL J: The Statistical Analysis of Experimental Data, J. Wiley, 1964.
8. ALPIZAR J, et al: Manual de Prácticas de Laboratorio. Analisis Instrumental II. Editorial Pueblo y Educación, 1985.
9. FRAZER J, et al: Anal. Chem., vol.57, 1975, p.869.
10. STILL E.R.: Talanta, vol.27, 1980, pp.573-582.

Facultad de Química, Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE I. ALCALOIDES MAYORITARIOS EN HOJAS

Z. Trimiño, C. Iglesias*, L. M. Sánchez, I. Spengler

Facultad de Química, Universidad de La Habana, y Facultades de Química
Biología, Geografía y Educación Física del Institute Superior
Pedagógico de Pinar del Río

RESUMEN

El estudio fitoquímico de las hojas de Crinum americanum L. permitió aislar seis alcaloides mayoritarios que fueron identificados por estudios espectroscópicos como licorina, tazetina, haemanthamina, crinamina, bufanina y crinidina.

ABSTRACT

Phytochemical investigation of leaves from Crinum americanum L. let us the isolation of six major alkaloids, which were identified through spectroscopical analysis as lycorine, tazetine, haemanthamine, crinamine, buphanisine and crinidine.

INTRODUCCION

El género Crinum, familia botánica Amaryllidaceae consta de unas ochenta especies. En Cuba solo aparecen reportadas tres especies /1/, una de las cuales es el Crinum americanum L, la que se usa con fines medicinales. /2/

En la literatura aparecen investigaciones sobre unas veinticinco plantas de este género, a partir de las cuales se han aislado unos cuarenta alcaloides diferentes.

Estos trabajos han constituido estudio de los bulbos, con excepción de dos investigaciones realizadas en hojas. /3, 4/

El alcaloide licorina es el compuesto mayoritario de todas las especies estudiadas y la proporción en que ha sido encontrado varía desde el 92 % de bases totales en el Crinum jemenense hasta el 41 % en el Crinum moorei. /5/

En este trabajo presentamos la investigación realizada en hojas de la planta Crinum americanum L. en la que se determinaron los alcaloides mayoritarios presentes.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros IR se obtuvieron en un equipo Specord 75 en pastillas de bromuro de potasio y los espectros de masas en un equipo Jeol JMS-DX 300 (70 eV).

Las determinaciones de temperatura de fusión se realizaron en un equipo Electrothermal.

En la cromatografía de columna fue usado como adsorbente silica-gel G < 230 mesh para las columnas con aire a presión.

En la cromatografía sobre capa fina se empleó como adsorbente silicagel G tipo 60 y como eluyente la mezcla cloroformo/acetato de etilo/metanol 2:2:1. Para revelar los cromatogramas se utilizó reactivo de Dragendorff.

Presentado 15-10-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

Material vegetal. La planta fue colectada en Playa Baracoa, costa norte de la provincia Ciudad de La Habana, en julio de 1984. Se separaron las hojas, se cortaron en pedazos pequeños, se dejaron secar al aire durante 72 horas y después en la estufa a 50 °C durante 24 horas.

Extracción. Las hojas secas y molidas (2,5 kg) se sometieron al procedimiento de extracción de alcaloides de Boit /6/, en el cual se introdujo como modificación la extracción de bases libres a partir de la solución acuosa alcalina, primero con benceno y después con cloroformo, con lo que se logra un fraccionamiento previo.

Se obtuvo así un crudo bencénico de alcaloides (2,0 g) y un crudo cloroformico (5,5 g). Al alcalinizar la solución ácida desengrasada precipitó un sólido que se designó por 1 (0,98 g).

La cromatografía sobre capa fina del crudo bencénico de alcaloides mostró dos componentes mayoritarios de Rf 0,68 y 0,46; mientras que la del crudo cloroformico mostró cuatro componentes mayoritarios de Rf 0,56; 0,22; 0,35 y 0,17.

Fraccionamiento de los alcaloides:

Los crudos de alcaloides se fraccionaron por cromatografía de columna a una presión de 2 atmósferas, sobre silicagel, empleando como eluyente cloroformo y mezclas de cloroformo/metanol de polaridad creciente.

Los componentes aislados fueron purificados por recromatografía en las mismas condiciones anteriores.

Compuesto 1. Prismas incoloros (EtOH), Tf 270-272 °C; Rf 0,35. IR: 3 360, 1 490, 1 265, 1 245, 1 043, 940 cm. EM: PM m/e 287, 268, 250, 227 (pico base), 226.

Compuesto 2. Prismas incoloros (EtOH), Tf 208-209 °C, Rf 0,68. IR: 3 340, 1 503, 1 330, 1 088, 1 040 y 940 cm. EM: PM m/e 331, 316, 298, 247 (pico base), 227, 201.

Compuesto 3. Agujas incoloras (acetona), Tf 199-201 °C; Rf 0,46. IR: 3 100, 1 495, 1 035 y 940 cm. EM: 301 (pico base), 269, 240, 227, 181.

Compuesto 4. Placas incoloras (acetona), Tf 197-199 °C; Rf 0,56. IR: 3 200, 1 490, 1 240, 1 035, 930 cm. EM: PM m/e 301, 269 (pico base), 240, 225, 211, 181.

Compuesto 5. Agujas incoloras (acetona). Tf 120-123 °C; Rf 0,22. IR: 3 370, 1 480, 1 230, 1 030 y 940 cm. EM: PM m/e 285 (pico base) 270, 254, 230, 215, 201.

Compuesto 6. Placas incoloras (acetona). Tf 205-207 °C; Rf 0,17. IR: 3 140, 1 510, 1 490, 1 240, 1 030, 930 cm. EM: PM m/e 271 (pico base), 252, 228, 199, 187.

RESULTADOS

Los residuos crudos de alcaloides fueron obtenidos como se describe en la parte experimental.

El fraccionamiento de ambos crudos se realizó por cromatografía

fía de columna sobre silicagel y una presión de 2 atmósferas, eluyendo en primer lugar con cloroformo y a continuación con mezclas de cloroformo/metanol de polaridad creciente.

Mediante este procedimiento se aislaron los alcaloides 2 y 3 a partir del crudo bencénico y 4, 5 y 6 a partir del crudo clorofórmico.

El compuesto 1 se obtuvo como sólido insoluble al alcalinizar la solución acuosa ácida desengrasada durante el proceso de extracción de bases. Se recrystalizó de etanol y presentó una temperatura de fusión de 270-272 °C. Mostró un Rf de 0,35.

En el espectro IR aparecen bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi. El espectro de masas muestra el ion molecular a m/e 287 y el pico base a m/e 227. Otros picos aparecen a m/e 268, 250, 226.

De acuerdo con estas características el compuesto 1 es licorina. /7/

El compuesto 2 se obtuvo por elución con cloroformo de la columna del crudo bencénico. Fue purificado por recrystalización de etanol, obteniéndose prismas de temperatura de fusión 208-209 °C. Mostró un Rf de 0,68.

El espectro IR muestra bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi.

El espectro de masas muestra el ion molecular a m/e 331 y el pico

base a m/e 247. Otros picos aparecen a 316, 298, 227, 201 y 181.

De acuerdo con estos datos, el compuesto 2 es tazetina. /8/

El compuesto 3 se obtuvo por elución de la columna del crudo bencénico con cloroformo/metanol 95:5. Fue purificado por recrystalización en acetona y presentó una temperatura de fusión de 199-201 °C. Mostró un Rf de 0,46.

El espectro IR muestra bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi.

El espectro de masas muestra el ion molecular a m/e 301, que es también el pico base. Otros picos aparecen a m/e 269, 240, 227, 211 y 181.

Según esta información el compuesto 3 es haemanthamina. /8/

El compuesto 4 fue aislado por elución con cloroformo/metanol 97:3 de la columna del crudo clorofórmico. Se recrystalizó de acetona y presentó una temperatura de fusión de 197-199 °C. Mostró un Rf de 0,56.

En el espectro IR se observan las bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi.

En el espectro de masas aparece el ion molecular a m/e 301 y el pico base a m/e 269. Otros picos aparecen a 240, 225, 211 y 181.

Con estas características se concluye que el compuesto es crinamina. /8/

El compuesto 5, se aisló mediante elución con cloroformo/me-

tanol 90:5 del crudo cloroformico. Se recrystalizó de acetona. Mostró una temperatura de fusión de 120-123 °C y un Rf de 0,22.

El espectro IR muestra bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi.

El espectro de masas presenta el ión molecular a m/e 285, que coincide con el pico base. Otros picos aparecen a 270, 254, 215 y 157.

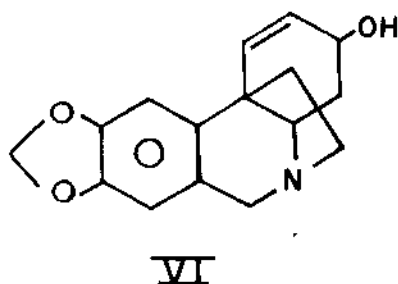
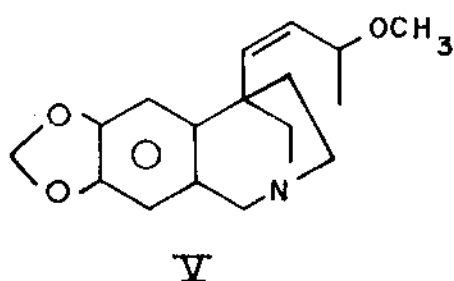
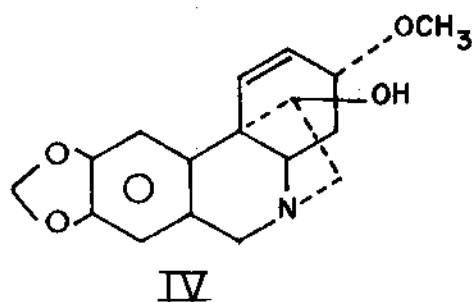
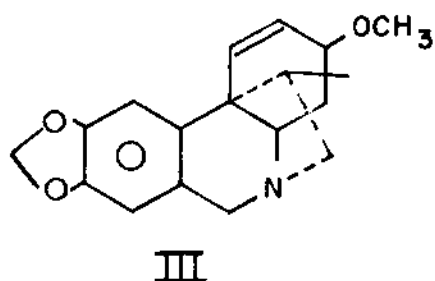
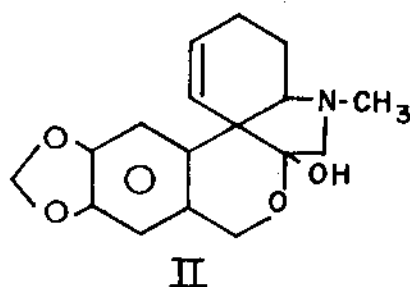
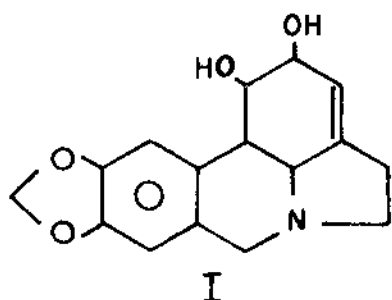
Según esta información, el compuesto 5 coincide con bufenisina. /9/

Compuesto 6, se aisló por elución con cloroformo 90:10 de la columna del crudo cloroformico. Se purificó por recrystalización en acetona y mostró una temperatura de fusión de 205-207 °C. Presentó un Rf de 0,17.

El espectro IR muestra bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático y grupo metilendioxi.

El espectro de masas presenta el ión molecular a m/e 271 que corresponde también con el pico base. Otros picos aparecen a 252, 228, 199 y 187.

De acuerdo con estos datos el compuesto 6 es crinidina. /8/



DISCUSION

Las hojas de la planta Crinum americanum L. presentaron un contenido de alcaloides de 0,23 %; lo que está acorde con otras investigaciones reportadas en la literatura.

La cromatografía de capa fina mostró la presencia de dos componentes mayoritarios en el crudo bencénico de Rf 0,68 y 0,46 y cuatro componentes mayoritarios en el crudo cloroformico de Rf 0,56; 0,35, 0,22 y 0,17.

La extracción de bases y libres primero con benceno y después con cloroformo, permitió obtener un fraccionamiento previo de las mismas, lo que facilita el proceso posterior de fraccionamiento.

El alcaloide principal de la planta es licorina, que precipitó al alcalinizar la solución acuosa ácida desengrasada y representa el 12,2 % de bases totales.

En el fraccionamiento de las mezclas de alcaloides resultó muy efectiva la cromatografía de columna a presión, que permitió aislar los componentes mayoritarios, los que fueron purificados aplicando nuevamente este método.

Se aislaron los seis alcaloides mayoritarios de la planta, los que se identificaron mediante el análisis de sus constantes físicas y características espectroscópicas como licorina, tazetina, haemanthamina, crinamina, bufanisina y crinidina.

CONCLUSIONES

Las hojas de la planta Crinum americanum L. presentan un 0,23 % de bases totales, con un contenido de 10 alcaloides, de los cuales seis son mayoritarios.

Estos compuestos mayoritarios fueron identificados como licorina, tazetina, haemanthamina, crinamina, bufanisina y crinidina.

BIBLIOGRAFIA

1. SAUGET, J. S. (Hno. León): Flora de Cuba, Vol. II, p. 314, Ed. Cultural Cuba, 1946.
2. ROIG, J. T.: Plantas medicinales, aromáticas y venenosas de Cuba, parte II, p. 639. Publicaciones Técnicas, Min. de Agricultura, La Habana, 1945.
3. DOPKE, W.: Arch Pharmazie 296, p. 868, 1962.
4. Kondo, H. y col.: J. Chem. Soc. p. 4622, 1954.
5. RANGASWAMI, S. y M. SURYANARAYAMA: Indian J. Pharm. 17, p. 229, 1955.
6. BOIT, H. G.: Chem. Ber. 87, p. 1784, 1954.
7. KINSTLE, T. H. y col.: Tetrahedron Letters, p. 4659-66, 1966.
8. DUFFIELD, A. M. y col.: J. Am. Chem. Soc. 87, 21, pp. 4902-12, 1965.
9. LONGEVIALLE P. y col.: Org. Mass Spectrom. 7, pp. 417-30, 1973.

Facultad de Química, Universidad de La Habana,
Zapata y G s/n, Ciudad de La Habana

Facultad de Química, Biología y Educación Física del Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río,
Calle 5ta Final, Reparto Hermanos Cruz, Pinar del Río.

ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE II. ALCALOIDES MINORITARIOS EN RIZOMAS

Z. Trimiño, C. Iglesias*, I. Spengler

Facultades de Química, Biología, Geografía y Educación Física
del Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río

RESUMEN

El estudio fitoquímico de los rizomas de la planta Crinum Americanum L. permitió aislar los alcaloides minoritarios, que fueron identificados por estudios espectroscópicos como augustina, dihidrocrinidina y hamayna.

ABSTRACT

Phytochemical investigation on rhizoms from Crinum Americanum L., let us the isolation of the minor alkaloids, which were identified through spectroscopical analysis as augustine, dihydrocrinidine and hamayne.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior presentamos los resultados alcanzados en la determinación de alcaloides mayoritarios en hojas de la planta Crinum Americanum. El estudio de estos componentes en los rizomas, que presentan un mayor contenido en bases (0,51 %), nos ha permitido aislar 3 alcaloides minoritarios.

El estudio espectroscópico de estos compuestos nos ha permitido identificarlos, coincidiendo los mismos con augustina, dihidrocrinidina y hamayna. Los dos primeros compuestos habían sido reportados hasta la fecha, sólo en una ocasión, en cada caso.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo Specord 75 en pastillas de bromuro de potasio y los espectros de masas en un equipo Jeol JMS-DK 300 (70 eV). Las determinaciones de temperaturas de fusión se realizaron en un equipo Electrothermal.

En la cromatografía de columna se usó como adsorbente silicagel G 0,05 - 0,20 mm.

En la cromatografía sobre capa fina se empleó como adsorbente silicagel G tipo 60 y como eluyente la mezcla cloroformo/acetato de etilo/metanol 2:2:1. Para revelar los cromatogramas se utilizó reactivo de Dragendorff. Material Vegetal: La planta fue colectada en Playa de Baracoa, costa norte de la Provincia Ciudad de La Habana, en julio de 1984. Se separaron los rizomas, se cortaron en pedazos pequeños, se dejaron secar al aire 72 horas y después en la estufa a 50 °C, durante 24 horas.

Extracción: Los rizomas secos y molidos (2,9 kg) se sometieron al proceso de extracción de alcaloides de Boit. /1/ El crudo de alcaloides obtenido (7,7 g) mostró en cromatografía de capa fina la presencia de diez alcaloi-

Presentado 15-10-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

des, de los cuales cuatro son minoritarios.

Fraccionamiento de alcaloides: El crudo de alcaloides se fraccionó por cromatografía de columna sobre silicagel, la elusión se comenzó con cloroformo y se continuó con mezclas de cloroformo/metanol de polaridad creciente. Los eluatos fueron analizados por cromatografía de capa fina.

A partir de las fracciones 20-21 eluidas con cloroformo, se obtiene un sólido (VII) de Rf 0,58 que fue recrystalizado de acetona y presentó una temperatura de fusión de 172-174 °C.

Por concentración de las fracciones 30-35, eluidas con cloroformo/metanol 98:2 se obtuvo un compuesto (VIII) de Rf 0,45, que se recrystalizó de acetona y presentó una temperatura de fusión de 214-216 °C.

La evaporación de las fracciones 67-70, eluidas con cloroformo/metanol 95:5 dejó un residuo sólido, que presentó un Rf de 0,23 (IX), el cual recrystalizado de acetona presentó una temperatura de fusión de 139-141 °C.

Compuesto VII. Prismas incoloros (acetona). Temperatura de fusión 172-174 °C. Rf 0,58. IR: 2 940, 1 610, 1 490, 1 240, 1 010, 930, 840 cm⁻¹.

EM: Peso molecular 301 (pico base) 286, 270, 256, 228, 215, 75.

Compuesto VIII. Prismas incoloros (acetona). Temperatura de fusión 214-216 °C. Rf. 0,45.

IR: 3 410, 1 510, 1480, 1 260, 1 060, 940 cm⁻¹.

EM: Peso molecular m/e 273 (pico base) 256, 230, 216, 202.

Compuesto IX. Prismas incoloros (acetona). Temperatura de fusión 80-82 °C. Rf 0,23.

IR: 3 400, 1 510, 1 490, 1 250, 1 040, 940 cm⁻¹.

EM: Peso molecular m/e 287, 269 (pico base) 240, 255, 181, 128, 115 cm⁻¹.

RESULTADOS

El procesamiento de los rizomas, de la planta para la extracción de alcaloides, se realizó por el método de Boit /1/, obteniéndose un residuo crudo de alcaloides, en el cual la cromatografía sobre capa fina mostró la presencia de cuatro alcaloides minoritarios y seis mayoritarios.

El fraccionamiento preliminar de este crudo de alcaloides se realizó por cromatografía de columna sobre silicagel, eluyendo en primer lugar con cloroformo y seguidamente con mezclas de cloroformo/metanol de polaridad creciente.

La separación final de los componentes se desarrolló por cromatografía de columna de las fracciones anteriores, en las mismas condiciones.

Los compuestos aislados se purificaron por recrystalización en acetona.

En este trabajo se reporta el aislamiento e identificación de tres alcaloides minoritarios.

El compuesto VII se obtuvo por elución con cloroformo y después de recristalizado (acetona) presentó una temperatura de fusión de 172-174 °C. En su espectro IR no aparecen bandas debido a grupo hidroxilo, sí se observan las bandas características de anillo aromático, de enlace C-O, grupo epoxi y grupo metilendioxi.

El espectro de masas muestra el ion molecular a m/e 301, un fragmento a m/e 115 indica que este compuesto pertenece al grupo de la crinina. /2/ Aparecen fragmentos originados por la pérdida de 15 y 31, unidades (286-270) y también se observa la pérdida del fragmento CHO, lo que sugiere la presencia de un anillo oxirano.

Esta información coincide con los datos que reportan Ali A.A. y col. /3/ para el alcaloide novedoso augustina, aislado del Crinum augustum, por lo que sería ésta la segunda ocasión en que este compuesto es aislado en especies del género Crinum.

El compuesto VIII fue aislado también por elución con cloroformo, se recristalizó de acetona presentando una temperatura de fusión de 214-216 °C. En su espectro IR aparecen bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático, enlace C-O y grupo metilendioxi.

El espectro de masas muestra el ión molecular a m/e 273, que es también el pico base del espectro. Aparecen fragmentos a m/e 256 ($M^+ - 17$), 245 ($M^+ - 28$), 230 ($M^+ - 43$), 216 y 202. Esta fragmen-

tación, así como las demás características coinciden con el alcaloide dihidrocrinidina /4/, aislado por Döpke en 1961, del Galanthum elwessii. /5/

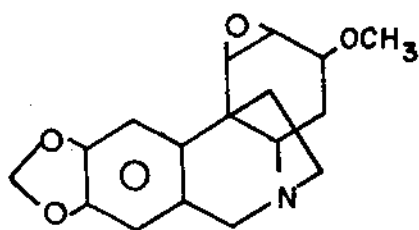
El compuesto IX se aisló por elución con cloroformo/metanol 95:5, se recristalizó de acetona y presentó una temperatura de fusión de 80-82 °C.

En su espectro IR aparecen bandas asignables a grupo hidroxilo, anillo aromático, enlace C-O y grupo metilendioxi.

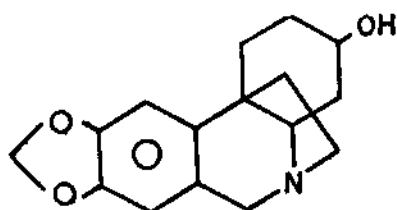
El espectro de masas muestra el ion molecular, de poca intensidad a m/e 287 y el pico base a m/e ($M^+ - 18$). Otros fragmentos aparecen a m/e 240, 255, 181, 128, 115.

Estos fragmentos han sido descritos para alcaloides del grupo de la crinina con el puente etilénico en posición. /6/ La formación del pico base -por pérdida de H_2O - se asemeja a la fragmentación que se produce en el alcaloide crinamina -por pérdida de metanol- originando un pico base también m/e 269 ($M^+ 301-32$), lo que sugiere un sustituyente -en este caso grupo hidroxilo- en C-3 y en posición. El fragmento a m/e 240 puede originarse por pérdida $H_2O + CHO$, lo que indica la presencia de un grupo hidroxilo en C-11.

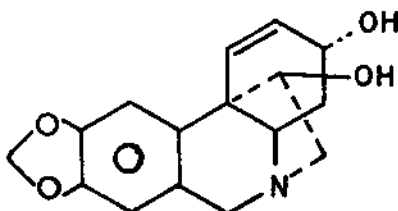
El análisis anterior permite concluir que este compuesto coincide en estructura con el alcaloide hamayna.



VII



VIII



IX

DISCUSION

Los rizomas de la planta Crinum americanum presentaron un contenido de alcaloides de 0,51 %, superior al obtenido en un trabajo anterior en hojas (0,23 %).

La cromatografía de capa fina mostró la presencia de cuatro alcaloides minoritarios, además de los seis mayoritarios, identificados anteriormente.

Por cromatografía repetida del crudo original y después de las fracciones obtenidas en la primera separación, se logró aislar los componentes minoritarios.

El estudio espectroscópico de los compuestos aislados permitió obtener información acerca de las estructuras, la que comparada con los resultados de investigaciones recientes en especies de este mismo género, mostró identidad con tres compuestos ya descritos: augustina, dihidrocrinidina y

hamayna. Sólo aparece un reporte para los dos primeros compuestos en la bibliografía, por lo que se trata de la segunda vez en que los mismos son aislados.

CONCLUSIONES

Los rizomas de la planta Crinum americanum L presentan un 0,51 % de bases totales, con un contenido de diez alcaloides, de los cuales cuatro son minoritarios.

Se identifican tres de los alcaloides minoritarios como augustina, dihidrocrinidina y hamayna.

BIBLIOGRAFIA

1. BOIT, H.G.: Chem. Ber. 87, p. 1784, 1954.
2. LONGEVIALLE, P. y col.: Organic Mass Spectrometry 7, pp. 417-30, 1973.
3. ALI, A.A.; H. KATING; A.W. FRANKM; A.M. EL MOGHAZI y M.A. RAMADAN: Phytochemistry 20,5, pp. 1121-23, 1981

4. DÖPKE, W: Naturwissenschaften. 48, p. 406, 1961.
5. _____: Ergebnisse der Alkaloid Chemie. Part I, p. 726, 781, 2; Ed. Springer Verlag, Berlin, RDA, 1976.

6. DUFFIELD, A.M. y col: J. Am. Chem. Soc. 87, 21, pp. 4902-12, 1965 .

Facultad de Química, Biología, Geografía y Educación Física del Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río, Calle 5ta Final Reparto Hermanos Cruz, Pinar del Río.

INFORMACION A LOS LECTORES

QUIMINDUSTRIA '88

Del 20 al 24 de junio de 1988 se celebrará en el Palacio de Convenciones de La Habana un evento de la Química Aplicada: QUIMINDUSTRIA '88, auspiciado por el Centro de Investigaciones Químicas y el Ministerio de la Industria Básica.

En el marco de QUIMINDUSTRIA '88 se han organizado las siguientes actividades científicas, técnicas.

- El V Seminario Científico del Centro de Investigaciones Químicas el cual abarcará las especialidades de Petróleo y sus Derivados, Fertilizantes y Plaguicidas, Síntesis Orgánica, Contaminación Ambiental, Análisis Químico y la Biotecnología en la Industria Química.
- Una Jornada Internacional sobre Catálisis.
- Una Jornada Internacional sobre Corrosión-Protección.

Todas estas actividades se desarrollarán en forma de ponencias, conferencias, cursos precongresos, posters y mesas redondas.

Hemos considerado un marco apropiado para esta actividad, donde se reunirán delegados y especialistas de conocido renombre internacional, la organización de una exposición técnico-comercial sobre equipos de laboratorio, reactivos y productos químicos y tecnología industrial en la cual participarán las firmas de mayor prestigio a nivel mundial.

La cuota de participación para observadores y delegados nacionales ha sido establecida en 60.00 pesos debiendo enviarse el resumen de los trabajos antes del 31 de Enero de 1988 al Comité Organizador conjuntamente con una comunicación corta del trabajo a presentar en no más de cuatro páginas.

En una próxima comunicación le enviaremos más detalles sobre la organización de este evento, pero si desea mayor información, puede solicitarla al Comité Organizador a la siguiente dirección:

QUIMINDUSTRIA '88

C.Dr. Osmar Calderón
Director
Centro de Investigaciones Químicas
Washington No. 169 esq. a Churrucá
Cerro, C. de La Habana

ESTUDIO FITOQUIMICO DE CRINUM AMERICANUM L. PARTE III. ALCALOIDE NOVEDOSO EN RIZOMAS

Z. Trimiño, C. Iglesias*, I. Spengler

Facultades de Química, Biología, Geografía y Educación Física
del Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río

RESUMEN

Mediante repetición en diversas condiciones de separaciones por cromatografía de columna, se logró aislar un alcaloide minoritario de los rizomas de Crinum americanum L.

Se realiza un estudio espectroscópico parcial, a partir del cual se propone una estructura probable.

ABSTRACT

Through repeated column chromatography fractionations in different conditions, we achieved the isolation of a minor alkaloid from rhizoms of Crinum americanum L.

A partial spectroscopic study is conducted, and a presumable structure is proposed.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior presentamos el aislamiento e identificación de tres de los alcaloides minoritarios que aparecen en los rizomas de Crinum Americanum L.

En este trabajo estudiamos el aislamiento de otro alcaloide minoritario, mediante cromatografía de columna repetida en diversas condiciones.

Del mismo modo que los otros componentes minoritarios, el compuesto X pertenece al grupo de la crinina. Se realizó su estudio por espectroscopia IR y espectrometría de masas.

La aplicación de los patrones de fragmentación estudiados por diversos investigadores /1,2,3/ para los alcaloides de este grupo, nos ha permitido proponer una estructura probable.

PARTE EXPERIMENTAL

El espectro infrarrojo se obtuvo en un equipo Specord 75 en pastillas de bromuro de potasio y el espectro de masas en el equipo JMS DX-300 (70 eV).

La determinación de temperatura de fusión se realizó en un equipo Electrothermal.

En la cromatografía de columna se usó como adsorbente silicagel G 0,05-0,20 mm y alúmina, grado de actividad II-III.

En la cromatografía sobre capa fina se empleó como adsorbente silicagel tipo 60 y como eluyente la mezcla cloroformo/acetato de etilo/metanol 2:2:1. Para revelar los cromatogramas se usó reactivo de Dragendorff.

Material vegetal:

La planta fue colectada en Playa de Baracoa, costa norte de la provincia Ciudad de La Habana.

Los rizomas se separaron, se cortaron en pedazos pequeños, se de-

Presentado 15-10-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

jaron secar al aire durante 72 horas y después en la estufa a 50 °C, durante 24 horas.

Extracción:

Los rizomas secos y molidos (2,9 kg) se sometieron al proceso de extracción de alcaloides de Boit. /4/

El crudo de alcaloides obtenido (15,2 g) mostró en cromatografía de capa fina la presencia de diez alcaloides, de los cuales cuatro son minoritarios.

Fraccionamiento de los alcaloides:

El crudo de alcaloides se fraccionó por cromatografía de columna sobre silicagel, la elución se inició con cloroformo y continuó con mezclas de cloroformo/metanol de polaridad creciente.

El compuesto X, objeto de nuestro estudio (R_f 0,12), eluyó en las fracciones 28-35 con la mezcla de disolventes cloroformo/metanol 95:5, unido a otros dos alcaloides de R_f cercano (0,15 y 0,10).

Los residuos unidos de las fracciones 28-35 fueron cromatografiados de nuevo, en las mismas condiciones. Se pudo observar en la cromatografía de capa fina la presencia del compuesto X en las fracciones 15 a 18, eluidas con cloroformo/metanol 97:3, que apareció mezclado con otro alcaloide.

El fraccionamiento de los residuos correspondientes a las fracciones 15 a 18 se realizó por cromatografía de columna sobre alúmina grado de actividad II-III, con benceno, acetato de etilo y metanol como eluyentes.

A partir de las fracciones 17 a 20 se obtuvo el compuesto X aislado.

Caracterización del compuesto X:

Se recrystalizó de acetona y presentó una temperatura de fusión de 95-98 °C.

IR: 3 400, 1 510, 1 260, 1 040, y 940 cm^{-1} .

EM: Ion molecular m/e 303, otros picos m/e 285 (M^+-18); 273 (M^+-30), (pico base); 256, 228, 216, 202, 160, 152 y 115.

RESULTADOS

La aplicación del método de extracción de Boit permitió obtener 15,2 g de crudo de alcaloides, con un rendimiento de bases totales de 0,51 %.

En el fraccionamiento de la mezcla de alcaloides por cromatografía de columna sobre silicagel, se observó -en el monitoreo de los eluatos por cromatografía de capa fina- la presencia de un componente minoritario de R_f 0,12 -mezclado con otros componentes minoritarios de R_f 0,15 y 0,10- en las fracciones 28 a 36.

El residuo correspondiente -fraccionado nuevamente del mismo modo y posteriormente sobre alúmina, grado de actividad II-III- permitió aislar este componente X en las fracciones 17 a 20, eluidas con acetato de etilo/metanol 95:5.

El compuesto X, recrystalizado de acetona, presentó una temperatura de fusión de 95-98 °C.

El espectro IR muestra bandas asignables a la presencia de gru-

po hidroxilo, anillo aromático, enlace C-O y grupo metilendioxi.

El espectro de masas de X presenta el ion molecular a m/e 303 y el pico base a m/e 273. Otros picos aparecen a 285 (M^+-18), 256, 228, 216, 202, 160, 152 y 115.

La presencia del fragmento a m/e 115 indica que se trata de un alcaloide del grupo de la crinina. /3/

La masa molecular de 303 unidades corresponde a la fórmula global $C_{17}H_{21}O_4N$ que de acuerdo con las características estructurales de los alcaloides de Amaryllidaceae, puede corresponder a la fórmula parcial $C_{15}H_{15}N(OCH_2O)(OCH_3)(OH)$.

DISCUSION

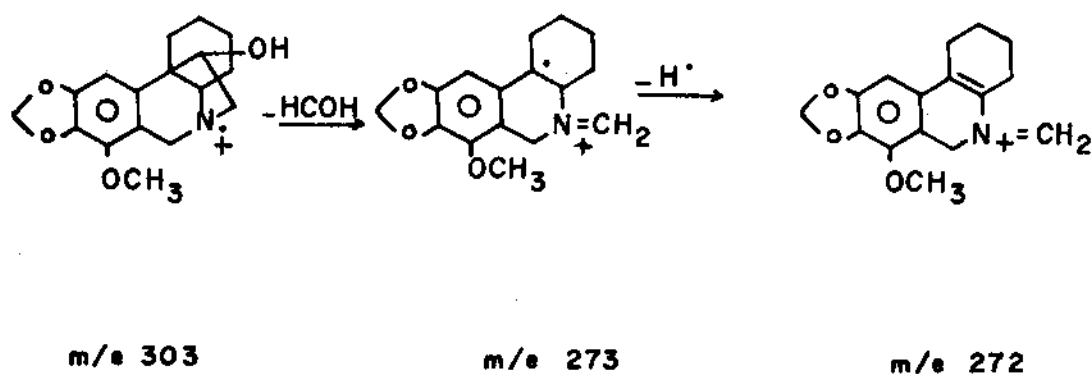
La presencia del ion a m/e 115 en la fragmentación del compuesto X indica que se trata de un alcaloide del grupo de la crinina. /3/

Hasta la fecha sólo se ha reportado un alcaloide de este grupo con dicha masa molecular: la dihidrohaemanthamina /4/ de temperatura de fusión $226^\circ C$.

La pérdida de 30 unidades que da lugar al pico base puede interpretarse como pérdida de $HCOH$, lo cual es posible si el hidroxilo se encuentra en el carbono 11 del puente etilénico.

La presencia del grupo metoxilo (OCH_3) origina la pérdida de 32 unidades (metanol) en aquellos compuestos en que dicho grupo se encuentra en la posición 3, pero en el espectro de masas no aparece pico a m/e 271 (M^+-32) ó 240 ($272-32$), por lo que dicho grupo debe encontrarse entonces en otra posición, siendo lo más probable el carbono 7 del anillo aromático, de acuerdo con las estructuras típicas de estos alcaloides.

El camino de fragmentación puede, entonces ser el siguiente:



El análisis del espectro de resonancia magnética nuclear permitirá comprobar nuestra suposición, lo que será objeto de un trabajo próximo.

CONCLUSIONES

En el estudio de los alcaloides minoritarios presentes en los rizomas de Crinum americanum L.

se aisló un componente X de Rf 0,12 y temperatura de fusión 95-98 °C.

Este compuesto pertenece al grupo de la crinina, su masa molecular es 303 y presenta como sustituyentes grupos hidroxilo, metoxilo y metilendioxi.

De acuerdo con el análisis de la fragmentación se propone una estructura que debe ser comprobada mediante el análisis del espectro de resonancia magnética nuclear.

BIBLIOGRAFIA

1. DUFFIELD, A.M. y col.: J. Am. Chem. Soc. 87, 21, pp. 4902-12, 1965.
2. LONGEVIALLE, P. y col.: Org. Mass. Spectrum, 7, pp. 401-15, 1973.
3. _____: Org. Mass Spectrum, 7, pp. 417-30, 1974.
4. DÖPKE, W.: Arch. Pharm. 295, p. 870, 1962.

Facultad de Química, Biología, Geografía y Educación Física del
Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río,
Calle 5ta Final Reparto Hermanos Cruz, Pinar del Río.

LA EXTRACCION DE INDIO CON ACIDO DI-2-ETILHEXILFOSFORICO Y SU MEZCLA CON TRI-n-BUTILFOSFATO

V. V. Tarasov, L. Pérez Marín, A. E. Brito Niz

Instituto de Tecnología Química de Moscú, "Mendeleev", Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica (IMRE) y Facultad de Química de la Universidad de La Habana

RESUMEN

Se realizó el estudio de un método de extracción líquido-líquido de indio a partir de soluciones sulfatadas de este metal, utilizando como extrayente el ácido di-2-etilhexilfosfórico (ADEHF). Este reactivo es un buen extrayente de indio y se utiliza ampliamente en la industria.

Fueron estudiados 3 sistemas de extracción:

- In(H_2SO_4 . 1 mol/L-ADEHF (20 % en n-decano)
- In(H_2SO_4 . 2 mol/L-ADEHF (20 % en n-decano)
- In(H_2SO_4 . 1 mol/L-ADEHF (20 %) + TBP (20 %) en n-decano

Para realizar este estudio, se aplicó el método de la variación de las concentraciones iniciales de indio y el método de la variación de las relaciones de volúmenes (volumen de la fase acuosa/ volumen de la fase orgánica). Se determinaron las constantes aparentes de la extracción en el rango práctico de la variación de las condiciones del proceso.

Fue comprobado el efecto antagónico en el caso de la mezcla orgánica de ADEHF y TBP y se calculó el coeficiente antagónico.

En el estudio de la reextracción del indio utilizando diferentes soluciones, quedó demostrado que puede utilizarse exitosamente una solución compuesta por NaCl en medio sulfúrico.

ABSTRACT

In the present paper a liquid-liquid extraction method of indium from sulphuric solutions was studied, using 20 % solutions of di-2-ethylhexylphosphoric acid (DEHPA) in n-decane, and also a mixture of DEHPA and tri-n-butylphosphate (TBP) in n-decane.

Presentado 9-12-86

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. III No. 3 1987

Three extraction systems were studied:

- In (H_2SO_4 . 1 mol/L-DEHPA (20 % in n-decane)
- In (H_2SO_4 . 2 mol/L-DEHPA (20 % in n-decane)
- In (H_2SO_4 . 1 mol/L-DEHPA (20 %) + TBP (20 %) in n-decane

Two methods were applied in this study: variation of the initial concentration of indium and variation of the volume relations (volume of aqueous phase/ volume of organic phase).

The apparent constants of extraction were determined in the practical range of the process. The antagonistic effect in the case of the organic mixture DEHPA-TBP was verified and the antagonistic coefficient calculated. In the study of indium reextraction using different solutions, the successful use of sulphuric solutions of NaCl was proved.

INTRODUCCION

En nuestro país se ha detectado la presencia de metales no ferrosos valiosos para la industria electrónica (In, Tl, Cd, Ge), presentes como minoritarios en algunas minas sulfurosas de Pinar del Río. Dada la importancia de estos metales es necesario estudiar y aplicar un método de recuperación de éstos que sea a la vez económico, rentable y eficaz. Actualmente los métodos de absorción y extracción han adquirido un rol principal en la tecnología de los metales no ferrosos, presentando nuestra patria varias condiciones

que posibilitan la aplicación de estos métodos. /1/

Dentro de los metales no ferrosos que se encuentran en minas cubanas tenemos al indio, presente en muy bajas concentraciones en el mineral (en el orden de $100 \mu\text{g/mL}$).

Nuestro trabajo tiene como objetivo el estudio de un método de extracción líquido-líquido de indio con vistas a una posible aplicación en las condiciones específicas de las minas sulfuradas de Pinar del Río.

En calidad de extrayente nosotros elegimos el ácido di-2-etilhexilfosfórico (ADEHF), debido a que este reactivo es un buen extrayente de indio /2,3/ y se utiliza ampliamente en la industria. La dificultad principal en la tecnología de la recuperación de indio con ayuda de ADEHF es la extracción simultánea de hierro.

El fin que persigue este trabajo es el estudio detallado de la extracción de In y Fe por el ADEHF en presencia y ausencia de tributilfosfato (TEF) en la fase orgánica. Este estudio se realiza desde el punto de vista del mejoramiento de la separación de ambos metales.

Esta parte del trabajo se dedica a estudiar la extracción y reextracción de indio en las condiciones que se muestran a continuación.

1) Estudio del proceso de la extracción en los sistemas:

a) In (H_2SO_4 . 1 mol/L-ADEHF (20 % en n-decano)

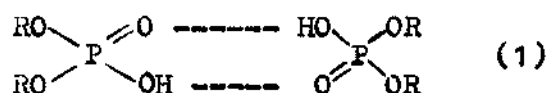
b) In (H_2SO_4 . 2 mol/L-ADEHF (20 % en n-decano)

c) In (H_2SO_4 . 1 mol/L-ADEHF (20 % + TEF (20 %) en n-dec.

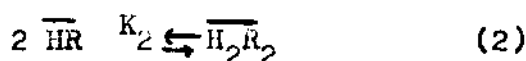
2) Estudio del proceso de la reextracción de indio con soluciones de HCl y soluciones mezcladas de NaCl y H_2SO_4 .

PARTE EXPERIMENTAL

El ADEHF disuelto en solventes poco polares (como el n-decano) se encuentra en la forma de dímeros;



El proceso de la dimerización del ADEHF fue estudiado y los resultados fueron publicados en la literatura /4,5/. La formación de dímeros se representa mediante la reacción química:



donde K_2 es la constante de dimerización:

$$K_2 = \frac{\overline{\text{C}}_{\text{H}_2\text{R}_2}}{\overline{\text{C}}_{\text{HR}}^2} \quad (3)$$

Empleamos, convencionalmente, un guión encima de la magnitud para señalar que ésta corresponde a la fase orgánica, mientras que las magnitudes sin guión corresponden a la fase acuosa.

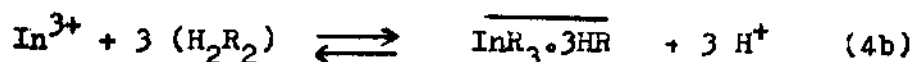
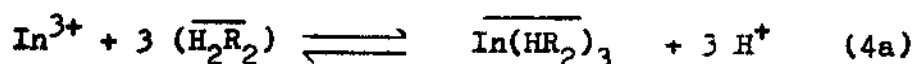
El desplazamiento del equilibrio hacia la derecha en la reacción (2), es prácticamente completo; debido a que el valor de K_2 es muy grande (según /5/ $\log K_2 = 7,41$ para la solución de ADEHF en n-octano).

La evaluación de la concentración de dímeros muestra que esta última es prácticamente igual a la $C_{HR}^0 / 2$, donde el término C_{HR}^0 es la concentración inicial de ADEHF en el solvente.

Aquí y más adelante empleamos el signo (o) para indicar las magnitudes iniciales.

Entonces en nuestro caso, la concentración de dímeros del ADEHF es 0,303 M ($\bar{C}_{H_2R_2}^0$).

La reacción que se produce durante la extracción se puede representar mediante las ecuaciones (4a) y (4b).



La constante termodinámica (K_T) de esta reacción sería representada como:

$$K_T = \frac{C_{\text{comp.}} \cdot \bar{\gamma}_{\text{comp.}} \cdot C_{\text{H}^+}^3 \cdot \gamma^3 \text{H}^+}{C_{\text{In}} \cdot \gamma_{\text{In}} \cdot C_{H_2R_2}^3 \cdot \bar{\gamma}_{H_2R_2}^3} \quad (5)$$

donde:

C_1 o \bar{C}_1 = concentración del componente 1 en el estado de equilibrio en la fase acuosa o en la fase orgánica. Por ejemplo

C_{Comp} = concentración del compuesto extraído en la fase orgánica, que es igual a la concentración de indio en la misma fase.

γ_1 o $\bar{\gamma}_1$ = coeficiente de actividad del componente 1 en fase acuosa o en fase orgánica.

Como el coeficiente de distribución del indio es:

$$\alpha = \frac{\bar{C}_{\text{In}}}{C_{\text{In}}} \quad (6)$$

Entonces:

$$K_T = \alpha \cdot \frac{C_{\text{H}^+}^3}{C_{H_2R_2}^3} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{\text{comp}}}{\gamma_{\text{In}}} \cdot \frac{\gamma^3 \text{H}}{\bar{\gamma}_{H_2R_2}^3} \quad (7)$$

La constante aparente de la extracción (\tilde{K}) se formularía:

$$\tilde{K} = \alpha \cdot \frac{C_{\text{H}^+}^3}{C_{H_2R_2}^3} = \frac{C_{\text{In}}}{C_{\text{In}}} \cdot \frac{C_{\text{H}^+}^3}{C_{H_2R_2}^3} \quad (8)$$

Entonces:

$$\alpha = \tilde{K} \cdot \frac{\bar{C}_{H_2R_2}^3}{C_{\text{H}^+}^3} \quad (8a)$$

Introduciendo \tilde{K} en la expresión (7) llegamos a obtener la siguiente ecuación:

$$\tilde{K} = K_T \cdot \frac{\gamma_{In} \cdot \bar{\gamma}_{H_2R_2}^3}{\bar{\gamma}_{Comp} \cdot \gamma_{H^+}^3} \quad (9)$$

que muestra la relación entre \tilde{K} y K_T .

La magnitud \tilde{K} puede depender de la concentración del metal de la fuerza iónica, del tipo de diluyente, de la composición de la fase orgánica, etc, ya que de éstas depende la magnitud del segundo miembro de la ecuación (9), o sea de la relación de γ_i .

Sin embargo, a menudo existen condiciones en las cuales \tilde{K} no varía mucho. Estas condiciones se obtienen para pequeñas concentraciones del metal y grandes fuerzas iónicas de la solución acuosa, o sea cuando todos los coeficientes de actividad se mantienen constantes, o cuando el numerador y el denominador del segundo miembro en la ecuación (9) varían proporcionalmente.

La solución orgánica de ADEHF 20 % (0,606 M) en n-decano se preparó a partir de ADEHF al 98 % y n-decano de grado "puro para análisis" (p.p.a.). La solución orgánica compuesta por la mezcla ADEHF 20 % / TBF 20 % en n-decano se preparó partiendo de ADEHF al 98 %, TBF al 98 % y n-decano (p.p.a.).

Se utilizó H_2SO_4 (98 %) $d = 1,84$ (p.p.a.) y In_2O_3 para preparar dos series de soluciones de diferentes concentraciones de metal (una serie de concentración de H_2SO_4 1 mol/L y la otra serie de concentración 2 mol/L).

En los tres casos del estudio de la extracción de indio, se aplicaron los métodos de la variación de las concentraciones iniciales de indio y la variación de las relaciones de volúmenes (R) (volumen de la fase acuosa/volumen de la fase orgánica).

El rango de concentraciones iniciales de indio utilizado fue 0,1 - 2 g/L. Las magnitudes de R empleadas fueron de 3/1, 4/1 y 5/1.

Las extracciones se realizaron utilizando embudos separadores de 100 mL. El tiempo de agitación empleado fue de 2 horas, ya que se bien conocido que la reacción (4a,4b) no es rápida [6,7]. Todas las extracciones se realizaron a temperatura ambiente (25 - 26 °C).

Posteriormente se dejaban en reposo las soluciones, se separaban las fases y se tomaban de la fase acuosa las alícuotas necesarias para realizar el análisis cuantitativo de indio.

El análisis de indio se realizó por el método colorimétrico, empleando PAR (piridil azo resorsinol) como reactivo formador del complejo con color según técnica descrita en la literatura [7].

La concentración de indio en fase orgánica en el estado de equilibrio (\bar{C}_{In}) fue determinada según la expresión:

$$\bar{C}_{In} = R (C^0_{In} - C_{In}) \quad (10)$$

Posteriormente fue determinado el coeficiente de distribución (α) para el indio, aplicando la fórmula (6).

Para preparar las soluciones reextrayentes se empleó HCl (38 %) $d = 1,18$ (p.p.a.) NaCl (p.p.a.) y H_2SO_4 (98 %) (ppa).

En todos los casos de la reextracción, la relación de volúmenes R fue mantenida igual a 1. El tiempo de agitación fue de 2 horas, las condiciones de temperatura fueron las mismas que se emplearon para la extracción.

Posteriormente se realizó el análisis de la concentración de indio en fase acuosa después de la reextracción, siguiendo la técnica de análisis mencionada anteriormente para el caso de la extracción.

Tomando la ecuación (8) y transformándola, obtenemos:

$$\bar{C}_{In} = \tilde{K} \cdot C_{In} \cdot \frac{\bar{C}_{H_2R_2}^3}{C_{H^+}^3} = \tilde{K}' \cdot C_{In} \cdot \bar{C}_{H_2R_2}^3 \quad (III)$$

donde:

$$\bar{C}_{H_2R_2} = \bar{C}_{H_2R_2}^0 - 3 \bar{C}_{In} \quad (12)$$

$$K' = \tilde{K} \cdot \bar{C}_{H^+}^3 \quad (13)$$

entonces:

$$\bar{C}_{In} = \tilde{K}' \cdot C_{In} \cdot (\bar{C}_{H_2R_2}^0 - 3 \bar{C}_{In})^3 \quad (14)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (10) llegamos finalmente a plantear la ecuación (15) que contiene solamente magnitudes que fueron determinadas de las experiencias:

$$\bar{C}_{In} = \tilde{K}' \cdot C_{In} \cdot [\bar{C}_{H_2R_2}^0 - 3 R (C^0_{In} - C_{In})]^3 \quad (15)$$

La ecuación (15) es la expresión de la isoterma de la extracción en las condiciones mantenidas en nuestro caso.

Se puede representar la ecuación (14) en la forma siguiente:

$$\frac{\bar{C}_{In}}{(\bar{C}_{H_2R_2}^0 - 3 \bar{C}_{In})^3} = \tilde{K}' \cdot C_{In} \quad (16)$$

Esta última es equivalente a la ecuación de una línea recta ($y = ax$) donde:

$$Y = \frac{\bar{C}_{In}}{(\bar{C}_{H_2R_2}^0 - 3 \bar{C}_{In})^3}, \quad a = \tilde{K}' \quad \text{y} \quad X = C_{In}$$

Por lo tanto podemos obtener el valor de \tilde{K}' de dos formas:

1. Utilizando la ecuación (15) para cada uno de los puntos de la isoterma.
2. Utilizando tratamiento estadístico de correlación lineal de los primeros puntos de la isoterma correspondientes a pequeñas concentracio-

nes según la relación (16), ya que en este caso podemos esperar permanencia de un valor constante de la magnitud \tilde{K}' en la ecuación (16)

Después de la determinación de los valores de \tilde{K}' , fueron determinados los valores de \tilde{K} utilizando la expresión (13).

Todo el tratamiento estadístico fue realizado en máquinas computadoras /10/ a continuación pasamos a mostrar los resultados obtenidos en las tablas 1-3. Las secciones iniciales de los gráficos correspondientes a las funciones (16) se han presentado en la figura 1.

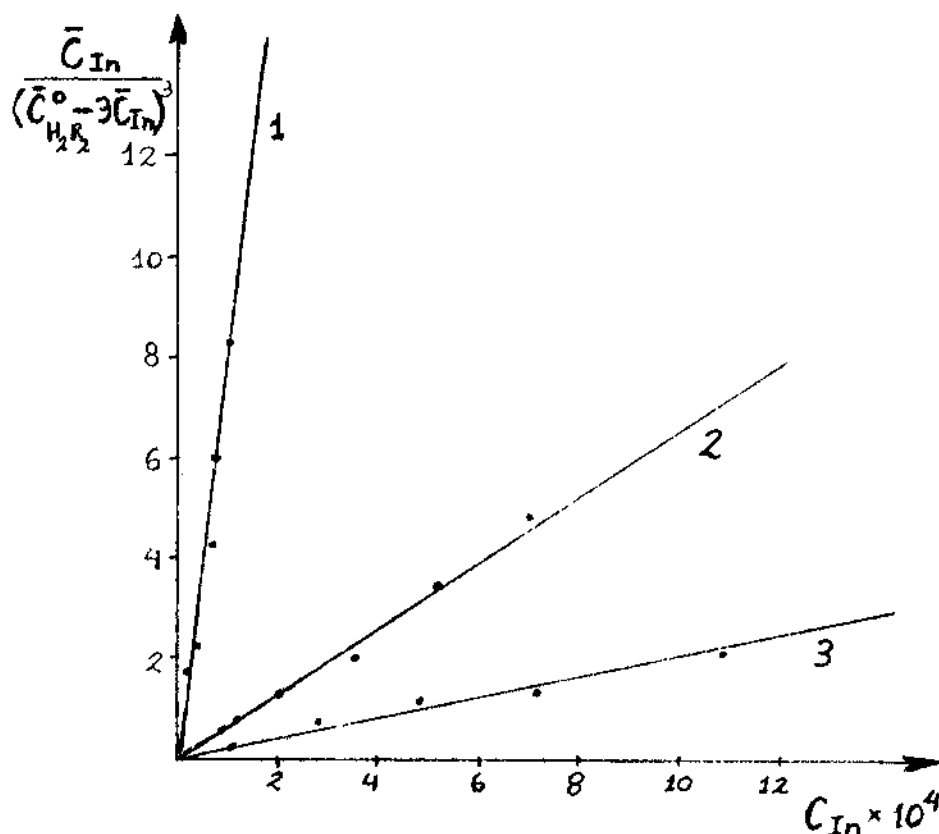


Fig. 1 Gráfico obtenido evaluando la función (16)

- 1) Sistema In (H_2SO_4 1 M) - ADEHF (20 %) en n-decano
- 2) Sistema In (H_2SO_4 2 M) - ADEHF (20 %) en n-decano.
- 3) Sistema In (H_2SO_4 1 M) - ADEHF (20 %) + TEF (20 %) en n-decano

La influencia del TEF en la extracción de indio fue evaluada calculando el coeficiente sinérgico S:

$$S = \log \left(\frac{\alpha^0_{1,2}}{\alpha_{I^0} + 2^0} \right) \quad (17)$$

Donde $\alpha^0_{1,2}$, α^0_1 y α^0_2 son los coeficientes de distribución del indio en los casos de la extracción con la mezcla de ADEHF y TBF, con la solución de TBF respectivamente. El índice "0" significa que los valores fueron obtenidos para pequeñas concentraciones del metal en fase acuosa (o sea, cuando la magnitud de C_{In} tiende a cero).

RESULTADOS Y DISCUSION

Coefficiente de Distribución.

De las tablas 1 - 2 podemos observar que los coeficientes de distribución dependen fuertemente de la concentración de ácido sulfúrico. Según la fórmula (8a), el aumento de la concentración de hidronio (C_{H^+}) en 2 veces, debe llevar la disminución de los coeficientes de distribución en 8 veces. Sin embargo en realidad la disminución de los coeficientes de distribución iniciales (α^0), (o sea α cuando $C_{In} \rightarrow 0$) no superan las 4,7 veces.

Esta discrepancia puede ser explicada teniendo en cuenta que la disociación del H_2SO_4 no es completa, o sea la concentración real de iones hidronio no aumenta en 2 veces.

La introducción en la fase orgánica de TBF lleva a una disminución brusca de los coeficientes de distribución y de los valores de \tilde{K} , ya que el TBF solvata al ADEHF, disminuyendo su actividad termodinámica. Entonces en nuestro caso tiene lugar el efecto antagónico o antisinérgico. /4/ El valor del coeficiente antagónico S calculado mediante la fórmula (17) es de -1,03. La causa fundamental del efecto antagónico es la disminución de la actividad termodinámica del extrayente en la fase orgánica, como resultado del proceso de solvatación de sus moléculas por las moléculas del TBF y la formación de puentes de hidrógeno.

TABLA 1

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE In DE SOLUCION DE H_2SO_4 1 M CON ADEHF AL 20 % EN n-decano

$C_{In} \times 10^5$ (M)	\bar{C}_{In} (M)	α	$\tilde{K}' \times 10^{-3}$	$\tilde{K} \times 10^{-5}$	$\log \tilde{K}$
3,6	0,0216	600	46	3,7	5,57
4,5	0,0259	577	53	4,2	5,62
6,2	0,0345	553	73	5,8	5,77
7,3	0,0389	531	86	6,9	5,84
8,5	0,0430	506	101	8,1	5,91
13,3	0,0516	389	127	10,2	6,01
14,5	0,0517	359	118	9,4	5,97
20,9	0,0642	307	248	19,8	6,30
28,8	0,0684	238	279	22,3	6,35
60,0	0,0839	140	1256	100,5	7,00

TABLA 2

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE In DE SOLUCION DE H_2SO_4 2 M CON ADEHF AL 20 % EN n-decano

C In $\times 10^4$ (M)	\bar{C} In (M)	α	$\tilde{K}' \times 10^{-3}$	$\tilde{K} \times 10^{-5}$	$\log \tilde{K}$
0,17	0,0025	155	6,0	3,9	5,59
0,26	0,0034	128	5,1	3,3	5,52
0,30	0,0042	138	5,6	3,6	5,56
0,98	0,0127	130	6,9	4,5	5,65
1,46	0,0168	115	7,1	4,6	5,66
1,95	0,0207	107	7,6	4,9	5,69
3,45	0,0251	73	6,1	3,9	5,59
5,20	0,0327	63	7,3	4,7	5,67
6,99	0,0370	53	7,5	4,8	5,68
7,20	0,0399	55	8,9	5,7	5,76
12,60	0,0484	39	9,8	6,3	5,80
12,80	0,0470	37	8,7	5,5	5,74
18,90	0,0558	30	11,8	7,6	5,88
25,20	0,0595	24	12,3	7,8	5,89
37,00	0,0684	18	19,8	12,7	6,10

TABLA 3

RESULTADOS DE LA EXTRACCION DE In DE SOLUCION DE H_2SO_4 1 M CON MEZCLA ADEHF AL 20 % EN n-decano

C In $\times 10^3$ (M)	\bar{C} In (M)	α	\tilde{K}'	$\tilde{K} \times 10^{-3}$	$\log \tilde{K}$
0,07	0,0039	56	2 270	18,2	4,23
0,29	0,0122	43	2 260	18,1	4,26
0,47	0,0155	33	1 970	15,7	4,20
0,72	0,0181	25	1 630	13,1	4,12
1,06	0,0229	22	1 670	13,4	4,13
1,38	0,0293	21	2 140	17,1	4,23
1,94	0,0333	17	2 050	16,4	4,22
1,96	0,0337	17	2 080	16,7	4,22
2,73	0,0413	15	2 630	21,0	4,32
3,70	0,0467	13	2 930	23,4	4,37
5,65	0,0587	10	5 080	40,6	4,61

Constantes Aparentes de la Extracción.

Los valores de \tilde{K} y $\log \tilde{K}$ presentados en las tablas 1-3 coinciden bien con los encontrados en la literatura. /5/ De las tablas 1 y 2 se puede observar que las constantes \tilde{K} disminuyen ligeramente con el aumen-

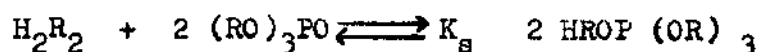
to de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa. Sin embargo existe una mayor dependencia entre los valores de \tilde{K} y la composición de la fase orgánica. Por ejemplo, los valores de \tilde{K} varían a lo largo de la isoterma más marcadamente en el caso de la extracción de soluciones IM de H_2SO_4 (compárense los datos de las tablas 1 y 2) debido a que en este caso se producen los mayores coeficientes de distribución y por tanto, las más grandes variaciones de la composición de la fase orgánica.

Para la mezcla de ADEHF y TBF los valores de \tilde{K} casi no varían a lo largo de la isoterma, a pesar de las grandes variaciones de la concentración de indio en la fase acuosa.

De aquí se deduce que los coeficientes de actividad del indio casi no dependen de su concentración y todas las variaciones de α y K dependen prácticamente de la composición de la fase orgánica. Esta conclusión se confirma por el hecho de la gran influencia de la adición de TBF en la fase orgánica. Como ya fue señalado anteriormente, en este caso existe un efecto antagónico que origina la depresión de la extracción por lo menos en 10 veces. Analizando la fórmula (9) podemos decidir que la influencia del TBF consiste en la variación de la relación de dos coeficientes de actividad: $\gamma^{H_2R_2} / \gamma^{Comp}$.

Es bien conocido /4/ que los reactivos solvatantes tales como los alcoholes y alquil fosfatos pueden disminuir la actividad termodinámica de los ácidos alquilfosfóricos en mayor grado que la de los compuestos extraídos. Esto explica el efecto antagónico descubierto hace muchos años. /9/

La reacción de solvatación que ocurre en la fase orgánica es la siguiente:



La constante de solvatación (K_s) es igual a 10. No es difícil comprender que la capacidad reactiva de las moléculas $HROP (OR)_3$ está deprimida, ya que el grupo funcional del ácido orgánico está bloqueado por las moléculas del TBF.

Tratamiento estadístico:

Los resultados del tratamiento estadístico se presentan en la tabla 4, después de haber aplicado la correlación lineal a los datos experimentales según la relación (16).

Los valores de $\log \tilde{K}$ en el tratamiento estadístico, se incluyen dentro del intervalo señalado (ver tablas 1-3) de valores correspondientes.

Como podemos observar en la figura 1, en el gráfico se obtuvieron líneas rectas mostrando que el tipo de dependencia funcional es de correlación lineal. Los valores de los coeficientes de correlación lineal calculados confirman lo dicho.

TABLA 4
RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO

Condiciones de la extracción	\tilde{K}'	\tilde{K}	$\log \tilde{K}$	Coefficiente de correlación
H ₂ SO ₄ 1 M ADEHF 20 %	$(144 \pm 16) \times 10^3$	$115,2 \times 10^4$	6,06	0,9953
H ₂ SO ₄ 2M ADEHF 20 %	$(7,5 \pm 1) \times 10^3$	$48,0 \times 10^4$	5,68	0,9950
H ₂ SO ₄ 1 M ADEHF "20 % + TBF 20 %	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^3$	$1,28 \times 10^4$	4,11	0,9929

Reextracción:

La fase orgánica utilizada fue la solución de ADEHF al 20 % en n-decano resultante de las extracciones. Los resultados se presentan en la tabla 5.

TABLA 5
RESULTADOS DE LA REEXTRACCION

Reextrayente	C In(M)	\bar{C} In(M)	α	% de Reextracción
NaCl 30 g/L H ₂ SO ₄ 1 M	0,0076	0,0370	4,87	17,1
NaCl 50 g/L H ₂ SO ₄ 1 M	0,0181	0,0265	1,47	40,6
NaCl 100 g/L H ₂ SO ₄ 1 M	0,0330	0,0116	0,35	74,1
HCl 2 M	0,0380	0,0065	0,17	85,3
HCl 6 M	0,0446	0	0	100

La reextracción completa tiene lugar durante una etapa de la reextracción con solución de HCl 6 mol/L. De acuerdo con la literatura en este caso se puede concentrar bruscamente el indio, utilizando pequeños valores de R./2/

Sin embargo, desde el punto de vista práctico en la producción, es importante utilizar en calidad de reextrayente una solución no tan corrosiva como las soluciones de ácido clorhídrico. Por ese motivo se estudiaron las mezclas de NaCl y H₂SO₄. Como muestran los datos de la tabla 5, con la mezcla compuesta por 100 g NaCl/L y H₂SO₄ 1 mol/L se obtuvieron resultados parecidos a los del caso HCl 2 mol/L

CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron datos nuevos sobre la extracción de indio de soluciones sulfatadas con ADEHF en n-decano. Se determinaron las constantes aparentes de la extracción en el rango práctico de la variación de las condiciones del proceso. Se mostró que la causa fundamental del cambio de las constantes de la extracción radica en la dependencia de los coeficientes de actividad de los componentes de la fase orgánica (de su composición).
2. Se determinaron las constantes aparentes para la extracción con la mezcla orgánica de ADEHF y TBF (20 % y 20 %) en n-decano. Se demostró el efecto antagónico, se calculó el coeficiente antagónico. La causa principal del efecto es la disminución del coeficiente de actividad del extrayente gracias a la formación de puentes de hidrógeno del ADEHF con el TBF.
3. Se mostró que en calidad de reextrayente se puede aplicar exitosamente, una solución compuesta por 100 g NaCl/L en medio H_2SO_4 1 mol/L, la cual es más barata que una solución de HCl 2 mol/L

BIBLIOGRAFIA

1. TARASOV, V.V.: Extracción Líquido-líquido en la Tecnología de Sustancias Inorgánicas: Revista Cubana de Química, Vol I, Numero 1, pp. 1-16, 1985.
2. AMER AMEZAGA, S: "Aplicaciones de la extracción con disolventes a la Hidrometalurgia". Rev. Metal. CENIM Vol. 17, No. 2, pp. 119-130, 1981.
3. GUDIMA, N.B. y col: Breve manual de Metalurgia de los metales No Ferrosos. Metalurgia, Moscú, 1976.
4. YAGODIN, G.A. y col.: Fundamentos de la Extracción Líquido-Líquido, Química, Moscú, 1981.
5. MARTINOV, B.B: Extracción con Ácidos Orgánicos y sus sales. Manual de Extracción. Tomo 3, Atomizdat, Moscú, 1978.
6. LEVIN, I.S. y col: Izvest, Sibirsk Otdel. Akad. Nauk., Ser. Khim. Nauk. Vol 12, No. 5, pp. 24-34, 1967.
7. TARASOV, V.V. y col: Cinética de Extracción de Compuestos Inorgánicos. Neq. Xim. Tomo II, 170 pp. VINITI, Moscú, 1984.
8. DWIVEDI C.D. y col: Chemist-Analyst. Vol 55, No. 13, 1966.
9. LEVIN, I.S. y col: "Concentration and Separation of Indium, Gallium, Thallium, Antimony and Bismuth by extraction with alkyl-phosphoric Acids" Talanta, Vol 14, pp 801-808, 1967.
10. QUINTANA, R: Programas de Cómputo para Tratamiento Estadístico. Facultad de Química. Universidad de La Habana.

Instituto de Tecnología Química de Moscú, "Mendeleiv",
Mijusskaja pl 9, 125820 Moskva A-47 Rossijskaja SFSR

Facultad de Química, 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 cinta negra, no gris, tipos limpios, escritos 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 o 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, patente, monografía, reglamento, comunicación personal, notas de trabajo, etc., se consignará.

6. Toda la simbolización matemática debe presentarse en forma cuidadosa, clara, mecanografiada o escrita con tinta china negra, numerada en las páginas a la izquierda, entre paréntesis.

Las letras griegas o del alfabeto cirílico, deben escribirse en forma clara, y en la lista de nomenclatura deben escribirse los nombres de las letras y símbolos.

Las fotografías y dibujos de gráficos y esquemas, en un número no mayor de 5. Las fotografías se presentarán en papel mate de alto contraste, de dimensión 8,5 x 13, 18 x 12 ó 18 x 24 cm. Los dibujos en papel alba con tinta china negra a 8 x 13, 18 x 13 ó 18 x 26 cm. En el reverso de las fotografías y dibujos se deben escribir a lápiz el número de la figura, el título del artículo y los apellidos de los autores, y con una flecha indicará el sentido de la figura.

En las tablas sólo se deben dar las cifras necesarias para caracterizar el método. Cada tabla debe ser mecanografiada a espacio y medio, y estar titulada.

Los números o letras que acompañan a los gráficos deben ser de tamaño adecuado para que sean visibles al ser reducidos.

7. El autor debe firmar cada página garantizando así que la mecanografía reproduce exactamente el original del autor.

El original del trabajo que no reúna las condiciones anteriores se devolverá al autor.

Cuando se envía el artículo al autor para su modificación, se dan 3 meses para su devolución a la redacción, vencido este tiempo, el artículo se considera de nueva inclusión. Cuando es enviado para su corrección no se aceptan cambios en el original. Una vez publicado el artículo, el autor recibirá 10 ejemplares de la separata.

El consejo Editorial se reserva el derecho de publicar o no el trabajo.

Los autores respetarán las normas internacionales relativas a las abreviaturas de los artículos de las publicaciones, símbolos y unidades de medidas, las cuales especificarán con claridad.

El editor se reserva el derecho de hacer las modificaciones de estilo correspondientes.

8. Los artículos y comunicaciones cortas se enviarán a:

C. Dr. María Luisa Estévez Mártir
Patricio Lumumba s/n
Facultad de Química
Universidad de Oriente
Santiago de Cuba