

TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA Y SECCION DE QUIMICA
ANALITICA. CENTRO COORDINADOR DEL C.S.I.C.
UNIVERSIDAD DE GRANADA

APLICACIONES ANALITICAS DE LA QUINIZARINCOLEXONA. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Be(II)

por

F. CAPITAN, A. GUIRAUM y J. L. VILCHEZ

RESUMEN

Se han registrado los espectros de absorción de la quinizarincomplejona (1,4 dihidroxiantraquinona-2-metilamino N,N diacético) para distintos valores del pH. Se ha establecido su reaccionabilidad cualitativa frente a 51 iones inorgánicos. Se estudia asimismo el complejo quinizarincomplejona-Be(II) proporcionándose un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Be(II) válido para concentraciones comprendidas entre 0,5 y 3 ppm, con una desviación estandar relativa de $\pm 1,1 \%$. Se establece la interferencia causada por distintos iones.

SUMMARY

The absorption spectrum of quinizarincomplexon (1.4 dihydroxyanthraquinone-2-methylamino-N,N diacetic acid) is reported at various pH values. The reaction with Be(II) gives a coloured complex which visible spectrum is studied. A new method for determine this ion (0.5-3 ppm) is proposed. The relative standard desviation is $\pm 1.1\%$. The effect of foreing ions is studied.

INTRODUCCION

Entre los grupos químicos cuya presencia confiere gran potencialidad analítica a la molécula orgánica que los contiene destaca de manera extraordinaria el grupo metilamino diacético, denominado comúnmente complejona. La introducción de este

grupo en moléculas antraquinónicas fue realizado por vez primera en 1958 por BELCHER y col. (1). Algunas de estas hidroxiantraquinoncomplexonas han sido estudiadas en este Departamento (2-6).

Continuando en la misma línea de trabajo, resumimos en la siguiente publicación los estudios realizados con la quinizarincomplexona (1,4 dihidroxiantraquinona-2-metilamino N,N diacético).

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de la quinizarincomplexona

Hemos utilizado el procedimiento propuesto por S. STANKOVIANSKY y col. (7) para la síntesis de la quinizarincomplexona por tener mejor rendimiento que el descrito por BELCHER y col. (1) para la obtención de compuestos similares. Consiste en una condensación tipo Mannich, entre la quinizarina (1,4 dihidroxiantraquinona), formaldehído y ácido iminodiacético; con la ligera modificación de que la reacción se realiza en medio hidroalcohólico.

Como resultado de esta síntesis se obtiene siempre, según STANKOVIANSKY y col., el producto monosustituido y en posición dos. El rendimiento según este método operatorio es algo superior al 5 por ciento.

Composición teórica para $C_{19}H_{15}O_5N$: C 59,41%; H 3,90%; N 3,64% resultados experimentales del análisis elemental: C 59,41%; H 3,87%; N 3,60%.

Todos los reactivos empleados fueron de la marca Merck R.A.

APARATOS Y TECNICAS EMPLEADAS

Los espectros IR realizados en pastilla de BrK fueron registrados en la región de $4.000-250\text{ cm}^{-1}$ en un equipo Beckman mod. IR 4240.

Los espectros UV-Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Beckman mod. ACTA III en cubetas de cuarzo de 1 cm. de espesor, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 700 nm.

El estudio cualitativo del reactivo se realizó siguiendo la técnica operatoria habitual, en tubo de ensayo de 1 cm. de diámetro, frente a 51 cationes inorgánicos en cinco intervalos de pH (1-3, 3-5, 5-7, 7-9 y 9-11) con iluminación visible y ultravioleta.

La estequiometría del complejo quinizarincomplexona-Be(II) se ha determinado por los métodos espectrofotométricos de JOB (8), YOE y JONES (9) y de HARVEY y MANNING (10) a pH 6, usando tampón AcH-AcNa una vez comprobado que la adición de éste no modificaba la absorbancia de la disolución respecto a la obtenida por simple adición de ClH. Se ha determinado, asimismo, la constante de estabilidad de dicho complejo mediante la aplicación de los métodos espectrofotométricos de HOOLME y LANGMHR (11) y de ROSE y DRAGO (12).

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectro IR.—El espectro IR del reactivo muestra dos bandas a 3.400 y 1.735 cm^{-1} características de las respectivas vibraciones de los enlaces OH y CO del grupo ácido. Estas bandas no aparecen en el espectro de la 1,4 dihidroxiantraquinona (quinizarina) de partida (13).

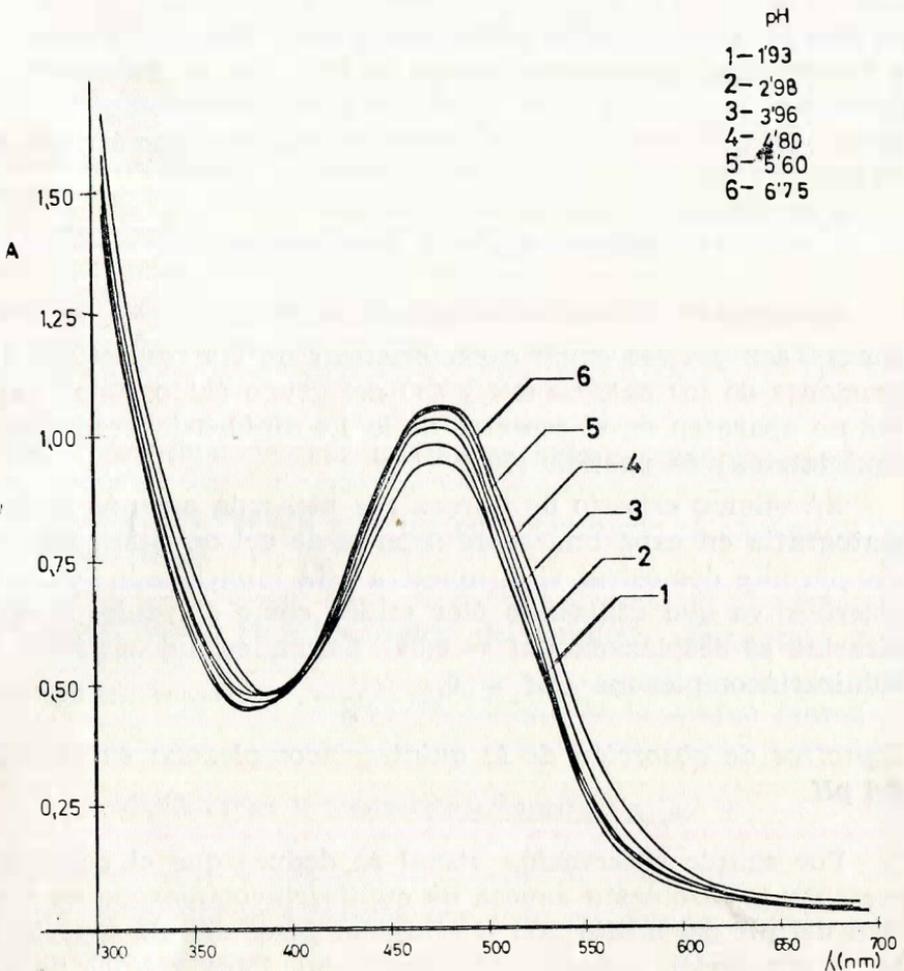
Rf.—Como criterio de pureza fue utilizada además la cromatografía en capa fina sobre soporte de gel de sílice, técnica que permite demostrar si la muestra está impurificada con quinizarina, ya que utilizando éter etílico como eluyente, la quinizarina es desplazada ($R_f = 0,85$), permaneciendo estática la quinizarincomplexona ($R_f = 0$).

Espectros de absorción de la quinizarincomplexona en función del

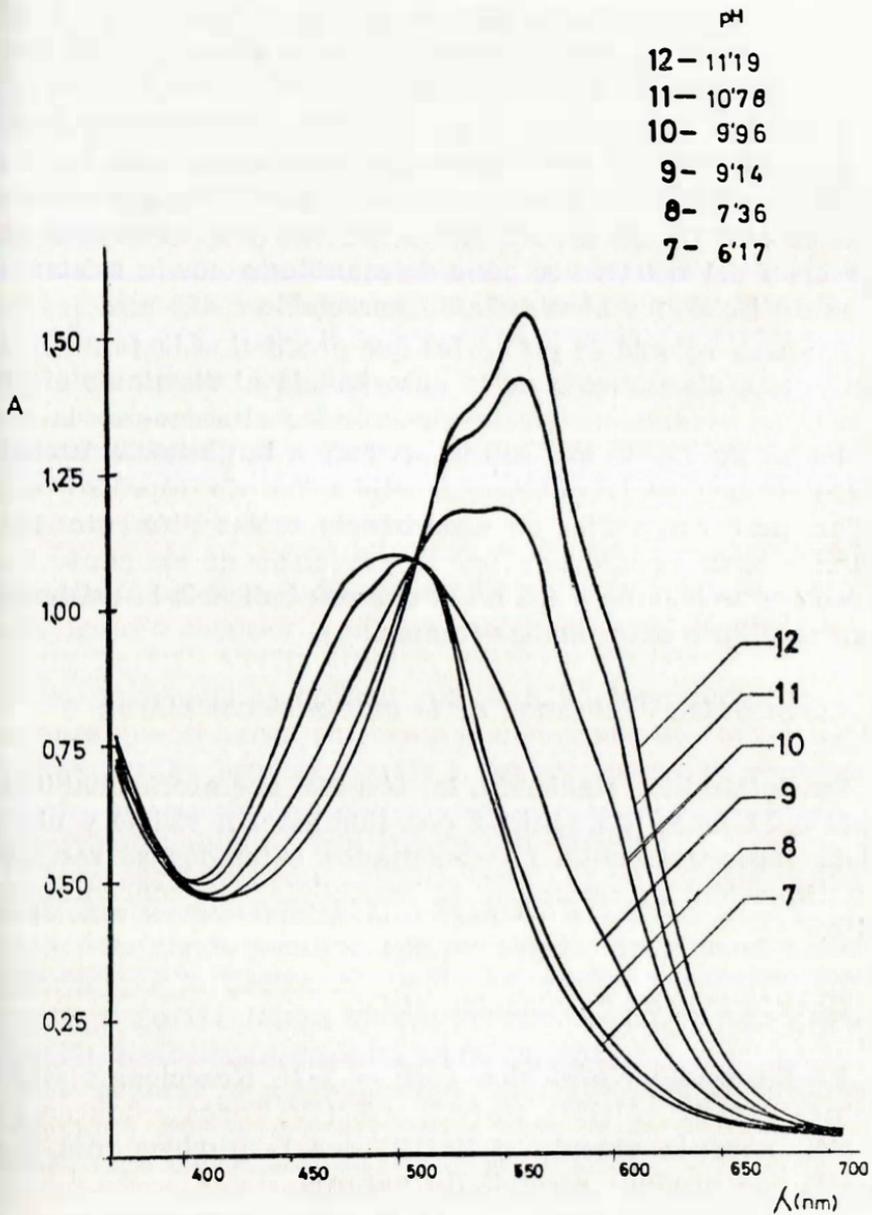
Por simple observación visual se deduce que el color que presenta la disolución acuosa de quinizarincomplexona es función del pH del medio. Así si el medio posee un pH superior a 13, la disolución presenta un color azul. Para valores de pH comprendidos entre 10 y 12,5 se observa un color azul violáceo y para pH inferior a 9 la disolución es de color rojo anaranjado. En el intervalo de pH comprendido entre 6 y 3, se observa que el color de la disolución disminuye en intensidad conforme el

medio se hace más ácido, permaneciendo inalterada su tonalidad rojo-anaranjada.

Hemos establecido los espectros de la quinizarincomplexona en función del pH. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas n.º 1 y 2. De su observación son de destacar a nuestro juicio los siguientes puntos:



Gráfica n.º 1.—Espectros de absorción de la quinizarincomplexona 2.10^{-4} M en función del pH.



Gráfica n.º 2.—Espectros de absorción de la quinizarincomplejona 2.10^{-4} M en función del pH.

1.—Sólo se observa, a lo largo de todo el intervalo de pH estudiado, la existencia de dos espectros de la quinizarincomplexona bien diferenciados, que denominados FORMA I y FORMA II del reactivo. La primera de ellas se observa a pH inferior a 9, presenta un máximo a 475 y un mínimo a 375-385 nm.

A pH 9,14 se insinúa y a pH 9,96 ya perfectamente se observa la aparición de un máximo a 540 nm coincidiendo con el cambio de color de la disolución de rojo-naranja a azul-violeta. Presenta esta forma un mínimo a 395 nm y su equilibrio con la forma I del reactivo se pone de manifiesto por la existencia del punto isobéptico bien definido apreciable a 490 nm.

2.—Para valores de pH en los que predomina la forma I, se observa una disminución de la absorbancia al disminuir el pH, es decir, se produce un efecto hipocrómico al aumentar la acidez del medio, hecho que cabría atribuir a la posible existencia de dos formas de la quinizarincomplexona de espectro muy similar, pero con índice de absorbancia molar diferente. Esta hipótesis sería ya apoyada por la existencia de un punto isobéptico que se insinúa a 405 nm y que nos indicaría la existencia de un equilibrio entre ambas formas.

Reaccionabilidad cualitativa de la quinizarincomplexona

Se determinó, siguiendo la técnica operatoria habitual, frente a 51 iones inorgánicos, con iluminación visible y ultravioleta respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen a continuación, expresándose la sensibilidad en concentración límite.

A) Cualitativo con iluminación visible

1.—En medio clorhídrico (pH = 1-3). Reaccionan sólo 4 cationes, Mo(VI), Al(III), Ga(III) y Zr(IV). Todos producen coloración naranja excepto el Zr(IV) que la produce rosa y el Ga(III) que produce precipitado naranja.

Las sensibilidades son medias y destacan entre ellas la de la reacción con Al(III) (1:10⁶) y Zr(IV) (1:2.10⁶).

2.—Reaccionan en medio acético (pH = 3-6) los que lo hacían en medio clorhídrico y además: V(V), Fe(III), Tl(III),

Be(II), In(III), La(III), Th(IV), $\text{UO}_2(\text{II})$; es decir, un total de trece cationes.

La mayor parte de estos cationes originan con la quinizarincomplexona una coloración naranja o rosa excepto el Fe(III) que produce precipitado pardo y el In(II) y Ga(III) que originan precipitado naranja.

Las sensibilidades en este medio son también medias. Sólo presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 las reacciones con: Mo(VI), Al(III), Be(II), La(III), Y(III), Th(IV), Zr(IV) y $\text{OU}_2(\text{II})$.

3.—En medio neutro ($\text{pH} = 6-8$). Dan reacción positiva todos los cationes que la daban en medio acético y además: Se(IV), Ba(II) y Mg(II), y dejan de reaccionar: V(V) y Tl(III). Reaccionan pues catorce cationes.

También en este medio la mayor parte de los productos de las reacciones son de color rojo o naranja excepto con el Fe(II) que origina precipitado pardo y el Ga(III), In(III) y Ba(II) con lo que el precipitado es naranja.

En cuanto a las sensibilidades se advierte un ligero aumento respecto a las observadas en medio acético. Presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 las reacciones con: Mo(VI), Al(III), Be(II), La(III), Y(III), Hh(IV), Zr(IV) y $\text{OU}_2(\text{II})$.

4.—En medio amoniacal ($\text{pH} = 8.10$). Reaccionan todos los cationes que lo hacen en medio neutro y además Ag(I), Tl(III), Ce(IV), Ti(IV), Mn(II), Ca(II) y Sr(II). Sin embargo no reaccionan: Cu(II), Se(IV), Mo(VI), Ce(III), La(III) y $\text{UO}_2(\text{II})$. Dan pues reaccionabilidad positiva en este medio.

Las reacciones con: Tl(III), Be(II), Y(III), Sr(II) y Mg(II) presentan sensibilidad igual o superior a 10^6 .

5.—En medio alcalino ($\text{pH} = 10-12$). Reaccionan todos los cationes que lo hacían en medio amoniacal y además: Cu(II), La(III) y Co(II). Dejan de reaccionar: Al(III), Th(IV), Zr(IV) y Sr(II). Reaccionan en total trece cationes.

En general se puede apreciar una disminución de las sensibilidades. Destacan entre todas ellas la de la reacción con Be(II), cuya concentración límite es de $1:2 \cdot 10^6$.

B) *Cualitativo con iluminación UV*

1.—En medio clorhídrico producen reacción fluorescente: Mo(VI), Al(III) y Zr(IV). La fluorescencia observada es anaran-

jada en los tres casos, siendo las sensibilidades de tipo medio: Mo(VI) ($1:10^6$), Al(III) ($1:2.10^6$) y Zr(VI) ($1:2.10^6$).

2.—En medio acético producen reacción fluorescente los cationes que lo hacían en medio clorhídrico y además: Be(II), La(III), Y(III) y Th(IV), reaccionando por tanto en total siete cationes. Todas las coloraciones observadas son también anaranjadas y en cuanto a las sensibilidades se aprecia un aumento en su magnitud respecto del medio clorhídrico destacando las reacciones con: Al(III) ($1:3.10^6$), Y(III) ($1:5.10^6$) y Be(II) ($1:3,3.10^6$).

3.—En medio neutro reaccionan los mismos cationes que lo hacían en medio acético. Se aprecia asimismo un notable aumento en las sensibilidades, destacando las de las reacciones con: Al(III), Y(III) y Be(II) que es, en los tres casos, de $1:10^7$.

Todas las reacciones observadas presentan fluorescencia anaranjada excepto las que tiene lugar con Y(III) que es rosa.

4.—En medio amoniacal se observa un aumento de la selectividad, pues sólo se aprecia reacción con dos iones: Be(II) y Mg(II). La sensibilidad apreciada es de $1:10^7$ y $1:3,3.10^6$, respectivamente.

5.—En medio alcalino fuerte el reactivo se muestra específico para el catión Be(II), con quien produce una fluorescencia roja-anaranjada con una sensibilidad de $1:10^7$.

De la comparación de la reaccionabilidad de la 1,4 dihidroxiantraquinona-2-sulfonato sódico (14) y de la 1,4 dihidroxiantraquinona-3-metilamino N,N diacético son de destacar a nuestro juicio los siguientes datos: la introducción de un grupo complexón determina:

1.—Una disminución de la selectividad en medio acético (reaccionan respectivamente nueve y catorce cationes).

2.—En medio clorhídrico y neutro es del mismo orden (reaccionan seis y cuatro cationes en medio clorhídrico y catorce y quince en medio neutro, respectivamente).

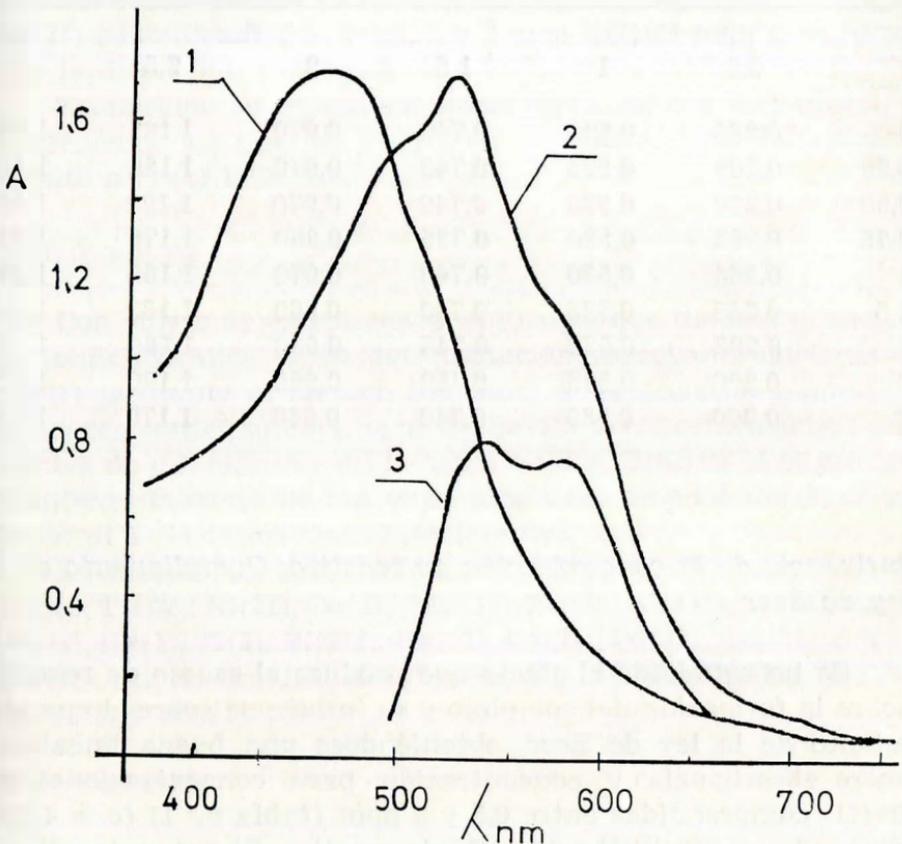
3.—En medio amoniacal se observa un aumento de la solubilidad de los precipitados que formaba el ácido 2-quinizarinsulfónico. También es de destacar que, en este medio, la quinizarincomplexona ejerce sobre algunos cationes una acción enmascarante respecto a la adición de NH_4OH , evitando su precipitación, no así el ácido 2-quinizarinsulfónico.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO QUINIZARINCOMPLEXONA-Be(II)

En el estudio de la reaccionabilidad cualitativa realizado, observamos que la quinizarincomplexona forma con el catión Be(II) un complejo de elevada sensibilidad (pH = 7), hecho que nos indujo a estudiar esta reacción.

Influencia de la acidez

Se ha estudiado la influencia que sobre la formación del complejo tiene la acidez del medio, estableciéndose que es a pH = 6 donde la diferencia entre su espectro de absorción y el del reactivo es máxima (gráfica n.º 3).



Gráfica n.º 3.—Espectro de absorción del complejo quinizarincomplexona-Be(II) $2 \cdot 10^{-4}$ M (tampón AcH/AcNa pH = 6). 1: reactivo; 2: complejo; 3: espectro diferencias.

Estabilidad

Las disoluciones del complejo quinizarincomplexona-Be(II) son estables al menos durante una semana, si bien tardan una hora en alcanzar dicha estabilidad, razón por la cual es aconsejable someter las disoluciones a una calefacción previa de 10 minutos, a la temperatura de ebullición del agua, con lo que se consigue su inmediata estabilización (tabla n.º 1).

TABLA N.º 1

Estabilidad de las disoluciones del complejo Quínizarincomplexona-Be(II) previa calefacción de 10 minutos. Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

t_{horas}	ppm Be(II)		A_{535}			
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	0,285	0,525	0,740	0,970	1,185	1,340
0,25	0,285	0,525	0,740	0,970	1,180	1,343
0,50	0,290	0,530	0,740	0,970	1,190	1,365
0,75	0,285	0,530	0,735	0,960	1,175	1,345
1	0,280	0,530	0,740	0,970	1,180	1,340
1,5	0,285	0,525	0,740	0,960	1,185	1,355
2	0,283	0,530	0,745	0,980	1,180	1,350
3	0,290	0,535	0,750	0,980	1,190	1,375
4	0,290	0,530	0,740	0,960	1,170	1,355

Influencia de la concentración de reactivo. Cumplimiento de la ley de Beer

Se ha estudiado el efecto que produce el exceso de reactivo sobre la formación del complejo y su influencia sobre el cumplimiento de la ley de Beer, obteniéndose una buena linealidad entre absorbancia y concentración para concentraciones de Be(II) comprendidas entre 0,5 y 3 ppm (tabla n.º 1) ($\epsilon = 4500$) operando en disolución $6.10^{-4}M$ de reactivo. El orden de adición resultó ser indiferente y la zona de mínimo error está comprendida entre 0,4 y 1,6 ppm de Be(II).

Método propuesto para la determinación de Be(II)

A la vista de las consideraciones anteriores proponemos el siguiente método operatorio:

En un matraz aforado de 25 ml se introduce el volumen necesario de disolución de Be(II) para que su concentración esté comprendida entre 0,2 y 3 ppm, 15 ml de disolución tampón AcH-AcNa 0,2 M de pH = 6 y agua desionizada hasta el enrase. A continuación se sumerge durante diez minutos en un baño maría hirviendo. Se enfría y mide la absorbancia a una longitud de onda de 535 nm frente a una disolución constituida por tampón y por reactivo en idénticas concentraciones que en la disolución de complejo.

La recta patrón se establece utilizando disoluciones de Be(II) conteniendo 0,5, 1, 1,5, 2 y 3 ppm tratadas de igual forma que la disolución problema.

Establecida su reproducibilidad operando con diez muestras conteniendo 1,2 ppm de Be(II), la desviación estandar relativa resultó ser $\pm 1,1 \%$.

Interferencias

Con objeto de establecer la influencia que tiene la presencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de Be(II) mediante el método indicado, se prepararon numerosos matraces conteniendo 1 ppm de Be(II) y concentraciones crecientes de ión extraño. En la tabla n.º 2 se expresa la tolerancia (cantidad máxima de ión cuya presencia produce un error inferior al 5 %) de los iones interferentes.

No interfieren aún en concentraciones de 100 ppm los cationes: Ti(IV), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II), Ar(I), Pb(II), Hg(I), Tl(I), Bi(III), Hg(II), Cd(II), Pd(II), As(III), As(V), Sb(III), Sn(II), Au(III), Se(IV), Pt(IV), Ir(III), Rh(III), Ge(IV), Os(VIII) y W(VI).

Estequiometría

El hecho de que sea necesario una calefacción previa de las disoluciones de complejo para alcanzar la estabilidad nos indujo a establecer las estequiometrías de los posibles complejos exis-

tentes en disolución (sin calefacción previa y con calefacción previa), por los métodos anteriormente indicados, resultando ser 2:1 y 1:1 (reactivo:cación) respectivamente. Este hecho nos hace pensar en la posibilidad de que inicialmente se forme un complejo de estequiometría 2:1 (R:C) que evolucione hacia otro de estequiometría 1:1. Transformación que es acelerada mediante la calefacción del sistema.

Las constantes de su estabilidad del complejo de estequiometría 1:1 fue determinada mediante los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr y de Rose y Drago, resultando ser su log de 4,16 y 4,25, respectivamente, como promedio de tres determinaciones.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. BELCHER, M. A. LEONARD and T. S. WEST: *J. Chem. Soc.*, 2390 (1958).
- (2) F. CAPITAN, M. ROMAN y A. GUIRAUM: *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 14, 4, 169 (1970).
- (3) F. CAPITAN, M. ROMAN y A. GUIRAUM: *An. Quim.* 67, 2, 149 (1971).
- (4) F. CAPITAN, M. ROMAN y A. GUIRAUM: *Rev. Quim. Ind.*, 3, 15 (1971).
- (5) F. CAPITAN, M. ROMAN y A. GUIRAUM: *An. Quim.* 68, 79, 989 (1975).
- (6) F. CAPITAN, A. GUIRAUM y J. BULLEJOS: *Afinidad*, 32, 461 (1975).
- (7) S. STANKOVIANSKY, V. DONAY, F. JASINGER y P. MAYER: *Chemiké Zu Estí*, 4, 265, Bratislava (1960).
- (8) P. JOB: *Ann. Chim.*, 9, 114 (1927).
- (9) J. H. YOE, A. L. JONES: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 14 (1944).
- (10) A. E. HARVEY and D. J. MANNING: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 41 (1950).
- (11) A. HOLME and F. J. LANGMYHR: *And. Chim. Acta*, 36, 383 (1966).
- (12) N. J. ROSE and R. B. DRAGO: *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 6138 (1959).
- (13) H. BLOOM, L. H. BRIGGS and B. CLEVERLEY: *J. Chem. Soc.*, 178 (1959).
- (14) F. CAPITAN y A. GUIRAUM: *Rev. Univ. Ind. Santander (Colombia)*, 3, 27 (1970).