

COMPLEJOS FORMADOS POR LA DIMETILGLIOXIMA Y EL Cu(II) EN ETANOL AL 1%

ESTUDIO DE LA FUNCION $D = f(\text{pH})$ EN EXCESO DE DIMETILGLIOXIMA (*)

M. URDANETA P. y M. P. COLLADGS DE DIAZ (**) (***)

En la determinación de Níquel en aceros, al hacer la separación del Níquel con Dimetilglioxima, se observó que el Co(II) y el Cu(II) también eran extraídos, lo cual hizo pensar que en las condiciones experimentales empleadas se deben formar compuestos complejos de Cu y Co con dicho reactivo.

En un trabajo anterior (1) hemos estudiado los complejos formados por la Dimetilglioxima y el Cu(II) en etanol al 1%, a fin de obtener datos que faciliten una mejor comprensión de la forma de eliminar esta interferencia.

En aquella ocasión se comprobó que la Dimetilglioxima y el Cu(II) forman dos compuestos que responden a la composición $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ y $\text{Cu}(\text{HDm})_2$. Se llegó a esta conclusión después de aislar el compuesto $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ y determinar su composición: el Cu por electroanálisis y la Dimetilglioxima gravimétricamente bajo la forma de Dimetilglioximato de Níquel. Los estudios de solubilidad realizados con el $\text{Cu}(\text{HDm})_2$, la influencia del Cu(II) y de la Dimetilglioxima en la densidad óptica del compuesto $\text{Cu}(\text{HDm})_2$, los resultados de la electroforesis sobre papel y finalmente los espectros de absorción medidos entre 400 y 1.000 $\text{m}\mu$, pusieron de mani-

(*) 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 la ayuda económica que nos ha proporcionado.

fiesto que en exceso de Cu(II) tiene lugar la formación del compuesto $\text{Cu}(\text{HDm})^+$, que, aunque no ha sido aislado, se ha determinado su composición por los métodos de Job (Figura 1), y de la Relación de Pendientes, a pH 5,6 (Figura 2), encontrando que responde a una relación 1:1 de reactivo a metal.

Por último se determinaron las constantes de disociación de los dos compuestos que resultaron ser

$$K_{\text{Cu}(\text{HDm})^+} = 4,8 \cdot 10^{-8} \qquad K_{\text{Cu}(\text{HDm})_2} = 3,8 \cdot 10^{-20}$$

En relación con estas reacciones del Cu(II) con Dimetilglioxima, vamos a presentar otros resultados que se obtienen del estudio de la densidad óptica, en función del pH de soluciones que contienen Cu(II) y exceso de Dimetilglioxima.

La formación de estos complejos, y en general la de cualquier compuesto metálico, con aniones que son bases conjugadas de ácidos débiles, depende fundamentalmente de la acidez del medio.

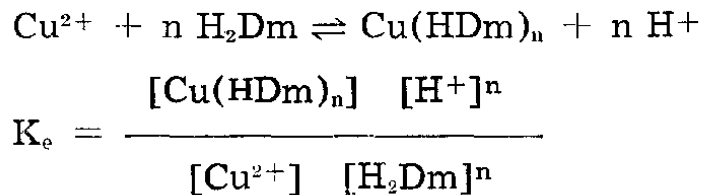
En la Figura 3 se representa la variación de la densidad óptica con el pH de una solución que contiene $8 \cdot 10^{-4}$ moles/litro de sulfato de cobre y un exceso de 8 veces de Dimetilglioxima.

Se observa que la absorción aumenta rápidamente entre los valores de pH de 2,8 a 4,2 y luego permanece constante para valores de pH de 4,2 a 9. Un aumento posterior de pH da lugar a un nuevo aumento de la absorción.

La forma de esta curva es característica de una formación sucesiva de complejos.

El rápido crecimiento que presenta la curva de densidad óptica entre pH 2,8 y 4,2 se puede atribuir a la formación de uno de los complejos $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ o $\text{Cu}(\text{HDm})_2$.

La siguiente ecuación muestra la reacción que tiene lugar en ese intervalo de pH:



$$-n \log [H^+] = -\log K_e [H_2Dm]^n + \log \frac{[Cu(HDm)_n]}{[Cu^{2+}]}$$

$$n \text{ pH} = A + \log \frac{[Cu(HDm)_n]}{[Cu^{2+}]}$$

Representando los valores de

$$\log \frac{[Cu(HDm)_n]}{[Cu^{2+}]} + 1$$

frente al pH la pendiente nos dará el valor de n, o sea el número de moles de Dimetilglioxima coordinados por mol de cobre.

Como se conoce el pH de la solución, el problema se reduce a determinar la concentración del complejo $Cu(HDm)_n$. La Tabla 1 nos dá las densidades ópticas de las soluciones que contienen sulfato de cobre y H_2Dm en las concentraciones ya indicadas. En ellas se observa que los iones Cu^{2+} están casi completamente combinados en forma de $Cu(HDm)_n$ a partir de pH 4,5. La densidad óptica de tales soluciones es de 0,204 por consiguiente se puede calcular la concentración del complejo $Cu(HDm)_2$ en otras soluciones a partir de su densidad óptica. La concentración de Cu^{2+} en equilibrio es igual a la diferencia entre el cobre inicial y el combinado en el complejo.

La Figura 4 fué trazada en base a los datos de la Tabla an-

terior y es una representación de $\log \frac{[Cu(HDm)_n]}{[Cu^{2+}]} + 1$ frente

al pH.

Se han trazado las rectas correspondientes a $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$; los puntos corresponden a los resultados experimentales, los cuales se ajustan bastante bien a la recta $n = 2$, lo que viene a confirmar los resultados obtenidos anteriormente.

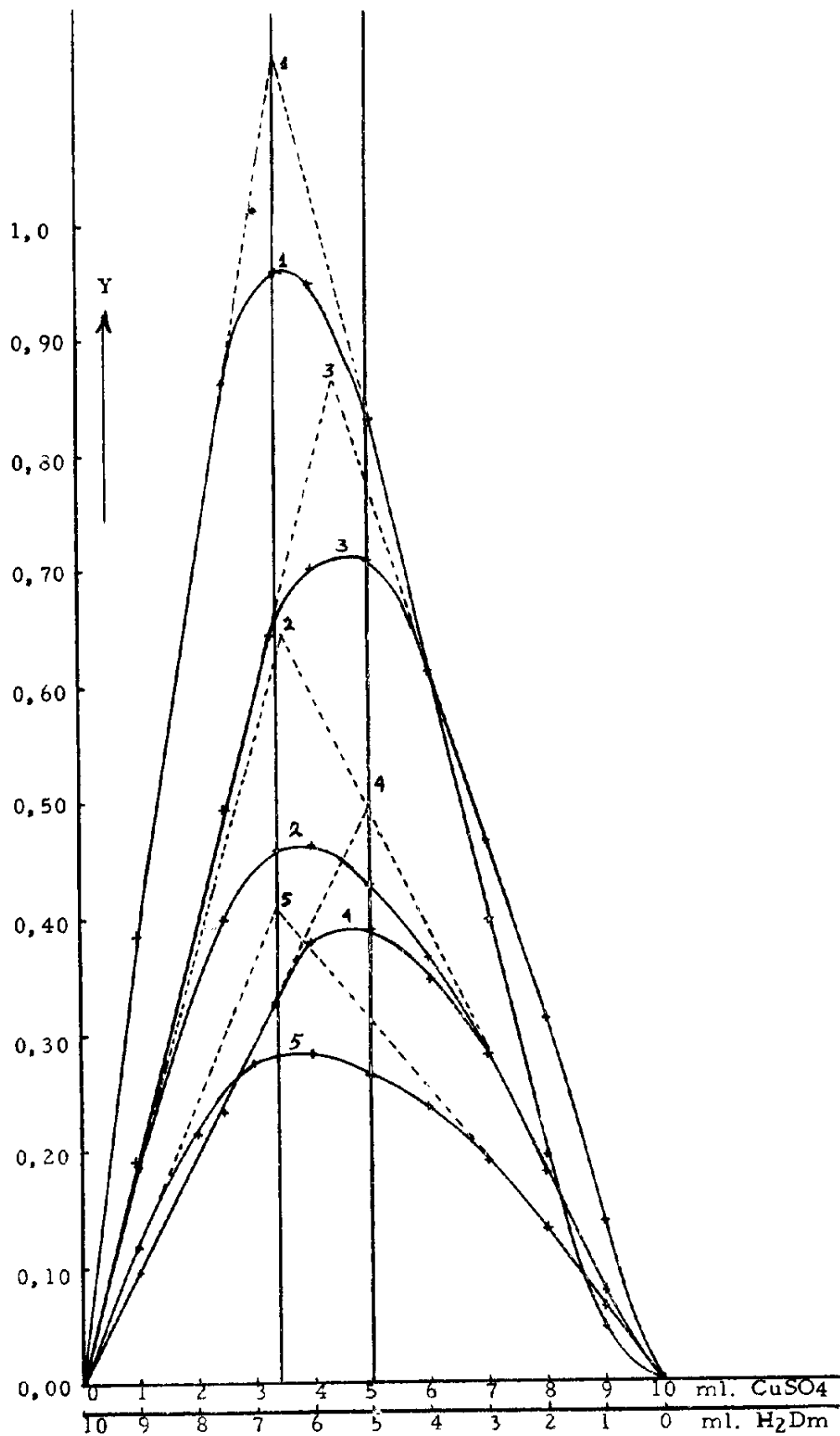


FIGURA 1

Curvas densidad óptica composición para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{Dm}$ a $\lambda = 460 \text{ m}\mu$ y $\text{pH} = 3,5$ (curva 1); $4,2$ (curva 2); $4,9$ (curva 3); $5,6$ (curva 4); y $7,0$ (curva 5).

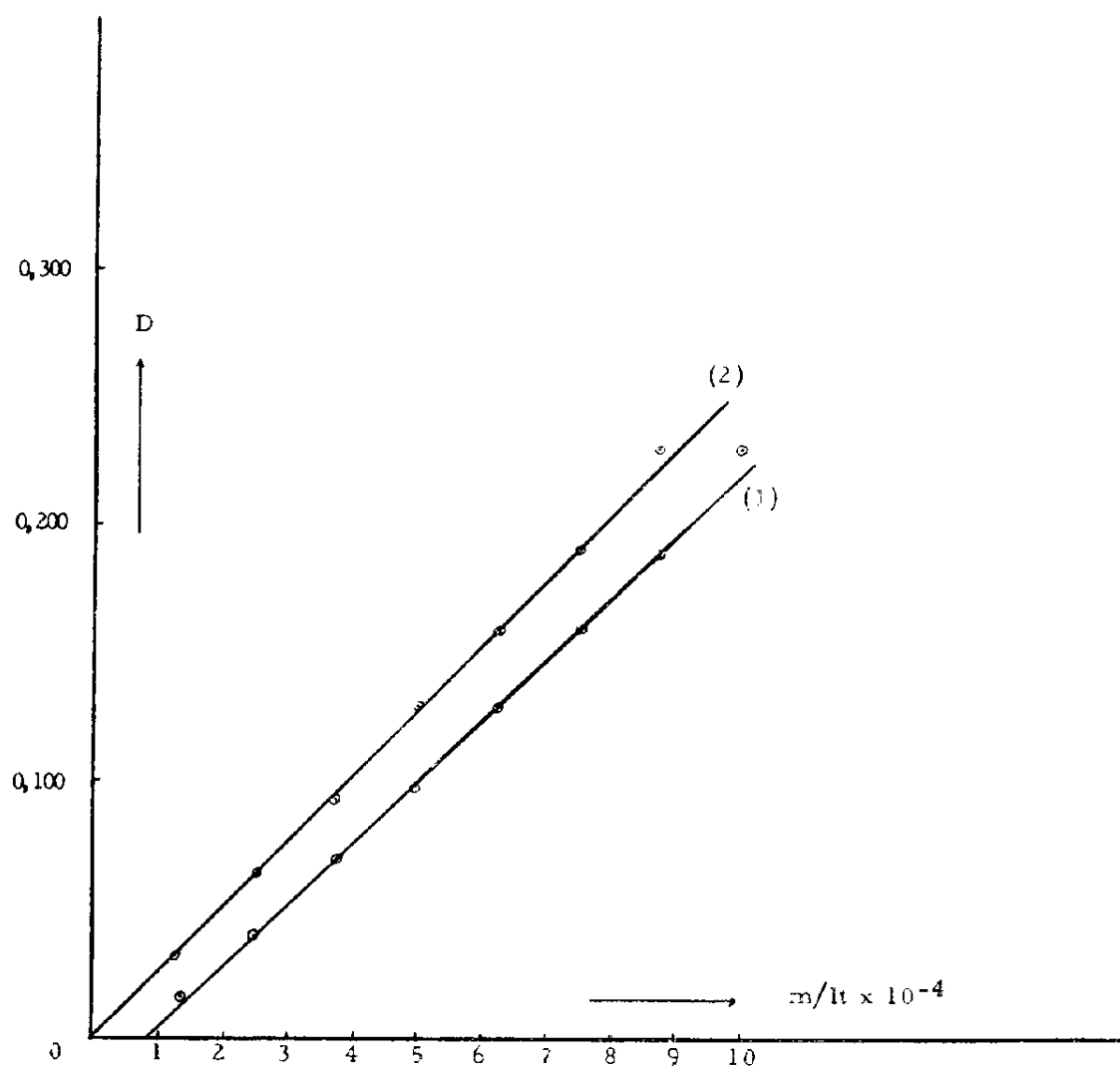


FIGURA 2

Método de relación de pendientes. Concentración de Cu(II) = $6,25 \cdot 10^{-3}$ M constante (curva 1); concentración de Na₂Dm = $6,25 \cdot 10^{-3}$ M constante (curva 2). pH = 5,6; $\lambda = 460$ m μ .

En la Tabla 1 se dá el valor de la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{Dm} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{HDm})_2 + 2 \text{H}^+$$

$$K_e = \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_2] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{Dm}]^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{Dm}}^2}{K_{\text{Cu}(\text{HDm})_2}}$$

$$K_{\text{Cu}(\text{HDm})_2} = \frac{(7,55 \cdot 10^{-11})^2}{1,04 \cdot 10^{-2}} = 5,7 \cdot 10^{-19}$$

en donde $K_{\text{H}_2\text{Dm}}$ es la constante de disociación de la Dimetilglioxima que fué determinada por nosotros en otra oportunidad (1) y es igual a $7,55 \cdot 10^{-11}$ y de esta forma obtenemos una constante de disociación para el $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ de $5,7 \cdot 10^{-19}$ que es bastante comparable con el obtenido por el método de las soluciones correspondientes ($3,76 \cdot 10^{-20}$).

TABLA 1
Influencia del pH en la densidad óptica de una solución de CuSO_4 $0,8 \cdot 10^{-3}$ M (en presencia de un exceso ocho veces de dimetilglioxima).

| N° | $\frac{[\text{H}^+]}{10^4}$ | pH | D 460 mμ | $\frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n]}{10^4}$ | $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{10^4}$ | $\frac{[\text{H}_2\text{Dm}]}{10^4}$ | $K = \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_2] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{Dm}]^2}$ |
|----|-----------------------------|-----|-------------|------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 31,62 | 2,5 | 0,006 | 0,235 | 7,76 | 63,5 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 15,95 | 2,8 | 0,034 | 1,33 | 6,67 | 61,3 | $1,35 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 10,00 | 3,0 | 0,064 | 2,51 | 5,49 | 59,0 | $1,31 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | 6,31 | 3,2 | 0,096 | 3,76 | 4,24 | 56,5 | $1,11 \cdot 10^{-2}$ |
| 5 | 3,16 | 3,5 | 0,143 | 5,61 | 2,39 | 52,8 | $0,84 \cdot 10^{-2}$ |
| 6 | 1,995 | 3,7 | 0,174 | 6,82 | 1,18 | 50,4 | $0,91 \cdot 10^{-2}$ |
| 7 | 1,00 | 4,0 | 0,193 | 7,57 | 0,43 | 48,9 | $0,74 \cdot 10^{-2}$ |
| 8 | 0,32 | 4,5 | 0,203 | 7,96 | 0,04 | 48,1 | |
| 9 | 0,10 | 5,0 | 0,204 | 8,00 | 0,00 | 48,0 | |
| 10 | 0,03 | 5,5 | 0,204 | 8,00 | 0,00 | 48,0 | Valor promedio: |
| 11 | 0,01 | 6,0 | 0,206 | 8,07 | - | - | $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$ |

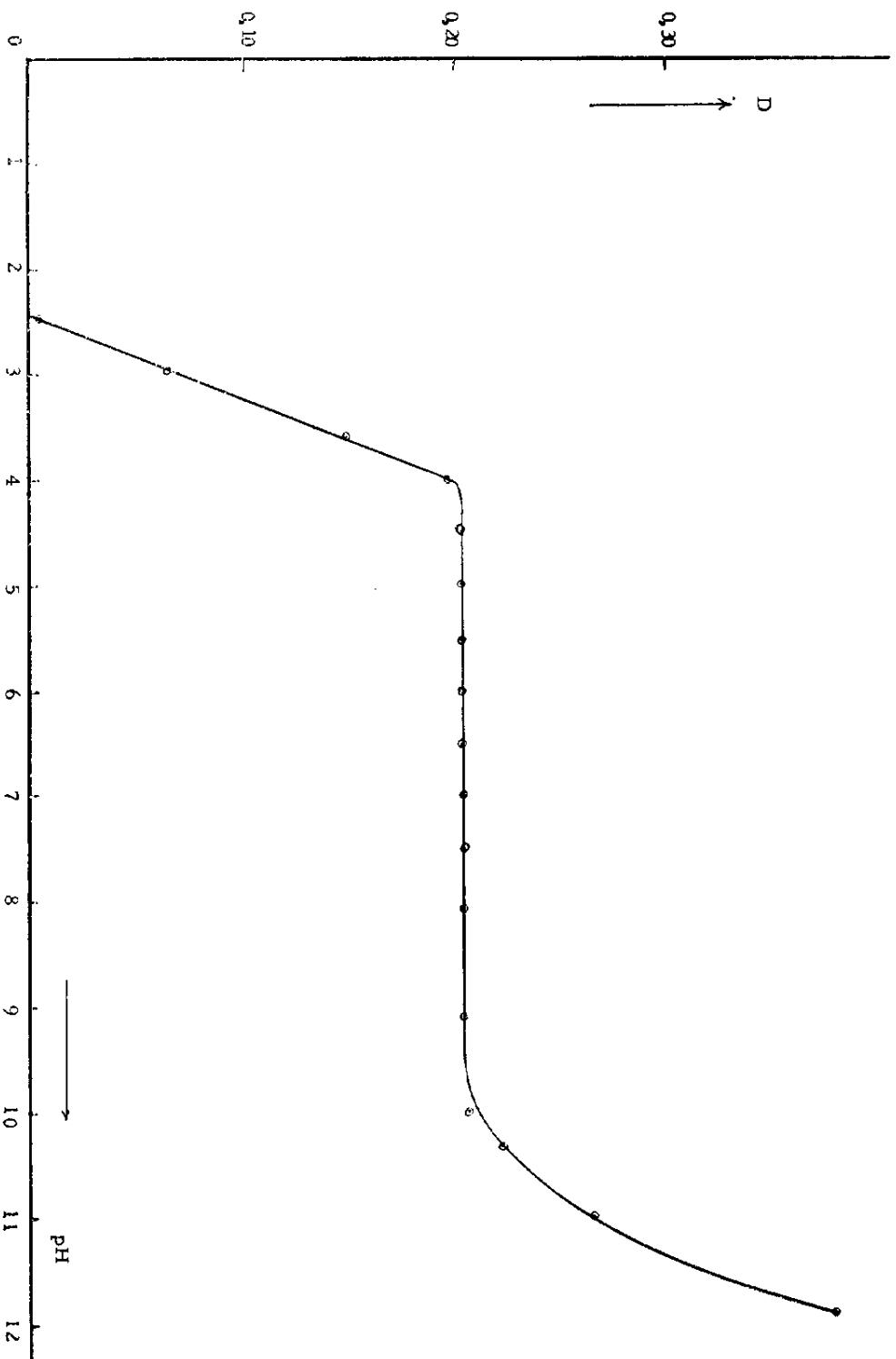


FIGURA 3
Variación de la densidad óptica del CuSO_4 $0,810 \cdot 10^{-3}$ M en presencia de un exceso 8 veces de dimetilglicoxima.

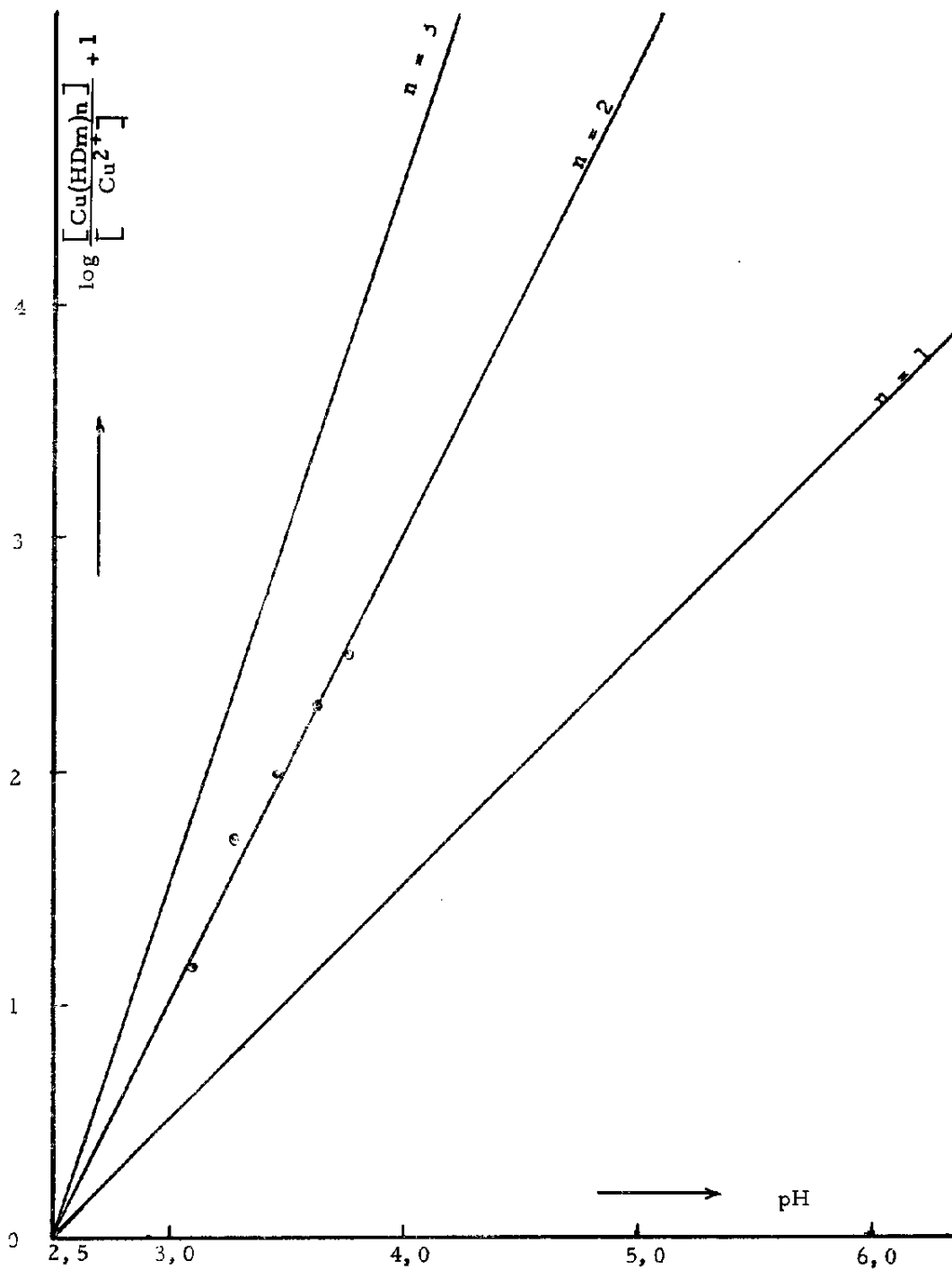


FIGURA 4
 Variación de $\log \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ en función del pH.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—M. URDANETA y M. P. COLLADOS DE DIAZ.—Trabajo presentado en la XIV Convención Anual de la A.S.O.V.A.C. Pendiente de publicación.