

# TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE  
CIENCIAS Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA, CENTRO  
COORDINADO DEL C.S.I.C. UNIVERSIDAD DE GRANADA

## DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) MEDIANTE 2-PIRIDILALDEHIDO-2-QUINOLILHIDRAZONA por

F. CAPITAN, F. SALINAS y J. GIMENEZ PLAZA

### RESUMEN

El vanadio reacciona con 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona (PAQH) en medio hidroalcohólico, entre valores de pH aparentes comprendidos entre 3 y 5 ( $pD = 6'3$ ) formando un complejo cuya estequiometría, determinada por métodos espectrofotométricos, es de 2:1 (reactivo:cación); el complejo, de color rojo, es estable por lo menos durante 2 horas, presentando máxima absorción a los valores de pH comprendidos entre 4 y 5'2.

Se establece un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de V(V), con menor error dentro del intervalo comprendido entre 2 y 5 ppm.

El coeficiente de extinción molar es de  $(10'0 \pm 0'3) \cdot 10^3$  y la constante de inestabilidad es de  $pK = 8'00 \pm 0'04$ .

### SUMMARY

Vanadium (V) reacts with the 2-pyridinealdehyde-2-quinolylylhydrazone in hydroalcoholic mixtures at pH values between 3 and 5 ( $pD = 6'3$ ), giving a complex which stoichiometry from spectrophotometric data has been established as 2:1 (reagent:cation). This red coloured complex is stable 2 hours at least and its maximal absorption is shown between the pH values 4 and 5'2. The opti

obey the Lambert-Beer law in the range of concentrations between 0'5 and 6 ppm. of vanadium. The molar absorptivity coefficient is  $(10'0 \pm 0'3) \cdot 10^3$  and the unstability constant  $pK = 8'00 \pm 0'04$ .

### RÉSUMÉ

En milieu hydroalcoholique, et pH apparentes entre 3 et 5, le vanadium forme avec le 2-5pyridinealdehyde-2-quinolilhydrazone un complexe 2:1 (R:V), déterminé par méthodes spectrophotométriques.

Enfin cette étude montre qu'un nouveau dosage spectrophotométrique du vanadium par le PAQH est possible entre 2 et 5 ppm.

Le coefficient d'extinction molaire est  $(10 \pm 0'3) \cdot 10^3$  et le cologarithme de la constante de instabilité est égal à  $8'00 \pm 0'04$ .

## INTRODUCCION

El 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona ha sido usado en la determinación espectrofotométrica de diversos cationes metálicos: Pd(II) (1-3), Ni(II) (4-5); Co(II) (5); Cu(II) (6) y Zn(II) (7), así como en la determinación espectrofluorimétrica de Zn(II) (8).

En un estudio sistemático de la reaccionabilidad del PAQH frente a iones inorgánicos, que realizamos anteriormente (9), encontramos que, además, el 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona reacciona visiblemente con el catión V(V), del que no encontramos referencia bibliográfica alguna. La buena sensibilidad de esta reacción ( $pD = 6.3$ , a  $pH 5$ ) hace posible el estudio espectrofotométrico de la misma.

En el presente trabajo, se determina la estequiometría del complejo formado, y debido al elevado valor del coeficiente de extinción molar del mismo, se utiliza el reactivo en la determinación espectrofotométrica de V(V).

## PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

## DISULOCIONES EMPLEADAS

*Disoluciones de Vanadio*

Se preparó una disolución de V(V)  $10^{-2}$  M, a partir de pentóxido de vanadio puro (Merck R.A.). Contrastada resultó ser  $0.00987$  M en V(V).

Otras disoluciones se prepararon por dilución adecuada de la anterior.

*Disolución de 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona*

Se preparó en concentración  $10^{-3}$  M, por pesada de 0,248 grs. del reactivo (Schuchard R.A.) y disolución en etanol-agua al 50 %.

### *Disoluciones reguladoras*

Se prepararon por mezcla de las cantidades adecuadas de ácido acético y acetato sódico, o de hidróxido amónico y cloruro amónico, todos 2 N.

### *Aparatos utilizados*

Espectrofotómetro modelo Beckman D.U. provisto de fotomultiplicador.

pH-metro Radiometer pHMc-4.

### *Espectros de absorción del reactivo*

Se registraron los espectros de PAQH en disolución  $2 \cdot 10^{-5}$  M en etanol del 99 % y en mezcla hidroalcohólica del 50 %.

En las gráficas n.º 1 y 2 se representan los resultados obtenidos cuando el reactivo está disuelto en etanol del 99 %, omitiéndose los espectros obtenidos cuando el reactivo se disuelve en mezcla hidroalcohólica al 50 % por ser muy similares.

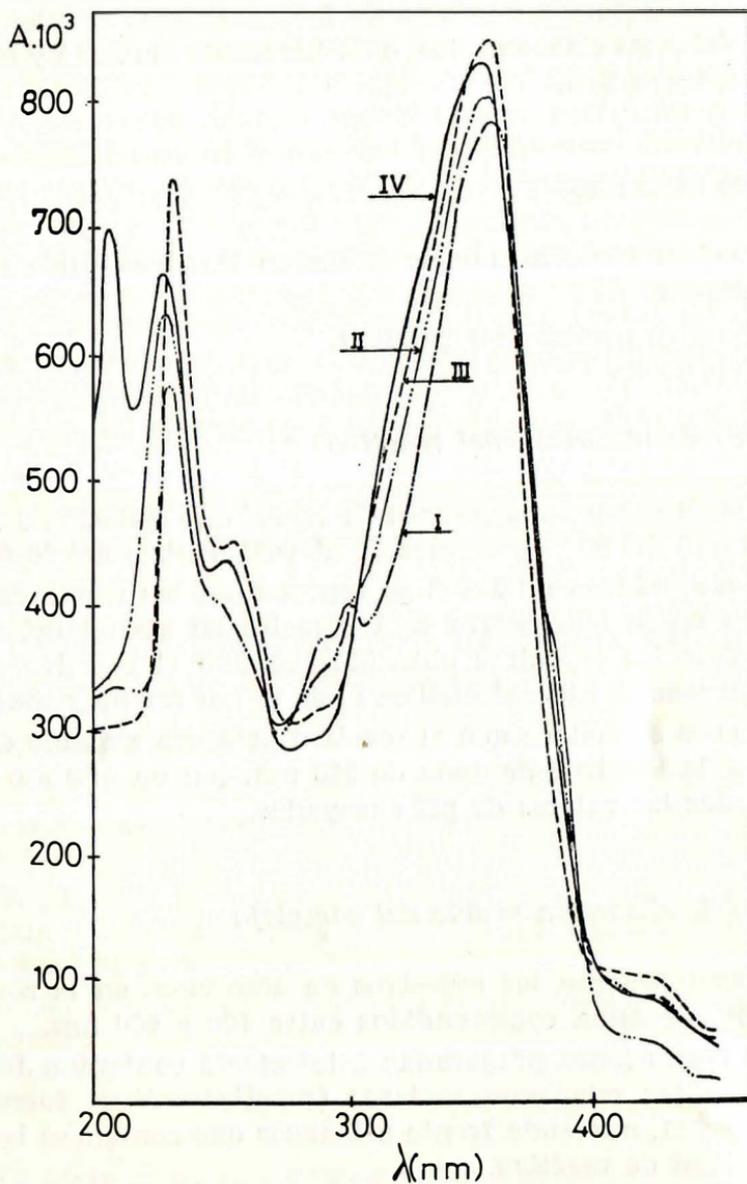
De ellos se deduce que el reactivo presenta máximo de absorción a la longitud de onda de 355 nm, con un mínimo a 275 nm a todos los valores de pH ensayados.

### *Espectro de absorción visible del complejo*

Se establecieron los espectros de absorción, en la zona de longitudes de onda comprendidos entre 400 y 600 nm.

Las disoluciones preparadas a tal efecto contenían  $10^{-4}$  M de V(V) y las relaciones molares (reactivo-catión) fueron de 1:1, 2:1 y 3:1, midiendo frente a blancos que contenían la misma cantidad de reactivo.

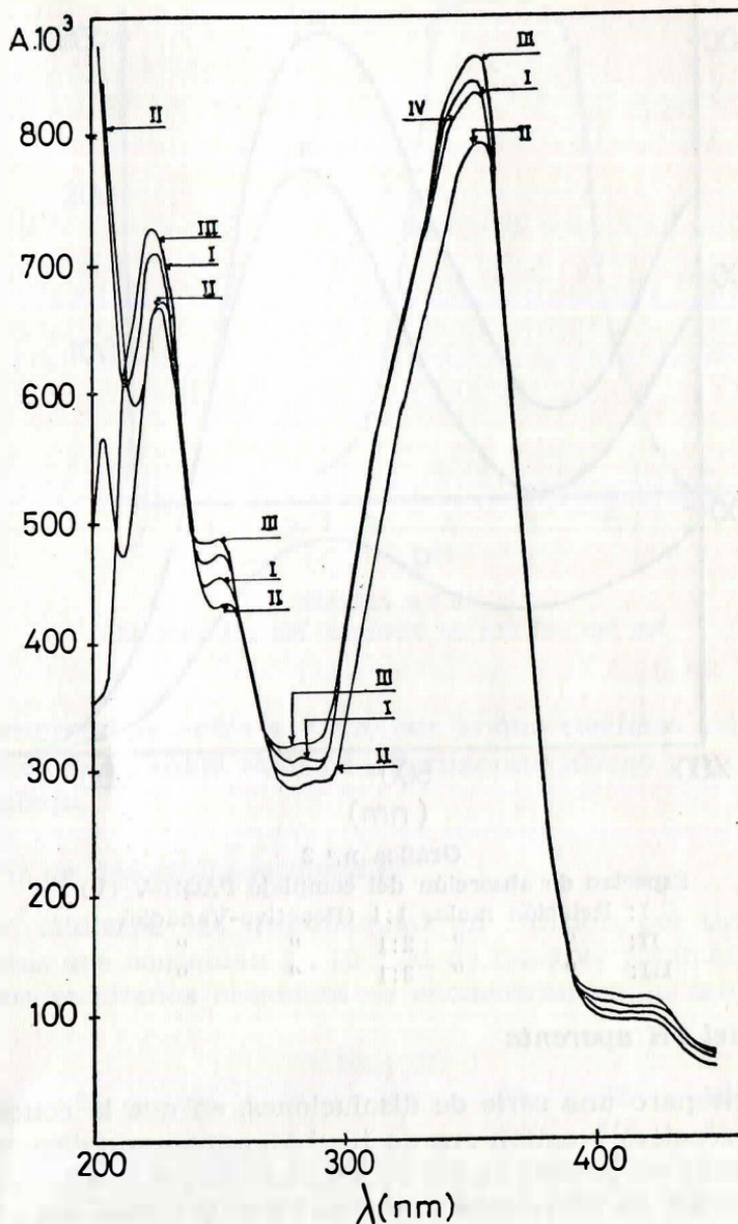
Los resultados (Gráfica n.º 3) demuestran que el complejo presenta máximo de absorción a 530 nm, aumentando su absorción con el aumento de la proporción de reactivo, probablemente debido a la menor disociación del complejo.



Gráfica n.º 1

Espectros de absorción en función del pH de PAQH en etanol del 99%  
 $2 \cdot 10^{-5}$  M.

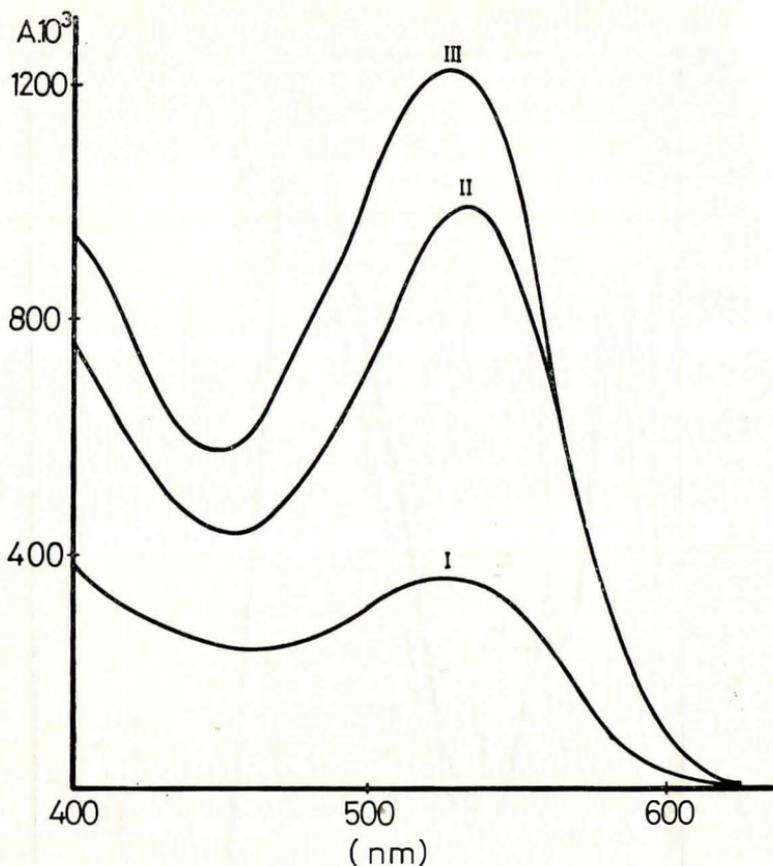
I pH = 2'5; II pH = 3'1; III pH = 4'5; IV pH = 5'0.



Gráfica n.º 2

Espectros de absorción en función del pH de PAQH (cont.)

I pH = 7.1; II pH = 8; III pH = 9; IV pH = 10 y 12



Gráfica n.º 3

Espectro de absorción del complejo PAQH-V (V)

I: Relación molar 1:1 (Reactivo-Vanadio)

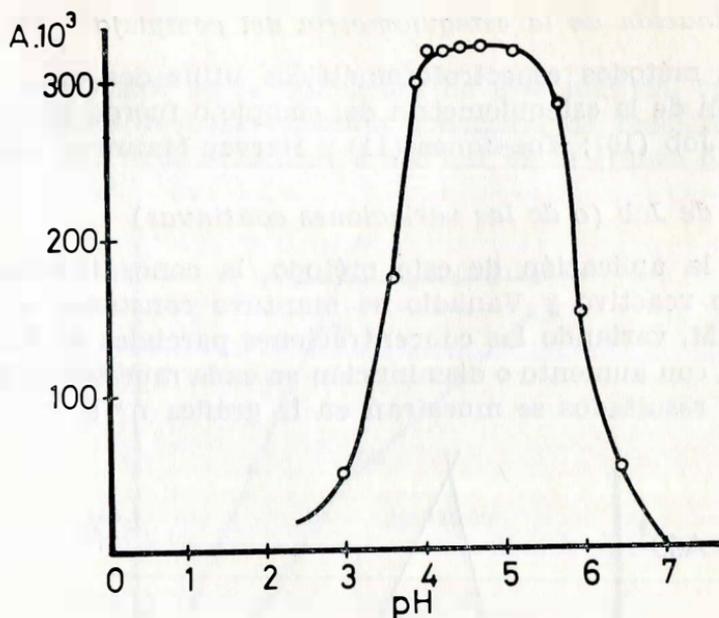
II: " " 2:1 " "

III: " " 3:1 " "

*Efecto del pH aparente*

Se preparó una serie de disoluciones, en que la concentración de reactivo y catión era de  $10^{-4}$  M, agregando disoluciones reguladoras de valores de pH 3; 3,6; 3,9; 4,1; 4,3; 4,5; 4,8; 5,2; 5,7; 6,0 y 6,5, en un volumen final de 25 ml y enrase con etanol-agua desionizada al 50 %. El blanco contenía las mismas cantidades de reactivo y disolución reguladoras. Se midió a 530 nm.

La gráfica n.º 4, que recoge los resultados, muestra que la absorbancia permanece constante en una zona de valores de



Gráfica n.º 4  
Absorbancias del complejo en función del pH

pH comprendida entre 4 y 5'2, por lo que elegimos arbitrariamente el de 4'3 como valor de pH aparente idóneo para el resto del trabajo.

#### *Tiempo de desarrollo-estabilidad*

Se midieron las absorbancias en función del tiempo de muestras que contenían  $2 \cdot 10^{-4}$  M de reactivo y vanadio, a pH 4'3. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla n.º 1.

TABLA N.º 1

t(mn.)	0	15	30	45	60	75	120	150
A . 10 <sup>3</sup>	800	810	815	815	815	815	815	820

De ella se deduce que el complejo es estable por lo menos durante dos horas y que su absorbancia aumenta durante el transcurso de los primeros 30 minutos, por lo que es conveniente esperar este tiempo para conseguir un total desarrollo del color de las muestras.

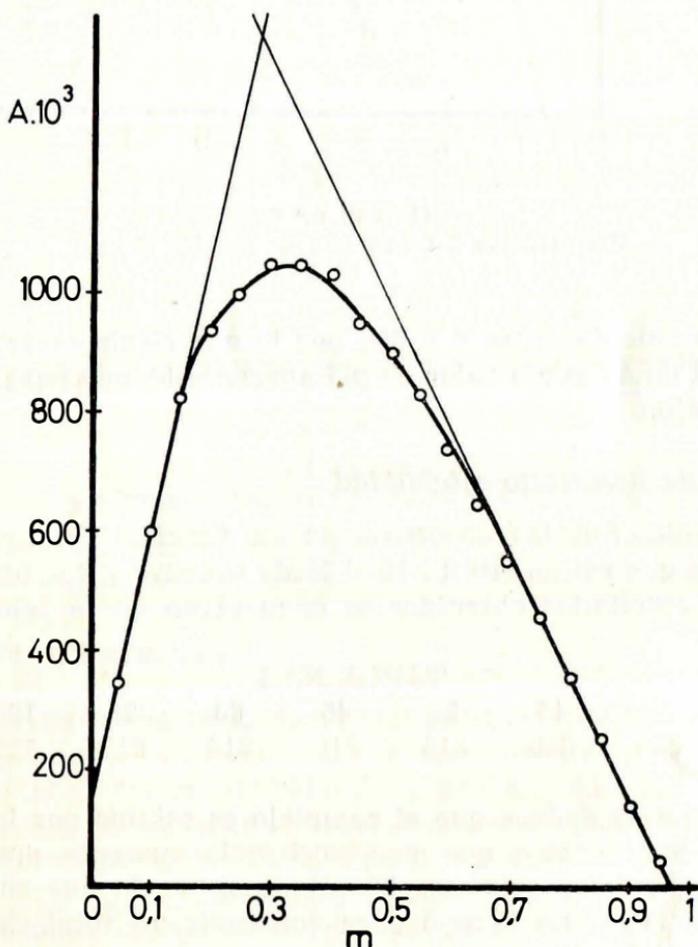
### Determinación de la estequiometría del complejo

Los métodos espectrofotométricos utilizados en la determinación de la estequiometría del complejo fueron los propuestos por Job (10); Yoe-Jones (11) y Harvey-Manning (12).

### Método de Job (o de las variaciones continuas)

En la aplicación de este método, la concentración molar total de reactivo y Vanadio se mantuvo constante e igual a  $4 \cdot 10^{-4}$  M, variando las concentraciones parciales de  $2 \cdot 10^{-5}$  a  $4 \cdot 10^{-4}$ , con aumento o disminución en cada muestra en  $2 \cdot 10^{-5}$ .

Los resultados se muestran en la gráfica n.º 5.

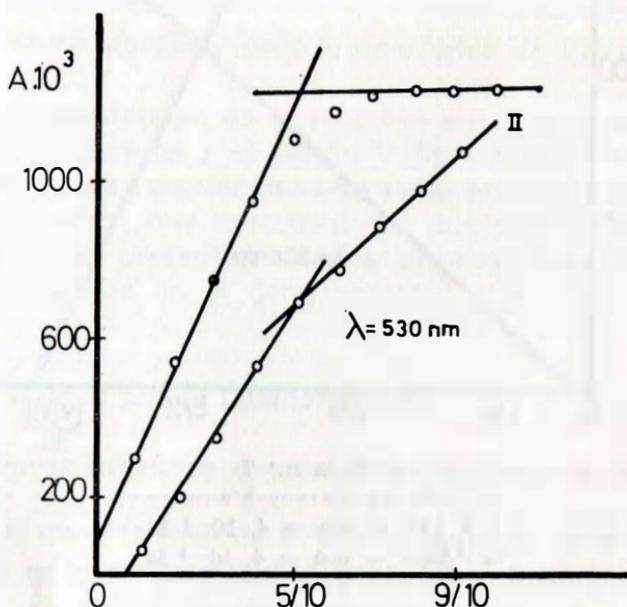


Gráfica n.º 5

Método de Job o de las variaciones continuas

*Método de Yoe-Jones*

Los resultados de la aplicación de este método, operando sobre muestras de concentración constante de reactivo o variado de  $2 \cdot 10^{-4}$ , se muestran, a 530 nm, en la gráfica n.º 6.

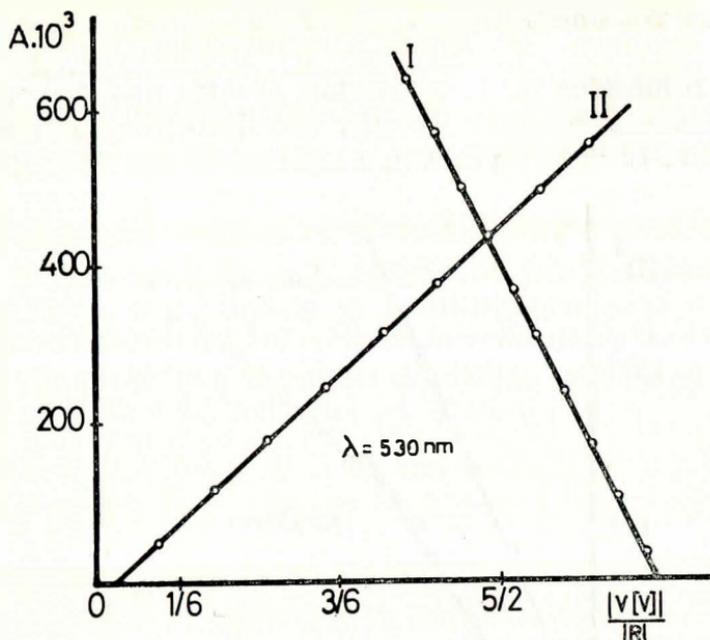


Gráfica n.º 6  
Método de Yoe-Jones  
I PAQH = cte =  $4 \cdot 10^{-4}$  M  
II V(V) = cte;  $4 \cdot 10^{-4}$  M

*Método de Harvey-Manning*

Las dos series de muestras preparadas en ambos casos con exceso de reactivo (I) o catión (II), en concentración  $4 \cdot 10^{-4}$  M y cantidades crecientes de catión o reactivo desde  $6 \cdot 10^{-5}$  aumentando en  $1 \cdot 10^{-5}$  M, se representan en la gráfica n.º 7.

Los resultados de los tres métodos muestran que la estequiometría del complejo que forma el 2-piridilaldehído-2-quinolilhidrazona con el catión V(V), es de 2:1.



### Constante de inestabilidad del complejo

De los datos obtenidos en la aplicación del método de Job, deducimos el valor de la constante de inestabilidad aparente del complejo; los valores de pK se resumen en la tabla n.º 2.

TABLA N.º 2

$\lambda$ (nm)	%	pK
510	28	8,1
520	33'2	7'8
530	33'2	7'9
540	25'1	8'2

Resultando el pK = 8'0 como promedio de las cuatro determinaciones, siendo la desviación típica de 0'14, con un 95 % de probabilidad de encontrarse en el intervalo de  $8'0 \pm 0'04$ .

### *Coefficiente de extinción molar del complejo*

De los datos del método de Harvey-Manning, se calcula para el coeficiente de extinción molar del complejo el valor  $= (10'0 \pm 0'3) \cdot 10^3$ .

### *Método de determinación espectrofotométrica de V(V)*

La buena sensibilidad de la reacción entre el 2-piridilaldehído-2-quinolilhidrazona y el catión V(V), unido a los resultados obtenidos en las experiencias efectuadas en la determinación de la estequiometría, que muestran que disoluciones poco concentradas en V(V) presentan buenas absorbancias, nos indujo a aplicar la reacción en la determinación espectrofotométrica de V(V).

### *Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer*

En matraces aforados de 25 ml. se introducen 10 ml. de disolución de reactivo  $10^{-3}$  M, 5 ml. de disolución reguladora de pH 4'3 y de 0'5 a 10 ppm de V(V) aumentando en 0'5 ppm. el contenido de cada matraz con respecto al anterior enrasando finalmente con mezcla hidroalcohólica al 50 %.

Al cabo de media hora, se midieron las absorbancias a 520, 530 y 540 nm, frente a blanco que contenía las mismas concentraciones de reactivo y disolución reguladora.

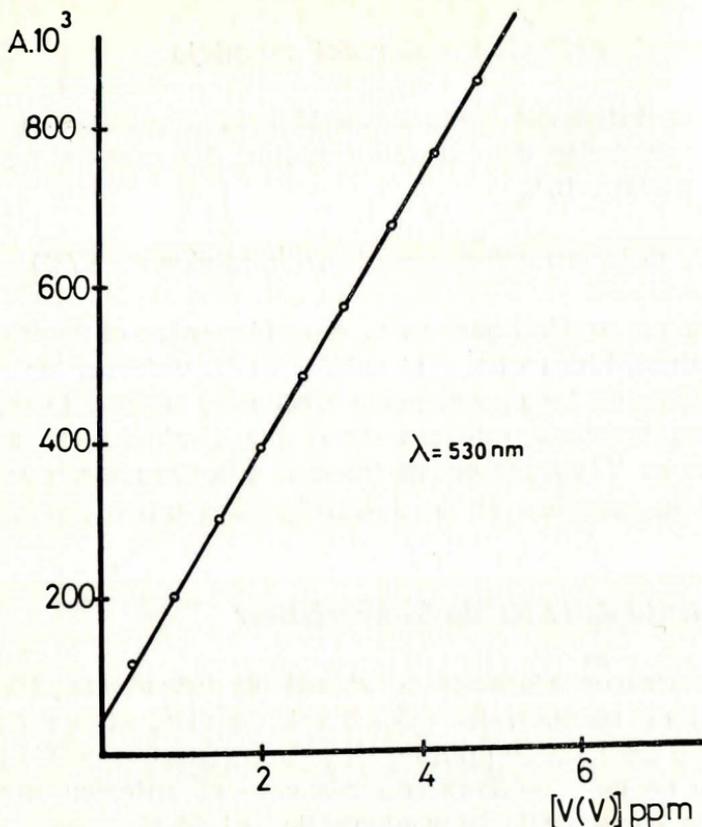
Los resultados obtenidos se representan en la gráfica n.º 8. De ellos se deduce que el complejo cumple la ley de Lambert-Beer en el intervalo de 0'5 a 6 ppm de V(V).

### *Zona de error mínimo*

Se determinó mediante la representación de Ringbom (gráfica n.º 9), resultando como zona de error mínimo la comprendida entre 2 y 5 ppm de V(V).

### *Método operatorio propuesto*

En matraz de 25 ml. se introduce un exceso de disolución de reactivo  $10^{-3}$  M, 5 ml. de disolución reguladora de pH 4'3 y



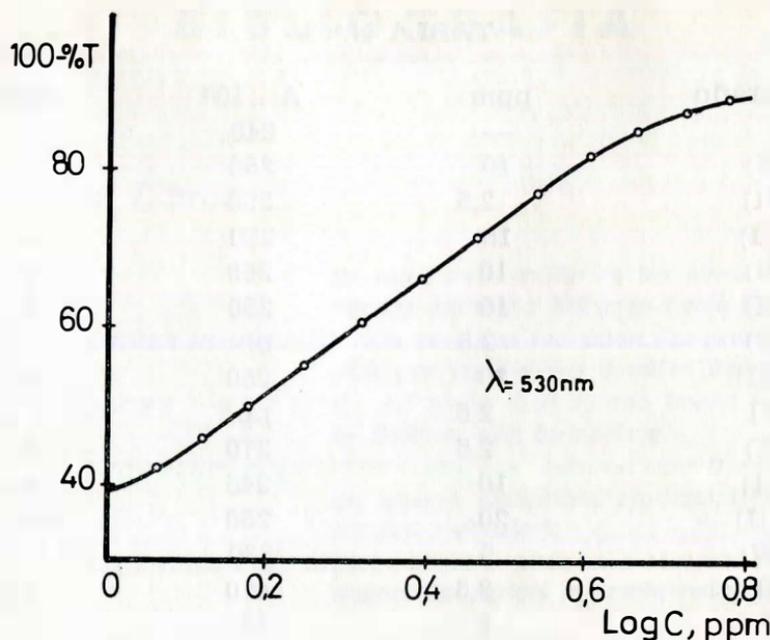
Gráfica n.º 8  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

volumen de disolución problema cuyo contenido en V(V) esté comprendido entre 2 y 5 ppm, enrasando finalmente con mezcla hidroalcohólica al 50 %. Después de media hora de preparada la muestra, se mide su absorbancia a 530 nm, frente a blanco que contenga la misma concentración de reactivo y disolución reguladora que la muestra.

La recta patrón se establece midiendo las absorbancias de disoluciones de contenido en V(V) conocido, comprendido entre 2 y 5 ppm.

#### *Reproducibilidad y error del método*

Se determinó según el método propuesto, el contenido en V(V) de dos series de 16 muestras que contenían 2 y 4 ppm, respectivamente.



Gráfica n.º 9  
Representación de Ringbom

Las medidas de absorbancia fueron, para la primera, 410, 405, 410, 410, 410, 410, 410, 405, 410, 405, 410, 405, 405, 410 y 400, con un promedio determinado de 2'04 ppm de V(V).

En la segunda serie las medidas fueron 770, 770, 775, 775, 780, 795, 790, 790, 770, 770, 770, 780, 780, 780, 780 y 790, con un valor medio de 3'99 ppm de V(V).

Para las determinaciones con 2 ppm resultó un error relativo sobre el valor medio del 0'52 %, mientras que con 4 ppm el error es 0'3 %.

### Presencia de iones e

Se determinó el contenido en V(V) de disoluciones conteniendo 1 ppm del mismo, que contenían, además, cantidades variables de cationes, cuyo efecto en la determinación de V(V) según el método propuesto, se deseaba conocer.

Los resultados se muestran en la tabla n.º 3.

TABLA N.º 3

Ión extraño	ppm	A . 10 <sup>3</sup>	Error %
—	—	240	—
Pb(II)	10	250	+ 4,1
Hg(II)	2,5	250	+ 4,1
Bi(III)	10	230	— 4,1
Cd(II)	10	250	+ 4,1
Sn(II)	10	250	+ 4,1
Fe(II)	2,5	pp	—
Cr(III)	10	250	+ 4,1
Ni(II)	2,5	pp	—
Co(II)	2,5	270	+ 12,5
Zn(II)	10	245	+ 2,0
Mn(II)	20	250	—+ 4,1
Zr(IV)	5	230	4,1
Pd(II)	2,5	420	+ 75
Au(III)	5	250	+ 4,1
W(VI)	10	250	+ 4,1
La(III)	5	245	+ 2,0
Ga(III)	20	250	+ 4,1

No interfieren en concentraciones menores o iguales a 20 ppm los iones Cu(II), Al(III), Sr(II), Ce(III), In(III), Nb(IV), As(III), Sb(III), Sb(V), UO<sub>2</sub>(II), Be(II), Th(IV), Y(III).

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—M. L. HEIT y D. E. RYAN: Anal. Chim. Acta, 34, 107 (1966).
- 2.—R. E. JENSEN y R. T. PFLAUM: Anal. Chim. Acta, 37, 397 (1967).
- 3.—V. ZATKA, J. ABRAHAM, J. HOLZBECHER y D. E. RYAN: Anal. Chim. Acta, 54, 65 (1971).
- 4.—S. P. SINGHAL y D. E. RYAN: Anal. Chim. Acta, 37, 91 (1967).
- 5.—B. K. AFGHAN y D. E. RYAN: Anal. Chim. Acta, 41, 167 (1968).
- 6.—M. L. HEIT y D. E. RYAN: Anal. Chim. Acta, 32, 448-54 (1965).
- 7.—R. B. JENSEN y T. PFLAUM: Anal. Chem. 38, 1268 (1966).
- 8.—D. E. RYAN, P. SNAPE y M. WINPE: Anal. Chim. Acta, 58, 101 (1972).
- 9.—F. CAPITAN, F. SALINAS, J. JIMENEZ PLAZA: Ars. Pharm. XVI (2) 293 (1975).
- 10.—P. JOB: Ann. Chim. 9, 114 (1927).—W. J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- 11.—J. H. YOE y A. L. JONES: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1965).
- 12.—A. E. HARVEY-MANNING: J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).—R. S. VENKATESVARLU y V. RAHGAVA-RAO: Anal. Chim. Acta, 13, 79 (1955).