

TRABAJOS DE COLABORACION

LABORATORIOS DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C. S. I. C. EN GRANADA

Ars Pharm. VIII, 1-2 (1967)

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn (II) POR FORMACION DEL COMPLEJO Zn-ACIDO OROTICO

por

F. Capitán y A. Arrebola

INTRODUCCION

En dos trabajos anteriores (1) (2) pudimos demostrar que el ácido orótico puede utilizarse como reactivo para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de Cu(II) y Co(II) por espectrofotometría en la región ultravioleta próxima.

Nuestro punto de partida para estos trabajos fue el conocimiento —debido a Tucci y colaboradores (3)— de que el ácido orótico forma complejos con los cationes Zn(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II) y Ni(II), de los que son los más estables los de Cu(II) y Ni(II).

En los citados trabajos, tras completar algunos de los datos existentes en la bibliografía (3) (4) (5) acerca de los espectros de absorción del ácido orótico y de sus complejos metálicos, así como el del efecto que sobre tales espectros ejerce la variación del pH en un amplio intervalo, estudiamos la estabilidad de los complejos, el ámbito de concentraciones de Cu(II) y Co(II) para el que se cumple la Ley de Lambert-Beer, el efecto que ejerce la presencia de un exceso de reactivo, el error y reproducibilidad de los correspondientes métodos analíticos y la acción de los cationes interferentes. Establecimos, asimismo, por medidas espectrofotométricas, la estequiometría de los dos complejos en estudio para lo que nos servimos de

los métodos de JOB (6), HARVEY y MANNING (7) y JOE y JONES (8).

En el presente trabajo hemos resumido las experiencias realizadas con un fin similar al de los anteriores: utilizar el ácido orótico como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Zn(II) en la región ultravioleta próxima.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Productos empleados:

Acido orótico.—Suministrado por la B.D.H. y desecado sobre P_2O_5 hasta pesada constante.

Sales de cinc.—Se empleó cinc metálico Merck R.A. y $SO_4Zn \cdot 7H_2O$ Merck R.A. El contenido de la disolución madre de SO_4Zn se determinó gravimétricamente por pesada como PO_4NH_4Zn .

Soluciones tampón.—Se prepararon con $CH_3COOH-CH_3COONa$ Merck R.A. Otros datos se comprobaron utilizando tampones $BO_3H_3-B_4O_7Na_2$, $B_4O_7Na_2-ClH$ y $B_4O_7Na_2-OHNa$.

Aparatos utilizados.—Las medidas espectrofotométricas se realizaron con un espectrofotómetro Beckman modelo D.U. provisto de equipo fotomultiplicador. El pH se determinó con un pH-metro de la casa Radiometer tipo P.H.M.

TABLA N.º 1

Tiempo	0'	15'	30'	60'	90'	2h.	2½h.	3h.	3½h.	4h.
A. 10 ³	345	340	350	350	345	355	345	345	355	345

TABLA N.º 2

Zn (II) puesto ppm.	Zn (II) hallado ppm.	Diferencia ppm.	Error %
7	7'45	0'45	6'5
10'5	10'88	0'38	3'6
17'5	17'85	0'35	2'0
24'5	24'60	0'10	0'4
31'5	31'03	0'47	1'5
38'5	37'69	0'81	2'1
42'0	40'60	1'40	3'3
45'5	44'40	1'10	2'5
49'0	47'10	1'90	3'8

TABLA N.º 3

A.10 ³	d = A - \bar{A}	d ²
545	4'7	22'09
530	10'3	106'09
545	4'7	22'09
545	4'7	22'09
540	0'3	0'09
540	0'3	0'09
540	0'3	0'09
543	2'7	7'29
535	5'3	28'09
540	0'3	0'09

$\bar{A} = 540'3$	$d = 33'6$	$d^2 = 208'1$
-------------------	------------	---------------

$$V \frac{d^2}{N - 1} = 4'8$$

dispersión en A.. 10³ que corresponde a una dispersión en p.p.m. de

$$Zn = \frac{4'8 \cdot 28}{540'3} = 0'24$$

y a una dispersión relativa de

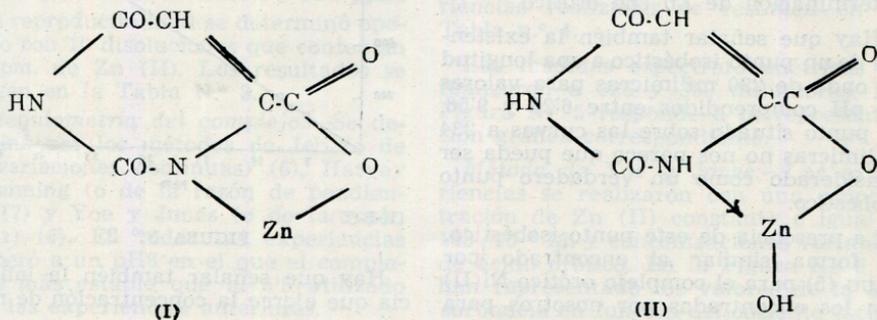
$$\frac{0'24}{28} \cdot 100 = 0'85 \%$$

TABLA N.º 4

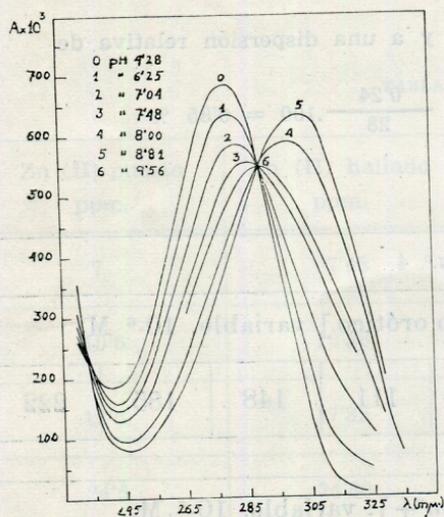
[Zn ²⁺] = C ^{te}	[ácido orótico] variable. 10 ⁻⁶ M.					
74 . 10 ⁻⁵ M.	37	74	111	148	185	222

[a. Orótico] = C ^{te}	[Zn ²⁺]. variable. 10 ⁻⁶ M.					
74 . 10 ⁻⁵ M.	37	74	111	148	185	222

FIGURA N.º 7



Efecto del pH sobre las curvas espectrales de orótico y complejo.—El efecto del pH sobre las curvas de absorción del ácido orótico fue estudiado por TUCCI (3) y sus resultados confirmados por nosotros (1). Teniendo en cuenta que este autor sólo estudia el espectro del complejo Zn(II)-orótico a pH 5 hemos ampliado este estudio para más valores de pH. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura N.º 1 en la que se observa la gran influencia que ejerce el pH sobre el espectro del complejo.



(R-4-67)

FIGURA N.º 1

La deducción más importante de este estudio es, a nuestro juicio, la necesidad de controlar el pH en la ulterior determinación de Zn con orótico.

Hay que señalar también la existencia de un punto isobéstico a una longitud de onda de 290 milimicras para valores de pH comprendidos entre 6.25 y 9.56. El punto situado sobre las curvas a 234 milimicras no nos parece que pueda ser considerado como un verdadero punto isobéstico.

La presencia de este punto isobéstico, en forma similar al encontrado por HAUG (5) para el complejo orótico-Ni(II) y a los encontrados por nosotros para

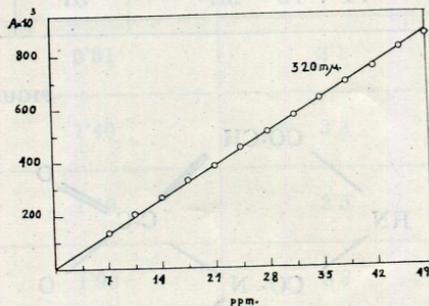
los complejos orótico-Cu(II) (1) y orótico-Co(II) (2) indica la existencia de un equilibrio entre dos formas.

Estabilidad del complejo orótico-Zn(II).—Se estableció para una concentración de Zn(II) de 24.3 p.p.m. y una concentración de ácido orótico de 0.42 g/l en tampón $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, es decir, en las mismas condiciones en que después se establecería la ley de Beer. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N.º 1.

De los datos que anteceden se deduce que en estas condiciones el complejo presenta estabilidad por lo menos durante 4 horas.

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.—En el estudio anteriormente citado de la influencia del pH sobre las curvas espectrales del complejo se demostró la gran influencia que ejerce el pH sobre el valor de la absorbancia. Por otra parte la complejación lleva consigo la liberación de H^+ . Estos hechos justifican la necesidad de tamponar el medio en que se opera al tratar de establecer el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Nuestras experiencias las hemos realizado operando a un pH de 5.5 conseguido con mezcla reguladora $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$. Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que se cumple la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 49 p.p.m. Las medidas espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 320 milimicras. (Figura N.º 2).

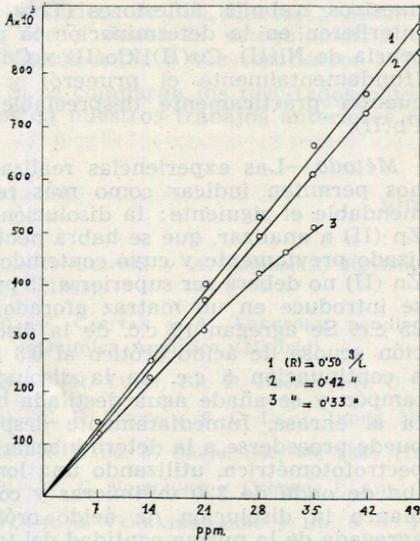


(R-5-67)

FIGURA N.º 2

Hay que señalar también la influencia que ejerce la concentración de reac-

tivo sobre la pendiente de la recta correspondiente e incluso sobre el propio intervalo de cumplimiento. Estos hechos pueden deducirse de la Figura N.º 3.



(R-6-67)

FIGURA N.º 3

Error y reproducibilidad del método.—El error se determinó operando con una disolución de reactivo que contenía 0'45 g/l tamponando a pH 5'5 y utilizando una longitud de onda de 320 milimicras.

Los resultados se resumen en la Tabla N.º 2.

De los datos que anteceden puede deducirse que los mejores resultados se obtienen para concentraciones de Zn (II) comprendidas entre 17'5 y 38'5 ppm.

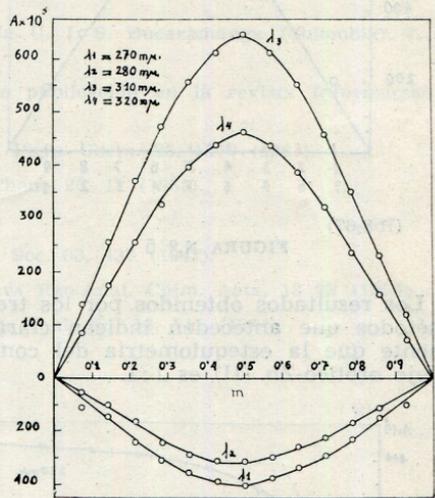
La reproducibilidad se determinó operando con 10 disoluciones que contenían 28 ppm. de Zn (II). Los resultados se recogen en la Tabla N.º 3.

Estequiometría del complejo.—Se determinó por los métodos de Job (o de las variaciones continuas) (6), Harvey y Manning (o de la razón de pendientes) (7) y Yoe y Jones (o de la razón molar) (8). En todas las experiencias se operó a un pH 8 en el que el complejo es más estable que al 5'5 utilizado para las experiencias anteriores.

Método de Job.—Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 270, 280, 310 y 320 milimicras, siendo las disoluciones de ácido orótico y Zn (II) empleadas, de una concentración igual a 2'597 · 10⁻⁴ M.

El hecho de que la disolución de reactivo cumpla con la ley de Beer facilita el cálculo de la diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo.

En la Figura N.º 4 se han representado los valores de la absorbancia en función del cociente $m = c.c.Zn(II)/14$.



(R-7-67)

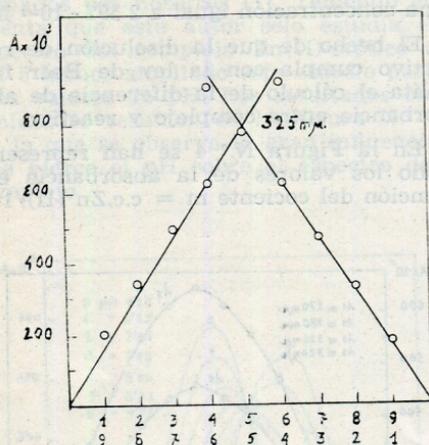
FIGURA N.º 4

Método de Harvey y Manning. (Modificación de Venkateswarlu y Rao).—Los datos que suministraron las experiencias realizadas se resumen en la Tabla n.º 4.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a 325 y 330 milimicras. La Figura N.º 5 responde a la representación gráfica correspondiente.

Método de Yoe y Jones.—Las experiencias se realizaron con una concentración de Zn (II) constante e igual a 148 · 10⁻⁶ M, y concentraciones variables de ácido orótico. En la Figura N.º 6 se han representado los valores de la absorbancia en función del cociente (ácido

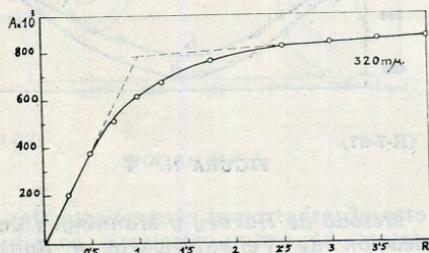
orótico/(Zn (II)). Las medidas se realizaron a la longitud de onda de 320 milimicras.



(R-8-67)

FIGURA N.º 5

Los resultados obtenidos por los tres métodos que anteceden indican claramente que la estequiometría del complejo orótico-Zn (II) es 1:1.



(R-9-67)

FIGURA N.º 6

Es posible que la estructura de este complejo sea por similitud a lo que HAUG (5) acepta para el complejo orótico-Ni (II) una de las dos siguientes: (Ver figura n.º 7).

No obstante, creemos que el tema no está suficientemente estudiado, por lo que se hallan en curso de realización experiencias con el fin de dilucidar no sólo el problema que plantean estas es-

tructuras, sino también el equilibrio entre las dos formas a que aludimos anteriormente.

Interferencias.—De manera similar a lo demostrado para Cu(II) y Co(II) en nuestros trabajos anteriores (1) y (2), interfieren en la determinación la presencia de Ni(II), Cu(II), Co(II) y Cd(II) (fundamentalmente el primero) y en cuantía prácticamente despreciable el Pb(II).

Método.—Las experiencias realizadas nos permiten indicar como más recomendable el siguiente: la disolución de Zn (II) a analizar, que se habrá neutralizado previamente y cuyo contenido en Zn (II) no deberá ser superior a 45 ppm. se introduce en un matraz aforado de 25 c.c. Se agregan 15 c.c. de la disolución acuosa de ácido orótico al 0.8 g/l, a continuación 5 c.c. de la disolución tampón y se añade agua destilada hasta el enrase. Inmediatamente después puede procederse a la determinación espectrofotométrica, utilizando una longitud de onda de 320 milimicras y como blanco la disolución de ácido orótico agregada de la misma cantidad del tampón empleado.

A los patrones de Zn (II) necesarios para establecer la recta patrón debe agregarse la misma cantidad de reactivo y de solución tampón que la utilizada en las muestras. Es recomendable establecer la recta patrón al mismo tiempo que se realiza la determinación.

RESUMEN

Se estudia la influencia del pH del medio sobre las curvas de absorción del complejo orótico-Zn (II) observándose en ellas la existencia de un punto isobélico a una longitud de onda de 290 milimicras para valores de pH comprendidos por lo menos entre 6.25 y 9.56.

Se estudia asimismo la estabilidad con el tiempo del complejo orótico-Zn (II) observándose que presenta estabilidad por lo menos durante 4 horas.

El complejo cumple con la ley de Lambert-Beer aunque la pendiente de la recta correspondiente viene notablemente influida por la concentración de ácido orótico utilizada.

Se propone un método para la determinación de Zn (II) en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 49 ppm., estableciéndose el error y la reproducibilidad del mismo.

Se establece por los métodos espectrofotométricos de Job, Harvey y Manning y Yoe y Jones la estequiometría del complejo a pH 8 que resulta ser 1:1.

Si se comparan los resultados obtenidos en nuestros trabajos anteriores con

los que en éste se resumen, se llega a la conclusión de que el comportamiento del ácido orótico como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Cu(II), Co(II) y Zn(II) es muy similar, siendo asimismo similares los resultados que se obtienen mediante los correspondientes métodos descritos e incluso la estequiometría de los complejos formados que, determinados en todos los casos por los métodos espectrofotométricos citados, resulta ser 1:1.

BIBLIOGRAFIA

- (1).—F. CAPITAN y A. ARREBOLA, Revista de la U. I. S. Bucaramanga (Colombia). 7, 241 (1965).
- (2).—F. CAPITAN y A. ARREBOLA, pendiente de publicación en la revista Información de Química Analítica (Madrid).
- (3).—E. R. TUCCI, BR. E. DOODY y N. C. LI, J. Phys. Chem. 65, 1570 (1961).
- (4).—E. R. TUCCI y N. C. LI, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 17 (1963).
- (5).—A. HAUG, J. Chem. Soc. 86, 3381 (1964).
- (6).—W. C. VOSHBURG y COOPER, J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (7).—R. S. VENKATESWARBU y BH. S. V. RAGHAVA RAO, Anal. Chim. Acta, 13 79 (1955).
- (8).—J. H. YOE y A. L. JONES. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).