

Estudio de la reacción entre el Hg(I) y el ácido etilenglicol bis (β -amino etil éter) tetraacético

Determinación espectrofotométrica de Hg_2^{2+}

Study of the reaction between Hg(I) and ethyleneglycol bis (β -aminoethylether) tetraacetate

Spectrophotometric determination of Hg_2^{2+}

POR

C. SANCHEZ-PEDREÑO,
M. HERNANDEZ CORDOBA,
G. MARTINEZ TUDELA,
I. ALBERO QUINTO

Centro Coordinado C.S.I.C.
Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias, Murcia

SUMMARY

The reaction between Hg(I) and ethyleneglycol bis (β -aminoethylether)-N, N, N', N' tetraacetate (EGTA) in a weakly acidic medium ($\text{pH} \approx 5$) is studied by U. V. spectrophotometric techniques. The maximum of absorption which appears at 247 nm is supposed due to the formation of a Hg(I) - EGTA complex. This compound is unstable and it decomposes slowly with formation of Hg(II) chelate and metallic mercury. When the absorbance is measured at fixed time (5 minutes), it is found that Beer's law is obeyed from 1 up to 30 $\mu\text{g/l}$ of Hg(I) at 247 nm.

En la bibliografía se encuentran reseñadas varias especies complejas de Hg(I) con ligandos inorgánicos, SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- (1-2) y orgánicos, anilina, o-fenantrolina, los aniones oxalato, malonato, succinato, entre otros (3-6). Sin embargo, nada hemos encontrado respecto a la existencia de complejos entre el Hg(I) y los ligandos aminopolicarboxi-



lados, AEDT, ADCT, AEGT, etc., excelentes formadores de quelones, de gran estabilidad, con la mayor parte de los iones metálicos (7). Es más, en tratados fundamentales sobre el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) y compuestos similares (7-8), se señala que el Hg(I) dismuta por la acción de éstos ligandos orgánicos, con formación de mercurio elemental y los correspondientes complejos de Hg(II). Por lo que sólo han sido aplicados como complejantes para la valoración de Hg(II).

Por tales circunstancias y con el fin de esclarecer el curso de las reacciones entre el Hg(I) y los aniones aminopolicarboxilados, hace algún tiempo emprendimos en este Departamento estudios sobre los procesos mencionados. Derivados de los mismos, se han publicado trabajos en los que mediante análisis químicos se comprobó que la adición sobre Hg(I) de los agentes AEDT-H₂-Na₂, ADCT-H₂-Na₂, AEGT-H₂-Na₂ y ADTP-H₂-Na₂ provoca, en efecto, la aparición de mercurio elemental finamente dividido, pero que la dismutación no es total, dependiendo su extensión de las condiciones experimentales impuestas y del ligando utilizado. Así se encontró que cuando éste era el etilenglicol bis (β amino etil eter) N-N'-N' tetraacetato AEGT, el porcentaje de mercurio era pequeño y bastante inferior que el que se produce con los otros tres agentes aminopolicarboxilados estudiados.

Estos hechos permitieron introducir nuevos métodos de valoración de Hg₂²⁺ con el uso de los reactivos complejantes mencionados, especialmente ventajosos con AEGT-H₂-Na₂. La determinación del punto final se realizó según distintas técnicas, indicador visual, fotovolumétrica y electroanalíticas (9-12).

En los trabajos apuntados, se explicó la parcial y lenta dismutación del Hg₂²⁺ con los ligandos poliaminopolicarboxilados sobre la hipótesis de la formación previa de un quelón de Hg(I) con los agentes estudiados, quelones poco estables a través de los cuales tiene lugar su transformación más o menos parcial a Hg(0) y el quelón correspondiente de Hg(II), estable.

Parecía obligado confirmar esta hipótesis con nuevos estudios, enfocados desde otras vertientes analíticas, que aportaran nuevas pruebas empíricas. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos por vía espectrofotométrica en el ultravioleta, con la especie AEGT-H₂-Na₂. Previamente, y aunque no damos cuenta de ello aquí, con fines comparativos y de aclaración efectuamos un amplio y profundo estudio espectrofotométrico de las especies complejas más sencillas que se originan entre el Hg(I) y los ligandos ClO₄⁻, NO₃⁻ y CH₃-COO⁻ (13).

Como seguidamente se expone, los resultados obtenidos apoyan de

nuevo la hipótesis aceptada y nos han permitido proponer un nuevo método espectrofotométrico sensible para Hg(I), basándose precisamente en la formación del complejo AEGT-Hg(I) o en su producto final de dismutación, AEGT-Hg(II).

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados

Espectrofotómetro Beckman DK2A con registro automático incorporado.
Espectrofotómetros Beckman DBGT con registrador lineal acoplado y PYE UNICAM SP-8-100 para las medidas cuantitativas.
Potenciómetro Radiometer, tipo PHM63 para el control del pH.

Disoluciones empleadas

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad reactivo análisis.

Disolución contrastada de $Hg_2(NO_3)_2$ M/1000

Se prepara pesando 0,5612 g de dicha sal dihidratada (Merck) que se disuelven previamente en 15 ml de NO_3H M/100 completando hasta 1 l con agua bidestilada. La disolución así preparada se contrastó volumétricamente con disolución de $ClNa$ por vía potenciométrica (14).

Disolución contrastada de $Hg_2(CH_3COO)_2$ M/1000

Se prepara pesando 0,260 g de dicha sal (K e k) que se disuelven previamente en 50 ml de CH_3COOH M/10 completando hasta 500 ml con agua bidestilada. La disolución se contrastó como se indica anteriormente.

Disolución contrastada de $Hg_2(ClO_4)_2$ M/1000

Se prepara pesando 0,376 g de dicha sal (Merck) que se disuelven previamente en 10 ml de ClO_4H M/10 completando hasta 500 ml con agua bidestilada.

Otras disoluciones de Hg(I) se prepararon por diluciones convenientes de las M/1000.

Disolución de $(NO_3)_2Hg$ M/1000

Se prepara pesando 0,1620 g de dicha sal (Merck) y disolviendo en 60 ml de NO_3H M/100, se completa el volumen con agua bidestilada hasta 500 ml en matraz aforado. La disolución así preparada resulta $1,2 \cdot 10^{-3}$ M en NO_3H .

Disolución contrastada de AEGT- H_2Na_2 M/100

Se prepara pesando 3,803 g del ácido (Merck, Titriplex VI) que se disuelve por adición de la cantidad necesaria de disolución acuosa de $NaOH$ para formar la sal disódica, diluyendo a 1 l.

Esta disolución que correctamente preparada presenta un $pH \approx 6$ se contrastó volumétricamente con disolución de Zn^{2+} (15):

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestran espectros de absorción en el U.V. de disoluciones de Hg_2^{2+} 2.10^{-5} M (aportado al medio como acetato mercurioso) en medio 2.10^{-4} M en acético y sin (curva 1) o en presencia de concentraciones distintas de AEGT- H_2 - Na_2 (curvas 2 y 3).

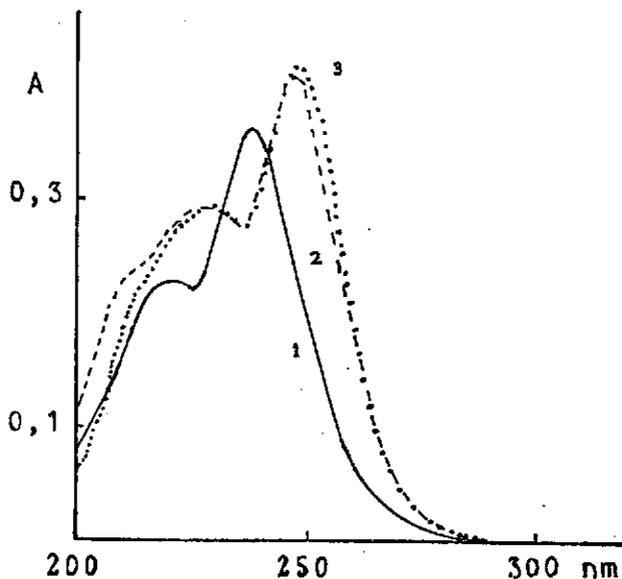


FIG. 1. Influencia del AEGT sobre el espectro de absorción del Hg(I) ($(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$ 2.10^{-5} M; $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 2.10^{-4} M
Curva 1: En ausencia de AEGT. Curva 2: 2.10^{-5} M en AEGT.
Curva 3: 10^{-3} M en AEGT.

Como puede observarse al comparar las curvas 2 y 3 con la 1, la adición de AEGT- H_2^{2-} a la muestra que contiene Hg_2^{2+} origina un desplazamiento batocrómico importante del máximo de absorción así como un efecto hipercrómico notable. En efecto, el máximo de absorción principal a 237 nm, en ausencia de AEGT y debido al Hg_2^{2+} hidratado, se desplaza hasta 247 nm. En la zona de menores longitudes de onda aparecen dos bandas de absorción hacia 220 y 227 nm no bien definidas.

Hemos comprobado que para relaciones molares $[\text{AEGT-H}_2^{2-}]/[\text{Hg}_2^{2+}]$ iguales o mayores a 50 (como lo es la experiencia de la curva 3) el máximo de absorción se presenta siempre a 247 nm y el valor de absorción depende de la concentración de Hg_2^{2+} .

Aunque la absorptividad molar del propio reactivo AEGT-Hg_2^{2-} es muy pequeña, a concentración $2 \cdot 10^{-4}$ M ya no se aprecia en el intervalo 200-300 nm, para un mayor rigor todos los registros espectrales se realizan empleando como referencia una disolución de $\text{AEGT-Hg}_2\text{-Na}_2$ de la misma concentración que la existente en la muestra.

Las curvas espectrales obtenidas en presencia de AEGT y Hg(I) no son estables con el tiempo, lo que dificulta considerablemente los estudios experimentales, especialmente con fines cuantitativos. En la figura 2 se muestra la variación con el tiempo de los barridos espectrales de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$ en acético $2 \cdot 10^{-4}$ M y en presencia de AEGT $1,6 \cdot 10^{-4}$ M.

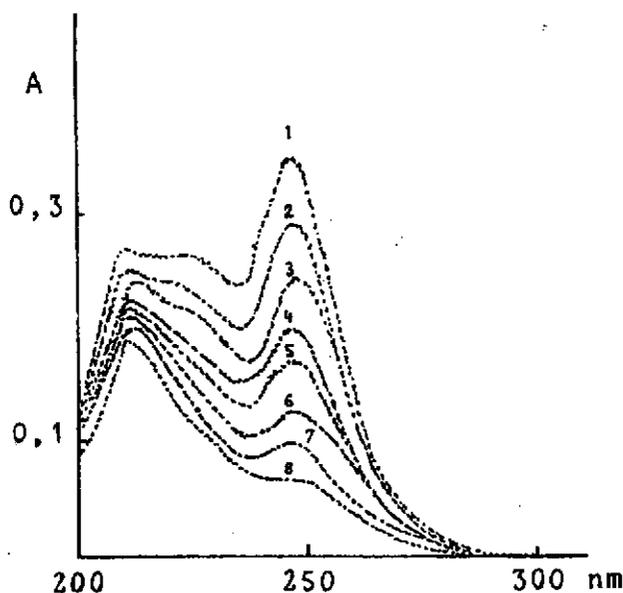


FIG. 2. Evolución con el tiempo del espectro de absorción del Hg(I) en presencia de AEGT.

$(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$ $2 \cdot 10^{-5}$ M; $\text{CH}_3\text{-COOH}$ $2 \cdot 10^{-4}$ M; AEGT $1,6 \cdot 10^{-4}$ M

La curva 1 fue registrada inmediatamente después de preparar la muestra. Curva 2) 5 minutos después. 3) a los 10 minutos. 4) A los 15 minutos. 5) A los 20 minutos. 6) A los 30 minutos. 7) A los 45 minutos. 8) A los 75 minutos.

Puede observarse que las absorbancias en toda la zona del espectro disminuyen considerablemente con el tiempo y que la que corresponde al máximo de 247 nm lo hace rápidamente. Hay que hacer constar que operamos siempre con bajas concentraciones en ácido acético para que el pH de la disolución permanezca en el intervalo 4,5-5,5 con el fin de conseguir una mayor efectividad quelatante del AEGT-Hg_2^{2-} y en conse-

cuencia una mayor posibilidad de formación de la especie compleja AEGT-Hg(I).

Cuando el acetato mercurioso se sustituye por otra sal de Hg(I), $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$ o $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$, los resultados obtenidos son prácticamente los mismos. Así, la figura 3 muestra los espectros de absorción de disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ en medio $3 \cdot 10^{-6}$ M en ClO_4H y distintas concentraciones de AEGT-Hg_2^{2-} . De nuevo, el máximo bien definido de 247 nm aparece siempre para relaciones molares $[\text{AEGT-Hg}_2^{2-}]/[\text{Hg(I)}]$ suficientemente altas. Al igual que en el caso anterior con el $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$ y AEGT, las curvas espectrales no son estables y evolucionan con el tiempo (figura 4).

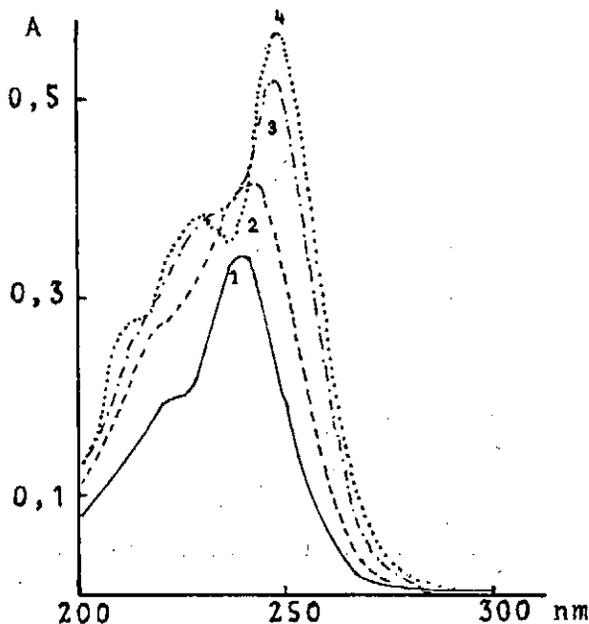


FIG. 3. Influencia del AEGT sobre el espectro de absorción del Hg(I).
 $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ $2 \cdot 10^{-5}$ M; ClO_4H $3 \cdot 10^{-6}$ M
 Curva 1: En ausencia de AEGT. Curva 2: 10^{-5} M. Curva 3: $2 \cdot 10^{-5}$ M.
 Curva 4: $8 \cdot 10^{-5}$ M.

Es preciso indicar que la especie AEGT-Hg(II) también absorbe en el U.V. En la figura 5 se muestran las curvas espectrales correspondientes a una disolución de acetato de Hg(II) $4 \cdot 10^{-5}$ M en ácido acético $2 \cdot 10^{-4}$ M sin (curva 1) y en presencia de AEGT (curva 2). La 1, presenta un máximo a 210 nm. En presencia de agente complejante $20[\text{AEGT}]/1[\text{Hg(II)}]$ se produce un desplazamiento batocrómico del máximo que

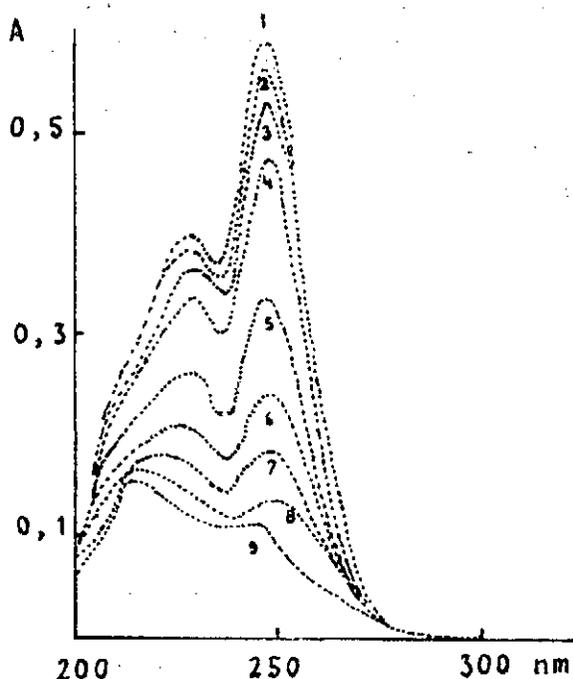


FIG. 4. Evolución con el tiempo del espectro de absorción del Hg(I) en presencia de AEGT.

(ClO₄)₂Hg₂ 2.10⁻⁵ M; ClO₄H 3.10⁻⁶ M; AEGT 10⁻³ M

La curva 1 fue registrada inmediatamente después de preparar la muestra. Curva 2) 5 minutos después. 3) A los 10 minutos. 4) A los 15 minutos. 5) A los 30 minutos. 6) A los 45 minutos. 7) a los 60 minutos. 8) A los 90 minutos. 9) A los 150 minutos.

se sitúa a 220 nm, así como un ligero aumento de las absorbancias. Relaciones molares superiores no producen efecto sobre la posición del máximo de 220 nm y el valor de la absorbancia depende de la concentración de Hg(II). La especie AEGT-Hg(II) tiene su máximo de absorción bien definido a 220 nm y es estable con el tiempo.

En las figuras presentadas 1, 2, 3 y 4 puede apreciarse que además del máximo de 247 nm aparece otra banda a 230 nm. Si las muestras están recién preparadas esta banda tiene una gran absorptividad molar que disminuye con el tiempo, desplazándose hacia longitud de onda menor, aproximándose a la del AEGT-Hg(II) de 220 nm (ver curvas 7 a 9 de la figura 4). De estos datos parece inferirse que la absorbancia en esta zona del espectro (210-230 nm) debe corresponder a otra banda del AEGT-Hg(I) predominante cuando las muestras son de preparación reciente y al quelón AEGT-Hg(II) originado en la dismutación y que pasa a ser la especie predominante con el tiempo. En otras palabras,

la inestabilidad de las absorbancias en esta zona (210-230 nm) es originada por la disminución gradual de la banda debida al AEGT-Hg(I), poco estable para originar AEGT-Hg(II). En consecuencia, la dismutación de la especie AEGT-Hg(I) camina hacia la formación de la especie estable AEGT-Hg(II).

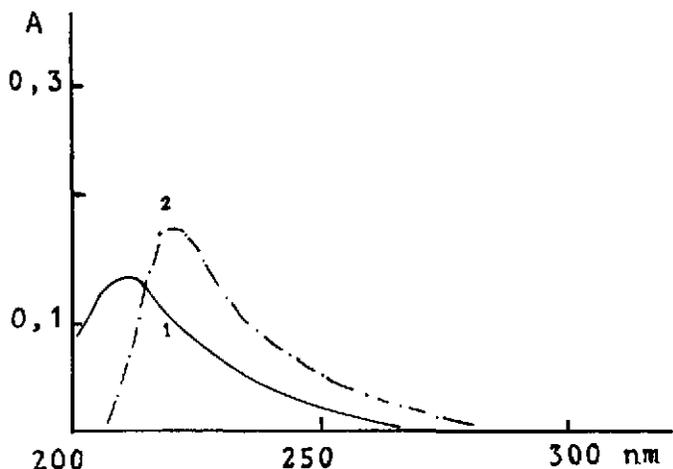


FIG. 5. Influencia del AEGT sobre el espectro de absorción del Hg(II).
 $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}$ $4 \cdot 10^{-5}$ M; $\text{CH}_3\text{-COOH}$ $2 \cdot 10^{-4}$ M
 Curva 1: En ausencia de AEGT. Curva 2: $8 \cdot 10^{-3}$ M en AEGT.

Puede en principio extrañar que a pesar de que la concentración de AEGT-Hg(II) aumenta, como acabamos de exponer, los valores de las absorbancias en la zona 210-230 nm (intervalo entre el que se encuentra situado el máximo de absorción de esta especie) disminuyan también con el tiempo, toda vez que el quelón AEGT-Hg(II) es estable. Sin embargo, este hecho es explicable si se tiene en cuenta que la absorptividad molar del quelón mercuríco es muy pequeña (véase curva 2, figura 5).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Hg(I)

En consecuencia los espectros de absorción presentados confirman la formación de una especie compleja entre el Hg(I) y el AEGT, a la cual corresponde el del máximo de 247 nm, el cual sólo aparece cuando a la disolución de Hg_2^{2+} introducido como $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$, $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ o $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$ se le adiciona AEGT- H_2^{2-} en medios moderadamente ácidos y por tanto favorables para la formación de un quelón entre el AEGT y el ion metálico.

De acuerdo con los espectros presentados, el quelón AEGT-Hg(I) es poco estable y con el tiempo se destruye, sufriendo un proceso de dismutación en el que se origina mercurio elemental y AEGT-Hg(II). De

aquí la disminución gradual con el tiempo de la absorbancia a 247 nm.

La absorbancia en el máximo de 247 nm del Hg_2^{2+} en presencia de AEGT-H_2^{2-} depende de la concentración de Hg_2^{2+} . Se hicieron diversas experiencias con el fin de comprobar si la variación $A/[\text{Hg}_2^{2+}]$ era lineal, lo que sería una aportación positiva a la hipótesis presentada de la formación de la especie AEGT-Hg(I) . Por otra parte, y desde el punto de vista analítico, la alta absortividad molar a 247 nm podría ser utilizada para la determinación de Hg_2^{2+} con gran sensibilidad, si bien dentro de los límites de tiempo impuestos por la pequeña estabilidad de la especie que hacemos corresponder con la AEGT-Hg(I) . En los cinco primeros minutos la especie formada es lo suficientemente estable para que las medidas de A puedan hacerse dentro de este intervalo a un tiempo fijo. Así, en la figura 6 se muestra la variación de la absorbancia medida a 247 nm con la concentración de Hg_2^{2+} (aportado al medio como $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2$ en presencia de exceso de $\text{AEGT-H}_2\text{-Na}_2$ y a pH 5. Puede observarse una relación lineal en el intervalo 1-30 p.p.m. Idénticos resultados se obtienen cuando se utilizan otras especies mercuriosas inorgánicas.

En la figura 7 se han representado las absorbancias medidas des pues de tres horas de la preparación de la muestra, tiempo en el que se estabilizan los valores de A; ahora obviamente se ha perdido la ventaja de la gran absortividad molar de la especie AEGT-Hg(I) , ya que la absorbancia medida corresponde a la de la especie AEGT-Hg(II) de baja absortividad molar, como hemos señalado.

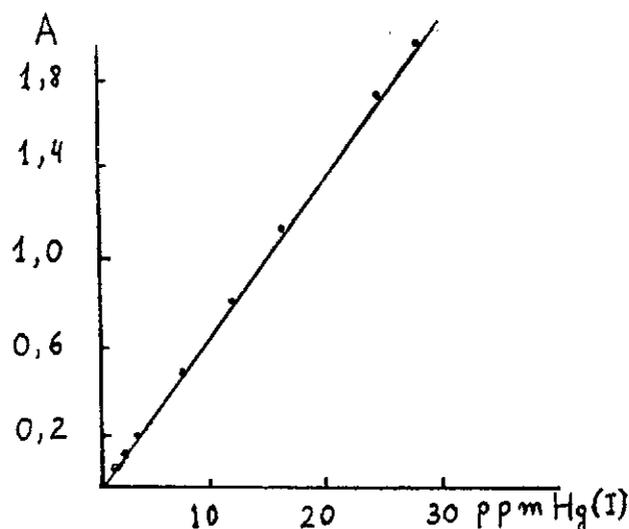


FIG. 6. Cumplimiento de la Ley de Beer para Hg(I) en presencia de AEGT a 247 nm. AEGT 10^{-3} M; pH 5; especie utilizada $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2$. Las medidas se efectúan inmediatamente después de preparada la muestra.

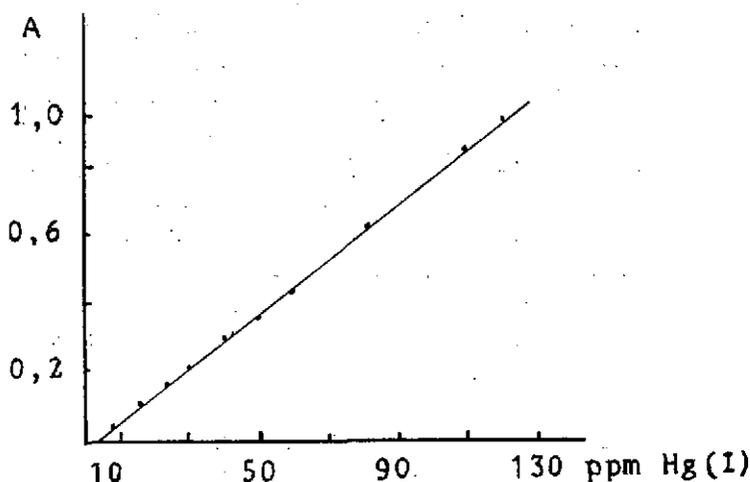


Fig. 7. Cumplimiento de la Ley de Beer para Hg(I) en presencia de AEGT a 247 nm. AEGT 10^{-3} M; pH 5; especie utilizada $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Hg}_2$. Las medidas se efectúan 3 horas después de preparada la muestra.

Con muestras de las especies de Hg(I) $2 \cdot 10^{-5}$ M y en presencia de AEGT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ se ha comprobado que no interfieren los iones Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} y Ni^{2+} , al menos en concentraciones 10^{-4} M, es decir, cinco veces superiores a la de Hg(I). Si interfiere el Fe(III) a partir de $2,5 \cdot 10^{-6}$ M y el Pb(II) a concentraciones superiores a 10^{-5} M que originan valores mayores de las absorbancias debido a que las especies AEGT-Fe(III) y AEGT-Pb(II) absorben en esta zona del espectro.

BIBLIOGRAFIA

1. HIETANEN, S., y SILLEN, L. G., *Arkiv. Kemi*, 10, (1956), pág. 103.
2. INFELDT, G., y SILLEN, L. G., *Svensk. Kem. Tidskr.*, 58 (1946), pág. 104.
3. YAMAME, T., y DAVIDSON, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), pág. 2123.
4. WIRTH, T. H., y DAVIDSON, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), pág. 8314.
5. ANDEREGG, G., *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959), pág. 344.
6. POTT, R. A., y ALLRED, A. L., *Inorg. Chem.*, 5 (1966), pág. 1066.
7. HODGMAN, C. D. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing, New York, 1961.
8. MOELLER, T., *Química Inorgánica*, 3.ª ed., Editorial Reverté, Barcelona, 1961.
9. CEBRIÁN ALONSO, A., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia, 1975.
10. SIERRA, F.; CEBRIÁN, A.; H. HIDALGO DE CISNEROS, J. L., *Afinidad*, 36 (1979), pág. 515.
11. SIERRA, F.; H. HIDALGO DE CISNEROS, J. L., y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., *Quím. Anal.* (pend. pub.).
12. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; CEBRIÁN, A., y H. HIDALGO DE CISNEROS, J. L., *Afinidad*, 36, (1979), pág. 504.
13. MARTÍNEZ TUDELA, G., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia, 1979.
14. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia, 1956.
15. SCHWARZENBACH, G., y FLASCHKA, H., *Complexometric Titrations*, 2.ª ed. inglesa, Methuen, London, 1969, pág. 299.



