

REVISTA  
DE LA  
**ACADEMIA DE CIENCIAS**  
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES  
DE  
ZARAGOZA

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO XV

FASCICULO 2.<sup>o</sup>



1960

## INDICE

	<i>Págs.</i>
BALTASAR R.-SALINAS. — <i>Estabilidad y ceros de las soluciones de una ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes periódicos</i> ... ..	5
FRANCISCO AZORÍN POCH. — <i>Nota sobre la estimación de varianzas por el método de grupos aleatorios</i> ... ..	11
ANTONIO PLANS. — <i>Resultados acerca de una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert</i> ... ..	15
JOSÉ JAVIER ETAYO. — <i>Haces y familias unidimensionales sobre una variedad algebraica</i> ... ..	19
RAFAEL CID PALACIOS. — <i>Sobre el problema de <math>n</math> cuerpos</i> ... ..	25
JOSÉ AZNAREZ ALDUAN. — <i>La 5-nitroso-oxina y la 5-nitroso-2-metiloxina y sus aplicaciones analíticas</i> ... ..	41

# ESTABILIDAD Y CEROS DE LAS SOLUCIONES DE UNA ECUACION DIFERENCIAL LINEAL DE SEGUNDO ORDEN CON COEFICIENTES PERIODICOS

p o r

BALTASAR R.-SALINAS

En esta comunicación hacemos un resumen de los resultados que hemos obtenido recientemente<sup>(1)</sup> sobre la estabilidad y ceros de las soluciones de una ecuación diferencial:

$$y'' + qy = 0 \tag{1}$$

cuando  $q$  es una función real medible, esencialmente acotada y periódica de período  $\omega > 0$ . Estos resultados completan otros ya conocidos debidos a LIAPOUNOFF, WINTNER, BORG, etc.

Sea  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  la familia de las funciones reales  $q$ , esencialmente acotadas, medibles y periódicas de período  $\omega$  que verifican las condiciones

$$a \leq q(x) \leq b \text{ para casi todo } x \tag{2}$$

y

$$\sigma_1 \leq \int_0^\omega q(x)dx \leq \sigma_2, \tag{3}$$

siendo  $a, b, \sigma_1$  y  $\sigma_2$  números reales, finitos o infinitos, tales que

$$a \omega \leq \sigma_1 \leq \sigma_2 \leq b \omega \quad (a < b) \tag{4}$$

Entonces nos planteamos el problema de hallar una condición necesaria y suficiente que deben cumplir  $a, b, \sigma_1$  y  $\sigma_2$  para que toda ecuación diferencial (1) con  $q \in \mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  sea estable. Con objeto de resolver esta cuestión determinamos los extremos del coeficiente  $A = A(q)$  de la ecuación de segundo grado:

$$\rho^2 - 2A\rho + 1 = 0 \tag{5}$$

que satisfacen las raíces características  $\rho_1$  y  $\rho_2$  de (1) cuando  $q \in \mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$ . Esto lo hacemos primero para el caso que  $a$  y  $b$  sean finitos probando que dichos extremos son accesibles y solamente pueden alcanzarse si  $q$  pertenece a alguno de los conjuntos extremales  $C_n^\sigma$  y  $C_{m,n}^{\sigma_1}$  definidos así:

<sup>(1)</sup> Véase: RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Variación de las raíces características de una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes periódicos*, Annali di Mat. Pura ed Appl., (IV), Vol. LII (1960), 107-160.

1. El conjunto  $C_n^\sigma$  está formado por las funciones escalonadas que toman alternativamente, excepto un conjunto de medida nula, los valores  $a$  y  $b$  en ciertos intervalos de longitudes

$$\lambda_n^\sigma = \frac{1}{n} \frac{b\omega - \sigma}{b - a} \quad \text{y} \quad \mu_n^\sigma = \frac{1}{n} \frac{\sigma - a\omega}{b - a} \quad (6)$$

respectivamente, tales que

$$a \lambda^2 < \pi^2 \quad \text{y} \quad b \mu^2 < \pi^2 \quad (7)$$

para  $\lambda = \lambda_n^\sigma$  y  $\mu = \mu_n^\sigma$  si  $a\omega < \sigma < b\omega$ .

Para estas funciones  $q$ , si ponemos  $\alpha = \sqrt{a}$ ,  $\beta = \sqrt{b}$  y

$$2 \xi_n^\sigma = 2 \cos \alpha \lambda_n^\sigma \cos \beta \mu_n^\sigma - \left( \frac{\alpha}{\beta} \div \frac{\beta}{\alpha} \right) \text{sen } \alpha \lambda_n^\sigma \text{sen } \beta \mu_n^\sigma, \quad (8)$$

resulta

$$A(q) = 2^{n-1} T_n(\xi_n^\sigma) \quad (= \cos(n \text{ arc cos } \xi_n^\sigma)), \quad (9)$$

siendo  $T_n(x)$  el polinomio de Tchebycheff de grado  $n$ .

Diremos que  $C_n^\sigma$  es un conjunto extremal de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  si  $C_n^\sigma \neq \emptyset$  y

$$G_n(\sigma) = \alpha \cot \alpha \lambda_n^\sigma + \cot \beta \mu_n^\sigma \quad (10)$$

satisface

$$G_n(\sigma) \leq 0 \quad \text{para } \sigma = \sigma_1, \quad (10-1)$$

$$G_n(\sigma) = 0 \quad \text{para } \sigma_1 < \sigma < \sigma_2, \quad (10-2)$$

$$G_n(\sigma) \geq 0 \quad \text{para } \sigma = \sigma_2. \quad (10-3)$$

2. El conjunto  $C_{m,n}^\sigma$  está formado por las funciones escalonadas  $q$  tales que  $q(x+h)$  toma en  $I = [0, \omega)$ , para un  $h$  conveniente y excepto un conjunto de medida nula, el valor  $a$  en  $m$  intervalos disjuntos de longitud  $\pi/\sqrt{a} = \pi/\alpha$  ( $m=0$  para  $a \leq 0$ ), el valor  $b$  en  $n$  intervalos disjuntos de longitud  $\pi/\sqrt{b} = \pi/\beta$  ( $n=0$  para  $b \leq 0$ ) y el valor  $c$ :  $a \leq c \leq b$  en el complementario, respecto de  $I$ , de la reunión de estos  $m+n$  intervalos de manera que si  $\omega_0$  es la medida de este conjunto se verifica

$$\frac{m\pi}{\alpha} + \frac{n\pi}{\beta} + \omega_0 = \omega \quad \text{y} \quad m\alpha\pi + n\beta\pi + c\omega_0 = \sigma \quad (11)$$

y resulta

$$A(q) = (-1)^{m+n} \cos \sqrt{c} \omega_0 \quad (12)$$

para  $q \in C_{m,n}^\sigma$ .

Diremos que  $C_{m,n}^{\sigma_1}$  es un conjunto extremal de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  si  $C_{m,n}^{\sigma_1} \neq \emptyset$ ,  $\omega_0 > 0$  y  $c\omega_0^2 < \pi^2$ .

Se puede probar que, si  $n_0$  es el menor entero con la propiedad de que  $C_{n_0}^{\sigma_1} \neq \emptyset$ , para cada  $n \geq n_0$  existe uno y un solo  $\sigma \in [\sigma_1, \sigma_2]$  tal que  $C_n^\sigma$  es un conjunto extremal de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$ .

Estos resultados permiten reducir la determinación de los extremos de  $A$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$ , si  $a$  y  $b$  son finitos, a la de los extremos de un conjunto numerable de números reales. Se puede ir todavía más lejos reduciendo dicha determinación a la de los extremos de un conjunto finito. Con este fin introducimos tres enteros  $n_1, n_2$  y  $n_3$  en la forma siguiente:

1. a) Si  $a > 0$  y se verifica  $\xi_n^{\sigma_1} \geq -1$  y  $G_n(\sigma_1) \leq 0$  para algún entero  $n \geq n_0$ ,  $n = n_1$  es el mayor entero para el que  $\xi_n^{\sigma_1} \geq -1$  y  $G_n(\sigma_1) \leq 0$ .

b) Si  $a > 0$  y no existe ningún entero  $n \geq n_0$  para el que se verifique  $\xi_n^{\sigma_1} \geq -1$  y  $G_n(\sigma_1) \leq 0$ , tomamos  $n_1 = n_0 - 1$ .

c) Si  $a \leq 0$  y  $\sigma_1 \geq 0$ ,  $n_1$  es la parte entera de  $\sigma_1/\beta\pi$ .

d) Si  $\sigma_1 < 0$  tomamos  $n_1 = 0$ .

2.  $n = n_2$  es el menor entero, no inferior a  $n_0$  y  $n_1 + 1$ , tal que  $\xi_n^{\sigma_2} \geq -1$  y  $G_n(\sigma_2) \geq 0$ .

3. Si  $\sigma_2 < 0$ ,  $n = n_3$  es el menor entero, no inferior a  $n_2$ , tal que  $\xi_n^{\sigma_2} \geq 1$ . Si  $\sigma_2 \geq 0$  tomamos  $n_3 = +\infty$ .

Como según lo dicho anteriormente para cada entero  $n \geq n_0$  existe uno y un solo conjunto extremal  $C_n^\sigma$  de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$ , este conjunto queda únicamente determinado si le designamos por  $C_n$ . Como análogamente si  $C_{0,n}^{\sigma_1}$  es un conjunto extremal de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  resulta  $n < n_0$ , no da lugar a confusión designar este conjunto por  $C_n$  cuando  $a \leq 0$ . En el caso  $a > 0$  existe a lo más un conjunto extremal  $C_{n,m}^{\sigma_1}$  que designamos por  $C_s$  y llamamos conjunto extremal singular.

De manera semejante, designamos por  $A_n$  (o  $A_s$ ) el valor de  $A$  para  $q \in C_n$  (o  $q \in C_s$ ) y ponemos  $\xi_n = \xi_n^\sigma$  para  $n \geq n_0$  si  $C_n = C_n^\sigma$ .

Así llegamos al resultado siguiente:

**TEOREMA 1.** *El máximo  $\bar{A}$  y el mínimo  $\underline{A}$  de  $A$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  para  $a$  y  $b$  finitos son alcanzados exclusivamente por  $A(q)$  en dicha familia para las funciones  $q$  perteneciente a un conjunto  $C_n$  con  $n_1 \leq n \leq n_2$  o  $C_s$  (si existe).*

Por tanto,  $\underline{A}$  y  $\bar{A}$  son el mínimo y el máximo del conjunto finito

$$\{A_{n_1}, A_{n_1+1}, \dots, A_{n_2}, A_s\}$$

en donde se debe suprimir  $A_v$  ( $v = n_1$  o  $v = s$ ) si no existe  $C_v$ .

Partiendo de este teorema se pueden determinar fácilmente, por un paso al límite, los extremos de  $A$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  en los casos  $a = -\infty$  y  $b = +\infty$ .

Sean  $N_1(q)$  y  $N_2(q)$  el mínimo y el máximo número de ceros contenidos en algún intervalo  $[x, x + \omega)$  de las soluciones  $y \neq 0$  de la ecuación diferencial (1). Entonces obtenemos la siguiente interpretación de los enteros  $n_1$  y  $n_2$ .

**TEOREMA 2.** *El mínimo y el máximo de  $N_1(q)$  y  $N_2(q)$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  son, respectivamente,  $n_1$  y  $n_2$ . Estos extremos son alcanzados para ciertas funciones perteneciente a la reunión de los conjuntos extremales de  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$ .*

Sea  $\mathcal{F}_n = \mathcal{F}_n\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  el conjunto de las funciones  $q \in \mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  para las que (1) posee una solución  $y \neq 0$  que tiene exactamente  $n$  ceros en algún intervalo  $[x, x + \omega)$ . Entonces, para esta familia, obtenemos la siguiente generalización del teorema 1:

TEOREMA 3. Si  $n_1 < n < n_2$ , los extremos de  $A$  en  $\mathcal{F}_n$  son idénticos a los del conjunto:

$$\begin{aligned} \{A_{n-1}, A_n, A_{n+1}, A_s\} & \text{ cuando } C_s \subset \mathcal{F}_n \\ \{A_{n-1}, A_n, A_{n+1}\} & \text{ cuando } C_s \not\subset \mathcal{F}_n. \end{aligned}$$

2. Si  $n = n_i$  ( $i = 1, 2$ ), los extremos de  $A$  en  $\mathcal{F}_n$  son idénticos a los del conjunto.

$$\begin{aligned} \{A_n, A_{n-2i+3}, A_s\} & \text{ cuando } C_n \subset \mathcal{F}_n \text{ y } C_s \subset \mathcal{F}_n \\ \{A_n, A_{n-2i+3}\} & \text{ cuando } C_n \subset \mathcal{F}_n \text{ y } C_s \not\subset \mathcal{F}_n \\ \{A_{n-2i+3}, A_s\} & \text{ cuando } C_n \not\subset \mathcal{F}_n \text{ y } C_s \subset \mathcal{F}_n \\ \{A_{n-2i+3}, (-1)^{n+1}\} & \text{ cuando } C_n \not\subset \mathcal{F}_n \text{ y } C_s \not\subset \mathcal{F}_n \end{aligned}$$

También damos los siguientes criterios de estabilidad:

TEOREMA 4. Supuesto  $a\omega < \sigma_1 \leq \sigma_2 < b\omega$ , la ecuación diferencial (1) es estable para cada  $q$  perteneciente a  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  si y sólo si se verifica una de las condiciones siguientes:

a) Los extremos, inferior y superior,  $\underline{A}$  y  $\bar{A}$  de  $A$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  son en valor absoluto menores que 1.

b)  $\sigma_1 \geq 0$ ,  $n_2 - n_1 = 1$ ,  $|A_{n_2}| < 1$  y  $|A_{n_1}| < 1$  (si existe el conjunto extremal  $C_{n_1}$ ).

TEOREMA 5. Supuesto  $a\omega < \sigma_1 \leq \sigma_2 < b\omega$ , la ecuación diferencial (1) es estable para cada  $q \neq 0$  perteneciente a la familia  $\mathcal{C}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  de las funciones continuas  $q \in \mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  si y sólo si se verifica una de las condiciones siguientes:

a) Los extremos, inferior y superior,  $\underline{A}$  y  $\bar{A}$  de  $A$  en  $\mathcal{F}\{a, b; \sigma_1, \sigma_2\}$  son en valor absoluto no mayores que 1.

b)  $\sigma_1 \geq 0$  y  $n_2 - n_1 = 1$ .

COROLARIO. Para que la ecuación diferencial (1) sea estable para cada  $q \neq 0$  perteneciente a  $\mathcal{F}\{a, b\} = \mathcal{F}\{a, b; a\omega, b\omega\}$  o  $\mathcal{C}\{a, b\} = \mathcal{C}\{a, b; a\omega, b\omega\}$  es necesario y suficiente que  $a \geq 0$  y que el intervalo  $(\sqrt{a\omega/\pi}, \sqrt{b\omega/\pi})$  no contenga ningún entero.

Estos resultados los extendemos para la ecuación diferencial

$$y'' + py' + qy = 0 \tag{13}$$

en el caso que  $p$  y  $q$  sean funciones reales, sumables en  $[0, \omega)$  y periódicas

de período  $\omega$ . Entonces, las raíces características  $\rho_1$  y  $\rho_2$  de (13) satisfacen la ecuación de segundo grado

$$\rho^2 - 2A_p \rho + \exp \left\{ -\int_0^\omega p(x) dx \right\} = 0. \quad (14)$$

Análogamente como antes, dados los números reales  $a$ ,  $b$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , y la función periódica  $p$ , por un cambio de variables determinamos los extremos de  $A_p = A_p(q)$  en la familia  $\mathcal{F}_p \{ a, b; \sigma_1, \sigma_2 \}$  de las funciones reales  $q$ , esencialmente acotadas y periódicas de período  $\omega$  que verifican las condiciones

$$a \leq \left[ \frac{P(\omega) - P(x) + P'(\omega) P(x)}{P'(x)} \right]^2 q(x) \leq b \quad (15)$$

para casi todo  $x$  y

$$\sigma_1 \leq \int_0^\omega \frac{P(\omega) - P(x) + P'(\omega) P(x)}{P'(x)} q(x) dx \leq \sigma_2, \quad (16)$$

siendo

$$P(x) = \int_0^x \exp \left\{ -\int_0^x p(t) dt \right\} dx. \quad (17)$$

El cambio de variables que efectuamos es el siguiente:

$$\bar{x} = \frac{1}{1 - P'(\omega)} \log \frac{P(\omega)}{P(\omega) - P(x) + P'(\omega) P(x)}$$

$$\bar{y} = \exp \left\{ \frac{\bar{x}}{2} [1 - P'(\omega)] \right\} y \quad (2)$$

Entonces, (13) se transforma en una ecuación diferencial

$$\frac{d\bar{y}}{d\bar{x}} + \bar{q}(\bar{x}) \bar{y} = 0. \quad (18)$$

donde

$$\bar{q}(\bar{x}) = \left[ \frac{P(\omega) - P(x) + P'(\omega) P(x)}{P'(x)} \right]^2 q(x) - \frac{1}{4} [1 - P'(\omega)]^2 \quad (19)$$

es una función real y periódica de período

$$\bar{\omega} = \frac{1}{1 - P'(\omega)} \log \frac{1}{P'(\omega)} \quad (3) \quad (20)$$

(2) Para  $P'(\omega) = 1$  se debe poner  $\bar{x} = P(x)/P(\omega)$  e  $\bar{y} = y$ .

(3) Para  $P'(\omega) = 1$  se debe tomar  $\bar{\omega} = 1$ .

## NOTA SOBRE LA ESTIMACION DE VARIANZAS POR EL METODO DE GRUPOS ALEATORIOS

p o r

FRANCISCO AZORÍN POCH

Muchos estadísticos no emplean prácticamente otro método para el cálculo de varianzas que el de grupos aleatorios. Especialmente en el caso de encuestas o sobrevisiones extensas, cuando se trata de dar estimaciones referentes a gran número de variables o características poblacionales. Sin embargo no se menciona este método en gran número de obras de muestreo (Cochran, Sukhatme, Deming...), por no ser evidente su conveniencia en determinadas situaciones. En este caso y otros parecidos se pone de manifiesto la falta de un estudio completo sobre estimaciones que minimicen el complejo "error-coste", a pesar de ser éste el objetivo básico del muestreo probabilístico.

Como es bien sabido, el método consiste en:

- 1.° Subdivisión de las  $n$  unidades que constituyen la muestra en  $t$  grupos aleatorios de  $k$  unidades cada uno:  $n = tk$ .
- 2.° Cálculo de la varianza por la fórmula:

$$s^2 = \frac{\sum_{g=1}^t (x_g - \bar{x})^2}{k(t-1)} = \frac{\sum x_g^2 - t\bar{x}^2}{k(t-1)} \quad (1)$$

siendo  $x_{gi}$  el valor de la observación  $i$ -ésima en el grupo  $g$ -ésimo:

$$x_g = \sum_{i=1}^k x_{gi} \text{ (Total del grupo } g\text{-ésimo);}$$

$$\bar{x}' = \sum_{g=1}^t x_g/t \text{ (Total medio o media de los totales, por grupo).}$$

$s_k^2$  es un estimador insesgado o centrado de la cuasi-varianza poblacional.  $S^2$ , esto es, del cociente de la suma de los cuadrados de las desviaciones a la media aritmética poblacional, por el número de elementos (tamaño o extensión de la muestra) menos uno:

$E(s_k^2) = S^2$  (Véase, por ejemplo, la obra de Hansen, Hurwitz y Madow (1954)).

La varianza de este estimador viene dada por la fórmula:

$$\sigma_{s_k^2}^2 = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{k} \frac{\mu_4}{\sigma^4} + \frac{3(k-1)}{k} \frac{t-3}{t-1} \right] \sigma^4 \quad (2)$$

Por consiguiente la rel-varianza o cuadrado del coeficiente de variación será:

$$V_{s_k^2}^2 = \frac{1}{t} \left[ \frac{\beta_2}{k} + \frac{3(k-1)}{k} \frac{t-3}{t-1} \right] = \frac{1}{t} \left( \beta_k - \frac{t-3}{t-1} \right) \quad (3)$$

( $\beta_k = 3$  si  $\beta_2 = 3$ . En otro caso, tiende a 3 al aumentar  $k$ ).

La principal ventaja de este método consiste en que sólo exige efectuar  $t$  cuadrados en vez de los  $n$  que se necesitan al emplear la fórmula corriente:

$$s^2 = \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 - nx^2 \right) / (n-1). \quad (4)$$

La rel-varianza de  $s^2$  es:

$$\left( \frac{N-1}{N} \right)^2 \frac{(N-n) [\mu_4(N-1)(nN-N-n-1) - \mu_2^2(nN^2-3N^2-6N-3n-3)]}{n(n-1)N(N-2)(N-3)} \quad (5)$$

(véase por ejemplo, W. Duane Evans, Jour. Am. Stat. Assoc. 1951, según los trabajos clásicos de Chuprow y Neyman).

Para valores grandes de  $N$  se utiliza generalmente como varianza de  $s^2$  la fórmula aproximada:

$$\frac{\mu_2^2(\beta_2-1)}{n-1} \left( 1 - \frac{\beta_2-3}{n(\beta_2-1)} \right)$$

o bien

$$V_{s^2}^2 \frac{\beta_2 - \frac{n-3}{n-1}}{n} = \frac{\beta_2-3}{n} + \frac{2}{n-1}. \quad (6)$$

Los autores del método no dan indicaciones sobre la determinación de  $t$ , si bien en un ejemplo toman para  $t$  el valor 60, con  $k = 20$  observaciones en cada grupo.

Establecido un error máximo admisible, la determinación del valor de  $t$  utilizando la fórmula (3) (precisión relativa), resulta incómoda. Por ello es preferible sustituir  $k$  en función de  $n$  y  $t$ , con lo cual la ecuación básica para un grado de confianza  $P_h$  será:

$$e_r^2 = h^2 V_{s_k^2}^2 = h^2 \left( \frac{\beta_2-3}{n} + \frac{2}{t-1} \right). \quad (7)$$

De esta última ecuación se obtiene como número de subgrupos para la precisión relativa prefijada:

$$t = 1 + \frac{2}{e_r^2/h^2 + (3 - \beta_2)/n} \quad (8)$$

(Téngase en cuenta que en todo caso ha de verificarse  $t \leq n$ . El error relativo  $e_r$  para  $s_k^2$  no puede ser menor que el de  $s^2$ ).

En la anterior determinación del tamaño no intervienen consideraciones económicas. Si se considera que el coste unitario es  $c$ , el mínimo de la expresión:

$$h^2 V_{s_k^2}^2 + ct$$

corresponde a (para  $n$  fijo):

$$t = 1 + \sqrt{2h^2/c}$$

(Obsérvese la dependencia del tamaño óptimo de cuadrados, de la unidad en que se exprese el coste, como ocurre al determinar el tamaño óptimo en el muestreo por etapas). Si se toman errores absolutos también depende de la unidad en que se midan éstos. Podría eliminarse la dependencia de la primera unidad considerando también costes relativos.

En cuanto a la comparación de los estimadores dados por las fórmulas (1) y (4), sustituyendo en esta última  $n$  por  $t$ , al efectuar un submuestreo de  $t$  elementos escogidos aleatoriamente entre los  $n$  para simplificación de los cálculos resulta, como era de esperar, mayor varianza con este último método excepto cuando el coeficiente de curtosis es igual a tres (en cuyo caso coinciden las varianzas), o es menor que 3 (por ejemplo, en distribuciones en U), ya que en esta situación es:

$$\frac{\beta_2 - 3}{n} + \frac{2}{t-1} \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} \frac{\beta_2 - 3}{t} + \frac{2}{t-1}$$

Si para la comparación de ambos estimadores tenemos en cuenta a la vez precisión y coste, habrá que establecer este último en función de las operaciones a realizar. A este efecto designaremos por  $c_1$  el coste de efectuar cada suma de  $k$  sumandos. Este coste correspondiente a tiempo o elementos de trabajo empleados, se podrá evaluar experimentalmente en cada caso. Y representaremos por  $c_2$  la diferencia de coste originada al elevar al cuadrado cada suma de  $k$  sumandos antes indicados.

Comparando por cociente las dos expresiones "rel-varianza + coste" para la varianza por grupos aleatorios y la varianza por submuestreo, se tiene:

$$\frac{h^2 \left( \frac{\beta_2 - 3}{n} + \frac{2}{t-1} \right) + (c_1 + c_2) t}{h^2 \frac{\beta_2 - 1}{t-1} \left[ 1 - \frac{\beta_2 - 3}{t(\beta_2 - 1)} \right]}$$

Para  $\beta_2 = 3$  se reduce la fórmula a:

$$\frac{\frac{2h^2}{t-1} + (c_1 + c_2) t}{2h^2} \div \frac{2h^2}{t-1}$$

En este último caso sería, pues, preferible el procedimiento del submuestreo de  $t$  unidades entre las  $n$  recogidas. Si bien generalmente  $c_1$  y  $c_2$  serán tan pequeñas que la ventaja estará en favor del método de grupos aleatorios, sobre todo para valores grandes de la curtosis, la decisión en cuanto al método a utilizar deberá depender de las características de cada caso.

Debería realizarse asimismo un estudio detenido para otros métodos de muestreo, así como de la eficiencia, en el sentido de "información frente a economía" para el estimador de dispersiones basado en recorridos o diferencias de valores extremos, el de Hurwitz y Bershad (Deming, "Sampling Design in Business Research", 1961), etc.

## RESULTADOS ACERCA DE UNA GENERALIZACION DE LA SEMEJANZA EN EL ESPACIO DE HILBERT

p o r

ANTONIO PLANS

Presentamos a continuación el sumario de algunos resultados que hemos obtenido recientemente al generalizar la noción de semejanza en el Espacio de Hilbert. Las demostraciones de estos resultados están desarrolladas en un trabajo con el mismo título [4]<sup>1</sup>.

Sea  $\mathcal{H}$  el espacio de Hilbert separable real.

1. Si un operador acotado  $A$ , con inverso a la izquierda  $A^{-1}$  acotado, hace corresponder a los rayos  $r_n, s_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ),  $\alpha(r_n, s_n) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \frac{\pi}{2}$ ,  $r_n$  y  $s_n$  sin rayo de acumulación débil, los rayos  $r'_n, s'_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) con la misma propiedad:

$$\alpha(r'_n, s'_n) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \frac{\pi}{2},$$

entonces  $A$  conserva los sistemas heterogonales fuertes (v. [3]).

2. Recíprocamente, sea  $A$  acotado, con inverso acotado a la izquierda  $A^{-1}$ , y conservando los sistemas heterogonales fuertes.

Entonces hace corresponder a los rayos  $r_n, s_n$ ,  $\alpha(r_n, s_n) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \frac{\pi}{2}$ ,  $r_n$  y  $s_n$  sin rayo de acumulación débil, los rayos  $r'_n, s'_n$  con la misma propiedad:

$$\alpha(r'_n, s'_n) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \frac{\pi}{2}.$$

3. Sean dos sucesiones de rayos  $r_n, s_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), sin rayo de acumulación débil, y con

$$\lim \alpha(r_n, s_n) > 0.$$

Sea el rayo  $l_n \in [r_n, s_n]$  ( $n = 1, 2, \dots$ ).

$l_n$  no puede tener rayo de acumulación débil.

4. Sea  $A$  acotado y regular, es decir, con inverso  $A^{-1}$  a los dos lados:  $A^{-1}A = A A^{-1} = I$ , haciendo corresponder a los rayos  $r_n, s_n$

1 Los números entre corchetes se refieren a la nota bibliográfica.

( $n = 1, 2, \dots$ ), sin rayo de acumulación débil,  $\alpha(r_n, s_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}$ , los rayos  $r_n', s_n'$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) con la misma propiedad:

$$\alpha(r_n', s_n') \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}.$$

(En adelante, esto lo expresaremos diciendo que  $A$  presenta la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ ).

Entonces  $A^{-1}$  posee también la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ .

5. Los operadores acotados regulares con la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$  forman grupo.

6. Sea  $A$  un operador regular, transformando un sistema cualquiera ortogonal de rayos en un sistema heterogonol fuerte de rayos.

Entonces  $A$  posee la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ .

Resulta inmediatamente

7. a) Un operador  $A$  regular posee la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$  cuando y sólo cuando transforma sistemas ortogonales en sistemas heterogonales fuertes.

b) Referido  $\mathcal{H}$  a un sistema onc

$$e_1, e_2, \dots, e_n, \dots,$$

un operador  $A$  regular posee la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$  cuando y sólo cuando viene dado por una matriz

$$A = \parallel a_1 a_2 \dots a_n \dots \parallel,$$

donde

$$a_1, a_2, \dots, a_n, \dots, a_n = A e_n,$$

es un sistema heterogonol fuerte, cualquiera que sea el sistema onc elegido  $\{e_n\}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ).

8. Si  $A$ , acotado y regular, posee la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ , también goza de la propiedad  $\xrightarrow{\theta}$ , donde  $\theta$  puede tener cualquier valor  $\neq 0$ , una vez fijado, entre 0 y  $\frac{\pi}{2}$ . (La propiedad  $\xrightarrow{\theta}$  significa la generalización natural de la propiedad  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ ).

Resulta así que las propiedades  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$  y  $\xrightarrow{\theta}$  son equivalentes.

9. Sea  $A$  regular, con la propiedad  $\vec{\theta}$ . Referido el espacio de Hilbert a un sistema onc

$$e_1, e_2, \dots, e_n, \dots,$$

sea  $a_n = Ae_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), con lo que  $A$  vendrá representado por la matriz

$$A = \parallel a_1 a_2 \dots a_n \dots \parallel.$$

Sea

$$A^{(n)} = \parallel a_n a_{n+1} \dots \parallel.$$

Existe entonces un número positivo  $k^2$  tal que

$$k^2 - \varepsilon_n < |A^{(n)}x|^2 < k^2 + \varepsilon_n,$$

$$\varepsilon_n > 0, \varepsilon_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0 \text{ dependiente sólo de } n, \text{ y } |x| = 1.$$

10. Dada una sucesión  $A^{(n)}$  de operadores, las desigualdades

$$k^2 - \eta_n < |A^{(n)}x|^2 < k^2 + \eta_n, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

donde  $k^2$  es fijo,  $|x| = 1$  y  $\eta_n > 0$ ,  $\eta_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0$  dependiente sólo de  $n$ , son equivalentes a las desigualdades

$$k^2(x, y) - \bar{\eta}_n < (A^{(n)}x, A^{(n)}y) < k^2(x, y) + \bar{\eta}_n, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

donde  $|x| = |y| = 1$  y  $\bar{\eta}_n > 0$ ,  $\bar{\eta}_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0$  dependiente sólo de  $n$ .

11. (Teorema recíproco del 9). Sea un operador regular  $A$ . Referido  $\mathcal{H}$  a un sistema onc  $e_1, e_2, \dots, e_n, \dots$ , dicho operador vendrá representado por la matriz

$$A = \parallel a_1 a_2 \dots a_n \dots \parallel, \quad a_n = Ae_n.$$

Designemos por

$$A^{(n)} = \parallel a_n a_{n+1} \dots \parallel,$$

y supongamos que se verifica, para un cierto  $k^2 > 0$

$$k^2 - \varepsilon_n < |A^{(n)}x|^2 < k^2 + \varepsilon_n,$$

para  $|x| = 1$  y  $\varepsilon_n > 0$ ,  $\varepsilon_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} 0$  dependiente sólo de  $n$ .

Entonces  $A$  cumple la propiedad  $\frac{\pi}{2}$  (luego su equivalente  $\vec{\theta}$ ).

12. De los teoremas 9, 10 y 11 resulta:

La condición necesaria y suficiente para que un operador regular  $A$  posea la propiedad  $\vec{\theta}$ , referido  $\mathcal{H}$  a un sistema onc  $\{e_n\}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), es:

$$k^2 - \varepsilon_n < |A^{(n)}x|^2 < k^2 + \varepsilon_n, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

donde  $k^2 > 0$  es fijo,  $\varepsilon_n > 0$ ,  $\varepsilon_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$  dependiente sólo de  $n$ ,  $|x| = 1$ , y

$$A^{(n)} = \| a_n a_{n+1} \dots \|, a_k = A e_k, \quad (k, n = 1, 2, \dots),$$

o las desigualdades equivalentes

$$k^2(x, y) - \bar{\varepsilon}_n < (A^{(n)}x, A^{(n)}y) < k^2(x, y) + \bar{\varepsilon}_n, \quad (n=1, 2, \dots)$$

donde  $|x| = |y| = 1$  y  $\bar{\varepsilon}_n > 0$ ,  $\bar{\varepsilon}_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$  dependiente sólo de  $n$ .

13. La condición necesaria y suficiente para que el operador regular  $A$  posea la propiedad  $\vec{\theta}$  es que verifique una ecuación de la forma

$$A'A = k^2I + C, \quad (1)$$

donde  $k^2 > 0$  y  $C$  es un operador completamente continuo.

14. Sea  $|x_n| = 1$ ,  $x_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$ . Sea  $A$  regular con la propiedad  $\vec{\theta}$ . De acuerdo con (1) se verifica

$$|Ax_n| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} k.$$

Por consiguiente, podemos considerar los operadores  $A$  en cuestión como semejanzas aproximadas, de razón  $k$ . Forman grupo, que contiene como subgrupo el de las semejanzas ( $C = 0$ ) y el unitario ( $C = 0$ ,  $k = 1$ ). Dicho grupo define una Geometría en el espacio de Hilbert.

#### 15. Propiedades

a) El operador  $C$  de (1) además de ser completamente continuo, es hermítico.

b) El conjunto de los operadores regulares que satisfacen la relación (1) constituye un grupo, como debía ser.

c) El grupo en cuestión es hermítico, es decir, contiene simultáneamente  $A$  y  $A'$ .

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] J. DIXMIER: Étude sur les Variétés et les Opérateurs de Julia, avec quelques applications. Bull. Soc. Math. France, 77, p. 11-101, 1949.
- [2] A. PLANS: Propiedades angulares de la Convergencia en el Espacio de Hilbert. Revista Mat. Hispano-Americana. T. XXI, n. 3-4, 1961.
- [3] A. PLANS: Propiedades angulares de los sistemas heterogonales. Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, Serie 2.<sup>a</sup>, T. XV, fasc. 2.<sup>o</sup>, 1959.
- [4] A. PLANS: Resultados acerca de una generalización de la Semejanza en el Espacio de Hilbert. Collectanea Mathematica, Vol. XIII, Fasc. 3.<sup>o</sup>, pág. 241-258, 1961.

## HACES Y FAMILIAS UNIDIMENSIONALES SOBRE UNA VARIEDAD ALGEBRAICA

por

JOSÉ JAVIER ETAYO

### I

El concepto más elemental, como vemos que se estudia en la geometría diferencial clásica, de familia o sistema de variedades de dimensión máxima de un espacio, puede establecerse así: Si  $(x_1, \dots, x_n)$  es una base de coordenadas del espacio o de la variedad que se considera y  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  parámetros independientes que pueden tomar todos los valores reales, o del cuerpo de constantes del espacio o variedad, toda función

$$F(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m) = 0 \quad (1)$$

representa una familia de subvariedades máximas que consta de aquellas subvariedades cuyas ecuaciones se obtienen dando en (1) a  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  todos los valores posibles.

Para cada conjunto de valores  $\{\lambda_1^0, \dots, \lambda_m^0\}$ ,  $\lambda_i^0$  constantes, se obtendría pues una subvariedad  $S^0$  de ecuación  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda_1^0, \dots, \lambda_m^0) = 0$ . El conjunto  $\mathcal{S} = \{S^0\}$  de todas las subvariedades así obtenidas para todos los valores de  $\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$  diremos que es el *sistema* o *familia m-dimensional* (o dependiente de  $m$  parámetros) de subvariedades máximas de la variedad  $V$  dada. Las familias unidimensionales,  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda) = 0$ , se llaman también *haces*, aunque esta denominación puede originar confusiones con el concepto de haz que luego definiremos.

En nuestro problema consideramos el caso de ser  $V$  una variedad algebraica, de punto general  $(x_1, \dots, x_n)$  sobre un cuerpo  $K$  de constantes, en la que se define un *sistema algebraico* de subvariedades también algebraicas. Entonces, la función (1) que define el sistema será un polinomio en las  $x$  y también en las  $\lambda$ . Si, en particular, es de primer grado en las  $\lambda$ :

$$f_0 + \lambda_1 f_1 + \dots + \lambda_m f_m = 0,$$

con  $f_i(x_1, \dots, x_n)$ ,  $i = 0, \dots, m$ , polinomios en las  $x$ , diremos que se trata de un *sistema lineal* de subvariedades máximas. A los sistemas o familias unidimensionales  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda) = 0$  se les puede llamar también *haces algebraicos*, aun cuando, como antes, con algunas reservas. Y al haz de primer grado en  $\lambda$ :  $f(x_1, \dots, x_n) + \lambda g(x_1, \dots, x_n) = 0$ , se le denomina *haz lineal*.

Los haces, algebraicos o lineales, establecen una correspondencia entre los puntos de la recta sobre el cuerpo  $K$  y los elementos del haz. En el caso

de la geometría clásica, desarrollada sobre el cuerpo real, a cada punto de la recta real, es decir, a cada valor real  $\lambda^0$  de  $\lambda$ , corresponde el elemento  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda^0) = 0$  del haz (o el  $f + \lambda^0 g = 0$ , si es lineal). Nosotros consideramos el problema sobre un cuerpo  $K$  arbitrario pero al que suponemos de característica cero y algebraicamente cerrado.

Una primera generalización surge al considerar familias unidimensionales en correspondencia no con los puntos de una recta, como los haces, sino de una curva algebraica arbitraria. El paso de los haces lineales a estos haces más generales lo hace O. Zariski en su memoria *Pencils on an algebraic variety* ("Trans. Am. Math. Soc.", vol. 50, 1941) y llama *haz* a esta generalización del haz lineal. Precisamente el deseo de respetar esta denominación hace que, como hemos ya indicado, nos encontremos con algunas dificultades para sistematizar nuestra terminología. Por eso llamaremos *familia unidimensional* a la generalización de los haces algebraicos en el sentido en que los haces de Zariski son la generalización de los haces lineales.

El autor se propone exponer en esta nota el resumen de algunos de los resultados obtenidos en el estudio de las familias unidimensionales, primer paso para el tratamiento de los sistemas algebraicos, que es el tema en el que actualmente trabaja y que, espera, ha de conducirle al concepto de equivalencia algebraica de divisores.

## II

La idea geométrica subyacente en la definición de Zariski podríamos desarrollarla según el siguiente proceso:

Supuesto un haz lineal,  $f + \lambda g = 0$ , decíamos que a cada valor del cuerpo de constantes que demos al parámetro  $\lambda$  le corresponde un elemento del haz. Esto equivale a decir que existe una correspondencia entre los elementos del haz y los puntos de la recta  $K[\lambda]$ , ya que  $\lambda$  es, como se ha dicho, una indeterminada sobre  $K$ . O sea, el cuerpo de funciones racionales  $K(\lambda)$  sobre esa recta es, naturalmente, un cuerpo de grado de trascendencia 1 sobre  $K$ , extensión transcendente simple de este cuerpo  $K$  de constantes. Pero, por otra parte,

$$\lambda = -\frac{f(x_1, \dots, x_n)}{g(x_1, \dots, x_n)};$$

$\lambda$  pertenece, pues, al cuerpo de funciones  $\Sigma = K(x_1, \dots, x_n)$  sobre la variedad  $V$ ; se tiene, entonces:  $K(\lambda) = K\left(-\frac{f}{g}\right) \subset \Sigma$ . El resultado es, por tanto, el siguiente: Un haz lineal de subvariedades viene definido por un subcuerpo  $K(\lambda)$  del cuerpo de funciones racionales  $\Sigma$  sobre la variedad; ese subcuerpo es de grado de trascendencia 1 sobre  $K$  y ampliación transcendente simple de este cuerpo de constantes. Esto es, repetimos, es el cuerpo de funciones sobre una recta con cuerpo base  $K$ .

La generalización a los haces, tal como la hace Zariski, es ya sencilla después de estas consideraciones. Se daría un subcuerpo  $\Omega$  de  $\Sigma$ , de grado

de trascendencia 1 sobre  $K$ ; este subcuerpo sería, pues, el de funciones racionales sobre una curva y sus birracionalmente equivalentes. Si operamos entonces con  $\Omega$  como antes hicimos con  $K(\lambda)$ , a cada punto de la curva corresponderá una subvariedad máxima de  $V$ , y el conjunto de todas esas subvariedades para todos los puntos de la curva formarán el haz en el sentido de Zariski. Este modo de hablar, con el que hemos querido dar el significado geométrico intuitivo, es todavía incorrecto: no se puede elegir una curva del cuerpo y hablar de cada uno de los puntos, que no se conservarían al pasar a otros modelos del cuerpo, birracionalmente equivalentes a la curva dada. Precisemos más, por consiguiente:

A cada valoración de  $\Omega$  podemos hacer corresponder un divisor de  $\Sigma$  que sea de primera especie en  $V$ , de tal modo que los divisores primos de que se compone este divisor sean, cada uno con su multiplicidad, todas las ampliaciones a  $\Sigma$  de la valoración de  $\Omega$  que tengan como centro en  $V$  una subvariedad máxima. Entonces, a cada valoración del subcuerpo  $\Omega$  corresponderá una subvariedad máxima de  $V$  y el conjunto de estas subvariedades cuando se consideran todas las valoraciones de  $\Omega$  será el haz definido por  $\Omega$ . Esta es la idea de la definición de haz de Zariski. En ella se ve cómo es el subcuerpo  $\Omega$  el que caracteriza totalmente el haz, y así diremos que éste es racional o irracional según que lo sea  $\Omega$  y al género de este subcuerpo le llamaremos también género del haz, etc.

Pues bien, siguiendo un proceso análogo queremos generalizar, como hemos dicho, el concepto de haz algebraico  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda) = 0$ , que está en correspondencia con los puntos de una recta, a familias unidimensionales, del mismo modo que los haces definidos por Zariski son generalización de los haces lineales.

Observaremos entonces que, si también el haz algebraico  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda) = 0$  está en correspondencia con la recta  $K[\lambda]$ , en cambio ahora  $\lambda$  ya no pertenece en general, como antes, al cuerpo  $\Sigma$ ; no es ya, pues,  $K(\lambda)$  en este caso un subcuerpo de  $\Sigma$ . Ahora bien, por ser  $F$  un polinomio en las  $x_i$  y en  $\lambda$ , y pertenecer  $x_1, \dots, x_n$  a  $\Sigma$ , resultará que  $\lambda$  es un elemento algebraico sobre  $\Sigma$  y  $F(x_1, \dots, x_n, \lambda)$ , al que siempre podemos considerar irreducible, será su polinomio mínimo de definición sobre  $\Sigma$ . Entonces, considerando la extensión algebraica  $\Sigma^* = \Sigma(\lambda)$ ,  $K(\lambda)$  sí que es un subcuerpo de  $\Sigma^*$ , subcuerpo que es de grado de trascendencia 1 y extensión simple transcendente del cuerpo de constantes.

Siguiendo ya un razonamiento idéntico al del caso lineal, la generalización de los haces algebraicos a familias algebraicas unidimensionales se hace inmediata: *Todo subcuerpo  $\Delta$ , de grado de trascendencia 1, de una ampliación algebraica finita del cuerpo  $\Sigma$  de funciones sobre la variedad  $V$  determina una familia unidimensional de subvariedades máximas sobre ella.*

El modo de definirla sería: Cada divisor primo de  $\Delta$  se amplía a un divisor de  $\Sigma^*$ , como en el caso de los haces; este divisor, a su vez, se restringe a un divisor de  $\Sigma$ , que elegimos de primera especie en  $V$ ; el centro de este divisor será una subvariedad máxima de  $V$ . Recorriendo entonces todos los divisores primos de  $\Delta$  se obtendrá en  $V$  un conjunto de subvariedades máximas que constituyen la familia unidimensional buscada. Con objeto de justificar esta definición hemos demostrado que *la familia queda caracteri-*

zada por el cuerpo  $\Delta$ , independientemente del supercuerpo  $\Sigma^*$  que contiene a  $\Sigma$  y a  $\Delta$ .

Expuesta así la idea directriz de nuestro trabajo, desarrollamos en los párrafos siguientes con algún mayor detalle este tratamiento, a la vez que añadimos muy sucintamente algunos de nuestros resultados.

### III

Supondremos que la variedad  $V$  es una variedad normal y que, por tanto, el anillo  $A = K[x_1, \dots, x_n]$  de polinomios sobre ella es íntegramente cerrado en su cuerpo de cocientes  $\Sigma = K(x_1, \dots, x_n)$ . Sea ahora  $\Sigma^*$  una extensión de Galois de  $\Sigma$ , esto es, en nuestro caso, una extensión algebraica finita y normal, y elegimos un elemento primitivo  $\lambda$  de esta extensión,  $\Sigma^*|\Sigma$ , que sea entero sobre  $A$ . Será, entonces,  $\Sigma^* = \Sigma(\lambda)$ , y sea  $n = [\Sigma^* : \Sigma]$  el grado algebraico de  $\Sigma^*$  sobre  $\Sigma$ . Por ser  $\lambda$  entero sobre  $A$  y este anillo íntegramente cerrado, el polinomio mínimo de  $\lambda$  sobre  $\Sigma$  será un polinomio de definición entera:

$$f(X) = X^n + a_1 X^{n-1} + \dots + a_n,$$

y, además,  $a_i \in A$ ,  $i = 1, \dots, n$ .

El anillo  $A' = A[\lambda]$  tiene como cuerpo de cocientes  $\Sigma^*$  y será anillo de polinomios sobre una variedad que llamaremos  $V'$ . Y el anillo  $A^*$ , cierre íntegro de  $A$  en  $\Sigma^*$  tiene también este último cuerpo como cuerpo de cocientes, luego la variedad  $V^*$  que le corresponde es birracionalmente equivalente a la  $V'$  y además es una variedad normal. Se verifica por otra parte que también el cierre íntegro de  $A'$  es  $A^*$ , luego  $V^*$  se obtiene de  $V'$  mediante una antiproyección. Finalmente, las dos variedades  $V'$  y  $V^*$  tienen, como es claro, la misma dimensión  $r$  que  $V$ .

Pues bien, dado ahora un subcuerpo cualquiera  $\Delta \subset \Sigma^*$ , de grado de trascendencia 1 sobre  $K$ , vamos a hacerle corresponder en  $V$  una familia unidimensional de subvariedades de dimensión  $r - 1$ , siguiendo el proceso antes descrito. Cada divisor  $v$  de  $\Delta$  se amplía a un divisor  $\mathbf{a}_v^* = \mathbf{w}_1^{*\alpha_1} \dots \mathbf{w}_s^{*\alpha_s}$  de  $\Sigma^*$ , donde los  $\mathbf{w}_i^*$  son los divisores primos ampliados del  $v$  y  $\alpha_i$  la multiplicidad de esa ampliación. Elegiremos además los  $\mathbf{w}_i^*$  de modo que sus centros respectivos  $W_i^*$  sobre  $V^*$  sean de primera especie; el centro de  $\mathbf{a}_v^*$  en  $V^*$  será, entonces,  $A_v^* = \alpha_1 W_1^* + \dots + \alpha_s W_s^*$ . Del mismo modo, en  $V'$  tendrá  $\mathbf{a}_v^*$  como centro:  $A_v' = \alpha_1 W_1' + \dots + \alpha_s W_s'$ , donde  $W_i'$  es la subvariedad  $(r - 1)$ -dimensional, centro de  $\mathbf{w}_i^*$  en  $V'$ .

A su vez, cada divisor  $\mathbf{w}_i^*$  se restringe a un divisor  $\mathbf{w}_i$  de  $\Sigma$  que es también de primera especie en  $V$ . Y recíprocamente, cada divisor de primera especie en  $V$  que sea restricción de un divisor de  $\Sigma^*$  ampliado del  $v$ , hemos demostrado que es uno de los  $\mathbf{w}_i$ . Entonces, el divisor  $\mathbf{a}_v^* = \prod_{i=1}^s \mathbf{w}_i^{*\alpha_i}$  se restringirá a un divisor  $\mathbf{a}_v$  de  $\Sigma$ , de primera especie en  $V$ . A su centro en esta variedad le llamaremos  $A_v$ , y será una subvariedad de dimensión máxima de  $V$ .

Al hacer recorrer a  $v$  todos los divisores de  $\Delta$ , se obtendrán sobre  $V^*$ ,  $V'$  y  $V$ , respectivamente, los conjuntos de subvariedades máximas  $\mathcal{A}^* = \{A_v^*\}$ ,  $\mathcal{A}' = \{A_v'\}$  y  $\mathcal{A} = \{A_v\}$ . Como  $\Delta$  es subcuerpo de  $\Sigma^*$ , que es el cuerpo de funciones sobre  $V^*$  y  $V'$ , resultará que  $\mathcal{A}^*$  y  $\mathcal{A}'$  son haces de subvariedades del tipo de Zariski sobre las respectivas variedades. En cambio, por ser  $\Delta$  un subcuerpo de la ampliación algebraica  $\Sigma^*$  de  $\Sigma$ , que es el cuerpo de funciones racionales sobre  $V$ , diremos que  $\mathcal{A}$  es la familia unidimensional de subvariedades definida por  $\Delta$ .

Así que la familia unidimensional  $\mathcal{A}$  puede considerarse como la restricción a  $V$  de los haces  $\mathcal{A}^*$  y  $\mathcal{A}'$  definidos por el mismo cuerpo  $\Delta$  en  $V^*$  y  $V'$ . Mucha información de la familia  $\mathcal{A}$  la obtendremos, pues, a través de los haces  $\mathcal{A}^*$  y  $\mathcal{A}'$ .

### I V

A cada punto  $P$  de  $V$ , dado por un ideal primo máximo  $\mathfrak{p}$  de  $A$ , le corresponde en  $V'$  un número finito de puntos  $P_1', \dots, P_k'$ ,  $k \leq n$ , obtenidos mediante el ideal ampliado de  $\mathfrak{p}$  a  $A'$ :

$$\mathfrak{p} A' = \mathfrak{q}_1' \cap \dots \cap \mathfrak{q}_k';$$

los ideales primos  $\mathfrak{p}_1', \dots, \mathfrak{p}_k'$  de  $A'$ , correspondientes a los ideales primarios  $\mathfrak{q}_1', \dots, \mathfrak{q}_k'$ , nos representan sobre  $V'$  los puntos  $P_1', \dots, P_k'$  correspondientes a  $P$ .

Ahora bien, el homomorfismo canónico  $A \rightarrow \bar{A} = A/\mathfrak{p}$ , induce un homomorfismo entre los correspondientes anillos de polinomios  $A[X]$  y  $\bar{A}[X]$  en el que a cada polinomio de  $A[X]$  le corresponde el que se obtendría substituyendo sus coeficientes por las clases de restos de los mismos respecto de  $\mathfrak{p}$ . Y como hemos visto que el polinomio mínimo  $f(X)$  de  $\lambda$  sobre  $\Sigma$  pertenece a  $A[X]$ , mediante este homomorfismo se transformará en  $\bar{f}(X) = X^n + \bar{a}_1 X^{n-1} + \dots + \bar{a}_n$ , donde  $a_i \equiv \bar{a}_i (\mathfrak{p})$ . Pero, por ser  $\mathfrak{p}$  máximo,  $\bar{A} = A/\mathfrak{p} \simeq K$ , y, siendo  $K$  algebraicamente cerrado, tendrá  $\bar{f}(X)$  una descomposición en factores irreducibles sobre  $A$  de la forma:

$$\bar{f}(X) = \prod_{i=1}^k (X - \bar{c}_i)^{\rho_i}, \quad \bar{c}_i \in \bar{A}, \quad \sum_{i=1}^k \rho_i = n.$$

A partir de aquí podemos señalar las siguientes caracterizaciones de los puntos de  $V$  en su comportamiento respecto de la familia  $\mathcal{A}$ .

a) Si cada  $\rho_i = 1$ , el punto  $P$  se extiende exactamente a  $n$  puntos  $P_1', \dots, P_n'$  de  $V'$ , y diremos que se trata de un punto ordinario de la familia  $\mathcal{A}$ . Si, por el contrario, algún exponente  $\rho_i$  de la descomposición factorial de  $\bar{f}(X)$  es mayor que 1, diremos que el punto  $P$  que ha originado esa descomposición a través del proceso expuesto es un punto de aproximación de la familia  $\mathcal{A}$ .

Sea  $P$  un punto *ordinario*. Por cada uno de los  $n$  puntos  $P_1', \dots, P_n'$  pasará según demostró Zariski, un único elemento del haz  $\mathcal{A}'$  definido por  $\Delta$  sobre  $V'$ . Cada uno de ellos se restringe, como vimos, sobre  $V$  en un elemento de la familia  $\mathcal{A}$ . Esto nos dice que, *en general, por cada punto ordinario de la familia  $\mathcal{A}$  pasan  $n$  elementos de esa familia.*

b) Un *punto base* de  $\mathcal{A}$  será un punto de  $V$  por el que pasan todos los elementos de  $\mathcal{A}$ . Fácilmente se ve que si un punto  $P$  es un punto base de  $\mathcal{A}$ , alguno de los  $P_i'$  en los que se extiende a  $V'$  es punto base del haz  $\mathcal{A}'$ , y recíprocamente.

c) Si  $P$  es un punto de aproximación, al que corresponde el ideal  $\mathfrak{p}$ , se verifica:

$$A'(f(\lambda), f'(\lambda)) \cap A \subset \mathfrak{p},$$

es decir, los puntos de aproximación verifican la ecuación de la familia y la derivada de esta ecuación respecto del parámetro, resultado bien conocido en la geometría diferencial clásica.

Por el mismo procedimiento, mediante la extensión del ideal  $\mathfrak{p}$  a  $A^*$ , se obtendrán en  $V^*$  los puntos correspondientes al punto  $P$  de  $V$ . Evidentemente, estos puntos serán también los correspondientes a los puntos  $P_i'$  de  $V'$  que eran extensiones del  $P$ . Pues bien, cada punto  $P_i'$  simple en  $V'$  se extiende a  $V^*$  en un único punto  $P_i^*$ . En particular, si  $P$  era un punto ordinario de  $\mathcal{A}$ , su extensión a  $V^*$  la forman  $n$  puntos  $P_1^*, \dots, P_n^*$ , cada uno de los cuales,  $P_i^*$ , se corresponde con uno de los  $P_i'$  de  $V'$ .

d) Supongamos ahora que  $P$  sea un punto de aproximación de  $\mathcal{A}$ . Entonces, uno al menos de los exponentes  $\rho_i > 1$ . El punto  $P_i'$  correspondiente a ese exponente, puede ser un punto singular de  $V'$  al que correspondan en  $V^*$  los puntos  $P_{i_1}^*, \dots, P_{i_t}^*$ . Diremos entonces que  $P$  es un *punto singular* de la familia  $\mathcal{A}$ . Ahora bien, en este caso, el ideal  $\mathfrak{p}_i'$ , correspondiente al punto  $P_i'$  contendrá al conductor  $\mathfrak{c}$  de  $A'$  sobre  $A^*$ . Entonces, la subvariedad correspondiente al ideal  $\mathfrak{c} \cap A$  es la subvariedad de puntos singulares de la familia  $\mathcal{A}$ .

e) O bien, puede ocurrir que el ideal  $\mathfrak{p}$  de  $A$  correspondiente al punto de aproximación  $P$  se extienda en  $V^*$  a ideales  $\mathfrak{p}_i^*$  tales que alguno de ellos sea ramificado sobre  $\mathfrak{p}$ . Diremos, entonces, que  $P$  es un *punto característico* de la familia  $\mathcal{A}$ . El conjunto de todos esos puntos característicos forman una subvariedad de  $V$  a la que llamaremos *envolvente* de la familia  $\mathcal{A}$ .

# SOBRE EL PROBLEMA DE N CUERPOS

por

RAFAEL CID PALACIOS

## INTRODUCCION

En nuestro trabajo "Sobre el problema de los tres cuerpos", publicado en la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, serie 2.<sup>a</sup>, tomo XII, fascículo 2.<sup>o</sup>, (1957), hicimos una simplificación del trabajo de Lagrange "Essai sur le Probleme des trois corps" (Oeuvres, tomo VI), después de introducir algunas modificaciones en la forma de establecer las fórmulas fundamentales.

Posteriormente, hemos intentado algunas generalizaciones de tales resultados al problema de  $n$  cuerpos, considerando la función que representa el módulo de acción mutua en la forma estudiada por Sokolov. Creemos que los resultados obtenidos, siguiendo el camino trazado por Lagrange, pueden tener algún interés, y por esto son publicados parcialmente en este trabajo.

La extensión del problema y la ineludible necesidad de incluir algunos teoremas muy conocidos, que sirven para comprender mejor las notaciones empleadas por nosotros, nos han obligado dividir este trabajo en varias partes, que iremos publicando en números posteriores, ocupándonos en esta primera de la transformación de las ecuaciones fundamentales del movimiento a un sistema que sólo depende de las distancias mutuas y sus derivadas.

La bibliografía consultada es muy extensa, por lo cual, y en evitación de repeticiones, será publicada con el último número. De momento, nos remitimos a la bibliografía consignada en nuestro trabajo anteriormente citado.

### 1. NOTACIONES Y FÓRMULAS FUNDAMENTALES

Consideremos  $n$  puntos materiales  $P_i$ , de masas  $m_i$ , sometidos exclusivamente a acciones mutuas de atracción o repulsión, es decir que el módulo de acción mutua es una función  $m_i m_k |f(r_{ik})|$  de la distancia  $r_{ik} = \overline{P_i P_k}$ , representando una atracción o repulsión, según que  $f(r_{ik})$  sea negativa o positiva.

En todo cuanto sigue supondremos:

1.º Que la función  $f(r_{ik})$  es continua para todo valor de la distancia  $r_{ik}$ , salvo para  $r_{ik} = 0$ .

2.º Que dicha función admite una función primitiva  $F(r_{ik})$ , de manera que se tiene

$$F'(r_{ik}) = \frac{dF(r_{ik})}{dt} = f(r_{ik}) \quad (1-1)$$

Siendo  $O$  el origen de un sistema inercial de coordenadas, en lo sucesivo utilizaremos las letras  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{ik}$ , para representar los vectores  $\overline{OP_i}, \overline{P_iP_k}$ , y designaremos por  $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_{ik}, \mathbf{w}_i, \mathbf{w}_{ik}$ , los vectores que resultan de derivar los anteriores respecto al tiempo. Así pues, tendremos

$$\mathbf{r}_i = P_i - O \quad \mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i \quad (1-2)$$

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad \mathbf{v}_{ik} = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i \quad (1-3)$$

$$\mathbf{w}_i = \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad \mathbf{w}_{ik} = \mathbf{w}_k - \mathbf{w}_i \quad (1-4)$$

Con estas notaciones, las ecuaciones del movimiento de un punto  $P_i$  del sistema, serán las siguientes

$$\mathbf{w}_i = \sum_k m_k f(r_{ik}) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \quad (1-5)$$

o bien, poniendo

$$\varphi_{ik} = \frac{f(r_{ik})}{r_{ik}} \quad (1-6)$$

nos quedará

$$\mathbf{w}_i = \sum_k m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik} \quad (1-7)$$

Indudablemente las funciones  $\varphi_{ik}$  son continuas, salvo para  $r_{ik} = 0$ , y verifican las condiciones  $\varphi_{ik} = \varphi_{ki}$ .

Multiplicando la ecuación vectorial (1-7) por  $m_i$ , y sumando para todos los valores de  $i$ , desde 1 a  $n$ , resultará

$$\sum_i m_i \mathbf{w}_i = \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik}$$

Como en esta doble sumación están excluidas las combinaciones en las que es  $i = k$ , si denotamos con el símbolo  $\sum_{i < k}$  una sumación extendida a las  $\frac{1}{2} n(n-1)$  combinaciones de los índices  $i, k$ , tendremos

$$\sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik} = \sum_{i < k} m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik} + \sum_{k < i} m_k m_i \varphi_{ki} \mathbf{r}_{ki} = 0$$

por ser  $\mathbf{r}_{ik} = -\mathbf{r}_{ki}$ . Así resulta

$$\sum_i m_i \mathbf{w}_i = 0 \quad (1-8)$$

que es una expresión inmediatamente integrable en la forma

$$\sum_i m_i \mathbf{v}_i = \mathbf{a} \quad (1-9)$$

y por una nueva integración

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i = \mathbf{a}t + \mathbf{b} \quad (1-10)$$

donde  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  son dos vectores constantes, equivalentes a seis constantes escalares, dadas por sus componentes cartesianas  $(a_x, a_y, a_z)$ ,  $(b_x, b_y, b_z)$ , y teniéndose así las llamadas integrales del centro de gravedad.

Análogamente obtendríamos.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_i m_i \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{v}_i &= \sum_i m_i \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{w}_i = \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_{ik} = \\ &= \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_k = \sum_{i < k} m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_k + \sum_{k < i} m_k m_i \varphi_{ki} \mathbf{r}_k \wedge \mathbf{r}_i = 0 \end{aligned}$$

por ser  $\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{r}_k = -\mathbf{r}_k \wedge \mathbf{r}_i$ , de donde se deduce la ecuación

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{v}_i = \mathbf{c} \quad (1-11)$$

que representa las tres integrales de las áreas, con las constantes  $(c_x, c_y, c_z)$ .

Finalmente, haciendo

$$2U = \sum_i \sum_k m_i m_k F(r_{ik}) \quad (1-12)$$

tenemos

$$2 \frac{dU}{dt} = \sum_i \sum_k m_i m_k \frac{f(r_{ik})}{r_{ik}} \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik} = \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik}$$

y como por otra parte es

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_i m_i v_i^2 &= 2 \sum_i m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{w}_i = 2 \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_{ik} = \\ &= \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_{ik} + \sum_k \sum_i m_k m_i \varphi_{ki} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{r}_{ki} = - \sum_i \sum_k m_i m_k \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik} \end{aligned}$$

sumando ambas ecuaciones, obtenemos

$$\frac{d}{dt} \left[ \sum_i m_i v_i^2 + 2U \right] = 0$$

llegando por integración a la fórmula

$$\sum_i m_i v_i^2 + 2U = h \quad (1-13)$$

que es la integral de las fuerzas vivas o de la energía.

El problema dinámico, esquematizado en las ecuaciones (1-7), es de orden  $6n$ , por tratarse de ecuaciones de 2.º orden en las  $3n$  variables que definen la posición de los  $n$  puntos  $P$ . Con el conocimiento de las diez integrales (1-9), (1-10), (1-11) y (1-13) el problema queda reducido al orden  $6n-10$ .

2. OTRA FORMA DE LAS ECUACIONES DEL MOVIMIENTO Y DE LAS INTEGRALES CONOCIDAS

Para poder transformar las ecuaciones obtenidas en otras que solamente contengan los vectores  $\mathbf{r}_{ik}$  y sus derivados respecto al tiempo, consideremos el sistema de ecuaciones

$$m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 + m_3 \mathbf{r}_3 + \dots + m_{i-1} \mathbf{r}_{i-1} + m_{i+1} \mathbf{r}_{i+1} + \dots + m_n \mathbf{r}_n = \mathbf{a}t + \mathbf{b}$$

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{1i}, \quad \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{2i}, \dots, \quad \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{ni}$$

Resolviendo este sistema por la regla de Cramer, tendremos

$$\mathbf{r}_i = \frac{\Delta_i}{\Delta}$$

siendo

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} \mathbf{a}t + \mathbf{b} & m_1 & m_2 & \dots & m_n \\ \mathbf{r}_{1i} & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \mathbf{r}_{2i} & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{r}_{ni} & 0 & 0 & \dots & -1 \end{vmatrix} = (-1)^{n-1} (\mathbf{a}t + \mathbf{b}) - \sum_k m_k \mathbf{r}_{ki} \eta_{kj}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1 & m_2 & m_3 & \dots & m_n \\ 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} M & m_1 & m_2 & \dots & m_n \\ 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \end{vmatrix} = (-1)^{n-1} M$$

y donde se ha puesto

$$M = \sum_j m_j \quad \eta_{kj} = \begin{cases} 0 & \text{para } j \neq k \\ (-1)^{n-2} & \text{para } j = k \end{cases}$$

Dividiendo ambos determinantes, llegaremos a la igualdad

$$\mathbf{r}_i = \frac{1}{M} \left[ \mathbf{a}t + \mathbf{b} + \sum_k m_k \mathbf{r}_{ki} \right] \quad (2-1)$$

Análogamente, por aplicación de la fórmula (1-9) y de las igualdades (1-3), resultará la siguiente expresión

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{M} \left[ \mathbf{a} + \sum_k m_k \mathbf{v}_{ki} \right] \quad (2-2)$$

De manera semejante, y por medio de las expresiones (1-4), (1-8), obtendríamos la igualdad

$$\mathbf{w}_i = \frac{1}{M} \sum_k m_k \mathbf{w}_{ki} \quad (2-3)$$

Con ayuda de estas fórmulas, podemos transformar las ecuaciones (1-7) del movimiento y las integrales de las áreas y de la energía, ya que las integrales del centro de gravedad han sido eliminadas por la forma de escoger las nuevas variables.

Para obtener las ecuaciones transformadas del movimiento, basta que nos fijemos en las siguientes igualdades

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_{jk} &= \mathbf{w}_k - \mathbf{w}_j = \sum_i m_i \varphi_{ik} \mathbf{r}_{ki} - \sum_i m_i \varphi_{ij} \mathbf{r}_{ji} = \\ &= m_j \varphi_{jk} \mathbf{r}_{kj} - m_k \varphi_{kj} \mathbf{r}_{jk} + \sum_i^{kj} m_i (\varphi_{ik} \mathbf{r}_{ki} - \varphi_{ij} \mathbf{r}_{ji}) \end{aligned}$$

indicando con el símbolo  $\sum_i^{kj}$  que la sumación está extendida a los  $n$  índices  $i$ , con exclusión de los índices  $k, j$ .

Sumando y restando al segundo miembro, la expresión  $\sum_i^{jk} m_i \varphi_{jk} \mathbf{r}_{jk}$  nos queda

$$\mathbf{w}_{jk} = -M \varphi_{jk} \mathbf{r}_{jk} + \sum_i^{jk} m_i [\varphi_{ik} \mathbf{r}_{ki} - \varphi_{ij} \mathbf{r}_{ji} + \varphi_{jk} \mathbf{r}_{jk}]$$

o también

$$\mathbf{w}_{jk} = -M \varphi_{jk} \mathbf{r}_{jk} + \sum_i^{jk} m_i [\mathbf{r}_{ji} (\varphi_{jk} - \varphi_{ij}) + \mathbf{r}_{ki} (\varphi_{ki} - \varphi_{jk})] \quad (2-4)$$

Veamos ahora cómo se transforman las ecuaciones o integrales de las áreas. Sustituyamos, para ello, en (1-11) los valores de  $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$ , dados por (2-1) y (2-2). Tendremos

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{v}_i &= \sum_i \frac{m_i}{M} \left[ \mathbf{a} \mathbf{t} + \mathbf{b} + \sum_k^i m_k \mathbf{r}_{ki} \right] \wedge \left[ \mathbf{a} + \sum_j^i m_j \mathbf{v}_{ji} \right] = \\ &= \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{a}}{M} + \frac{(\mathbf{a} \mathbf{t} + \mathbf{b})}{M^2} \wedge \sum_i m_i \sum_j m_j \mathbf{v}_{ji} + \frac{\mathbf{a}}{M^2} \wedge \sum_i m_i \sum_k m_k \mathbf{r}_{ki} \\ &\quad + \frac{1}{M^2} \sum_i \sum_k \sum_j m_i m_j m_k \mathbf{r}_{ki} \wedge \mathbf{v}_{ji} = \mathbf{c} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que las sumas

$$\sum_i m_i \sum_j m_j \mathbf{v}_{ji} \qquad \sum_i m_i \sum_j m_j \mathbf{r}_{ji}$$

son nulas, por corresponder a cada término de índices ( $ij$ ) otro término de índices ( $ji$ ) que es igual y contrario al anterior, nos queda la igualdad

$$\frac{1}{M^2} \sum_i \sum_k \sum_j m_i m_k m_j \mathbf{r}_{ki} \wedge \mathbf{v}_{ji} = \mathbf{c} + \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{M}$$

que por permutación de índices también podemos escribir en la forma

$$\frac{1}{M^2} \sum_i \sum_k \sum_j m_i m_j m_k \mathbf{r}_{kj} \wedge \mathbf{v}_{ij} = \mathbf{c} + \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{M}$$

Sumando ambas igualdades, después de multiplicar por  $M$ , resulta la siguiente

$$\frac{1}{M} \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k (\mathbf{r}_{ki} - \mathbf{r}_{kj}) \wedge \mathbf{v}_{ji} = 2(M\mathbf{c} + \mathbf{a} \wedge \mathbf{b})$$

o bien

$$\frac{1}{M} \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mathbf{r}_{ji} \wedge \mathbf{v}_{ji} = 2 (M\mathbf{c} + \mathbf{a} \wedge \mathbf{b})$$

Sumando respecto al índice  $k$ , y haciendo

$$\mathbf{d} = M\mathbf{c} + \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \quad (2-5)$$

nos queda

$$\sum_{i < j} m_i m_j \mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij} = \mathbf{d} \quad (2-6)$$

que es la nueva forma de las integrales de las áreas.

Un cálculo semejante, por aplicación de la fórmula (2-2), nos conduce a las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 &= \frac{1}{M^2} \sum m_i [\mathbf{a} + \sum_k m_k \mathbf{v}_{ki}] \cdot [\mathbf{a} + \sum_j m_j \mathbf{v}_{ji}] = \\ &= \frac{a^2}{M} + \frac{1}{M^2} \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mathbf{v}_{ki} \cdot \mathbf{v}_{ji} \end{aligned}$$

ya que se anulan los términos del tipo

$$\frac{\mathbf{a}}{M^2} \cdot \sum_i m_i \sum_k m_k \mathbf{v}_{ki}$$

Simplificando la última expresión, y llevando el resultado a la integral (1-13), obtenemos

$$\frac{1}{M} \sum_{i < j} m_i m_j \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{a^2}{M} + 2 \sum_{i < j} m_i m_j F(r_{ij}) = h$$

Finalmente, haciendo

$$H = Mh - a^2 \quad (2-7)$$

resulta

$$\sum_{i < j} m_i m_j [v_{ij}^2 + 2MF(r_{ij})] = H \quad (2-8)$$

que es la nueva integral de la energía.

### 3. ELECCION DE NUEVAS VARIABLES

Para reducir el sistema de ecuaciones diferenciales del problema de  $n$  cuerpos, a otro que dependa exclusivamente de las distancias mutuas  $r_{ij}$  y de sus derivadas, introduciremos las variables escalares siguientes:

$$A_{jl}^{ik} = \varphi_{ik} - \varphi_{jl} \quad (3-1)$$

$$B_{jl}^{ik} = \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{jl} \quad (3-2)$$

$$C_{jl}^{ik} = \mathbf{v}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{jl} \quad (3-3)$$

$$D_{jl}^{ik} = \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{jl} - \mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{v}_{ik} \quad (3-4)$$

$$E_{jl}^{ik} = \mathbf{r}_{ik} \cdot (\mathbf{r}_{jl} \wedge \mathbf{v}_{jl}) \quad (3-5)$$

cuyas propiedades per permutación de índices son tan evidentes que no necesitan explicación.

Aparte dichas propiedades, es interesante hacer constar otras que nos serán de gran utilidad:

1.º Se verifica

$$A_{jk}^{ij} + A_{ki}^{jk} + A_{ij}^{ki} = 0 \quad (3-6)$$

En efecto

$$A_{jk}^{ij} + A_{ki}^{jk} + A_{ij}^{ki} = \varphi_{ij} - \varphi_{jk} + \varphi_{jk} - \varphi_{ki} + \varphi_{ki} - \varphi_{ij} = 0$$

2.º También se cumple la siguiente propiedad

$$A_{jk}^{ij} \varphi_{ik} + A_{ki}^{jk} \varphi_{ji} + A_{ij}^{ki} \varphi_{kj} = 0 \quad (3-7)$$

pues basta desarrollar los términos correspondientes.

3.º Tenemos

$$B_{ki}^{ij} + B_{jk}^{ij} = -r_{ij}^2 \quad (3-8)$$

En efecto, sustituyendo los valores correspondientes, se deduce fácilmente

$$B_{ki}^{ij} + B_{jk}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ki} + \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{ki} + \mathbf{r}_{jk}) = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ji} = -r_{ij}^2$$

4.º Análogamente podemos escribir

$$C_{ki}^{ij} + C_{jk}^{ij} = -v_{ij}^2 \quad (3-9)$$

ya que la demostración es idéntica a la anterior.

5.º Entre las  $D_{jk}^{ij}$  de tres índices distintos, se verifican las igualdades

$$D_{jk}^{ij} = D_{ki}^{jk} = D_{ij}^{ki} \quad (3-10)$$

cuya demostración es inmediata, según vemos a continuación

$$\begin{aligned} D_{ki}^{ij} &= \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} - \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{ij} = (\mathbf{r}_{ik} + \mathbf{r}_{kj}) \cdot \mathbf{v}_{jk} - \mathbf{r}_{jk} \cdot (\mathbf{v}_{ik} + \mathbf{v}_{ki}) = \\ &= \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} - \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{ik} = D_{jk}^{ik} = D_{ki}^{jk} \end{aligned}$$

6.º Es nula la suma

$$E_{jk}^{ij} + E_{ki}^{jk} + E_{ij}^{ki} = 0 \quad (3-11)$$

pues tenemos

$$\begin{aligned} E_{jk}^{ij} + E_{ki}^{jk} &= \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{jk}) + \mathbf{r}_{jk} \cdot (\mathbf{r}_{ki} \wedge \mathbf{v}_{ki}) = \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{jk}) + \mathbf{r}_{jk} \cdot (\mathbf{r}_{ki} + \mathbf{r}_{ji}) \wedge \mathbf{v}_{ki} = \\ &= \mathbf{r}_{ij} \cdot [(\mathbf{r}_{jk} \wedge (\mathbf{v}_{jk} + \mathbf{v}_{ki}))] = \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{ji}) = \mathbf{r}_{ki} \cdot (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij}) = \\ &= (\mathbf{r}_{ji} + \mathbf{r}_{ik}) \cdot (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij}) = -\mathbf{r}_{ki} \cdot (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij}) = -D_{ij}^{ki} \end{aligned}$$

que nos demuestra la proposición.

7.º Si denotamos por  $\dot{B}_{ki}^{ij}$  las derivadas de las variables  $B_{ki}^{ij}$  con respecto al tiempo, podemos escribir la igualdad

$$\dot{B}_{ki}^{ij} + D_{ki}^{ij} = 2 \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ki} \quad (3-12)$$

En efecto, por ser

$$\dot{B}_{kl}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kl} + \mathbf{r}_{kl} \cdot \mathbf{v}_{ij} \qquad D_{kl}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kl} - \mathbf{r}_{kl} \cdot \mathbf{v}_{ij}$$

sumando ambas igualdades, se obtiene (3-12).

8.º Análogamente tenemos

$$\dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ki}^{jk} = -2 \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk} \qquad (3-13)$$

pues de las igualdades

$$\dot{B}_{jk}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} + \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} \qquad \dot{B}_{ki}^{jk} = \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{ki} + \mathbf{v}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ki}$$

se obtiene

$$\dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ki}^{jk} = \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{ki} + \mathbf{r}_{ki} \cdot \mathbf{v}_{jk} = -2 \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk}$$

como queríamos demostrar.

#### 4. EXPRESIÓN DE LAS NUEVAS VARIABLES EN FUNCIÓN DE LAS DISTANCIAS MUTUAS

En este párrafo demostraremos que las nuevas variables, que acabamos de definir, se pueden expresar por medio de las distancias mutuas  $r_{ij}$  y de sus dos primeras derivadas.

Recordemos, en primer lugar, que según la definición (3-1) de las variables  $A_{ij}^{jk}$  éstas son funciones exclusivas de dichas distancias.

Ahora, para expresar las variables  $B_{kl}^{ij}$  en función de las distancias mutuas observemos que las variables del tipo  $B_{ki}^{ij}$  se pueden escribir en la forma

$$B_{ki}^{ij} = \frac{(B_{ki}^{ij} + B_{jk}^{ij}) + (B_{ki}^{ij} + B_{kl}^{jk}) - (B_{jk}^{ij} + B_{kl}^{jk})}{2} = \frac{r_{jk}^2 - r_{ij}^2 - r_{ik}^2}{2} \qquad (4-1)$$

con lo cual podemos pasar a las variables  $B_{kl}^{ij}$  obteniendo

$$B_{kl}^{ij} = B_{ki}^{ij} - B_{li}^{ij} = \frac{r_{jk}^2 - r_{ij}^2 - r_{ik}^2}{2} - \frac{r_{jl}^2 - r_{ij}^2 - r_{il}^2}{2} = \frac{r_{jk}^2 + r_{il}^2 - r_{ik}^2 - r_{jl}^2}{2} \qquad (4-2)$$

Por otra parte, designando  $v_{ij}$  los módulos de los vectores  $\mathbf{v}_{ij}$ , es inmediata la obtención de las igualdades

$$C_{ki}^{ij} = \frac{v_{jk}^2 - v_{ij}^2 - v_{ik}^2}{2} \qquad (4-3)$$

$$C_{kl}^{ij} = \frac{v_{jk}^2 + v_{il}^2 - v_{ik}^2 - v_{jl}^2}{2} \qquad (4-4)$$

pero será necesario ver como pueden reducirse éstas a las distancias  $r_{ij}$  y sus dos primeras derivadas.

Con este fin, derivemos dos veces el producto escalar  $\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}$  respecto al tiempo Tendremos

$$\frac{d(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{dt} = 2 \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \qquad \frac{d^2(\mathbf{r}_{ij}^2)}{dt^2} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{w}_{ij} + 2 v_{ij}^2$$

y sustituyendo el vector  $\mathbf{w}_{ij}$  por su expresión (2-4), resultará

$$v_{ij}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_{ij}^2}{dt^2} - \mathbf{r}_{ij} \cdot \left[ -M \varphi_{ij} \mathbf{r}_{ij} + \sum_k^{ij} m_k (\mathbf{r}_{jk} A_{ji}^{kj} + \mathbf{r}_{ik} A_{ik}^{ji}) \right]$$

y finalmente

$$v_{ij}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_{ij}^2}{dt^2} + M f(r_{ij}) r_{ij} - \sum_k^{ij} m_k (B_{jk}^{ij} A_{ik}^{kj} - B_{ik}^{ji} A_{jk}^{ki}) \quad (4-5)$$

Esta fórmula, en unión de (4-4) nos permite obtener las variables  $C_{ki}^{ij}$  como funciones de las distancias y de sus dos primeras derivadas.

Hagamos ahora, para abreviar

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sigma_{ijk}^2 = \sigma_{jik}^2 = \sigma_{kij}^2 = (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{jk})^2 = r_{ij}^2 r_{jk}^2 - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk})^2 \\ \Delta^2 &= \Delta_{ijk}^2 = \Delta_{jki}^2 = \Delta_{kij}^2 = (\mathbf{v}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{jk})^2 = v_{ij}^2 v_{jk}^2 - (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk})^2 \end{aligned}$$

Teniendo presentes las igualdades (3-2), (3-8) y (4-1), deduciremos fácilmente las siguientes

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= (B_{ij}^{ki} + B_{jk}^{ij})(B_{ki}^{jk} + B_{jk}^{ki}) - (B_{jk}^{ij})^2 = B_{ij}^{ki} B_{ki}^{jk} + B_{ij}^{ki} B_{jk}^{ij} + B_{jk}^{ij} B_{ki}^{jk} = \\ &= -\frac{1}{2} [B_{ij}^{ki} r_{jk}^2 + B_{ki}^{jk} r_{ij}^2 + B_{jk}^{ij} r_{ki}^2] = -\frac{1}{4} [r_{ij}^4 + r_{jk}^4 + \\ &\quad r_{ki}^4 - 2 r_{ij}^2 r_{jk}^2 - 2 r_{ij}^2 r_{ki}^2 - 2 r_{jk}^2 r_{ki}^2] \end{aligned}$$

que podemos resumir, con sus análogas para  $\Delta^2$  en la forma

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{jk})^2 = B_{ij}^{ki} B_{ki}^{jk} + B_{ij}^{ki} B_{jk}^{ij} + B_{jk}^{ij} B_{ki}^{jk} = -\frac{1}{4} [r_{ij}^4 + r_{jk}^4 + r_{ki}^4 \\ &\quad - 2 r_{ij}^2 r_{jk}^2 - 2 r_{ij}^2 r_{ki}^2 - 2 r_{jk}^2 r_{ki}^2] \quad (4-6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 &= (\mathbf{v}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{jk})^2 = C_{ij}^{ki} C_{ki}^{jk} + C_{ij}^{ki} C_{jk}^{ij} + C_{jk}^{ij} C_{ki}^{jk} = -\frac{1}{4} [v_{ij}^4 + v_{jk}^4 + v_{ki}^4 - \\ &\quad - 2 v_{ij}^2 v_{jk}^2 - 2 v_{ij}^2 v_{ki}^2 - 2 v_{jk}^2 v_{ki}^2] \quad (4-7) \end{aligned}$$

Los valores de  $E_{jk}^{ij}$  pueden calcularse por la regla del producto de determinantes, obteniéndose

$$(E_{jk}^{ij})^2 = \begin{vmatrix} r_{ij}^2 & \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} & \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} \\ \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} & r_{jk}^2 & \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk} \\ \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} & \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk} & v_{jk}^2 \end{vmatrix} = \begin{cases} v_{jk}^2 \sigma^2 - r_{ij}^2 (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk})^2 - r_{jk}^2 (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 \\ + 2 (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{jk}) \end{cases}$$

Sumando y restando al segundo miembro, el término  $\sigma^2 (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk})^2$  y sacando  $1/r_{jk}^2$  como factor común, tenemos

$$(E_{jk}^{ij})^2 = v_{jk}^2 \sigma^2 - \frac{1}{r_{ij}^2} \{ \sigma^2 (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk})^2 - [r_{ij}^2 r_{jk}^2 - (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{jk})^2] (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk})^2 + r_{ij}^2 r_{jk}^2 (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk})^2 + r_{jk}^2 r_{ij}^2 (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_{ij})^2 - 2 r_{jk}^2 (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_{ij}) (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk}) \}$$

Haciendo para simplificar

$$Q_{ij}^{ij} = \frac{1}{r_{ij}^2} \{ \sigma^2 (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk})^2 + [r_{jk}^2 (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_{ij}) - (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{v}_{jk}) (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{jk})]^2 \} \quad (4-8)$$

nos resulta

$$(E_{jk}^{ij})^2 = \sigma^2 v_{jk}^2 - Q_{ij}^{ij} \quad (4-9)$$

Evidentemente, el segundo miembro de esta igualdad puede expresarse por medio de las distancias mutuas y sus dos primeras derivadas. Basta ver, en efecto, que tal cosa es posible para los términos  $Q_{ij}^{ij}$ :

Según (3-8), (3-12) y (3-13), la expresión de  $Q_{ij}^{ij}$  también puede adoptar la siguiente forma

$$Q_{ij}^{ij} = \sigma^2 \left( \frac{\dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ki}^{jk}}{2 r_{jk}} \right)^2 + \frac{1}{4} \left[ r_{jk} D_{jk}^{ij} + \frac{B_{jk}^{ij} \dot{B}_{ki}^{jk} - \dot{B}_{jk}^{ij} B_{ki}^{jk}}{r_{ik}} \right]^2 \quad (4-10)$$

que nos prueba el enunciado.

Notemos que las variables  $E_{ki}^{ij}$  de cuatro índices distintos, se deducen fácilmente como diferencia de otros dos de tres índices, ya que se verifica

$$E_{ki}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{ki} \wedge \mathbf{v}_{ki}) = (\mathbf{r}_{ik} + \mathbf{r}_{kj}) \cdot (\mathbf{r}_{ki} \wedge \mathbf{v}_{ki}) = E_{ki}^{ik} - E_{ki}^{jk} \quad (4-11)$$

Veamos finalmente como pueden expresarse las variables en función de las distancias  $r_{ij}$  y sus dos primeras derivadas. Consideremos, para esto, la igualdad (3-11) en la forma dada por (4-9). Esto es

$$\sqrt{\sigma^2 v_{jk}^2 - Q_{jk}^{ij}} \pm \sqrt{\sigma^2 v_{ki}^2 - Q_{ki}^{jk}} \pm \sqrt{\sigma^2 v_{ij}^2 - Q_{ij}^{ki}} = 0.$$

Racionalizando esta igualdad se obtiene la siguiente

$$(\sigma^2 v_{jk}^2 - Q_{jk}^{ij})^2 + (\sigma^2 v_{ki}^2 - Q_{ki}^{jk})^2 + (\sigma^2 v_{ij}^2 - Q_{ij}^{ki})^2 = 2 [(\sigma^2 v_{jk}^2 - Q_{jk}^{ij})(\sigma^2 v_{ki}^2 - Q_{ki}^{jk}) + (\sigma^2 v_{jk}^2 - Q_{jk}^{ij})(\sigma^2 v_{ij}^2 - Q_{ij}^{ki}) + (\sigma^2 v_{ki}^2 - Q_{ki}^{jk})(\sigma^2 v_{ij}^2 - Q_{ij}^{ki})]$$

y ordenando sus términos respecto a las potencias de  $\sigma$ , resultará

$$-4 \sigma^4 \Delta^2 - 4 \sigma^2 [Q_{jk}^{ij} C_{ij}^{ki} + Q_{ki}^{jk} C_{jk}^{ij} + Q_{ij}^{ki} C_{ki}^{ij}] + + [(Q_{jk}^{ij})^2 + (Q_{ki}^{jk})^2 + (Q_{ij}^{ki})^2 - 2 Q_{jk}^{ij} Q_{ki}^{jk} - 2 Q_{jk}^{ij} Q_{ij}^{ki} - 2 Q_{ki}^{jk} Q_{ij}^{ki}] = 0.$$

El último término, después de algunas simplificaciones que no consignaremos aquí por considerarlo innecesario, se reduce al siguiente

$$\begin{aligned} & (Q_{jk}^{ij})^2 + (Q_{ki}^{jk})^2 + (Q_{ij}^{ki})^2 - 2 Q_{jk}^{ij} Q_{ki}^{jk} - 2 Q_{jk}^{ij} Q_{ij}^{ki} - 2 Q_{ki}^{jk} Q_{ij}^{ki} = \\ & = -\frac{\sigma^2}{4} [(D_{jk}^{ij})^2 + \dot{B}_{ij}^{ki} \dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ij}^{ki} \dot{B}_{ki}^{jk} + \dot{B}_{jk}^{ij} \dot{B}_{ki}^{jk}]^2 \end{aligned} \quad (4-12)$$

con lo cual la ecuación anterior, después de dividir por  $\sigma^2$  adopta la expresión

$$\begin{aligned} \sigma^2 \Delta^2 + [Q_{jc}^{ij} C_{ij}^{ki} + Q_{ki}^{jk} C_{jk}^{ij} + Q_{ij}^{ki} C_{ki}^{jk}] + \frac{1}{16} [(D_{jk}^{ij})^2 + \dot{B}_{ij}^{ki} \dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ij}^{ki} \dot{B}_{ki}^{jk} \\ + B_{jk}^{ij} B_{ki}^{jk}]^2 = 0 \end{aligned} \quad (4-13)$$

que es una ecuación de 4.º grado en  $D_{jk}^{ij}$  y nos permitirá calcularlo en función de las distancias y sus dos primeras derivadas.

La deducción de variables  $D_{kl}^{ij}$ ; de cuatro índices distintos, es inmediata a partir de las de tres, pues se tiene

$$\begin{aligned} D_{kl}^{ij} &= \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kl} - \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{kj} + \mathbf{v}_{jl}) - \mathbf{v}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{kj} + \mathbf{r}_{jl}) = \\ &= D_{kj}^{ij} + D_{jl}^{ij} = D_{jl}^{ij} - D_{jk}^{ij} \end{aligned} \quad (4-14)$$

5. TRANSFORMACIÓN DE LAS INTEGRALES DE LAS ÁREAS Y DE LA ENERGÍA A LAS NUEVAS VARIABLES

Para transformar las ecuaciones de las áreas, multipliquemos por sí misma la ecuación (2-6). Se tendrá

$$\begin{aligned} [\sum_{i < j} m_i m_j \mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij}] [\sum_{k < l} m_k m_l \mathbf{r}_{kl} \wedge \mathbf{v}_{kl}] &= \sum_{i < j} \sum_{k < l} m_i m_j m_k m_l (\mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{v}_{ij}) (\mathbf{r}_{kl} \wedge \mathbf{v}_{kl}) = \\ &= \sum_{i < j} \sum_{k < l} m_i m_j m_k m_l [(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kl}) - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kl}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kl})] = d^2 \end{aligned}$$

En los términos de esta sumación puede ocurrir que el par ( $ij$ ) sea igual o distinto al par de índices ( $kl$ ), de donde deducimos la nueva ecuación de las áreas

$$\begin{aligned} & \sum_{i < j} m_j^2 m_j^2 \left[ r_{ij}^2 v_{ij}^2 - \frac{1}{4} (\dot{B}_{jk}^{ij} + \dot{B}_{ij}^{ki})^2 \right] + \\ & + 2 \sum_{i < j \neq k < l} m_i m_j m_k m_l \left[ B_{kl}^{ij} C_{kl}^{ij} - \frac{1}{4} (B_{kl}^{ij})^2 + \frac{1}{4} (D_{kl}^{ij})^2 \right] = d^2 \end{aligned} \quad (5-1)$$

En cuanto a la transformación de la ecuación de la energía, consideremos la igualdad (4-5) y después de multiplicarla por  $m_i m_j$ , hagamos la sumación para  $\sum_{i < j}$ . Obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} m_i m_j v_{ij}^2 &= \frac{1}{2} \sum_{i < j} m_i m_j \frac{d^2 r_{ij}^2}{dt^2} + M \sum_{i < j} m_i m_j f(r_{ij}) r_{ij} - \\ &- \sum_{i < j} \sum_{k < l} m_i m_j m_k (B_{jk}^{ij} A_{ji}^{kl} - B_{ik}^{ij} A_{ik}^{kl}) \end{aligned}$$

Pero el último término del 2.º miembro es nulo. En efecto, dada una terna de índices  $(ijk)$ , tales que  $i < j < k$ , en la sumación existirán también las ternas  $(ikj)$  y  $(jki)$ , ya que se cumplen las condiciones de ser el primer índice menor que el segundo, y de ser el tercero distinto de aquellos. Y por tanto

$$m_i m_j m_k [B_{jk}^{ij} A_{ji}^{kj} - B_{ik}^{ji} A_{ik}^{ji} + B_{kj}^{ik} A_{kj}^{ik} - B_{ij}^{ki} A_{ij}^{ki} + B_{ki}^{jk} A_{ki}^{jk} - B_{ji}^{ki} A_{ji}^{ki}] = 0$$

quedando la ecuación

$$\frac{1}{2} \sum_{i < j} m_i m_j \frac{d^2 r_{ij}^2}{dt^2} + M \sum_{i < j} m_i m_j f(r_{ij}) r_{ij} - \sum_{i < j} m_i m_j v_{ij}^2 = 0 \quad (5-2)$$

Si sumamos miembro a miembro esta igualdad y la (2-8), resulta

$$\sum_{i < j} m_i m_j \left[ \frac{d^2 r_{ij}^2}{dt^2} + M \{ r_{ij} f(r_{ij}) + 2 F(r_{ij}) \} \right] = H \quad (5-3)$$

que es otra forma de expresar la integral de la energía.

Es conveniente observar que las ecuaciones (5-1) y (5-3) son ambas de 2.º orden en las distancias mutuas.

## 6. ECUACIONES DEL MOVIMIENTO EN FUNCIÓN DE LAS DISTANCIAS MUTUAS

El procedimiento más sencillo para llegar a formular estas ecuaciones, es el siguiente:

Calculemos las derivadas de las variables  $D_{jk}^{ij}$ , con respecto al tiempo y expresémoslas en función de las distancias mutuas. Tendremos

$$\begin{aligned} \dot{D}_{jk}^{ij} &= \frac{d}{dt} (D_{jk}^{ij}) = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{w}_{jk} - \mathbf{w}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \left[ \sum_s^k m_s \varphi_{sk} \mathbf{r}_{ks} - \sum_s^j m_s \varphi_{sj} \mathbf{r}_{js} \right] - \\ &- \mathbf{r}_{jk} \cdot \left[ \sum_s^j m_s \varphi_{sj} \mathbf{r}_{js} - \sum_s^i m_s \varphi_{is} \mathbf{r}_{is} \right] = \sum_s^k m_s \varphi_{sk} B_{ks}^{ij} + \sum_s^i m_s \varphi_{si} B_{is}^{jk} - \\ &- \sum_s^j m_s \varphi_{sj} (B_{js}^{ij} + B_{js}^{jk}) = \sum_s^k m_s \varphi_{sk} B_{kj}^{ij} + \sum_s^i m_s \varphi_{si} B_{is}^{jk} + \sum_s^j m_s \varphi_{sj} B_{js}^{ki} \end{aligned}$$

y finalmente, separando de las sumaciones correspondientes los términos que contienen  $m_i$ ,  $m_j$ ,  $m_k$ , nos queda

$$\begin{aligned} D_{jk}^{ij} &= m_i A_{ij}^{ki} B_{ij}^{ki} + m_j A_{jk}^{ij} B_{jk}^{ij} + m_k A_{ki}^{jk} B_{ki}^{jk} + \\ &+ \sum_s^{ijk} m_s (\varphi_{sk} B_{ks}^{ij} + \varphi_{si} B_{is}^{jk} + \varphi_{sj} B_{js}^{ki}) \end{aligned} \quad (6-1)$$

que es la forma que daremos a las ecuaciones del movimiento.

Es necesario comprobar cuantas ecuaciones de este tipo son independientes.

Primeramente, recordemos que cualquier ecuación obtenida con una  $\dot{D}_{ik}^{ij}$  de cuatro índices distintos, es consecuencia de otras dos de tres índices, en virtud de (4-14). Por otra parte, si  $P_1$  es uno de los puntos, que tomaremos como referencia, se tiene

$$D_{jk}^{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{jk} - \mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{ij} = D_{jk}^{ii} + D_{jk}^{jj} = D_{jk}^{ii} - D_{ji}^{ii} - D_{ij}^{jj}$$

que nos demuestra que podemos considerar como independientes solamente aquellas  $\dot{D}$  que contengan el índice 1, o sea un total de  $\binom{n-1}{2}$  combinaciones de los restantes puntos.

Además, se demuestra en Geometría analítica que entre las  $\frac{1}{2}n(n-1)$  distancias mutuas de  $n$  puntos (no coplanarios, ni colineales), existen  $\frac{1}{2}(n-3)(n-4)$  relaciones independientes, que nos reducen el número de variables independientes  $\dot{D}$ , quedándonos en resumen

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2} - \frac{(n-3)(n-4)}{2} = 2n - 5$$

ecuaciones del tipo (6-1) independientes entre sí.

Cada una de estas  $2n-5$  ecuaciones es de tercer orden, pues según vimos, cada  $D$  dependía de las distancias mutuas y sus dos primeras derivadas. Por tanto, si a estas  $2n-5$  ecuaciones de tercer orden añadimos las dos ecuaciones (5-1) y (5-3), ambas de segundo orden, nos resulta un sistema de ecuaciones diferenciales de orden

$$3(2n - 5) + 4 = 6n - 11$$

Es decir, que el sistema de ecuaciones diferenciales del problema de  $n$  cuerpos, que había quedado reducido al orden  $6n - 10$ , se ha transformado en otro de orden  $6n - 11$ .

Claro es que el conocimiento de las distancias mutuas, supuesto integrado el sistema anterior, no implica el conocimiento de la posición de los  $n - 1$  cuerpos  $P_2, P_3, \dots, P_n$ , respecto al  $P_1$ .

En el próximo párrafo comprobaremos que una sola cuadratura nos servirá para completar este conocimiento.

## 7. POSICIÓN DE LOS CUERPOS EN EL ESPACIO

Supongamos conocidas las funciones  $r_{ij}(t)$ , que definen las distancias mutuas en todo instante  $t$ , como resultado de la integración del sistema de ecuaciones diferenciales de orden  $6n - 11$ , a que hemos aludido en el párrafo anterior.

Tomemos el cuerpo  $P_1$  como origen de coordenadas (movimiento relativo de los otros cuerpos respecto a  $P_1$ ) y hagamos coincidir el eje  $Z$  con la dirección del vector  $\mathbf{d}$ , dado por (2-6).

Entonces, para cualquier vector  $\mathbf{r}_{i1}$ , tendremos

$$\mathbf{r}_{i1} \cdot \mathbf{d} = dz_{i1} \quad (7-1)$$

de donde, según (2-6), resulta la igualdad

$$z_{i1} = \frac{1}{d} \mathbf{r}_{i1} \cdot \sum_{j < k} m_j m_k \mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{jk} = \frac{1}{d} \sum_{j < k} m_j m_k E_{jk}^{i1}$$

o también

$$z_{i1} = \frac{1}{d} \sum_{j < k} m_j m_k [E_{jk}^{i1} - E_{jk}^{i1}] \quad (7-2)$$

pudiendo calcularse las coordenadas  $z_{i2}, z_{i3}, \dots, z_{in}$ , para cada uno de los cuerpos  $P_2, P_3, \dots, P_n$ .

Análogamente, en la igualdad

$$(\mathbf{r}_{i1} \wedge \mathbf{v}_{i1}) \cdot \sum_{j < k} m_j m_k (\mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{jk}) = d(x_{i1} \dot{y}_{i1} - \dot{x}_{i1} y_{i1})$$

podemos calcular su primer miembro, toda vez que son conocidas las distancias mutuas, resultando

$$\begin{aligned} V_{i1} &= (\mathbf{r}_{i1} \wedge \mathbf{v}_{i1}) \cdot \sum_{j < k} m_j m_k (\mathbf{r}_{jk} \wedge \mathbf{v}_{jk}) = \sum_{j < k} m_j m_k [(\mathbf{r}_{i1} \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{v}_{i1} \cdot \mathbf{v}_{jk}) - \\ &- (\mathbf{r}_{i1} \cdot \mathbf{v}_{jk}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{v}_{i1})] = \sum_{j < k} m_j m_k [B_{jk}^{i1} C_{jk}^{i1} - \frac{1}{4} (B_{jk}^{i1})^2 + \frac{1}{4} (D_{jk}^{i1})^2] \quad (7-3) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que es  $x_{i1}^2 + y_{i1}^2 = r_{i1}^2 - z_{i1}^2$ , y dividiendo ambas igualdades obtendremos

$$\frac{x_{i1} y_{i1} - x_{i1} \dot{y}_{i1}}{x_{i1}^2 + y_{i1}^2} = \frac{V_{i1}}{d(r_{i1}^2 - z_{i1}^2)} \quad (7-4)$$

Un simple cambio de variable, definido por las igualdades

$$x_{i1} = \sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2} \cos \varphi_{i1} \quad y_{i1} = \sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2} \operatorname{sen} \varphi_{i1} \quad (7-5)$$

nos da

$$\begin{aligned} \dot{x}_{i1} &= \frac{\dot{r}_{i1} r_{i1} - z_{i1} \dot{z}_{i1}}{\sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2}} \cos \varphi_{i1} - \dot{\varphi}_{i1} \sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2} \operatorname{sen} \varphi_{i1} \\ \dot{y}_{i1} &= \frac{\dot{r}_{i1} r_{i1} - z_{i1} \dot{z}_{i1}}{\sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2}} \operatorname{sen} \varphi_{i1} + \dot{\varphi}_{i1} \sqrt{r_{i1}^2 - z_{i1}^2} \cos \varphi_{i1} \end{aligned} \quad (7-6)$$

de donde se deduce

$$x_{1i} \dot{y}_{1i} - \dot{x}_{1i} y_{1i} = (r_{1i}^2 - z_{1i}^2) \dot{\varphi}_{1i}$$

y la ecuación (7-4) adoptará la forma

$$\dot{\varphi}_{1i} = \frac{V_{1i}}{d(r_{1i}^2 - z_{1i}^2)} \quad (7-7)$$

Integrando esta ecuación y llamando  $k$  a la constante de integración, obtendremos

$$\dot{\varphi}_{1i} = k + \frac{1}{d} \int \frac{V_{1i}}{r_{1i}^2 - z_{1i}^2} dt$$

En principio pudiera parecer necesaria la introducción de una constante para cada uno de los  $n - 1$  cuerpos  $P_1, P_2, \dots, P_n$ , pero basta recordar las expresiones

$$B_{ij}^{1i} = x_{1i} x_{1j} + y_{1i} y_{1j} + z_{1i} z_{1j} = z_{1i} z_{1j} + \sqrt{r_{1i}^2 - z_{1i}^2} \sqrt{r_{1j}^2 - z_{1j}^2} \cos(\varphi_{1i} - \varphi_{1j})$$

para deducir la fórmula

$$\cos(\varphi_{1i} - \varphi_{1j}) = \frac{B_{ij}^{1i} - z_{1i} z_{1j}}{\sqrt{r_{1i}^2 - z_{1i}^2} \sqrt{r_{1j}^2 - z_{1j}^2}} \quad (7-8)$$

que nos permitirá obtener cualquier otro valor  $\varphi_{1j}$  con el conocimiento de la constante  $k$ .

*Seminario Matemático*  
*Sección de Astronomía y Geodesia*  
*Zaragoza*

# LA 5-NITROSO-OXINA Y LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA Y SUS APLICACIONES ANALITICAS

p o r

JOSÉ AZNAREZ ALDUAN

## INTRODUCCION

La Química Analítica ha incrementado sus posibilidades enormemente desde principios del siglo actual con la aplicación de reactivos orgánicos capaces de formar complejos internos o "quelatos". Desde el descubrimiento de la dimetil-glioxina por Schugeeff, son miles las nuevas sustancias orgánicas que se han ensayado y aplicado para la resolución de múltiples problemas analíticos, tanto cualitativos como cuantitativos, que de otra forma hubieran tenido difícil solución. Pero estos ensayos que en un principio eran solamente de una forma rutinaria y sin grandes fundamentos científicos, se han transformado en estos últimos años en un verdadero estudio químico-físico, mediante el cual se puede conocer de una forma perfecta las ventajas y posibilidades analíticas de dichos reactivos. Además, la constante evolución hacia el campo instrumental de la Química Analítica, en donde los reactivos orgánicos y fundamentales los complejos internos que forman, ofrecen amplias ventajas, permitiendo la aplicación de técnicas tan variadas como son: espectrofotometría visual, —ultravioleta o infrarroja—, cromatografía, extracciones, separaciones cuantitativas, potenciometrías en medio acuoso y no acuoso, etc., juntamente, a veces, con una elevada sensibilidad y selectividad, hace evidente la actual tendencia de la investigación hacia el estudio de nuevos reactivos orgánicos mediante el conocimiento de sus constantes físico-químicas y termodinámicas y la de sus complejos correspondientes.

Por otra parte, la posibilidad de modificar adecuadamente los sustituyentes de la molécula orgánica, conservando el mismo grupo funcional característico, al que concretamente debe su poder de formación de complejos, permite conseguir por síntesis, reactivos orgánicos más selectivos o sensibles.

En particular, es de gran interés estudiar el influjo de los diferentes sustituyentes sobre la sensibilidad y selectividad de diversos reactivos analíticos en vistas a conseguir reactivos más selectivos e incluso específicos para determinados iones, que es el ideal al que tiende la Química Analítica moderna.

La oxina (8-hidroxiquinolina) es un valioso reactivo analítico para la determinación de diversos elementos, pero adolece del inconveniente de su

pequeña selectividad, puesto que prácticamente reacciona con la casi totalidad de los cationes (55). No obstante, puede aplicarse a la determinación de diversos cationes como Mg, Al, Cu, etc., haciendo uso ya sea de control de pH o por enmascaramiento de los iones que interfieran.

La 2-metil-oxina (2-metil-8-hidroxiquinolina), es más selectiva que la oxina, ya que no reacciona con el Aluminio, permitiendo la determinación de Magnesio en presencia de Aluminio (11). Esta mayor selectividad se atribuye al impedimento espacial del grupo 2-metilo, que en la 2-metil-oxina impide que se agrupen 3 moléculas de reactivo alrededor de un ión tan pequeño como el Aluminio.

Otro hecho a considerar, es la acidez propia del reactivo (constantes termodinámicas  $pK_1$  y  $pK_2$ ), que necesariamente debe ejercer una notable influencia sobre la solubilidad ( $pPS$ ) de los complejos quelatos que el reactivo forme con los iones con los que precipita. Este es el caso que se presenta con la 5-nitroso-oxina y 5-nitro-oxina, por ser reactivos francamente más ácidos que la oxina. La mayor acidez de ambos reactivos frente a la oxina, procede del aumento de formas de resonancia posibles debido a la introducción de los grupos 5-nitroso- y 5-nitro respectivamente.

En la 5-nitroso-2-metil-oxina, se nos presentan simultáneamente ambas formas de incrementar la selectividad del reactivo, por un lado la existencia del grupo 2-metilo con su impedimento espacial y por otro el incremento de acidez de la molécula por la presencia del grupo 5-nitroso.

El estudio físico-químico comparativo de estos derivados de la oxina y de la 2-metil-oxina y de sus complejos correspondientes con diversos cationes, será de interés para establecer una relación entre acidez y selectividad de derivados de un mismo reactivo con el mismo grupo característico "quelante" y para conseguir una mayor evidencia sobre la existencia del impedimento estérico en Química Analítica.

Finalmente, motivó la elección de este tema la admiración que produce en quienes, como yo, tratamos de profundizar en el conocimiento de los métodos de la Química Analítica, el inagotable campo de trabajo que presentan los reactivos orgánicos en las determinaciones cuantitativas y la elegancia que los métodos fisicoquímicos imprimen al análisis.

## I. — OBTENCION, PURIFICACION Y PROPIEDADES DE LA 5-NITROSO-OXINA (5-NITROSO-8-HIDROXIQUINOLEINA)

### A. — OBTENCIÓN Y PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA 5-NITROSO-OXINA

#### 1. *Obtención, purificación y propiedades químicas.*

La primera etapa de nuestro trabajo fue la obtención y purificación de la 5-nitroso-oxina.

La preparación de la 5-nitroso-oxina fue realizada primeramente por Lippmann y Fleissner [1], según un método que fue modificado ligeramente por von Kostanecki [2], y repetido y comprobado por Hollingshead y por Irving, Hollingshead y Harries [3].

El método seguido por nosotros es el debido a Albert y Magrath [4], que consiste en lo siguiente:

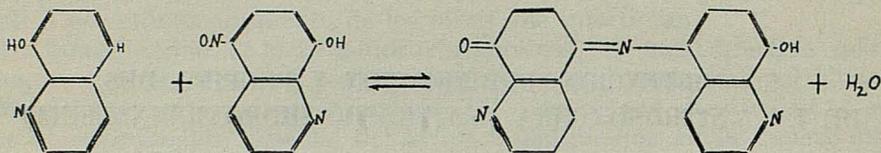
12,5 grs. de nitrito sódico disueltos en 40 ml. de agua destilada, se añaden gota a gota a una solución de 24 grs. de oxina en 45 ml. de ácido clorhídrico 10 N. manteniendo la temperatura a 0°C por enfriamiento externo con hielo. La mezcla se deja estar durante 20 horas, se diluye finalmente con 50 ml. de agua y se filtra. El clorhidrato de la 5-nitroso-oxina se lava varias veces con agua a 0°C, se escurre por succión en la placa filtrante y finalmente se deseca a 70°C en la estufa, a vacío. La base libre se obtiene disolviendo el clorhidrato en solución de carbonato sódico 1 N. y añadiendo ácido acético hasta que la precipitación sea completa, lo que se logra llevando la solución a un *pH* próximo a 5. Se filtra, se lava con agua destilada y finalmente se deseca a vacío.

Durante la adición de la solución de nitrito sódico se produce un ligero desprendimiento de vapores nitrosos; este desprendimiento puede hacerse prácticamente nulo con agitación, y adición suficientemente lenta de la solución de nitrito sódico.

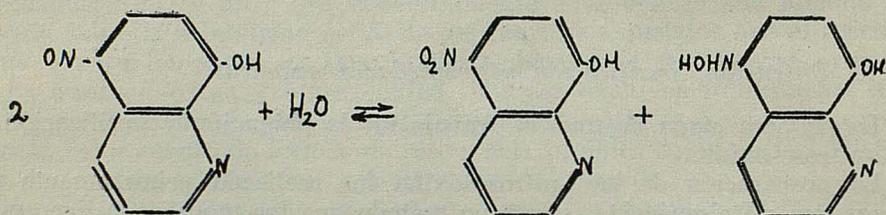
En la obtención de la 5-nitroso-oxina libre, el precipitado que se obtiene al acidular con ácido acético es de forma gelatinosa y difícil de filtrar. Durante el envejecimiento del precipitado, pueden ocurrir los dos fenómenos siguientes: En primer lugar si hay oxina sin reaccionar, al acidular y calentar se forma la "indo-oxina", coloreándose el líquido de intenso color rojo-oscuro.

Esto ocurre especialmente, si no se ha dejado la mezcla nitrito sódico-oxina, el tiempo suficiente para conseguir que la reacción sea lo más completa posible. Por ello, se ha observado la conveniencia de mantener la mezcla oxina-nitrito sódico a 0°C y con agitación intermitente, un tiempo

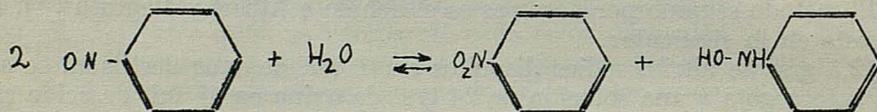
de reacción, de hasta 24 horas, filtrando y lavando seguidamente varias veces con agua a 0°C.



Por otra parte, por hidrólisis se puede producir una desproporción de la 5-nitroso-oxina, según la ecuación siguiente:



de forma análoga a la que sufre el nitroso-benceno:



Como esta desproporción se produce mucho más difícilmente que la reacción citada anteriormente de la "indo-oxina", si no hay oxina libre, es posible calentar ligeramente la solución para envejecer el precipitado y favorecer su filtración sin peligro alguno.

Esta desproporción la comprobaremos posteriormente, por técnica espectrofotométrica.

La 5-nitroso-oxina obtenida, se recrystalizó tres veces en alcohol etílico del 96 %, obteniéndose de esta forma un producto amarillo-verdoso, con un rendimiento del 80 % respecto al valor teórico.

## 2. Identificación de la 5-nitroso-oxina.

Feigl [5] ha sugerido un ensayo de fenoles, basado en la facilidad de formar indofenoles que posea la 5-nitroso-oxina.

Este método propuesto por Feigl lo aprovechamos nosotros para la identificación de la 5-nitroso-oxina.

Una gota de solución alcohólica de resorcina u o-nitrofenol se evapora en un pequeño crisol y se añade una gota de solución al 1 % de la 5-nitroso-oxina investigada en ácido sulfúrico concentrado. Al calentar se forma el indofenol correspondiente, con una coloración característica, rojo violeta para la resorcina o gris amarillento en el caso del orto-nitro-fenol.

Ensayado este método para el producto obtenido por nosotros con resorcina y o-nitrofenol, hemos encontrado los colores anteriormente establecidos.

#### *Análisis Elemental Orgánico.*

Una muestra purificada y desecada, fue analizada en el Laboratorio del Instituto del Combustible de Zaragoza, obteniéndose los resultados siguientes:

C = 62,36 % ; H = 3,48 % ; N = 15,94 %

El Nitrógeno se determinó por el procedimiento de Kjeldahl.

Los valores teóricos correspondientes son los siguientes:

C = 62,06 % ; H = 3,47 % ; N = 16,09 %

#### 3. *Punto de fusión.*

La determinación del punto de fusión se realizó de la forma ordinaria, empleando un tubo de Thiele y usando un termómetro contrastado.

La determinación se llevó a cabo con un ascenso de la columna termométrica de aproximadamente dos grados por minuto en las proximidades del punto de fusión.

Se encontró que la 5-nitroso-oxina no tiene una temperatura de fusión perfectamente definida a pesar de sucesivas recristalizaciones en alcohol etílico, hecho que está completamente de acuerdo con Albert y Magrath [4], que indican puntos de fusión indefinidos en la región de 235°C. Von Kostanecki encuentra, sin embargo, un ennegrecimiento a temperaturas próximas a 226°C y una descomposición total a 245°C.

En nuestras experiencias hemos encontrado, efectivamente, un ennegrecimiento ligero del producto a temperaturas comprendidas entre 215 y 220°C y un punto de fusión indefinido entre 235-237°C.

El hecho de no ser el punto de fusión perfectamente definido, nos imposibilita el utilizar la temperatura de fusión como criterio de pureza del producto, siendo necesario proceder a otras técnicas para su comprobación.

#### 4. *Comprobación cromatográfica de homogeneidad del producto.*

En la nitrosación directa de la oxina en las condiciones especificadas anteriormente, se obtiene exclusivamente la 5-nitroso-oxina, por ser la posición 4 de la oxina mucho más reactiva que todas las presentes; no obstante, van Kostanecki señaló que en dicha obtención podía originarse como producto secundario la 7-nitroso-oxina, e incluso indicó un procedimiento para su separación basado en su tratamiento con sulfato ferroso y álcalis.

Irving, Hollingshead y Harries [3] comprobaron que este método de separación era incorrecto, ya que no era de esperar diferencias tan marcadas entre la 5-nitroso-oxina y la 7-nitroso-oxina en la formación de com-

jos con el hierro como para permitir su separación, como demostraron utilizando la 7-nitroso-5-metil-oxina, que lograron separar por cromatografía de papel, y por lo tanto también se podía esperar dicha separación entre la 5-nitroso-oxina y la 7-nitroso-oxina.

Por todo ello consideramos necesario comprobar la homogeneidad del producto obtenido mediante análisis cromatográfico, para demostrar la pureza de la 5-nitroso-oxina y la ausencia de su isómero la 7-nitroso-oxina, así como de oxina sin reaccionar y de 5-nitro-oxina, su probable producto de oxidación.

Se utilizó la técnica de cromatografía ascensional, empleando una mezcla de alcohol etílico-agua como eluyente.

En el papel cromatográfico Scheleicher utilizado se colocaron sendas gotas de solución alcohólica de 5-nitroso-oxina, 5-nitro-oxina y oxina, obteniéndose los valores de Rf que se indican a continuación.

*Valores de Rf*

Oxina	0,82
5-nitro-oxina	0,75
5-nitroso-oxina	0,65

Los cromatogramas han sido obtenidos a la temperatura ambiente (20°C); tiempo de saturación: 2 horas; tiempo: 20 horas; eluyentes: alcohol etílico-agua (75 y 25 % respectivamente). Relevado: luz ultravioleta; solución diluída de sulfato de cobre.

5. *Propiedades.*

Es un cuerpo cristalino, de color amarillo-verdoso, poco soluble en agua fría. La solución acuosa tiene color amarillo, que pasa a color rojo oscuro al alcalinizar. En zona ácida desaparece prácticamente el color.

Es algo más soluble en alcohol etílico, sobre todo en caliente, lo que se aprovecha para su recristalización y en disolventes orgánicos como el cloroformo.

En la figura núm. 1 mostramos, a 150 aumentos, los cristales de 5-nitroso-oxina obtenidos a partir de una gota de solución alcohólica colocada sobre un porta-objetos en la que por la adición de una gota de agua, para disminuir la solubilidad del producto, favorecemos la cristalización.

B. MÉTODOS DE VALORACIÓN DE LA 5-NITROSO-OXINA

De la observación de la constitución de este reactivo se deduce la posibilidad de tres técnicas diferentes para su valoración. La existencia de la posición 7 libre sugiere la posibilidad de la determinación bromatómetrica. El carácter ácido del grupo fenólico permitirá su valoración por volumetría

de neutralización. Asimismo la basicidad de su nitrógeno quinolínico permitirá su valoración en disolventes no acuosos.

### 1. *Determinación bromatométrica.*

Siguiendo el método de valoración bromatométrica utilizado con la oxina y teniendo en cuenta todos los errores que pueden surgir en este tipo de volumetría, se han efectuado numerosas determinaciones, llegándose a la conclusión de la imposibilidad de valorar la 5-nitroso-oxina por este procedimiento, a pesar de variar los distintos factores que podían intervenir en ella, como son: acidez, tiempo de reacción, temperatura, etc.

Las dificultades encontradas son las siguientes:

1) Poca solubilidad del reactivo en medio ácido, por lo que la bromación transcurría en medio heterogéneo. Al final, sin embargo, se disolvía todo el reactivo. Esta dificultad se superó disolviendo primeramente el reactivo en medio alcalino y acidulando posteriormente.

2) Reacción de bromación muy lenta a la temperatura ambiente.

3) Si se aumenta el tiempo de reacción o se calienta muy ligeramente la solución se obtienen resultados por exceso, que serán debidos seguramente a una oxidación del grupo nitroso o lo que parece más probable a una sustitución inesperada del grupo nitroso por bromo, según establece Kolthoff [6]. En consecuencia, el bromato actúa sobre el reactivo en forma no estequiométrica.

4) Al añadir ioduro potásico para terminar la reacción iodométrica, se origina un precipitado de color marrón, de forma análoga a lo que sucede con la oxina. Al añadir tiosulfato el precipitado se disuelve.

Es conveniente citar estos resultados a pesar de ser negativos porque significan que posteriormente no se podrá emplear la técnica bromatométrica para la determinación de cationes que formen con la 5-nitroso-oxina los complejos correspondientes.

### 2. *Determinación potenciométrica, neutralización de la 5-nitroso-oxina.*

La presencia del grupo fenólico con su carácter ácido, aumentado en este caso por la presencia en posición 5 del grupo nitroso, sugiere la posibilidad de su valoración por volumetría de neutralización, si bien es de temer que dado su carácter de ácido débil ( $pK_a = 7,6$ ), no sea una técnica recomendable.

#### *Parte experimental*

0,05670 grs. de 5-nitroso-oxina, pesados en un semimicrobalanza, se disolvieron en 100 ml. de agua con ayuda de 15 ml. de ácido clorhídrico aproximadamente 0,1 N., y se valoraron potenciométricamente con solución de hidróxido sódico 0,1080 N.

Se utilizó *pH* metro Beckman, tipo G, empleando un electrodo de vidrio y un calomelanos saturado, de fibra.

La solución de hidróxido sódico, preparada exenta de carbonatos, se valoró previamente, por potenciometría, frente a ftalato ácido de potasio de calidad Sörensen.

Los valores de los ml. de hidróxido sódico y los *pH* correspondientes a cada edición vienen indicados en la tabla núm. 1.

T A B L A I

<i>mls</i> Na OH	<i>pH</i>	$\frac{\Delta pH}{\Delta mls}$	$\frac{\Delta pH^2}{\Delta mls^2}$	<i>mls</i> Na OH	<i>pH</i>	$\frac{\Delta pH}{\Delta mls}$	$\frac{\Delta pH^2}{\Delta mls^2}$
0,00	1,69			19,60	6,35		
1,00	1,72			19,70	6,67		
2,00	1,74			19,80	6,86		
3,00	1,76			20,00	7,26		
4,00	1,79			20,50	7,82		
5,00	1,82			21,00	8,03		
7,00	1,89			21,50	8,21		
9,00	1,98			22,00	8,46		
11,00	2,08			22,10	8,52	1,2	
13,00	2,22			22,20	8,64	1,5	
15,00	2,39			22,30	8,79	1,8	+ 3
16,00	2,51			22,40	8,97	1,8	± 0
17,00	2,67			22,50	9,16	1,2	- 6
18,00	2,92			22,60	9,27		
19,00	3,52			22,70	9,42		
19,10	3,69	1,7		22,80	9,56		
19,20	3,96	2,7	+ 10	23,00	9,82		
19,30	4,52	5,6	+ 29	23,50	10,35		
19,40	5,64	11,2	+ 56				
19,50	5,99	3,5	- 77				

En el gráfico núm. I puede observarse un salto de potencial muy marcado a los 19,38 ml. de NaOH 0,1080 N. que corresponden a la neutralización del catión ácido 5-nitroso-8-hidroxiquinolinio. Posteriormente, cuando se han añadido 22,40 ml. de hidróxido sódico se observa un nuevo salto de *pH* mucho menos marcado que el anterior, que corresponde a la neutralización del ácido débil que constituye la 5-nitroso-oxina, siendo el salto de *pH* de unas 2 décimas de *pH* para 0,10 ml. de NaOH y estando situado a un *pH* próximo a 9.

Las condiciones en que se presenta esta volumetría no son favorables. En efecto el error cometido en esta valoración es:

N.º de ml. de NaOH 0,1080 N. consumidos en la neutralización de la 5-nitroso-oxina = 22,40 - 19,38 = 3,02 ml.

N.º de mEq. de NaOH consumidos = 3,02 · 0,1080 = 0,3262 mEq.

N.º de mEq. de reactivo existentes = 56,70/174,07 = 0,3257 mEq.

Existe por lo tanto, un error en la volumetría de + 0,20 %.

Error lógico dada la pequeña solubilidad del reactivo en agua e incluso en ácidos, lo que nos obligaba a trabajar con concentraciones pequeñas del reactivo o bien a trabajar en medios heterogéneos con el inconveniente que

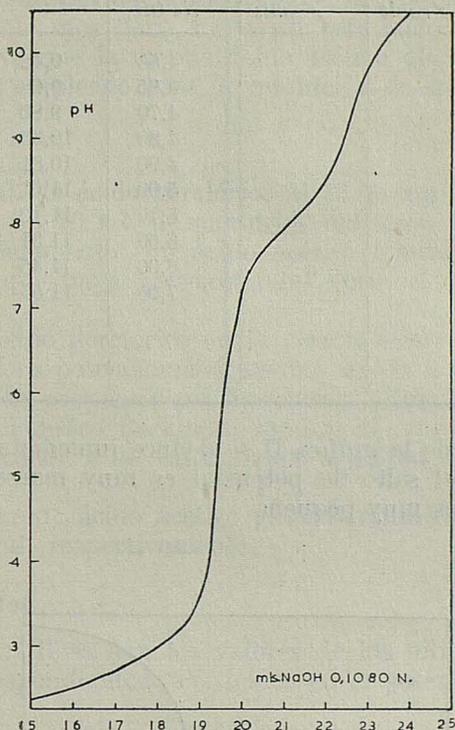


Gráfico I

esto originaba para estabilizar el pH. Pero su mayor solubilidad en alcohol, nos sugirió esto la idea de efectuar la volumetría en medio hidro-alcohólico, por lo que se llevó a cabo la siguiente experiencia:

*Parte experimental.*

0,09310 grs. de 5-nitroso-oxina se disolvieron en 20 ml. de agua más 50 ml. de alcohol etílico neutro, con lo que se disuelve totalmente el reactivo. Los valores de los ml. de hidróxido sódico 0,1115 N. añadidos y los pH correspondientes a cada adición vienen indicados en la tabla núm. II. En esta experiencia se utilizó electrodo de vidrio para alto pH.

De ella deducimos que:

$$\text{N.º de mEq. hidróxido sódico añadidos} = 4,79 \cdot 0,1115 = 0,5341 \text{ mEq.}$$

$$\text{N.º de mEq. de reactivo} = 93,10/174,07 = 0,5344 \text{ mEq.}$$

$$\text{Error cometido} = + 0,06 \%$$

TABLA II

<i>mls</i> <i>Na OH</i>	<i>p H</i>	$\frac{\Delta p H}{\Delta m l s}$	$\frac{\Delta p H^2}{\Delta m l s^2}$	<i>mls</i> <i>Na OH</i>	<i>p H</i>	$\frac{\Delta p H}{\Delta m l s}$	$\frac{\Delta p H^2}{\Delta m l s^2}$
0,00	6,25			4,55	9,42		
0,50	7,59			4,65	9,68		
1,00	7,92			4,70	9,80	2,4	
1,50	8,14			4,80	10,33	5,3	+ 29
2,00	8,15			4,90	10,81	4,8	- 5
2,50	8,29			5,00	11,01		
3,00	8,48			5,10	11,10		
3,50	8,66			5,50	11,31		
4,00	8,86			6,00	11,45		
4,10	8,98			7,00	11,53		
4,20	9,07						
4,30	9,19						
4,40	9,29						

De la inspección de la gráfica II se deduce inmediatamente que en estas nuevas condiciones el salto de potencial es muy marcado y se ve que el error de valoración es muy pequeño.

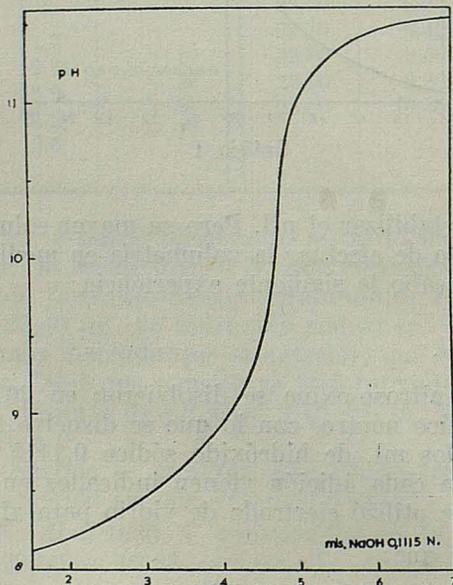


Gráfico II

3. Valoración potenciométrica en medio no acuoso.

La posibilidad de valorar bases débiles en medio no acuoso, empleando ácido acético glacial-anhídrido acético como disolvente y ácido perclórico como agente valorante, nos llevó a ensayar este método de valoración con la 5-nitroso-oxina, ya que la mezcla ácido acético glacial-anhídrido acético es el disolvente más empleado para la valoración de sustancias básicas.

*Procedimiento.*

Se mezclan 10 ml. de ácido perclórico al 72 % con 25 ml. de ácido acético glacial, se agregan 20 ml. de anhídrido acético y se diluye finalmente a 100 ml. aproximadamente con ácido acético glacial. Se deja estar durante un día para que haya reacción total entre el agua y el anhídrido acético.

La solución de ácido perclórico en la mezcla ácido acético glacial-anhídrido acético se valora potenciométricamente frente a ftalato ácido de potasio, según el método propuesto por Seaman y Allen [7].

Se utilizó potenciómetro Beckman, modelo C, y como electrodos, uno de vidrio como indicador y un calomelanos saturado, de fibra, como electrodo de referencia.

Disolvente empleado: ácido acético glacial-anhídrido acético en la proporción 25 ml.: 5 ml. respectivamente.

*Parte experimental.*

En la tabla núm. III se dan los valores de los ml. de ácido perclórico añadidos y los correspondientes mV. leídos en el potenciómetro.

T A B L A III

<i>m</i> ls. H Cl O <sub>4</sub>	<i>m</i> v.	$\frac{\Delta m v.}{\Delta m l.}$	$\frac{\Delta^2 m v.}{\Delta m l.^2}$	<i>m</i> ls. H Cl O <sub>4</sub>	<i>m</i> v.	$\frac{\Delta m v.}{\Delta m l.}$	$\frac{\Delta^2 m v.}{\Delta m l.^2}$
0,50	496			1,20	580		
0,60	509			1,30	599		
0,70	524			1,40	629	300	+ 2.100
0,80	536			1,50	670	510	- 2.700
0,90	547			1,60	694	240	
1,00	563			1,70	706		
1,10	570			1,80	713		

La solución de ácido perclórico utilizada era 0,1469 N. frente a ftalato ácido de potasio.

Se pesaron 0,03600 grs. de 5-nitroso-oxina que consumieron 1,41 ml. de ácido perclórico 0,1469 N.

El error cometido en esta valoración es de + 0,10 %.

Del gráfico núm. III puede deducirse en seguida, comparándolo con la curva obtenida por el mismo procedimiento con la oxina por Serrano y Herrero [8], que el punto de inflexión es menos marcado para la valoración de la 5-nitroso-oxina que para la oxina. Hecho que ya podía haberse previsto teniendo en cuenta que la 5-nitroso-oxina es más ácida, en lo que se refiere a ambas constantes  $pK_1$  y  $pK_2$  que la oxina, y por lo tanto menos básico su nitrógeno heterocíclico. Por todo ello el punto de inflexión es menos marcado y más impreciso que el caso de la valoración de la oxina en idénticas condiciones.

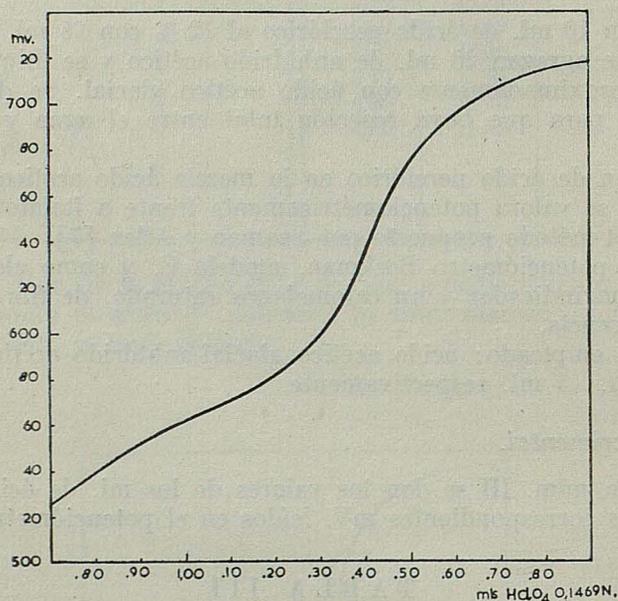


Gráfico III

#### 4. Valoración en medio no acuoso con alfa-naftol-benzoina como indicador visual.

Hemos efectuado la valoración de la 5-nitroso-oxina en medio de ácido acético glacial-anhídrido acético, empleando el ácido perclórico como agente valorante y utilizando la alfa-naftol-benzoina en solución al 1 % en benceno como indicador visual. Este indicador vira de amarillo-anaranjado a verde, siendo muy neto el viraje, mejor quizás que el violeta cristal, indicador comunmente empleado en las valoraciones en medio de ácido acético glacial.

La solución de ácido perclórico se valoró frente a ftalato ácido de potasio Sørensen, con alfa-naftol benzoina como indicador, encontrándose el valor de 0,0584 N. como media de tres valores muy próximos.

Se utilizó microbalanza y microbureta en las determinaciones.

T A B L A I V

Determinación	grs. de 5-nitroso-oxina empleados.	ml. de $HClO_4$ , 0,0584 N.	grs. encontrados	error %
I	0,01641	1,620	0,01646	+ 0,30
II	0,01931	1,890	0,01931	+ 0,0
III	0,01167	1,141	0,01159	- 0,65
IV	0,01030	1,010	0,01028	- 0,20
V	0,02144	2,100	0,02135	- 0,40

El pequeño error cometido en las valoraciones citadas anteriormente, que cae dentro de los límites de los errores experimentales admitidos corrientemente, en valoraciones tan marcadamente diferentes (valoración del grupo fenólico OH, del N. heterocíclico, en medio hidroalcohólico o no acuoso), nos proporciona un evidente criterio de pureza para el reactivo obtenido.

#### C. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA 5-NITROSO-OXINA

Los espectros de absorción de la 5-nitroso-oxina fueron determinados por Irving, Hollingshead y Harries [3] en el intervalo de 230-460 milimicras, utilizando un espectrofotómetro Beckman, modelo DU, comprobando que la ley de Baer-Lambert se cumple para 283, 340, 360 y 370 milimicras para concentraciones de hasta 8 mgs./l. en soluciones ácidas, 16 mgrs./l. en soluciones alcohólicas y 40 mgrs./l. en soluciones alcalinas.

Nosotros hemos realizado los espectros de absorción de la 5-nitroso-oxina en soluciones acuosas a diferentes *pH* y una temperatura ambiente de  $25 \pm 2^\circ C$ , utilizando el espectrofotómetro modelo DU, con lámpara de wolframio en el intervalo de 320-800 milimicras, empleando fototubo azul en el intervalo 320-600 milimicras y fototubo rojo de 600-800 milimicras. En el intervalo de 320-400 milimicras se utilizó filtro Corex con objeto de eliminar la luz difractada. En todos los casos se ha llevado el control de sensibilidad del máximo, regulando convenientemente la rendija de entrada, que no ha sido nunca superior a 0,3 mm.

#### Parte experimental.

Se disolvieron 0,1047 grs. de 5-nitroso-oxina con ayuda de 10,00 ml. de NaOH 0,1115 N. diluyendo seguidamente a 1 litro ( $20^\circ C$ ) con lo que la solución de partida contenía 104,7 mgrs./l. o lo que es igual 104,7 gammas/ml.

En las tablas siguientes se expone en cada caso la forma de preparar las soluciones para su estudio espectrofotométrico.

Dado que las soluciones estaban muy ligeramente tamponadas, se consideró necesario determinar el *pH* de las mismas con un *pH*-metro Beckman, modelo C, antes y después de las medidas espectrofotométricas.

T A B L A I V (a)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes.	pH después	Temp. °C
I	5,235	2,16	2,16	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	52,90	410	↓ Foto tubo ROJO ↑	97,70
325		51,80	420		98,10
330		50,80	430		98,10
335		51,00	440		98,15
340		52,20	450		98,50
345		54,90	460		98,40
350		58,90	470		98,40
355		65,00	480		98,70
360		72,20	490		98,70
370		79,00	500		98,80
365		84,80	550		99,10
375		89,15	600		99,50
380		92,20	650		
385		95,70	700		100,00
390		96,60	800		99,90
395		96,70			
400		94,40			

T A B L A I V (b)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes	pH después	Temp. °C
II	5,235	3,22	3,23	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	52,50	410	↓ Foto tubo ROJO ↑	99,20
325		51,00	420		99,40
330		50,40	430		99,50
335		51,30	440		99,60
340		53,70	450		99,70
345		57,90	460		99,80
350		63,80	470		99,90
355		71,80	480		100,00
360		80,30	490		100,00
365		86,80	500		100,00
370		91,80	550		100,00
375		94,60	600		100,00
380		96,50	650		100,00
385		97,70	700		100,00
390		98,30	800		100,00
395		98,80			
400		99,00			

TABLA IV (c)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes	pH después	Temp. °C
III	5,235	5,75	5,75	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	52,90	410	ROJO	93,90
325		51,20	420		94,50
330		50,80	430		95,10
335		51,90	440		96,10
340		54,30	450		97,10
345		58,80	460		98,50
350		65,10	470		
		72,90	480		99,70
360		81,00	490		99,80
365		86,80	500		99,90
370		90,70	550		100,00
375		92,90	600		100,00
380		93,80	650		100,00
385		94,20	700		100,00
390		94,20	800		99,90
395		94,10			
400		94,05			

TABLA IV (d)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes	pH después	Temp. °C
IV	5,235	6,96	7,02	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	51,55	490	ROJO	98,70
330		50,25	500		98,30
340		53,80	510		98,80
350		63,80	520		99,00
360		78,90	530		99,20
370		89,30	540		
380		94,00	550		99,30
390		96,10	560		99,40
400		97,10	570		99,30
410		97,60	580		99,40
420		96,10	590		99,40
430		97,80	600		99,20
440		97,90	640		100,00
450		98,10	700		99,70
460		98,50	750		99,80
470		98,80	800		99,80
480		98,50	900		99,50

TABLA IV (e)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes	pH después	Temp. °C
V	5,235	7,74	7,76	22

	Foto tubo		Foto tubo		
320	Foto tubo AZUL	63,50	ROJO	490	98,80
330		65,40		500	99,00
340		67,20		510	99,10
350		69,60		520	99,20
360		69,70		530	99,20
370		64,80		540	99,40
380		57,80		550	99,50
390		52,10		560	99,50
400		51,00		570	99,40
410		53,40		580	99,40
420		58,10		590	99,50
430		68,10		600	99,40
440		77,50		540	99,70
450		84,40		700	99,30
460		91,40		750	99,20
470		97,70		800	99,20
480		98,50		900	99,00

TABLA IV (f)

Solución	Concentración gammas/mls.	pH antes	pH después	Temp. °C
VI	5,235	11,14	11,15	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	67,30	410	ROJO	25,05
325		69,35	420		33,60
330		71,50	430		49,10
335		73,00	440		68,10
340		73,30	450		83,80
345		73,10	500		97,80
350		70,10	550		98,40
355		65,60	600		98,80
360		59,40	650		99,00
365		52,50	700		99,30
370		45,50	750		99,50
375		39,00	800		99,80
380		33,55			
385		28,90			
390		26,50			
395		23,60			
400		22,65			

TABLA IV (g)

Solución	Concentración gammas/mls.		pH antes	pH después	Temp. °C
VII	5,235		11,27	11,28	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	67,30	490	Foto tubo ROJO	98,20
330		71,50	500		98,40
340		74,20	510		98,50
350		70,50	520		99,00
360		59,40	530		99,10
370		45,50	540		99,20
380		33,50	550		99,40
390		25,50	560		99,50
400		22,60	570		99,50
410		24,95	580		99,80
420		34,60	590		99,90
430		49,50	600		99,70
440		68,80	650		100,00
450		84,90	700		100,00
460		94,80	750		100,00
470	97,80	800	100,00		
480	97,20				

TABLA IV (h)

Solución	Concentración gammas/mls.		pH antes	pH después	Temp. °C
VIII	5,235		11,75	11,75	22

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	67,25	410	Foto tubo ROJO	25,05
325		69,45	420		34,90
330		71,60	430		49,80
335		73,20	440		69,20
340		74,25	450		85,25
345		73,30	500		98,80
350		70,60	550		99,30
355		64,90	600		99,70
360		59,50	650		99,50
365		52,60	700		99,70
370		45,55	750		99,70
375		38,95	800		99,90
380		33,55			
385		28,95			
390		25,60			
395	23,60				
400	22,65				

El pH metro fue calibrado previamente frente a una solución tampón de  $pH = 7,00 \pm 0,01$  ( $25^{\circ}C$ ) del National Technical Laboratories, y a  $pH = 4,01$  con solución 0,05 N. de ftalato ácido de potasio, Sörensen.

En la gráfica IV, se dan las curvas espectrales obtenidas para las soluciones de 5-nitroso-oxina a diferentes  $pH$  y manteniendo constante, aproximadamente, la fuerza iónica de las mismas.

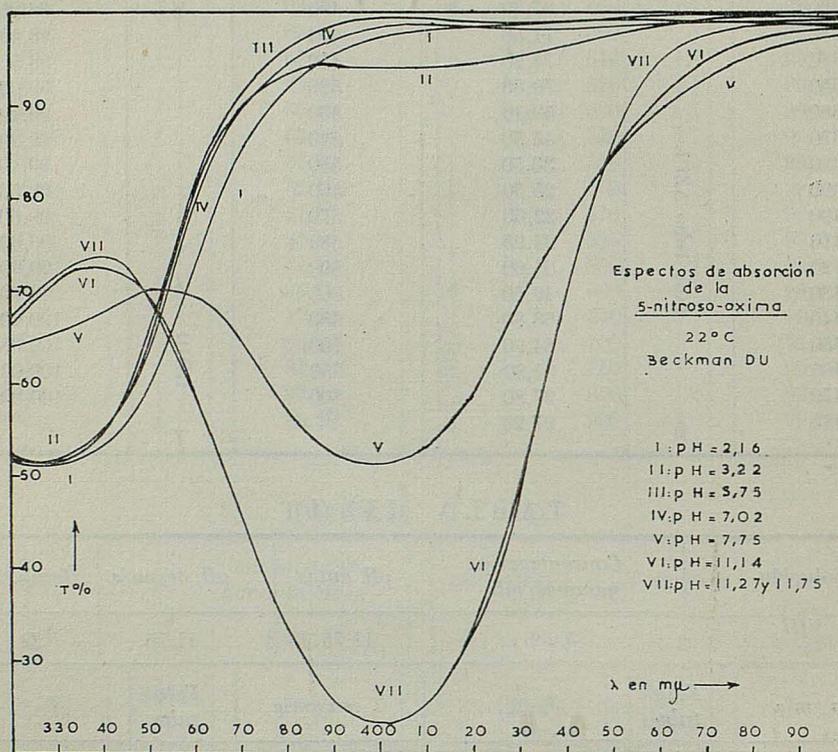


Gráfico IV

Del estudio de las curvas representadas en el gráfico núm. IV, puede observarse que la 5-nitroso-oxina en medio alcalino presenta un máximo de transmitancia par a 340 milimicras, un mínimo de 400 milimicras; dos puntos de inflexión, uno para 370 y otro para 435 milimicras; dos puntos isobésticos, uno a 350 y otro a 450 milimicras.

La existencia de estos puntos isobésticos nos sirve también de referencia para considerar el producto obtenido como puro y que el proceso de disociación es sencillo, análogo al de muchos indicadores de neutralización.

Para longitudes de onda superiores a 500 milimicras y para las concentraciones utilizadas, la transmitancia es ya prácticamente de 100 %.

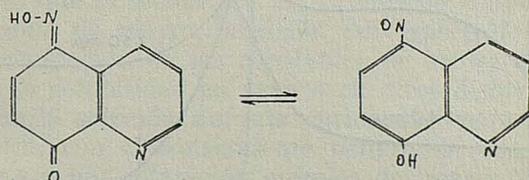
Los valores de 340 y 400 milimicras para el máximo y mínimo de transmitancia obtenidos, concuerdan perfectamente con los dados por Irving,

Hollingshead y Harries, e incluso el valor del coeficiente de extinción molar dado por estos autores para 400 milimicras, de un valor de 4,34, coincide perfectamente con el hallado por nosotros, que ha sido de 4,33, como se ve por los valores de la densidad óptica y de la concentración molar del reactivo utilizado.

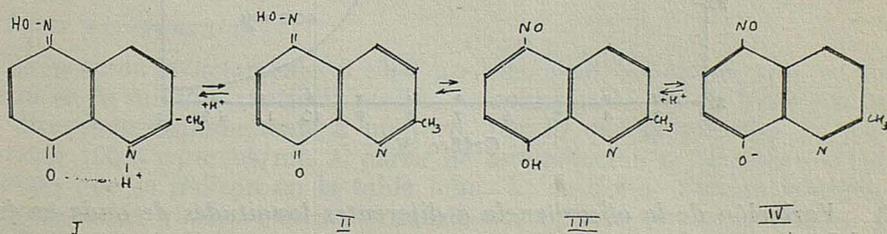
En solución ácida, obtenida mediante adición de ácido clorhídrico 0,1 N., se observa un mínimo de transmitancia para 330 milimicras y un punto de inflexión para 355 milimicras. A partir de 390 milimicras y para la concentración de reactivo empleada, la transmitancia era prácticamente del 100 %.

Puede observarse que a diferencia de lo que ocurre con la oxina, en la que los espectros de absorción de la zona ácida y alcalina, es decir de los iones 8-hidroxiquinolinio y 8-hidroxiquinolato respectivamente, son muy semejantes, en la 5-nitroso-oxina, por el contrario, los espectros de absorción en la zona ácida y alcalina son marcadamente diferentes. En medio alcalino, la 5-nitroso-oxina presenta color amarillo-rojizo, con una fuerte absorción en la zona ultravioleta próxima. En la zona neutra el espectro de absorción es muy semejante con el correspondientes a la zona ácida; esto se debe, como veremos posteriormente, al valor de la constante de acidez  $pK_2$ .

Teniendo en cuenta la existencia de un equilibrio tautomérico en la 5-nitroso-oxina, de la forma que se indica a continuación, entre una forma nitroso-fenol y otra oximino-quinona; los espectros semejantes de la zona ácida y neutra deben corresponder a la forma oximino-quinona (II) y a su



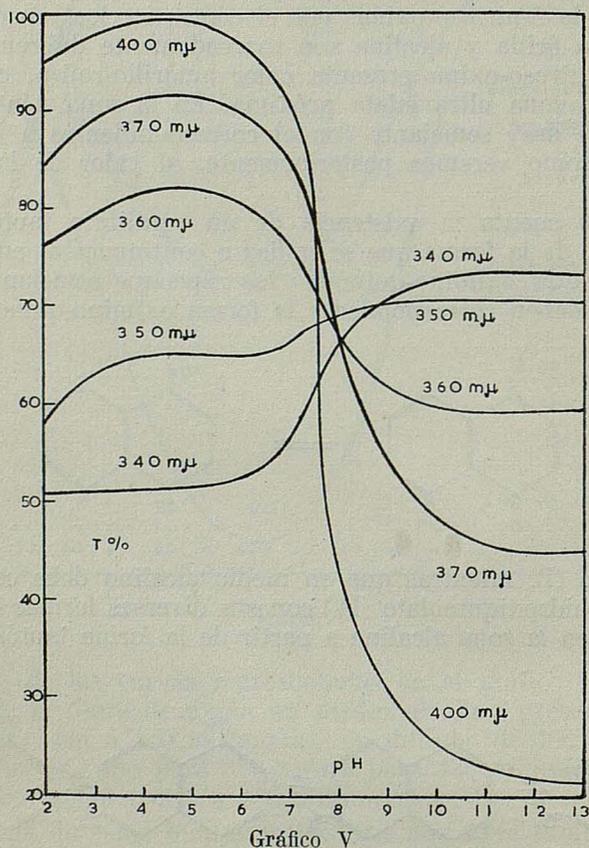
ácido conjugado (I), mientras que en medio alcalino debe corresponder al ión 5-nitroso-8-hidroxiquinolato (IV) con sus diversas formas de resonancia, que se origina en la zona alcalina a partir de la forma tautómera de nitroso-fenol (III).



2. *Variación de la absorbancia en función del tiempo.*

Para estudiar la influencia del tiempo en las lecturas espectrofotométricas, se efectuaron una serie de medidas con las soluciones anteriores, no observándose ninguna modificación apreciable en el valor de la transmitancia al cabo de 10, 24, 48 y 72 horas de dejar estar las soluciones en matraces herméticamente cerrados, para evitar un posible cambio del  $pH$  debido al anhídrido carbónico en las soluciones alcalinas. Para mayor seguridad se volvió a comprobar el  $pH$  de las mismas.

Este hecho da una mayor seguridad en el trabajo, aun cuando en todas las determinaciones espectrofotométricas, las lecturas se han efectuado en un intervalo de 1 a 2 horas después de preparar las soluciones.



3. *Variación de la absorbancia a diferentes longitudes de onda en función del pH.*

Interesándonos conocer cómo varía la transmitancia en función del  $pH$  para diferentes longitudes de onda, hemos construido las curvas de la figu-

ra núm. V, aprovechando los datos obtenidos para los espectros de absorción de la 5-nitroso-oxina.

De la observación de las citadas curvas, cada una de ellas para una determinada longitud de onda, se deduce que existe un intervalo de  $pH$  entre 7,4 y 7,7 en donde la transmitancia sufre una variación muy grande; también entre 2 y 3 unidades de  $pH$ , hay una variación apreciable de la absorbancia.

Estos hechos son de particular interés, puesto que es el fundamento que posteriormente hemos de utilizar para la determinación de las constantes de acidez del reactivo mediante técnica espectrofotométrica.

Puede observarse también que para  $pH$  superiores a 11 aproximadamente, el valor de la transmitancia para cada longitud de onda, permanece constante, por lo que para las determinaciones espectrofotométricas posteriores hemos de poner necesariamente las soluciones a un  $pH$  superior al indicado.

#### 4. Comprobación de la ley de Bouguer-Lambert para longitudes de onda de 340, 370 y 400 milimicras.

Se tomaron estas longitudes de onda, correspondientes al mínimo, punto de inflexión y máximo de absorbancia respectivamente del espectro de absorción de la 5-nitroso-oxina en medio alcalino, por dos razones fundamentales. Primeramente, porque de esta forma y según la mayor o menor concentración de 5-nitroso-oxina que haya que valorar posteriormente en las diferentes técnicas a realizar, podremos utilizar una u otra longitud de onda, de suerte que la lectura de los valores de transmitancia podamos llevarlos a una zona de mayor precisión del espectrofotómetro. Por otra parte, en la determinación de las constantes de acidez del reactivo, en la determinación de la solubilidad en agua o en otros disolventes, etc., es necesario dejar estar la solución durante varios días para que se alcance el necesario equilibrio, con el consiguiente peligro de una oxidación por el aire, una hidrólisis o una alteración química del reactivo.

La concordancia dentro de los errores experimentales admisibles de los valores obtenidos para la concentración de la 5-nitroso-oxina, empleando diferentes longitudes de onda en la determinación espectrofotométrica, nos dará una completa seguridad de que no han ocurrido los fenómenos citados anteriormente.

#### *Parte experimental.*

Se pesaron exactamente 0,1000 grs. de 5-nitroso-oxina, que se disolvieron en la mínima cantidad posible de solución 0,1 N. de hidróxido sódico, diluyendo seguidamente a un litro, por lo que la solución de partida contenía 100,0 gammas/ml. A partir de esta solución se prepararon las soluciones que se indican en la tabla núm. V, en donde figuran también las transmitancias y absorbancias o densidades ópticas correspondientes, para longitudes de onda de 340, 370 y 400 milimicras. Todas las soluciones tenían un  $pH$  superior a 11, como se estableció anteriormente, mediante la adición de solución de NaOH, 0,1 N.

TABLA V

Solución	Conc. $\gamma/\text{mls.}$	$\lambda = 340 \text{ m}\mu$		$\lambda = 370 \text{ m}\mu$		$\lambda = 400 \text{ m}\mu$	
		T %	Absb.	T %	Absb.	T %	Absb.
1	1	94,60	0,024	85,80	0,067	75,15	0,124
2	2	87,40	0,059	73,75	0,134	56,30	0,250
3	3	83,00	0,081	63,50	0,197	42,80	0,369
4	3,50	82,15	0,085	59,50	0,226	37,60	0,425
5	6	71,90	0,143	40,50	0,392	18,15	0,742
6	8	64,90	0,198	30,05	0,522	10,47	0,993
7	10	56,10	0,251	22,15	0,655	5,89	1,230
8	12	51,10	0,292	16,90	0,772	3,32	1,479
9	15	42,90	0,368	10,84	0,965	1,51	
10	20	32,60	0,487	5,26		0,36	
11	25	24,75	0,606	2,59		0,0	
12	30	18,50	0,733	1,17		0,00	

Representando absorbancias o densidades ópticas (o bien transmitancias en escala logarítmica) en ordenadas y concentraciones en gammas/ml. en abscisas, resulta una línea recta para cada un de las longitudes de onda ensayadas, como puede verse en la gráfica núm. VI.

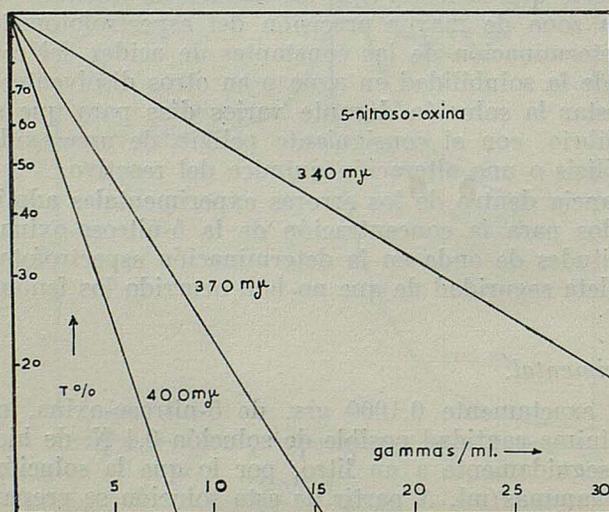


Gráfico VI

Como

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

donde "A" es la absorbancia o densidad óptica; "ε" es el coeficiente de extinción molar, "l", el espesor de las cubetas (Corex de 1,000 ± 0,001 cm.) y "c" la concentración molar del reactivo, puede calcularse por el método de los mínimos cuadrados la ecuación de cada una de dichas rectas. Si en abscisas se representa la concentración del reactivo en moles/l., la pendiente de estas rectas sería precisamente el valor del coeficiente de extinción molar para la longitud de onda utilizada.

Puede observarse que la ley de Bouguer-Lambert, se cumple perfectamente para las longitudes de onda de 340 milimicras para concentraciones de hasta 30 gammas/ml.; para 370 milimicras, hasta 15 gammas/ml. y para 400 milimicras, hasta 7 gammas/ml. de reactivo.

Calculado por el método de los mínimos cuadrados se han encontrado los siguientes valores en los coeficientes de extinción molar:

5. Valores de los coeficientes de extinción molar.

En la tabla siguiente se dan los valores de los coeficientes de extinción molar de la 5-nitroso-oxina, tanto en medio alcalino, ya citados, como en medio ácido, de los puntos más importantes.

T A B L A V I

5-nitroso-oxina, en medio alcalino, pH superior a 11.

Longitudes de onda milimicras	Fuerza iónica M/l.	log. ε
340	0,025	3,632 mínimo
370	0,025	4,060 inflexión
400	0,025	4,334 máximo
440	0,025	3,39 inflexión
500	0,025	2,24

5-nitroso-oxina, en medio ácido, pH próximo a 2.

Longitudes de onda milimicras	Fuerza iónica M/l.	log. ε
330	0,025	3,93 máximo
340	0,025	3,97
400	0,025	2,69

6. Comprobación de la ley de Bouguer-Lambert para todo el intervalo comprendido entre 320 y 600 milimicras en medio alcalino.

Con objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Bouguer-Lambert, para todas las longitudes de onda comprendidas entre 320 y 600 milimicras, para la 5-nitroso-oxina en medio alcalino superior a pH 11, se han preparado las siguientes soluciones con una concentración de 5,235, 15,00, 20,00 y 30,00 gammas/ml. y se midieron sus transmitancias en el espectrofotómetro Beckman, obteniéndose los valores de las tablas siguientes:

La ley de Bourguer-Lambert establece que:

$$A_s = \epsilon \cdot l \cdot c$$

de donde tomando logaritmos:

$$\log A_s = \log \epsilon \cdot l \pm \log c.$$

Si se cumple la ley de Bourguer-Lambert, el valor del coeficiente de extinción molar "ε" debe permanecer constante para cada longitud de onda independientemente de la concentración del reactivo, y como el espesor de la cubeta es el mismo para todas las soluciones ( $l = 1,000$  cms.), la expresión anterior se transformaría en

$$\log A = K + \lg c.$$

para todas y cada una de las longitudes de onda para las que se cumpliera la ley de Bourguer-Lambert. Esto significaría que en una representación semilogarítmica como la indicada en el gráfico núm. VII, las curvas de absorción serán idénticas todas ellas independientemente de la concentración del reactivo y únicamente desplazadas unas respecto a otras según el valor del logaritmo de la concentración molar del reactivo [9].

Efectivamente, como puede verse en la gráfica núm. VII la ley de Bourguer-Lambert se cumple para todas las longitudes de onda comprendidas entre 320 y 600 milimicras para una concentración de hasta 30 gammas/ml.

En la curva correspondientes a una concentración de 30 gammas/ml. y en longitudes de onda comprendidas entre 390 y 420 milimicras, los valores de las transmitancias son muy pequeños, inferiores al 0,01 % y no pueden ser determinadas con el espectrofotómetro por la gran absorbancia de las soluciones.

T A B L A V I I

SOLUCION		Concentración gammas/mls.		pH	
I		5,234		> 11	
λ en mμ	T %	Absb.	λ en mμ	T %	Absb.
320	67,25	0,172	390	25,60	0,592
325	69,45	0,158	395	23,60	0,627
330	71,60	0,145	400	22,65	0,645
335	73,20	0,136	410	25,05	0,601
340	74,25	0,129	420	34,85	0,458
345	73,30	0,136	430	49,80	0,303
350	70,60	0,151	440	69,20	0,160
355	64,90	0,188	450	85,25	0,074
360	59,50	0,226	500	98,80	0,005
365	52,60	0,280	550	99,30	0,004
370	45,55	0,342	600	99,70	0,005
375	38,95	0,410			
380	33,55	0,474			
385	28,95	0,538			

TABLA VIII

SOLUCION		Concentración gammas/mls.		pH	
II		15,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	31,50	0,502	390	2,200	1,660
325	34,65	0,460	395	1,68	1,775
330	37,90	0,423	400	1,58	1,800
335	40,90	0,388	410	2,05	1,688
340	42,40	0,373	420	4,61	1,337
345	41,30	0,384	430	13,80	0,870
350	37,35	0,428	440	35,50	0,005
355	31,00	0,509	450	63,10	
360	23,40	0,631	500	95,90	
365	16,60	0,780	550	97,50	
370	11,10	0,959	600	98,80	
375	7,30	1,137			
380	4,63	1,334			
385	3,10	1,509			

TABLA IX

SOLUCION		Concentración gammas/mls.		pH	
III		20,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	21,50	0,668	390	0,60	2,22
325	24,40	0,613	395	0,38	2,42
330	27,40	0,562	400	0,37	2,43
335	30,45	0,516	410	0,56	2,25
340	32,00	0,495	420	1,66	1,78
345	30,95	0,509	430	7,15	1,15
350	27,00	0,569	440	25,60	0,592
355	21,00	0,678	450	54,60	0,263
360	14,60	0,836	500	95,20	0,021
365	9,21	1,036	550	97,25	0,012
370	5,38	1,269	600	98,70	0,006
375	3,05	1,52			
380	1,65	1,78			
385	0,95	2,02			

TABLA X

SOLUCION IV		Concentración gammas/mls.		pH	
		30,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	10,16	0,993	390	0,00	
325	12,10	0,917	395	0,00	
330	14,40	0,847	400	0,00	
335	16,95	0,770	410	0,0	
340	18,20	0,740	420		
345	17,35	0,760	430		
350	14,15	0,849	440	12,80	0,893
355	9,81	1,008	450	40,50	0,893
360	5,69	1,246	500	93,20	0,031
365	2,75	1,561	550	96,20	
370	1,22		600	98,20	
375	0,52				
380	0,18				
385	0,06				

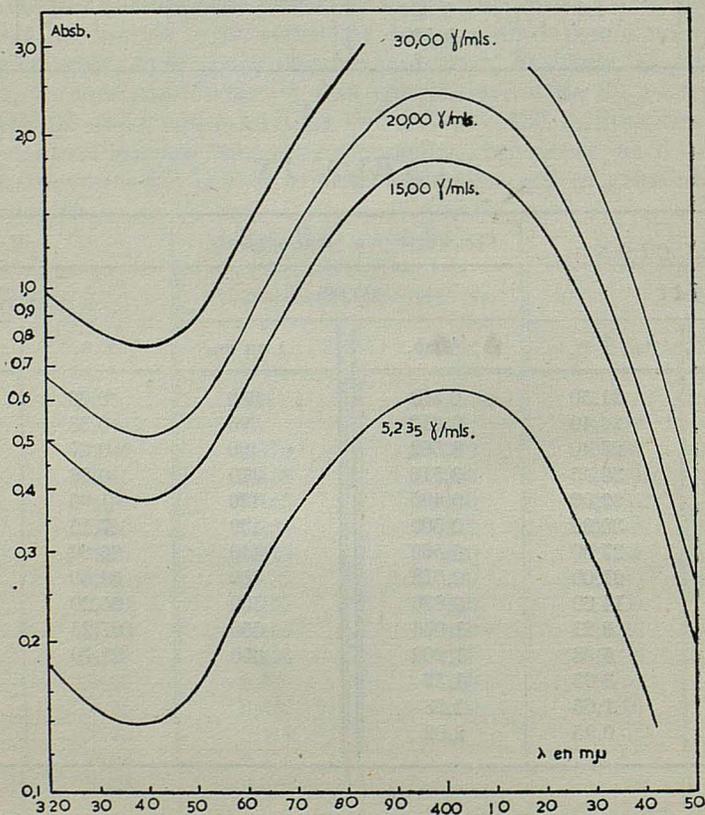


Gráfico VII

## D. SOLUBILIDAD DE LA 5-NITROSO-OXINA EN DISTINTOS DISOLVENTES

Se preparó una solución acuosa saturada de 5-nitroso-oxina a 25°C en un termostato, tomando porciones de 5,00 ml. con una pipeta contrastada, dentro del termostato a través de una placa porosa de vidrio y seguidamente, valoramos espectrofotométricamente su contenido en reactivo.

Las porciones de 5,00 ml. de solución acuosa se llevaron a matraces aforados de 100 ml., se les añadió 25 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1 N., diluyendo a continuación a 100 ml. y midiendo su transmitancia en el espectrofotómetro.

Se efectuaron medidas a distintos días de permanencia en el termostato, con objeto de asegurar la necesaria saturación de la solución. En las tablas núms. XI, XII y XIII, se dan los valores obtenidos.

Comparando este resultado de  $4,75 \cdot 10^{-4}$  M/l. (25°C) con los obtenidos por Lacroix [10] para la oxina ( $3,56 \cdot 10^{-3}$  M/l) y por Serrano [11] para la 2-metil-oxina ( $2,3 \cdot 10^{-3}$  M/l) a 20°C, se observa una disminución de la solubilidad del reactivo en agua debido a la introducción del grupo nitroso.

Esta menor solubilidad de la 5-nitroso-oxina en agua, parece ser debida a la tendencia observada en los derivados nitrosados orgánicos a la dimerización o bien a un enlace de puente de hidrógeno de la forma establecida por Irving y Williams [12].

T A B L A X I

$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\log \epsilon$	Concentración
370	79,40	0,100	3,632	$4,67 \cdot 10^{-4}$ m/l.
340	55,90	0,253	4,060	$4,41 \cdot 10^{-4}$ m/l.
400	32,40	0,489	4,334	$4,53 \cdot 10^{-4}$ m/l.
Días para el equilibrio: 10			Temperatura: 25°C	

T A B L A X I I

$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\log \epsilon$	Concentración
340	79,	0,102	3,632	$4,76 \cdot 10^{-4}$ m/l.
370	30,70	0,275	4,060	$4,79 \cdot 10^{-4}$ m/l.
400	53,05	0,513	4,334	$4,75 \cdot 10^{-4}$ m/l.
Días para el equilibrio: 15			Temperatura: 25°C	

TABLA XIII

$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\log \epsilon$	Concentración
340	79,00	0,102	3,632	$4,16 \cdot 10^{-4}$ m/l.
370	53,00	0,276	4,060	$4,77 \cdot 10^{-4}$ m/l.
400	30,70	0,513	4,334	$4,75 \cdot 10^{-4}$ m/l.
Días para el equilibrio : 20			Temperatura : 25°C	

TABLA XIV

$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\log \epsilon$	Concentración
340	81,05	0,091	3,632	$2,10 \cdot 10^{-3}$ m/l.
370	57,60	0,240	4,060	$2,08 \cdot 10^{-3}$ m/l.
400	35,60	0,449	4,334	$2,08 \cdot 10^{-3}$ m/l.
Cloroformo : 20 días			Temperatura : 25°C	

De forma análoga se llevó a cabo la determinación de la solubilidad en cloroformo y en benceno, sin más que eliminar por evaporación en una pequeña cápsula el disolvente volátil, y disolver con solución de NaOH 0,1 N. el reactivo que quedaba en la misma, procediendo a continuación de la forma expuesta anteriormente para su determinación espectrofotométrica.

Se encontró una solubilidad en cloroformo de 0,363 grs./l. (25°C), es decir de  $2,09 \cdot 10^{-3}$  M/l. (25°C).

Sin embargo, en benceno la solubilidad era prácticamente nula.

## II. ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE LA 5-NITROSO-OXINA

A fin de determinar la posibilidad de aplicación de la 5-nitroso-oxina en la determinación analítica de diferentes cationes con los que precipite, tenemos que conocer previamente los productos de solubilidad de los complejos correspondientes y los límites de  $pH$  entre los que se produce la precipitación cuantitativa.

Los límites de  $pH$  entre los que se produce la precipitación cuantitativa se pueden calcular teóricamente, teniendo presente los diferentes equilibrios físico-químicos, que intervienen en el proceso, o bien de forma experimental siguiendo la técnica de Gotó [13].

Para el cálculo teórico, utilizaremos la ecuación obtenida por Flagg [14], que tiene la forma:

$$a_{H_3O^+} = \frac{\sqrt{a_{M^{n+}}^0 (1 - \alpha)} \cdot K_{HX} \cdot (a_{HX}^0 - n \alpha a_{M^{n+}}^0)}{\sqrt{P.S.}_{MX_n}} \quad "$$

En ella puede verse que para calcular los valores de  $a_{H_3O^+}$  es necesario conocer:

- $a_{M^{n+}}^0$  = actividad inicial del ión metálico a precipitar.
- $K_{HX}$  = constante de disociación ácida del reactivo.
- $a_{HX}^0$  = actividad inicial del reactivo.
- $P.S._{MX_n}$  = producto de solubilidad del complejo formado.
- $n$  = valencia del catión.
- $\alpha$  = fracción de ión metálico precipitado.

Es evidente que para  $\alpha=0$ , comenzará la precipitación para  $\alpha=0,999$ , la precipitación será total dentro del 1 por mil.

Esta ecuación solamente es aplicable cuando la constante de disociación básica del reactivo es tan pequeña que no influye apreciablemente en los equilibrios correspondientes, siendo necesario que entre  $k_1$  y  $k_2$  exista una relación del orden de  $10^4$ .

Por otra parte, el conocimiento de las constantes de disociación de diversos reactivos con el mismo grupo "quelante" característico, los productos de solubilidad de los diferentes complejos con diversos cationes, los ensayos de selectividad de los mismos y las posibles relaciones que pueden surgir entre los productos de solubilidad y las constantes de disociación,

nos darán una clara indicación de si la mayor o menor selectividad de algunos de estos derivados procede de un impedimento estérico debido a la sustitución en posición 2, o a un incremento de la acidez del reactivo, o ambos efectos simultáneamente.

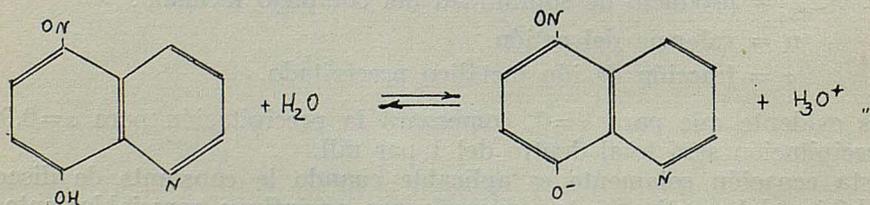
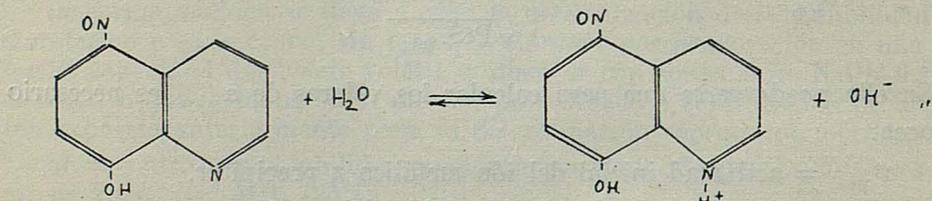
Por todo lo expuesto anteriormente, es evidente que las fases consecutivas de nuestro trabajo han de ser:

- 1) Determinación de las constantes de disociación ácida y básica de los diferentes reactivos.
- 2) Medida de los productos de solubilidad de los complejos formados.
- 3) Cálculos teórico y comprobación experimental de los *pH* inicial y final de precipitación para concentraciones de catión y reactivo lo más semejante posible a las existentes en las determinaciones cuantitativas.
- 4) Cálculo teórico de la curva alfa-*pH* y comprobación experimental siguiendo la técnica de Gotô.

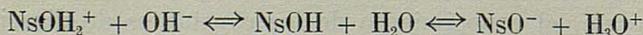
**E. DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN ÁCIDA Y BÁSICA DE LA 5-NITROSO-OXINA A 25°C.**

La 5-nitroso-oxina se comporta como anfótero, por su doble carácter ácido y base, presentando las dos disociaciones siguientes:

Como base:



El equilibrio total lo podemos representar abreviadamente:



Siendo  $\text{NsOH}_2^+$ , el catión;  $\text{NsO}^-$  el anión y  $\text{NsOH}$ , la molécula neutra del reactivo.

A cada disociación le corresponde una constante de equilibrio

$$K_b = \frac{Q_{OH^-} \cdot Q_{NsH_2^+}}{Q_{NsOH}} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{Q_{H_3O^+} \cdot Q_{NsO^-}}{Q_{NsOH}}$$

1) *Fundamento de la determinación de  $pK_1$ .*

El método de medida se basa en la determinación de pH de mezclas de reactivo y ácido clorhídrico en cantidades conocidas.

En la ecuación anterior

$$K_b = \frac{Q_{OH^-} \cdot Q_{RH_2^+}}{Q_{RH^\pm}}$$

aparece la actividad de los iones oxhidrilo, siendo más conveniente que figure la actividad de los iones hidronio, por lo que la transformamos en la forma:

$$K_1 = \frac{K_w}{K_b} = \frac{Q_{RH_2^+}}{Q_{H_3O^+} \cdot Q_{RH^\pm}}$$

en definitiva, es tomar siempre la disociación en el sentido ácido-base conjugada.

Si en esta fórmula tomamos logaritmos, teniendo en cuenta que  $a = m \cdot \gamma$  ( $m$  = molalidad), y que  $-\log a_{H_3O^+} = pH$ , nos queda:

$$\lg K_1 = pH + \lg \frac{m_{RH_2^+}}{m_{RH^\pm}} + \lg \frac{\gamma_{RH_2^+}}{\gamma_{RH^\pm}}$$

En las mezclas de reactivo y ácido clorhídrico que preparemos se cumplirá:

$$m_{RH_2^+} + m_{H_3O^+} = m_{OH^-} + m_{Cl^-}$$

ya que la solución ha de ser eléctricamente neutra. En esta última igualdad  $m_{Cl^-}$  representa la molalidad de los iones cloruro, que es igual a  $m_{HCl}$ , molalidad del ácido clorhídrico.

Igualmente, la molalidad total del reactivo,  $m_r$ , será:

$$m_r = m_{RH_2^+} + m_{RH^\pm}$$

Despejando  $m_{RH_2^+}$  y sustituyendo en la ecuación anterior, resulta:

$$m_{RH^\pm} = m_r - (m_{Cl^-} + m_{OH^-} - m_{H_3O^+})$$

y para  $m_{RH_2^+}$

$$m_{RH_2^+} = m_{Cl^-} + m_{OH^-} - m_{H_3O^+}$$

Sustituyendo queda finalmente:

$$\lg K_1 = \text{pH} + \lg \frac{m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_r - [m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}_3\text{O}^+}]} + \lg \frac{\gamma_{\text{RH}_2^+}}{\gamma_{\text{RH}^\pm}}$$

Cambiando el signo y sustituyendo el logaritmo del coeficiente de los coeficientes de actividad por  $-\Delta\sqrt{\mu} + C\mu$ , de acuerdo con la teoría de Debye-Huckel, se obtiene:

$$\lg K_1 = -\text{pH} - \lg \frac{m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_r - [m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}_3\text{O}^+}]} + \Delta\sqrt{\mu} - C\mu \quad "$$

Como  $m_{\text{OH}^-}$  será del orden de  $10^{-12}$ , pues mediremos en la zona de pH de 3 unidades o inferiores, se podrá despreciar frente a  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , transformándose la ecuación en:

$$\text{pK}_1 + C\mu = \lg \left[ \frac{m_r}{m_{\text{Cl}^-} - m_{\text{H}_3\text{O}^+}} - 1 \right] - \text{pH} + \Delta\sqrt{\mu}$$

En esta última fórmula, si representamos gráficamente el segundo miembro contra  $\mu$ , resultará una línea recta, cuya ordenada en el origen será  $\text{pK}_1$ . Para efectuar estos cálculos necesitamos conocer:  $m_r$ ,  $m_{\text{Cl}^-}$ ;  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ; pH y  $\mu$ .

Por las cantidades de ácido clorhídrico y reactivo introducidas en solución, se pueden conocer  $m_{\text{Cl}^-}$  y  $m_r$ . Conocido experimentalmente el pH se deduce inmediatamente el valor de  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$  ya que por definición  $\text{pH} = -\log Q_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , y  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = m_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . La fuerza iónica podemos calcularla aplicando la fórmula

$$\mu = \frac{1}{2} [m_{\text{H}_3\text{O}^+} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{R}_2\text{H}^+}]$$

pues todos los iones son monovalentes. Como,  $m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCl}}$  y  $m_{\text{HCl}} = m_{\text{RH}_2^+} + m_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , si despreciamos  $m_{\text{OH}^-}$  como ya hemos indicado anteriormente, queda:

$$\mu = \frac{1}{2} [m_{\text{HCl}^+} + m_{\text{HCl}}] = m_{\text{HCl}}$$

El problema se reduce pues, a determinar experimentalmente los valores de  $m_{\text{HCl}}$ ,  $m_r$ ,  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  y pH de cada mezcla.

*Parte experimental.*

Se prepararon seis mezclas de reactivo y ácido clorhídrico de la forma que se indica en la tabla núm. XXIV. Dada la pequeña solubilidad del reactivo en medio ácido, se añadió 5-nitroso-oxina en exceso, de forma que quedase insoluble el exceso de reactivo añadido. Es decir, no podemos conocer la concentración total del reactivo  $m_r$ , por pesada, por su poca solubilidad y por lo tanto, posteriormente hemos de determinar la concentración del reactivo por técnica espectrofotométrica.

El ácido clorhídrico empleado era 0,1481 N. Se emplearon los mls. que se indican en la citada tabla, diluyendo seguidamente a 100 ml. en sendos matraces aforados.

Los matraces se dejaron estar durante diez días introducidos en un termostato a 25°C para conseguir el equilibrio necesario, y seguidamente se determinó el pH de dichas soluciones.

Para determinar  $m_r$ , se toman 5 ml. de solución mediante una pipeta contrastada a través de una placa porosa y dentro del termostato, se añaden 25 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1 N. aproximadamente, y se diluye a 100 ml, midiendo seguidamente la transmitancia a 340, 370 y 400 milimicras en el espectrofotómetro Beckman. En la tabla núm. XVI aparecen los resultados obtenidos.

La semejanza de los valores obtenidos para la concentración del reactivo empleando estas diferentes longitudes de onda, nos demuestra simultáneamente que durante la larga estancia del reactivo en solución, no ha habido, sin embargo, hidrólisis, oxidación o alteración química cualquiera del reactivo.

En cada mezcla,  $\gamma_{H_3O^+}$  se tomó igual a  $\gamma_{HCl}^\pm$  coeficiente de actividad medio del ácido clorhídrico a la misma molalidad existente en cada una de ellas. Para ello se construyó la curva de la gráfica núm. VIII, que representa en ordenadas:  $-\log \gamma_{HCl}^\pm$  y en las abscisas  $\sqrt{m_{HCl}}$  a partir de los datos de Sedlowsky y Macinnes [15], que se reseñan en la tabla núm. XV. Interpolando gráficamente en dicha curva se obtienen los valores de  $\gamma_{H_3O^+}$  necesarios.

Todas las concentraciones se expresan en moles por mil gramos de agua (molalidad), teniendo presente que la temperatura es de 25°C y que la densidad del agua para esta temperatura es de 0,997 grs./ml. El valor utilizado para la constante A de la ecuación de Debye-Hückel ha sido de 0,509.

Representando  $\log \left[ \frac{m_r}{m_{HCl} - m_{H_3O^+}} - 1 \right] - pH + A \sqrt{\mu}$ , contra  $\mu = m_{HCl}$  y dado que los puntos sólo salen aproximadamente en línea recta debido a las dificultades experimentales de determinar valores de pH tan bajos, fundamentalmente por una parte a la medida de pH en un extremo tan alejado de la escala y por otra parte a la determinación del reactivo es tan pequeña concentración por técnica espectrofotométrica, siendo nece-

TABLA XV

$m_{ClH}/1000$ grs.	$\gamma \pm_{ClH}$	$\sqrt{m_{ClH}}$	$\log \gamma \pm_{ClH}$
0,000	1,000	0,000	0,000
0,001	0,965	0,0316	0,0155
0,005	0,930	0,0707	0,0315
0,01	0,906	0,100	0,0429
0,02	0,878	0,141	0,0565
0,05	0,833	0,223	0,0794

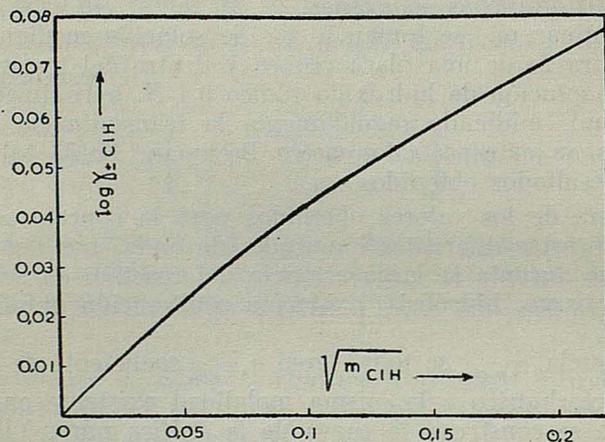


Gráfico VIII

TABLA XVI

$N$	$m_{ls. ClH}$ $0,1481 N$	$Diluición$	$Días para$ $el equilb.$	$Fuerza iónica$ $m/1.000$ gr. $H_2O$	$pH$
1	2	100	10	$2,97 \cdot 10^{-3}$	2,58
2	5	100	10	$7,43 \cdot 10^{-3}$	2,20
3	7	100	10	$10,40 \cdot 10^{-3}$	2,06
4	10	100	10	$14,85 \cdot 10^{-3}$	1,91
5	20	100	10	$29,71 \cdot 10^{-3}$	1,62
6	25	100	10	$37,14 \cdot 10^{-3}$	1,53

TABLA XVII

N.º	mls. tomad.	Dilución mls.	T % 340 m $\mu$	T % 370 m $\mu$	T % 400 m $\mu$	mr/1.000 grs. H <sub>2</sub> O
1	5	100	71,60	42,30	19,25	0,665 · 10 <sup>-3</sup>
2	5	100	6,50	29,05	9,25	0,972 · 10 <sup>-3</sup>
3	5	100	55,85	22,25	5,48	1,18 · 10 <sup>-3</sup>
4	5	100	47,05	14,55	2,47	1,52 · 10 <sup>-3</sup>
5	5	100	28,05	3,65	0,12	2,62 · 10 <sup>-3</sup>
6	5	100	21,85	2,06	—	3,14 · 10 <sup>-3</sup>

TABLA XVIII

N	$\frac{\mu = m_{Cl^-}}{M/1000g}$	$\sqrt{\mu}$	A $\sqrt{\mu}$	pH	$\gamma_{H_3O^+}$	$\frac{m_{H_3O^+}}{M/100g}$	$\frac{m_r}{M/100g}$	$lg \left( \frac{m_r}{m_{Cl^-} - m_{H_3O^+}} - 1 \right) - pH + A\sqrt{\mu}$
1	2,97	5,45	3,2	2,58	0,944	2,76	0,665	— 2,21
2	7,43	8,62	5,1	2,20	0,916	6,92	0,972	— 2,19
3	10,40	10,20	6,0	2,06	0,905	9,72	1,18	— 2,13
4	14,85	12,20	7,2	1,91	0,890	13,90	1,52	— 2,06
5	29,71	17,30	10,2	1,62	0,859	27,90	2,62	— 1,87
6	37,14	19,30	11,4	1,53	0,848	24,40	3,14	— 1,81

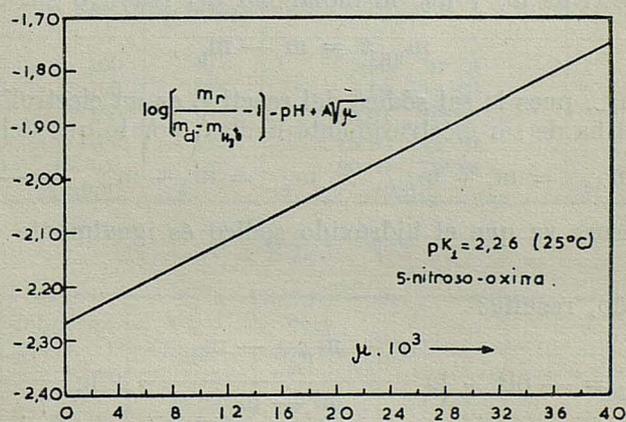


Gráfico IX

sario proceder a la determinación de la ecuación de la recta por el método de los mínimos cuadrados obteniendo el valor de 2,26 para la constante  $pK_1$  del reactivo a 25°C.

$$pK_1 = 2,26 \text{ (25°C)}$$

$$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ (25°C)}$$

Como  $K_b = K_w/K_1$ , teniendo presente que  $K_w = 1,04 \cdot 10^{-14}$  a 25°C, según Gladstone [16], nos queda:

$$pK_b = pK_w - pK_1 = 13,983 - 2,25 = 11,72 \text{ (25°C)}$$

$$pK_b = 11,72 \text{ (25°C)}$$

$$K_b = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ (25°C)}$$

## 2. Fundamento de la determinación de $pK_2$ .

Partiendo de la ecuación

$$K_2 = \frac{Q_{H_3O^+} \cdot Q_{R^-}}{Q_{RH^\pm}}$$

considerando que

$$Q_{R^-} = m_{R^-} \cdot \gamma_{R^-} \quad Q_{RH^\pm} = m_{RH^\pm} \cdot \gamma_{RH^\pm}$$

resulta:

$$\lg K_2 = -pH + \lg \frac{m_{R^-}}{m_{RH^\pm}} + \lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{RH^\pm}}$$

Si formamos una mezcla de reactivo e hidróxido sódico, siendo sus molalidades respectivas  $m_r$  y  $m_b$ , la molalidad del reactivo sin disociar será:

$$m_{RH^\pm} = m_r - m_b$$

al ser  $m_b = m_{R^-}$ , pues la sal sódica del reactivo es un electrolito fuerte.

La solución ha de ser eléctricamente neutra, por lo que debe cumplirse:

$$m_{R^-} + m_{OH^-} = m_b + m_{H_3O^+}, \quad m_{R^-} = m_b + m_{H_3O^+} - m_{OH^-}$$

pues  $m_{Na^+} = m_b$  ya que el hidróxido sódico es igualmente un electrolito fuerte.

Sustituyendo, resulta:

$$\lg K_2 = -pH + \lg \frac{m_b + m_{H_3O^+} - m_{OH^-}}{m_r - m_b} + \lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{RH^\pm}}$$

Teniendo presente que:

$$-\lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{RH^\pm}} = A \sqrt{\mu} - C \mu$$

y despreciando  $m_{H_3O^+}$  y  $m_{OH^-}$  por ser de orden inferior, ya que los pH que mediremos estarán en la zona de 6 a 10, se transforman en :

$$pK_2 + C \mu = pH - \lg \frac{m_b}{m_r - m_b} + A \sqrt{\mu}$$

$$\mu = \frac{1}{2} [m_b + m_{H_3O^+} + m_{OH^-} + m_{R^-}] = \frac{1}{2} [m_b + m_b] = m_b$$

Representando el segundo miembro de la ecuación anterior frente a  $\mu$ , resultará, una línea recta cuya ordenada en el origen será  $pH_2$ .

#### Parte experimental.

Se prepararon cinco mezclas de reactivo en exceso y los mls. de solución de hidróxido sódico 0,1001 N. frente a ftalato ácido de potasio Clark, que se indican en la tabla núm. XIX, diluyendo finalmente a 100 ml. en sendos matraces aforados con agua destilada. Se colocaron dentro de un termostato regulado a 25°C y al cabo de algunos días se enrasaron finalmente a 100 ml. Estos matraces se mantuvieron herméticamente cerrados para impedir la absorción de anhídrido carbónico de la atmósfera por las soluciones alcalinas. Se dejaron estar en el termostato y al cabo de diez días se midió el pH de las soluciones dentro del termostato. Los pH leídos y las fuerzas correspondientes a estas soluciones vienen indicados en la tabla número XXI.

TABLA XIX

N.º	Mls. NaOH 0,1001 N.	Dilución mls.	Días para el equilibrio	Fuerza iónica $\mu = m_b$	pH
1	0,25	100	10	$2,50_3 \cdot 10^{-4}M.$	7,74
2	0,50	100	10	$5,02_1 \cdot 10^{-4}M.$	7,94
3	1,00	100	10	$10,04 \cdot 10^{-4}M.$	8,18 <sub>5</sub>
4	1,50	100	10	$15,06 \cdot 10^{-4}M.$	8,62
5	2,00	100	10	$20,08 \cdot 10^{-4}M.$	9,05

TABLA XX

N.º	Volu- men	Dilución mls.	T% 400 $m\mu$	Absb. 400 $m\mu$	log $\epsilon$ 400 $m\mu$	$m_r/1.000$ grs $\epsilon O$
1	5	100	28,80	0,541	4,334	$5,03 \cdot 10^{-4} M.$
2	5	200	32,20	0,492	4,334	$9,12 \cdot 10^{-4} M.$
3	5	500	39,90	0,399	4,334	$18,50 \cdot 10^{-4} M.$
4	5	500	30,75	0,513	4,334	$23,75 \cdot 10^{-4} M.$
5	5	500	24,55	0,610	4,334	$28,35 \cdot 10^{-4} M.$

TABLA XXI

N.º	pH	$\mu \cdot 10^4$	$\sqrt{\mu \cdot 10^2}$	$A\sqrt{\mu}$	$m_b \cdot 10^4$	$m_r \cdot 10^4$	$\log \frac{m_r - m_b}{m_b}$	$pH - \log \frac{m_r - m_b}{m_b} + A\sqrt{\mu}$
1	7,74	2,50 <sub>3</sub>	1,58	0,008	2,50 <sub>3</sub>	5,03	-0,005	7,75 <sub>3</sub>
2	7,94	5,02	2,24	0,011	5,02	9,12	+0,088	7,86 <sub>7</sub>
3	8,18 <sub>5</sub>	10,04	3,17	0,016	10,04	18,50	+0,074	8,12 <sub>7</sub>
4	8,62	15,06	3,88	0,023	15,06	23,75	+0,239	8,40 <sub>3</sub>
5	9,05	20,08	4,48	0,026	20,08	28,35	+0,385	8,69 <sub>1</sub>

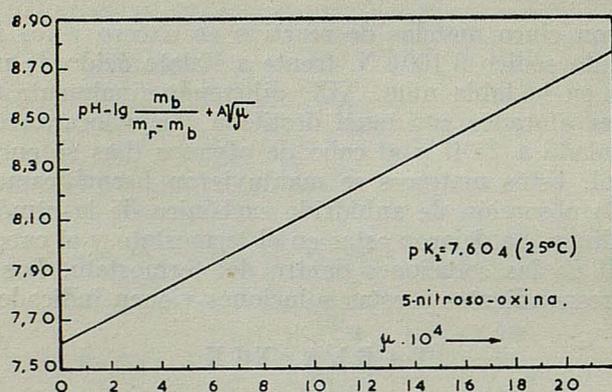


Gráfico X

La concentración total del reactivo se midió por técnica espectrofotométrica. Teniendo presente que el máximo de absorbancia se produce a 400 milimicras, las lecturas de la transmitancia para esta longitud de onda serán las que nos sirvan para el cálculo numérico de la concentración, por ser la recta de mayor pendiente que representa la ley de Bouguer-Lambert (mayor coeficiente de extinción molar) y por lo tanto la de mayor precisión en la determinación. Los valores de las concentraciones obtenidas con los valores de la absorbancia para las otras longitudes de onda ensayadas, coinciden, no obstante, dentro de un error máximo del 2 %, demostrándonos en consecuencia, que no ha habido alteración química del reactivo durante su larga permanencia en solución.

Con objeto de que las lecturas del espectrofotómetro caigan dentro de la zona de mayor precisión de esta técnica (30-50 % de transmitancia) se han efectuado las diluciones de la forma que se expresa en la tabla n.º XX.

En la tabla núm. XXI, vienen representados los valores calculados para  $\mu$ ,  $\sqrt{\mu}$ ,  $A\sqrt{\mu}$ ,  $m_b$ ,  $m_r$ ,  $\lg \frac{m_b}{m_r - m_b}$  y  $pH - \lg \frac{m_b}{m_r - m_b} + A\sqrt{\mu}$ , tenien-

do presente que estas concentraciones vienen expresadas en moles/1.000 gr. de agua (molalidad).

Representando gráfica entre el valor de  $\text{pH} - \lg \frac{m_b}{m_r - m_b} + A \sqrt{\mu}$ , frente a  $\mu = m_b$  sale la línea recta de la gráfica núm. X.

Calculando la ecuación de esta recta por el método de los mínimos cuadrados, resulta:

$$\begin{aligned} \text{p}K_2 &= 7,604 \text{ (25}^\circ\text{C)} \\ K_2 &= 2,49 \cdot 10^{-8} \text{ (25}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

### III. APLICACIONES ANALITICAS DE LA 5-NITROSO-OXINA

#### F. SELECTIVIDAD DE LA 5-NITROSO-OXINA

Se procedió primeramente a estudiar la selectividad del reactivo, viendo experimentalmente con qué cationes se originaban precipitados insolubles de los complejos correspondientes o bien la formación de complejos solubles coloreados.

Se efectuaron los ensayos para tres intervalos de pH:

a pH 4-5, débilmente ácido, mediante tampón de acetato sódico-ácido acético.

a pH 7-8, próximo a la neutralidad, mediante adición de amoníaco diluido a la solución anterior.

a pH 9-10, francamente alcalino, mediante adición de hidróxido sódico 0,1 N.

La experiencia se efectuó en tubos de ensayo, con solución 0,01 N. respecto al catión a ensayar; el reactivo se añadió disuelto en la menor cantidad posible de solución de hidróxido sódico, y en ligero exceso, por si era posible la formación de complejos solubles.

En las tablas XXII y XXIII se resumen los resultados obtenidos. Puede observarse que bajo las condiciones a las que se han efectuado los ensayos, la 5-nitroso-oxina precipita con los siguientes cationes: Cu, Ni, Co, Zn, Pb y Ag. No precipita sin embargo, con el Al, Mg, Fe (II), Fe (III), Tl (I),  $UO_2^{++}$ , Be, por lo menos en el intervalo de pH posible de trabajo. Se ha

TABLA XXII

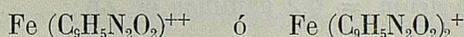
<i>iones con los que no precipita la 5-nitroso-oxina:</i>				
Mg <sup>++</sup> ,	Al <sup>+++</sup> ,	Be <sup>++</sup> ,	UO <sup>++</sup> ,	Fe <sup>++</sup>
Fe <sup>+++</sup> ,	Tl <sup>+</sup> ,	II <sup>+++</sup> ,	VO <sup>+</sup> ,	

considerado negativo el ensayo, cuando el precipitado obtenido tenía el aspecto y color correspondiente el hidróxido respectivo, comparándolo con un ensayo en blanco realizado en idénticas condiciones pero en ausencia de reactivo. Simultáneamente este precipitado filtró, se lavó varias veces con solución de tampón de pH próximo al de la solución, comprobando seguidamente que no aparecía 5-nitroso-oxina, de intenso color amarillo-rojizo, al disolver el precipitado en ácidos y tratar seguidamente con solución de NaOH 6 N.

TABLA XXIII

<i>Ión</i>	<i>Conc.</i>	<i>pH</i>	<i>Tampón</i>	<i>Prta.</i>	<i>Color del precipitado</i>
Cu <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	↓	Amarillo-anaranjado
	M	10-11	NaOH	↓	Persiste el precipitado
Ni <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	N. P.	Se inicia la precipitación Verdoso
		7-8		↓	
M	10-11	NaOH	↓		
Co <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	N. P.	Se inicia la precipitación Pardo-rojizo
		6-7		↓	
M	10-11	NaOH	↓		
Zn <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	↓	Amarillo-verdoso
	M	10-11	NaOH	↑	Se disuelve el precipitado
Cd <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	↓	Amarillo
		M	10-11	NaOH	↓
Pb <sup>++</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	↓	Pardo rojizo
		M	10-11	NaOH	↑
Ag <sup>+</sup>	0,01	4-5	A <sub>c</sub> <sup>-</sup> — A <sub>c</sub> H	↓	Rosa claro
	M	7		↓	Persiste

Con el ión férrico, cuando la concentración del mismo es pequeña, se observa que no precipita el hidróxido correspondiente, aunque el pH se eleve a 9-10; no obstante, en solución apenas se nota variación alguna de color, debido en parte al intenso color rojo de la misma, correspondiente al 5-nitroso-oxinato presente en exceso. Parece posible la formación de complejos de la forma:



de escaso interés analítico, por lo cual no ha parecido de interés su estudio espectrofotométrico, que hubiera sido la técnica apropiada.

De todo lo anterior se deduce una mayor selectividad de la 5-nitroso-oxina, sobre la oxina, 2-metil-oxina y otros muchos derivados con el mismo grupo funcional característico frente a determinados cationes.

Esta mayor selectividad de la 5-nitroso-oxina, debe provenir necesariamente del mayor carácter ácido de la misma por introducción del grupo nitroso en posición 5, ya que no puede atribuirse a un impedimento estérico como en el caso de la 2-metil-oxina.

#### G. SENSIBILIDAD DE LA 5-NITROSO-OXINA FRENTE AL CINCO

El hecho de que la 5-nitroso-oxina origine con los iones cinc un precipitado amarillo-verdoso, fluorescente, de fácil percepción, y que no precipite con otros iones como Aluminio, Berilio, Magnesio, Uranilo, iones cromato, etc., parece indicar la posibilidad de poder emplear este reactivo

para el reconocimiento del cinc en presencia de dichos iones, en particular de Aluminio, Magnesio y cromato.

Con este objeto se han efectuado los ensayos de selectividad correspondientes:

Se ha partido de una solución 0,053 M. de  $Zn^{++}$ , diluyendo sucesivamente, mientras el ensayo fuera positivo.

Los ensayos se han efectuado a la gota en pequeños tubos de centrifuga de fondo cónico o sobre placas. Se ha encontrado que los tampón más adecuados son el  $NH_4Cl-NH_4OH$  o más sencillamente solución de bicarbonato sódico a un pH próximo a 8. En este último caso el reactivo se empleó disuelto en solución de bicarbonato sódico o en alcohol etílico.

1. *Frente al cinc en ausencia de otros cationes.*

Se coloca una gota de solución 0,053 M. de cinc o más diluída en la oquedad de una placa de ensayos o en un tubo de centrifuga cónico, se añaden 2 ó 3 gotas de reactivo disuelto en bicarbonato sódico. La aparición de una turbidez o precipitado verdoso fluorescente, indica ensayo positivo.

Concentración sol. $Zn^{++}$	Ensayo	Volumen tomado
$5,3 \cdot 10^{-2}$ M. 3,45 grs./l.	Positivo	1 gota = 0,05 ml.
$5,3 \cdot 10^{-3}$ M. 0,345 grs./l.	Positivo	1 gota = 0,05 ml.
$5,3 \cdot 10^{-4}$ M. 34,5 gammas/ml.	Positivo	1 gota = 0,05 ml.
$5,3 \cdot 10^{-5}$ M. 3,45 gammas/ml.	Positivo-Dudoso	1 gota = 0,05 ml.

Encontramos:

Concentración límite =  $5,4 \cdot 10^{-5}$  M. (pL = 4,28).

Límite de identificación = 0,2 gammas de  $Zn^{++}$ .

2. *Sensibilidad del reactivo frente al cinc en presencia de aluminio.*

Se verifica como anteriormente, excepto que se añaden hasta 4 gotas de solución de cloruro de Aluminio 0,1 M. y de otras tantas de solución de tartrato sódico al 20 %, y seguidamente 2 ó 3 gotas de reactivo disuelto en solución de bicarbonato sódico.

Concentración sol. Zn	Ensayo	Vol. tdo. Rel. Al:Zn
$5,3 \cdot 10^{-2}$ M. 3,45 grs./l.	Positivo	0,05 ml. 600 : 1 gr.
$5,4 \cdot 10^{-3}$ M. 0,345 grs./l.	Positivo	0,05 ml. 600 : 1 gr.
$4,3 \cdot 10^{-4}$ M. 34,5 gammas/ml.	Positivo	0,05 ml. 600 : 1 gr.
$2,6 \cdot 10^{-4}$ M. 17,3 gammas/ml.	Positivo-Dud.	0,05 ml. 600 : 1 gr.
$5,3 \cdot 10^{-5}$ M. 3,45 gammas/ml.	Negativo	0,05 ml. 600 : 1 gr.

Encontramos:

Concentración límite:  $2,6 \cdot 10^{-4}$  M. (pL = 3,60).

Límite de identificación = 0,9 gammas de  $Zn^{++}$ .

3. *Sensibilidad del reactivo frente al cinc en presencia de aluminio y cromato.*

Se verifica de la forma anteriormente, añadiendo 2 ó 3 gotas de solución de  $Al^{+++}$ , otras tantas gotas de solución al 20 % de tartrato sódico y dos gotas de solución de cromato potásico 0,1 M. Se neutraliza con una pequeña cantidad de bicarbonato sódico y se añaden 2 gotas del reactivo.

<i>Concentración sol. Zn</i>	<i>Ensayo</i>	<i>Vol. tomado</i>
$5,5 \cdot 10^{-2}$ M. 3,45 grs./l.	Positivo	0,05 ml.
$5,3 \cdot 10^{-3}$ M. 0,345 grs./l.	Positivo	0,05 ml.
$5,3 \cdot 10^{-4}$ M. 34,5 gammas/ml.	Dudoso	0,05 ml.

Encontramos:

Concentración límite =  $5,3 \cdot 10^{-4}$  M. pL = 3,28.  
Límite de identificación 2 gammas de Zn.

H. CURVA DE PRECIPITACIÓN DEL 5-NITROSO-OXINATO DE CINCO

*Estudio del pH inicial y final de precipitación.*

Para iniciar el estudio del comportamiento de este reactivo con el cinc, comenzaremos por determinar experimentalmente la curva de precipitación del 5-nitroso-oxinato de cinc, ya que esta curva nos dará una información previa de datos tan valiosos como el producto de solubilidad, pH inicial y final de precipitación y por lo tanto las condiciones en que hemos de llevar la gravimetría para que sea cuantitativa. El valor del producto de solubilidad solamente será aproximado por la dificultad de apreciar la aparición inicial del precipitado y de conseguir el equilibrio necesario.

Para realizar este estudio, tomamos 5 ml. de una solución de cloruro de cinc  $0,0527_5$  M., la acidulamos con 10 ml. de ácido clorhídrico 0,1 N. aproximadamente y le agregamos la cantidad estequiométrica de reactivo, 0,09150 grs. pesados en microbalanza y disueltos en 10 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1001 N., diluyendo a continuación a 100 ml. con agua destilada.

Seguidamente se añadió solución de hidróxido sódico 0,1001 N. desde una bureta midiendo el pH de la solución después de cada adición. La experiencia se llevó a cabo con buena agitación magnética y dejando estabilizar el sistema después de la adición de la solución de hidróxido sódico, el tiempo suficiente para que fueran constantes las lecturas del pH metro.

Los valores obtenidos se resumen en la gráfica núm. XI.

*Interpretación de los resultados obtenidos.*

De A a C tiene lugar la neutralización de la acidez clorhídrica, tanto de los 10 ml. de ácido clorhídrico añadido, como del ácido clorhídrico presente en la solución de cloruro de cinc añadido para disolver el ZnO y evi-

tar la hidrólisis. El punto de equivalencia B, aparece a los 10,28 ml. de NaOH 0,1001 N. Las lecturas en este tramo de la curva eran rápidas, ya que el sistema se estabilizaba rápidamente.

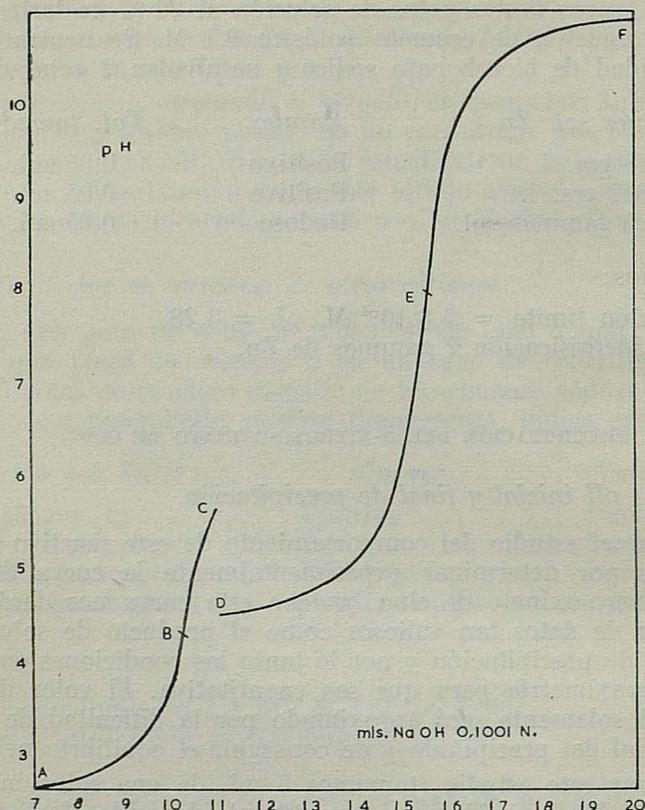


Gráfico XI

De C a D aparece una discontinuidad en la curva, que marca la precipitación inicial del 5-nitroso-oxinato de cinc. A partir de este momento, el sistema tarda en estabilizarse, necesitando algún tiempo en conseguir el equilibrio. En la curva únicamente se han tenido en cuenta los valores ya estables del pH. Esta variación del pH con el tiempo se debe a la lenta formación del complejo de cinc a la temperatura a la que se llevó a cabo la experiencia.

El punto E, es el de equivalencia para la cantidad de reactivo presente. Así:

$$91,50/174,07 = 0,5257 \text{ mEq. de reactivo}$$

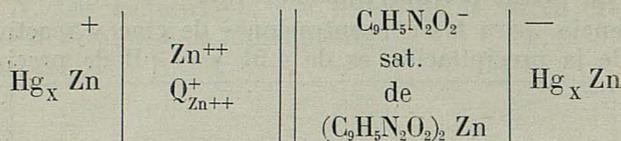
Volumen de NaH 0,1001 N. consumido en neutralizar el reactivo.

$$15,50 - 10,28 = 5,22 \text{ ml. de NaOH } 0,1001 \text{ N.}$$

$$5,22 \cdot 0,1001 = 0,5226 \text{ mEq. de NaOH}$$



En nuestro caso construimos la pila de la siguiente forma:



de la que podemos obtener la ecuación:

$$\frac{RT}{2F} \ln P. S._{\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2} = \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Zn}^{++}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{++}} \cdot m_{\text{R}^-}^2 \cdot \gamma_{\text{R}^-}^2 - E$$

que nos permitirá calcular el producto de solubilidad del 5-nitroso-oxinato de cinc.

*Electrodos.*

Amalgama de cinc, preparada recientemente a partir de mercurio bides-tilado y cinc purísimo, en granalla, Merck, conteniendo alrededor de un 3 % de cinc en peso. Hay que tener en cuenta que su contenido exacto en cinc no es necesario conocerlo, pues los dos electrodos se sacaron de una masa de amalgama única, previamente mantenida a baño maría para ho-mogeneizarla.

*Anolito.*

Solución valorada de cloruro de cinc.

*Puente salino.*

Solución de nitrato amónico 2 N.

*Catolito.*

Solución de 5-nitroso-oxinato sódico, obtenida disolviendo una cantidad pesada de reactivo con la cantidad estequiométrica de solución de hidróxi-do sódico 0,1001 N. Se agregó además, una pequeña cantidad, en exceso, de 5-nitroso-oxinato de cinc, previamente preparado y analizado espectro-gotométricamente de la forma que se indicará después, para comprobar que su composición correspondía a la fórmula  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2 \text{Zn}$ .

*Temperatura.*

$25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ , mediante termostato.

*Apartado de medida de F. E. M.*

Potenciómetro de Beckman, modelo C.

Se realizaron las siguientes determinaciones, correspondiendo a cada una de ellas las composiciones ed las regiones anódica y catódica que se indican a continuación.

*Primera determinación.*

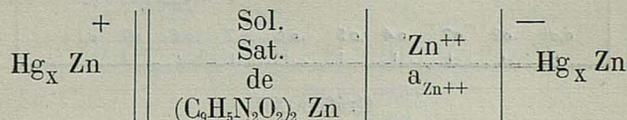
Anolito: 5 ml. de solución, 0,0528 N. de  $ZnCl_2$ , diluidos a 100 ml.  
 Catolito: 0,0871 grs. de 5-nitroso-oxina disueltos en 5 ml. de NaOH 0,1001 N. y diluidos a 100 ml. en presencia de 5-nitroso-oxinato de cinc en exceso.

F. E. M. observada: 0,206 voltios.

En esta determinación se observa que el valor de la F. E. M. de 0,206 voltios permanece constante durante un intervalo de 5 minutos aproximadamente, sin embargo, a continuación disminuida lentamente con el tiempo, llegando incluso a cambiar la polaridad de los electrodos. Al mismo tiempo se observa una decoloración de la solución que constituye el catolito, volviéndose de color amarillo. Las causas que origina estas anomalías se deberá indudablemente a que la amalgama de cinc utilizada como electrodo reversible a los iones cinc, reduce al derivado nitrosado al compuesto aminado correspondiente. Confirma esto el hecho de que el color de la región catódica se vuelve cada vez más amarillo, siendo esta variación de color más marcado en la zona acuosa próxima a la superficie de la amalgama. Esta reducción explica la inestabilidad de la F. E. M. de la pila, así como la inversión de los polos, pues en el polo donde se produzca tal reducción pasará a ser el polo positivo de dicha pila.

La forma de evitar este proceso o por lo menos de disminuirlo todo lo posible, es eliminar del semielemento en que se produce, la mayor cantidad de anión 5-nitroso-oxinato.

Para ello se puede construir la pila de la siguiente forma:



En este caso empleamos como catolito, solución saturada de 5-nitroso-oxinato de cinc, preparado y analizado previamente para comprobar su composición, de la forma que se indicará posteriormente. Esta solución se mantuvo indefinidamente en el termostato, tomando de la solución porciones de líquido en diferentes días para comprobar por la constancia de la F. E. M. observada, el establecimiento del equilibrio necesario.

La F. E. M. de esta pila de concentración se puede calcular por la siguiente fórmula:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{Q_{Zn^{++}}^+}{a_{Zn^{++}}^-}$$

de donde:

$$\lg Q_{Zn^{++}}^- = \frac{0,0591}{2} \lg Q_{Zn^{++}}^+ - \frac{E}{0,0591} \quad \text{'' (25°C)}$$

teniendo en cuenta que la temperatura fue de 25°C.

TABLA XXIV

*Coefficientes de actividad medios a 25°C*

$m_{\text{ZnCl}_2}$	0,00	0,0001	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\sqrt{m_{\text{ZnCl}_2}}$	0,00	0,01	0,032	0,071	0,10	0,141	0,223	0,316
$\sqrt{\pm}_{\text{ZnCl}_2}$	1,00	0,960	0,881	0,767	0,731	0,667	0,579	0,515
$-\log \sqrt{\pm}_{\text{ZnCl}_2}$	0,00	0,018	0,056	0,115	0,137	0,176	0,237	0,288

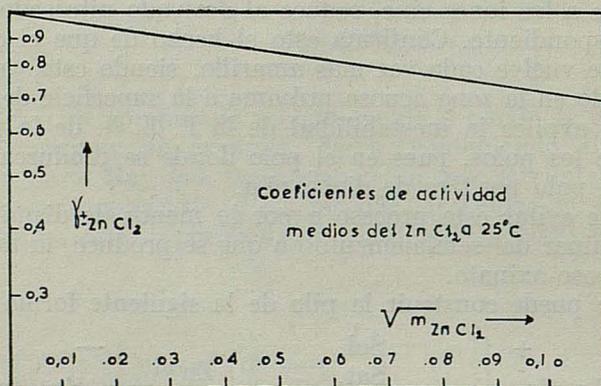


Gráfico XII

TABLA XXV

1.ª DETERMINACION

$m_{\text{Zn}^{++}}$	$2,645 \cdot 10^{-3}$ Molal
$\sqrt{m_{\text{Zn}^{++}}}$	0,0514
$\gamma_{\text{Zn}^{++}}$	0,815
$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^-}$	$5,016 \cdot 10^{-3}$ Molal
$\sqrt{\mu}$	0,071
F.E.M. Obsr.	0,206 voltios
$P_p$ S. Calc.	14,315
p S.	$4,84 \cdot 10^{-15}$
Temperatura	25°C.

Conocida la  $Q_{Zn^{++}}^-$  dado que el ión cinc existente en esta región procede únicamente de la solubilidad del complejo 5-nitroso-oxinato de cinc, se deduce que

$$P. S. = 4 [a_{Zn^{++}}^-]^3$$

ya que:

$$a_{C_5H_5N_2O_2^-} = 2 \times a_{Zn^{++}}^-$$

En esta segunda determinación, encontramos:

$$E = 0,068 \text{ v.}$$

por lo que:

$$\lg Q_{Zn^{++}}^- = -4,967 \quad Q_{Zn^{++}}^- = 1,07 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad P. S. = 5,0 \cdot 10^{-15} \quad (25^\circ C)$$

Conocido el producto de solubilidad del complejo de cinc la constante  $K_s$  de acidez del reactivo a la temperatura de la experiencia y las concentraciones del ión metálico y reactivo utilizadas, puede calcularse mediante la ecuación de Flagg, el pH inicial de precipitación, en la curva de precipitación del complejo 5-nitroso-oxinato de cinc con las limitaciones ya establecidas anteriormente, dada la imprecisión en la observación del principio de precipitación del complejo y de conseguir el equilibrio necesario en función del tiempo.

De la ecuación de Flagg:

$$Q_{H_3O^+} = \frac{\sqrt{Q_{Zn^{++}}^0 (1 - \alpha)} \cdot K_2 \cdot (Q_{HX}^0 - 2 \alpha Q_{Zn^{++}}^0)}{\sqrt{P. S.}_{ZnX_2}}$$

haciendo  $\alpha = 0$  y tomando logaritmos:

$$\lg Q_{H_3O^+} = \frac{1}{2} \lg Q_{Zn^{++}}^0 + \lg K_2 + \lg Q_{HX}^0 - \frac{1}{2} \lg P. S.$$

se deduce:

$$pH_{\alpha=0} = pK_2 - \frac{1}{2} \lg Q_{Zn^{++}}^0 - \lg Q_{HX}^0 - \frac{1}{2} p P. S.$$

*Actividad inicial en ión  $Zn^{++}$ :*

5 ml. de  $ZnCl_2$  0,0527<sub>5</sub> M. = 0,2638 M. de  $Zn^{++}$ .

Volumen total = 120 + 11 = 131 ml.

$[Zn^{++}] = 0,2638/131 = 0,0020$  M.

Volumen de NaOH 0,1001 N. añadidos en total = 10 + 11 = 21 ml.

Fuerza iónica =  $\frac{1}{2} (4 \cdot 0,0020 + 0,020 + 0,016) = 0,022$  M.

$$\sqrt{\mu} = 0,148$$

$$\log \gamma_{Zn^{++}} = -0,509 Z_1^2 \sqrt{\mu}; \log \gamma_{Zn^{++}} = -0,509 \cdot 4,0,148 = -0,301$$

$$\gamma_{Zn^{++}} = 0,500;$$

$$Q_{Zn^{++}}^0 = 0,500 \cdot 0,0020 = 0,10010 \text{ M.}$$

$$[HR] = 0,020 \cdot 2 = 0,0010 \quad \gamma_{HR} = 1,000 \quad Q_{HR}^0 = 0,0040$$

Sustituyendo en la ecuación anterior los valores siguientes:

$$\text{pH} = 7,604 \text{ (25}^\circ\text{C)};$$

$$\log Q_{Zn^{++}}^0 = \bar{3},000;$$

$$\log Q_{HR}^0 = \bar{3},602;$$

$$-1/2 \log Q_{Zn^{++}}^0 = 1,500$$

$$- \log Q_{HR}^0 = 2,398$$

Luego:

$$\text{pH}_{\alpha=0} = 7,604 + 1,500 + 2,398 - 7,157 = 4,345$$

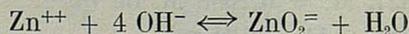
$$\text{pH}_{\alpha=0} = 4,35.$$

El valor de pH inicial encontrado experimentalmente 4,51 gráfico número XI, difiere ligeramente del valor anterior 4,35 calculado teóricamente. La diferencia debe atribuirse a la imprecisión de la observación del principio de precipitación, y sobre todo en el caso presente a la discontinuidad observada en la curva de precipitación, que indica necesariamente la existencia de una resistencia a la precipitación y la necesidad de una sobresaturación relativa. La diferencia entre ambos valores no es mayor por el hecho de ser la curva de precipitación en el punto D, sensiblemente horizontal.

#### J. REDISOLUCIÓN DEL PRECIPITADO DE 5-NITROSO-OXINATO DE CINC

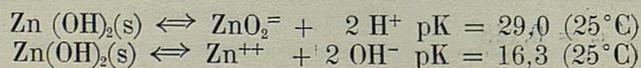
Continuando la adición de la solución de hidróxido sódico en la experiencia realizada para obtener la curva de precipitación del 5-nitroso-oxinato de cinc, se observa la redisolución del precipitado formado cuando el pH de la solución es superior a 10, siendo difícil de establecer el principio de tal redisolución y sí, únicamente la redisolución total del mismo, lo que se logra a pH próximos a 11.

Conocido el producto de solubilidad del complejo de cinc y la constante del equilibrio siguiente:



es posible comprobar los valores anterior del pH.

Gastón Charlot y R. Caugin (1951) [17] dan las constantes de los equilibrios siguientes:



Con estas constantes y con el valor del producto de solubilidad del 5-nitroso-oxinato de cinc se calcula teóricamente que la redisolución del precipitado debe aparecer a pH comprendido entre 10 y 11, perfectamente de acuerdo con los resultados experimentales.

#### K. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL CINCO CON LA 5-NITROSO-OXINA

En la determinación cuantitativa del cinc con la 5-nitroso-oxina, podemos distinguir dos métodos: gravimétricos y espectrofotométricos.

##### *Determinación gravimétrica.*

A partir de los valores de pH para el principio y final de precipitación encontrados previamente en la curva de precipitación para una concentración de cinc análogo, ensayamos la siguiente técnica gravimétrica.

Se toman 5 ml. de solución de cloruro de cinc, a la que corresponden 17,24 mgrs. de Zn, obtenida disolviendo ZnO exactamente pesado con la menor cantidad posible de ácido clorhídrico y diluyendo a un litro, con lo que la solución quedó 0,15 N. aproximadamente en ácido clorhídrico, como puede verse a partir de la curva de precipitación. Se añaden 50 ml. de una solución tampón de ácido bórico 0,1 M. ClK 0,1 M. por ser el que se creyó más conveniente para el intervalo de pH 8-9. Previamente se comprobó que no se producía precipitación de borato a dicho intervalo de pH.

Se disolvieron 0,110 a 0,125 grs. de 5-nitroso-oxina en 5 ml. de NaOH 0,1 N. aproximadamente, con objeto de tener el reactivo en solución sin necesidad de emplear alcohol etílico ya que posteriormente se comprobó la acción disolvente sobre el complejo de cinc del alcohol etílico, al tratar de lavar el precipitado obtenido.

Se diluye seguidamente con agua hasta un volumen de unos 100 ml. aproximadamente. Se añaden 4 a 5 gotas de fenoftaleína y de 10 a 15 ml. de NaOH 0,1 N. hasta que la solución que sobrenada tenga color amarillo-rosáceo. Posteriormente se observó que no era necesario añadir fenoftaleína a la solución pues el propio reactivo puede servir de indicador, añadiendo solución de hidróxido sódico 0,1 N. hasta que el líquido que sobrenada tenga color rosa claro.

Se calienta ligeramente a 50-60°C durante media hora con objeto de envejecer el precipitado. Inicialmente el precipitado es de color amarillo-verdoso y muy fino, pero lentamente se convierte en azul intenso al mismo tiempo que se vuelve denso, cristalino y de fácil filtración, quedando una solución amarillo-rosácea. Se deja enfriar y se filtra a través de una placa filtrante Jena 3 G.

Si no se adiciona la cantidad suficiente de NaOH para llevar la solución al pH adecuado, la precipitación es incompleta, presentando el líquido una opalescencia amarillo-verdosa. Añadiendo más solución de hidróxido sódico, aparece más precipitado de color amarillo-verdoso que rápidamente se transforma en azul intenso.

El precipitado se lava con un poco de solución tampón empleada y finalmente con agua. Primeramente se intentó lavar con alcohol etílico neutro, con objeto de eliminar el posible exceso de reactivo precipitado con el complejo, obteniendo sin embargo, resultados variables y por defecto. Como la precipitación se lleva a cabo a un pH comprendido entre 8 y 9, a los que el reactivo es perfectamente soluble, creemos que lavando el precipitado con agua es suficiente, como así efectivamente nos lo comprueba la experiencia.

*Temperatura de desecación del precipitado de 5-nitroso-oxinato de cinc.*

Siguiendo la técnica expuesta anteriormente para la precipitación y desecado a temperatura de 110-120°C hasta pesada constante, se obtuvieron los resultados que figuran en la tabla núm. XXVI.

T A B L A X X V I

Dicn.	mgs. Zn <sup>++</sup>	Peso teórico de Zn[5-N-O <sub>x</sub> ]	Peso teórico de Zn(5-N-O <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> -2 H <sub>2</sub> O	Peso obtenido exptlte.	mgs. Zn <sup>++</sup> encont.	Diferen- cias	Error %
1	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	118,5	17,31	+0,07	+0,4
2	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	118,0	17,24	±0,00	±0,0
3	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	118,2	17,27	+0,03	+0,2
4	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	118,2	17,27	+0,03	+0,2
5	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	117,9	17,22	-0,02	-0,1
6	17,24	108,5 <sub>4</sub>	118,0 <sub>3</sub>	118,1	17,25	+0,01	+0,1

Suponiendo para el 5-nitroso-oxinato de cinc la fórmula (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Zn.2H<sub>2</sub>O, teóricamente debería corresponderle un peso de 0,1180<sub>3</sub> grs. Como se ve, la concordancia entre los valores teóricos y experimentales es excelente si se acepta dicha suposición.

A 130-135°C parece iniciarse la descomposición del hidrato, pero a temperatura de 170°C todavía no produce cuantitativamente el compuesto anhidro correspondiente. Cuando se pesa el precipitado desecado a temperaturas superiores a 130°C, se observa que la pesada no es constante, sino que aumenta rápidamente hasta dar nuevamente la pesada correspondiente a 110-120°C a la que ya permanece constante.

El hecho de que desecado a 110-120°C, se obtengan pesadas constantes con el compuesto dihidrato, nos conduce a proponer esta temperatura de desecación como la más conveniente, ya que en principio, la eliminación de las dos moléculas de agua no proporciona ventaja alguna, dada la alta temperatura de desecación necesaria, superior a 200°C, y la gran higroscopicidad del producto anhidro.

L. COMPROBACIÓN DE LA FÓRMULA DEL 5-NITROSO-OXINATO DE CINC

Hollingshead [18], dice textualmente:

"Parecería ser posible que la 5-nitroso-oxina pudiera emplearse en la determinación de algunos metales, y en particular como la precipitación no se produce con el Aluminio y el Magnesio parecería posible su uso para las separaciones analíticas en ciertas aleaciones ligeras que contengan dichos metales.

Posteriores investigaciones, sin embargo, demostraron que la precipitación de los complejos metálicos era incompleta y los precipitados obtenidos no parecían ser de composición estequiométrica".

"Incluso con los iones cúpricos, bajo las condiciones óptimas, la precipitación era solamente del 89,5, 94,0, 98,0, 98,5, 93,2 y 91,0 % del valor teórico en experimentos duplicados. Parte de la dificultad era debida indudablemente a la escasa solubilidad del reactivo, introducido en solución alcohólica. Los prolongados lavados necesarios para eliminar el exceso de reactivo producían indudablemente una pérdida de complejo. Pero, si se hubiera empleado un exceso mayor del 2 % para favorecer la precipitación, estas dificultades se hubieran evitado".

"La precipitación del complejo de cinc era todavía más insatisfactoria; en frío, la separación de un precipitado finamente dividido, semejante al del oxinato de cinc, comenzaba a pH 4 a 5 y parecía completa a pH 8 a 9. El peso de precipitado obtenido, sin embargo, nunca era mayor del 75 % del teórico, y los intentos para obtener un precipitado más granular por digestión a mayor temperatura daban lugar a una solución clara de la que se separaba un precipitado denso azul-negro. El mismo precipitado oscuro fue obtenido por precipitación de soluciones amoniacales calientes a pH 7 a 9. Los análisis de estos productos no correspondían a ninguna fórmula definida".

En vista de los resultados obtenidos por nosotros anteriormente, parece evidente la necesidad de una comprobación de la fórmula del precipitado de 5-nitroso-oxinato de cinc. El efecto disolvente observado por nosotros del alcohol etílico sobre el complejo, explica perfectamente los resultados insatisfactorios encontrados por Hollingshead, al introducir el reactivo en solución alcohólica y al emplear reiteradamente este disolvente para lavar el precipitado.

Con el 5-nitroso-oxinato de cinc procedente de las determinaciones cuantitativas, previamente bien homogeneizado y desecado a 110-120°C hasta pesada constante, se trató de comprobar su fórmula, así como la existencia de las dos moléculas de agua de cristalización del mismo.

Esta comprobación se efectuó espectrofotométricamente, de la forma que se detalla a continuación:

*Primeras técnicas.*

Se pesaron 0,1025 grs. de 5-nitroso-oxinato de cinc.

Se disolvieron en solución de carbonato sódico (1 grs. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 20 ml. de agua). Seguramente se filtró, con objeto de eliminar el cinc en forma de carbonato de cinc e impedir de esta forma que los iones cinc pasen a formar iones cincato en la solución. Se lava varias veces con más solución de carbonato sódico. La solución se diluye a un litro en un matraz aforado. Se toman 5, 10 ó 25 ml. de esta solución, se diluyen a 100, 250 ó 500 ml. habiendo añadido previamente 25 ml. de solución de hidróxido sódico por cada 100 ml. de volumen final, con objeto de que las soluciones queden a un pH y fuerza iónica análogos a las empleadas en la determinación del coeficiente de extinción molar. Seguidamente se determina la transmitancia a 340 y 400 milimicras, en el espectrofotómetro Beckman (Tabla XXVII).

T A B L A X X V I I

N.º	Volumen	Dilución mls.	T %		T % a 400 m $\mu$	$\gamma$ /mls. encont.	$\gamma$ /mls. teórico	Dif.	Error +
			a 340 m $\mu$	a 370 m $\mu$					
1		100	78,80	53,60	31,90	80,10	79,74	+ 0,36	+ 0,4
2	5	100	78,90	53,60	32,00	79,86	79,74	+ 0,12	+ 0,2
3	10	100	61,80	28,70	10,19	79,79	79,74	+ 0,05	+ 0,1
4	10	250	82,90	64,10	40,20	79,80	79,74	+ 0,06	+ 0,1
5	10	250		64,00	40,20	79,80	79,74	+ 0,07	+ 0,1
6	25	500	79,00	55,00	32,10	79,50	79,74	- 0,24	- 0,3
V. m.						79,81	79,74	+ 0,07	+ 0,1

La transmitancia a 400 milimicras, por ser la de mayor precisión, será la que nos servirá para el cálculo numérico. Las lecturas a 340 y 370 milimicras coinciden con las de 400 milimicras con un error máximo de un 2 %, indicando esto por lo tanto que no ha habido alteración ni oxidación de la 5-nitroso-oxina durante la desecación del precipitado a 120°C.

Valor del log.  $\epsilon = 4,334$ .

Valor medio encontrado = 79,81  $\pm$  0,16 gammas/ml.

Valor teórico suponiendo la existencia de 2 moléculas de agua de cristalización = 79,74 gammas/ml.

Error cometido = + 0,10 %.

*Segunda técnica.*

Suponiendo que la absorbancia de los iones cincato sea nula para las longitudes de onda utilizadas, como parece esperarse, ideamos la siguiente técnica:

0,1058 grs. de 5-nitroso-oxinato de cinc, desecado a 110-120°C se disolvieron en 25 ml. de NaOH 0,1 N. aproximadamente, se diluyó a un litro y se procedió como anteriormente (Tabla XXVIII).

TABLA XXVIII

N.º	Volu- men	Dilui- ción mls.	T % a 340 m $\mu$	T % a 370 m $\mu$	T % a 400 m $\mu$	$\gamma$ /mls. encontr.	$\mu$ /mls. teórico	Dif.	Error %
1	5	100	77,80	52,80	30,85	82,60	82,31	+ 0,29	+ 0,35
2	5	100	77,80	52,80	30,90	82,48	82,31	+ 0,17	+ 0,25
3	5	200	87,20	73,50	55,60	82,28	82,31	- 0,04	$\pm$ 0,0
4	5	200	87,30	73,50	55,60	82,28	82,31	- 0,04	
5	10	250	81,70	60,50	39,00	82,40	82,31	+ 0,09	+ 0,1
6	25	500	77,80	52,80	31,00	82,11	82,31	- 0,20	- 0,2
V. m.						82,36	82,31	+ 0,05	+ 0,1

Valor del log.  $\epsilon = 4,334$ .

Valor medio encontrado =  $82,36 \pm 0,06$  gammas/ml.

Valor teórico suponiendo la existencia de dos moléculas de agua de cristalización =  $82,31$  gammas/ml.

Error cometido = + 0,10 %.

Con los datos anteriores, se puede calcular el número de moléculas de agua que contiene el precipitado, obteniéndose los resultados siguientes:

Primera determinación =  $(C_9H_5N_2O_2)_2 Zn. 1,93 H_2O$ .

Segunda determinación =  $(C_9H_5N_2O_2)_2 Zn. 1,94 H_2O$ .

Todo lo anterior demuestra que el precipitado obtenido siguiendo los métodos expuestos en la determinación cuantitativa, y desecado a  $110-120^\circ C$ , tiene:

- 1) Una composición estequiométrica.
- 2) Dos moléculas de agua de cristalización.
- 3) No se ha producido coprecipitación de reactivo libre.

#### M. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CINC CON LA 5-NITROSO-OXINA

De forma semejante a como se ha efectuado la comprobación de la fórmula del complejo, se puede efectuar la determinación espectrofotométrica del cinc. Como cada átomo de cinc precipita con dos moléculas de reactivo y la determinación colorimétrica de éste es muy sensible, tal método de análisis será muy adecuado para la determinación de pequeñas cantidades de cinc.

#### Parte experimental.

Se precipita cuantitativamente el  $Zn^{++}$  en forma de 5-nitroso-oxinato de cinc en la forma expuesta en la determinación gravimétrica. Se filtra y lava como allí se indicó.

Seguidamente, en el propio filtro, se trata de el precipitado con la mínima cantidad de hidróxido sódico 3 N. hasta total redisolución, diluyendo a un litro. De esta solución, se toman volúmenes de 5, 10 ó 15 ml. se les añaden 25 ml. de NaOH 0,1 N. y se diluye a 10 ml. A continuación se mide la transmitancia a 400 milimicras con el espectrofotómetro Beckman.

En la tabla núm. XXIX aparecen los resultados obtenidos, comprobándose la utilidad de la técnica propuesta, al mismo tiempo que sugiere la posibilidad de su aplicación a la determinación de cantidades mucho más pequeñas de cinc, dada la gran dilución que ha sido necesario efectuar para que las lecturas del espectrofotómetro caigan en la región de 30-60 % de transmitancias, zona de máxima precisión de esta técnica.

TABLA XXIX

N.º	Volumen tomado mls.	Dilución mls.	T % 400 m $\mu$	Absb. 400 m $\mu$	log $\epsilon$ 400 m $\mu$	Zn teórico mgrs.	Zn exptl. mgrs.	Dif. mgr.	Error %
1	20	500	35,00	0,456	4,334	17,24	17,28	+0,04	+0,2
2	20	500	35,00	0,456	4,334	17,24	17,28	+0,04	+0,2
3	25	500	27,00	0,569	4,334	17,24	17,24	$\pm 0,00$	$\pm 0,0$

#### N. MICRODETERMINACIÓN DE CINCO EMPLEANDO TAMPÓN DE CLORURO AMÓNICO-AMONÍACO

Seguidamente se procedió a efectuar la determinación de cinc la 5-nitroso-oxina, empleando el tampón cloruro amónico-amoníaco para controlar el pH de precipitación, ya que el sistema ácido bórico-cloruro potásico-hidróxido sódico, podía resultar inconveniente en presencia de otros iones, tal como magnesio.

Asimismo, dadas las manifestaciones de Hollingshead citadas anteriormente, y vistos los resultados obtenidos, parecía conveniente proceder de forma análoga empleando cloruro-amónico-amoníaco y comprobar por una parte la integridad de la precipitación y por otra la estequiometría del precipitado.

#### Parte experimental.

Estos ensayos de determinación de Zn<sup>++</sup> con tampón de cloruro amónico-amoníaco, se realizaron en escala micro.

Primeramente se preparó una solución de concentración en Zn<sup>++</sup> perfectamente conocida, diluyendo diez veces (50 a 500 ml.) la solución anterior utilizada en la determinación de cinc; de esta forma, en 5 ml. de solución se tenían 1,724 mgrs. de Zn<sup>++</sup>.

La técnica fue la siguiente:

Se tomaron 5 ml. de solución de  $Zn^{++}$ , correspondientes a 1,724 mgrs. de cinc, se les añaden 2 ml. de cloruro amónico 5 M. y de 15 a 20 mgrs. de reactivo disueltos en la mínima cantidad de hidróxido sódico 0,1 N. Se diluye a 10-15 ml. Se añade gota a gota amoníaco 3 N. con lo que aparece un precipitado amarillo-verdoso que se torna azul. Se calienta moderadamente con lo que el precipitado envejece rápidamente, quedando una solución clara. Se sigue añadiendo amoníaco, hasta tanto que la solución no precipite más y presente color rosa, pues el propio reactivo en exceso sirve simultáneamente de indicador, así como para compensar el amoníaco perdido al calentar ligeramente. El envejecimiento es rápido y se puede filtrar seguidamente después de haber enfriado la solución a la temperatura ambiente.

Se filtra a través de una placa porosa 3 G, de pequeño tamaño (masa de 2 a 3 grs.). Se lava primeramente con solución de cloruro amónico-amoníaco y luego tres veces con agua destilada, se deseca a  $120^{\circ}C$  hasta pesada constante y se pesa en microbalanza.

En la tabla núm. XXX se muestran los resultados obtenidos. Como puede observarse el método es satisfactorio, pues las diferencias surgen en la última cifra probable, y el error de la media es de 0,1 %; siempre en el supuesto de que el precipitado obtenido en estas condiciones, como en el caso anterior, corresponde a la fórmula  $(C_5H_5N_2O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O$ . Por ello la operación siguiente, será la determinación espectrofotométrica del reactivo en el precipitado obtenido precisamente en estas determinaciones gravimétricas en orden a comprobar su estequiometría.

T A B L A X X X

Dtcn.	mgrs. $Zn^{++}$ añadidos	Peso teórico del ppdo.	Peso obt. exptlte.	mgrs. $Zn^{++}$ encont.	Diferencias mgrs.	Error %
1	1,724	11,80	11,80	1,724	± 0,00	± 0,0
2	1,724	11,80	11,79	1,723	— 0,001	— 0,1
3	1,724	11,80	11,78	1,721	— 0,003	— 0,2

C. COMPROBACIÓN DE LA FÓRMULA DEL 5-NITROSO-OXINATO DE CINCO OBTENIDO CON TAMPÓN DE CLORURO AMÓNICO-AMONÍACO Y DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DEL CINCO.

El 5-nitroso-oxinato de cinc procedente de las determinaciones gravimétricas utilizando el tampón de cloruro amónico-amoníaco, se disolvió en el mismo crisol filtrante con la menor cantidad de solución de hidróxido sódico 3 N., diluyendo seguidamente a un litro en un matraz aforado.

De esta solución amarillo-rojiza, se toman 50 ml. y se diluyen a 100 ml.

habiendo añadido previamente 25 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1 N. A continuación se mide la transmitancia a 400 milimicras.

En la tabla núm. XXXI se dan los resultados obtenidos.

T A B L A X X X I

<i>Dicn.</i>	<i>T</i> % 400 <i>m</i> $\mu$	<i>T</i> % 400 <i>m</i> $\mu$	<i>log</i> $\epsilon$ <i>a</i> 400 <i>m</i> $\mu$	<i>m</i> grs. Zn <i>encont.</i>	<i>m</i> grs. Zn <i>teóricos</i>	<i>Difcs.</i> <i>m</i> grs.	<i>Error</i> %
1	27,10	0,567	4,334	1,718	1,724	0,006	— 0,35
2	27,00	0,569	4,334	1,724	1,724	0,00	± 0,0
1	27,10	0,567	4,334	1,718	1,724	— 0,006	— 0,35
2	27,10	0,567	4,334	1,718	1,724	— 0,006	— 0,35
1	27,00	0,569	4,334	1,724	1,724	± 0,00	± 0,0
2	27,05	0,568	4,334	1,720	1,724	— 0,004	— 0,2

Con los datos anteriores se puede calcular el número de moléculas de agua que contiene el precipitado desecado a 110-120°C hasta pesada constante, obteniéndose los resultados siguientes:

1.<sup>a</sup> determinación:  $(C_9H_5N_2O_2)_2$  1,95  $H_2O$ .

2.<sup>a</sup> determinación:  $(C_9H_5N_2O_2)_2$  1,93  $H_2O$ .

3.<sup>a</sup> determinación:  $(C_9H_5N_2O_2)_2$  1,91  $H_2O$ .

Demostrándose, en consecuencia, que el precipitado obtenido mediante tampón de cloruro amónico-amoniaco, y desecado a 110-120°C hasta pesada constante, tiene igualmente.

1.<sup>a</sup> Una composición estequiométrica.

2.<sup>a</sup> Lleva dos moléculas de agua de cristalización.

3.<sup>a</sup> No se ha producido coprecipitación de reactivo libre..

Simultáneamente, estas determinaciones pueden servir como aplicación a la determinación de cinc en escala micro, por técnica espectrofotométrica, ya que los resultados expresados en la tabla núm. XXXII, vemos que las

T A B L A X X X I I

<i>N.º</i>	<i>m</i> grs. <i>Mg</i> <sup>++</sup> <i>presentes</i>	<i>m</i> grs. <i>Zn</i> <sup>++</sup> <i>presentes</i>	<i>Peso teórico</i> <i>ppdo.</i> <i>m</i> grs.	<i>Peso obt.</i> <i>exptlte.</i> <i>m</i> grs.	<i>m</i> grs. Zn <i>encont.</i>	<i>Dif.</i> <i>m</i> grs.	<i>Error</i> %
1	11	34,48	236,1	236,5	34,55	+ 0,07	+ 0,2
2	11	34,48	236,1	236,1	34,48	± 0,00	± 0,0
3	11	17,24	180,0	118,5	17,31	+ 0,07	+ 0,4
4	11	17,24	180,0	117,9	17,22	— 0,02	+ 0,1
5	22	17,24	180,0	118,4	17,29	+ 0,05	+ 0,35
6	22	17,24	180,0	118,1	17,25	+ 0,01	— 0,1

diferencias se encuentran en la última cifra probable, siendo el error máximo cometido de 0,2 % el mínimo de 0,0 % y el error de la media de 0,1 %, demostrando por tanto la utilidad de la técnica propuesta.

F. DETERMINACIÓN DE CINC EN PRESENCIA DE CANTIDADES VARIABLES DE MAGNESIO

Los métodos de precipitación con reactivos orgánicos en las determinaciones cuantitativas, tienen gran importancia por la gran sensibilidad que se produce como consecuencia de la adición de las grandes moléculas orgánicas al catión que se va a determinar, pero su aplicación quedaría limitada, si al mismo tiempo, el reactivo no tuviera cierta selectividad o no se pudiera aplicar técnicas que permitieran la determinación del catión de referencia en presencia de otros iones interferentes.

La eliminación de la interferencia debida a otros iones presentes, puede hacerse por dos procedimientos principalmente: a) por control del pH de la solución y b) mediante adición de sustancias que enmascaran al ión o iones que interfieren, formando un complejo lo suficientemente robusto que impida la precipitación con el reactivo, o bien aplicando ambas técnicas simultáneamente.

La 5-nitroso-oxina es un reactivo de mayor selectividad que la oxina y que la 2-metil-oxina y que muchos de sus derivados. Como se vio en los ensayos de selectividad, la 5-nitroso-oxina no precipita con el Aluminio, Magnesio, Berilio, Uranilo, Talio I, etc.

Como el Magnesio no precipita con la 5-nitroso-oxina según dichos ensayos de selectividad, y la precipitación cuantitativa del cinc se verificaba a un pH próximo a 8, sugería esto inmediatamente la posibilidad de determinar cinc en presencia de magnesio, empleando el sistema cloruro amónico-amoniaco como tampón.

1. *Determinación gravimétrica.*

Como consecuencia de todo lo anteriormente expuesto se procedió a estudiar el caso particular de la determinación de cinc en presencia de cantidades variables de Magnesio, por técnica gravimétrica.

Se pueden considerar los tres casos siguientes, variando la proporción Zn/Mg.

- 1.º Que la proporción sea aproximadamente de 75 % de Zn y 25 % de Mg.
- 2.º Que tengamos un 50 % de Zn y 50 % de Mg aproximadamente.
- 3.º Que sólo exista un 25 % de Zn frente a un 75 % de Mg.

*Parte experimental.*

Se toman 5 ml. de solución de cloruro de cinc 0,0527<sub>5</sub> M. que corresponden a 17,24 mgrs. de Zn, se les añaden 5, 10 ó 15 ml. de una solución de MgSO<sub>4</sub> 0,1 N. y de 10 a 15 ml. de solución de cloruro amónico 5 N. diluyendo seguidamente a 150 ml. con agua destilada. Se agregan 0,15 grs. de reactivo disueltos en la menor cantidad posible de solución de hidróxido sódico 0,1 N. y seguidamente amoníaco 3 N. hasta precipitación completa y que el líquido que sobrenada tenga color rosa. Se calienta moderadamente durante media hora para envejecer el precipitado, reponiendo si es preciso algo de amoníaco, y finalmente se deja enfriar. Se filtra a través de placa filtrante 3 G, lavando a continuación con una pequeña cantidad de mezcla de cloruro amónico-amoníaco y finalmente con agua. Se deseca a 110-120°C hasta pesada constante y se pesa. El factor gravimétrico correspondiente es 0,1460, ( $\log f = \bar{1},1646$ ).

En la tabla núm. XXXIII, se resumen las determinaciones efectuadas y los resultados obtenidos, variando la relación Zn/Mg.

TABLA XXXIII

N.º	Volum. tomado mls.	Dilución mls.	T % 400 m $\mu$	Absb. 400 m $\mu$	log $\epsilon$ 400 m $\mu$	Zn teórico mgrs.	Zn exptl. mgrs.	Dif. mgrs.	Error %
1	5	100	27,10	0,567	4,334	17,24	17,22	-0,02	-0,1
2	10	100	7,35	1,112	4,334	17,24	17,22	-0,02	-0,1
3	15	100	2,00	1,669	4,334	17,24	17,20	-0,04	-0,2

 2. *Determinación espectrofotométrica.*

Inicialmente se procede como en la técnica gravimétrica pero luego, el precipitado de 5-nitroso-oxinato de cinc, se disuelve en la misma placa filtrante mediante hidróxido sódico 3 N hasta redisolución completa. De esta solución amarillo-rosácea, que se ha diluido a un litro exactamente, se toman cantidades adecuadas mediante una pipeta. En lo sucesivo, se ha de tener en cuenta al efectuar esta dilución, que quede una concentración de 5-nitroso-oxina tal, que la transmitancia leída posteriormente en el Beckman, esté comprendida entre 30 y 50 %, que es la zona de mayor precisión de las medidas espectrofotométricas. Antes de diluir, deben añadirse 25 ml. de NaOH 0,1 N, por cada 100 ml. de volumen final, con objeto de que la solución quede a un pH y fuerza iónica análoga a las empleadas al obtener el valor del coeficiente de extinción molar.

En la tabla núm. XXXIV vienen indicados los resultados obtenidos en los tres casos citados al tratar de la técnica gravimétrica.

Puede observarse que los errores obtenidos caen dentro de los valores aceptados corrientemente en las determinaciones espectrofotométricas, demostrando con ello la utilidad de la técnica propuesta.

TABLA XXXIV

N.º	mgrs. Z <sup>++</sup> presentes	mgrs. Al <sup>++</sup> presentes	Peso teó- rico. ppd. mgrs.	Peso obt. exptlte. mgrs.	mgrs. Zn <sup>++</sup> encont.	Dif. mgrs.	Error %
1	17,24	13,5	118,0	118,4	17,20	+ 0,05	+ 0,35
2	17,24	13,5	118,0	118,1	17,25	+ 0,01	+ 0,1
3	17,24	13,5	118,0	118,3	17,28	+ 0,04	+ 0,25

## Q. DETERMINACIÓN DE CINCO EN PRESENCIA DE ALUMINIO Y MAGNESIO

En principio parecería que como la 5-nitroso-oxina no precipita con el Aluminio, el ión Al<sup>+++</sup> no interferiría en la determinación de cinc con este reactivo, pero si nos fijamos en que la precipitación cuantitativa del 5-nitroso-oxinato de cinc la efectuamos a un pH alrededor de 8, a este pH de acuerdo con Britton [19] el aluminio se encuentra precipitado al estado de hidróxido aluminico, siendo necesario, en consecuencia, para mantenerlo totalmente disuelto en forma de aluminato por su carácter anfótero, trabajar a un pH superior a 11, con lo cual no interferiría, pero a este pH se habría efectuado también la redisolución del precipitado de 5-nitroso-oxinato de cinc, como se vio anteriormente.

Por consiguiente es necesario enmascarar el Aluminio en un complejo suficientemente robusto para impedir la precipitación del hidróxido correspondiente, habiendo elegido como más conveniente el tartrato sódico.

El método seguido ha sido el expuesto anteriormente, sin más que añadir la cantidad de tartrato sódico, en forma de solución acuosa al 20 %, en cantidad suficiente para evitar la precipitación del hidróxido aluminico.

En las tablas núms. XXXV y siguientes, aparecen los resultados obtenidos en presencia de cantidades variables de Aluminio, y en la tabla número XXXVII, en presencia de Aluminio y Magnesio.

TABLA XXXV

N.º	mgrs. Zn <sup>++</sup> presentes	mgrs. Al <sup>++</sup> presentes	Peso teó- rico mgrs.	Peso obt. exptlte. mgrs.	Zn <sup>++</sup> encont. mgrs.	Dif. mgrs.	Error %
1	34,48	13,5	236,1	236,5	34,55	+ 0,07	+ 0,2
2	34,48	13,5	236,1	235,7	34,41	- 0,07	- 0,2
3	34,48	13,5	236,1	235,7	34,41	- 0,07	- 0,2

TABLA XXXVI

Nº	mgs. Zn <sup>++</sup> presentes	mgs. Al <sup>+++</sup> presentes	Peso teó- rico mgs.	Peso obt. exptlte. mgs.	mgs. Zn encont.	Dif. mgs.	Error %
1	17,24	27	118,0	117,9	17,22	- 0,02	- 0,10
2	17,24	27	118,0	118,4	17,29	+ 0,05	+ 0,35
3	17,24	27	118,0	118,3	17,28	+ 0,04	+ 0,25

TABLA XXXVII

Nº	mgs. Zn <sup>++</sup> presentes	mgs. Al <sup>+++</sup> presentes	mgs. Mg <sup>++</sup> presentes	Peso teó- rico mgs.	Peso obt. exptlte. mgs.	mgs. Zn encont.	Error %
1	17,24	13,5	12,0	118,0	118,1	17,25	+ 0,1
2	17,24	13,5	12,0	118,0	118,3	17,28	+ 0,25
3	17,24	13,5	12,0	118,0	117,8	17,21	- 0,2

## IV. 5-NITROSO-OXINATO DE COBRE (II)

## CURVA DE PRECIPITACIÓN DEL COMPLEJO DE COBRE

De forma análoga a casos anteriores, se ha realizado la curva de precipitación del 5-nitroso-oxinato de cobre.

5 ml. de solución de sulfato de cobre 0,1180 M. se diluyeron con 60 ml. de agua destilada y 50 ml. de solución de ácido clorhídrico 0,1083 N. A esta solución se añade la cantidad estequiométrica de reactivo, disuelto en 15 ml. de hidróxido sódico 0,1015 N. quedando una solución perfectamente transparente. Seguidamente desde una bureta se van adicionando mls. de solución de hidróxido sódico 0,1015 N. midiendo el pH después de cada adición.

En la tabla XXVIII y gráfica XIII, vienen dados los correspondientes valores de ml. de álcali y pH respectivos. Cuando se han adicionado 5,00 ml. de hidróxido sódico 0,1015 N. aparece en la solución la primera turbidez permanente, de color pardo-rojizo. El pH inicial de precipitación para las concentraciones de  $\text{Cu}^{++}$  y reactivo utilizadas es por lo tanto de 1,61.

TABLA XXXIII

<i>mls.</i> <i>Na OH</i>	<i>pH</i>	<i>mls.</i> <i>Na OH</i>	<i>pH</i>	<i>mls.</i> <i>Na OH</i>	<i>pH</i>
0	1,53	8	1,62	40	2,45
1	1,55	9	1,64	45	2,92
2	1,57	10	1,65	46	3,12
3	1,58	15	1,73	47	3,43
4	1,59	20	1,81	48	4,80
5	1,61	25	1,92	49	6,37
6	1,61	30	2,05	50	7,35
7	1,61	35	2,21	51	10,35

Conocidos el producto de solubilidad del complejo y la constante de acidez del reactivo, es posible calcular teóricamente el valor del pH inicial de precipitación para unas condiciones experimentales dadas mediante la aplicación de la ecuación de Flagg [14]. La concordancia entre ambos valores servirá de confirmación también para los valores encontrados para aquellas constantes.

Si en la ecuación de Flagg, hacemos  $\alpha = 0$ , llegamos a

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log Q_{\text{Cu}^{++}}^0 - \log Q_{\text{RH}}^0 - \frac{1}{2} \text{pPS}$$

Volumen total = 130 + 5 = 135 ml.

$$\begin{aligned} \log m_{\text{Cu}^{++}} &= \bar{3},6405; & \log \gamma_{\text{Cu}^{++}} &= \bar{1},710; & \log Q_{\text{Cu}^{++}} &= \bar{3},3505 \\ \log m_{\text{RH}} &= \bar{3},9415; & \gamma_{\text{RH}} &= 1; & \log Q_{\text{RH}}^0 &= \bar{3},9415 \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación anterior, encontramos:

$$\text{pH} = 7,604 + 1,325 + 2,058 - 9,388 = 1,599$$

luego pH inicial de precipitación = 1,60, que concuerda perfectamente con el valor experimental.

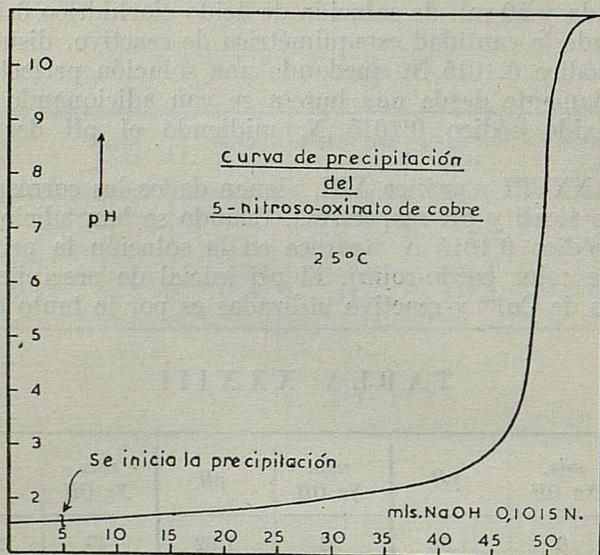
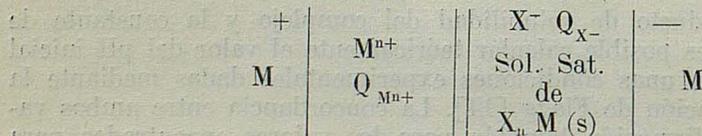


Gráfico XIII

1. *Determinación del producto de solubilidad del complejo de cobre, por medida de fuerzas electromotrices.*

Si construimos una pila según el esquema siguiente:



en F. E. M. vendrá dado por:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_{\text{M}^{n+}}^+}{Q_{\text{M}^{n+}}^-}$$

En la región catódica, al existir  $X_nM$  insoluble en exceso, debe cumplirse también:

$$Q_{M^{n+}}^- \cdot Q_{X^-}^n = P \cdot S_{MX_n}$$

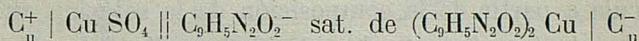
de donde despejando  $Q_{M^{n+}}^-$  y sustituyendo en la ecuación anterior resulta:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_{M^{n+}}^+ \cdot Q_{X^-}^n}{P \cdot S_{MX_n}}$$

Expresión que puede transformarse en

$$\frac{RT}{nF} \ln P \cdot S_{MX_n} = \frac{RT}{nF} \ln Q_{M^{n+}}^+ \cdot Q_{X^-}^n - E$$

En nuestro caso particular, la pila de concentración que ha de establecerse, es la siguiente:



### 1.ª determinación.

*Electrodos:* dos láminas de platino de  $1 \times 0,5$  cms., cobreadas electro-líticamente al mismo tiempo.

*Puente salino:* Solución saturada de cloruro potásico.

*Aparato de medida de F. E. M.* Potenciómetro Beckman, modelo C.

*Anolito:* 10 ml. de solución de  $CuSO_4$  0,1180 M. diluidos a 100 ml.

*Catolito:* Solución acuosa saturada del complejo de cobre. Para ello, se puso en suspensión en agua destilada 5-nitroso-oxinato de cobre previamente obtenido y analizado, de la forma que se indicará posteriormente. Con objeto de eliminar totalmente los últimos vestigios posibles de  $Cu^{++}$  o de reactivo libres, en exceso que podían impurificar, no obstante, el producto, dando lugar a lecturas erróneas de la F. E. M. de la pila de concentración, se cambió tres veces consecutivas el agua, dejando sedimentar el precipitado. Finalmente se dejó estar durante una semana en un termostato a  $25^\circ C$  para conseguir el necesario equilibrio.

F. E. M. observada = 0,121 voltios.

Aplicando la fórmula citada, encontramos:

$$\begin{aligned} \text{como } \log a &= 2,342 \quad PS = 1,95 \cdot 10^{-19}; (25^\circ C) \\ - \log a &= 2,342 + 4,095 = 6,437; \log a = 7,563 \\ \text{y como } \log PS &= \log 4 a = 19,291; \quad pPS = 18,709 \\ PS &= 1,95 \times 10^{-19} (25^\circ C). \end{aligned}$$

### 2.ª determinación.

*Anolito:* 10 ml. de solución de  $CuSO_4$  M. diluido a 100 ml.

*Catolito:* 0,0410 grs. de 5-nitroso-oxina disueltos en la cantidad este-quiométrica de solución de Hidróxido sódico 0,0956 N. diluidos a 100 ml.

con 5-nitroso-oxinato de cobre sólido en presencia. Se dejó estar la solución durante una semana en el termostato a 25°C para conseguir el equilibrio. El pH de la misma era de 9,5 aproximadamente.

*F. E. M. observada:* 0,329 voltios.

3.<sup>a</sup> *determinación.*

*Anolito:* 5 ml. de solución de CuSO<sub>4</sub> 0,1180 M. diluidos a 100 ml.

*Catolito:* idéntica a la anterior.

*F. E. M. observada:* 0,324 voltios.

A partir de los datos anteriores, es posible calcular  $Q_{Cu^{++}}$  y  $Q_{R^-}$  teniendo en cuenta:

$$Q_{Cu^{++}} = m_{Cu^{++}} \cdot \gamma_{Cu^{++}}$$

$m_{Cu^{++}}$  se calcula a partir de la composición de la solución anódica y  $\gamma_{Cu^{++}}$  se consideró igual al coeficiente de actividad medio del sulfato de cobre a la misma molalidad. En la tabla núm. XXIX aparecerán los datos de Protton y Maron [20], con los que se ha obtenido la gráfica núm. XIV, en donde interpolando gráficamente se obtienen los valores de  $\gamma_{Cu^{++}}$  deseados.

En cuanto a  $Q_{R^-}$  sabemos que:

$$Q_{R^-} = m_{R^-} \cdot \gamma_{R^-}$$

$m_{R^-}$  puede calcularse a partir de la cantidad de reactivo empleada y de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico añadida, para tener el reactivo en forma de sal sódica, electrolito fuerte.

$\gamma_{R^-}$  se consideró igual al coeficiente de actividad de un ión monovalente, a la misma fuerza iónica, empleando la ecuación de Debye-Hückel

$$-\lg \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + b \sqrt{\mu}}$$

La temperatura de la experiencia se mantuvo a 25°C, mediante un termostato, de precisión  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la densidad del agua es de 0,997 grs./ml. y el valor de  $2,30 RT/F$  de 0,0591.

Los valores de  $m_{Cu^{++}} \cdot m_{R^-} \cdot \gamma_{Cu^{++}}$  y *F. E. M. observadas*, vienen indicadas en la tabla núm. XXX.

Sustituyendo estos valores en la ecuación:

$$\frac{0,0591}{2} \lg P. S. = \frac{0,0591}{2} \lg m_{Cu^{++}} \cdot \gamma_{Cu^{++}} \cdot m_{R^-}^2 \cdot \gamma_{R^-}^2 - E$$

se obtienen los valores para pS y pPS que se reseñan en la tabla n.º XXXI.

TABLA XXXIX

$m_{\text{CuSO}_4}$	0,00	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05
$\sqrt{m_{\text{CuSO}_4}}$	0,00	0,032	0,071	0,100	0,141	0,223
$\gamma_{\pm \text{CuSO}_4}$	1,000	0,762		0,404	0,320	0,216
$-\log \gamma_{\pm \text{CuSO}_4}$	0,000	0,118		0,394	0,495	0,666

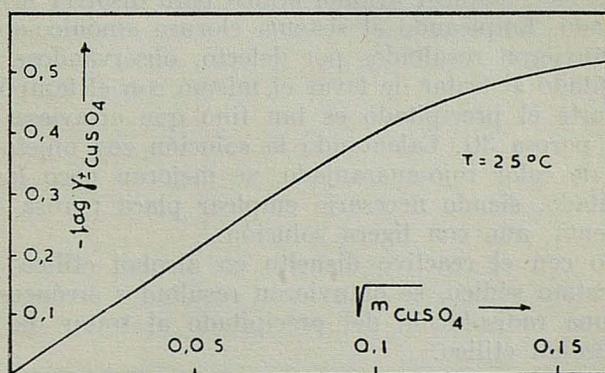


Gráfico XIV

TABLA XL

Datos	2. <sup>a</sup> Dtcn.	3. <sup>a</sup> Dtcn.
$m_{\text{Cu}^{++}}$	$1,184 \cdot 10^{-2}$ M.	$5,92 \cdot 10^{-3}$
$\sqrt{m_{\text{Cu}^{++}}}$	0,109	0,077
$\gamma_{\text{Cu}^{++}}$	0,385	0,525
$m_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^-}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$ M.	$2,37 \cdot 10^{-3}$ M.
$\sqrt{\mu}$	0,048	0,048
F. E. M. <sub>obsv</sub>	0,329 v.	0,324 v.
P <sup>PS</sup> <sub>calcdo</sub>	18,776	18,780
P. S.	$1,67 \cdot 10^{-19}$	$1,66 \cdot 10^{-19}$
Temp.	25 °C	25 °C

*Determinación cuantitativa del cobre con el reactivo.*

Visto el valor del producto de solubilidad y el pH inicial de precipitación en las condiciones requeridas para una determinación cuantitativa (inferior a 1,60 por el exceso de reactivo necesario para concentraciones de Cu del mismo orden que en la curva de precipitación) parece, en principio, posible la determinación de cobre con la 5-nitroso-oxina. Realizadas, sin embargo, diferentes experiencias de precipitación cuantitativa, se han observado las siguientes dificultades:

Por la poca solubilidad del reactivo en zona ácida, y con objeto de evitar la precipitación del exceso de reactivo que impurificaría el complejo de cobre, es necesario llevar a cabo la precipitación a un pH final de alrededor de 7-8, o bien emplear alcohol etílico para disolver el reactivo y lavar el precipitado. Empleando el sistema cloruro amónico-amoniaco como tampón, se obtuvieron resultados por defecto, observándose una redisolución del precipitado al tratar de lavar el mismo con el tampón citado.

Por otra parte el precipitado es tan fino que atraviesa fácilmente el filtro de placa porosa 3G. Calentando la solución con objeto de envejecer el precipitado de color rojo-anaranjado, se mejoran poco las características del precipitado, siendo necesario emplear placa porosa 4G. La filtración es muy lenta, aún con ligera solución.

Precipitando con el reactivo disuelto en alcohol etílico y tampón de ácido-acético-acetato sódico, se obtuvieron resultados erróneos por defecto, observándose una radisolución del precipitado al tratar de lavar el precipitado con alcohol etílico.

Finalmente se ensayó el método siguiente:

5 ml. de solución de sulfato de cobre 0,1180 M. se acidulan con ácido sulfúrico diluido, se diluyen unos 100 ml. y se tratan con un ligero exceso de reactivo disuelto en hidróxido sódico 0,1 N. Se sigue añadiendo NaOH 1,1 N. hasta precipitación total de forma que el líquido sobrenadante tenga color amarillo-rojizo (el propio reactivo sirve de indicador para señalar que se ha alcanzado la zona alcalina, por el valor de la constante  $pK_2=7,78$ ), comprobando, si se desea, que el pH de la solución está comprendido entre 7 y 9. Se calienta ligeramente y se deja enfriar. Se filtra a través de placa porosa 4G con ligera succión, se lava con agua destilada y se deseca en estufa a 120-130°C hasta pesada constante. Los valores encontrados aparecen en la tabla siguiente:

T A B L A X L I

<i>Dtcn.</i>	<i>mls.</i> <i>Cu SO</i> <i>0,1180 M.</i>	<i>mg.</i> <i>Cu<sup>++</sup></i> <i>teóricos</i>	<i>Peso obt.</i> <i>expte.</i> <i>mg.</i>	<i>mg.</i> <i>Cu</i> <i>encontds.</i>	<i>%</i> <i>Error</i>
1	5	37,51	242,5	37,62	+ 0,3
2	5	37,51	242,3	37,59	+ 0,2
3	5	37,51	242,1	37,56	+ 0,1

Los errores cometidos son perfectamente aceptables, pero las dificultades expuestas hacen poco recomendable esta determinación cuantitativa frente a otros reactivos orgánicos para la determinación del cobre, tanto por el valor del producto de solubilidad del complejo, como por el hecho de realizarla a un intervalo de pH en el que interferirían numerosos cationes, a pesar de la mayor selectividad del reactivo.

## V. ESTUDIO DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA COMO REACTIVO ANALITICO

### A. OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

La primera obtención de la 5-nitroso-2-metil-oxina citada en la Literatura fue debida a Petrow y Sturgeon [21] y repetida posteriormente por Hollingshead [22 y 23]. El método consiste en lo siguiente: 5,3 grs. de 2-metil-oxina se agitan con 9 ml. de ácido clorhídrico 10 N y se tratan con 2,5 grs. de nitrito sódico disueltos en 9 ml. de agua, manteniendo la temperatura a 0°C, enfriando exteriormente con hielo. Se agita la mezcla durante 30 minutos después de la adición de todo el nitrito y se deja estar durante la noche. De esta forma precipita el clorhidrato del derivado nitrosado correspondiente. Se filtra, utilizando placa filtrante, succionando lo posible y se lava con porciones de 5 ml. de agua enfriada a 0°C. La base libre se obtiene disolviendo el precipitado en 90 ml. de solución de carbonato sódico 1 N. calentando a 60-70°C y neutralizando con ácido acético hasta un pH 4 a 5. Se filtra, se lava con 200 ml. de agua enfriada a 0°C y se deseca a vacío a 60°C para dar finalmente la 5-nitroso-2-metil-oxina.

Empleando el método citado de Petrow y Sturgeon y partiendo de 20 grs. de 2-metil-oxina, obtuvimos 10,1 grs. de 5-nitroso-2-metil-oxina, recristalizada tres veces en alcohol etílico, en forma de cristales amarillo-dorados.

Las propiedades químicas de la 5-nitroso-2-metil-oxina se asemejan extraordinariamente a las de la 5-nitroso-oxina como era de esperar dada su semejanza estructural.

Así, calentando reiteradamente una solución acuosa de 5-nitroso-2-metil-oxina, se produce una desproporción análoga a la que se verifica con la 5-nitroso-oxina.

Análogamente a la 5-nitroso-oxina, es capaz de formar indo-oxina e indofenoles. Colocando en un crisolito una pequeña cantidad de oxina o de los fenoles que se indican a continuación, una pequeña cantidad de 5-nitroso-2-metil-oxina y unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, al calentar se forman los indofenoles correspondientes con un calor característico, que se indica en la tabla siguiente:

o-nitro-fenol	rojo sangre intenso
oxina	pardo rojizo
resorcina	pardo rojizo

#### 2. Punto de fusión.

Procediendo análogamente a la determinación del punto de fusión de la 5-nitroso-oxina y con ascenso de la columna termométrica de unos 20°C

por minuto en las proximidades del punto de fusión, hemos encontrado los valores siguientes:

- 1.<sup>a</sup> determinación: 213°C.
- 2.<sup>a</sup> determinación: 214°C.
- 3.<sup>a</sup> determinación: 213°C.
- 4.<sup>a</sup> determinación: 213°C.

El punto de fusión encontrado es por lo tanto de 213°C.

*Análisis elemental orgánico.*

Una muestra purificada y desecada fue analizada en el Laboratorio del Instituto del Combustible de Zaragoza, obteniéndose los resultados siguientes:

$$C = 63,86 \% ; \quad H = 4,21 \% ; \quad N = 14,75 \%$$

El Nitrógeno se determinó por el procedimiento de Kjeldahl.

Los valores teóricos correspondientes son los siguientes:

$$C = 63,82 \% ; \quad H = 4,28 \% ; \quad N = 14,89 \%$$

4. *Comprobación cromatográfica de homogeneidad del producto obtenido.*

Se consideró necesario ensayar la técnica cromatográfica para comprobar la pureza y homogeneidad de la 5-nitroso-2-metil-oxina obtenida, en cuanto a la existencia de otros isómeros y de 5-nitro-2-metil-oxina que pudiera producirse por oxidación de la misma, así como de 2-metil-oxina, sin reaccionar.

Se utilizaron las técnicas de cromatografía ascensional sobre papel, empleando una mezcla de alcohol etílico-agua en la proporción del 50 %, como eluyente.

En el papel Schleicher utilizado, se colocaron sendas gotas de solución alcohólica de 5-nitroso-2-metil-oxina. 5-nitroso-2-metil-oxina y 2-metil-oxina, obteniéndose los valores de R<sub>f</sub> que se indican a continuación.

*Valores de R<sub>f</sub>*

2-metil-oxina ... ..	0,88
5-nitroso-2-metil-oxina ... ..	0,70
5-nitro-2-metil-oxina ... ..	0,80

Los cromatogramas han sido obtenidos a la temperatura ambiente (20°C), con un tiempo previo de saturación de 2 horas; duración total 20 horas; eluyente: una mezcla de alcohol etílico-agua en la proporción 3:1.

El revelado se efectuó primeramente por exposición a luz ultravioleta, y a continuación por pulverización de una solución muy diluida de sulfato de cobre.

5. *Propiedades físicas.*

Es un cuerpo cristalino, de color amarillo-dorado, poco soluble en agua fría. La solución acuosa presenta color amarillo que pasa a color rojo intenso al alcalinizar, con lo que simultáneamente se disuelve una mayor cantidad de reactivo. En la zona ácida desaparece prácticamente el color, al mismo tiempo que disminuye la solubilidad.

Es más soluble en alcohol etílico, sobre todo en caliente, lo que se aprovecha para su recristalización, y en otros disolventes orgánicos como el cloroformo.

B. MÉTODOS DE VALORACIÓN DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

De la observación de la constitución de este reactivo, se deduce inmediatamente la posibilidad de tres técnicas diferentes para su valoración.

La existencia de la posición 7 libre, sugiere la posibilidad de su determinación por bromatometría. El carácter ácido del grupo fenólico, incrementado en este caso por la presencia del grupo nitroso en la molécula, permitirá su determinación por volumetría de neutralización; asimismo, el carácter básico de su nitrógeno heterocíclico permitirá su valoración por volumetría de neutralización en medio no acuoso, de ácido acético glacial.

2. *Determinación bromatométrica.*

Ensayado este método de valoración, se ha visto la imposibilidad de su aplicación a la determinación del reactivo, encontrándose las mismas dificultades que en el caso ya estudiado de la 5-nitroso-oxina. Los inconvenientes que se presentan son los siguientes:

- 1.º Poca solubilidad del reactivo en medio ácido.
- 2.º Reacción de bromación muy lenta, por lo que había que emplear 30 minutos o más para completar aparentemente la reacción. Este hecho está de acuerdo con las experiencias de Day y Taggart [24] para la bromación de los derivados para de fenoles y aminas.
- 3.º Precipitación de compuestos bromados incompletamente como indica Kolthoff y Belcher [25].
- 4.º El bromato actúa finalmente sobre el reactivo de forma no estequiométrica, produciendo seguramente sustituciones inesperadas del grupo nitroso.

5.º Al adicionar ioduro potásico para terminar iodométricamente la valoración, se produce un precipitado de intenso color rojizo-pardo, difícil apreciar bien el punto final.

Por todo ello, no es posible utilizar esta técnica para la valoración de la 5-nitroso-2-metil-oxina, al mismo tiempo que nos imposibilita posteriormente la determinación por técnica bromatométrica de los diferentes cationes con los que este reactivo forme los complejos correspondientes.

2. *Volumetría potenciométrica de neutralización.*

Análogamente a la 5-nitroso-oxina, se ha efectuado la valoración de la 5-nitroso-2-metil-oxina en medio hidro-alcohólico, utilizando el pH metro Beckman, tipo G, y como electrodos, el de vidrio para alto pH y el calomelanos saturado, de fibra.

*Parte experimental.*

Se pesaron 0,0743 grs. de reactivo, que se disolvieron en 25 ml. de agua destilada y 50 ml. de alcohol etílico neutro, valorando seguidamente con solución de hidróxido sódico 0,1115 M. preparada exenta de carbonatos y valorada previamente frente a ftalato ácido de potasio Clark.

En la tabla núm. XXXIV se dan los valores de los ml. de álcali adicionados y los correspondientes pH y en la gráfica núm. XV puede observarse un marcado salto de pH para un volumen de 3,555 ml. de NaOH 0,1115 N. en la región de pH 10, siendo el salto de 0,66 unidades de pH por 0,10 ml. de NaOH en el momento del salto de pH.

T A B L A X L I I

<i>mls.</i> Na OH 0,1115 N.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta mls.}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta mls.^2}$	<i>mls.</i> Na OH 0,1115 N.	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta mls.}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta mls.^2}$
0,00	5,88			3,40	9,55	2,3	
0,50	6,90			3,50	9,78	6,6	+ 43
1,00	7,97			3,60	10,44	3,1	- 35
2,00	8,48			3,70	10,75	2,3	
2,50	8,72			3,80	10,98		
3,00	9,05			3,90	11,09		
3,10	9,16			4,00	11,19		
3,20	9,23			5,00	11,52		
2,30	9,38			6,00	11,58		

Las condiciones en que se presenta esta volumetría no son favorables y por lo tanto no creemos que pueda utilizarse para la valoración de la 5-nitroso-2-metil-oxina. Sin embargo, teniendo en cuenta que posteriormente hemos de emplear el reactivo en experiencias en las que necesitamos conocer su concentración, la volumetría citada y otras que expondremos a continuación, nos darán un criterio de pureza para considerar el reactivo obtenido y recristalizado tres veces en alcohol etílico, desecado a baja temperatura y dejado estar indefinidamente en un desecador, como de 100 % de pureza, ya que en esta volumetría encontramos un error de + 0,18 %.

3. *Volumetría potenciométrica de neutralización en medio no acuoso.*

Procediendo análogamente a lo realizado con la 5-nitroso-oxina, hemos efectuado la valoración del reactivo en medio de ácido acético glacial-anhídrido acético, con ácido perclórico como agente valorante.

Parte experimental.

0,04060 grs. de 5-nitroso-2-metil-oxina, pesados en microbalanza, consumieron 1,470 ml. de  $\text{HClO}_4$  0,1469 N. utilizando microbureta.

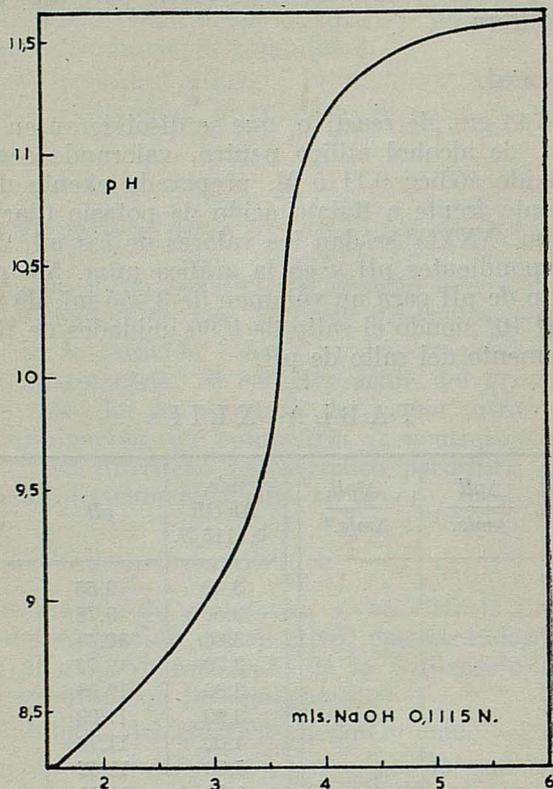


Gráfico XV

TABLA XLIII

<i>mls.</i> $\text{HClO}_4$ 0,1469 N.	<i>mv.</i>	$\frac{\Delta mv}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 mv}{\Delta ml^2}$	<i>mls.</i> $\text{HClO}_4$ 0,1469 N.	<i>mv.</i>	$\frac{\Delta mv}{\Delta ml}$	$\frac{\Delta^2 mv}{\Delta ml^2}$
0,60	487			1,30	557		
0,70	495			1,35	565		
0,80	503			1,40	575		
0,90	512			1,45	600	500	+ 400
1,00	521			1,50	626	520	- 600
1,10	528			1,60	675	490	
1,20	541			1,70	685		

En la tabla núm. XXXV vienen representados los valores de mV. y los ml. de  $\text{HClO}_4$  0,1469 N. correspondientes. En la gráfica núm. XVI puede observarse el salto de potencial, que es menos marcado que en la valoración de la oxina y de la 2-metil-oxina en condiciones semejantes. [8].

GRÁFICA

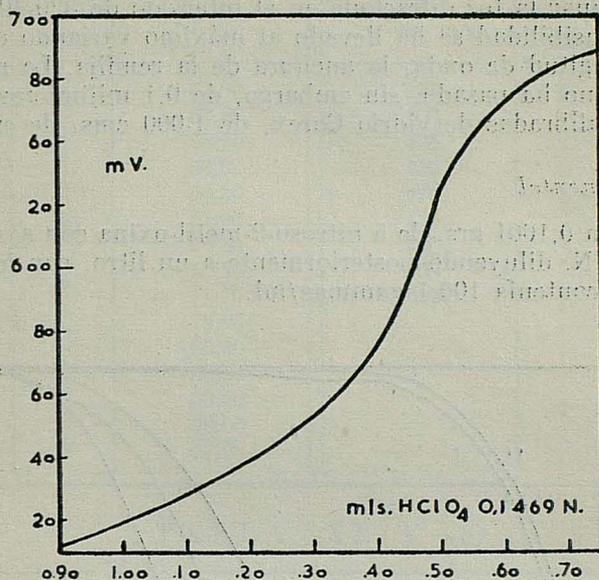


Gráfico XVI

*Valoración en medio no acuoso empleando alfa-naftol-benzoina como indicador visual.*

Utilizando la misma técnica empleada para la 5-nitroso-oxina y la misma solución de ácido perclórico 0,0584 N. frente a aftalato ácido de potasio, hemos encontrado los siguientes valores:

TABLA XLIV

Dtición.	gramos de 5-nitroso-2-metil-oxina empleados	0,0584 N. ml. de $\text{HClO}_4$	Gramos encontrados	Error %
I	0,02677	2,440	0,02680	+ 0,11
II	0,01256	1,134	0,01246	- 0,80
III	0,01820	1,662	0,01825	+ 0,27

C. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

Hemos realizado los espectros de absorción de la 5-nitroso-2-metil-oxina en soluciones acuosas a diferentes pH y a una temperatura ambiente de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , utilizando un espectrofotómetro Beckman, modelo DU, con lámpara de wolframio en el intervalo de 320-850 milimicras, usando filtro Corex para eliminar la luz difractada en el intervalo de 320-400 milimicras. El control de sensibilidad se ha llevado al máximo variando adecuadamente para cada longitud de onda, la anchura de la rendija. La anchura de la banda espectral no ha pasado, sin embargo, de 0,1 milimicras. Se han utilizado cubetas calibradas de vidrio Corex, de 1.000 cms. de espesor.

*Parte experimental.*

Se disolvieron 0,1001 grs. de 5 nitroso-2-metil-oxina con ayuda de 20 ml. de NaOH 0,1115 N. diluyendo posteriormente a un litro, con lo que la solución de partida contenía 100,1 gammas/ml.

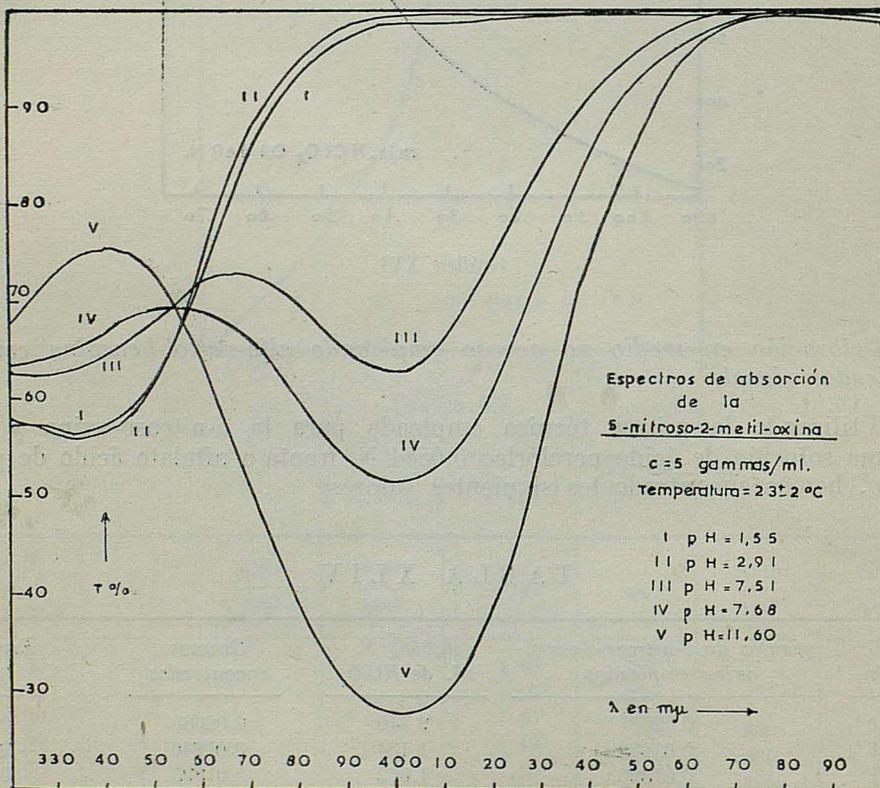


Gráfico XVII

TABLA XLIV (a)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C
I		5,00	1,55	23 ± 2

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	57,00	395	⇋	98,00
325		57,30	400		98,30
330		56,70	405		99,20
335		56,05	410		99,50
340		56,30	420		99,90
345		57,90	430		100,00
350		60,50	450		100,00
355		65,20	500		100,00
360		71,70	600		100,00
365		78,90			
370		85,40			
375		90,30			
380		93,60			
385		96,00			
390		⇋	97,20		

TABLA XLIV (b)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C
II		5,00	2,91	23 ± 2

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	57,60	395	⇋	97,40
325		57,20	400		97,90
330		56,45	410		98,50
335		55,90	420		98,80
340		56,80	430		98,90
345		58,70	440		99,00
350		61,80	450		99,10
355		66,25	460		99,20
360		72,60	470		99,30
365		79,50	480		99,20
370		85,40	490		99,40
375		89,90	500		99,50
380		93,20	550		99,80
385		95,20	600		99,80
390		⇋	96,50		

TABLA XLIV (c)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C	
III		5,00	7,51	23 ± 2	

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	62,80	395	↓ Foto tubo ↑	63,90
325		62,20	400		62,70
330		62,20	405		67,80
335		62,90	410		69,50
340		64,00	420		73,00
345		69,80	430		81,80
350		67,80	440		89,80
355		69,95	450		95,40
360		72,00	460		98,50
365		73,00	470		99,80
370		73,10	480		100,00
375		72,00	500		100,00
380		70,00	550		100,00
385		67,80	600		100,00
390		65,70			

TABLA XLIV (d)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C	
IV		5,00	7,68	23 ± 2	

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	↑ Foto tubo AZUL ↓	63,40	395	↓ Foto tubo ↑	51,90
325		63,70	400		51,05
330		64,40	410		53,40
335		65,40	420		61,20
340		66,70	430		73,10
345		67,90	440		84,80
350		68,70	450		92,50
355		69,00	460		96,90
360		69,00	470		98,50
365		68,10	480		98,60
370		66,00	490		98,70
375		63,10	500		99,00
380		60,00	550		99,40
385		56,70	600		99,50
390		53,90			

TABLA XLIV (e)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C	
V		5,00	11,05	23 ± 2	

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	67,30	395	Foto tubo	28,10
325		69,80	400		27,10
330		72,30	410		29,80
335		74,70	420		38,80
340		75,00	430		55,10
345		75,90	440		73,70
350		73,50	450		87,50
355		69,50	460		95,50
360		63,90	470		98,20
365		57,50	480		98,60
370		50,80	490		98,70
375		44,40	500		99,00
380		38,70	550		99,50
385		34,00	600		99,80
390		30,60			

TABLA XLIV (f)

Solución		Concentración gammas/mls.	pH	Temp. ° C	
VI		5,00	11,60	23 ± 2	

$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %	$\lambda$ en $m\mu$	Foto tubo	T %
320	Foto tubo AZUL	67,20	395	Foto tubo	28,20
320		69,70	400		27,10
330		72,50	405		28,20
335		74,90	410		29,60
340		76,00	420		38,80
345		75,85	430		55,10
350		73,40	440		73,40
355		69,20	450		87,50
360		63,80	460		95,60
365		57,60	470		98,30
370		50,65	480		98,80
375		44,45	500		99,00
380		38,80	600		100,00
385		34,00			
390		30,50			

Para llevar el pH de las soluciones a los valores indicados en las tablas siguientes, se utilizaron: ácido clorhídrico 0,1 N. Cloruro potásico 0,1 M. Acido acético 0,1 N. Acetato sódico 0,1 M. Hidróxido sódico 0,1 N. Procurando que en todos los casos la fuerza iónica sea del mismo orden.

Dado que las soluciones de estas determinaciones previas estaban poco tamponadas, se consideró conveniente determinar el pH de las mismas, antes y después de las determinaciones espectrofotométricas.

Del estudio de las curvas de absorción obtenidas, figura núm. XVII, puede observarse que la 5-nitroso-2-metil-oxina, presenta en medio alcalino un máximo de transmitancia a 340 milimicras, un mínimo a 400 milimicras, dos puntos de inflexión, uno para 370 y otro para 435 milimicras y un punto isobéptico a 355 milimicras.

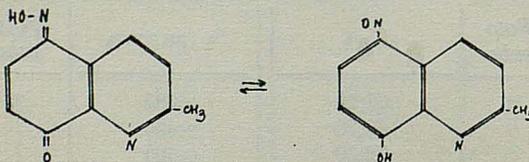
Para longitudes de onda superiores a 500 milimicras y para las concentraciones de reactivo estudiadas, la transmitancia es prácticamente del 100 %.

En medio ácido, la 5-nitroso-2-metil-oxina presenta un mínimo de transmitancia a 335 milimicras, y a partir de este valor de la longitud de onda, la transmitancia crece continuamente.

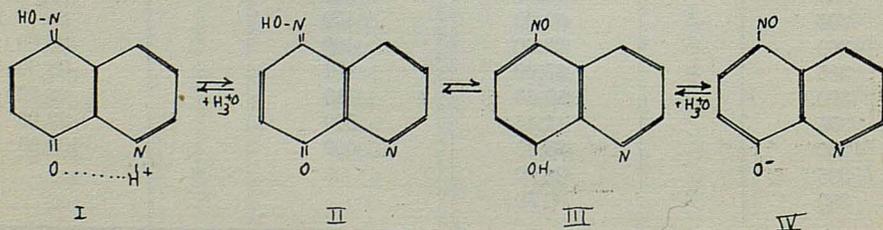
Si se comparan estos resultados con los obtenidos para la 5-nitroso-oxina, se podrá observar inmediatamente una semejanza extraordinaria, tanto en la forma general de las curvas de absorción, como en la localización de los máximos, mínimos, etc., de las mismas.

Tal semejanza de los espectros de absorción, especialmente en la zona ultravioleta próxima y visible, era de esperar, si se tiene presente la semejanza estructural y electrónica de la 5-nitroso-oxina y de la 5-nitroso-2-metil-oxina, dado el pequeño influjo que el grupo metilo en posición 2, podía efectuar sobre aquélla.

Teniendo en cuenta el equilibrio tautomérico citado al tratar de la 5-nitroso-oxina, en este caso también es posible la tautomería nitroso-fenol-oximiniquinona:



y en consecuencia, las dos etapas de la disociación pueden expresarse de la siguiente forma:



En el punto isobéptico de 355 milimicras de la zona alcalina, según lo expuesto, deben ser iguales los coeficientes de extinción molar de las formas III y IV.

### 2. *Variación de la absorbancia en función del tiempo.*

Para estudiar la influencia del tiempo en las lecturas espectrofotométricas, se efectuaron una serie de medidas con las soluciones anteriores, no observándose ninguna modificación apreciable de la transmitancia al cabo de 10,24 y 48 horas de dejar estar las soluciones en los matraces herméticamente cerrados, para evitar un posible cambio del pH debido al anhídrido carbónico del aire en las soluciones alcalinas. Para mayor seguridad se volvió a comprobar el pH de las mismas, no teniéndose en consideración aquellas soluciones en las que la variación del pH fuera apreciable. En particular, la mayor atención se prestó a las soluciones francamente alcalinas, por ser las que posteriormente se han de aplicar en las determinaciones espectrofotométricas.

Este hecho de una mayor seguridad en el trabajo, aun cuando en todas las determinaciones espectrofotométricas, las lecturas se han hecho en un intervalo de 1 a 2 horas después de preparar las soluciones.

### 3. *Variación de la absorbancia a diferentes longitudes de onda en función del pH.*

En las tablas expuestas anteriormente de los espectros de absorción de la 5-nitroso-2-metil-oxina, se observa inmediatamente, que para cada longitud de onda, existe un intervalo de pH de 7 a 8, en donde la absorbancia o densidad óptica sufre una variación muy grande; también entre 2 y 3 unidades de pH hay una variación de la absorbancia, pero mucho menos marcada que la anterior.

Puede observarse, por otra parte, que para pH superiores a 11, el valor de la transmitancia para cada longitud de onda permanece constante, por lo que en las determinaciones espectrofotométricas posteriores, hemos de poner las soluciones a un pH superior al indicado.

Por otra parte, la variación de la transmitancia citada anteriormente en el intervalo de 7 a 8 y de 2 a 3 unidades de pH, nos da una idea de los valores de las constantes de acidez del reactivo, que posteriormente hemos de determinar espectrofotométricamente, siguiendo el método de Näsanen.

### 4. *Comprobación de la ley de Bouguer-Lambert para longitudes de onda de 340 y 400 milimicras en medio alcalino.*

Se tomaron estas longitudes de onda, correspondientes al mínimo, punto de inflexión y máximo de absorbancia respectivamente de la 5-nitroso-2-metil-oxina en la zona alcalina, por idénticas razones a las expuestas en el caso de la 5-nitroso-oxina.

Parte experimental.

Se pasaron exactamente 0,1000 grs. de 5-nitroso-2-metil-oxina que se disolvieron en la mínima cantidad de solución de hidróxido sódico 0,1 N. aproximadamente, diluyendo a continuación a un litro, con lo que la solución de partida contenía 100 gammas/ml. de reactivo. A partir de esta solución y por dilución adecuada se prepararon las soluciones que se indi-

T A B L A X L V

Solución	Conc. $\gamma$ /mls.	$\lambda = 340 \text{ m}\mu$		$\lambda = 370 \text{ m}\mu$		$\lambda = 400 \text{ m}\mu$	
		T %	Absb.	T %	Absb.	T %	Absb.
1		94,60	0,024	87,20	0,059	78,00	0,113
2	3	84,10	0,075	65,90	0,181	45,90	0,338
3	5	76,00	0,119	50,65	0,295	27,10	0,567
4	7	67,50	0,171	38,50	0,415	16,30	0,788
5	10	57,05	0,244	26,30	0,580	7,63	1,117
6	12	50,80	0,294	20,10	0,697	4,49	1,348
7	15	43,30	0,363	13,60	0,866	2,05	1,69
8	20	33,20	0,479	7,25	1,140	0,61	—
9	25	25,05	0,600	3,70	1,43	0,15	—
10	30	19,25	0,716	1,92	—	—	—

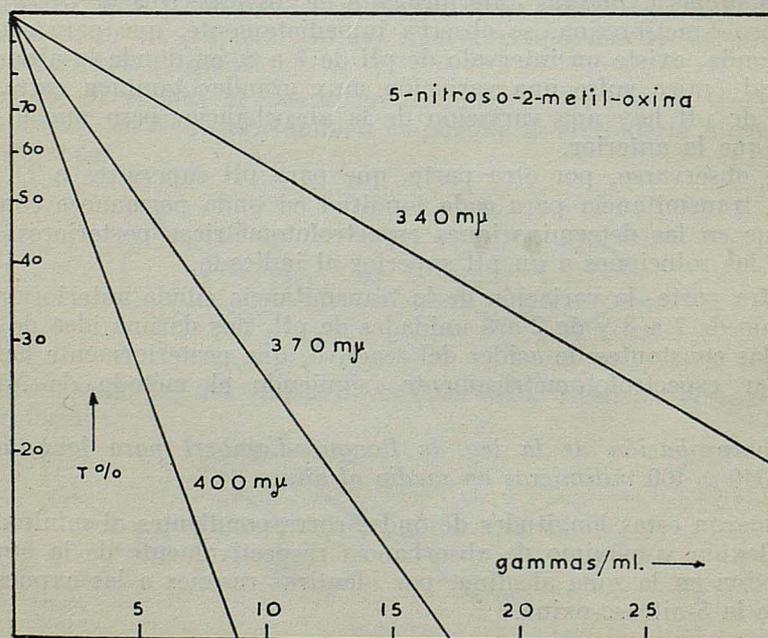


Gráfico XVIII

can en la tabla núm. XLV. En todos los casos se añadió 25 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1 N. por cada 100 ml. de volumen final, con objeto de que la solución quede a un pH superior a 11 y al mismo tiempo las soluciones tengan la misma fuerza iónica, que en nuestro caso es de 0,025 m/l.

En la tabla núm. XLV aparecen los resultados obtenidos, de los que ha resultado las rectas de la gráfica núm. XVIII, apreciándose que la ley de Bouguer-Lambert se cumple hasta una concentración de 30 gammas/ml. en medio alcalino para 340 milimicras. Para 370 y 400 milimicras por la mayor absorción de las soluciones para estas longitudes de onda, las lecturas de la transmitancia caen en un extremo de la escala para concentraciones superiores a 15 y 8 gammas/ml. respectivamente.

#### 5. Valores de los coeficientes de extinción molar

En la tabla siguiente se dan los valores de los coeficientes de extinción molar de la 5-nitroso-2-metil-oxina en medio alcalino, calculados por el método de los mínimos cuadrados a partir de los datos de la tabla número LXII.

T A B L A X L V I

<i>Longitud de onda</i>	<i>Fuerza iónica</i>	<i>log. Coef. Ext. Molar</i>
340	0,03 M.	3,662
370	0,03 M.	4,040
400	0,03 M.	4,325

#### 6. Comprobación de la ley de Bouguer-Lambert para todo el intervalo de longitudes de onda de 320-600 milimicras.

Con objeto de comprobar el cumplimiento de la ley de Bouguer-Lambert para la 5-nitroso-2-metil-oxina, para todas las longitudes de onda comprendidas entre 320-600 milimicras, ley que por otra parte deben cumplir estas soluciones para poder aplicar el método de Näsanen [26] de determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez del reactivo, hemos realizado de forma análoga el caso de la 5-nitroso-oxina, las determinaciones que se indican en las tablas siguientes.

Como puede observarse en la gráfica núm. XIX la ley de Bouguer-Lambert se cumple en todo el intervalo citado, hasta una concentración de 15 gammas/ml.

De forma análoga se comprobó el cumplimiento de la ley de Bouguer-Lambert en medio francamente ácido, de ácido clorhídrico 0,1 N. en el intervalo de 320-450 milimicras, hasta una concentración de 15 gammas/ml. de 5-nitroso-2-metil-oxina.

TABLA XLVI (a)

Solución I		Concentración gammas/ml.		pH	
		5,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	67,20	0,173	390	30,50	0,516
325	69,70	0,157	395	28,20	0,550
330	72,50	0,140	400	27,10	0,568
335	74,90	0,126	405	28,20	0,550
340	76,00	0,120	410	29,60	0,529
345	75,85	0,121	420	38,80	0,412
350	73,40	0,135	430	55,10	0,259
355	69,20	0,160	440	73,60	0,134
360	63,80	0,196	450	87,50	0,058
365	57,60	0,240	460	95,60	0,020
370	50,65	0,296	470	98,30	
375	44,50	0,353	480	98,80	
380	38,80	0,412	490	99,00	
385	34,00	0,470	500	99,10	

TABLA XLVI (b)

Solución II		Concentración gammas/ml.		pH	
		10,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	44,10	0,356	390	9,82	1,008
325	47,65	0,322	395	8,32	1,080
330	51,60	0,287	400	7,63	1,118
335	55,00	0,260	410	8,81	1,055
340	57,05	0,244	420	14,80	0,830
345	57,00	0,244	430	29,15	0,535
350	54,05	0,314	440	52,20	0,282
355	48,50	0,267	450	75,25	0,124
360	41,20	0,385	500	97,60	0,011
365	39,80	0,471	500	98,70	0,006
370	26,30	0,580	600	99,00	
375	20,25	0,694			
380	15,50	0,810			
385	11,90	0,925			

TABLA XLVI (c)

Solución		Concentración gammas/ml.		pH	
III		12,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	37,20	0,430	390	6,06	1,218
325	40,95	0,388	395	4,95	1,305
330	44,80	0,349	400	4,49	1,348
335	48,45	0,315	410	5,31	1,275
340	50,80	0,294	420	10,02	0,999
345	50,60	0,296	430	22,50	0,648
350	47,40	0,324	440	45,25	0,344
355	41,65	0,380	450	70,25	0,153
360	34,50	0,461	500	95,90	0,018
365	27,00	0,569	550	96,60	0,015
370	20,10	0,699	600	98,80	0,005
375	14,60	0,836			
380	10,61	0,975			
385	7,75	1,111			

TABLA XLVI (d)

Solución		Concentración gammas/ml.		pH	
IV		15,00		> 11	
$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.	$\lambda$ en $m\mu$	T %	Absb.
320	29,85	0,525	390	3,00	1,523
325	33,30	0,478	395	2,22	1,654
330	37,20	0,430	400	2,05	1,69
335	41,00	0,387	410	2,52	1,60
340	43,30	0,364	420	5,62	1,250
345	43,05	0,366	430	15,70	0,804
350	39,80	0,400	440	37,60	0,425
355	34,00	0,469	450	65,20	0,186
360	26,60	0,575	500	96,60	0,015
365	19,60	0,708	550	97,50	0,011
370	13,60	0,867	600	98,80	0,005
375	9,15	1,039			
380	6,02	1,022			
385	4,02	1,396			

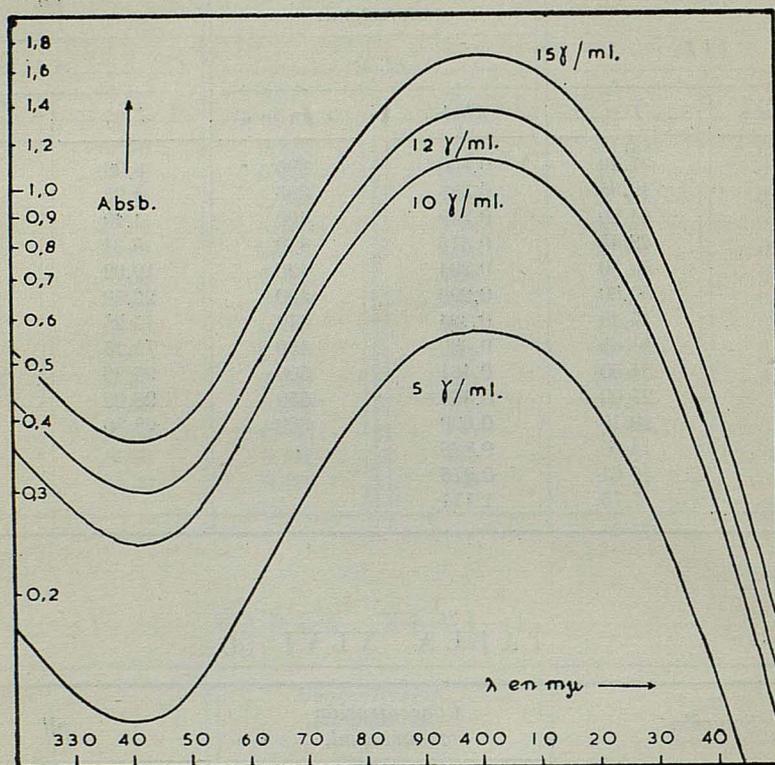


Gráfico XIX

## V. ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

### E. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES TERMODINÁMICAS DE ACIDEZ DEL REACTIVO

La marcada variación de la absorbancia de las soluciones de la 5-nitroso-2-metil-oxina en los intervalos de 7 a 8 y de 2 a 3 unidades de pH, como se ha indicado al tratar del espectro de absorción del reactivo a diferentes pH, por una parte y por otra, la pequeña solubilidad del reactivo en agua, nos ha llevado a utilizar la técnica espectrofotométrica para la determinación de las constantes termodinámicas de acidez de la 5-nitroso-2-metil-oxinas, ya que, como pudimos observar en la determinación potenciométrica de las constantes de acidez de la 5-nitroso-oxina, la pequeña solubilidad del reactivo en agua, presenta en este método, el inconveniente de determinar el pH de soluciones muy ligeramnte tamponadas, inconveniente tanto mayor si se tiene presente que a partir del pH observado ha de calcularse el valor de  $m_{H_3O^+}$  y en la ecuación correspondiente figura el término:

$$\lg \left[ \frac{m_r}{m_{Cl^-} - m_{H_3O^+}} - 1 \right]$$

Stone y Friedman [27] utilizaron el siguiente método espectrofotométrico para la determinación de las constantes de acidez de la oxina, método igualmente utilizado por Irving, Ewart y Wilson [28], con ligeras modificaciones.

Estos autores utilizan el símbolo K para las constantes termodinámicas, y K' para las constantes de acidez de Brönstead, definidas por las ecuaciones:

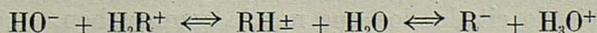
$$K_1' = \frac{[HR^\pm]}{[H_2R^+]} \cdot Q_{H_3O^+} \quad K_2' = \frac{[R^-]}{[HR^\pm]} \cdot Q_{H_3O^+}$$

Estas constantes están relacionadas con las constantes de acidez ácida y básica  $K_a$  y  $K_b$ , por las ecuaciones:

$$K_1' = \frac{K_w}{K_b} \quad K_2' = K_a \quad K_1 = K_1' \cdot \frac{\gamma_{HR^\pm}}{\gamma_{H_2R^+}} \quad K_2 = K_2' \cdot \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{HR^\pm}}$$

El fundamento del método es el siguiente:

En solución acuosa, en virtud de las reacciones siguientes:



existe un equilibrio entre los iones  $H_3O^+$ ,  $R^-$ ,  $H_2R^+$  y el reactivo en forma no disociada  $HR^\pm$ .

Si para una determinada longitud de onda,  $E_i$  es la absorbancia de una solución del reactivo en un tampón de pH igual al punto isoeléctrico, y  $E_b$  la absorbancia o densidad óptica de una solución suficientemente alcalina y con la misma concentración de reactivo, donde  $pH \gg pK_2'$ , de modo que  $[R^-] \gg [HR^\pm] \gg [H_2R^+]$  y  $E_a$  la absorbancia de una solución donde  $pH \ll pK_1$  y por lo tanto  $[H_2R^+] \gg [HR^\pm] \gg [R^-]$  puede demostrarse que la absorbancia de una solución donde  $pH = pK_1'$  viene dada por la expresión:

$$E_{pK_1'} = \frac{\left[ E_i + E_a + E_b \cdot \frac{K_2'}{K_1'} \right] + (2 E_i - E_a - E_b) \sqrt{\frac{K_2'}{K_1'}}}{2 + \frac{K_2'}{K_1'}}$$

y una expresión semejante para  $E_{pK_2'}$ . Todas las soluciones deben tener la misma fuerza iónica para que sean comparables las absorbancias.

Si la relación  $K_2'/K_1'$  es menor de  $10^{-4}$ , la expresión anterior puede simplificarse, obteniendo las ecuaciones:

$$E_{pK_1'} = \frac{1}{2} [E_i + E_a]$$

$$E_{pK_2'} = \frac{1}{2} [E_i + E_b]$$

pudiéndose aplicar la ecuación completa si se quieren obtener resultados más precisos, aplicando el método de las aproximaciones sucesivas.

Como  $\gamma_{HR^\pm}$  no difiere mucho de la unidad, los coeficientes de actividad  $\gamma_{H_2R^+}$  y  $\gamma_{R^-}$  pueden considerarse iguales a los coeficientes de actividad medios de unión monovalente a la misma fuerza iónica, y calcularse mediante la ecuación de Debye-Hückel.

Este método, naturalmente, ha de aplicarse a aquellos reactivos para los que las especies iónicas  $R^-$  y  $H_2R^+$  y el reactivo sin disociar  $HR^\pm$ , tengan coeficientes de extinción molar muy diferentes entre sí o lo que es lo mismo, que su espectro varíe marcadamente con el pH de las soluciones, como es nuestro caso.

La concentración del reactivo debe ser tal, que la densidad óptica o absorbancia sea función lineal de la concentración para las tres especies absorbentes, y que las absorbancias sean aditivas. Lo primero equivale a decir que se cumpla la ley de Bouguer-Lambert para las tres formas absorbentes ( $R^-$ ,  $HR^\pm$ ,  $H_2R^+$ ) es decir, en medio francamente ácido ( $H_2R^+$ ); en el punto isoeléctrico ( $pH = \frac{1}{2}(pK_1' + pK_2')$ ;  $HR^\pm$ ); y en medio francamente alcalino ( $R^-$ ); como ya se ha comprobado anteriormente para la 5-nitroso-2-metil-oxina. La segunda condición la aditividad de las absorbancias, no hay posibilidad de comprobarla previamente, y serán los resultados obtenidos al aplicar el método citado, los que nos lo comprueben.

Phillips y Merritt [29] utilizaron también este método para la determinación de las constantes de acidez de la oxina.

Nasanen y colaboradores [26] han efectuado la determinación de las constantes de disociación de la oxina, empleando una técnica espectrofotométrica más elaborada y que difiere sustancialmente de la ya expuesta. Al mismo tiempo utilizan un intervalo de fuerzas iónicas, en lugar de una fuerza iónica constante como necesariamente había que hacerse en el método anterior.

Llamando análogamente  $K_1'$  y  $K_2'$  a

$$K_1' = \frac{[\text{HR}^\pm]}{[\text{H}_2\text{R}^+]} \cdot Q_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{y} \quad K_2' = \frac{[\text{R}^-]}{[\text{HR}^\pm]} \cdot Q_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

las constantes termodinámicas vendrán expresadas por:

$$K_1 = K_1' \cdot \frac{\gamma_{\text{HR}^\pm}}{\gamma_{\text{H}_2\text{R}^+}}$$

$$K_2 = K_2' \cdot \frac{\gamma_{\text{R}^-}}{\gamma_{\text{HR}^\pm}}$$

Si las tres especies absorbentes  $\text{R}^-$ ,  $\text{HR}^\pm$  y  $\text{H}_2\text{R}^+$  cumplen la ley de Bouguer-Lambert y las absorbencias son aditivas en el intervalo de concentraciones utilizadas, deberá cumplirse:

$$\epsilon_{\text{HR}^\pm} \cdot [\text{HR}^\pm] + \epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+} \cdot [\text{H}_2\text{R}^+] + \epsilon_{\text{R}^-} \cdot [\text{R}^-] = \epsilon [\text{HR}^\pm + \text{H}_2\text{R}^+ + \text{R}^-]$$

siendo  $\epsilon$  los coeficientes de extinción molar:

$\epsilon_{\text{HR}^\pm}$  coeficiente de extinción molar en el punto isoeléctrico.

$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+}$  coeficiente de extinción molar, valor límite en medio ácido.

$\epsilon_{\text{R}^-}$  coeficiente de extinción molar, valor límite en medio alcalino.

Reagrupando la ecuación anterior y sustituyendo, tenemos:

$$\epsilon - \epsilon_{\text{HR}^\pm} + (\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+}) \cdot \frac{Q_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_1'} + (\epsilon - \epsilon_{\text{R}^-}) \cdot \frac{K_2'}{Q_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 0.$$

Midiendo  $\epsilon$  ( $\epsilon = \text{absb.}/l.c.$ , donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar; absb. la absorbancia o densidad óptica; "l" el espesor de la cubeta = 1.000 cm.; y "c" la concentración del reactivo en moles por litro en soluciones suficientemente ácidas y alcalinas, se pueden obtener los valores de  $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+}$  y  $\epsilon_{\text{R}^-}$  respectivamente. Efectuando las medidas en el punto isoeléctrico se tiene el valor de  $\epsilon_{\text{HR}^\pm}$ .

La determinación de  $\epsilon$  a un valor de pH próximo a  $pK_1'$ , dará el valor de  $K_1'$  en la ecuación anterior; análogamente, determinando el valor de  $\epsilon$  a un pH próximo a  $pK_2'$  se obtendrá el valor de  $K_2'$ .

Si la relación  $K_2'/K_1'$  es menor de  $10^{-4}$ , la expresión anterior puede simplificarse, despreciando el término en  $K_1'$  o en  $K_2'$  respectivamente, quedando las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm} + (\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^+}) \cdot \frac{Q_{H_3O^+}}{K_1'} &= 0 \quad '' \\ \varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm} + (\varepsilon - \varepsilon_{R^-}) \cdot \frac{K_2'}{a_{H_3O^+}} &= 0 \quad '' \\ K_1' &= - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^+}}{\varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm}} \cdot Q_{H_3O^+} = - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{H_2R^+}}{\varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm}} \cdot 10^{-pH} \\ K_2' &= - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm}}{\varepsilon - \varepsilon_{R^-}} \cdot Q_{H_3O^+} = - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{HR^\pm}}{\varepsilon - \varepsilon_{R^-}} \cdot 10^{-pH} \end{aligned}$$

Conocidos  $K_1'$  y  $K_2'$ , es posible ahora volver a calcular un valor más preciso para  $\varepsilon_{HR^\pm}$  e incluso para  $\varepsilon_{H_2R^+}$  y  $\varepsilon_{R^-}$  si se considera necesario.

Los tampón empleados en esta técnica espectrofotométrica son: ácido clorhídrico-cloruro potásico-acetato sódico-ácido acético acético-fosfato monopotásico-tetraborato sódico-hidróxido sódico.

Conociendo la fuerza iónica de las soluciones, que prácticamente procede en su totalidad del tampón empleado y del cloruro potásico añadido, a partir de la composición del tampón y de la concentración de cloruro potásico agregado, puede calcularse las constantes termodinámicas a partir de los valores  $K_1'$  y  $K_2'$  obtenidos sin más que aplicar la ecuación de Debye-Hückel, o bien se puede proceder a la inversa, aplicando al método de los mínimos cuadrados, con lo que simultáneamente se obtienen los coeficientes de la ecuación de Debye-Hückel.

Hemos de hacer notar, sin embargo, que el trabajo citado de Nasanen, el autor emplea soluciones de fuerza iónica excesivamente grandes, hasta 4 M., fuerza iónica que cae fuera del intervalo de validez de las ecuaciones de Debye-Hückel, por lo que nosotros emplearemos fuerzas iónicas de 0,1 M. como máximo.

#### *Parte experimental.*

Se disolvieron 0,1000 grs. de 5-nitroso-2-metil-oxina en la mínima cantidad de solución de hidróxido sódico 0,1 N, aproximadamente, evitando de esta forma el empleo de alcohol etílico, pues Irving y colaboradores [2] observaron que originaba resultados erróneos en las determinaciones en la zona ultravioleta. Seguidamente se diluye a un litro, en un matraz aforado. Esta solución contiene, por lo tanto, 100 gammas/ml. y será la que se utilice en todas las experiencias siguientes:

1. Determinación de  $\epsilon_{H_2R^+}$ 

Se prepararon las soluciones que se indican en la tabla núm. XLVII utilizando tampón de ácido clorhídrico 0,1 N. cloruro potásico 0,1 M., diluyendo a 100 ml. y midiendo seguidamente sus transmitancias en el intervalo de 320-500 milimicras a la temperatura ambiente.

TABLA XLVII

Solución	Conc. $\gamma/ml.$	mls. HC 1 0,1 N	mls. KC 1 0,1 M	Fuerza iónica $\mu$	pH	mr M/l.
I	10,00	90	—	0,09	1,11	$5,30_6 \cdot 10^{-5}$
II	"	40	25	0,065	1,46	"
III	"	25	25	0,050	1,68	"
IV	"	15	25	0,040	1,87	"
V	"	10	25	0,035	2,09	"
VI	15,00	5	25	0,030	2,47	$7,96 \cdot 10^{-5}$

La fuerza iónica de estas soluciones procede totalmente del tampón empleado, ya que la concentración iónica de la solución del reactivo es prácticamente despreciable.

La concentración de 5-nitroso-2-metil-oxina en estas soluciones es de 10 gammas/ml. o bien  $5,30_6 \cdot 10^{-5}$  M/l.

En las tablas siguientes se dan los valores encontrados de la transmitancia, absorbancia y el correspondiente valor del logaritmo del coeficiente de extinción molar.

Puede observarse que dentro de los errores experimentales, el logaritmo del coeficiente de extinción molar tiende a un valor límite a medida que el pH de la solución disminuye; este valor límite es precisamente el logaritmo del coeficiente de extinción molar de la especie iónica  $H_2R^+$ .

En aquellas soluciones en las que el pH es lo suficientemente bajo, como para el coeficiente de extinción tenga un valor próximo al límite antes señalado, la fuerza iónica en la solución afecta escasamente en el valor del logaritmo del coeficiente de extinción molar de la especie iónica  $H_2R^+$ .

Por otra parte, en los estudios espectrofotométricos, no se ha llegado a establecer una teoría ni relación matemática alguna, sobre la variación del espectro de absorción en función de la fuerza iónica de la solución, de moléculas neutras o apróticas, o de iones  $H_2R^+$ ,  $R^-$  a valores extremos del pH.

Por todo lo expuesto, en el presente trabajo, lo que se determina realmente, es el valor medio del coeficiente de extinción molar de las especies  $H_2R^+$ ,  $HR^\pm$  y  $R^-$  para fuerzas iónicas de 0,1 M. como máximo.

TABLA XLVII (a)

Solución		$pH$	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ}C$	
I		1,11	0,09	23 $\pm$ 2	

$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\log \epsilon$	$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\lambda$ en $m\mu$
320	31,60	3,974	380	88,00	3,019
325	31,80	3,971	385	92,60	2,798
330	31,30	3,977	390	95,10	2,613
335	30,60	3,986	395	97,00	2,395
340	31,00	3,981	400	98,30	2,172
345	32,80	3,959	410	99,40	1,689
350	36,00	3,922	420	99,90	
355	41,90	3,852	430	100,00	
360	50,50	3,747	440	100,00	
365	61,70	3,596	450	100,00	
370	72,20	3,425	480	100,00	
375	81,50	3,223	500		

TABLA XLVII (b)

Solución		$pH$	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ}C$	
II		1,46	0,065	23 $\pm$ 2	

$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\log \epsilon$	$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\log \epsilon$
320	31,25	3,978	380	87,60	3,034
325	31,60	3,974	385	92,00	2,831
330	31,00	3,981	390	94,80	2,639
335	30,60	3,986	395	96,50	2,465
340	30,95	3,981	400	97,80	2,261
345	32,70	3,961	410	99,00	1,918
350	36,00	3,922	420	99,70	
355	41,80	3,853	430	99,90	
360	50,60	3,745	450	100,00	
365	61,30	3,602	480	100,00	
370	72,10	3,429	500	100,00	
375	81,15	3,232			

TABLA XLVII (c)

Solución			Temp. °C		
III			23 ± 2		
pH			Fuerza iónica μ		
1,68			0,050		
λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	32,05	3,968	380	88,50	3,000
325	32,20	3,967	385	93,05	2,770
330	31,60	3,974	390	95,70	2,555
335	31,10	3,980	395	97,30	2,35
340	31,60	3,974	400	98,60	2,06
345	33,20	3,955	410	99,60	1,51
350	36,60	3,924	420	100,00	
355	42,60	3,843	430	100,00	
360	51,30	3,737	440	100,00	
365	62,25	3,588	450	100,00	
370	73,00	3,410	480	100,00	
375	82,10	3,207	500		

TABLA XLVII (d)

Solución			Temp. °C		
IV			23 ± 2		
pH			Fuerza iónica μ		
1,87			0,040		
λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	32,30	3,965	380	88,40	3,000
325	32,40	3,964	385	92,00	2,770
330	31,95	3,969	390	94,20	2,564
335	31,20	3,978	395	95,80	2,35
340	31,70	3,972	400	96,50	2,06
345	33,30	3,954	410	97,50	1,51
350	36,70	3,913	420	97,80	
355	42,60	3,843	430	98,10	
360	51,25	3,737	440	98,30	
365	62,50	3,564	450	98,50	
370	73,00	3,410	480	99,00	
375	82,05	3,207	500	99,50	

TABLA XLVII (e)

Solución		$\rho H$	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ} C$	
V		2,09	0,035	23 $\pm$ 2	
$\lambda$ en $m \mu$	T %	$\log \epsilon$	$\lambda$ en $m \mu$	T %	$\log \epsilon$
320	32,00	3,969	380	88,25	3,009
325	32,00	3,969	385	92,90	2,780
330	31,40	3,976	390	95,40	2,584
335	31,00	3,981	395	97,00	2,395
340	31,50	3,975	400	98,30	2,14
345	33,20	3,955	410	99,20	1,82
350	36,60	3,924	420	99,80	
355	42,60	3,843	430	100,00	
360	51,30	3,737	440	100,00	
365	62,15	3,590	450	100,00	
370	72,90	3,412	480	100,00	
375	82,05	3,208	500		

TABLA XLVII (f)

Solución		$\rho H$	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ} C$	
VI		2,47	0,030	23 $\pm$ 2	
$\lambda$ en $m \mu$	T %	$\log \epsilon$	$\lambda$ en $m \mu$	T %	$\log \epsilon$
320	18,80	3,959	380	82,60	3,017
325	18,70	3,961	385	89,10	2,798
330	18,05	3,970	390	92,80	2,609
335	17,80	3,973	395	95,30	2,42
340	18,05	3,970	400	97,10	2,21
345	20,00	3,943	410	98,70	1,85
350	23,00	3,903	420	99,50	
355	28,60	3,834	430	99,80	
360	37,60	3,727	440	100,00	
365	49,95	3,577	450	100,00	
370	62,40	3,410	480	100,00	
375	74,05	3,214	500		

2. *Determinación de  $\epsilon_{HR} \pm$* 

De la marcada variación de la absorbancia en los intervalos de pH 7-8 y 2-3, citada al tratar del espectro de absorción de la 5-nitroso-2-metil-oxina, puede deducirse de una forma aproximada, que el valor del punto isoelectrico ( $pH = \frac{1}{2}(pK_1' + pK_2')$ ), debe ser próximo a 5, por ello, se han preparado las soluciones que se indican en la tabla núm. XLVIII empleando tampón de ácido acético-acetato sódico, añadiendo solución de cloruro potásico 0,1 M. hasta llevar la fuerza iónica al intervalo de valores deseado.

En las tablas siguientes, se reseñan los valores encontrados para el logaritmo coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{HR} \pm$ . Como ya indicamos al tratar en la parte teórica del procedimiento, una vez conocidos los valores de  $pK_1'$  y  $pK_2'$  con alguna aproximación, podemos hacer una elección más precisa del valor del punto isoelectrico y en consecuencia, tomar de estos valores del coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{HR} \pm$  el que esté más próximo al punto isoelectrico.

TABLA XLVIII

Solución	mls. H Ac 0,1 N	mls. Na Ac 0,1 M	mls. KC 1 0,1 M	Fuerza iónica $\mu$	pH	mr M/l.
I	15	20	30	0,050	4,60	$5,30_6 \cdot 10^{-5}$
II	15	25	25	0,050	4,70	"
III	10	15	20	0,035	4,72	"
IV	10	20	20	0,040	4,83	"
IV	7	20	25	0,045	4,96	"
VI	5	20	25	0,045	5,14	"

3. *Determinación de  $\epsilon_{R^-}$* 

Procediendo análogamente, hemos obtenido los valores del coeficiente de extinción molar de la especie iónica  $R^-$ ; la única modificación introducida, en tres de las soluciones que se indican en la tabla núm. XLI, ha sido la de reducir la concentración del reactivo a 5 gammas/ml. ( $2,65 \cdot 10^{-5}$  M/l.), con objeto de que, debido a la mayor absorción de los iones  $R^-$ , llevar las lecturas espectrofotométricas en las longitudes de onda próximas a 400 milimicras (máxima de absorbancia en medio alcalino) a una zona de lecturas de mayor precisión del instrumento.

4. *Determinación de  $\epsilon$  ( $pH = pK_1'$ )*

Se prepararon las soluciones que se indican en las tablas siguientes en las que se empleó HCl 0,1 N.-KCl 0,1 M. como tampón, a pesar de no ser el más apropiado, ya que el recomendado generalmente para este intervalo de pH 2-3, a base de ftalato ácido de potasio-HCl 0,1 N., no podía

TABLA XLVIII (a)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
I		4,60	0,050	23 ± 2	

λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	36,10	3,921	380	88,70	2,991
325	34,50	3,939	385	92,40	2,810
330	33,80	3,947	390	94,90	2,630
335	33,70	3,948	395	96,50	2,465
340	34,80	3,935	400	97,30	2,350
345	37,20	3,908	410	98,00	2,22
350	41,40	3,858	420	98,50	2,09
355	47,60	3,782	430	98,60	
360	56,20	3,672	440	98,90	
365	65,80	3,535	450	99,10	
370	75,10	3,368	480	99,90	
375	83,00	3,182	500	100,00	

TABLA XLVIII (b)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
II		4,70	0,050	23 ± 2	

λ en m μ	T %	T %	λ en m μ	T %	log ε
320	35,60	3,928	380	88,00	3,019
325	34,30	3,942	385	92,00	2,833
330	33,80	3,947	390	94,20	2,688
335	33,60	3,950	395	95,80	2,544
340	34,80	3,935	400	96,70	2,439
345	37,00	3,910	410	97,60	2,30
350	41,40	3,858	420	98,05	2,22
355	47,60	3,782	430	98,20	
360	56,05	3,674	440	98,40	
365	65,60	3,537	450	98,60	
370	74,95	3,371	480	99,10	
375	82,70	3,191	500	99,20	

TABLA XLVIII (c)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
III		4,72	0,035	23 ± 2	

λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	36,70	3,913	380	89,00	2,979
325	35,05	3,932	385	92,50	2,805
330	34,30	3,942	390	94,80	2,639
335	34,10	3,944	395	96,20	2,500
340	35,40	3,930	400	97,00	2,395
345	37,80	3,901	410	97,90	2,24
350	42,00	3,851	420	98,20	
355	48,40	3,773	430	98,30	
360	56,70	3,665	440	98,60	
365	66,40	3,525	450	98,80	
370	75,50	3,361	480	99,40	
375	83,15	3,178	500	99,50	

TABLA XLVIII (d)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
IV		4,83	0,040	23 ± 2	

λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	88,40	log ε
320	35,80	3,924	380	92,00	3,003
325	34,50	3,939	385	94,20	2,833
330	33,70	3,948	390	95,80	2,688
335	33,60	3,950	395	96,50	2,544
340	34,80	3,935	400	97,50	2,465
345	37,50	3,904	410	97,80	2,32
350	41,60	3,855	420	98,10	
355	47,90	3,780	430	98,30	
360	56,10	3,674	440	98,50	
365	65,80	3,535	450	99,00	
370	75,00	3,371	480	99,50	
375	82,60	3,017	500		

TABLA XLVIII (e)

Solución		pH	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ}C$	
V		4,96	0,045	23 $\pm$ 2	
$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$	$\lambda$ en m $\mu$	$\lambda$ en m $\mu$	log $\epsilon$
320	36,30	3,918	380	88,10	3,015
325	34,95	3,934	385	92,00	2,833
330	33,80	3,947	390	94,30	2,681
335	33,90	3,946	395	95,80	2,544
340	35,40	3,929	400	96,70	2,44
345	37,50	3,904	410	97,60	
350	41,90	3,852	420	98,10	
355	48,05	3,777	430	98,30	
360	56,60	3,667	440	98,60	
365	65,90	3,532	450	98,90	
370	75,30	3,364	480	99,80	
375	82,80	3,188	500	99,90	

TABLA XLVIII (f)

Solución		pH	Fuerza iónica $\mu$	Temp. $^{\circ}C$	
VI		5,14	0,045	23 $\pm$ 2	
$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$	$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$
320	36,50	3,916	380	88,50	3,000
325	34,90	3,934	385	92,00	2,831
330	33,80	3,947	390	94,20	2,688
335	33,95	3,946	395	95,80	2,544
340	35,00	3,933	400	96,50	2,465
345	37,60	3,903	410	97,50	2,32
350	41,80	3,853	420	98,00	
355	48,00	3,778	430	98,10	
360	56,30	3,672	440	98,40	
365	66,00	3,542	450	98,80	
370	75,20	3,368	480	99,60	
375	82,90	3,185	500	99,80	

TABLA XLVIII (g)

Solución I			Solución II					
pH			Fuerza iónica $\mu$			Temp. °C		
11,62			0,030			23 ± 2		
$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$	$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$			
320	66,05	3,833	380	38,70	4,191			
325	68,90	3,784	385	34,00	4,246			
330	71,30	3,742	390	30,60	4,287			
335	73,50	3,702	395	28,10	4,317			
340	75,20	3,669	400	27,05	4,330			
345	75,00	3,672	410	29,80	4,296			
350	73,00	3,711	420	38,80	4,190			
355	69,30	3,778	430	54,95	3,990			
360	64,80	3,851	440	73,20	3,707			
365	57,40	3,958	450	87,20	3,350			
370	50,60	4,046	480	98,60	2,36			
375	44,00	4,128	500	99,50				

TABLA XLVIII (h)

Solución I			Solución II					
pH			Fuerza iónica $\mu$			Temp. °C		
11,96			0,035			23 ± 2		
$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$	$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$			
320	66,30	3,827	380	38,70	4,191			
325	69,10	3,781	385	34,00	4,246			
330	71,50	3,739	390	30,70	4,285			
335	73,50	3,702	395	28,20	4,316			
340	75,20	3,669	400	27,20	4,328			
345	75,00	3,672	410	29,90	4,295			
350	73,00	3,711	420	38,95	4,188			
355	69,30	3,778	430	55,00	3,990			
360	64,80	3,851	440	73,50	3,702			
365	57,50	3,956	450	87,60	3,34			
370	50,50	4,048	480	98,70	2,33			
375	44,40	4,123	500					

TABLA XLVIII (i)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
III		12,00	0,040	23 ± 2	
λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	66,60	3,832	380	38,70	4,191
325	69,70	3,771	385	34,00	4,246
330	71,90	3,732	390	30,70	4,285
335	73,90	3,694	395	28,20	4,316
340	75,90	3,654	400	27,20	4,328
345	75,50	3,662	410	29,90	4,295
350	73,20	3,707	420	38,95	4,188
355	69,40	3,776	430	55,00	3,990
360	64,90	3,849	440	73,30	3,705
365	57,50	3,956	450	87,40	3,34
370	50,40	4,049	480	98,30	
375	44,50	4,122	500		

TABLA XLVIII (j)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
IV		12,03	0,035	23 ± 2	
λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	44,60	3,819	380	15,60	4,181
325	47,70	3,782	385	11,80	4,243
330	51,20	3,738	390	9,65	4,281
335	55,00	3,689	395	8,21	4,310
340	56,90	3,663	400	7,56	4,324
345	56,60	3,668	410	9,19	4,290
350	54,00	3,702	420	15,10	4,189
355	48,40	3,773	430	30,60	3,986
360	41,10	3,861	440	54,20	3,699
365	33,50	3,951	450	76,30	3,34
370	26,10	4,040	480	98,50	
375	20,10	4,118	500		

TABLA XLVIII (k)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
V		12,05	0,045	23 ± 2	

λ en m μ	T %	log ε	λ en m μ	T %	log ε
320	44,50	3,821	380	15,50	4,183
325	47,80	3,780	385	11,80	4,243
330	51,40	3,735	390	9,63	4,281
335	54,80	3,691	395	8,22	4,310
340	57,00	3,662	400	7,54	4,325
345	56,60	3,668	410	9,11	4,292
350	53,80	3,705	420	15,10	4,189
355	48,50	3,772	430	30,60	3,986
360	41,10	3,861	440	54,10	3,701
365	33,30	3,954	450	76,20	3,35
370	26,10	4,040	480	98,00	
375	20,00	4,119	500		

TABLA XLVIII (l)

Solución		pH	Fuerza iónica μ	Temp. ° C	
VI		12,10	0,050	23 ± 2	

log ε	T %	log ε	log ε	T %	log ε
320	44,20	3,824	380	15,50	4,183
325	47,30	3,786	385	11,80	4,243
330	51,05	3,740	390	9,63	4,281
335	54,40	3,697	395	8,22	4,310
340	56,70	3,666	400	7,54	4,325
345	56,50	3,669	410	9,11	4,292
350	53,60	3,709	420	15,05	4,190
355	48,30	3,774	430	30,60	3,986
360	41,00	3,862	440	54,10	3,701
365	33,20	3,955	450	76,10	3,35
370	26,10	4,040	480	98,00	
375	20,00	4,119	500		

emplearse por la posible absorción que podía originar en la zona ultravioleta.

TABLA XLIX

Solución	Conc. γ/ml.	mils. Na OH 0,1 N	mils. KC 1 0,1 M	Fuerza iónica μ	pH	mr M/l.
I	5,00	5	25	0,030	11,62	2,65 <sub>6</sub> · 10 <sup>-5</sup>
II	"	10	25	0,035	11,96	"
III	"	15	25	0,040	12,00	"
V	10,00	10	25	0,035	12,03	5,31 · 10 <sup>-5</sup>
V	"	20	25	0,045	12,05	"
VI	"	25	25	0,050	12,10	"

Se procuró que la rendija del espectrofotómetro, fuera siempre la misma para cada longitud de onda, y que el control de sensibilidad estuviese al máximo, con objeto de que la anchura de la banda espectral empleada fuese constante para cada longitud de onda en las distintas determinaciones.

TABLA L

Solución	pH	Fuerza iónica μ	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
I	2,73	0,043	0,207	23 ± 2
λ en mμ	T %	log ε	Δ	pK <sub>1</sub> '
360	52,10	3,727	-0,40	3,13
365	43,50	3,833	-0,40	3,13
350	37,15	3,908	-0,57	3,30
345	33,90	3,946	-0,51	3,24
340	31,90	3,970	-0,49	3,22
335	31,10	3,980	-0,70	—
330	31,60	3,973	-0,60	3,33
325	32,40	3,964	-0,61	3,34
320	22,80	3,959	-0,43	3,16

Valor medio de pK<sub>1</sub>' = 3,23

De la ecuación, deducida anteriormente,

$$K_1' = \frac{\epsilon - \epsilon_{H_2R^+}}{\epsilon - \epsilon_{HR^{\pm}}} \cdot 10^{-pH}$$

tomando logaritmos

$$\lg K_1' = \lg \frac{\epsilon_{H_2R^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HR^{\pm}}} - pH$$

de donde

$$pK_1' = pH - \lg \frac{\epsilon_{H_2R^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HR^\pm}}$$

y llamando

$$\Delta = \lg \frac{\epsilon_{H_2R^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HR^\pm}}$$

resulta:

$$pK_1' = pH - \Delta$$

T A B L A L I

Solución II	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
	2,77	0,083	0,285	23 ± 2
$\chi$ en $m\mu$	T %	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_1'$
360	52,20	3,726	- 0,38	—
355	43,20	3,839	- 0,61	3,38
350	37,20	3,907	- 0,65	3,42
345	33,70	3,949	- 0,62	3,39
340	31,70	3,972	- 0,67	3,44
335	31,10	3,980	- 0,70	3,47
330	31,50	3,975	- 0,61	3,38
325	32,20	3,967	- 0,61	3,38
320	32,70	3,961	- 0,49	—

Valor medio de  $pK_1' = 3,41$

T A B L A L I I

Solución III	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
	2,82	0,033	0,180	23 ± 2
$\lambda$ en $m\mu$	T %	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_1'$
360	52,70	3,719	- 0,20	—
355	43,80	3,829	- 0,30	3,12
350	37,60	3,903	- 0,39	3,21
345	34,10	3,950	- 0,42	3,26
340	32,05	3,968	- 0,44	3,26
335	31,60	3,974	- 0,33	3,15
330	32,00	3,969	- 0,32	3,14
325	32,90	3,958	- 0,16	—
320	33,30	3,954	- 0,24	—

Valor medio de  $pK_1' = 3,19$

TABLA LIII

Solución	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
IV	2,92	0,067	0,259	23 ± 2
$\lambda$ en m $\mu$	T %	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_1'$
360	53,00	3,715	- 0,10	
355	44,00	3,827	- 0,23	3,15
350	37,90	3,899	- 0,28	3,20
345	34,20	3,943	- 0,37	3,29
340	32,20	3,967	- 0,36	3,28
335	31,80	3,971	- 0,32	3,14
330	31,95	3,969	- 0,33	3,25
325	32,80	3,959	- 0,21	3,13
320	33,20	3,955	- 0,27	3,19

Valor medio de  $pK_1' = 3,20$

TABLA LIV

Solución	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
V	T %	0,027	0,164	23 ± 2
$\lambda$ en m $\mu$	3,13	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_1'$
355	53,60	3,709	0,04	3,09
360	44,90	3,876	0,01	3,12
350	38,60	3,890	0,02	3,11
345	35,00	3,933	- 0,04	3,17
340	32,95	3,958	- 0,01	3,14
335	32,20	3,967	- 0,01	3,14
330	32,60	3,961	0,01	3,12
325	33,60	3,950		
320	34,00	3,946	0,02	3,11

Valor medio de  $pK_1' = 3,13$

Como

$$K_1 = K_1' \frac{\gamma_{HR^\pm}}{\gamma_{H_2R^+}}$$

tomando logaritmos resulta:

$$\lg K_1 = \lg K_1' + \lg \frac{\gamma_{HR^\pm}}{\gamma_{H_2R^+}}$$

de donde:

$$pK_1 = pK_1' + \lg \frac{\gamma_{H_2R^+}}{\gamma_{HR^\pm}},$$

pero por la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\lg \frac{\gamma_{H_2R^+}}{\gamma_{HR^\pm}} = A \sqrt{\mu}$$

resulta:

$$pK_1 = pK_1' - A \sqrt{\mu},$$

de donde

$$pK_1' = pK_1 + A \sqrt{\mu}.$$

En consecuencia, representando en ordenadas los valores de  $pK_1'$  frente a  $\sqrt{\mu}$ , los diferentes puntos deberían caer en una línea recta, cuya ordenada en el origen sería el valor de  $pK_1$ . Haciendo esta representación, no obstante, los puntos sólo caen aproximadamente en línea recta, debido a los inevitables errores de las determinaciones. En este caso, concretamente, debido a la pequeña variación de la absorbancia en función del pH en el intervalo 2-3.

Esta dificultad puede soslayarse, calculando la ecuación de la recta por el método de los mínimos cuadrados, como se hizo en el estudio de la 5-nitroso-oxina o bien de la siguiente forma:

Dando a A el valor 0,509 aceptado corrientemente, se tiene:

Dtcción	$pK_1'$	$A \sqrt{\mu}$	$pK_1 = pK_1' - A \sqrt{\mu}$
1. <sup>a</sup>	$3,23^{+0,02}$	0,11	$3,12^{+0,02}$
2. <sup>a</sup>	$3,41^{+0,01}$	0,15	$3,26^{+0,01}$
3. <sup>a</sup>	$3,19^{+0,02}$	0,09	$3,10^{+0,02}$
4. <sup>a</sup>	$3,13^{+0,02}$	0,13	$3,07^{+0,02}$
5. <sup>a</sup>	$3,13^{+0,01}$	0,08	$3,05^{+0,01}$

A partir de los valores encontrados para  $pK_1$ , es posible calcular el valor medio de dicha magnitud, y el error más probable deducido a partir de dichas determinaciones de diferente precisión. De esta forma se encuentra:

$$pK_1 = 3,14 \pm 0,05 \quad (25^\circ C)$$

### 5. Determinación de $\epsilon_{(pH=pK_2)}$

Se prepararon las soluciones que se indican en las tablas siguientes, utilizando tampón de  $KH_2PO_4$  0,1 M.-NaOH 0,1 N. y manteniendo las condiciones establecidas anteriormente.

Puede observarse que en la determinación de  $pK_2$ , hemos utilizado las longitudes de onda comprendidas entre 370-420 milimicras, por ser en este intervalo donde la variación de la absorbancia o de los coeficientes de extinción molar, es más pronunciada, y por lo tanto más precisa la determinación espectrofotométrica.

Al pie de cada tabla aparece el valor medio de  $pK_2'$ , no dando en estos casos el error probable de la media, por las siguientes razones:

El valor calculado a partir de medida exclusivamente espectrofotométrica  $\Delta \left( \Delta = \lg \frac{\epsilon - \epsilon_{HR}^{\pm}}{\epsilon_{R-} - \epsilon} \right)$  es de gran precisión, como puede observarse en las ablas siguientes, debido como ya se ha indicado anteriormente a la gran variación del espectro en función del pH. Pero en la ecuación para el cálculo de  $pK_2'$ , interviene también el valor del pH, que sólo puede determinarse con el pH metro Beckman, modelo G, con una imprecisión de  $\pm 0,01$  unidades de pH. En consecuencia, todos los valores expuestos en las siguientes tablas, adolecen de una imprecisión, debida a la lectura de pH de  $\pm 0,01$ .

De la ecuación:

$$K_2' = \frac{\epsilon - \epsilon_{HR}^{\pm}}{\epsilon - \epsilon_{R-}} \cdot 10^{-pH}$$

tomando logaritmos

$$\lg K_2' = \lg \frac{\epsilon - \epsilon_{HR}^{\pm}}{\epsilon_{R-} - \epsilon} - pH$$

de donde

$$pK_2' = pH - \lg \frac{\epsilon - \epsilon_{HR}^{\pm}}{\epsilon_{R-} - \epsilon}$$

y llamando

$$\Delta = \lg \frac{\epsilon - \epsilon_{HR}^{\pm}}{\epsilon_{R-} - \epsilon}$$

queda:

$$pK_2' = pH - \Delta$$

De forma análoga a la determinación de  $pK_1$ , tenemos:

$$K_2 = \frac{Q_{R-}}{Q_{HR}^{\pm}} \cdot Q = K_2' \cdot \frac{R-}{\gamma_{HR}^{\pm}}$$

de donde

$$pK_2 = pK_2' - \lg \frac{\gamma_{R-}}{\gamma_{HR}^{\pm}}$$

TABLA LV

<i>Solución</i> <i>I</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
	7,47	0,064	0,253	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	$\log \epsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	46,90	3,791	-0,186	7,656
410	37,50	3,904	-0,174	7,644
400	35,00	3,933	-0,173	7,643
395	35,95	3,922	-0,189	7,659
390	37,50	3,904	-0,178	7,648
385	40,10	3,873	-0,174	7,644
380	43,50	3,833	-0,177	7,647
375	46,70	3,794	-0,186	7,656
370	48,90	3,767	-0,178	7,648

Valor medio de  $pK_2' = 7,649$

TABLA LVI

<i>Solución</i> <i>II</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
	7,51	0,065	0,255	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	$\log \epsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	45,00	3,815	-0,142	7,652
410	35,50	3,927	-0,135	7,645
400	32,30	3,965	-0,139	7,649
395	33,00	3,957	-0,127	7,637
390	35,05	3,933	-0,126	7,636
385	37,90	3,899	-0,127	7,637
380	41,30	3,859	-0,125	7,635
375	44,70	3,818	-0,135	7,645
370	47,40	3,785	-0,141	7,651

Valor medio de  $pK_2' = 7,642$

TABLA LVII

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
<i>III</i>	7,52	0,090	0,300	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	$\log \varepsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	41,60	3,855	- 0,040	
410	32,90	3,958	- 0,080	7,600
400	30,50	3,987	- 0,090	7,610
395	31,40	3,976	- 0,093	7,613
390	33,60	3,950	- 0,093	7,613
385	36,30	3,918	- 0,090	7,610
380	40,00	3,874	- 0,093	7,613
375	43,70	3,830	- 0,104	7,624
370	46,60	3,795	- 0,020	

Valor medio de  $pK_2' = 7,612$

TABLA LVIII

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
<i>IV</i>	7,60	0,066	0,257	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	$\log \varepsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	39,50	3,880	- 0,035	7,635
410	30,90	3,982	- 0,036	7,636
400	28,60	4,010	- 0,034	7,634
395	39,50	3,999	- 0,049	7,649
390	31,60	3,974	- 0,047	7,647
385	34,50	3,939	- 0,047	7,647
380	38,10	3,897	- 0,045	7,645
375	42,10	3,849	- 0,059	7,659
370	45,50	3,808	- 0,059	7,659

Valor medio de  $pK_2' = 7,642$

TABLA LIX

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
V	7,64	0,092	0,303	$23 \pm 2$
$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\log \varepsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	37,50	3,904	0,024	7,616
410	28,80	4,007	0,012	7,628
400	26,30	4,038	0,011	7,629
395	27,00	4,029	0,013	7,627
385	29,05	4,004	0,018	7,622
380	32,10	3,922	0,014	7,624
375	36,00	3,968	0,013	7,627
390	39,70	3,878	0,011	7,629
370	43,50	3,833	0,015	7,625

Valor medio de  $pK_2' = 7,625$

TABLA LX

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
VI	7,66	0,068	0,261	$23 \pm 2$
$\lambda$ en $m\mu$	T %	$\log \varepsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	37,05	3,887	+ 0,037	7,623
410	28,40	4,012	+ 0,026	7,634
400	26,10	4,040	+ 0,028	7,632
395	27,00	4,029	+ 0,015	7,645
390	32,00	4,005	+ 0,018	7,642
385	29,00	3,969	+ 0,026	7,634
380	35,70	3,925	+ 0,019	7,641
375	39,60	3,879	+ 0,015	7,645
370	43,30	3,834	+ 0,019	7,651

Valor medio de  $pK_2' = 7,639$

TABLA LXI

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
VII	7,77	0,045	0,212	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>log</i> $\epsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	33,50	3,951	0,125	
410	25,00	4,054	0,118	7,652
400	22,80	4,082	0,108	7,662
395	23,60	4,072		7,655
390	25,50	4,048	0,115	7,662
385	28,70	4,009	0,108	7,662
380	32,50	3,963	0,112	7,658
375	36,70	3,913	0,105	7,665
370	40,50	3,368	0,130	
Valor medio de $pK_2' = 7,658$				

TABLA LXII

<i>Solución</i>	<i>pH</i>	<i>Fuerza iónica</i> $\mu$	$\sqrt{\mu}$	<i>Temp.</i> $^{\circ}\text{C}$
VIII	7,79	0,069	0,263	23 $\pm$ 2
$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>log</i> $\epsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	32,50	3,963	0,158	7,632
410	24,60	4,059	0,131	7,659
400	21,80	4,095	0,139	7,651
395	22,50	4,086	0,141	7,649
390	24,20	4,064	0,156	7,634
385	27,10	4,029	0,160	7,630
380	31,00	3,981	0,159	7,631
375	35,30	3,930	0,153	7,637
370	39,60	3,879	0,160	7,630
Valor medio de $pK_2' = 7,637$				

TABLA LXIII

Solución	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
IX	7,86	0,033	0,182	23 ± 2
$\lambda$ en $m\mu$	T %	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_2'$
420	31,30	3,977	0,194	
410	22,95	4,080	0,183	7,677
400	20,80	4,108	0,172	7,688
395	21,60	4,098	0,171	7,689
390	23,50	4,073	0,178	7,682
385	26,60	4,034	0,174	7,686
380	30,60	3,986	0,172	7,688
375	34,95	3,934	0,192	
370	39,05	3,876	0,155	

Valor medio de  $pK_2' = 7,685$

TABLA LXIV

Solución	pH	Fuerza iónica $\mu$	$\sqrt{\mu}$	Temp. °C
X	7,86	0,054	0,232	23 ± 2
$\lambda$ en $m\mu$	T %	log $\epsilon$	$\Delta$	$pK_1'$
420	30,20	3,990	0,230	
410	21,95	4,093	0,215	7,645
400	19,90	4,120	0,214	7,646
395	20,70	4,110	0,202	7,658
390	22,60	4,085	0,209	7,651
385	25,80	4,044	0,200	7,660
380	29,80	3,995	0,200	7,660
375	34,40	3,940	0,185	
370	38,90	3,887	0,196	7,664

Valor medio de  $pK_1' = 7,655$

Por la ecuación de Debye-Hückel, y para el intervalo de fuerzas iónicas utilizado, tenemos:

$$-\lg \frac{\gamma_{R-}}{\gamma_{HR^{\pm}}} = A \sqrt{\mu}$$

y por lo tanto:

$$pK_2 = pK_2' + A \sqrt{\mu}$$

de donde

$$pK_2' = pK_2 - A \sqrt{\mu}$$

Por lo tanto, representando los valores de  $pK_2'$  en ordenadas, frente a  $\sqrt{\mu}$ , debe resultar una línea recta cuyo origen de coordenadas, será el valor de la constante termodinámica  $pK_2$ , para la temperatura utilizada.

Los puntos caen sensiblemente sobre una línea recta, de tal forma que no creemos necesario, calcular la ecuación por el método de los mínimos cuadrados.

Por otra parte, en virtud de esta relación lineal entre  $pK_2$  y  $pK_2'$  ( $pK_2' = pK_2 - A \sqrt{\mu}$ ) la imprecisión de  $pK_2$  será también de  $\pm 0,01$ .

$$pK_2 = 7,78 \pm 0,01. \quad (25^{\circ}C)$$

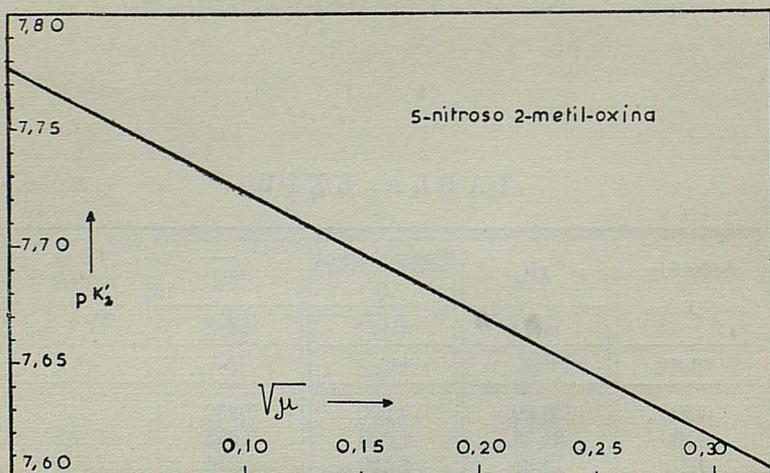


Gráfico XX

## VII. APLICACIONES ANALITICAS DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

## APLICACIONES ANALÍTICAS DE LA 5-NITROSO-2-METIL-OXINA

*Selectividad del reactivo.*

Se efectuó este ensayo de la forma indicada al estudiar la 5-nitroso-oxina.

En soluciones tamponadas de acetato sódico-ácido acético, se encontró una precipitación más o menos completa del reactivo con los siguientes iones: Cu, Ni, Co, Zn, Ag,  $Hg^{++}$ , Pb. A pH próximos a la neutralidad persisten los precipitados originando por los cationes anteriores, y precipita también un completo con el manganeso. No se origina, por el contrario, precipitados del complejo correspondiente a ningún pH con los siguientes iones: Al, Mg, Fe (II), Fe (III), Be,  $VO_2^+$ ,  $HO_2^{++}$ , etc., precipitando el hidróxido correspondiente si el pH se eleva suficientemente.

Si se comparan estos resultados con los correspondientes a la 5-nitroso-oxina, se observa inmediatamente que la 5-nitroso-2-metil-oxina no presenta una mayor selectividad que la 5-nitroso-oxina, a pesar de que en la primera cabía esperar una mayor selectividad debido a la existencia del grupo 2-metil con su impedimento especial. Por los valores de las constantes termodinámicas de acidez encontradas para ambos reactivos ( $pH_1=2,26$ ;  $pK_2=7,60$  para la 5-nitroso-oxina; y  $pK_1=3,14$ ,  $pK_2=7,78$ , para la 5-nitroso-2-metil-oxina, el aumento de selectividad está íntimamente relacionado con el incremento de acidez del reactivo.

Si efectuamos una representación gráfica, en donde en una tabla periódica encerramos con un recuadro los elementos que precipitan en medio tamponado de ácido acético-acetato sódico, con la oxina, 2-metil-oxina, 5-nitroso-oxina y 5-nitroso-2-metil-oxina; teniendo en cuenta los resultados de Hollingshead con estos reactivos frente a los cationes del grupo III B (22), nos encontramos con los siguientes hechos:

1.º No se aprecia ninguna diferencia entre la 5-nitroso-oxina y la 5-nitroso-2-metil-oxina.

2.º El recuadro correspondiente a estas últimas, aparece como si hubiera reducido o achicado el de la oxina, dejando de precipitar en estas condiciones aquellos cationes que estaban en el perímetro de dicho recuadro, que justamente son aquellos con los que la oxina y derivados forman complejos menos robustos.

Nuevamente se evidencia que la mayor selectividad se debe únicamente a razones de solubilidad, de robustez de complejos en función de la acidez del reactivo.

5-NITROSO-2-METIL-OXINATO DE ZINC

1. Curva potenciométrica de precipitación del complejo de zinc.

Se realizó esta experiencia de la forma indicada anteriormente:

Parte experimental.

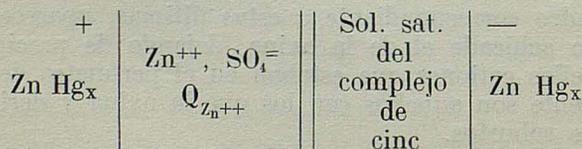
Se tomaron 5 ml. de solución de cloruro de zinc 0,05275 M., que se diluyeron con 0 ml. de agua destilada y 50 ml. de ácido clorhídrico 0,1 N. aproximadamente. A esta solución se le añadió la cantidad estequiométrica de reactivo (99,2 mgrs.) disuelta en 10,00 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1560 N., quedando la solución final perfectamente límpida y transparente. Seguidamente se fue añadiendo solución de NaOH 0,1560 N. desde una bureta y midiendo los correspondientes pH con el pHmetro Beckman. En la tabla núm. LVII, aparecen los valores correspondientes. Cuando se han adicionado 25,00 ml. de NaOH aparece una turbidez persistente de color amarillo-verdoso, correspondiendo a un pH de 3,20. A partir de este momento, el sistema tarda bastante tiempo en estabilizarse, de tal forma que las lecturas de pH que aparecen en la citada tabla, son las que permanecían constantes con el tiempo, con buena agitación magnética.

T A B L A L X V

<i>m</i> ls. Na OH	pH	<i>m</i> ls. Na OH	pH	<i>m</i> ls. Na OH	pH
1	1,43	23	2,78	29,10	6,50
2	1,45	24	3,02	29,20	7,40
5	1,53	25	3,20	29,30	8,30
10	1,67	25,50	3,30	29,40	9,10
14	1,82	26	3,55	29,50	9,40
18	2,08		3,75	30	11,00
20	2,27	27	4,04	33	10,32
22	2,55	29	5,92	35	11,10

2. Determinación del producto de solubilidad por medida de fuerzas electromotrices.

Se efectuó esta determinación construyendo la pila:



de la forma indicada anteriormente.

La temperatura se mantuvo en 25°C mediante termostato.

La suspensión de 5-nitroso-2-metil-oxinato de zinc, se mantuvo en el termostato durante una semana, cambiando varias veces el agua sobrenadante, para eliminar el posible exceso de reactivo libre que llevara el complejo. Se empleó nitrato amónico 2 N., como puente salino, para eliminar el potencial de unión líquida, y sulfato de zinc valorado previamente, como electrolito, para evitar los iones cloruro que presentan un carácter complejante mayor que los iones sulfato.

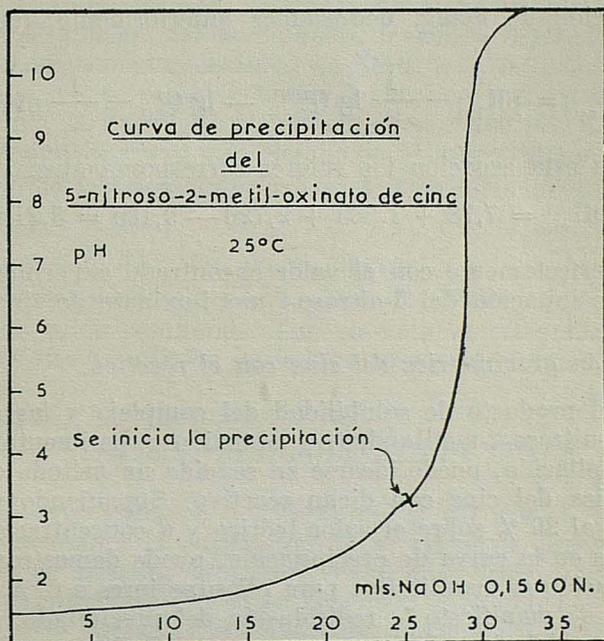


Gráfico XXI

En esta pila de concentración, la fuerza electromotriz viene dada por la siguiente fórmula:

$$E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{Q_{Zn^{++}}^+}{Q_{Zn^{++}}^-},$$

de donde:

$$\lg Q_{Zn^{++}}^- = \frac{\frac{0,0591}{2} \lg Q_{Zn^{++}}^+ - E}{\frac{0,0591}{2}}$$

Actividad de la solución de sulfato de zinc =  $1,8 \times 10^{-3}$  M. Fuerza electromotriz observada = 0,1050 voltios a 25°C.

Y como

$$P. S. = 4 a_{Zn^{++}}^{-3}$$

se tiene

$$pPS = 18,31 \quad \text{y} \quad P. S. = 4,9 \times 10^{-19} \quad (25^\circ C)$$

Conocido el producto de solubilidad del complejo y las constantes de acidez del reactivo, se puede calcular teóricamente a efectos confirmativos, el valor del pH inicial de precipitación.

De la ecuación de Flagg, deducíamos anteriormente que para  $\alpha = 0$  se tenía:

$$pH_{\alpha=0} = pK_{RH} - \frac{1}{2} \lg Q_{Zn^{++}}^0 - \lg Q_{RH}^0 - \frac{1}{2} pPS.$$

sustituyendo en esta ecuación los valores correspondientes.

$$pH_{\alpha=0} = 7,78 + 1,863 + 2,726 - 9,135 = 3,21$$

que coincide perfectamente con el valor encontrado experimentalmente en la curva de precipitación del 5-nitroso-2-metil-oxinato de zinc.

#### *Determinación gravimétrica del zinc con el reactivo.*

Conocidos el producto de solubilidad del complejo y las constantes de acidez de la 5-nitroso-2-metil-oxina, y obtenido experimentalmente el pH inicial de precipitación, puede idearse en seguida un método de determinación gravimétrica del zinc con dicho reactivo. Suponiendo un exceso de reactivo del 10 al 20 % sobre el valor teórico y a concentraciones análogas a las empleadas en la curva de precipitación, puede demostrarse fácilmente que la precipitación es cuantitativa para pH superiores a 6. A pH del orden 10-11, se pone de manifiesto la redisolución del precipitado, en virtud del carácter anfótero del zinc. La semejanza con el 5-nitroso-oxinato de zinc, nos induce a efectuar la determinación de forma idéntica a la indicada en aquel caso, mediante tampón de cloruro amónico-amoniaco, con objeto de mantener en solución el exceso de reactivo, por su poca solubilidad en agua en medio neutro o ácido; se evitó el uso de alcohol etílico para disolver el reactivo, al observar su efecto disolvente sobre el precipitado, especialmente en caliente.

Desecando el precipitado a temperatura de 110-120°C. hasta pesada constante, se obtuvieron los resultados siguientes, que juntamente con la comprobación espectrofotométrica, demuestran que en estas condiciones el precipitado está formado por el dihidrato correspondiente.

<i>Dtción.</i>	<i>mg. de Zn presentes</i>	<i>Peso obtenido experimentalmente</i>	<i>mg. de Zn encontrados</i>	<i>error, %</i>
1	25,15	0,1834	25,20	+ 0,2
2	25,15	0,1834	25,20	+ 0,2
3	25,15	0,1837	25,25	+ 0,4
4	25,15	0,1825	25,08	- 0,2

Las dos moléculas de agua de cristalización se perdían lentamente a temperaturas superiores a 150°C, por lo que se consideró más conveniente pesar el precipitado en forma de dihidrato.

*Determinación espectrofotométrica y comprobación de la fórmula del complejo.*

Se efectuó de forma idéntica a la expuesta al tratar del 5-nitroso-oxinato de cinc.

Se pesaron 0,1105 gr. del precipitado, lavado y desecado a 110-120°C; se disolvieron con la menor cantidad de NaOH 3 N. diluyendo seguidamente a 1 litro. De esta solución se toman 5 ml. con una pipeta contrastada, se añaden 25 ml. de NaOH 0,1 N. y se diluyen a 100 ml. Seguidamente se mide la transmitancia a 400 milimicras con el espectrofotómetro Beckman.

Valor medio de la transmitancia para 5 determinaciones  $T\% = 32,00\%$ .

Valor de  $\lg \epsilon = 4,328$ .

Valor teórico = 87,43  $\gamma$ /ml. de reactivo.

Valor medio encontrado = 87,50  $\gamma$ /ml. de reactivo.

Confirmando estos resultados, por un lado la estequiometría del precipitado, y por otro la utilidad de la técnica espectrofotométrica empleada.

#### 5-NITROSO-2-METIL-OXINATO DE COBRE

Se procedió primeramente a determinar el pH inicial de precipitación del complejo, mediante la realización de la curva de precipitación, de la forma indicada en páginas anteriores. Realizadas estas experiencias varias veces, dejando transcurrir el tiempo necesario para obtener lecturas de pH de equilibrio entre sucesivas adiciones de solución 0,14 de NaOH, y para concentraciones de ión  $\text{Cu}^{++}$  y reactivo análogas a las empleadas para la 5-nitroso-oxina, se obtuvo un pH inicial de precipitación 3-3,2 aproximadamente.

Este elevado pH de precipitación indica evidentemente una gran solubilidad del complejo correspondiente; hecho sorprendente si se tiene en cuenta la gran tendencia a formar complejos robustos que presenta ordinariamente el cobre.

A partir de este pH inicial de precipitación y de las concentraciones de  $\text{Cu}^{++}$  y reactivo presentes, se realizó el cálculo de la curva — pH, para tener una idea previa del intervalo de pH para precipitación total. Se deducía de estos cálculos que para pH superiores a 6-7, y en presencia de un 10 % de reactivo en exceso, la precipitación sería cuantitativa. Se realizaron unos ensayos previos, llevando el pH a 9-10 mediante tampón de cloruro amónico-amoniaco, observando que no se producía precipitación alguna al añadir el reactivo. Esto comprobaba la poca robustez del complejo.

Seguidamente se procedió a efectuar unas determinaciones cuantitativas, empleando solución diluida de NaOH para llevar el pH al intervalo

7-8; de esta forma aparece un precipitado fino, de color pardo rojizo. Al mismo tiempo se observan los siguientes hechos:

Si se calienta la solución, con objeto de envejecer el precipitado, éste se disuelve, tomando la solución intenso color rojo, debido al reactivo presente, en medio alcalino, quedando un pequeño precipitado de color pardo-negruzco de ácido cúprico.

Si la solución se hace mucho más alcalina, pH 9-10, se producen los mismos hechos expuestos anteriormente, aún en frío.

Todo ello parece demostrar la poca robustez de este complejo, que puede hidrolizarse tan fácilmente dando lugar al óxido hidratado correspondiente. Por ello no se consideró de interés efectuar un estudio completo del mismo.

### VIII. — ESTUDIO SOBRE LA SELECTIVIDAD E IMPEDIMENTO ESPACIAL DE LA 2-METIL-OXINA Y DERIVADOS

#### *Estudio sobre la selectividad de los derivados de la oxina*

A la vista de los resultados obtenidos anteriormente con la 5-nitroso-oxina y la 5-nitroso-2-metil-oxina, en cuanto a la selectividad por un lado y respecto a los valores de los productos de solubilidad de los complejos, por otro, surge inmediatamente el tema del estudio de la selectividad respecto a diversos cationes, de estos reactivos que tienen una idéntica agrupación atómica formadora del anillo cerrado del quelato correspondiente.

En el caso de la 5-nitroso-oxina, como ya hemos visto, la única explicación posible de su mayor selectividad respecto a la oxina, es su marcado carácter ácido debido a la introducción de grupo nitroso en posición 5 ( $pK_1 = 2,26$ ;  $pK_2 = 7,60$  frente a  $pK_1 = 4,91$  y  $pK_2 = 9,81$  para la oxina).

En la 5-nitroso-2-metil-oxina, caben considerar, sin embargo, dos factores, uno, su mayor carácter ácido ( $pK_1 = 3,14$  y  $pK_2 = 7,78$ , frente a  $pK_1 = 5,76$  y  $pK_2 = 10,31$  para la 2-metil-oxina, y otro, el impedimento estérico, debido al grupo metilo en posición 2, de forma análoga a lo establecido por diferentes autores para la 2-metil-oxina.

Puede observarse que los productos de solubilidad de los complejos de la 5-nitroso-oxina con el Zn y el Cu, son comparativamente mayores (mayor solubilidad) que los correspondientes a la oxina, e igualmente sucede con los de la 5-nitroso-2-metil-oxina, respecto a los de la 2-metil-oxina. En el primer caso, la explicación es inmediata si se considera que la 5-nitroso-oxina, por su carácter más ácido, tanto en su grupo fenólico, como en el grupo NH heterocíclico, los enlaces que forme en el complejo serán menos covalentes y más iónicos. Parecería en principio, que como consecuencia de esta mayor solubilidad de los complejos, los pH de comienzo y final de precipitación serían más altos que para la oxina en idénticas condiciones, pero debe de tenerse en cuenta también que en virtud de su mayor concentración del reactivo en forma disociada  $R^-$ .

Existen por lo tanto dos factores contrarios a considerar:

1.º El mayor carácter ácido del reactivo, que tiende a disminuir el pH de precipitación.

2.º La menor robustez de los complejos formados, que tiende a elevar el pH de precipitación y a aumentar el intervalo de pH para conseguir la precipitación total.

De los resultados obtenidos, se deduce que es mucho más marcado el segundo de dichos factores, de suerte que en este caso, se llega al extremo de no precipitar los complejos de aluminio y magnesio entre otros, debido

a que antes de alcanzar el pH de comienzo de precipitación al cual habrá de rebasarse el producto de solubilidad del complejo, se origina la precipitación de hidróxido metálico correspondiente.

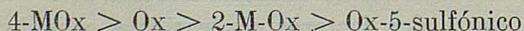
Como además, en una solución acuosa de los complejos originados por derivados de la oxina, con el mismo grupo característico quelante y un mismo catión central, la solvatación de la molécula orgánica será prácticamente la misma (siempre que no existan grupos muy polares como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , etc.), y asimismo el catión central ( $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ , etc.), estará igualmente solvatado a estas diluciones extremas, el producto de solubilidad del complejo será una medida de su estabilidad relativa.

Si la hipótesis anterior es cierta, como parece indicarlo cualitativamente los resultados encontrados anteriormente, se deduce que debe existir una relación muy estrecha entre las constantes de acidez  $\text{pK}_1$  y  $\text{pK}_2$  del reactivo y los productos de solubilidad de los complejos correspondientes y por tanto con su selectividad, siempre y cuando no existan otros hechos a considerar, como por ejemplo el impedimento estérico ya citado, o bien las desviaciones encontradas pudieran servir como comprobación de dicho impedimento estérico.

Consultada la bibliografía referente a este tema hemos encontrado que se han efectuado algunos intentos de relacionar la estructura de los reactivos analíticos y de sus complejos correspondientes, con la estabilidad y selectividad, especialmente en lo que se refiere con la oxina y sus derivados con los metales divalentes y fundamentalmente con los metales de transición.

Los primeros intentos se deben a HERRITT y WALKER (30) al observar que la 2-metil-oxina, no precipitaba con el aluminio, y establecer que "probablemente la 2-metil-oxina es un reactivo más selectivo a causa del aumento del tamaño del reactivo. Si el tamaño de la molécula es el factor determinante, debe esperarse que moléculas más voluminosas no reaccionen con iones más pequeños, a causa de la dificultad de agrupar tres grandes moléculas alrededor de un ión pequeño. Si se forma el complejo, no obstante, debe ser menos estable".

Posteriormente, IRVING, BUTLER y RING (31), estudiaron los derivados 2-, 5-, 6- y 7-metil-oxina, la 2:4 dimetil-oxina y 2-fenil-oxina, especialmente en cuanto a su sensibilidad y selectividad respecto a diversos cationes, encontrando que el orden de estabilidad decreciente de los complejos formados, era:



señalando que este orden era precisament e el de aumento de acidez de la molécula, con la excepción de la 2-metil-oxina. Esta anomalía debe atribuirse al efecto de impedimento estérico del grupo 2-metil.

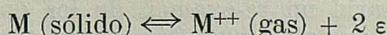
JOHNSTON y FRESER (39) y FREISER (35) han intentado establecer una correlación entre la estructura y la estabilidad en la oxina y derivados y los complejos correspondientes. Determinaron las constantes de acidez y de estabilidad de los complejos en una mezcla de 50 %, de dioxano-agua, siguiendo la técnica de BJERRUM-CALVIN. FREISER comparó los complejos

de la oxina, 2-metil-oxina y 4-metil-oxina, efectuando una gráfica entre los potenciales de ionización secundaria del átomo metálico (gas) en función del logaritmo de las constantes de estabilidad de los complejos. Ya anteriormente CALVIN y MELCHIOR (37) establecieron que debía existir una relación lineal entre ambas variables para los elementos de transición. Las curvas obtenidas para la oxina y la 4-metil-oxina, eran casi lineales, mientras que la 2-metil-oxina presentaba una discontinuidad con los complejos de cobre y níquel. Esto se consideró como una demostración de la existencia de impedimento estérico en los complejos de cobre y níquel, debido al grupo 2-metilo.

PHILLIPS, RUBER, CHUNG y MERRIER (32), estudiaron los espectros ultravioletas de varios derivados de la oxina con la posición 2 sustituida. De los resultados obtenidos, estos autores llegaron a la conclusión de que la oxina tiene una estructura plana, compuesta de tres anillos unidos, uno de ellos cerrado por un puente de hidrógeno con el nitrógeno heterocíclico. El efecto estérico debido a un grupo metilo en posición 2 es suficiente para impedir la formación de este puente, lo que hará que este tercer anillo no fuese coplanario con el anillo quinolínico, y como consecuencia, disminuye el número de formas de resonancia posibles, produciendo una disminución de la absorción y un desplazamiento del espectro hacia menores longitudes de onda en parte del espectro para la segunda. Un efecto análogo se encuentra para los complejos de cobre.

PHILLIPS y O'HARA (33), han estudiado las estabilidades relativas de los complejos de cobre con la oxina, 2-metil-oxina, 4-metil-oxina y oxina-5-sulfónico, en una serie de reacciones competitivas, encontrando que el oxinato de cobre era más robusto que el 2-metil-oxinato de cobre.

IRVING y WILLIAMS (12) también han señalado que hay una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de la constante de inestabilidad de muchos complejos de elementos de transición y el potencial de ionización secundario definido por la ecuación:



Esto equivale a decir que hay una relación sencilla entre la estabilidad del complejo y la afinidad electrónica del metal de transición correspondiente.

GENTRY y SHERRINGTON (38), por otra parte, compararon las estabilidades de los complejos de la oxina y de la 2-metil-oxina con diversos cationes y encontraron que los 2-metil-oxinatos de Co, Zn, Mn y Pb eran de una estabilidad ligeramente menor o semejantes a los de la oxina, los complejos de Ni y Cu de la 2-metil-oxina mucho menos estables que los correspondientes a la oxina.

FREISER (35) explica estos resultados suponiendo que, como el impedimento estérico del grupo 2-metilo debe ser mucho mayor en un complejo plano, los complejos de Ni y Cu deben ser planos mientras que los restantes de los elementos de transición deben tener estructura tetraédrica.

Posteriormente, JOHNSTON y FREISER (39) han medido los calores y entropías de formación de varios complejos de los metales divalentes con la 2-metil-oxina y la 4-metil-oxina. Las constantes de formación de los

complejos de la oxina y de la 2-metil-oxina, señalaban que los de la segunda eran algo menos estables que para los de la oxina. Se observó además que el complejo de níquel era considerablemente menos estable que el de la oxina, de tal modo que en la serie:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$ , el complejo de níquel era menos estable que el de Co y Zn.

Por otra parte, las constantes de disociación de la 2- y 4-metil-oxina eran muy semejantes. Si no fuera por razones de impedimento estérico, era de esperar que ambos reactivos reaccionaran con un mismo catión para dar complejos igualmente estables. Sin embargo, se encontró que todos los complejos de la 2-metil-oxina eran de 1,5 a 5 unidades más bajos que los correspondientes a la 4-metil-oxina, indicando la existencia de un impedimento estérico en la 2-metil-oxina. Como ya se ha señalado anteriormente, el complejo de níquel con la 2-metil-oxina era menor del valor esperado y alteraba el orden de estabilidad citado. Parece razonable suponer que la tendencia del níquel a formar complejos planos era impedida de alguna forma, dando lugar a una estructura plano distorsionada o incluso a una estructura tetraédrica. Un modelo molecular del 2-metil-oxinato de níquel mostraba que era casi imposible conseguir una configuración plana, ya que había una considerable interacción entre el grupo metilo de una molécula y el oxígeno de otra.

Estos resultados hacían suponer que el oxinato de níquel de estructura plana, sin embargo MELLOR y GRAIG (40), encontraron que el oxinato de níquel era paramagnético y por lo tanto tetraédrico. JOHNSTON y FREISER (39) encontraron que el complejo de níquel con el *o*-aminofenol era diamagnético y en consecuencia de configuración cuadrada planar. Además, aparece todavía una anomalía, al ser las propiedades magnéticas de los complejos de níquel con las demás metil-oxinas, muy semejantes entre sí. El hecho de que los complejos de níquel sean tetraédricos, de acuerdo con los datos magnéticos, no está por lo tanto de acuerdo con el argumento dado anteriormente que establece que la posición anómala del níquel en la serie, sea debida a un impedimento estérico. HOLLINS-GHEAD (18) considera que es necesario un re-examen de los datos de susceptibilidad o una reintegración de los datos magnéticos para resolver esta cuestión.

En todos los casos, los calores de formación de los complejos de la 2-metil-oxina eran marcadamente más positivos que los correspondientes a la 4-metil-oxina, siendo atribuida la diferente robustez de los enlaces al impedimento espacial del grupo 2-metilo.

IRVING y ROSSOTTI (41) han medido también las constantes de disociación de diferentes metil-oxinas y las constantes de estabilidad de sus complejos con el Zn, Ni, Cu,  $\text{HO}_2$  en una mezcla de 50 % de dioxano-agua. Señalaron que el  $\text{pK OH}$  aumenta por sustitución de un grupo metilo en posición 2,5 y 2:3. Estos autores establecieron que aun cuando las relaciones existentes entre constantes de disociación de un reactivo y de estabilidad de sus complejos han sido estudiadas por varios investigadores, no se ha propuesto hasta la fecha ningún tratamiento cuantitativo. Para un metal dado y una serie de reactivos tipo semejante, puede verse que la energía libre de formación de los complejos metal ligando debe ser una función lineal de la energía libre de formación del complejo protón-ligan-

do. Dibujando los  $K_1$  contra  $pK$  del reactivo debe resultar una línea recta dependiente unidad. En sus investigaciones encontraron que había dos desviaciones de este comportamiento teórico. Las mayores desviaciones observadas, donde los  $K_1$  es siempre más pequeño que el valor esperado, están asociadas invariablemente a reactivos con sustituyentes en posición 2, y las estabilidades de los complejos deben ser menores debido al impedimento especial. Las menores desviaciones, donde el  $\log K_1$  puede ser mayor o menor que el valor esperado, proceden de la posibilidad de tanto el O como el N toman parte en la formación del complejo, no siendo por tanto sólo la magnitud de  $pK_{OH}$  el único valor que influye sobre el  $\log K_1$ . Estas desviaciones observadas, podían ser debidas a diferencias en el poder de coordinación del átomo de nitrógeno, en los diversos reactivos, para los que  $pK_{NH}$  sería una medida de dicho efecto.

Del estudio de las tablas siguientes, Tabla núm. LXVI, donde se dan las constantes de acidez de la oxina y los productos de solubilidad de sus complejos con diferentes cationes; tabla núm. LXVII con las constantes de acidez y productos de solubilidad de los complejos con la 2-metil-oxina y finalmente la tabla núm. LXVIII donde se dan los valores de estas magnitudes para la 5-nitroso-oxina y la 5-nitroso-2-metil-oxina, determinados por nosotros, puede observarse que se hubiera llegado a idénticas conclusiones estudiando productos de solubilidad y no constantes de estabilidad, que exigen determinaciones potenciométricas en medio de 50 % de dioxan-agua, con todas sus dificultades, como son: correcciones empíricas de pH, efectos sobre el electrodo de vidrio, tendencia a igualar las constantes de acidez de los reactivos en este medio; etc., frente a la multiplicidad de métodos para determinar y comprobar productos de solubilidad adecuadamente.

Puede verse también que los productos de solubilidad de los complejos de la oxina, siguen la misma serie decreciente que las constantes de estabilidad ya citadas:



y que por el contrario en la 2-metil-oxina se tiene:

1.º Que los pPs de los complejos de la 2-metil-oxina son de 1 a 6 unidades menores que los correspondientes a la oxina, contrariamente a lo que era de esperar dado su carácter ligeramente menos ácido del reactivo.

2.º Se altera el orden de la serie citada anteriormente. El complejo de níquel con la 2-metiloxina tiene un producto de solubilidad de  $10^6$  veces mayor que el complejo de la oxina, siendo más soluble que el Co y Zn.

Como se ve los resultados coinciden perfectamente con los de Irving y Rossoti, siendo, sin embargo, más evidentes las relaciones utilizando productos de solubilidad que constantes de estabilidad. Por otra parte estos autores no tuvieron en cuenta los valores de  $pK_{NH}$  que a nuestro juicio merecen tanta consideración o más que los  $pK_{OH}$  en la formación de los complejos correspondientes.

TABLA LXVI

<i>Oxina</i> : $pK_1 = 4,910$ ( $25^\circ\text{C}$ );		$pK_2 = 9,813$ ( $25^\circ\text{C}$ )	
Al <sup>+++</sup>	$10^{-32,3}$	Mg <sup>++</sup>	$10^{-15,55}$
Cd <sup>++</sup>	$10^{-21,956}$	Zn <sup>++</sup>	$10^{-24,50}$
Co <sup>++</sup>	$10^{-24,77}$	Ca <sup>++</sup>	$10^{-11,22}$
Cu <sup>++</sup>	$10^{-29,571}$	Ba <sup>++</sup>	$10^{-8,49}$
Ni <sup>++</sup>	$10^{-25,05}$		

TABLA LXVII

<i>2-metil-oxina</i> : $pK_1 = 5,70$ y $pK_2 = 10,31$ ( $25^\circ\text{C}$ )			
Fe <sup>+++</sup>	$10^{-38,20}$	Co <sup>++</sup>	$10^{-22,05}$
Cu <sup>++</sup>	$10^{-26,46}$	Ni <sup>++</sup>	$10^{-20,50}$
Cd <sup>++</sup>	$10^{-21,68}$	Mn <sup>++</sup>	$10^{-17,78}$
Zn <sup>++</sup>	$10^{-23,21}$	Mg <sup>++</sup>	$10^{-11,96}$

TABLA LXVIII

<i>5-nitroso-oxina</i> : $pK_1 = 2,26$ ; $pK_2 = 7,60$ ( $25^\circ\text{C}$ )			
Cu <sup>++</sup>	$10^{-18,709}$	Zn <sup>++</sup>	$10^{-14,315}$
<i>5-nitroso-2-metil-oxina</i> : $pK_1 = 3,14$ ; $pK_2 = 7,78$ ( $25^\circ\text{C}$ )			
Cu <sup>++</sup>	N. D.	Zn <sup>++</sup>	$10^{-18,31}$

Como hemos visto anteriormente, en las referencias bibliográficas, el aluminio no precipita con la 2-metil-oxina como sucedía con la oxina y la causa era debida, según todos los autores, a un impedimento estérico del grupo 2-metilo que impedía agrupar tres moléculas del reactivo alrededor de un ión de radio tan pequeño como el aluminio.

Sin embargo, sin poner objeción alguna a la existencia de este impedimento estérico del grupo 2-metilo —demostrada en gran parte por las diferentes estabilidades y productos de solubilidad relativos de los complejos de la oxina y los de la 2-metil-oxina citados anteriormente—, al considerar los resultados obtenidos con la 5-nitroso-oxina, —que tampoco precipita con el aluminio ni con el magnesio entre otros, y en donde no puede suponerse la existencia de un impedimento espacial, sino únicamente razones de solubilidad del complejo—, surgió la idea de estudiar, si realmente el complejo de aluminio con la 2-metil-oxina, no puede formarse absolutamente por impedimento estérico, o bien es posible su existencia, pero su producto de solubilidad no es lo suficientemente robusto como para poder originarse en fase acuosa en competición con el hidróxido de aluminio.

Más concretamente, consideramos que aún en aquellos reactivos que por su configuración cabe esperar cierto impedimento especial, no basta sin embargo, ver si precipita o no, en solución acuosa con ciertos cationes y en especial el aluminio, para confirmar la supuesta existencia del impedimento estérico.

LACROIX (10) determinó el producto de solubilidad del oxinato de aluminio y encontró el valor de  $10^{-32,3}$ . El pH de precipitación inicial para las condiciones experimentales era de 3,53. TIN VSKAYA (42) encontró el valor  $1,03 \cdot 10^{-29}$ . BORREL y PARIS (43),  $6 \cdot 10^{-31}$ .

Por otra parte Chariot [44], señala que el hidróxido de aluminio precipita a pH 3,8 ( $10^{-2}$  M.) y la precipitación es cuantitativa a pH 5-6, redisolviéndose a pH 10-12,6, como puede verse en la gráfica siguiente:

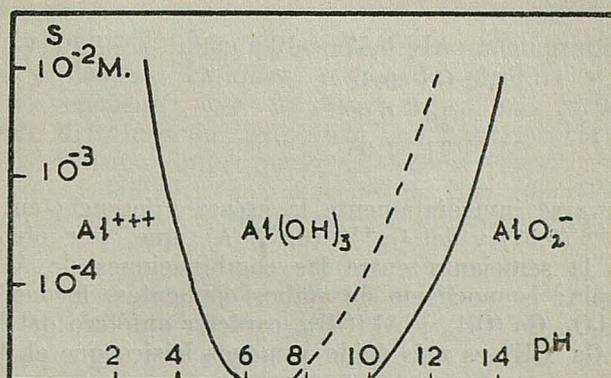


Gráfico XXII

Puede verse que los productos de solubilidad del complejo de Aluminio (pPS = 32,3) y del hidróxido metálico correspondiente (pPS = 32,7) son muy próximos entre sí, de tal suerte que Sandell [48] dice: "Debe señalarse que si una solución de aluminio se hace casi neutra antes de añadir la oxina, precipita el hidróxido de aluminio y no se forma el oxinato correspondiente. Esto explica indudablemente el hecho citado por algunos autores de que el aluminio no es extraído en la parte central del intervalo de pH citado". Gentry y Sherrington [38], por ejemplo, establecieron que en el intervalo de pH de 6,5 a 8, la extracción del oxinato de aluminio era incompleta.

Si el impedimento estérico del grupo 2-metilo no es tan grande como para impedir totalmente la formación del complejo con la 2-metil-oxina, como parece sugerirlo la necesaria configuración octaédrica de la molécula, deberá presentar sin embargo, un pPS considerablemente menor que el correspondiente al de la oxina siguiendo la norma encontrada con los complejos de la 2-metil-oxina frente a los de la oxina.

Mediante cálculo se ve, que bastaría que el complejo fuera poco robusto (con un pPS inferior a 20-25) para que en soluciones acuosas precipitase

totalmente el hidróxido, sin formarse el complejo correspondiente, dado el estrecho margen de pH de trabajo que permite la existencia e insolubilidad del hidróxido de aluminio.

En el caso de emplear la técnica de extracción mediante cloroformo, nos encontraríamos en una situación semejante, ya que el intervalo de pH de extracción varía escasamente respecto a la zona de pH de principio y final de precipitación del complejo correspondiente.

Otro interesante aspecto de esta discusión, es la de comparar el comportamiento relativo de la serie  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$ ,  $\text{In}^{+++}$  y  $\text{Tl}^{+++}$  con la oxina y la 2-metil-oxina, respectivamente. Todos ellos tienen la misma carga nuclear (+ III); y sólo difieren en su radio iónico, que aumenta, del  $\text{Al}^{+++}$  al  $\text{Tl}^{+++}$ . Seguidamente se da una tabla con los radios iónicos, debida a V. M. Goldshmidt.

Al	$0,57 \times 10^{-8}$	cms.
Ga	0,62	" "
In	0,92	" "
Tl	1,05	" "

Puede observarse inmediatamente la escasa diferencia entre los radios iónicos del  $\text{Al}^{+++}$  (0,57) y del  $\text{Ga}^{+++}$  (0,62 Å), que, por otro lado, es la responsable de la semejanza entre las combinaciones de  $\text{Al}^{+++}$  y  $\text{Ga}^{+++}$ , como por ejemplo: isomorfismo de ambos elementos, formación de alumbres,  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , carácter anfótero del hidróxido gálico, si bien el  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  es más ácido y menos básico que el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Con la oxina es posible determinar cuantitativamente los cuatro miembros de la citada serie, con los que precipita. No sucede lo mismo con la 2-metil-oxina, ya que con el Al no precipita, pero sí lo hace con el  $\text{Ga}^{+++}$ ,  $\text{In}^{+++}$  y  $\text{Tl}^{+++}$ . Respecto al comportamiento de la 2-metil-oxina con el galio que sería el más interesante por su radio iónico próximo al del  $\text{Al}^{+++}$ , Irving, Butler y Ring [31] señalan que el galio precipita en forma de  $\text{Ga}(\text{2 M-OX})_3$  en el intervalo 5,3-8,6; a pH francamente alcalinos no se produce la precipitación. Sin embargo, no es posible conseguir precipitaciones cuantitativas, obteniendo siempre resultados por defecto. Estos autores demostraron que la causa era debida a una apreciable solubilidad del 2-metil-oxinato de galio en agua, especialmente en caliente. Por otra parte, al intentar secar completamente el precipitado en la estufa se apreciaba una pérdida lenta y gradual de peso, debida a una hidrólisis con formación de hidróxido de galio y 2-metil-oxina, que sublimaba. Con el indio, estos mismos autores, encuentran resultados por defecto, debido a la solubilidad del precipitado en el agua de lavado, y también a la coprecipitación del hidróxido de indio al pH de precipitación cuantitativa.

Por el contrario el Tl, puede determinarse cuantitativamente con la 2-metil-oxina.

Consultada previamente la bibliografía respecto a este posible comportamiento de la 2-metil-oxina frente al aluminio, hemos encontrados las siguientes referencias:

Phillips, Emery y Price [45], señalan que "los siguientes metales (como cloruros, acetatos o nitratos) se disuelven en 2-metil-oxina, fundida a 100°C: Mg, Zn, Ca, Co, Ni, Pb, Sn (II), Cd, ZnO, ClO<sub>2</sub>, Fe (III), Al y Th. Las sales de Zn, Mg y Al, presentan fluorescencia amarilla a la luz ultravioleta. El cobre, cinc y aluminio metálicos también se disuelven en 2-metil-oxina fundida. Los autores señalan, que de igual forma que con los metales alcalinos que no pueden formar complejos internos, la fluorescencia amarilla obtenida al disolver compuestos de aluminio con 2-metil-oxina fundida, no ha de considerarse necesariamente como indicación de la formación del complejo correspondiente.

Sin embargo, el hecho observado por estos autores, y que nosotros hemos de comprobar experimentalmente, de disolverse el aluminio metálico en 2-metil-oxina fundida, no parece posible explicarse con las consideraciones anteriores.

Fernando y Phillips [46], al estudiar la cromatografía de papel con 2-metil-oxina y diversos cationes, utilizando piridina y alcohol etílico como aluyentes, encuentra que "la característica más sorprendente era el comportamiento del aluminio. Se obtuvo una fluorescencia amarilla con el aluminio sobre el papel impregnado de 2-metil-oxina". Sugiere que este comportamiento es debido a una reacción de tipo superficial descrita por Feilg [47] con la oxina y el ácido oxina-5-sulfónico, dando los siguientes valores de Rf.

	Desarrollado con piridina		Desarrollado con alcohol etílico	
	2-metil-oxina	oxina	2-metil-oxina	oxina
Al	0,78	0,92	0,73	0,94

#### ACCIÓN DE LA 2-METIL-OXINA FUNDIDA SOBRE ALUMINIO METÁLICO

Con objeto de comprobar este comportamiento del aluminio, se realizaron los dos ensayos siguientes:

1) Se coloca 1 gr. aproximadamente de 2-metil-oxina en un tubo de ensayo, se añade aluminio metálico Merk, en forma de alambre en pequeños trozos. Se cierra herméticamente el tubo y se coloca en un vaso de agua hirviendo, de forma que funda la 2-metil-oxina, durante un tiempo de 8 a 10 horas. El ataque es muy lento, y sólo se aprecia un ligero color amarillo de la 2-metil-oxina al enfriar. Se añade cloroformo, dando lugar a una solución amarillo-anaranjado.

2) En tubo se coloca 1 gr. de 2-metil-oxina, se añade una pequeña porción de cloroformo R. A., hasta disolver totalmente la 2-metil-oxina, y aluminio metálico en alambre. Se cierra herméticamente y se deja estar. La solución clorofórmica se colorea lentamente de color amarillo-anaranjado.

Con una y otra solución clorofórmica eliminada previamente el aluminio metálico en exceso, se realizaron los siguientes ensayos:

a) Se añade agua destilada y se agita. Desaparece el color amarillo de la solución clorofórmica, apareciendo un ligero precipitado blanco en la fase acuosa, incolora.

b) Se separan las fases acuosas y clorofórmica. La fase acuosa con su precipitado blanco, se acidula con ácido clorhídrico diluido y se reconoce aluminio con alizarin-sulfonato sódico. Ensayo positivo.

La lentitud del ataque que hacía inadecuado el método para fines preparativos, así como otras objeciones como la pureza del aluminio empleado, nos decidieron a emplear cloruro de aluminio anhidro bidestilado a vacío, aprovechando su solubilidad en diversos disolventes orgánicos.

#### EMPLEO DEL CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO EN MEDIOS NO ACUOSOS

Seguidamente, pensamos aplicar el cloruro de aluminio anhidro por su propiedad de disolverse perfectamente en gran número de sustancias orgánicas. En estas soluciones el cloruro de aluminio anhidro se encuentra en forma dimerizada, pero si el disolvente presenta cierta polaridad, entonces el cloruro de aluminio  $\text{Cl}_2\text{Al}_2$  se encuentra parcialmente dissociado en equilibrio con sus iones. Como, precisamente, nos interesa que se encuentre parcialmente dissociado, el disolvente más adecuado parecía ser: el alcohol metílico anhidro, el alcohol etílico absoluto o el cloroformo. Debido a las reacciones que se producen al cabo de cierto tiempo entre el cloruro de aluminio anhidro y los alcoholes metílicos y etílicos y dado el carácter inerte del cloroformo, a pesar de ser su polaridad bastante menor, nos inclinamos por utilizar el cloroformo como disolvente.

El cloroformo utilizado era Reactivo Análisis, no obstante se consideró necesario su purificación, de forma análoga a lo establecido por diversos autores con su empleo con la ditizona. Se desecó, finalmente, con sulfato sódico anhidro.

Como el comportamiento del cloruro de aluminio anhidro podía ser distinto del previsto, parecía conveniente ensayar previamente esta nueva técnica con la oxina en idénticas condiciones.

#### *Parte experimental.*

Se empleó cloruro de aluminio anhidro sublimado a vacío. Se preparó una solución de  $\text{Cl}_2\text{Al}_2$  en cloroformo R. A., desecado previamente con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . La solución resultó límpida y transparente. Por otra parte se preparó una solución de oxina en cloroformo R. A.

Al mezclar ambas soluciones en un matraz de tapón esmerilado y parafinado exteriormente, se formó un precipitado amarillo, quedando una solución sobrenadante de color amarillo-anaranjado. Se siguió añadiendo solución de oxina hasta que no se producía nueva precipitación, añadiendo un ligero exceso. Esta solución se filtró a través de una placa filtrante 3 G y se lavó con cloroformo, tomando las debidas precauciones para evitar el contacto con la humedad atmosférica, utilizando tubos en U llenos de cloruro cálcico escoriforme. Quedaba de esta forma un precipitado amarillo y una solución clorofórmica amarillo-anaranjada.

Analizado el precipitado, se encontró:  $\text{Cl}^-$  y oxina y no aparecía  $\text{Al}^{+++}$ , utilizando Alizarina como reactivo. El precipitado se disolvía perfectamen-

te en agua, dando el típico color amarillo de la oxina en medio ácido. Se trataba por lo tanto del clorhidrato de la oxina.

La solución clorofórmica se analizó cualitativamente de las dos siguientes formas:

1.º Evaporando el cloroformo a baja temperatura y analizando el residuo amarillo-anaranjado que quedaba:

Se encontró  $Al^{+++}$  y Oxina. Exento de cloruros.

2.º Añadiendo agua a la solución clorofórmica y acidulada con ácido nítrico diluido. Se analiza la fase acuosa de color amarillo:

Se encontró  $Al^{+++}$  (con alizarin sulfonato sódico)

Oxina

Trazas de cloruros.

#### ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Con lo expuesto anteriormente quedaba demostrada la formación de oxinato de aluminio al emplear cloruro de aluminio anhidro y oxina disueltos en cloroformo, pero para una ulterior demostración se ha obtenido el espectro de absorción de la solución clorofórmica comparándola con el espectro del oxinato de Aluminio en cloroformo obtenido por extracción por el método habitual.

Para ello, se tomó en un embudo de separaciones una solución acuosa de  $AlCl_3$ , se añadió oxina y se alcalinizó con amoníaco, extrayendo a continuación con cloroformo, el oxinato de aluminio formado:

Diluyendo adecuadamente ambas soluciones clorofórmicas con más cloroformo R. A., se obtienen las soluciones para su estudio espectrofotométrico. Las concentraciones han sido arbitrarias; para el intervalo 400-600 milimicras, por la mayor absorción de las soluciones, se han empleado más diluidas.

Puede observarse en la gráfica núm. XXIII, la semejanza de ambos espectros, coincidiendo el máximo de absorción de 390-395 milimicras, con los datos que aparecen en la literatura.

La curva I representa el espectro de absorción de la solución clorofórmica empleando cloruro de aluminio anhidro y oxina en exceso; la curva II, el del oxinato de aluminio en cloroformo por el método habitual de extracción de la fase acuosa, en la que se empleó exceso de ión aluminio para evitar la presencia de oxina y su absorción en el ultravioleta.

Moeslert, Alexander, Gentry y Sherrington encuentran el máximo de absorbancia del oxinato de aluminio en cloroformo a 395 milimicras. Kaserer y Ozier a 398 milimicras; Wiberley y Basset, Kenyon y Bewich a 390 milimicras.

Sandell [48] señala que el oxinato de aluminio absorbe fuertemente a 395 milimicras y la oxina sola en cloroformo lo hace intensamente por debajo de 370 milimicras.

Esto explica la diferencia que se observa entre ambas curvas para longitudes de onda inferiores a 370 milimicras, ya que, según el método seguido, debe existir un exceso de oxina.

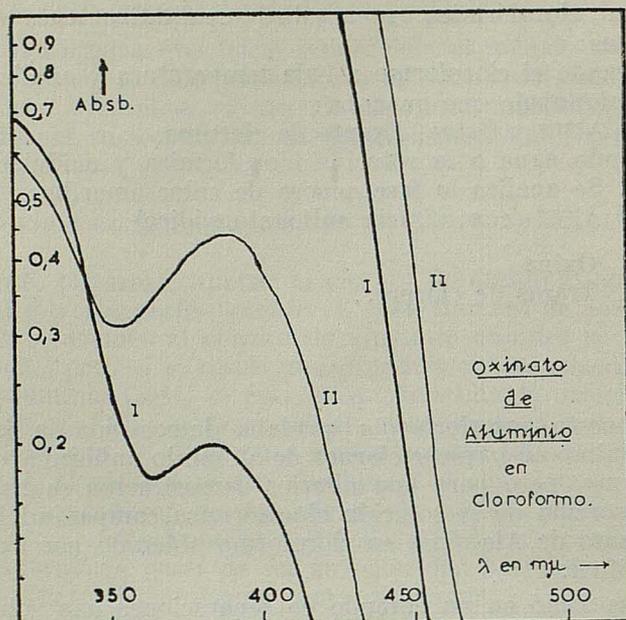


Gráfico XXIII

TABLA LXIX

$\lambda$ en $m\mu$	$T$ %	$Absb.$	$\gamma$ en $m\mu$	$T$ %	$Absb.$
320	25,60	0,592	390	36,80	0,435
325	28,10	0,551	395	39,00	0,409
330	30,40		400	41,20	0,386
335	33,10	0,480	410	49,60	0,305
340	39,80	0,400	420	62,60	0,204
350	48,60	0,343	430	77,20	0,113
355	49,50	0,306	440	89,20	0,050
360	47,90	0,320	450	96,00	
365	45,30	0,344	460	98,70	
370	42,60	0,371	470	99,70	
375	40,15	0,397	480	99,90	
380	38,60	0,414	490	100,0	
385	37,80	0,423	500	100,0	

T A B L A L X X

$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>	$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>
420	3,43	1,465	470	97,80	
430	15,60	0,807	480	99,30	
440	43,50	0,362	490	99,70	
450	74,50	0,128	500	99,80	
460	91,90	0,037	600	100,0	

T A B L A L X X I

$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>	$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>
320	20,40	0,690	390	64,50	0,191
325	22,00	0,657	395	65,80	0,182
330	25,00	0,602	400	67,80	0,169
335	29,70	0,527	410	74,00	0,131
340	37,60	0,327	420	81,80	0,088
345	47,20	0,425	430	89,10	0,051
350	56,25	0,250	440	94,50	
355	63,30	0,199	450	97,30	
360	66,50	0,178	460	98,40	
365	66,90	0,175	470	98,90	
370	66,10	0,180	480	99,10	
375	65,00	0,188	490	99,30	
380		0,194	500	99,50	
385	64,00	0,195			

T A B L A L X X I I

$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>	$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %	<i>Absb.</i>
420	0,20		470	87,60	0,058
430	0,90		480	92,40	
440	11,00	0,969	490	94,20	
450	42,50	0,373	500	94,60	
460	73,50	0,134	600	97,30	

REACCIÓN DE CLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO SOBRE LA 2-METIL-OXINA EN CLOROFORMO

Vistos los resultados anteriores que confirmaban la formación de oxinato de aluminio al mezclar soluciones en cloroformo de cloruro de aluminio anhidro y oxina, se procedió seguidamente a ensayar la 2-metil-oxina; según la misma técnica.

Se disolvió 0,5 grs. aproximadamente de cloruro de aluminio anhidro (resublimado dos veces a vacío) en 30 ml. de cloroformo lavado y desecado con sulfato sódico anhidro. La solución era límpida y perfectamente transparente. A esta solución diluída de cloruro de aluminio se añadió otra solución de 2-metil-oxina en cloroformo, ambos a la temperatura ambiente. En el mismo instante de mezclarlas, se origina un precipitado amarillo-anaranjado, quedando una solución amarillo-verdoso fluorescente. La adición se realiza rápidamente, parafinando seguidamente el tapón esmerilado del matraz con objeto de evitar la humedad ambiente.

Se filtra a través de una placa filtrante 3 G, mediante ligero vacío, y colocando los necesarios tubos en U llenos de cloruro cálcico escoriforme. Se lavó el precipitado con más cloroformo R. A. observándose que el cloroformo de lavado se coloreaba de amarillo a pesar de varios y repetidos lavados.

Tanto el precipitado amarillo-anaranjado, como la solución clorofórmica amarillo-verdosa fluorescente, se preservan de la humedad. El primero en la misma placa filtrante en un desecador y la solución, parafinando el matraz de tapón esmerilado.

Seguidamente se procede a analizar cuantitativamente el precipitado y la solución clorofórmica.

*Precipitado.*

Se observa que se disuelve totalmente en agua destilada, con intenso color amarillo. Reacción francamente ácida. Analizando cualitativamente, se encuentra:

$\text{Cl}^-$ , 2-metil-oxina (con cloruro férrico) y  $\text{Al}^{+++}$  (con alizarin-sulfonato sódico, sobre papel).

*Fase clorofórmica.*

Al añadir agua destilada, se debilita enormemente el color, apareciendo al mismo tiempo un ligero precipitado blanco en la fase acuosa, que tiende a acumularse en la interfase agua-cloroformo. Se acidula con ácido nítrico diluido y se analiza la fase acuosa, encontrando  $\text{Al}^{+++}$  (con alizarin-sulfonato sódico), 2-metil-oxina (con cloruro férrico) y ausencia de  $\text{Cl}^-$ .

Si bien la reacción entre el cloruro de aluminio anhidro y la 2-metil-oxina, se han efectuado en soluciones muy diluidas, a la temperatura ambiente, y la formación del precipitado amarillo es prácticamente instantánea, podía pensarse no obstante, en la conocida aplicación del cloruro de aluminio como catalizador en Química Orgánica, en reacciones como la de

Friedel y Crafts, Fries, etc., con una acción desmetilante y metilante sobre 2-metil-oxina, dando lugar a x-metil-oxina o x-x-dimetil-oxina, lo que explicaría la formación de la solución clorofórmica amarillo-anaranjada.

Con objeto de comprobar tal posibilidad, se efectuó el siguiente ensayo:

Se toman 5 ml. de solución clorofórmica amarillo-anaranjada, se vierten en un embudo de separaciones, se añaden 10 a 15 ml. de agua, con lo que se observa la hidrólisis ya indicada. Se acidula con ácido clorhídrico diluido, con lo que al agitar el cloroformo queda incoloro y la fase acuosa de color amarillo. Se añade solución de acetato sódico comprobando finalmente el pH está comprendido entre 5 y 6. Se vuelve a agitar, con lo que el cloroformo queda incoloro o ligerísimamente coloreado de amarillo, comparado con el color original del cloroformo.

Por lo tanto, la citada acción desmetilante y metilante del cloruro de aluminio, o no se ha producido o lo ha hecho en una proporción insignificante. Además, como veremos seguidamente, esta dificultad se puede soslayar fácilmente, en virtud de la gran solubilidad del oxinato de aluminio en cloroformo.

Evaporando en una placa Petri, 10 ml. de esta solución clorofórmica, nos encontramos que a diferencia de lo que ocurre con el oxinato de aluminio que es muy soluble en cloroformo, el producto que en este caso se halla formado, es poco soluble en cloroformo, ya que deja un residuo amarillo-anaranjado muy pequeño, de algunos miligramos solamente.

Esto explicaría indudablemente el hecho de que al seguir lavando el precipitado con más cloroformo, se obtuvieron soluciones amarillo-verdosas; este hecho indicaría que el hipotético 2-metil-oxinato de aluminio aquí formado, debería tener un carácter iónico mucho mayor que el oxinato de aluminio, y por tanto menos soluble en disolvente orgánico como el cloroformo de baja constante dieléctrica. Simultáneamente nos ofrece la posibilidad de obtener una solución clorofórmica del producto puro, procediendo de la siguiente forma, y con las siguientes ventajas:

Se preparan una solución de cloruro de aluminio anhidro y otra de 2-metil-oxina en cloroformo hasta observar que no se produce más precipitado. Esto tiene por objeto asegurar que hay un ligero exceso de 2-metil-oxina. Se filtra a través de placa filtrante 3 G, fuera del contacto de la humedad. Se lava tres veces con porciones de 10 ml. de cloroformo, despreciando solución que pasa que arrastrará el exceso de 2-metil-oxina empleada y del posible oxinato de aluminio formado. Se sigue lavando con cloroformo R. A. y la solución amarillo-verdosa, que pasa, se recoge para proceder a su análisis.

#### ESPECTRO DE ABSORCIÓN

En la tabla núm. XCI se dan los valores de la transmitancia de la solución clorofórmica. Puede observarse que el máximo de absorbancia se presenta a 370 milimicras a diferencias del oxinato de aluminio que lo presenta 390.

TABLA LXXIII

<i>Longitud de onda en milimicras</i>	<i>Abs.</i>	<i>Longitud de onda en milimicras</i>	<i>Abs.</i>
320	0,97	380	0,68
330	0,97	385	0,63
340	0,93	390	0,58
345	0,87	393	0,51
350	0,77	400	0,44
355	0,69	410	0,28
360	0,68	420	0,15
365	0,72	430	0,07
370	0,75	440	0,02
375	0,71	450	0,01
440	0,71	480	0,039
450	0,28	490	0,031
460	0,11	500	0,025
470	0,05		

## ANÁLISIS CUANTITATIVO

La citada solución clorofórmica se analiza cuantitativamente en cuanto al Al y 2-metil-oxina que contiene, en relación a establecer la fórmula del complejo formado.

*Determinación de aluminio.*

Como la concentración de aluminio debe ser del orden de algunas gammas/ml., dada la pequeña solubilidad observada anteriormente, será preciso utilizar algún método que permita determinar aluminio a estas diluciones. Inmediatamente se vio que el método más conveniente era el espectrofotométrico, de determinación de aluminio en forma de oxinato por extracción en cloroformo.

Se procedió en primer lugar a establecer la validez de la ley de Lambert-Beer del oxinato de aluminio a 395 y a 420 milimicras, según la técnica de Gentry y Sherrington [33], a partir de una solución acuosa de cloruro de aluminio, de concentración conocida mediante gravimetría al estado de oxinato de aluminio. De esta solución, por dilución conveniente se preparó una solución de  $Al^{+++}$ , que por extracción con cloroformo al estado de oxinato a pH 4-5 mediante tampón de acetato sódico-ácido acético, dieron las soluciones que se indican seguidamente:

TABLA LXXIV

<i>Al</i> $\gamma/ml.$	$\lambda$ en $m\mu$	<i>Rendija</i>	<i>Foto tubo</i>	<i>Filtro</i>	<i>T %</i>
1,10	395	0,4 mm.	Azul	Corex	58,10
	420	0,15 "	"	"	75,0
2,19	395	0,4 "	"	"	33,80
	420	0,15 "	"	"	56,80
4,38	395	0,4 "	"	"	11,50
	420	0,15 "	"	"	32,70
6,58	395	0,4 "	"	"	4,05
	420	0,15 "	"	"	19,10
10,96	395	0,4 "	"	"	0,44
	420	0,15 "	"	"	5,76

El contenido en aluminio en la solución clorofórmica amarillo-verdosa, se determina de la forma siguiente:

Se toman porciones de 5 ml. de solución clorofórmica que se vierten en sendos embudos de separaciones. Se añaden 5 ml. de agua y 5 ml. de HCl 0,1 N. aproximadamente. Se agita, quedando fase clorofórmica incolora. Se añaden 0,1 grs. de oxina y 10 ml. de solución de acetato sódico 0,1 M. aproximadamente, se vuelve a agitar, con lo que el cloroformo se colorea intensamente de amarillo. Se repite la extracción dos veces con porciones de 10 ml. de cloroformo. Se comprueba que el pH de la fase acuosa está próximo a 5 y finalmente se diluye con cloroformo hasta 50 ml. en los correspondientes matraces aforados.

Seguidamente, se mide la transmitancia a 395 y 420 milimicras, con la misma anchura de rendija que la curva patrón y el control de sensibilidad al máximo.

TABLA LXXV

<i>Dtción.</i>	$\lambda$ en $m\mu$	<i>T %</i>	$\gamma/ml.$
I	395	32,10	3,05
	420	45,00	3,10
II	395	21,80	3,10
	420	45,50	3,05
III diluyendo	395	5,00	6,10
	420	21,30	6,05

Se encuentra por lo tanto una concentración de aluminio en la fase clorofórmica primitiva de  $1,13 \times 10^{-3}$  M./l.

*Determinación de 2-metil-oxina.*

Al mismo tiempo que se procedía a la determinación de Al como se ha indicado anteriormente, se tomaron porciones de 5 ml. de solución clorofórmica para determinar el contenido en 2-metil-oxina. Es preciso tomar simultáneamente ambos volúmenes, en razón a la rápida hidrólisis que experimenta el producto y que modificaría la relación Al:2-metil-oxina en la solución.

Se vierten 3 porciones de 5 ml. de solución en sendos discos Petri, donde se deja evaporar el cloroformo a la temperatura ambiente, quedando un ligero precipitado amarillento. Este precipitado se disuelve en ácido clorhídrico 0,1 N. diluyendo hasta 10 ml. en un matraz aforado.

Puesto que la concentración de 2-metil-oxina, será solamente de algunas gammas/ml., ha parecido más conveniente para su determinación, utilizar la técnica espectrofotométrica del colorante azóico desarrollado, establecida por Alten, Weiland y Loofmann [54] y utilizada por Serrano [11] y Bernal y Serrano [53], para la determinación de 2-metil-oxina y de algunos 2-metil-oxinatos. Como estos autores emplean un fotocolorímetro Leitz, modelo "Rony-Photrometer", ha sido preciso determinar previamente el espectro de absorción para localizar la posición del máximo de absorción. En todo lo demás se ha seguido la técnica preconizada por los citados autores.

T A B L A L X X V I

<i>Solución I</i>	<i>Concentración: 1,39 <math>\gamma</math> metil<sub>2</sub>-oxina/ml.</i>	
	$\lambda$ en $m\mu$	<i>T</i> %
	450	77,60
	460	75,70
	470	73,30
	480	71,10
	490	69,30
	500	64,00
	510	68,10
	520	69,80
	540	78,90
	560	89,90
	580	96,80
	600	98,20

Se observa, que el máximo de absorbancia está situado a 500 milimicras y esta longitud de onda será por lo tanto, la que se emplee para la determinación.

En primer lugar se procede a realizar la curva de calibrado a partir de una solución de concentración conocida, por pesada de 2-metil-oxina recristalizada dos veces en alcohol y dejada estar indefinidamente en un desecador. La pesada se ha verificado en microbalanza, y se han efectuado

TABLA LXXVII

Solución II		Concentración: 2,77 $\gamma$ /ml.	
	T %		T %
450	55,80	510	35,80
460	51,10	520	38,10
470	45,90	540	53,05
480	41,10	560	76,10
490	37,60	580	92,50
500	34,80	600	97,50

TABLA LXXVIII

Solución III: 4,16 $\gamma$ /ml			
	T %		T %
450	42,10	510	22,30
460	37,10	520	25,00
470	31,90	540	40,00
480	27,20	560	67,20
490	23,90	580	89,50
500	21,90	600	97,00

TABLA LXXIX

$\lambda = 500 \text{ m}\mu$	
Solución gammas/ml.	T %
1,39	64,00
2,77	34,80
4,16	21,90
5,54	10,90
6,93	5,11

las diluciones adecuadas, para tener una solución clorhídrica 0,1 N. con 27,70 gammas/ml. de 2-metil-oxina. A partir de esta solución se han obtenido las soluciones que se indican siguiendo el método de diazotación con ácido sulfanílico y nitrito sódico, citado por Bernal y Serrano [53].

Puede observarse que la ley de Bouguer-Lambert, solamente se cumple hasta una concentración de 4-5 gammas/ml. de 2-metil-oxina, para la longitud de onda de 500 milimicras.

De cada una de las tres soluciones a investigar, se toma 10 y 20 ml., se desarrolla el colorante azóico como se ha indicado y se diluye finalmente a 100 ml. Se mide la transmitancia a 500 milimicras.

Por caer los valores de la transmitancia en el caso de las soluciones diluidas en una zona más precisa, y estar comprendidas las concentraciones en el intervalo de cumplimiento de la ley de Bouguer-Lambert, se considera el resultado de 2,55 gammas/ml. como el más aceptable, que asimismo coincide con el valor medio. Teniendo en cuenta las diluciones efectuadas, quedará:

T A B L A L X X X

Solución	Volumen tomado	Dilución	T %	$\gamma$ /ml.
I	10	100	38,90	2,55
	20	100	15,50	5,00
II	10	100	39,00	2,55
	20	100	15,00	5,00
III	10	100	39,20	2,53
	20	100	12,70	5,25

Se encuentra por lo tanto una concentración de  $3,21 \times 10^{-3}$  ml. de 2-metil-oxina. Como en la misma solución se había obtenido anteriormente una concentración de  $1,13_4 \times 10^{-3}$  ml. en aluminio, la relación molar Al: 2-metil-oxina, será:

$$1,13 \times 10^{-3} : 3,21 \times 10^{-3} = 1 : 2,84$$

y por tanto  $Al_1 (2\text{-metil-oxina})_{2,84}$ .

De todo lo experimentado parece demostrarse la existencia del 2-metil-oxinato de aluminio, cuando se trabaja en medios no acuosos, y su fácil hidrólisis en presencia de agua. Se llega por tanto a la conclusión de que la presencia del grupo 2-metilo en la oxina, si bien origina un evidente impedimento espacial, no es éste tan grande como para justificar por simples consideraciones de tipo geométricas o espaciales, su incapacidad de reaccionar con los iones aluminio en medio acuoso. La explicación debe ser más compleja, y en ella debe tenerse presente consideraciones energéticas, de robustez y distancias de enlace, energía de solvatación, tendencia a la formación de complejos internos, etc.

## IX. CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Hemos preparado el 5-nitroso-8-hidroxiquinoleína, siguiendo la técnica de Albert y Magrath, purificándolo seguidamente por recristalizaciones sucesivas. Como criterio de pureza se han efectuado los siguientes ensayos: punto de fusión, análisis elemental orgánico, comprobación cromatográfica, valoración del grupo fenólico y del nitrógeno heterocíclico, en medio acuoso y no acuoso, etc.

Se proponen diversas técnicas volumétricas para la valoración del reactivo.

2.<sup>a</sup> Se han obtenido los espectros de absorción del reactivo a diferentes pH en el intervalo 320-800 milimicras en un espectrofotómetro, modelo DU. En medio alcalino se encuentra: para 340 milimicras ( $\lg \epsilon = 3.632$ ); para 400 milimicras ( $\lg \epsilon = 4.335$ ); dos puntos isosbéticos, a 350 y 450 milimicras respectivamente.

En medio ácido, se observa únicamente para 330 milimicras, un máximo de absorbancia.

A diferencia de lo que ocurre con la oxina, los espectros de la 5-nitroso-oxina, son marcadamente diferentes en medio ácido y alcalino, respectivamente.

Efectuando una representación de absorbancias, frente a pH, para diversas longitudes de onda, se aprecia una notable variación de la absorbancia para pH 7,4-7,7 igualmente pero menor, entre 2-3 unidades de pH.

Se ha estudiado la influencia del tiempo en las lecturas espectrofotométricas, no observándose modificación apreciable en el valor de la transmitancia al cabo de 10, 24 y 48 horas.

Se ha comprobado el cumplimiento de la ley de Bouguer Lambert para 340, 370 y 400 milimicras, en intervalo de concentraciones de hasta 30, 15 y 7 gammas/ml. respectivamente.

3.<sup>a</sup> Se ha determinado la solubilidad de la 5-nitroso-oxina en agua, cloroformo y benceno. La solubilidad en agua resulta ser de  $4,75 \times 10^{-4}$  m/l. (25°C), inferior a la de la oxina ( $3,56 \times 10^{-3}$  m/l.) a la misma temperatura.

Esta menor solubilidad de la 5-nitroso-oxina parece ser debida a la tendencia observada en los derivados nitrosados orgánicos a la dimerización o bien a enlaces de puente de hidrógeno.

En cloroformo se encontró una solubilidad a  $2,09 \times 10^{-3}$  m/l. o bien 0,363 gr./l. a 25°C. En benceno la solubilidad era prácticamente nula.

4.<sup>a</sup> Se han determinado las constantes termodinámicas  $pK_1$  y  $pK_2$  del reactivo, por técnicas potenciométricas, encontrando los valores  $pK_1 = 2,26$  (25°C) y  $pK_2 = 7,60_4$  (25°C), demostrándose el carácter más ácido de reactivo respecto a la oxina, en ambas disociaciones.

5.<sup>a</sup> Se ha encontrado que la 5-nitroso-oxina origina precipitados poco solubles con los siguientes cationes: Cu, Ni, Co, Zn, Pb y Ag. No precipita, sin embargo, con el Al, Mg, Fe (II), Fe (III), Tl (I),  $\text{HO}_2^{++}$ , Be.

Se aprecia por tanto, una mayor selectividad de la 5-nitroso-oxina, sobre la oxina, 2-metil-oxina, y sendos derivados con el mismo grupo funcional quelante, frente a determinados cationes. Esta mayor selectividad debe prevenir necesariamente del mayor carácter ácido de la misma, por introducción del grupo nitroso en posición 5, ya que no puede atribuirse a un impedimento estérico como en el caso de la 2-metil-oxina.

6.<sup>a</sup> Se ha estudiado la sensibilidad de reactivo frente al cinc, en diversas condiciones, encontrando lo de utilidad con fines cualitativos en el reconocimiento del cinc, en presencia de aluminio y cromato.

7.<sup>a</sup> Se ha realizado un estudio de pH inicial y final de precipitación del complejo de cinc, encontrado para las concentraciones de catión y reactivo utilizadas:

$$\text{pH inicial} = 4,51 \quad \text{y} \quad \text{pH final} = 8,2$$

8.<sup>a</sup> Determinamos el producto de solubilidad del complejo de cinc mediante medida de fuerzas electromotrices, encontrando:

$$\text{pPS} = 14,315 \quad \text{P. S.} = 4,84 \times 10^{-15}$$

9.<sup>a</sup> Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, se ensaya una técnica gravimétrica para la determinación de cinc con la 5-nitroso-oxina, comprobando: condiciones de precipitación cuantitativa, temperatura de desecación y estequiometría del precipitado.

De los resultados obtenidos, se demuestra, contrariamente a lo establecido por Hollingshead [18], la posibilidad de la determinación cuantitativa por gravimetría del cinc con la 5-nitroso-oxina.

10. Se propone una técnica espectrofotométrica de determinación de cinc con la 5-nitroso-oxina.

11. Se ensaya la determinación de cinc, en presencia de cantidades variables de aluminio y magnesio, gravimétrica y espectrofotométrica, con resultados satisfactorios proponiendo una técnica para ello.

12. Se estudia el comportamiento del reactivo frente a los iones cúpricos, realizando para ellos las siguientes experiencias:

Curva de precipitación del complejo pH = 1,60; determinación del producto de solubilidad por medida de fuerzas electromotrices ( $1,66 \times 10^{-19}$ ).

Se ensaya la determinación cuantitativa, con resultados satisfactorios, presenta sin embargo algunos inconvenientes que se exponen.

13. Se ha obtenido la 5-nitroso-2-metil-oxina siguiendo el método de Petrow y Sturgeon. Después de tres recrystalizaciones en alcohol etílico, se han realizado los siguientes ensayos en cuanto a identificación y pureza:

Punto de fusión (213°C); análisis elemental orgánico; análisis cromatográfico, determinación bromatómica, volumetrías de neutralización en medio acuoso y no acuoso.

Simultáneamente, se propone varias técnicas volumétricas para valoración del reactivo.

14. Se han realizado los espectros de absorción del reactivo a diferentes pH con un espectrofotómetro Beckman DU.

Del estudio de las curvas de absorción obtenidas, puede observarse que la 5-nitroso-2-metil-oxina, presenta en medio alcalino un máximo de transmitancia a 340 milimicras, un mínimo a 400 milimicras, dos puntos de inflexión, uno para 370 y otro para 435 milimicras y un punto de isobéptico a 355 milimicras.

Para longitudes de onda superiores a 500 milimicras y para las concentraciones de reactivo estudiadas, la transmitancia es prácticamente del 100 %.

En medio ácido, la 5-nitroso-2-metil-oxina presenta un mínimo de transmitancia a 335 milimicras, y a partir de este valor de la longitud de onda la transmitancia crece continuamente.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para la 5-nitroso-oxina, se podrá observar inmediatamente una semejanza extraordinaria, tanto en la forma general de las curvas de absorción, como en la localización de los máximos, mínimos, etc., de las mismas.

Tal semejanza de los espectros de absorción, especialmente en la zona ultravioleta próxima y visible, era de esperar, si se tiene presente la semejanza estructural y electrónica de la 5-nitroso-oxina y de la 5-nitroso-2-metil-oxina, dado el pequeño influjo que el grupo metilo en posición 2, podía efectuar sobre aquéllas.

Teniendo en cuenta el equilibrio tautomérico citado al tratar de la 5-nitroso-oxina, en este caso también es posible la tautomería nitroso-fenol-oximinoquinona.

15. Se ha comprobado el cumplimiento en la ley de Bouguer-Lambert para el intervalo de 320-600 milimicras en medio ácido y alcalino, y particularmente para 340, 370 y 400 milimicras, hasta una concentración de 15 gammas/ml. de reactivo.

16. Se ha efectuado la determinación de las constantes termodinámicas de acidez del reactivo, espectrofotométricamente, siguiendo la técnica de Näsanen [26], encontrando los siguientes valores:

$$pK_1 = 3,14 \pm 0,05 (25^\circ\text{C}) \text{ y}$$

$$pK_2 = 7,78 \pm 0,01 (25^\circ\text{C})$$

Comparando estos valores con los de la 2-metil-oxina:  $pK_1 = 5,70$  y  $pK_2 = 10,31 (25^\circ\text{C})$ , se observa una marcada exaltación de la acidez por introducción del grupo nitroso en posición 5.

17. Los ensayos de selectividad realizados demuestran que la 5-nitroso-2-metil-oxina, origina los complejos correspondientes con los mismos cationes que la 5-nitroso-oxina.

Si se comparan estos resultados con los correspondientes a la 5-nitroso-oxina, se observa inmediatamente que la 5-nitroso-2-metil-oxina no presenta una mayor selectividad que la 5-nitroso-oxina, a pesar de que en

la primera era de esperar una mayor selectividad debido a la existencia del grupo 2-metilo con su impedimento espacial. Por los valores de las constantes termodinámicas de acidez encontradas para ambos reactivos ( $pK_1=2,26$ ;  $pK_2=7,60$  para la 5-nitroso-oxina y  $pK_1=3,14$ ,  $pK_2=7,78$ , para la 5-nitroso-2-metil-oxina), parece deducirse que también en la 5-nitroso-2-metil-oxina, el aumento de selectividad está íntimamente relacionado con el incremento de acidez del reactivo.

18. Para las condiciones experimentales, se encuentra un pH inicial de precipitación del complejo de cinc de 3,20; el producto de solubilidad determinado por medida de fuerzas electromotrices, resulta ser de  $4,9 \times 10^{-19}$  (25°C).

19. Se ensayan técnicas gravimétricas y espectrofotométricas de determinación de cinc con el reactivo, obteniendo resultados aceptables.

20. En un estudio comparativo entre la oxina, 2-metil-oxina y derivados, en relación a la selectividad de un conjunto de reactivo con el mismo grupo funcional "quelante", se encuentra que la selectividad de estos reactivos, puede incrementarse por dos procedimientos distintos:

1) Por introducción de radicales con diversas formas resonantes, que provocan un aumento de acidez en la molécula.

2) Por sustituciones con impedimento espacial.

El primer procedimiento da lugar a una mayor selectividad por razones de solubilidad. Los complejos son menos robustos, el producto de solubilidad aumenta, y puede llegar a no precipitar en las condiciones habituales. Persistirán solamente los complejos de aquellos cationes con gran tendencia a afirmar complejos internos, como son los elementos de transición.

21. Experimentalmente parece demostrarse la existencia del 2-metil-oxinato de aluminio, cuando se trabaja en medios no acuosos, y su fácil hidrólisis en presencia de agua. Se llega por tanto a la conclusión de que la presencia del grupo 2-metilo en la oxina, si bien origina un evidente impedimento espacial, no es éste tan grande como para justificar por simples consideraciones de tipo geométrico o espaciales, su incapacidad de reaccionar con los iones aluminio en medio acuoso. La explicación debe ser más compleja, y en ella debe tenerse presente consideraciones energéticas, de robustez de enlace, de tendencia a formar complejos internos, de energías de solvatación, distancias de enlace, etc.

*Laboratorio de Química Analítica de la Facultad  
de Ciencias de la Universidad de Zaragoza*

## BIBLIOGRAFIA

1. LIPPMANN, E. and FLEISSNER, F.: *Mh. Chem.* 10, 794 (1889).
2. KOSTANECKI, V.: *Ber. Detsch. Chem. Ges* 24, 150 (1891).
3. IRVING, H., HOLLINGSHEAD, R. G. W. and HARRIES. *Analyst* 80, 260 (1955).
4. ALBERT and MAGRAT, D.: *Biochem. J.* 41, 534 (1947).
5. FEIGL, F.: *Spot tests*. 4.<sup>a</sup> Ed., pág. 133 (1954).
6. KOLTHOFF: *Volumetric analysis*. Vol. III, pág. 536.
7. SEAMAN and ALLEN: *Anal. Chem.* 23, 592 (1951).
8. SERRANO BERGES, L. y HERRERO, M.: *Rev. Soc. E. F. y Q.*
9. MELLON: *Absortion spectroscopy analysis*. New York (1953).
10. LACROIX, S.: *Analyt. Chim. Act.* 1, 260 (1947).
11. SERRANO BERGES, L.: Tesis doctoral. Acad. de Ciencias de Zaragoza (1952).
12. IRVING, H. and WILLIAMS, R. J. P.: *J. Chem. Soc.* 3192 (1953).
13. GOTO, H.: *J. Chem. Soc. Japan* 54725 (1953) y 56, 314 (1935).
14. FLAGG, J. F.: *Organic reagents*. New York (1947).
15. SEDLOWSKY, T. and MAC INNES, D. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1970 (1936).
16. GLASSTONE, S.: *An introduction to electro-chemistry*. Van Nostram (1949).
17. CHARLOT, G. et. GAUCGUIN, R.: *Les methodes d'analyse des reaction en solution* (1956).
18. HOLLINGSHEAD, R. G. W.: *Oxine and its derivatives*. Vol. IV, pág. 923-925.
19. BRITTON, T. S. H.: *Hydrogen ions*. Pág. 306. Chapman and Hall (1932).
20. PROUTON and MARON: *Fundamentals principles of physical chemistry*. The Mac Millan Comp. (1944).
21. PETROW and STURGEON, B.: *J. Chem. Soc.* 570 (1954).
22. HOLLINGSHEAD, R. G. N.: *Analyt. Chim. Act.* 12, 401 (1955).
23. HOLLINGSHEAD, R. G. W.: *Chem. and Ind.* 1260 (1954).
24. DAY, A. N. and TAGART, W. T.: *Ind. Eng. Chem.* 20, 545 (1928).
25. KOLTHOFF and BELCHER: *Volumetric analysis* (1959).
26. NASANEN, R., LUME, P. and MURULA, A.: *Act. Chem. Scand.* s. 1199 (1951).
27. STONE, R. G. and FRIEDMAN, L.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 209 (1947).
28. IRVING, H., EWART, J. A. D. and WILSON, J. T.: *J. Chem. Soc.* 2672 (1949).
29. PHILLIPS, J. P. and MERRIT, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 410 (1948).
30. MERRIT, L. L. and WALKER, J. M.: *Indust. Eng. Dehm.* (anal) 16, 387 (1944).
31. IRVING, H., BUTLER, H. J. and RING, M. F.: *J. Chem. Soc.* 1489 (1949).
32. PHILLIPS, J. P., HUBER, W. S., CHUNG, J. W. and MERRIT, L.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 630 (1951).
33. PHILLIPS, J. P. and O'HARA, F. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 583 (1951).
34. JOHNSTON, W. D. and FREISER, H.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5239 (1952).
35. FREISER, H.: *Analyst* 77, 830 (1952).
36. BJERRUM-CALVIN: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1570 (1947).
37. CALVIN, N. and MELCHIOR, N. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3270 (1948).
38. GENTRY and SHERRINGTON: *Analyst* 71, 432 (1946).
39. JOHNSTON, N. D. and FREISER, H.: *Anal. Chem. Act.* 201 (1954).
40. MELLOR, D. P. and CRAIG, D. P.: *J. Proc. roy. Soc. N. S. W.* 94 475 (1940).
41. IRVING, H. and ROSSOTT, H. S.: *J. Chem. Soc.* 2910 (1954).
42. TINOVSKAYA, E. S.: *J. Anal. Chem. Moscow.* 5, 345 (1950).
43. BORRELL, M. and PARIS, R. A.: *Analyt. Chim. Act.* S. 394 (1952).
44. CHARLOT, G.: *Theorie et Méthode nouvelle D'Analyse Qualitative* (1949).
45. PHILLIPS, J. P., EMERY, J. P. and PRICE, H. P.: *Analyt. Chem.* 24, 1033 (1952).
46. FERNANDO, Q. and PHILLIPS, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3103 (1952) y *Trans. Ky. Acad. Sci.* 14, 20 (1953).

47. FEILG, F.: *Specific, Selective and Sensitive Reactions*. New York, pág. 676 (1949).
48. SANDELL, K. B.: *Colorimetric Determination of Metals*. New York. London. Second Edition. Pág. 151.
49. BRITTON, H. T. S., *Hydrogen ions*. London, 1932.
50. CABRERA PÉREZ-CISTUÉ, U.: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1957).
51. GÓMEZ BELTRÁN, F.: Tesis doctoral. Universidad de Madrid (1954).
52. FEILG, F.: *Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*, New York (1949).
53. BERNAL NIEVAS, J. y SERRANO, L.: Rev. del Inst. del Hierro y del Acero. Oct.-diciembre (1957).
54. ALTEN, F., WEILAND, H. und LOOFMANN, H.: *Angew. chem.* 46, 6689 (1933).
55. JAMES, I. HOFFMAN: *Chemis. Analyst.* Vol. 49, núm. 4 (1960).