

# TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA  
SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C.S.I.C.  
FACULTAD DE CIENCIAS. UNIVERSIDAD DE GRANADA

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA E IDENTIFICACION DE Cd(II) CON PIRILIDEN-O- HIDROXIANILINA

por

F. CAPITAN, F. SALINAS, L. F. CAPITAN-VALLVEY

### RESUMEN

Se estudia el complejo que forma la 2-piriliden-o-hidroxianilina (R) con Cd(II) cuya estequiometría es 3:1 (R:Cd).

Se propone un método para la determinación espectrofotométrica de Cd(II) entre 1 y 4 ppm y un procedimiento para la identificación de Cd(II) ( $D = 1:1.500.000$ ). En ambos se estudia la interferencia causada por numerosos iones.

### SUMMARY

The stoichiometry of the complex originated by the 2-pyridylidene-o-hydroxyaniline with the ion Cd(II) has been found 3:1 (R:Cd).

A new spectrophotometric method for the determination of cadmium, between 1 and 4 ppm. as well as a qualitative procedure for testing Cd(II) ( $D = 1:1.500.000$ ) is described. In both of them the interference originated by foreign ions are investigated.

### RESUMÉ

L'étude du complexe 2-pyridylidene-o-hydroxyaniline avec le ion Cd(II) nous a permis établir le rapport moléculaire 3:1 (R:Cd), une méthode pour la détermination spectrophotométrique

et un essai qualitatif pour cette ion ( $D = 1:1.500.000$ ).

On étudie l'influence de plusieurs ions.

## INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) indicábamos que la sensibilidad de las reacciones que tienen lugar entre la 2-piriliden-o-hidroxianilina y diversos iones metálicos aumenta por extracción, produciéndose además fenómenos de solvatocromismo. Tal es el caso del complejo de Cd(II) que en disolución acuosa muestra color amarillo ( $pD = 6'3$ ), mientras que extraído en cloroformo presenta color rojo ( $pD = 6'8$ ).

La elevada sensibilidad de este proceso nos indujo a su estudio. A través de los resultados que a continuación se resumen, se aprecia que tal extracción puede aplicarse tanto a su determinación espectrofotométrica como a su detección en placa de toque.

## PARTE EXPERIMENTAL

*Disoluciones y aparatos utilizados*

- Disolución de Cd(II) 0'1 M,  $f = 0'9196$ : preparada a partir de  $(NO_3)_2$  Cd Merck R. A. y contrastada complexométricamente. Por adecuada dilución se prepararon disoluciones  $10^{-3}$  M,  $f = 0'9196$ .
- Disolución de 2-piriliden-o-hidroxianilina  $4 \cdot 10^{-4}$  M en cloroformo.
- Disolución de 2-piriliden-o-hidroxianilina al 1% en cloroformo. La 2-piriliden-o-hidroxianilina fue sintetizada por nosotros según se describe en un trabajo anterior (1).
- Disoluciones de iones de 1 gr/l. Fueron preparadas por pesada de la cantidad suficiente de la sal sódica o potásica en el caso de los aniones y de nitratos siempre que fue posible en el caso de los cationes, y disolución posterior en agua, o en ácido en los casos en que fue necesario. Todas las sustancias utilizadas eran de calidad R. A.
- Ioduro potásico al 50%.
- Tiosulfato sódico al 20%.
- Tartrato sódico al 20%.
- Tiocianato potásico M.

- Cianuro potásico 0'5 M.
- Resina de cambio iónico Dowex 1 × 8 (50-100 mallas en ciclo Cl<sup>-</sup>).
- Espectrofotometro Beckman mod. Acta (III).
- pH-metro Beckman mod. Research.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### *Estudio espectrofotométrico del complejo*

#### *Espectro del complejo extraído en cloroformo y estabilidad.*

Se realizó el espectro sobre una disolución clorofórmica conseguida por extracción de 25 ml. de disolución acuosa que contenía 0'5 ml. de Cd(II)  $10^{-3}$  M;  $f = 0'9196$  y 1 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. con 25 ml. de disolución del reactivo en cloroformo.

En la figura núm. 1 se representan los espectros de absorción del complejo y del reactivo. El máximo de absorción del

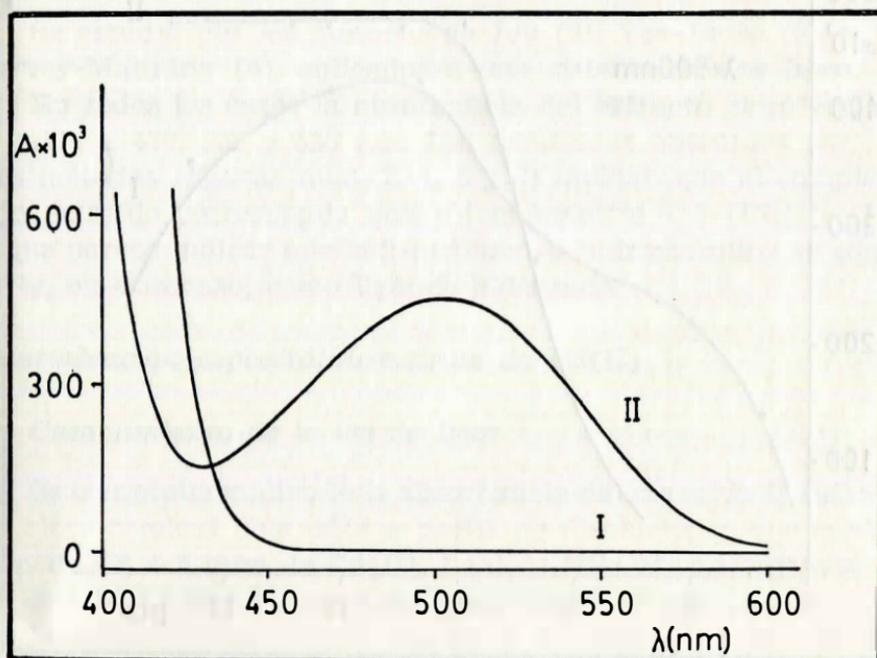


Figura núm. 1.—Espectros de absorción en cloroformo. I. 2-pirilideno-*o*-hidroxianilina  $4.10^{-4}$  M. II. 2-pirilideno-*o*-hidroxianilina: Cd(II),  $4.10^{-4}$  M.

complejo se encuentra a 500 nm ( $\epsilon = 24.600$ ), longitud de onda en la que el reactivo no absorbe.

Medida la absorbancia del extracto a diversos tiempos encontramos que disminuye ligeramente durante las tres horas siguientes como mínimo.

### *Influencia del pH sobre la extracción del complejo*

Se realizó operando en forma descrita y ajustando el pH con la cantidad adecuada a NaOH o  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

De los resultados obtenidos, que se representan en la figura 2, se deduce que es ventajosa la extracción a partir de disoluciones amoniacales de pH superior a 10, pues, además de ser algo mayores, los valores de las absorbancias leídas, permanecen invariables dentro del intervalo de pH comprendido entre 10 y 12.

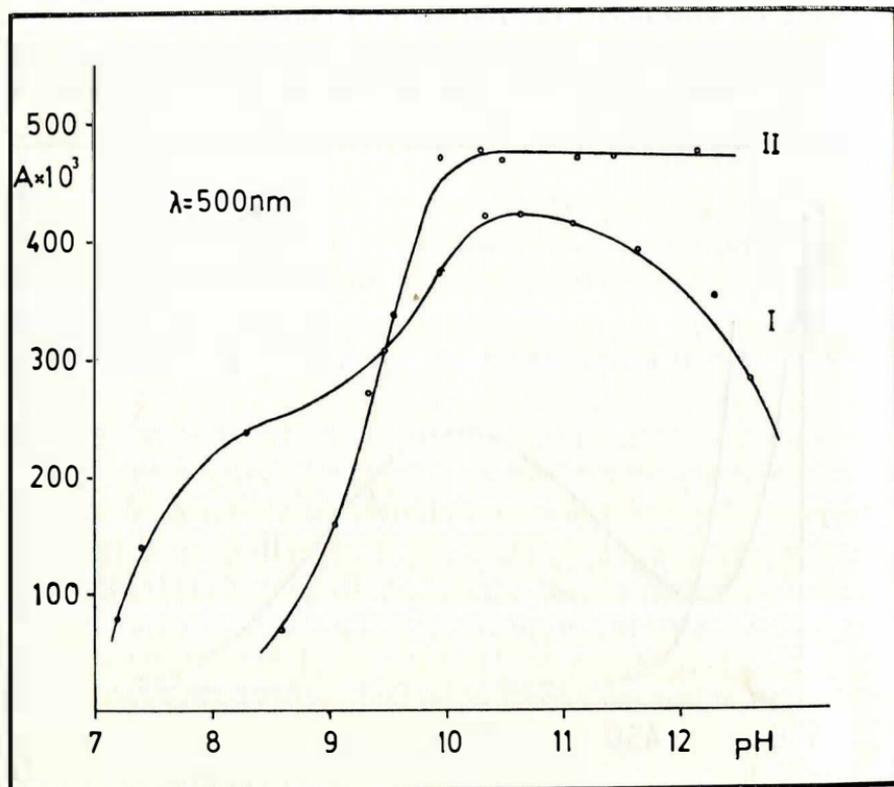


Figura núm. 2.—Influencia del pH sobre la extracción del complejo 2-piriliden-o-hidroxianilina: Cd(II). I. Medio NaOH II. Medio amoniacal.

Elegimos, por tanto, este medio para la realización de la experiencias siguientes.

### *Influencia de la fuerza iónica y del tiempo de extracción*

Se realizaron extracciones, en la forma descrita, sobre disoluciones que contenían 0'5 ml. de Cd(II)  $10^{-3}$  M;  $f = 0'9196$ , 1 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (17 M) y  $\text{NO}_3\text{K}$  al objeto de ajustar la fuerza iónica a los valores 0'05, 0'1 y 1 M. Las absorbancias medidas en el extracto a 500 nm son 0'482, 0'499 y 0'513, respectivamente, lo que implica una ligera influencia de la fuerza iónica, por lo que, en las siguientes experiencias se ajusta el valor a 0'1 M en  $\text{NO}_3\text{K}$ .

Las oportunas experiencias nos llevaron a la conclusión que tanto en estas condiciones como en las anteriormente citadas el tiempo de extracción adecuado es de 1 minuto.

### *Estequiometría del complejo formado*

Se estudia por los métodos de Job (2), Yoe-Jones (3), y de Harvey-Manning (4), aplicados a este sistema de dos fases.

En todos los casos la absorbancia del extracto clorofórmico se mide a 470, 500 y 520 nm. Los resultados obtenidos por los tres métodos (figuras núm. 3, 4, 5 y 6) indican que el complejo rojo extraído corresponde una estequiometría 1:3 (Cd(II): R), lo que parece indicar que la 2-piriliden-o-hidroxianilina se comporta, en este caso, como ligando bidentado.

### *Determinación espectrofotométrica de Cd(II)*

#### *Cumplimiento de la ley de Beer*

Se comprobó midiendo la absorbancia de una serie de extractos clorofórmicos obtenidos a partir de disoluciones que contenían de 0'5 a 5 ppm de Cd(II), 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{K}$  0'25 M y agua destilada hasta 25 ml

La extracción se realizó con 25 cc. de disolución clorofórmica de 2-piriliden-o-hidroxianilina. Los resultados obtenidos son (A.  $10^3$ ); 177, 255, 479, 703, 918 y 1192 (para 0'5, 1, 2, 3, 4 y 5 ppm de Cd respectivamente).



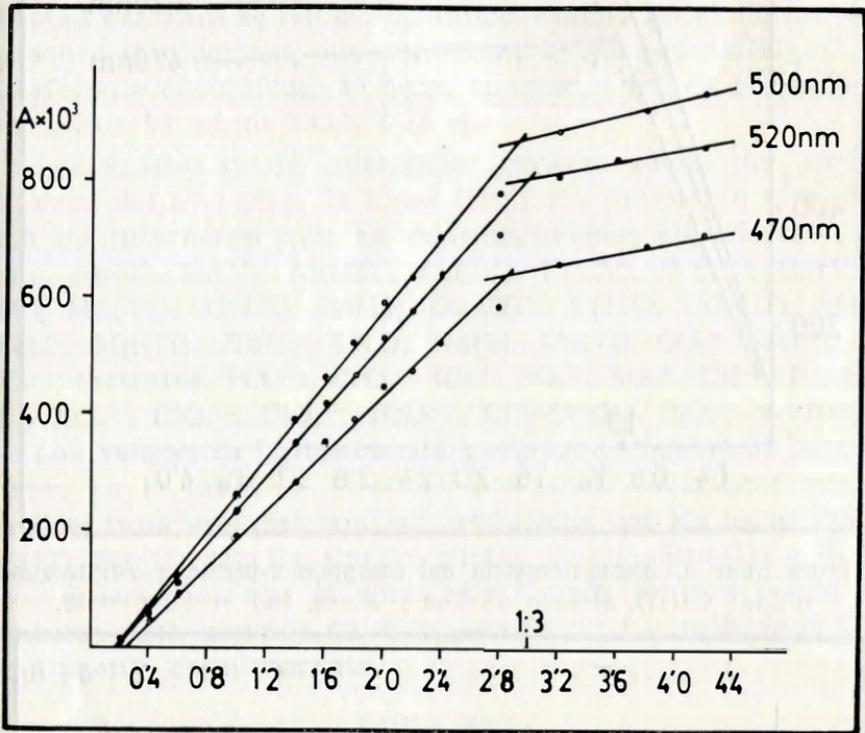


Figura núm. 4.—Estequiometría del complejo 2-piriliden-o-hidroxianilina: Cd(II). Método de Joe y Yones.  $[Cd] = 4.10^{-5} M$ .

### Reproducibilidad del método

Operando en la forma descrita en el método operatorio, se estudió la reproducibilidad de los resultados obtenidos sobre tres series, de diez disoluciones cada una, que contenían 1, 2 y 4 ppm de Cd(II). De los resultados obtenidos: 0'99, 0'96, 1'07, 0'97, 1'06, 1'00, 0'99, 0'90 y 1'00 pp. de Cd(II) en la primera; 2'06, 2'05, 2'04, 2'04, 1'99, 2'05, 2'00, 2'00, 1'96 y 2'04 ppm. de Cd(II), en la segunda; y 3'95, 4'08, 4'01, 3'99, 4'00, 3'95, 3'94, 3'98, 3'93 y 3'95 pm. de Cd(II), en la tercera, a partir de estos datos se calcula el error relativo sobre el valor medio que resulta del 2'7%, 1'2% y 0'6% para la primera, segunda y tercera serie.

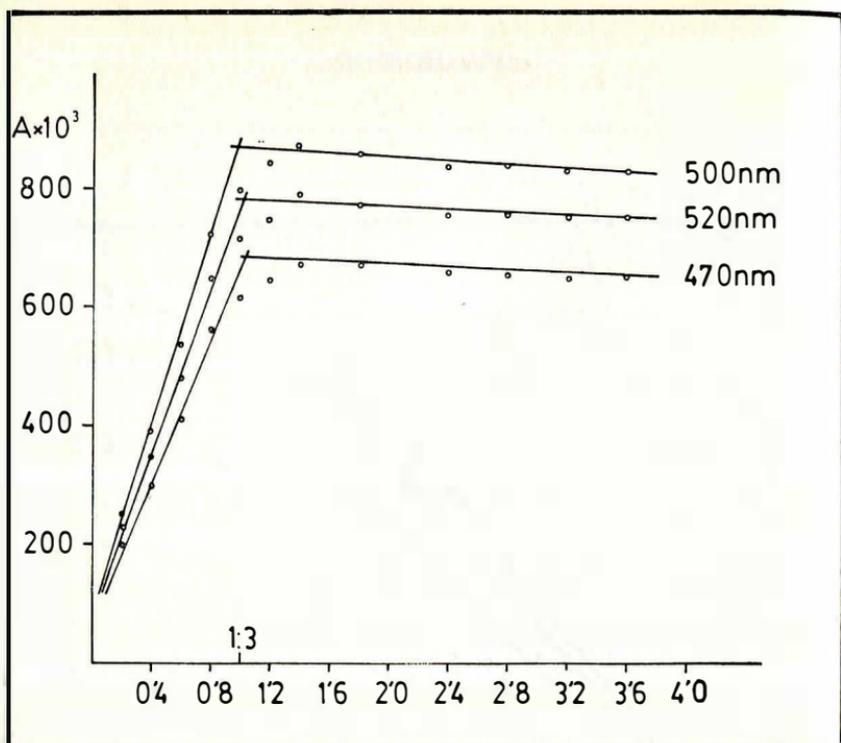


Figura núm. 5.—Estequiometría del complejo 2-piriliden-o-hidroxi-anilina: Cd(II). Método de Yoe y Jones.  $[R] = 1.2 \cdot 10^{-4}$  M.

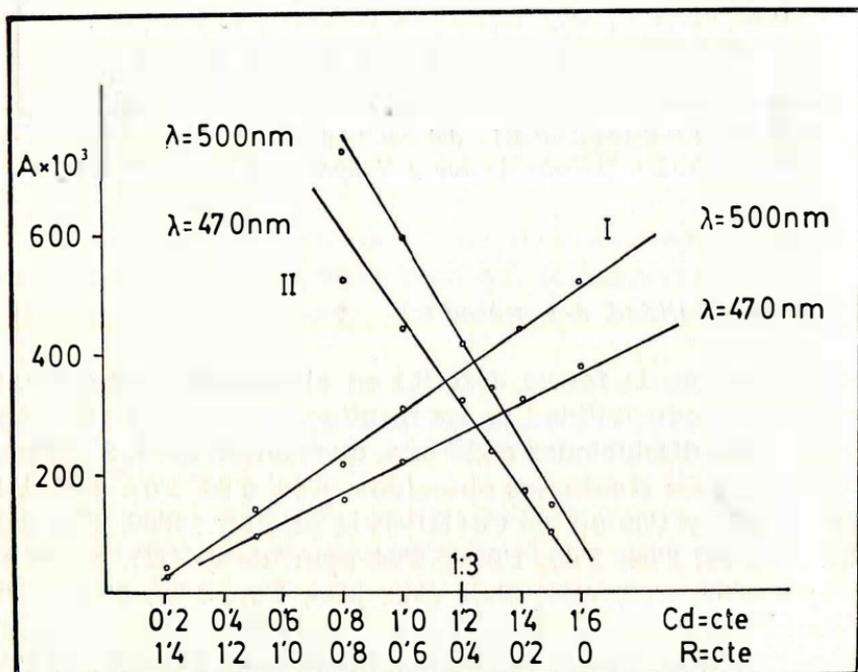


Figura núm. 6.—Estequiometría del complejo 2-piriliden-o-hidroxi-anilina: Cd(II). Método de Harvey y Manning. I.  $[Cd] = 1.2 \cdot 10^{-4}$  M.

II.  $[R] = 1.2 \cdot 10^{-3}$  M.

## Interferencias

El estudio de las interferencias causadas por la presencia de iones extraños se realizó operando, según el método propuesto, sobre disoluciones que contenían 2 ppm de Cd(II), el ión interferente cuyo efecto se desea conocer, 1 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado y 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{K}$  0'25 M.

Los valores de la tolerancia (concentración que produce un error del 5%) para 73 iones ensayados muestran que 42 de ellos no interfieren aun en concentraciones superiores a 100 ppm: Ag(I), As(V), Au(III), Se(IV), Pt(IV), W(VI), Os(VIII), V(V), Mo(VI), Al(III), Be(II), Ga(III), Y(III),  $\text{UO}_2$ (II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Rb(I), Li(I), Na(I), Ca(II),  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ , tartratos,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{=}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{SO}_3^{=}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$  y citratos.

Los valores de la tolerancia para los restantes 31 iones se reúnen en la tabla n.º 1, en la que puede observarse que las mayores interferencias son las producidas por los iones Pb(II),  $\text{Hg}_2$ (II), Hg(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Rh(III) y EDTA, cuyas tolerancias son menores que 1 ppm. aunque puede aumentarse para algunos de ellos —tabla n.º 1— utilizando CNK como agente enmascarante.

TABLA N.º 1  
Determinación espectrofotométrica de Cd(II). Interferencias

Ión	Tolerancia	Ión	Tolerancia	Ión	Tolerancia
Pb(II)	0'8	Cr(III)	5	Co(II)	0'2
Hg (II)	0'5		(30)		(13)
	(10)	Tl(III)	75	Ni(II)	0'1
Tl(I)	21	Ce(IV)	20		(9)
$\text{Hg}_2$ (II)	0'5	In(III)	36	Zn(II)	0'07
	(16)	Fe(II)	7	Ca(II)	4
			(27)		(10)
Bi(III)	42	La(III)	37	Rh(III)	0'25
Cu(II)	0'3	Th(IV)	11	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	15
	(13)	Ti(IV)	1'5	SCN—	44
Pd(II)	35	Zr(IV)	5	IO—	12
Ag(III)	45	Mn(II)	2	$\text{MnO}_4^-$	3
Sb(III)	66		(20)	EDTA	0'4
Sn(II)	7				
Fe(III)	11				

Los valores entre paréntesis corresponden a los valores de la tolerancia en presencia de 100 ppm de  $\text{CN}^-$  que es la cantidad máxima de este ión que no produce interferencia.

En el caso de Ca(II) se emplea como enmascarante citrato sódico.

### *Identificación de Cd(II)*

El ensayo que se propone está basado en la formación del complejo  $CdI_2^{2-}$  y a su posterior fijación sobre una resina aniónica Dowell 1  $\times$  8 en forma similar a la propuesta por West y Diffie (5) para la identificación de Cd(II) con glioxal-bis-(*o*-hidroxianil).

#### *Procedimiento propuesto*

Se coloca una gota de la solución problema conteniendo Cd(II) en una depresión de una placa de toque blanca. Se agregan 10 gotas de ioduro potásico al 50%, de 10 a 20 bolitas de resina cambiadora en ciclo cloruro, y tras agitar se deja reposar un minuto al objeto de alcanzar el equilibrio.

Se elimina a continuación la disolución sobrenadante con una jeringa provista de una aguja hipodérmica adecuada, se lava tres veces con agua destilada eliminando en cada caso las aguas de lavado.

Tras agregar 5 gotas de  $NH_4OH$  2 M se añaden 10 de disolución de reactivo al 1% en cloroformo, con lo cual, después de agitar con una varilla, la capa orgánica se colorea de rojo.

La sensibilidad del ensayo es la siguiente: límite de dilución: 1:1.500.000; límite de identificación: 0'037  $\mu g$ .

#### *Iones interferentes*

Se estudió la interferencia causada por los 80 iones que se agrupan en la tabla n.º 2, en concentración de 1 g/l, sobre la identificación de Cd(II) según el procedimiento propuesto.

En la tabla n.º 3 se reúnen los iones que producen interferencia y se indican los agentes enmascarantes, así como su concentración adecuada, que la evitan o disminuyen.

Las sensibilidades que se determinan en estos casos son siempre menores que la correspondiente al Cd(II) solo, siendo la más baja la que se obtiene al eliminar la interferencia debida al Cu(II) con  $CNK^-$  (1:500.000).

La interferencia causada por el ión Cu(II) puede eliminarse también por adición de BAL (2,3-dimercapto-propanol) al 1%,

TABLA N.º 2

Identificación de Cd(II) Iones cuya interferencia se estudia

Ag(I)	Au(III)	Ce(IV)	Mn(II)	K(I)	CrO <sub>4</sub> =	ClO <sub>3</sub> -
Pb(II)	Se(IV)	Ce(III)	Co(II)	Na(I)	IO <sub>3</sub> -	ClO <sub>4</sub> -
Tl(I)	Pt(IV)	Ga(III)	Ni(II)	Rh(III)	SO <sub>4</sub> =	BrO <sub>3</sub> -
Hg <sub>2</sub> (II)	Os(VIII)	In(III)	Zn(II)	CO <sub>3</sub> =	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	Acetatos
Hg(II)	W(VI)	Fe(II)	Ca(II)	BO <sub>2</sub> -	CN-	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> =
Bi(II)	Mo(VI)	La(III)	Sr(II)	F-	SCN-	IO <sub>4</sub> -
Cu(II)	Fe(III)	Y(III)	Ba(II)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =	Br-	ftalato
As(III)	Cr(III)	Th(IV)	Mg(II)	Tartrato	Cl-	picrato
As(V)	Al(III)	Ti(IV)	Rb(I)	SiO <sub>3</sub> =	NO <sub>3</sub> -	EDTA
Sb(V)	Tl(III)	Zr(IV)	Cs(I)	PO <sub>4</sub> =	NO <sub>2</sub> -	citratos
Sn(II)	Be(II)	UO <sub>2</sub> (II)	Li(I)			

TABLA N.º 3

Identificación del Cd(II). Iones interferentes, enmascarantes empleados y límite de identificación en presencia de ellos

Ión Interferente	Enmascarante empleado	Conc. del Enmascarante	N.º gotas Enmascarante	Límite de identificación de Cd(II)
Ag(I)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	20% P/V	10	1:10 <sup>6</sup>
Pb(II)	—	—	—	1:10 <sup>6</sup>
Hg <sub>2</sub> (II)	SCNK	1 M	10	1:10 <sup>6</sup>
Hg(II)	SCNK	1 M	10	1:10 <sup>6</sup>
Bi(III)	Tartrato	20% P/V	10	1:10 <sup>6</sup>
Zn(II)	Tartrato	20% P/V	10	1:10 <sup>6</sup>
Cu(II)	CNK	0'5 M	3	1:500.000

aunque el límite de identificación de Cd(II) disminuye a 1:200.000.

Este procedimiento es más sensible que el propuesto por West y Difee (5) (pD = 6'18 frente a pD = 6).

## BIBLIOGRAFIA

- (1) F. CAPITAN, F. SALINAS y L. F. CAPITAN-VALLVEY.—Bol. Soc. Quim. Peru. XLIII (2) 69 (1977).
- (2) P. JOB.—Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (3) J. H. YOE y A. L. JONES.—Ind. Eng. Chem. Ana. Ed. 16, 111 (1944).
- (4) A. E. HARVEY y D. I. MANNING.—J. Am. Chem. Soc. 72, 41, 88 (1950).
- (5) P. W. WEST y J. DIFEE.—Anal. Chim. Acta, 25, 399 (1961).