

Estudio de la reacción entre el Cr(III) y el ADCT catalizada por el CO_3H^{1-} Determinación cinética de CO_3H^{1-}

POR

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

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

SUMMARY

A new kinetic method for the determination of CO_3H^{1-} is presented. It is based on the catalytic effect that this anion produces on the slow reaction of complexation between Cr(III) and DCyTA. The influence of different variables on the process, the effect of interferent ions and the mechanism of the reaction are studied. CO_3H^{1-} may be determined between 2-500 p.p.m. with good analytical results. The method has been applied for the analysis of combined CO_2 in natural waters.

Como es conocido, el Cr(III) forma complejos muy estables y fuertemente coloreados con los agentes poliaminopolicarboxilados. Sin embargo, la velocidad del proceso de complejación en todos los casos es muy pequeña a temperatura ambiente; es preciso mantener a ebullición durante varios minutos para que se desarrolle completamente el color violeta del complejo.

La lentitud de tales procesos es atribuida por una parte a que en las configuraciones electrónicas de todos los complejos de Cr(III) se



encuentran implicados los orbitales internos del ión (1). También Hamm (2) atribuye la pequeña velocidad de formación del AEDT-Cr(III) a que esta especie se origina en varias etapas intermedias a través de complejos de Cr(III), alguna de las cuales es lenta.

Por otra parte, de entre los agentes poliaminopolicarboxilados es también conocido que el ácido 1-2 diamino ciclohexanotetraacético ADCT, que utilizamos en este trabajo, es de los que si bien origina con los iones metálicos complejos muy estables, la velocidad de sus reacciones de complejación es en general inferior a la de aquellos procesos en los que interviene el AEDT, AEGT, etc. Esta propiedad general del ADCT puede explicarse como consecuencia de que sus quelones con los iones metálicos son tipo trans. Además este ligando posee un anillo ciclohexano que le comunica a la molécula una gran rigidez por no ser posible la rotación de los dos nitrógenos.

Tratamos de estudiar en este trabajo el efecto catalítico que hemos comprobado produce el CO_3H^{1-} sobre la muy lenta reacción de complejación del Cr(III) por el ADCT derivando de ello aplicaciones analíticas.

Desde luego, no es el CO_3H^{1-} la única especie que produce un efecto catalítico sobre este tipo de reacciones. Así, Irving y Tomlinson (3) encontraron que la velocidad de formación del AEDT-Cr(III) aumenta considerablemente si se añade al medio zinc metálico, justificando tal catálisis como debida a que el Zn^0 reduce en medio ácido algo de Cr(III) a Cr(II) y es este ión el que se compleja rápidamente con el AEDT, quelón que se oxida de inmediato por el oxígeno del aire a AEDT-Cr(III).

En íntima conexión con este hecho se encuentran las investigaciones de Tanaka y Ebata (4), que encuentran una onda polarográfica a $-1,2$ V para disoluciones de Cr(III) en presencia de AEDT en frío, es decir, cuando no se forma esta especie al menos de forma apreciable. Se ha sugerido que en un primer paso se produce la reducción sobre la gota de mercurio de los iones Cr(III) a Cr(II) seguida de la rápida formación del complejo AEDT-Cr(II) y su posterior oxidación al quelón de Cr(III), especie responsable de la onda. Posteriormente, Stará y Kopanicka (5) efectúan un estudio muy detallado sobre el comportamiento polarográfico de disoluciones de Cr(III) en presencia de varios agentes poliaminopolicarboxilados; Chiacchierini (6) obtuvo aplicación de estos hechos para la determinación amperométrica directa de Cr(III) con AEDT en condiciones en las que el complejo AEDT-Cr(III) no se forma en el seno de la disolución, sino tan sólo en el in-

mediato entorno al electrodo de mercurio. Desde otro punto de vista, el anión CO_3H^{1-} ha sido utilizado por Rao y colaboradores (7-8) para lograr la quelometría directa de Cr(III) con AEDT. Proceso que, como hemos comprobado, no puede trasladarse al caso del ADCT debido a que la velocidad de complejación de éste con el Cr(III) es aún menor que la del AEDT.

Debido a que no se encuentra ningún antecedente bibliográfico sobre la reacción entre el ADCT y el Cr(III), presentamos un amplio estudio sobre este proceso catalizado por el CO_3H^{1-} . Deducido del mismo, se aporta un método cinético sensible y suficientemente exacto y preciso para la determinación del CO_2 combinado (CO_3^{2-} v CO_3H^{1-}) en aguas naturales.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

El espectrofotómetro utilizado ha sido Beckman modelo DBGT con registrador lineal acoplado de la misma firma modelo 1005.

Las medidas de pH se hicieron con un potenciómetro Radiometer tipo PH M63 Digital pH Meter con electrodo de vidrio.

El estudio de la temperatura se efectuó empleando un termostato Colora NB/DS-924.

También se empleó un Agitador Magnético Metrohm, tipo F.349A.

REACTIVOS EMPLEADOS

Disolución de ADCT- H_2Na_2 M/5 y M/20

La disolución M/5 fue preparada de la siguiente manera: se pesan 69,28 g de ácido 1,2 diamino ciclohexano N,N,N',N', tetraacético grado reactivo, por una parte, y 16,56 g de NaOH, por otro lado; se disuelve el hidróxido sódico en agua bidestilada y sobre esta disolución se vierte poco a poco el ácido pesado. La disolución debe quedar transparente. Se diluye a un litro con agua bidestilada.

La disolución M/20 se obtiene por dilución de la anterior en matraz aforado.

Disolución contrastada de nitrato de Cr(III) M/10 y M/100

La disolución M/10 fue preparada de la siguiente forma: Se pesan 40 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 100 ml de NO_3H 0,1 M, completando el volumen hasta 1 litro en matraz aforado.

La disolución se contrasta como indica la bibliografía (9).

La disolución M/100 se obtiene por dilución de la anterior en matraz aforado.

Disolución de bicarbonato sódico M/100

Preparada por pesada de 0,840 g de CO_3HNa , grado reactivo previamente desecado que se disuelve en agua bidestilada y se lleva a 1 litro.

Las distintas disoluciones de CO_3HNa se preparan por dilución de la anterior en matraces aforados.

Disoluciones reguladoras acetato acético

Se preparan de gran capacidad de regulación mezclando proporciones adecuadas de disoluciones de ácido acético 0,2 M y acetato sódico 0,2 M.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRADO

Para concentraciones de CO_3H^{1-} superiores a 15 p.p.m., la forma de operar es la siguiente: en matraces de 10 ml ponemos 1 ml de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ 0,1 M, los ml correspondientes de disolución de bicarbonato sódico M/1000 según la concentración a estudiar, 1,5 ml de ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ M/5; el matraz se enrasa con agua bidestilada y se introduce en un baño de agua termostatada a 35°C, realizando la medida de la absorbancia, a $\lambda = 546\text{nm}$. una vez transcurridos 15 minutos. En estas condiciones se encuentra linealidad entre las absorbancias y las concentraciones de CO_3H^{1-} entre dos rangos distintos de concentraciones, uno entre 15 y 95 p.p.m. y otro entre 150 y 515 p.p.m.

En el caso de determinar menores concentraciones, es necesario disminuir las concentraciones de los reactantes. Se utilizan entonces 8 ml de disolución 10^{-2} M en Cr(III) 2 ml de ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ M/20 y 2 ml de disolución reguladora de pH = 4,6, enrasando a 10 ml con agua bidestilada; se introduce en baño termostatado a 35°C durante 15 mi-



nutos y se lee la absorbancia a 546 nm. En estas condiciones se encuentra linealidad entre la absorbancia y la concentración de CO_3H^{1-} entre 2 y 20 p.p.m.

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Se estudió la reproducibilidad del método preparando dos series de cinco disoluciones cada una con concentraciones distintas de bicarbonato para cada serie. Los valores hallados y los resultados obtenidos se encuentran en las tablas I y II. A partir de dichos valores, haciendo uso del cálculo estadístico, se evaluó la precisión del método (10).

TABLA I

Muestra número	Micromoles de CO_3H^{1-} puestos	Micromoles de CO_3H^{1-} encontrados	Valor medio encontrado	Error relativo en %
1	50,0	52,5	49,5	1,0
2	50,0	45,5		
3	50,0	50,0		
4	50,0	49,0		
5	50,0	50,0		

TABLA II

Muestra número	Micromoles de CO_3H^{1-} puestos	Micromoles de CO_3H^{1-} encontrados	Valor medio encontrado	Error relativo en %
1	75,0	76,5	72,9	2,8
2	75,0	72,5		
3	75,0	71,0		
4	75,0	70,5		
5	75,0	74,0		

RESULTADOS Y DISCUSION

Hemos comprobado experimentalmente que cuando disoluciones que contienen Cr(III) ADCT- H_3^{2-} se sitúan a pH 4,5, valor de acidez que luego justificaremos, y a temperatura ambiente se les adiciona una pequeña cantidad de CO_3H^{1-} , se desarrolla con notable velocidad el color violeta del complejo ADCT-Cr(III). Como es conocido, en ausencia de este anión, al mismo pH y temperatura ambiente la aparición de aquella coloración se inicia después de un largo intervalo de tiempo.

La figura 1 muestra los espectros de absorción obtenidos con dos muestras que contienen $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ $3 \cdot 10^{-3}$ M y ADCT-H_2^- 10^{-2} M.

La experiencia de la curva 1 se ha obtenido hirviendo previamente durante 15 minutos para que todo el Cr(III) se encuentre complejoado. La gráfica 2 se ha obtenido a 20°C y a los 5 minutos de mezclar los reactivos, sin que por lo tanto se haya formado el complejo.

De acuerdo con la figura 1, en el resto de las experiencias las medidas de las absorbancias se efectuaron siempre a 546 nm longitud de onda, en la que la absorptividad molar del ADCT-Cr(III) es máxima y a la que el Cr(III) hidratado tiene absorbancia despreciable a las concentraciones que se utilizan.

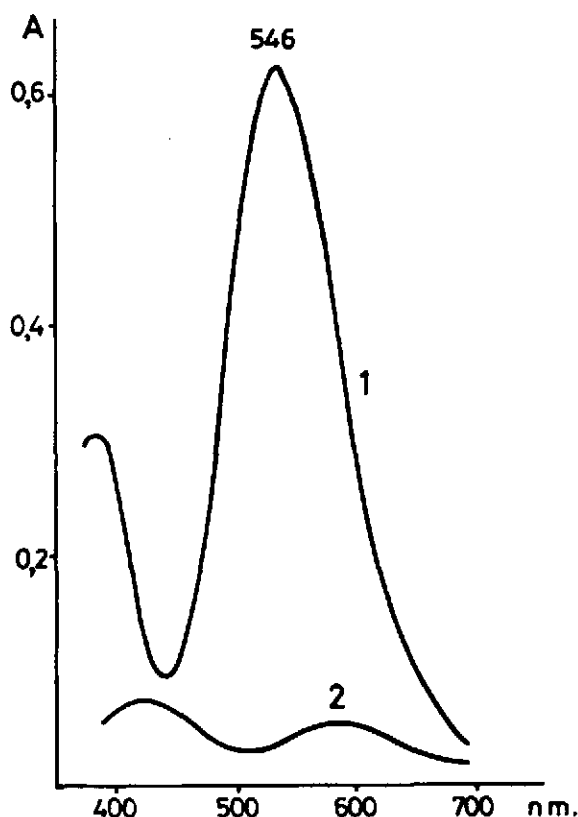


FIGURA 1

Espectros de absorción de una disolución 10^{-3} M en Cr(III) y 10^{-2} M en ADCT-H_2^-
(1) hirviendo 15 min.; (2) sin calentar

La figura 2 señala la diferencia de absorción con el tiempo en disoluciones que contienen Cr(III) y ADCT, sin y en la presencia de CO_3H^{1-} a dos tiempos distintos.

Hemos comprobado, por otra parte, que 15 minutos resulta un tiempo conveniente y no excesivo para apreciar diferencias marcadas en las velocidades entre las reacciones no catalizada y catalizada, por lo que en lo sucesivo éste será el tiempo empleado en todas las medidas.

FIGURA 2

Influencia del tiempo en la formación del ADCT-Cr(III) en ausencia de CO_3H^{1-} (1) tiempo de medida, 15 min.; (2) tiempo de medida, 35 min. con CO_3H^{1-} 10^{-3} M; (3) tiempo de medida, 15 min.; (4) tiempo de medida, 35 min.

Para una concentración fija de catalizador, la velocidad de formación del complejo ADCT-Cr(III) depende de las concentraciones de ADCT, Cr(III), pH del medio y de la temperatura. Como es obvio, la concentración de ADCT debe ser superior a la del Cr(III) presente. Concentraciones superiores a tres veces la del Cr(III) dejan de tener influencia en el proceso. Por ello procedimos con la relación ADCT/Cr(III) = 3/1. La [Cr(III)] utilizada ha sido del orden 10^{-3} M, ya que en estas condiciones y en presencia del catalizador se forma en 15 minutos suficiente cantidad de ADCT-Cr(III) para ser medida.

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

INFLUENCIA DEL PH DEL MEDIO

Se ha señalado (9) que, en condiciones de temperatura alta, la complejación del Cr(III) con ADCT es prácticamente total en el intervalo de pH 1,5-6,5. Por nuestra parte, hemos estudiado dentro de este intervalo y a la temperatura ambiente el valor de pH donde se encuentran mayores diferencias en las velocidades de formación del ADCT-Cr(III) en presencia y ausencia del catalizador CO_3H^{1-} .

Estas experiencias se muestran en la figura 3, en la que la curva 1 corresponde a la complejación en ausencia de CO_3H^{1-} y la 2 en presencia de este catalizador.

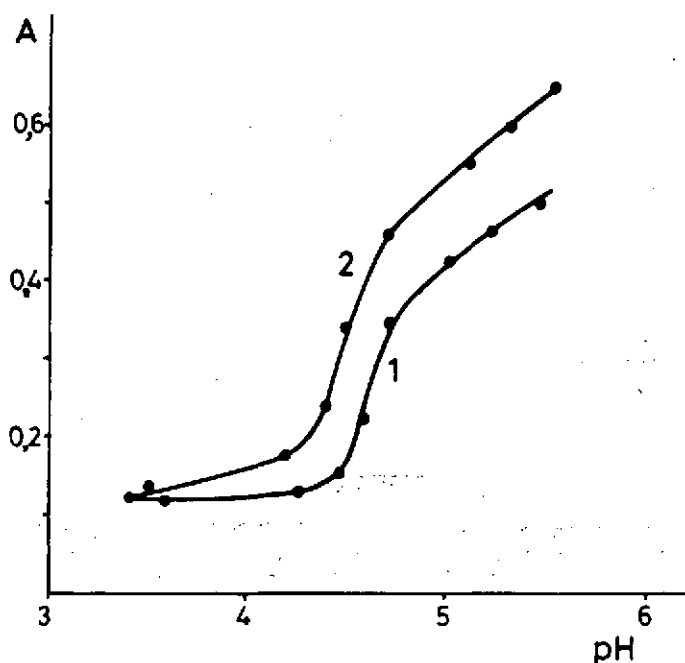


FIGURA 3

Influencia del pH en la formación del ADCT-Cr(III); (1) sin CO_3H^{1-} ; (2) con $\text{CO}_3\text{H}^{1-} \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

La figura 4 se ha construido a partir de la anterior, representando las diferencias de absorbancias con el pH entre la reacción catalizada y sin catalizar. Se observa claramente que el valor máximo de A, y que corresponde por tanto a la mayor diferencia de velocidad entre ambas

reacciones, ocurre en la zona de pH 4,5-5. Valores de pH superiores a 5,5 no resultan convenientes, puesto que se produce un enturbiamiento inicial de la muestra debido a la hidrólisis parcial del Cr(III) aun en la presencia de ADCT, ya que debido a la lenta velocidad de complejación tiene lugar antes el fenómeno hidrolítico.

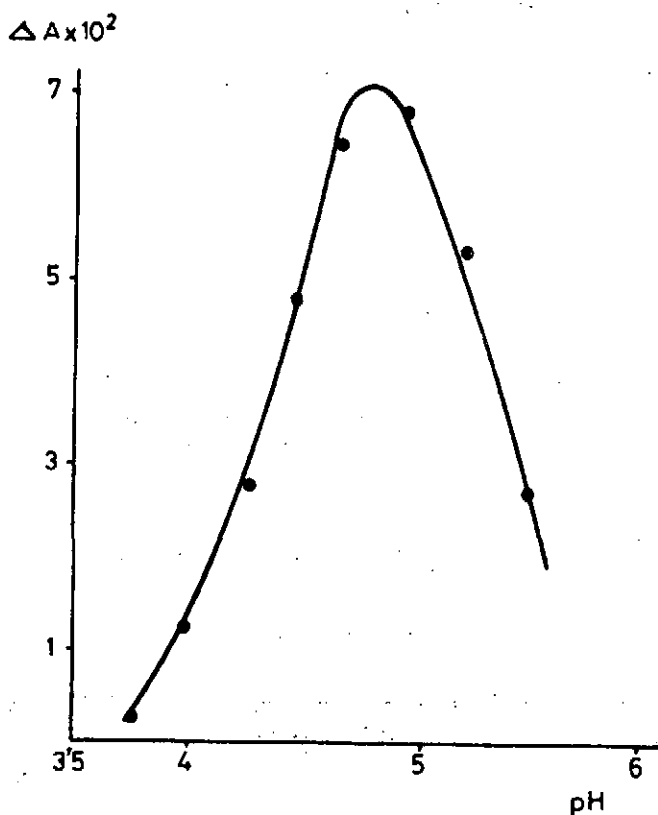


FIGURA 4

Diferencia con el pH entre la reacción catalizada y sin catalizar

Un punto de interés a señalar es el efecto que ejerce la presencia del anión acetato, sobre todo porque el margen de acidez en el que se produce el efecto acelerante del CO_3H^{1-} coincide con el suministrado por las reguladoras acetato-acético y puede ser cómodamente fijado por éstas. La presencia de acetato en el medio, según hemos podido comprobar, produce también una aceleración en el proceso de complejación que venimos comentando, si bien mucho menor que la debida al

anión CO_3H^{1-} . Esta acción acelerante deja de influir para relaciones molares $\text{Ac}^-/\text{Cr(III)}$ de aproximadamente 10/1. En resumen, la presencia de acetato aumenta la velocidad tanto de la reacción catalizada por el CO_3H^{1-} como de la reacción sin catalizar, manteniendo prácticamente la diferencia entre las velocidades de ambos procesos.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Como era previsible esperar, la velocidad del proceso tanto en ausencia como presencia del catalizador aumenta con la temperatura. Las mayores diferencias entre las velocidades de la reacción catalizada o no se producen a 30-40° C. A temperaturas superiores a 60° C la diferencia de velocidades es muy pequeña. Elegimos como temperatura constante de trabajo 35° C \pm 0,5° C.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CO_3H^{1-}

Para estudiar la influencia de la concentración de CO_3H^{1-} como catalizador del proceso que nos ocupa, es decir, el aumento que produce sobre la velocidad de complejación del Cr(III) por el ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ se ha procedido con dos series de experiencias. En una de ellas se ha operado variando las concentraciones de CO_3H^{1-} con disoluciones de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ $3 \cdot 10^{-3}$ M y ADCT- H_2^{2-} 10^{-2} M a temperatura constante de 35° C y para un tiempo fijo de medida de 15 minutos. Puede observarse que se cumple la ley de Beer en el intervalo de CO_3H^{1-} comprendido entre $2 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ M.

La otra serie de experiencias se realizó con Cr(III) a concentración superior (10^{-2} M), ADCT- H_2^{2-} $3 \cdot 10^{-2}$ M y temperatura constante de 35° C y para un tiempo fijo de 15 minutos, se observa que la absorbancia y la $[\text{CO}_3\text{H}^{1-}]$ sigue una relación lineal en el intervalo $2 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ M. Empleándose unas concentraciones de los reactivos u otras según la $[\text{CO}_3\text{H}^{1-}]$ del problema que se trate.

POSIBLE MECANISMO DEL PROCESO

El efecto catalítico del CO_3H^{1-} en la formación del ADCT-Cr(III) creemos que se debe a que el CO_3H^{1-} origina un complejo intermedio Cr(III)- CO_3H^{1-} - H_2O de formación rápida y a través del cual es como se produce la más rápida complejación por el anión poliaminopolicarboxilado. Un efecto similar ejerce el anión bicarbonato frente al Co(II)

en presencia de un agente oxidante adecuado con la formación de un complejo de Co(III) verde (11-12). En este laboratorio hemos comprobado que si se le añade a este último complejo un agente poliaminopolicarboxilado como es el ADCT pasa inmediatamente a la especie violeta, ADCT-Co(III) (13).

El hecho de que la acidez más favorable para la formación del ADCT-Cr(III) tanto para la reacción catalizada como sin catalizar sea la correspondiente al pH 4,5-5 creemos debe estar en relación con que es la acidez mínima a la que el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ no está hidrolizado, lo que facilita la formación de sus complejos. Por otra parte, dada la alta constante de formación del ADCT-Cr(III), la concentración de Z^{2-} a este pH es suficiente para garantizar la formación del quelón ADCT-Cr(III).

INTERFERENCIAS

Para el estudio de las interferencias se procedió a la determinación de CO_3H^{1-} siguiendo el procedimiento recomendado en la Parte Experimental y en presencia de distintos iones. Se prestó particular atención a la presencia de otros aniones formadores de complejos con el Cr(III), ya que si, como se ha señalado, consideramos que el proceso catalizado transcurre a través de un complejo intermedio carbonatado, era lógico pensar que otros ligandos complejantes del Cr(III) pudieran afectar en mayor o menor extensión a la velocidad del proceso catalizado, bien disminuyéndola por procesos competitivos o aumentándola por coadyuvar al proceso catalítico.

Se procedió con muestras que contenían Cr(III) 10^{-2} M, ADCT $3 \cdot 10^{-2}$ M, y CO_3H^{1-} 10^{-3} M, operando a temperatura de $35 \pm 0,5^\circ \text{C}$ y midiendo las absorbancias al cabo de 15 minutos. Los aniones ensayados han sido: tartrato, citrato, sulfito, nitrito, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. Hemos comprobado que F^{1-} , Cl^{1-} , Br^{1-} y I^{1-} al menos hasta concentraciones 50 veces superiores a las de CO_3H^{1-} , no interfieren mayores cantidades disminuyen la velocidad del proceso. Tartrato y citrato no interfieren hasta concentraciones 10^{-2} M (es decir, 10 anión/1 CO_3H^{1-}) y SO_4^{2-} a partir de $5 \cdot 10^{-3}$ M (5/1) disminuyendo la velocidad del proceso. SO_3^{2-} y NO_2^{-} aumentan la velocidad para concentraciones superiores a $5 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M respectivamente.

Los cationes incoloros no interfieren siempre que exista suficiente exceso de ADCT. De los cationes coloreados perturban concentraciones muy elevadas de Ni(II), Cu(II) y Fe(III).

APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE CO₂ COMBINADO EN AGUAS

El método ha sido aplicado a la determinación del contenido total de CO₂ combinado (CO₃H⁻ + CO₃²⁻) en aguas naturales. En cada caso, las muestras se diluyeron con agua desionizada y bidestilada de forma adecuada para situarlas dentro de los rangos óptimos de medida. En la tabla III se muestran los resultados obtenidos, comparando los valores obtenidos con un método recomendado en la bibliografía (14) y por el aportado en este trabajo.

TABLA III

<i>Procedencia del agua</i>	<i>(1) Contenido en CO₂ combinado expresado en g/litro CO₃H⁻</i>	<i>(2) Contenido en CO₂ combinado expresado en g/litro CO₃H⁻</i>
Pozo del Noble, Lorca (Murcia).	0,197	0,209
Manantial de Pilonos, Lorca (Murcia)	0,181	0,186
Manantial Zarzilla, Lorca (Murcia)	0,155	0,156

(1) Procedimiento volumétrico.

(2) Procedimiento estudiado (valor medio de 4 experiencias).

Para la determinación del contenido en CO₂ combinado de la red de suministro de agua potable de Murcia, y dado que éste no es pequeño, las muestras se diluyeron previamente 10 veces. Se aplicó el procedimiento estadístico para 10 determinaciones aisladas (15). El resultado obtenido tomando como verdadero valor el encontrado por el procedimiento admitido en la bibliografía (14), es el siguiente:

<i>(1) Contenido en CO₂ combinado expresado en g/litro CO₃H⁻</i>	<i>(2) Contenido en CO₂ combinado expresado en g/litro CO₃H⁻</i>	<i>Diferencia</i>	<i>Error relativo %</i>
0,179	0,177	0,002	1,1

(1) Procedimiento volumétrico.

(2) Procedimiento estudiado.

BIBLIOGRAFIA

1. LAITINEN, H. A., «Chemical Analysis», 1.ª edición, Mac-Graw Hill, New York (1960).
2. HAMM, R. C., J. Am. Chem. Soc. 75, 5670 (1953).
3. IRVING, H. M. N. H., y TOMLINSON, W. R., Chem. Anal. 55, 14 (1966).
4. TANAKA, N., y EBATA, K., J. Electroanal. Chem. 8, 120 (1964).
5. STARÁ, V., y KOPANIKKA, M., J. Electroanal. Chem. 52, 251 (1974).
6. CHIACCHIERINI, E., Annali Chim. 56, 1405 (1966). Analytical Abstracts 744 (1968).
7. RAO, V. K.; SUNDAR, D. S., y SASTRI, M. N., Chem. Analyst 54, 86 (1965).
8. RAO, V. K.; SUNDAR, D. S., y SASTRI, M. N., Z. Analyt. Chem. 218 (1966).
9. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y PRIETO BOUZA, A., «Aplicaciones Analíticas del AEDT y análogos», Universidad de Santiago de Compostela (1975).
10. BERMEJO MARTÍNEZ, F., «Los cálculos numéricos en Química Analítica», Imprenta Seminario Conciliar, Universidad de Santiago de Compostela (1968).
11. TELEP, G., y BOLTZ, D. F., Anal. Chem. 25, 945 (1952).
12. SANZ MEDEL, A.; COBO GUZMÁN, A., y PÉREZ-BUSTAMANTE, J. A., The Analyst, 101, 860 (1976).
13. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M. (resultados no publicados).
14. RODIER, J., «L'analyse de l'eau», Bordas, París (1976).
15. LAITINEN, H., y HARRIS, W. E., «Chemical Analysis», 2.ª ed., Mac-Graw Hill (1975).

