

# ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL Pd(II) CON LOS ACIDOS BETA-MERCAPTOPROPIONICO Y NAFTOLSULFONICOS, Y DE SUS APLICACIONES (\*)

C. BIFANO, G. OCCUPATI y R. DIAZ CADAVIECO (\*\*\*) (\*\*\*)

El ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico ha sido propuesto recientemente como reactivo del Co(III). Numerosos iones metálicos, entre ellos el Pd(II) dan coloración característica con dicho ácido (1).

*Hasta el momento no se ha publicado ningún trabajo que trate de la reacción que tiene lugar entre el Pd(II) y el ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico. Una situación análoga se presenta en el ácido 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico y los metales Mn(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) y Pd(II).*

Por otra parte, no se ha encontrado ninguna referencia útil acerca de los posibles compuestos que pueda formar el ácido 1-amino, 2-naftol, 4-sulfónico con iones metálicos.

En trabajos anteriores (2, 3) pusimos de manifiesto que el Pd(II) y el ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico reaccionan para dar un complejo que presenta óptimas condiciones para ser estudiado por vía espectrofotométrica (Figura 1), asimismo ocurre entre el Pd(II) y el ácido 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico (Figura 2).

Mientras que los compuestos que forma este último reactivo con el Mn(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Pb(II), dan espectros de absor-

---

(\*) Trabajo leído en la 1ª sesión del Symposium de 1964, el día 27-5-64.

(\*\*) Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

(\*\*\*) Agradecemos al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico la ayuda económica que nos ha proporcionado.

ción poco favorables para este tipo de estudio. Un ejemplo de ello lo tenemos en la Figura 3.

En cuanto al ácido 1-amino, 2-naftol, 4-sulfónico, los ensayos previos han puesto de manifiesto su inestabilidad en solución acuosa, ya que una hora después de su preparación presenta un incremento en la coloración.

En vista de ello, se ha tratado de estabilizarlo con la mezcla sulfito-bisulfito propuesta por DICKMAN y BRAY en la valoración del Fósforo con este reactivo (4).

Al disolver el reactivo en una solución acuosa de sulfito-bisulfito, se estabiliza su espectro visible a las 24 horas y se conserva por lo menos otras 24 horas más. Además, es mayor la solubilidad del reactivo en la mezcla estabilizadora pudiendo preparar soluciones  $10^{-2}M$ .

La Figura 4 muestra el espectro del reactivo a pH 8 medido entre 240 y 520  $m\mu$ . En consecuencia se han dejado las longitudes de onda de 300, 320 y 335  $m\mu$  como las más convenientes para medir su estabilidad en el ultravioleta.

Para ello se han empleado soluciones acuosas de sulfito-bisulfito de concentraciones A/2, A, y 2A, siendo A la correspondiente a la mezcla propuesta por DICKMAN y BRAY. Los resultados obtenidos (Figura 5) muestran que con la menor concentración de estabilizante empleada el reactivo prácticamente permanece estable a partir de los 45 minutos que siguen a su preparación hasta 4 horas. Un aumento de la concentración de estabilizante no mejora los resultados.

Este reactivo no produce ningún cambio apreciable de coloración con el Fe(III), Co(II) y Cu(II).

El espectro en la región ultravioleta entre 220 y 320  $m\mu$  de la mezcla del reactivo con Fe(III) y Co(II) es muy parecido al que presenta el reactivo solo, mientras que el del Cu(II) es algo más diferente (Figura 6), y las experiencias realizadas a pH ácido y neutro no mejoran apreciablemente los resultados, por lo que se desistió continuar la investigación de los compuestos formados por este reactivo con iones metálicos.

En consecuencia, el trabajo se concentró en el estudio de los compuestos formados por el Pd(II) con los ácidos  $\beta$ -mercaptopropiónico y 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico.

En este sentido, se estudiaron en ambos casos las condiciones óptimas de formación de los mismos; tales como el tiempo de equilibrio, pH, influencia de la concentración del reactivo, de la naturaleza del medio, efecto de la fuerza iónica, y se ha llegado a determinar la composición de los compuestos formados en solución así como sus constantes de disociación.

Concretamente, el Pd y el ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico, en exceso de reactivo, forma un ión complejo que contiene 2 moles de ácido por ion-gramo de Pd(II), (Figuras 7 y 8), cuya constante de disociación, es de  $4,5 \cdot 10^{-13}$ , y las experiencias de electroforesis sobre papel muestran que posee carga negativa.

El ácido 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico forma con el Pd(II) un ión complejo en el cual el reactivo y el metal están en la relación molar: 2:1 (Figura 9); aunque en exceso de metal hay indicios de que se forma un compuesto 1:1 (Figura 10).

La constante de disociación aparente del primer compuesto es  $2,7 \cdot 10^{-13}$ .

Tiene interés considerar las posibilidades analíticas del 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfonato de paladio y del  $\beta$ -mercaptopropionato de paladio.

Para ello, estudiaremos el pH de óptima formación de estos compuestos, el cumplimiento de la ley de BEER, influencia de las sustancias empleadas como reguladoras del pH, la estabilidad del reactivo, la influencia de la temperatura, la precisión y exactitud de la reacción, así como la influencia de otros iones que pueden interferir su curso.

#### a) INFLUENCIA DEL pH.

Las Figuras 11 y 12 ponen de manifiesto que el pH no es una variable crítica, ya que entre 8 y 10 se alcanza la máxima formación del  $\beta$ -mercaptopropionato de paladio, mientras que en el nitroso-naftolsulfonato de paladio es una variable independiente entre 1 y 11; por lo tanto, no puede ser más favorable desde el punto de vista analítico el comportamiento de este complejo frente al pH.

#### b) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La reacción entre el ácido 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico y el Pd(II) tiene lugar muy rápidamente y se alcanza el equilibrio casi

de inmediato. El compuesto formado es estable a pH neutro y alcalino, por lo menos, durante 6 horas; mientras que a pH muy ácido la estabilidad dura unos 45 minutos (Figura 13).

En cambio, en la reacción entre el Pd(II) y el ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico el equilibrio no se alcanza hasta después de por lo menos 11 horas a pH ácido y a temperatura ambiente (Figura 14). Para el aprovechamiento analítico este es un tiempo demasiado prolongado. Sin embargo, calentado a baño maría a 40, 60 y 80°C durante 5 minutos la Figura 15 nos muestra que el equilibrio se alcanza prácticamente en forma instantánea y se puede observar que la coloración producida por el complejo es muy estable a 40°C durante 12 horas por lo menos.

#### c) ESTABILIDAD DE LOS REACTIVOS.

Es importante considerar la estabilidad de los reactivos, ya que es deseable que el que se propone en un determinado método de análisis sea lo más estable.

La Figura 16 muestra dos espectros de complejo  $\beta$ -mercaptopropiónico de paladio, obtenidos con reactivo recién preparado, y con el mismo reactivo 72 horas después; y pone de manifiesto la estabilidad de este reactivo ya que prácticamente las curvas no presentan diferencia apreciable.

El ácido 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico es estable en solución acuosa y a temperatura ambiente por lo menos durante 5 días.

#### d) LEY DE BEER.

Tiene gran interés práctico averiguar la exactitud con que se cumple la ley de BEER. El estudio se ha hecho analítica y gráficamente.

Los resultados que aparecen en la Tabla 1 muestran que la reacción entre paladio y  $\beta$ -mercaptopropiónico cumple la ley de BEER con un error medio de 1,98%.

La Tabla 2, pone de manifiesto que el 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfonato de paladio también satisface la ley de BEER con un error medio del 1,2% que es bastante satisfactorio.

e) *PRECISION Y EXACTITUD.*

Para comprobar si todas las variables que influyen en una reacción están bajo control, uno de los procedimientos que se puede seguir es ver si empleando soluciones de concentración conocida del metal, en nuestro caso, Pd(II), se obtienen resultados reproducibles y determinar su error.

Las Tablas 3 y 4 corresponden a experiencias realizadas, en cada caso, con 18 alícuotas de solución standard de Pd(II) las cuales fueron tratadas con el correspondiente reactivo y después de ajustar el pH y la fuerza iónica, se aforaron a un volumen dado.

La concentración de Pd(II) fué determinada experimentalmente para el  $\beta$ -mercaptopropionato de Paladio y para el 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfonato de Paladio midiendo la densidad óptica a 330  $m\mu$  y 540  $m\mu$  respectivamente y aplicando las relaciones siguientes:

$$\text{Pd } \mu\text{gr/ml} = \frac{D_{330} \cdot 106,7 \cdot 10^3}{\epsilon}$$

$$\text{Pd } \mu\text{gr/ml} = \frac{D_{540} \cdot 106,7 \cdot 10^3}{\epsilon}$$

En ambos casos se observa que la precisión con que se determina el Pd(II) con los dos reactivos es muy satisfactoria.

Se ha medido la exactitud de los métodos empleando los valores experimentales obtenidos anteriormente con los valores de Pd(II) que aparecen en las Tablas 5 y 6 que resumen lo dicho, y muestran que la exactitud en ambas reacciones es buena.

f) *IONES INTERFERENTES.*

Se ha medido el efecto producido por diferentes iones en la reacción del Pd(II) con los ácidos  $\beta$ -mercaptopropiónico y 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico.

Para ello, se ha empleado una cantidad de paladio(II) tal que al diluir a un volumen dado tenga una concentración comprendida

entre 4-6  $\mu\text{g/ml.}$ , y se le ha añadido una cantidad conocida de la solución del ión objeto de estudio.

A continuación se agregó suficiente reactivo, se ajustó el pH y se aforó con agua. Seguidamente se midió en cada caso la absorción a 330  $\text{m}\mu$  y 540  $\text{m}\mu$  respectivamente.

Los resultados provisionales que se muestran en las Tablas 7 y 8 permiten apreciar la gran interferencia que presentan dichas sustancias, lo que era de esperar ya que fueron seleccionadas por serlo también de los reactivos utilizados en la determinación de paladio.

## C O N C L U S I O N E S

Se ha hecho un estudio de los compuestos formados por los ácidos  $\beta$ -mercaptopropiónico y 2-nitroso, 1-naftol, 4-sulfónico con el Pd(II) así como de las condiciones óptimas para que tengan lugar dichas reacciones. Finalmente se discuten sus aplicaciones.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—LYONS, E.—Anal. Chem. 27, 1813 (1955).
- 2.—BIFANO, C. y DIAZ CADAVIECO, R.—Comunicación presentada a la XIV Convención anual de la A.S.O.V.A.C. (1964). Pendiente de publicación.
- 3.—OCCUPATI, G. y DIAZ CADAVIECO, R.—Comunicación presentada a la XIV Convención Anual de la A.S.O.V.A.C. (1964). Pendiente de publicación.
- 4.—DICKMAN, S. R. y BRAY, R. H.—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 81 (1941).

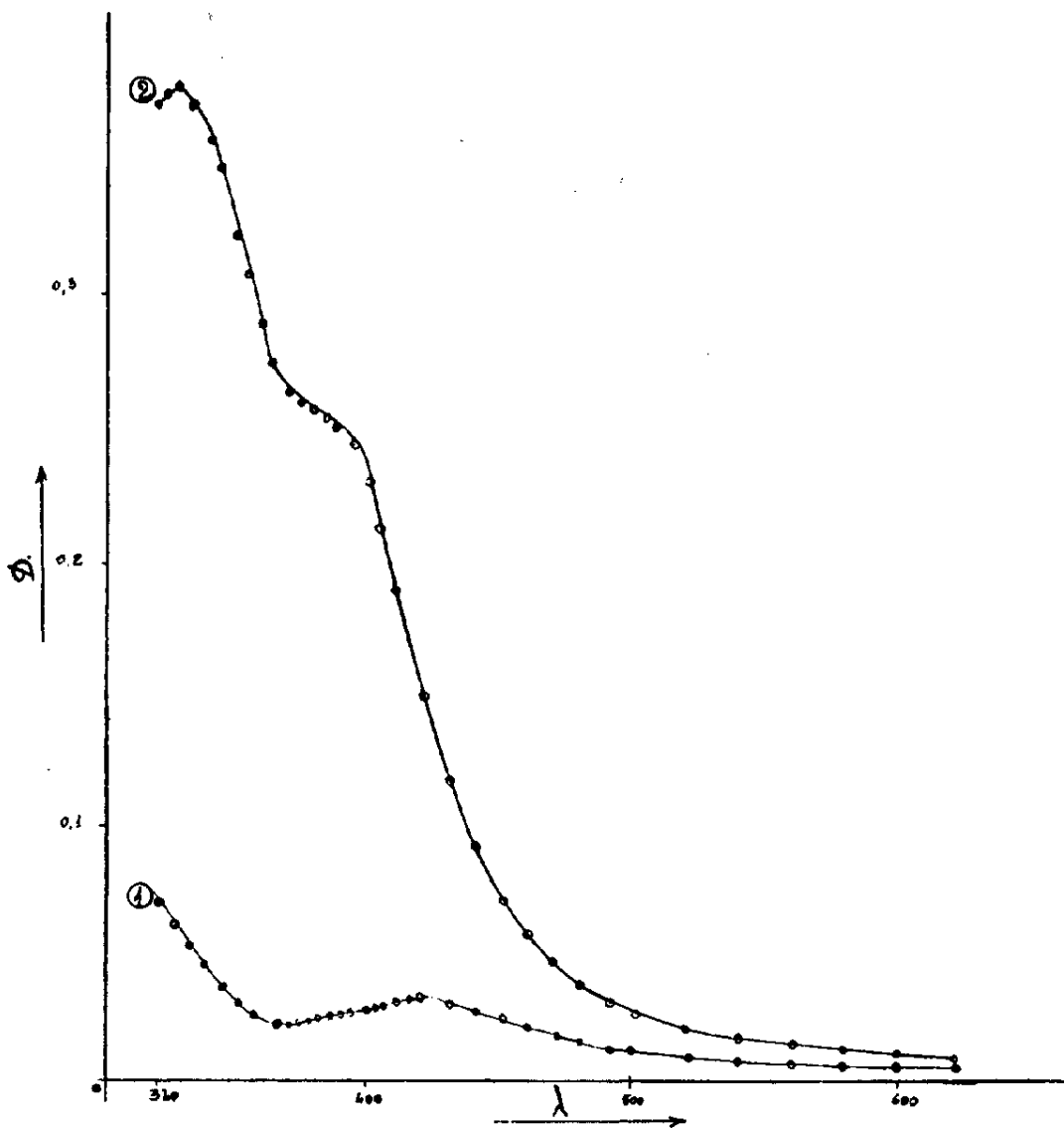


FIGURA 1

Espectro de absorción del Pd(II) (curva 1) y de una mezcla de Pd(II) + AcβM.P. (curva 2). A pH 4,0. Conc de Pd(II) =  $1,0 \times 10^{-4}$  M (curvas 1 y 2) Conc de AcβM.P. =  $2,0 \times 10^{-4}$  M (curva 2)

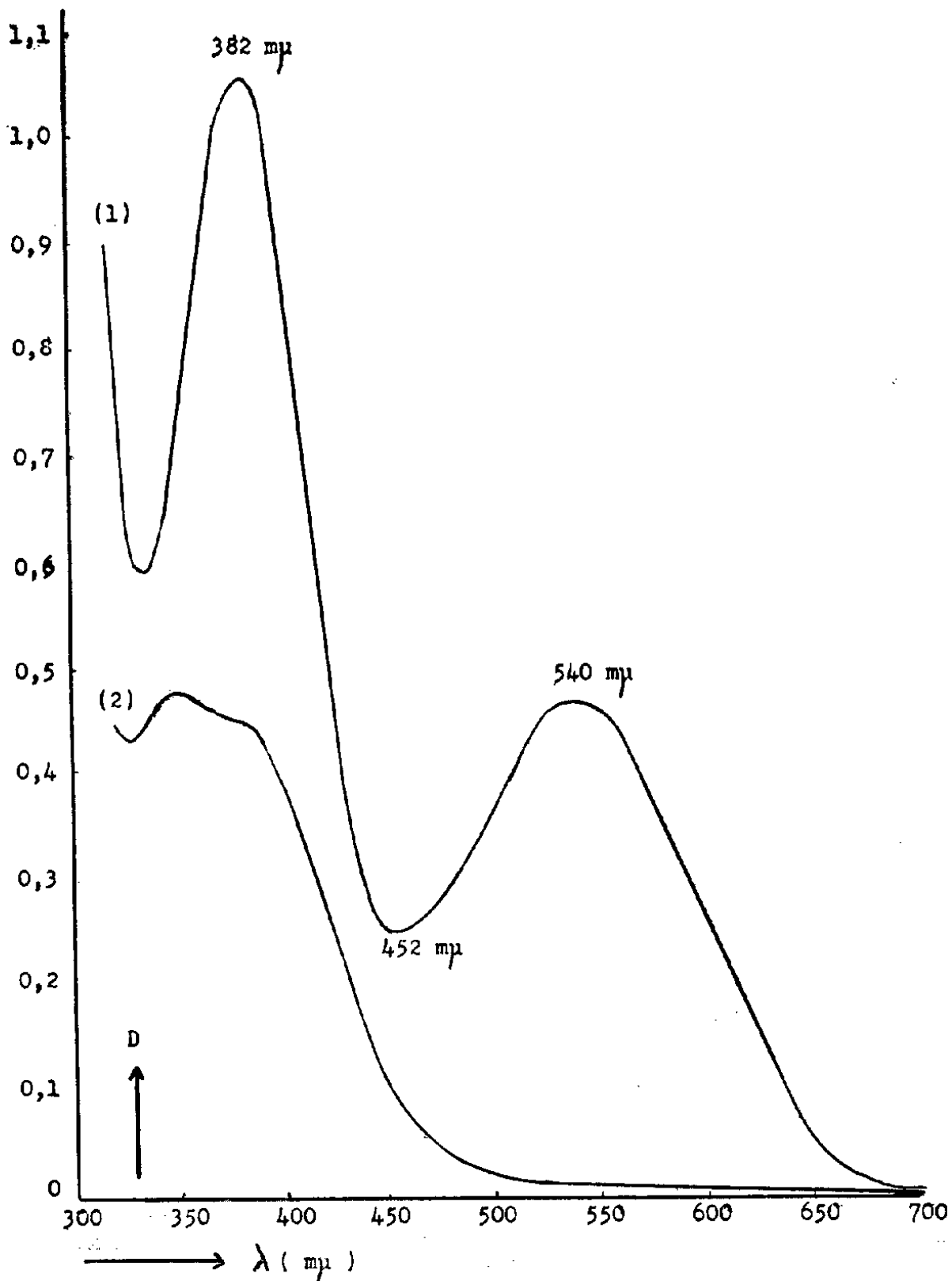


FIGURA 2

Espectro de absorción del Reactivo (curva 2) y del complejo (curva 1) Conc. de Pd(II) =  $0,5 \times 10^{-4}$  M Conc. de reactivo =  $1,0 \times 10^{-4}$  M. pH = 3,3



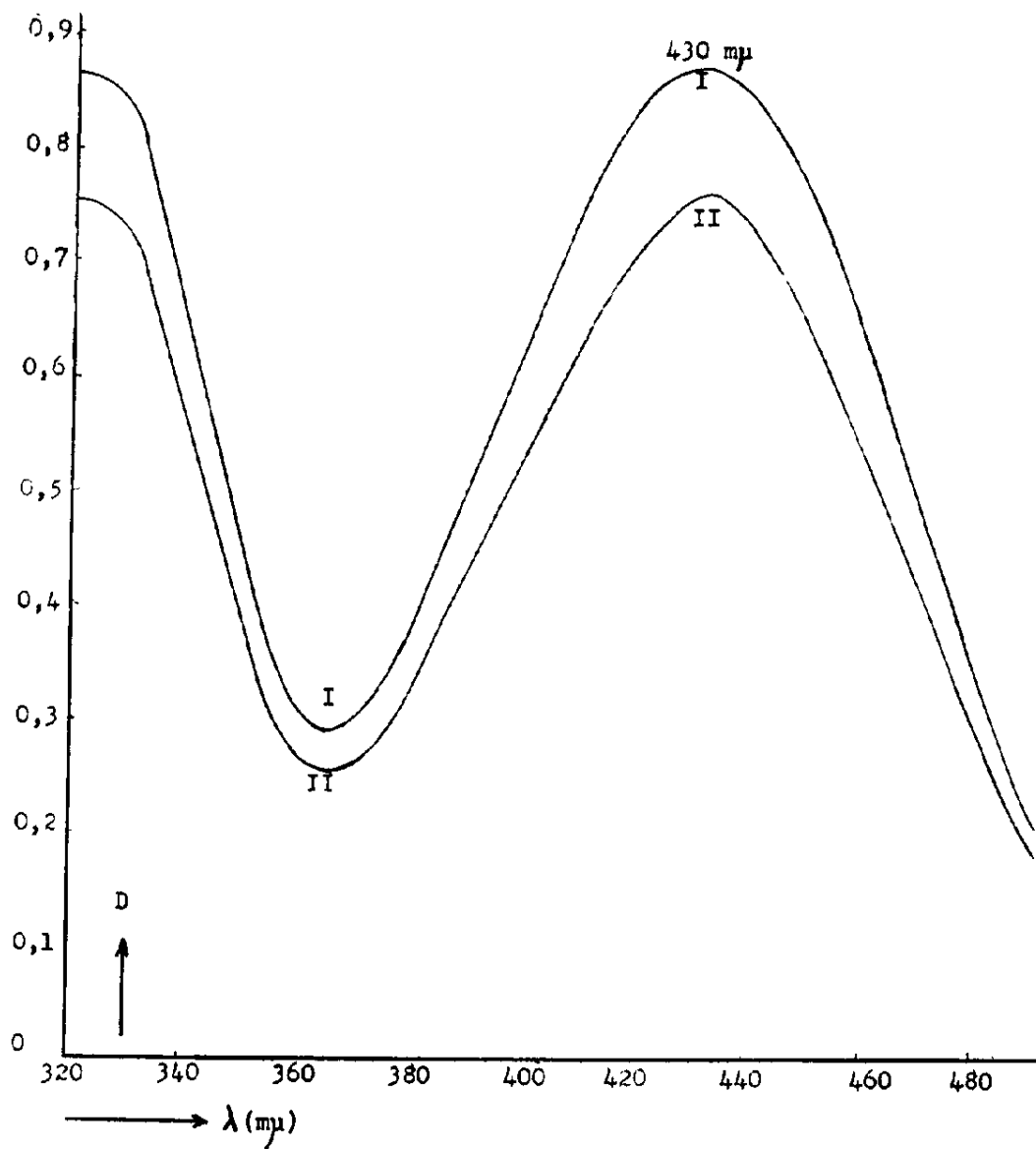


FIGURA 3

Curva I. Espectro del Reactivo. Curva II. Espectro del Complejo R-Hg(II).  
pH = 7,0

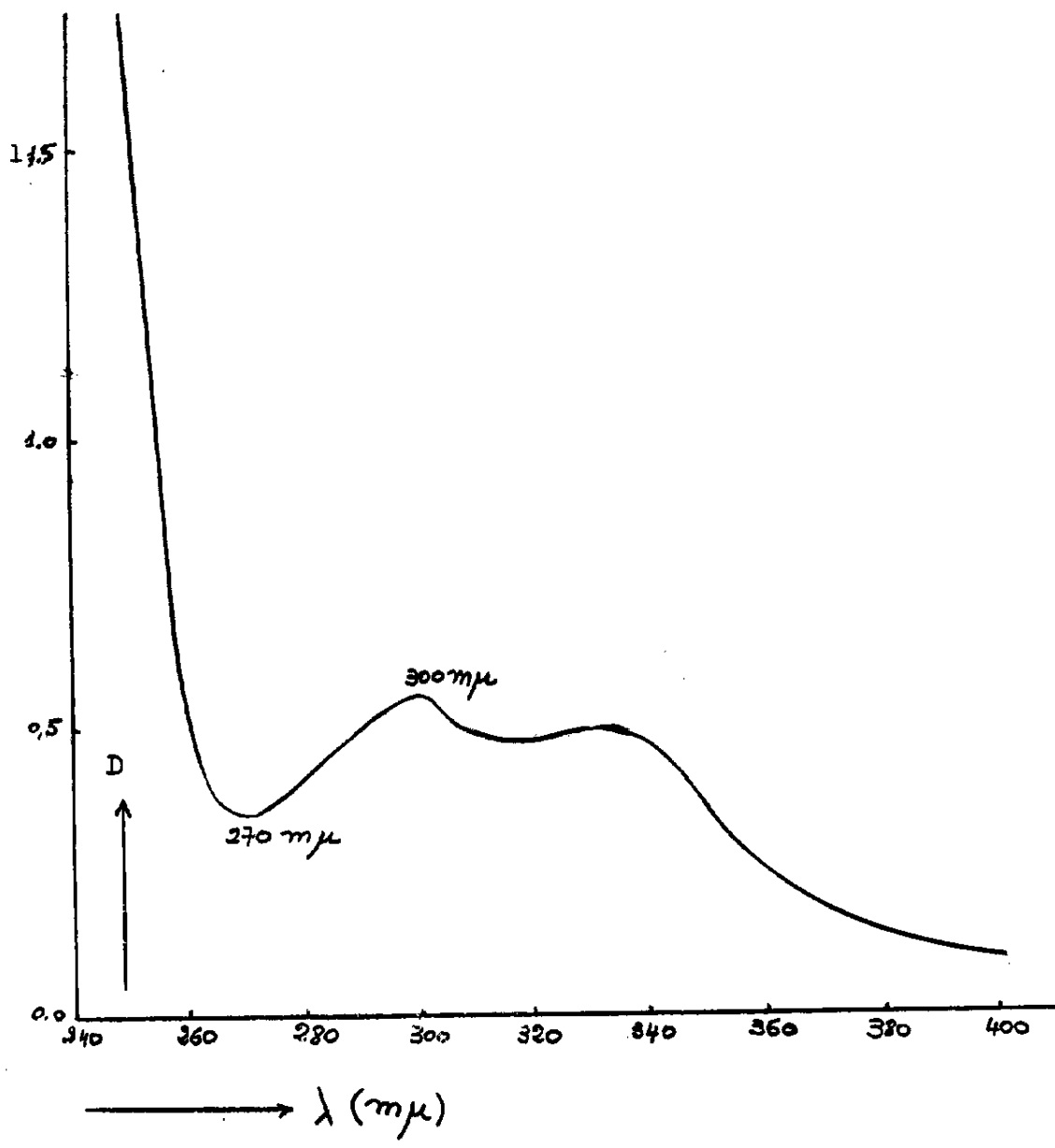


FIGURA 4  
Espectro del Reactivo pH = 8.

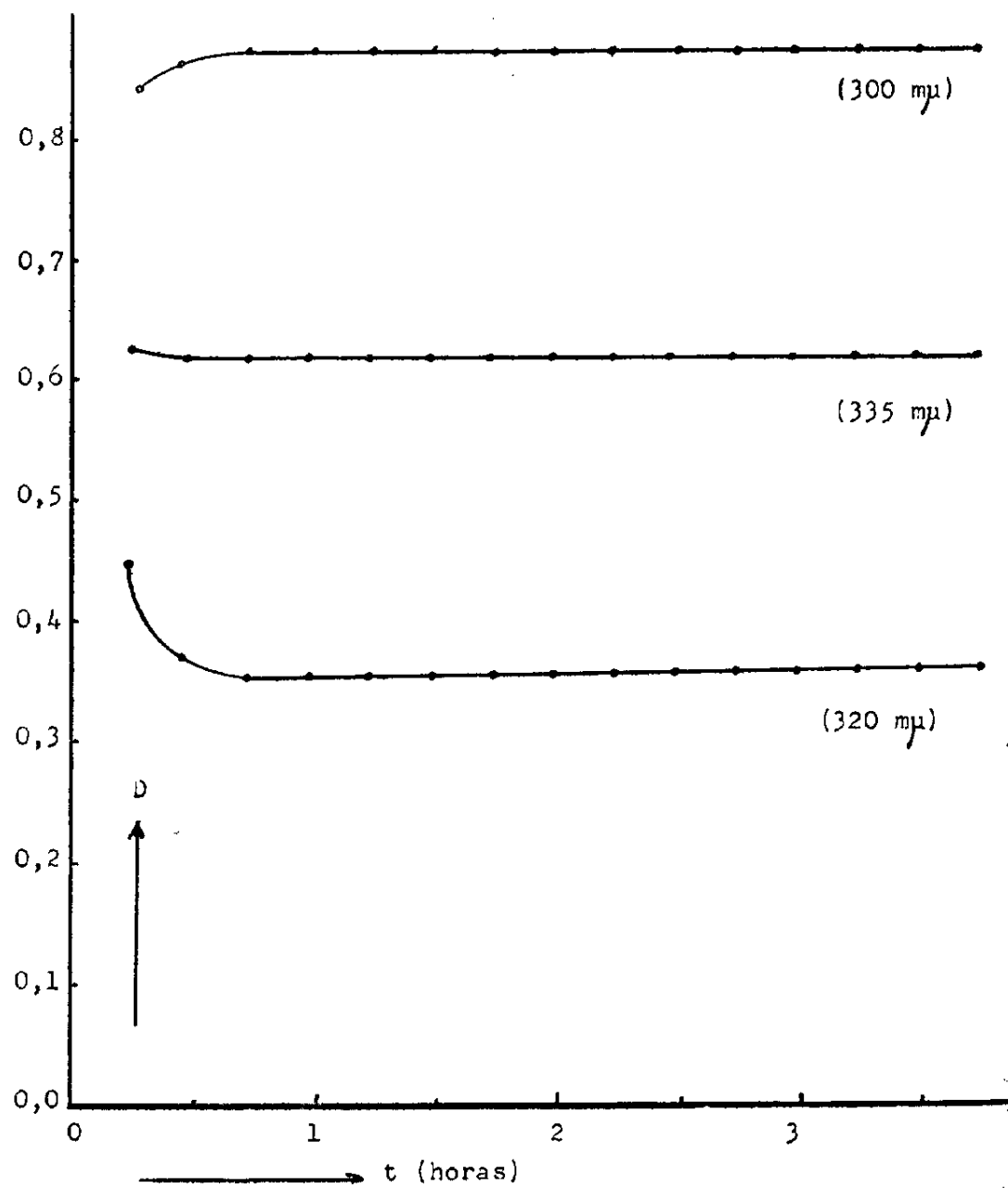


FIGURA 5

Estabilidad del Reactivo.  $[\text{ESTABILIZANTE}] = \frac{A}{2}$ .

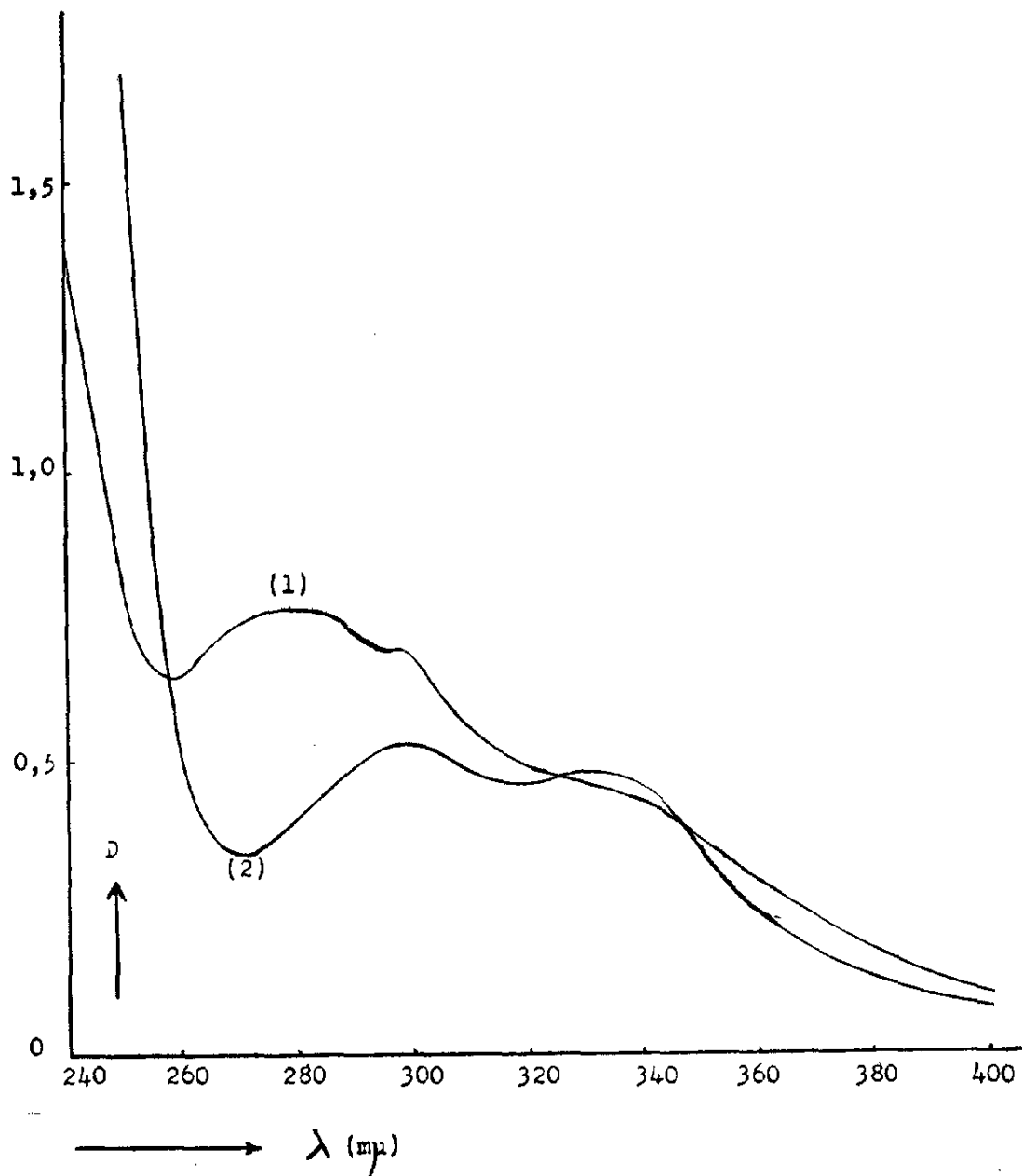


FIGURA 6

Espectro Ultravioleta. pH = 8 Relación R/Cu = 2. (1) Curva del Complejo. (2) Curva del Reactivo.

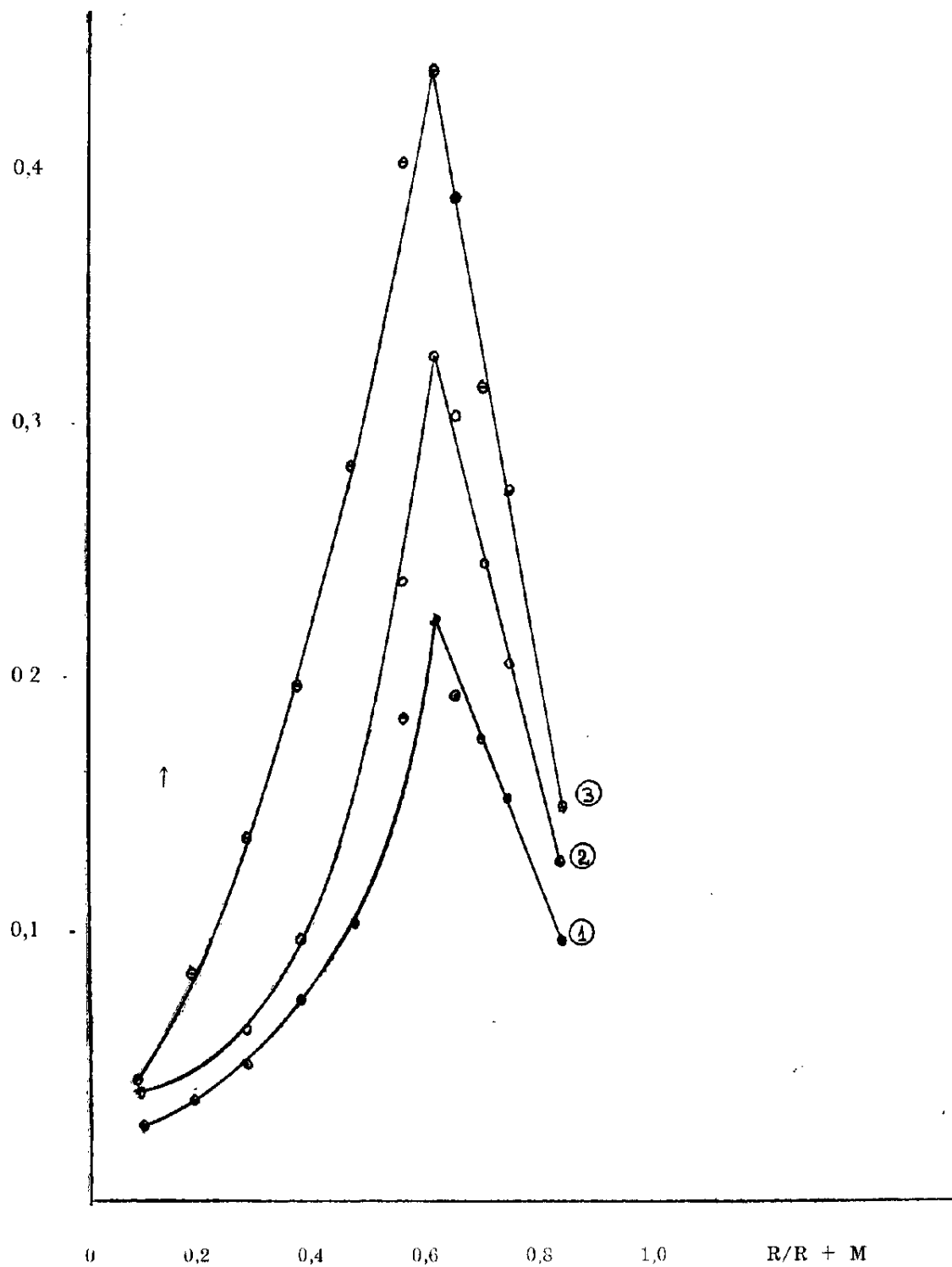


FIGURA 7

Método de Job. Conc de Pd(II) =  $1.5 \times 10^{-4}$  M (curvas 1 y 2) y  $3.0 \times 10^{-4}$  M (curva 3).  $\lambda = 330$  (curvas 2 y 3).  $\lambda = 385$  (curva 1). pH = 4.0.  $\mu = 0.3$ .

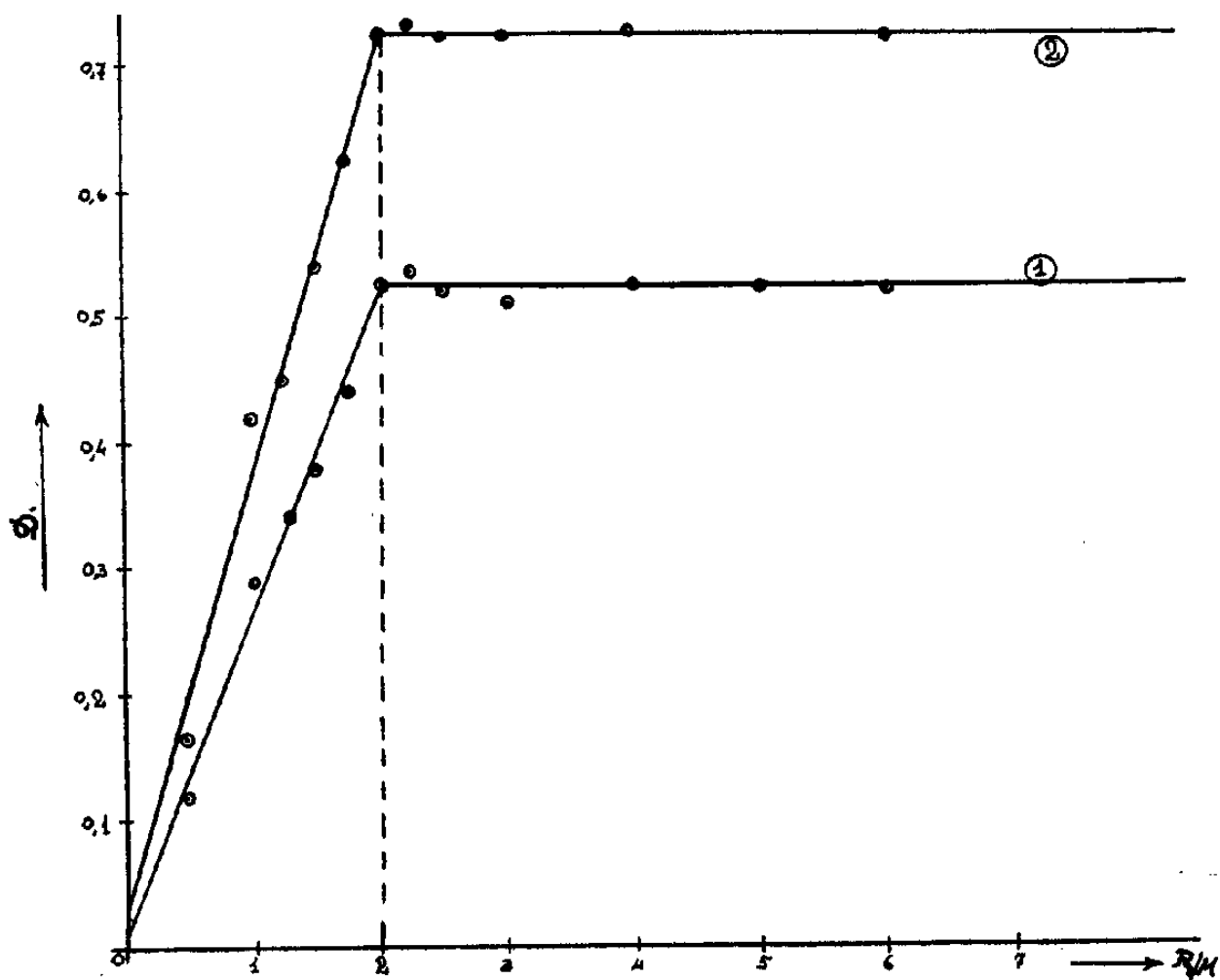


FIGURA 8

Método de las Relaciones Molares. Conc de Pd(II) =  $1,5 \times 10^{-4}$  M.  $\lambda = 385$  m $\mu$  (curva 1) y 330 m $\mu$  (curva 2). pH = 4.  $\mu = 0,3$  M.

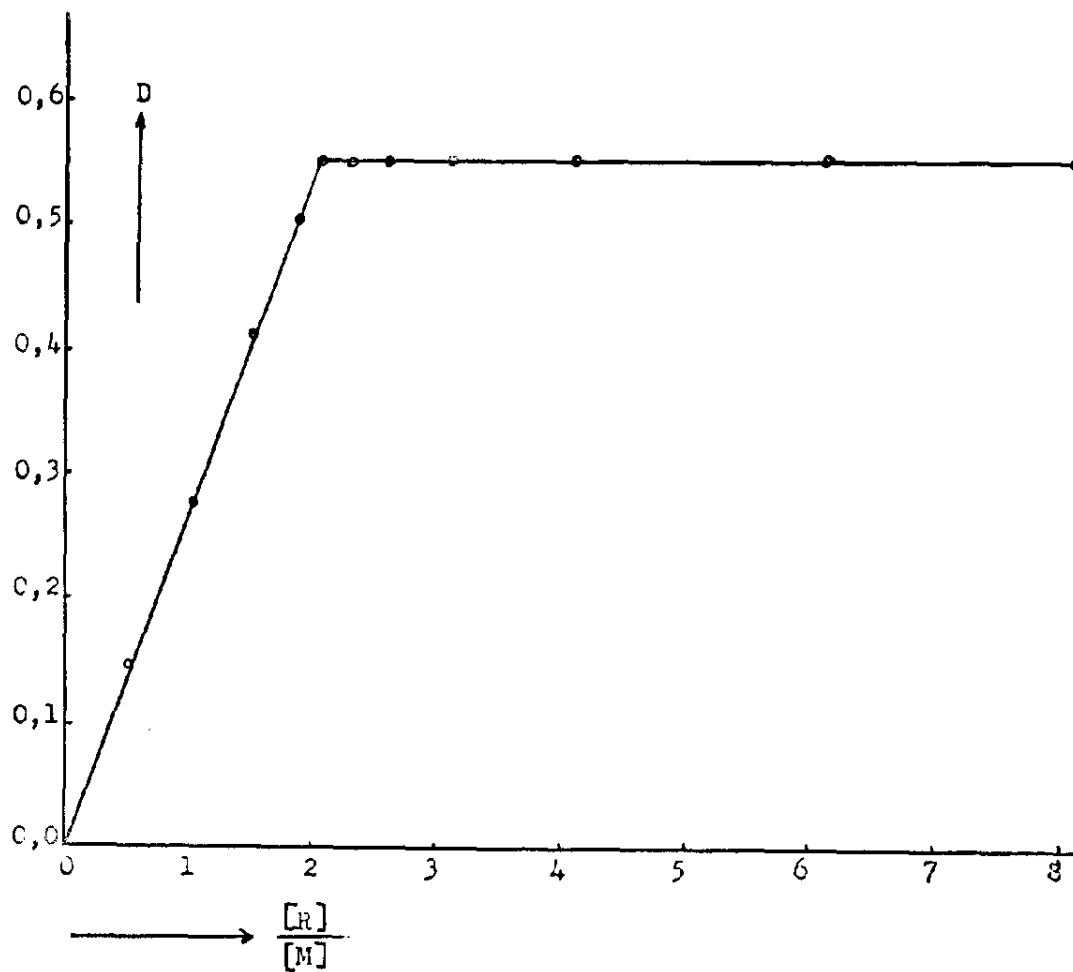


FIGURA 9

Método de Relación Molar.  $[Pd] = \text{constante}$ .  $\mu = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $\text{pH} = 4$ . (Tampón de  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

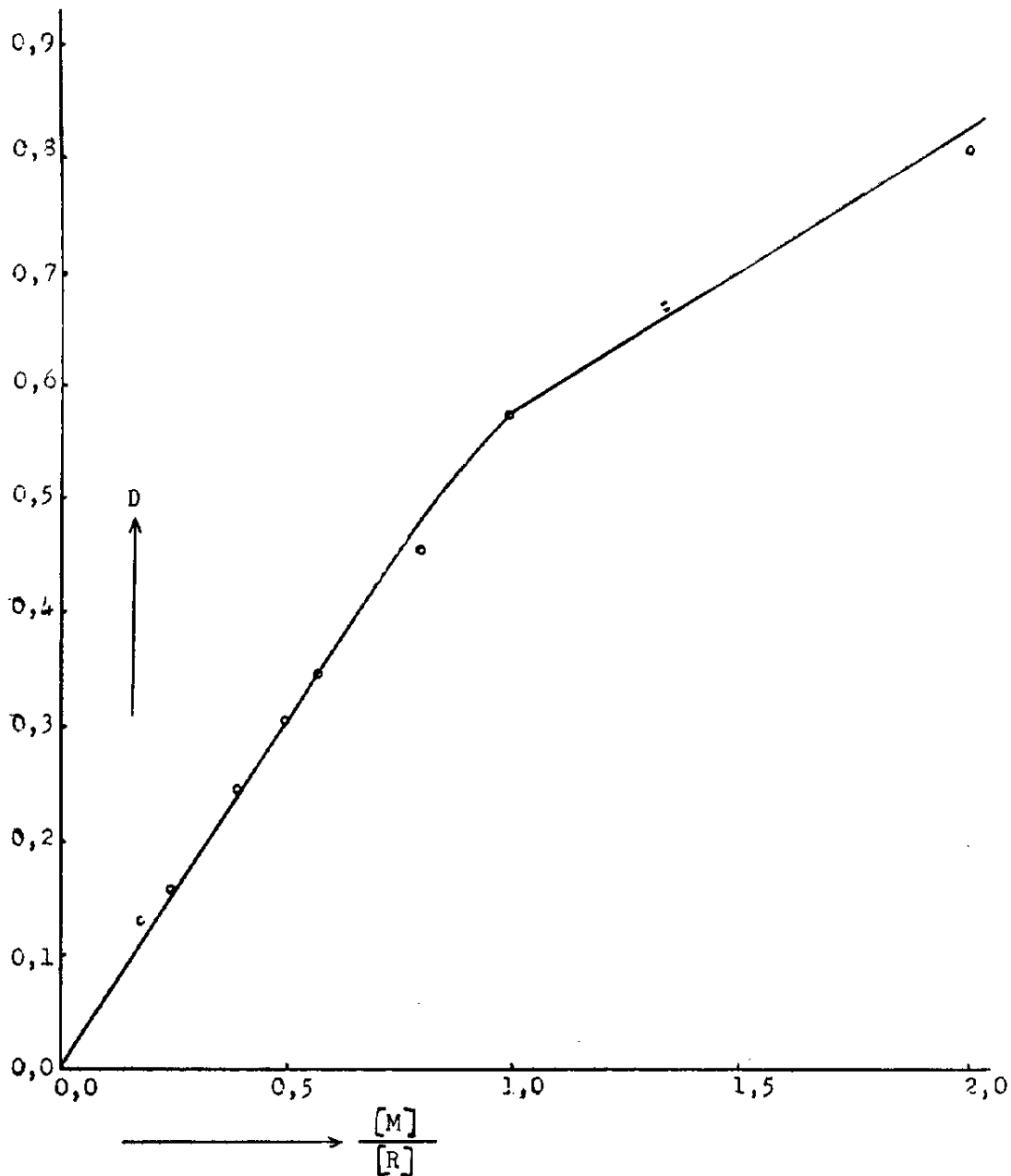


FIGURA 10  
Método de Relación Molar.  $[R] = \text{constante}$ .  $\text{pH} = 6,1$ .  $\mu = 1,0 \cdot 10^{-2}$ .

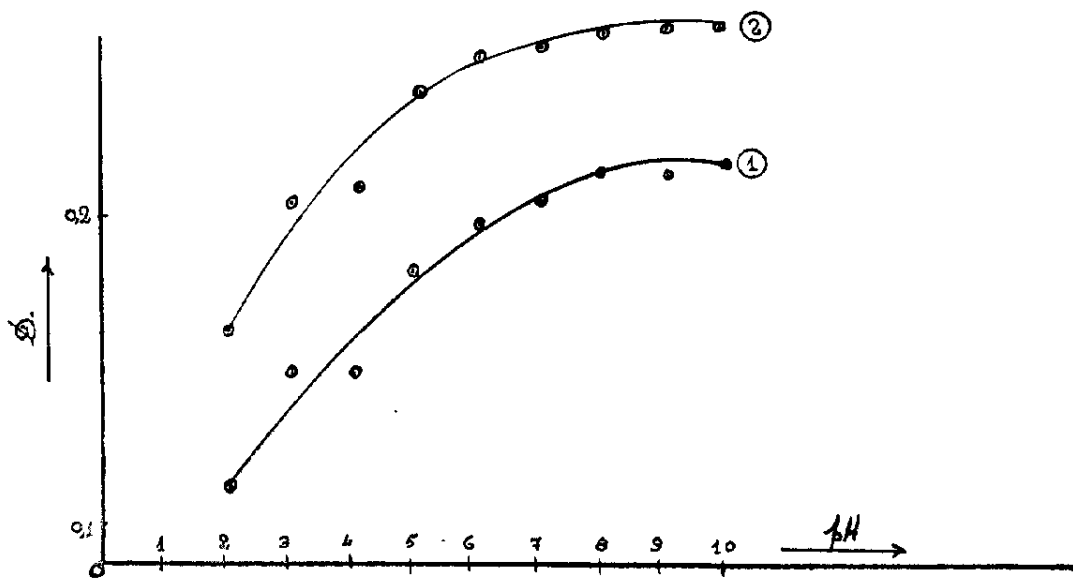


FIGURA 11  
pH óptimo de formación del complejo Conc de  $\text{Pd(II)} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ .  $\lambda = 385 \text{ m}\mu$  (curva 1).  $\lambda = 330 \text{ m}\mu$  (curva 2). Conc de  $\text{Ac}\beta\text{M.P.} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



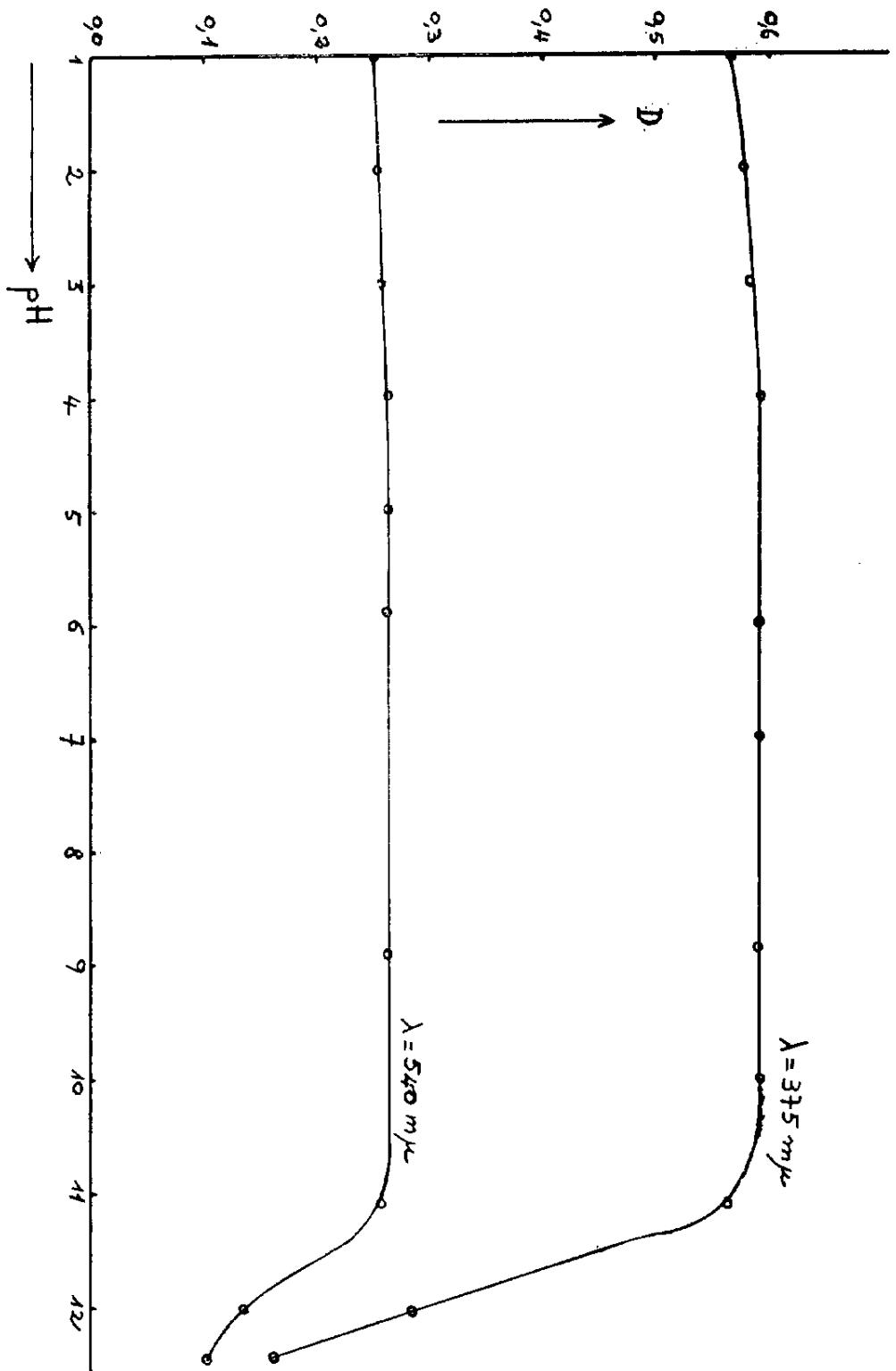


FIGURA 12

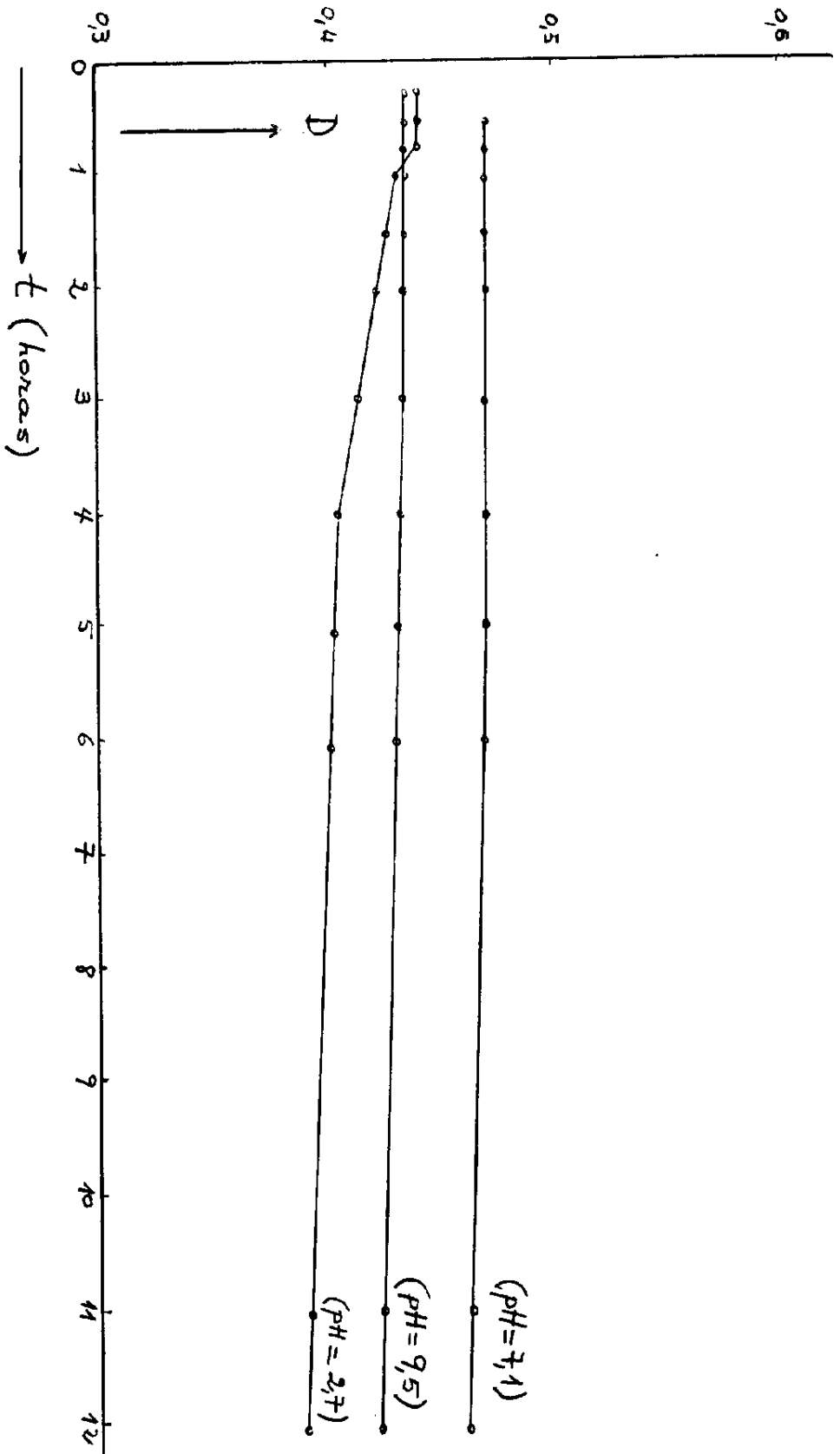


FIGURA 13

Tiempo de Equilibrio. Relación R/Pd = 2.

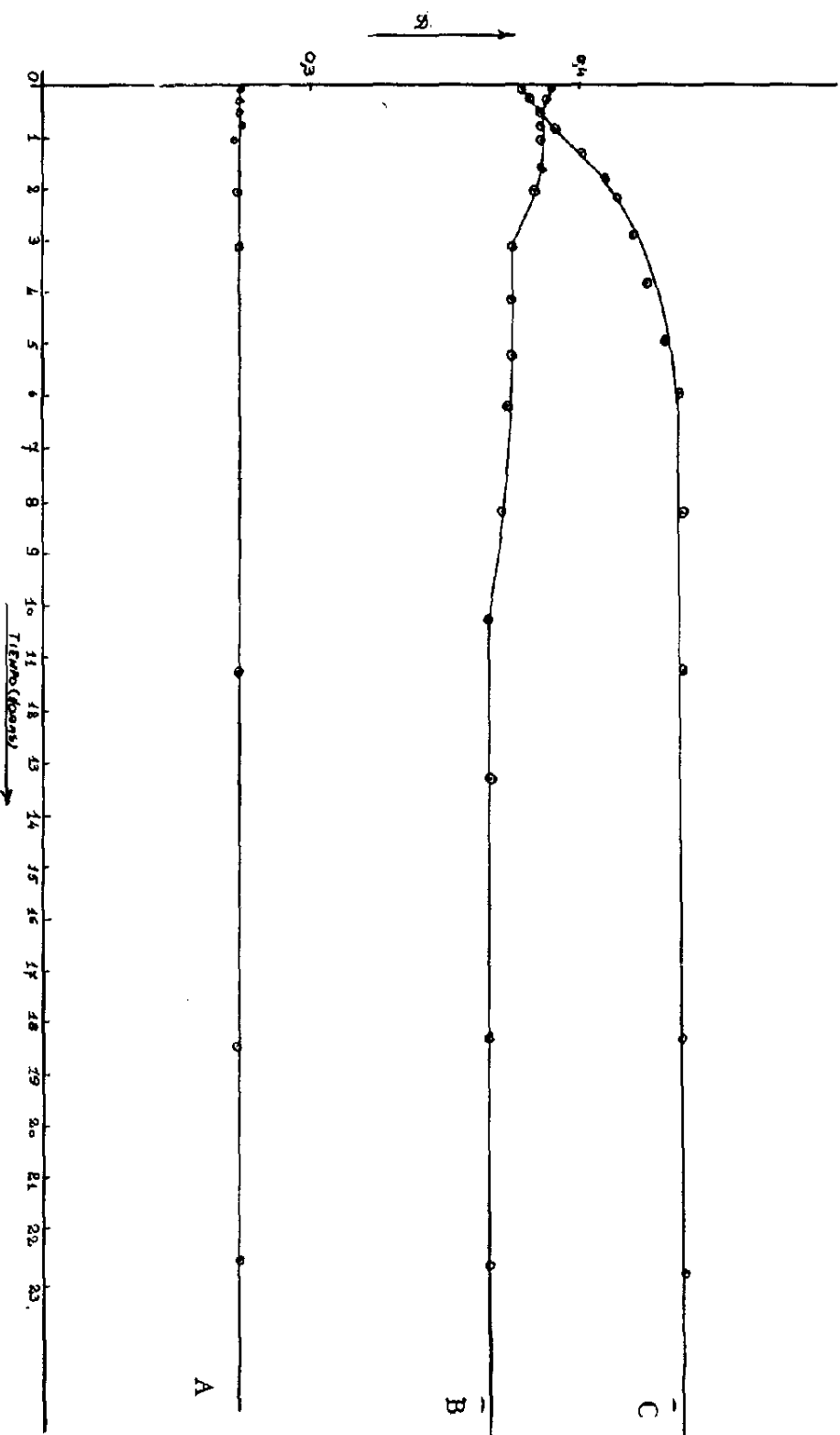


FIGURA 14

Tiempo de equilibrio del complejo ( $\text{Ac}\beta\text{M.P.} + \text{PdCl}_2$ ) en relación - 2:1. Conc de  $\text{Pd (II)} = 2,0 \times 10^{-4}$  M. Conc. de  $\text{Ac}\beta\text{M.P.} = 2,0 \times 10^{-4}$  M. pH 2 (curva A). pH 7 (curva B. pH 10 (curva C)).

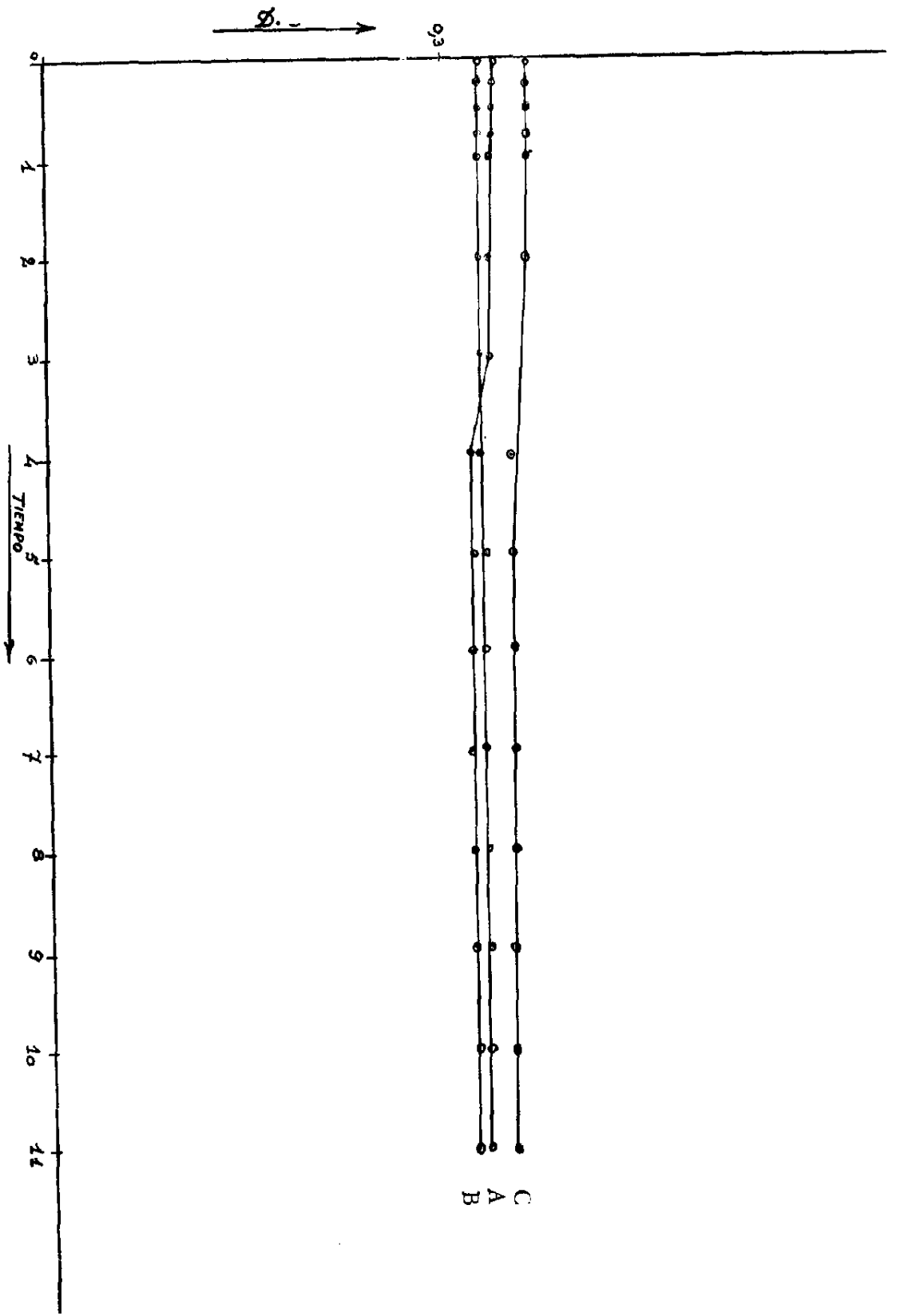


FIGURA 15

Influencia de la Temperatura Conc de Pd(II) =  $2.0 \times 10^{-4}$  M. Conc de Ac $\beta$ M.P. =  $2.0 \times 10^{-4}$  M.  $\lambda = 330$  m $\mu$ . pH = 5.0. Temperaturas de Calentamiento: A 40°C. B 60°C. C 80°C. Tiempo = 5 minutos.

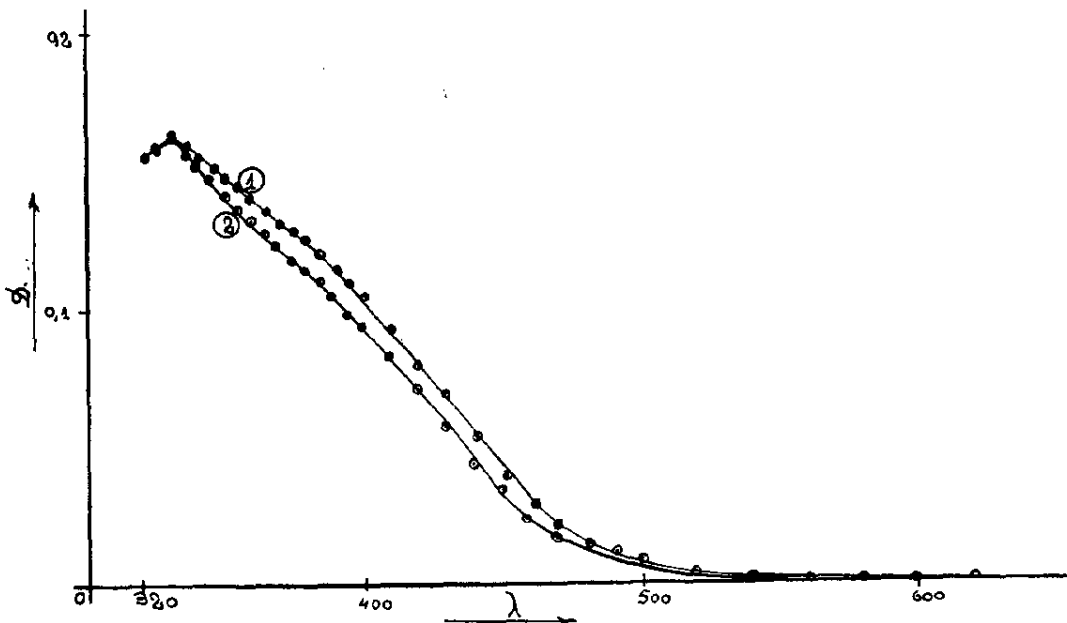


FIGURA 16

Estabilidad del Reactivo. Conc de Pd(II) =  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Conc de Ac $\beta$ M.P. =  $1,0 \times 10^{-4}$  M. pH = 4,0.  $\mu$  = 0,3. Curva 1: Espectro del Complejo con Reactivo recién preparado. Curva 2: Espectro del Complejo con Reactivo 72 horas después de haber sido preparado.

TABLA N° 1  
Ley de BEER

N°	$\mu\text{g/ml}$ de Pd(II)	$\mu\text{g/ml}$ de ac. $\beta$ MP	D.	$\mu\text{g/ml}$ de Pd (II) Exper.	Desviac. en %	Prom. del error
1	3	32	0,230	2,9	-3,4%	-1,98%
2	4	32	0,310	3,9	-2,5%	
3	5	32	0,380	4,8	-4,0%	
4	6	32	0,470	6,0	0,0%	
5	8	32	0,620	7,9	-1,3%	
6	10	32	0,775	9,9	-1,0%	
7	12	32	0,940	11,9	-0,8%	
8	14	32	1,09	13,9	-0,8%	
9	16	32	1,25	16,0	0,0%	

TABLA N° 2  
Ley de BEER

N°	$\mu\text{g/ml}$ Pd	[Pd] $\times 10^5$	D (EXP) $\lambda = 540 \text{ m}\mu$	D = $8,80 \cdot 10^3$ [Pd]	D TEORICA	% DESVIACION
1	1,59 <sub>6</sub>	1,50	0,137		0,132	+3,8
2	3,19 <sub>2</sub>	3,00	0,265		0,264	+0,4
3	4,78 <sub>8</sub>	4,50	0,395		0,396	-0,3
4	6,38 <sub>4</sub>	6,00	0,534		0,528	+1,1
5	7,98	7,50	0,658		0,660	-0,3
6	9,58	9,00	0,782		0,792	-1,3

Error medio = 1,2%.

TABLA N° 3  
PRECISION

Pd TEORICO $\mu\text{g/ml}$	D $\lambda=540$ $m\mu$	Pd EXPERIMENTAL $\mu\text{g/ml}$	$\bar{X}$	$d=\bar{X}-X$	$d^2 \cdot 10^4$	$S = \sqrt{\frac{d^2}{2 n_x}}$
3,52	0,290	3,490	3,475	0,015	2	0,02 $\mu\text{g/ml}$
3,52	0,286	3,440	"	0,035	12	"
3,52	0,286	3,440	"	0,035	12	"
3,52	0,290	3,490	"	0,015	2	"
3,52	0,292	3,51	"	0,035	12	"
3,52	0,286	3,440	"	0,035	12	"
3,52	0,290	3,49	"	0,015	2	"
3,52	0,290	3,49	"	0,015	2	"
3,52	0,290	3,49	"	0,015	2	"
6,70	0,561	6,74	6,67	0,07	49	0,04 $\mu\text{g/ml}$
6,70	0,553	6,65	"	0,02	4	"
6,70	0,549	6,60	"	0,07	49	"
6,70	0,553	6,65	"	0,02	4	"
6,70	0,557	6,70	"	0,03	9	"
6,70	0,557	6,70	"	0,03	9	"
6,70	0,561	6,74	"	0,07	49	"
6,70	0,553	6,65	"	0,02	4	"
6,70	0,549	6,60	"	0,07	49	"

$\Sigma = 229$

TABLA N° 4

PRECISION

Pd Teórico μ gr/ml	D. n=330	Pd Experi. μ gr/ml X	( $\bar{X}$ )	d $\bar{X}$ -X	d <sup>2</sup> .10 <sup>4</sup>	S(:)
4,00	310	3,96	3,98	-0,02	4	
4,00	312	3,99		0,01	1	
4,00	308	3,94		-0,04	16	0,0029'
4,00	315	4,03		0,05	25	
4,00	308	3,94		-0,04	16	
4,00	310	3,96		-0,02	4	
4,00	315	4,03		0,05	25	
4,00	310	3,96		-0,02	4	
4,00	315	4,03		0,05	25	
4,00	312	3,99		0,01	1	
4,00	308	3,94		-0,04	16	
4,00	312	3,99		0,01	1	
4,00	315	4,03		0,05	25	
4,00	316	4,05		0,07	49	
4,00	312	3,99		0,01	1	
4,00	315	4,03		0,05	25	
4,00	316	4,05		0,07	49	
4,00	310	3,96		-0,02	4	

Nº	Método Gravimétrico Pd: µgr/ml	Método Espectrofotométrico Pd: µgr/ml	% error
1	4,00	3,96	1%
2		3,99	0,25%
3		3,94	1,5%
4		4,03	0,75%
5		3,94	1,5%
6		3,96	1%
7		4,03	0,75%
8		3,96	1%
9		4,03	0,75%
10		3,99	0,25%
11		3,94	1,5%
12		3,99	0,25%
13		4,03	0,75%
14		4,05	1,25%
15		3,99	0,25%
16		4,03	0,75%
17		4,05	1,25%
18		3,96	1%



TABLA N° 6  
EXACTITUD

GRAVIMETRIA de Pd(II) µg/ml	N°	METODO ESPECTOFOTOMETRICO Pd(II) µg/ml	% ERROR
3,52	1	3,49	0,8
3,52	2	3,44	2,6
3,52	3	3,44	2,6
3,52	4	3,49	0,8
3,52	5	3,51	0,3
3,52	6	3,44	2,6
3,52	7	3,49	0,8
3,52	8	3,49	0,8
3,52	9	3,49	0,8
6,70	10	6,65	0,7
6,70	11	6,60	1,4
6,70	12	6,65	0,7
6,70	13	6,70	0,0
6,70	14	6,70	0,0
6,70	15	6,74	0,6
6,70	16	6,65	0,7
6,70	17	6,60	1,4
6,70	18	6,74	0,6

1,5%

0,7%

TABLA N° 7  
IONES INTERFERENTES

Ión	Puesto como	Interfiere por encima de	% de error
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	—	—
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub>	20 µgr/ml	0,6
Hg <sup>2+</sup>	HgCl <sub>2</sub>	10 µgr/ml	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	200 µgr/ml	2,4
SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	60 µgr/ml	2,5
Pt(IV)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	—	—

TABLA N° 8  
Influencia de los Iones Interferentes

ION	PUESTO COMO	INTERFIERE POR ENCIMA DE
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12,6 µg/ml
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,4 µg/ml
Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	11,2 µg/ml
Ni <sup>2+</sup>	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,4 µg/ml
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5,5 µg/ml
Cd <sup>2+</sup>	3CdSO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	33,6 µg/ml
Zn <sup>2+</sup>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6,5 µg/ml