

CONTRIBUCIÓN A LA UTILIZACIÓN DE HETERO-AZO-COMPUESTOS COMO REACTIVOS ANALÍTICOS

por

J.J. ARIAS LEÓN Y F. GARCÍA MONTELONGO

Departamento de Química Analítica, Universidad de la Laguna
38204 La Laguna, Tenerife

Los compuestos orgánicos ocupan un importante lugar como reactivos en Análisis Inorgánico al originar productos de reacción coloreados con iones metálicos, con o sin formación de precipitados. En muchas ocasiones, además, la reactividad de dichos compuestos puede ser alterada por introducción de sustituyentes adecuados que modifiquen los efectos electrónicos y estéricos de la molécula orgánica básica, con la consiguiente alteración de los factores que controlan la formación, estabilidad, solubilidad, color, etc., de sus productos de reacción con aquellos iones.

Por ello, una de las líneas de investigación en el campo de la Química Analítica consiste en sintetizar nuevos reactivos orgánicos más sensibles y/o más específicos, alterando convenientemente las moléculas orgánicas que contengan grupos funcionales de los denominados "específicos", estableciendo, a posteriori, el efecto que el tipo y posición de los sustituyentes ejerce sobre las características de los compuestos organometálicos formados.

En este sentido, y tras la síntesis y caracterización por Griess de las sales de diazonio, muchos son los azocompuestos que han sido sintetizados y muchas y muy variadas sus aplicaciones en Química Analítica.

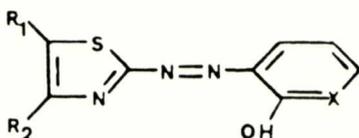
Entre los compuestos azoicos más estudiados en los últimos decenios como reactivos analíticos, se encuentran aquellos en los que el grupo azo enlaza dos núcleos de diversas características, uno homo y heterociclo el otro, reactivos que tienen en común el presentar en el anillo bencénico un grupo $-OH$ o $-NH_2$ en posición *orto* respecto al grupo azo y un átomo de nitrógeno, también en posición adyacente a aquel enlace, en el heterociclo. Estas moléculas pueden actuar como ligandos tridentados formando, en principio, al complejarse con los iones metálicos, anillos pentagonales, y

dando lugar a reacciones que, en general, son bastante sensibles, aunque escasamente selectivas.

Si bien es abundante la bibliografía sobre estos reactivos, se comprueba que, salvo en los casos de los derivados sulfonados, la mayoría de los estudios realizados han sido dirigidos fundamentalmente a su utilización en determinaciones analíticas, siendo pocos los trabajos dedicados al estudio de los correspondientes equilibrios en disolución y que, en muchos casos, los métodos aplicados para la determinación de constantes son poco rigurosos. Por ello, en los trabajos realizados en este Departamento, se ha dedicado especial atención, siempre que se contara con los medios apropiados, a los aspectos fundamentales de las reacciones que tienen lugar en disolución, desarrollando una experimentación que permita la recogida de una información que fuese adecuada para ser tratada por métodos de cálculo numérico de gran exactitud.

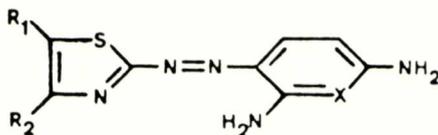
Durante los casi quince años que nuestro Departamento trabaja sobre este tema, se han sintetizado un gran número de azocompuestos que, para su posterior estudio, hemos clasificado en tres grupos:

1) Tiazolilazo-fenoles. – Con estructura básica del tipo:



Por lo general, estos reactivos, tabla I,* son escasamente solubles en agua, excepto los que contienen grupos sulfónicos, pero solubles en etanol, metanol, DMF, etc.; esta insolubilidad en agua, hace que muchos de ellos, especialmente los derivados del benzotiazol, puedan ser utilizados como extractantes.

2) Tiazolilazo-diaminas y derivados. – La sustitución de los grupos hidroxilo sobre el núcleo bencénico o piridínico por grupos amino da lugar a estructuras básicas del tipo:



cuyos derivados, tabla II, se muestran como reactivos altamente sensibles y prácticamente específicos para cobalto y paladio en medios fuertemente concentrados de ácidos minerales, aunque en medios de menor acidez pue-

* Tabla IV. – Siglas y nombres completos de los reactivos citados en el presente trabajo.

TABLA 1. TIAZOLILAZO-FENOLES y -NAFTOLES COMO REACTIVOS ANALÍTICOS

Reactivo	Complejos	λ_{max}	pH	$ex \cdot 10^{-4}$	Beer (ppm)	log β	Aplicaciones	Ref.
BTAMR	Cu, Pb, Hg, Zn					MR: 9,44; 9,70; 8,34; 9,70	Ind. metalocromico	1, 25
	Bi	550	2,50	1,82	0,84-7,52	BiHR 14,7; BiR 15,3	Fuel-oil; Ext. Cl ₃ CH	11
TAMR	V	550	4,75	2,75	0,20-1,63	VO ₂ HR 12,2; VO ₂ R 14,9	Ind. metalocromico	12
	Cu					CuHR 12,98; CuR 14,63	Ind. metalocromico	21
MTAMR	Ni, Pb, Zn, Cd					MR: 8,63; 9,31; 8,44; 7,49	Ind. metalocromico	22
	V	560	6,00	2,50	0,1-1,4	VO ₂ HR 13,1; VO ₂ R 16,1	Aceros	13, 14
	Zn					ZnHR: 13,73; ZnH ₂ R ₂ 19,29; ZnR 13,95; ZnR ₂ 18,45	Ind. metalocromico	17
DMTAMR	Cu	550	6,60	2,79	0,51-1,81	CuHR 8,44; CuR 14,85	Ind. metalocromico	23
	Zn, Bi, Pb					BiHR 11,12; ZnR 10,5; PbR 10,14	Ind. metalocromico	2, 26
	U(VI)	570	7,6	2,65	0,5-2	UO ₂ HR 10,59; UO ₂ R 10,50		27
	Cu	550	5,2	2,50	0,02-0,25	CuHR 12,97; CuR 14,74		28
γ-TAAR	Cu	580	5	2,2	0,05-0,36	VO ₂ HR 12,43		29
	Pd	560	6,8	2,03	0,08-0,76	PdHR 12,88; PdR 14,93		30
DMTADHBA	Co					CoHR 9,90; CoR 12,3; CoR ₂ 14,83		32
	Ni					NiHR 19,89; NiR 12,21		32
	Co	540		3,02	0,26-1,13			3, 4
	Cu	540	5,5	2,43	0,25-1,10	NiR 14,0	Ind. metalocromico	5
	Zn	470	7,5	4,20	0,3-1,2	ZnR 14,6	Ind. metalocromico	5
	Cd	510	8,0	3,62	0,5-2,5	CdR 14,6	Ind. metalocromico	5
	Ni	510	7,0	1,76	0,3-1,8	NiR 14,4	Ind. metalocromico	5
	Pb	530	7,5	1,20	1,8-7,3	PbR 15,9	Ind. metalocromico	5
	Ni	550	7,3	5,61	0,06-1,17	NiH ₂ R ₂ 37,37; NiR 12,80	CN ⁻ indirecto	31
	Ni	550	6,7*	6,29	0,06-0,88		Aceros, catalizadores	31
NTAR	Br	540	3,25	2,30	0,8-3,2	BiHR 18,9		7, 6
	Zn	530	5,3	5,30	0,1-0,4	ZnR 10,4		16
NTAMR	Bi	550	3,5	2,1	1,7-6	BiHR 20,3		7, 6
	Zn	540	8,4	4,7	0,1-0,7	ZnR 10,9		16
TADMP	U(VI)					UO ₂ R 9,04; UO ₂ R ₂ 17,37	Ext. tolueno, minerales	32
	Cu	580	6,5*	1,6	1,35-9,45	CuR 10,15; CuR ₂ 14,14	Ind. metalocromico	34
DMTADMP	U(VI)					UO ₂ R 8,75; UO ₂ R ₂ 19,56		32
	Cu	600	5,3	1,5	1,2-4,5	CuR 11,11; CuR ₂ 17,20	Ind. metalocromico	34
BTADMP	Cu	635	5,5	1,60	0,2-2,0	CuR ₂ 9,52		8
	Cd	640	7,0	2,04	0,4-3,15	CdR ₂ 18,3		9
B:BTADMP	Fe	790	6,5*	3,92	4-30 μg		Ext. Cl ₃ CH, medicamentos	24
	Cu	640	7,7*	4,20	0,05-2,2	CuR 9,81	Ext. benceno	18
TADHP	Cu	495	5	3,1		CuHR 7,67	Ind. metalocromico	19
	Ni	495	5,5	5,25	0,23-2,35	NiHR 6,04	Ind. metalocromico	20
MTADHP	Cu	510	5,5	3,06	0,6-1,0	CuHR 14,35	Catalizadores	10
	Pd	580	H ₀ = -0,5	2,0	0,21-3,83	PdHR 9,39	Ind. metalocromico	15
DMTADHP	Cu	525		3,20		CuHR 8,22	Ind. metalocromico	19
	Ni	520	5,5	4,13	0,23-2,11	NiHR 7,04	Ind. metalocromico	20

TABLA II. HETERO-AZO-DIAMINAS COMO REACTIVOS ANALÍTICOS

Reactivo	Complejos	λ_{\max}	H_0	$\epsilon \times 10^{-4}$	Beer (ppm)	$\log \beta$	Aplicaciones	Ref.
2,6-TADAT	Pd	590	-0,95	5,35	0,1-1,3	9,97	Catalizadores	35, 38
	Co	590	-1,0	8,50	0,12-0,60	Protonación		36
	Co*	590	-0,5	9,74	0,05-0,60		Aceros, cat., sales Ni	37
I-	Determinación indirecta, complejo Pd				0,51-2,30		Sal de mesa, prod. farm.	40
2,6-TADAB	Pd	585	-1,0	5,30	0,1-1,5	PdHR 9,44; PdH ₃ R ₂ 13,55	Catalizadores	39
	Co	580	-1,9	9,50	0,02-0,47	Protonación		52
2,6-TADAP	Pd**	665	-1,5	1,32	0,6-4,5	PdHR 8,98; PdN ₂ L 6,30	Catalizadores	42, 43
	Co	595	-0,98	1,16	0,12-2,36	Transición	Aceros, catalizadores	52
MTADAP	Cu	560	pH = 6,2	1,14	0,5-2,8	CuR 3,94; Cu(OH)R 13,19	Aceros, catalizadores	53
	Co	610	-1,8	3,30	0,2-1,5	CoR 13,25		41
DMTADAP	Cu	580	pH = 6,3	1,58	0,5-30	CuR 3,89; Cu(OH)R 13,14	Aceros, catalizadores	53
	Co	620	-1,6	8,60	0,47-4,29	CoR ₂ 10,69	Equil., ext. MIBK	46, 47, 48
TADABA	Cu	595	pH = 6,3	1,34	0,25-2,80	CuR 3,99; Cu(OH)R 12,82	Aceros, aleaciones	45, 53
	Cu	515	pH = 5,0	1,68	0,19-2,38	Transición	Aceros	49
DMTADABA	Pd	575	-0,12	4,18	0,19-2,38	Transición	Catalizadores	50
	Co	570	0	5,48		Transición	Aceros	51
TrANAS	Cu	540	pH = 7,0	1,58	0,38-1,27	Transición	Catalizadores	49
	Pd	605	-1,45	4,85	0,21-2,1	Transición	Aceros, catalizadores	50
TrANAS	Co	590	0	4,58		Transición	Indicador metalocrómico	51
	Co	520	-0,3	7,12	0,06-0,71	Transición		44
	Ni					NiH ₃ R ₃ 12,03; NiH ₃ R ₂ 13,22		55
TrANAS	Cu					CuH ₆ R ₂ 8,45; CuH ₃ R ₂ 11,35		56
	Co					CoH ₂ R ₂ 21,16		56

* Oxidación con vanadato en tampón acético

** Estudiados los complejos Pd R Cl-

den formar complejos con otros iones metálicos, complejos que se destruyen en aquellos medios. Así, por ejemplo, el complejo de paladio con el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno presenta una absortividad molar $\epsilon = 5,35 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $\lambda = 590 \text{ nm}$ y se muestra prácticamente específico para paladio permitiendo determinar su contenido en aleaciones Au-Pt-Pd y Au-Pd.³⁵

3) Compuestos azoicos derivados de heterociclos tales como tiadiazol, triazol e isoxazol, tabla III.— En general se comprueba que la presencia de más de un átomo de nitrógeno en el heterociclo contribuye a aumentar la selectividad.

PREPARACIÓN Y PURIFICACIÓN

Los azocompuestos sintetizados por nosotros se han obtenido por diazotación, con nitrito sódico, del 2-aminotiazol, -tiadiazol, -triazol, etc., y/o sus derivados. La diazotación transcurre fácilmente en disolución clorhídrica,¹ sulfúrica⁶ o fosfórica¹⁰ a temperaturas entre -5 y $+5^\circ \text{C}$, y posterior copulación con el fenol o amina apropiados.

En general, los productos de reacción se presentan impurificados por sales inorgánicas, residuos de los productos de partida, productos de reacciones laterales, etc. Por ello, han de ser sometidos a purificación ya sea por recristalizaciones sucesivas en mezclas etanol-agua, por cromatografía en columna de gel de sílice o bien por disolución en ácido clorhídrico y reprecipitación por adición de hidróxido sódico. Su pureza se controla por cromatografía en capa fina, y la estructura se confirma por IR, RMN, y de masas de alta resolución.

PROPIEDADES GENERALES

Casi todos los productos sintetizados son de aspecto pulverulento de color amarillo, naranja, rojo o pardo.

Estos reactivos se comportan como indicadores ácido-base, presentando diferentes formas coloreadas según el pH de sus disoluciones. Para el cálculo de las constantes de los equilibrios ácido-base hemos utilizado, preferentemente, métodos lineales de análisis gráfico.⁷⁰ Sin embargo, estos métodos presentan diferentes desventajas inherentes, que disminuyen la precisión y seguridad de las constantes obtenidas.⁶⁶ De ahí que, últimamente, estemos aplicando métodos gráficos de ajuste a curvas,⁷¹ que a pesar de no ser recientes y haber derivado hacia el tratamiento de datos potenciométricos y al estudio de equilibrios de distribución, presentan algunas ventajas sobre

TABLA III. OTROS HETERO-AZO-FENOLES COMO REACTIVOS ANALÍTICOS

Reactivo	Complejos	λ_{\max}	pH	$\epsilon \times 10^{-4}$	Beer (ppm)	$\log \beta$	Aplicaciones	Ref.
MIACIF	Ni	555	7,05	1,60	0,2-3,5	NiL_2 12,2; NiHL_3 14,65	Extracción	57, 68
MIAMF	Ni	562	9,00	1,75	0,3-3,3	NiL_2 13,49	Aceros	59
MIAMOF	Co, Cu, Cd					CoR_2 11,45; CuR 7,15; CdR 3,96	Ind. metalocrómico	61
MIAR	Cu	470	6,02	2,79		CuHR 16,04; CuR 11,99		66
	Ni	465	7,50	4,67		NiHR 14,83; NiR 9,32; NiR_2 17,84		66
	Co	465	7,50	3,89		CoHR 12,77; CoR 7,48; CoR_2 16,41		66
	Cd	470	7,50	4,67	0,22-1,57	CdHR 12,45; CdR 6,39; CoR_2 12,23		66
	Pd	485	1	0,84	0,42-6,38	Transición		66
	Pd*	490	6,5**	1,83	0,85-3,80		Catalizadores	66
	U	490	6,5	2,21	1,9-5,7	UO_2HR 15,22; UO_2R 10,96; $\text{UO}_2\text{H}_2\text{R}_2$ 31,06; UO_2R_2 21,73		66
	U***	510	6,02**	2,65	2,85-10,5		Residuos lixiviación	66
TrAMR	V	525	8,10	2,55	0,1-1,5	De equilibrio	Aceros	58, 62
	Co	485	8,20	4,60	0,11-1,40	Transición	Aceros, catalizadores	60
	Nb	490	6,20	2,16	0,15-2,50	NbOH_2R_2 62,4; NbOH_4R_2 57,8	Minerales	64
	Nb	510	1MHC *	1,28	0,77-4,64		Ext. n-butanol; minerales	64
FTDAMOF	Co	600	8,50	2,15	0,30-2,21	CoR 10,7	Aceros, catalizadores	63
TrADHN36-DS	Cu					CuH_2R 2,19; CuH_2R 7,01; CuHR 11,05		65
	Co					CoH_2R_3 14,53; CoH_2R_3 14,49		65
	Ni					NiH_2R_2 35,43		65
4Cl-DFI AF	Cu	610	3,50	1,93	0,6-2,0	CuH_3R 14,79; CuHR 8,98	Ind. metalocrómico	67
	V	640	4,20	1,23	0,2-2,0	VO_2HR 9,71; $\text{VO}_2\text{H}_2\text{R}$ 4,87; VO_2R 19,15		69

* Complejo triple con urotropina, extraído con cloroformo

** pH fase acuosa

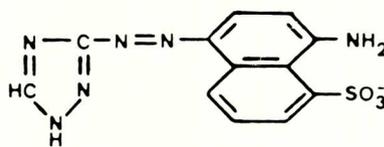
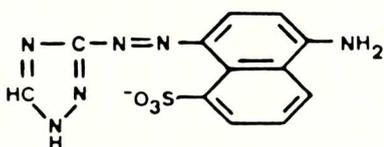
*** Complejo triple con

los métodos lineales (como la utilización de todos los datos experimentales de la curva $A = f(\text{pH})$) que los hacen más recomendables.

Los valores de pK_{ax} obtenidos por métodos gráficos han sido refinados por método de cálculo numérico, utilizando el programa Letagrop-Spefo.⁷²

La asignación de los valores de pK_{ax} a los equilibrios ácido-base de distintos grupos funcionales, en según qué tipo de compuesto, puede no resultar fácil, y ha de hacerse con cautela. Así, por ejemplo, en el caso del 3-(1'H-1',2',4'-triazolil-3'-azo)-2-metil-resorcínol (TrAMR),⁶² se pone de manifiesto la presencia de seis equilibrios ácido-base, lo que implica siete especies químicas del reactivo. El pK_{a1} se asigna a la desprotonación del grupo azo; el pK_{a2} corresponde a la desprotonación de uno de los átomos de nitrógeno en posición 2 ó 4 del núcleo triazol, inclinándonos por la posición 2, por ser ésta la más favorecida al estudiar las distintas formas resonantes; el valor de pK_{a3} se asigna a la desprotonación del nitrógeno 4 en el anillo triazol, en tanto que pK_{a4} , pK_{a5} y pK_{a6} se asignan a los grupos p-OH , $=\text{NH}$ heterocíclico y o-OH , respectivamente.

Por otra parte, la posición de un grupo funcional en la molécula, puede influir de tal manera, que el valor de algunos de los pK de moléculas semejantes difieran en varias unidades. Este es el caso de los ácidos 4-(1'H-1',2',4'-triazolil-3'-azo)-1-naftilamina-5-sulfónico (TrANA5S) y 4-(1'H-1',2',4'-triazolil-3'-azo)-1-naftilamina-7-sulfónico (TrANA7S):



para los cuales pK_{a3} ($=\text{NH}$) $11,34 \pm 0,01$ y $8,69 \pm 0,10$, respectivamente. Parece razonable pensar que la diferencia entre estos valores es demasiado grande como para ser originada por errores experimentales, máxime sabiendo que, generalmente, la disociación del grupo $=\text{NH}$ se sitúa en $\text{pK}_{\text{a}} \cong 8$. Este valor "anormal" de pK_{a3} en el TrANA5S puede explicarse en base a su no participación en la deslocalización de la carga negativa de la correspondiente base conjugada del sistema aromático, por razones estéricas, que no le permiten adquirir la planaridad adecuada.

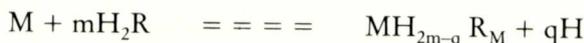
CARACTERÍSTICAS COMPLEJANTES Y ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS DE COMPLEJACIÓN

Si se comparan los diferentes compuestos azoicos sintetizados, puede observarse como los derivados triazolilazo-fenólicos se muestran como

reactivos muy poco selectivos, aunque sí altamente sensibles, para los iones inorgánicos; los tiazolilazo-diaminas, ya lo comentamos, son reactivos altamente específicos y sensibles; el último grupo de reactivos sintetizados tiene una posición intermedia.

Los tipos de estequiometría metal: ligando más frecuentes son 1:1 y 1:2. Ha de tenerse en cuenta, sin embargo, que la aplicación de los métodos tradicionales de las variaciones continuas, relación molar, etc., no siempre ha permitido el establecimiento inequívoco de las estequiometrías. Sin embargo, como veremos a continuación, este problema puede resolverse, en la mayoría de los casos, al estudiar por métodos gráficos las curvas absorbancia-pH.

Así, para un equilibrio general del tipo



son aplicables las ecuaciones:

$$\log D = \log \frac{(AZ - C_R \bar{\epsilon}_R)(\epsilon Z - m \bar{\epsilon}_R)^m}{[C_M(\epsilon Z - m \bar{\epsilon}_R) - AZ + C_R \bar{\epsilon}_R](C_R \epsilon - mA)^m} = \log K + npH \quad (I)$$

$$\frac{C_R}{A} = \frac{m}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon K^{1/m}} \left[\frac{(AZ - C_R \bar{\epsilon}_R)(\epsilon Z - m \bar{\epsilon}_R)^m |H|^q}{A^m [C_M(\epsilon Z - m \bar{\epsilon}_R) - AZ + C_R \bar{\epsilon}_R]} \right]^{1/m}$$

donde $Z = |H| / K_{a1} + 1 + K_{a2} / |H|$; $\bar{\epsilon}_R = \epsilon_2 |H| / K_{a1} + \epsilon_1 + \epsilon_0 K_{a2} / |H|$ y ϵ_2 , ϵ_1 , ϵ_0 y ϵ son las absorptividades molares de las especies del reactivo H_2R , HR , R y del complejo, respectivamente.

La representación gráfica de $\log D$ vs pH, en la ecuación (I), para diferentes valores de m , según las posibles estequiometrías del complejo, sólo originará líneas rectas para el valor correcto de m , cuya pendiente nos dará un valor de q , número de protones liberados en el equilibrio de complejación. Con estas ecuaciones puede determinarse, haciendo las representaciones adecuadas, el valor de la constante del equilibrio.

Este método de cálculo da buenos resultados siempre que las especies complejas estén bien diferenciadas. Sin embargo, en ciertas ocasiones, al representar la ecuación logarítmica se obtienen líneas rectas de pendiente no entera, o los puntos experimentales se alinean en dos rectas de diferente pendiente, lo que sugiere la presencia de mezclas de especies complejas. Para ilustrar este caso, podemos estudiar con algunos detalles la reacción del níquel con 2-(5'-metil-3'-isoxazolilazo)-resorcinol (MIAR).⁶⁶ Al llevar a cabo la representación gráfica de la ecuación (I) se obtienen distintos resultados según la relación C_{Ni} / C_R de las curvas estudiadas.

Así, podemos considerar tres casos:

a) Curvas en exceso de ion metálico

La representación de $\log D$ vs pH para $m = 1$ da origen a dos tramos rectos de diferente pendiente, siendo el segundo tramo de pendiente dos y el primer tramo de valor no entero, observándose, además, cómo el punto de discontinuidad de dicha gráfica corresponde aproximadamente a $\text{pH} \cong 5,5$, valor de pK_{a3} del MIAR. Pudiendo escribirse, $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{R} = = = \text{NiR} + 2\text{H}$, y $\log K_{101} = -2,31$ y $\varepsilon = 3,38 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

b) Curvas en relación equimolar

En este caso la representación de $\log D$ vs pH da origen a líneas rectas en casi todo el intervalo de pH, tanto para $m = 1$ como para $m = 2$, pero en ningún caso el valor de la pendiente es próximo a un valor entero, por lo que no existe posibilidad de ajustar dicha curva a ningún modelo de especies, ni se puede calcular ningún parámetro definido.

c) Curvas en exceso de reactivo

La representación gráfica de la ecuación (I) conduce a líneas rectas de pendiente igual a tres, pudiendo escribirse $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{R} = = = \text{NiHR}_2 + 3\text{H}$, con $\log K_{112} = 2,43$.

Como puede observarse en este caso, el método de cálculo gráfico plantea muchas dudas e imprecisiones. Por ello, en los últimos años, los estudios de los equilibrios de complejación se han completado por aplicación del programa de cálculo numérico Letagrop-Spefo,⁷² que trabaja, igualmente, sobre los datos experimentales de las curvas absorbancia-pH. En general, el cálculo se inicia suministrando al programa los resultados que, sobre constantes de estabilidad, absorvidades molares y modelo de especies, se han obtenido por métodos gráficos, para posteriormente ir introduciendo nuevas especies en el sistema. Basándose en los valores mínimos de la suma de cuadrados residuales $U = \sum_{N_p} (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2$ y desviación estándar de la absorbancia $\sigma(A)$, se determina cuál de los modelos de especies en estudio explica mejor los datos experimentales.

Así, para el caso del sistema Ni-MIAR, se encuentra que los modelos con una única especie no se ajustan a los datos experimentales y que sólo el modelo conteniendo los complejos NiHR ($\log \beta_{111} = 14,83 \pm 0,05$, $\varepsilon_{111} = 3008 \pm 133$), NiR ($\log \beta_{101} = 9,32 \pm 0,04$, $\varepsilon_{101} = 34328 \pm 54$) y NiR₂ ($\log \beta_{102} = 17,84 \pm 0,05$, $\varepsilon_{102} = 69146 \pm 226$) explica aquéllos con un error $\pm 0,1\%$ A.

En estos casos, además, la utilización del programa HALTAFAL⁷³ basándose en los datos obtenidos por aplicación del Letagrop-Spefo permite explicar, no sólo la imposibilidad de llegar a datos inequívocos por métodos de cálculo gráfico, sino, también, la de establecer las condiciones experi-

mentales idóneas para poner de manifiesto la presencia de aquellas especies complejas minoritarias que perturban los cálculos gráficos.⁶⁶

APLICACIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

En muchos casos los compuestos sintetizados en nuestro Departamento han permitido poner a punto nuevos métodos para la determinación espectrofotométrica o extractivo-espectrofotométrica de diferentes iones metálicos. Estos métodos, en muchos casos, han podido ser aplicados a la determinación de los correspondientes iones metálicos en muestras reales, tales como aceros y aleaciones, catalizadores de hidrogenación e hidrodesulfuración, aguas, medicamentos, etc.

Sin lugar a dudas, la selectividad mayor se alcanza en la determinación de cobalto y paladio con las hetero-azodiaminas. Con objeto de ver cómo influyen los diferentes grupos en la sensibilidad de los complejos formados, comentamos muy someramente los complejos de paladio con diferentes hetero-azo-diaminas. Así, el complejo Pd/2,6-TADAB presenta una absorptividad molar de $5,3 \times 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, y hemos podido comprobar que la introducción de un grupo metilo en la posición uno del anillo bencénico, posición *orto* respecto de ambos grupos amina, aumenta la sensibilidad, 2,6-TADAT ($\epsilon = 5,35 \times 10^4$). Por el contrario, si dicha posición es ocupada por un átomo de nitrógeno, procedente de la sustitución del anillo bencénico por un anillo piridínico, 2,6-TADAP, la absorptividad molar del complejo de paladio es mucho menor ($\epsilon = 1,37 \times 10^4$).

Igualmente, se ha puesto en evidencia la formación de complejos ternarios Pd/reactivo/haluro que ha permitido desarrollar métodos aptos para la determinación espectrofotométrica indirecta de tiocianato y de yoduro y su aplicación a la determinación de yoduro en sal de mesa y en productos farmacéuticos.⁴⁰

En lo que respecta a los complejos de cobalto con hetero-azo-diaminas, hemos podido constatar que dentro de una misma serie básica, la absorptividad molar se incrementa al aumentar el peso atómico del átomo sustituyente en posición 5 y aún más si existe otro átomo de halógeno en posición 3.

Dentro de las determinaciones espectrofotométricas, no hemos desdeñado la formación y estudio de los complejos ternarios o compuestos de asociación iónica, y su posterior extracción. En este sentido, destaca el trabajo realizado con el MIAR y los iones Pd(II)⁶⁶ (Pd(II)-MIAR $\epsilon = 8,3 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Pd(II)-MIAR-urotropina $\epsilon = 1,53 \times 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Pd(II)-MIAR-urotropina $\epsilon = 1,83 \times 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, extracción), observándose que la sensibilidad aumenta casi el doble al pasar del complejo simple al complejo mixto, si bien la formación de este último no ofrece ventajas desde el punto de vista de la selectividad de la determinación. Sin embargo, el mé-

todo espectrofotométrico basado en la extracción con cloroformo del complejo ternario, no sólo mantiene la sensibilidad de la determinación de paladio en medio homogéneo, sino que gana en selectividad.

Aplicaciones como indicadores metalocrómicos.— En general, puede observarse que el reactivo azoico es desplazado de sus complejos metálicos por otros agentes complejantes, especialmente por los poliaminocarboxilados. De ahí la utilización de algunos de ellos como indicadores metalocrómicos en volumetrías complexométricas.

Ahora bien, antes de llevar a cabo las determinaciones prácticas se realiza un estudio de la cinética de la reacción de desplazamiento y se deducen teóricamente las condiciones experimentales para llevar a cabo las valoraciones complexométricas.

Como ejemplo de estas reacciones de desplazamiento podríamos citar el sistema Ni(II)/TrANDS/ácido nitrilotriacético,⁷⁴ encontrando que la reacción de sustitución puede expresarse

$$-\frac{d|\text{NiR}_3|}{dt} = K|\text{NiR}_3|^2 \frac{|\text{NTA}|}{|\text{HR}||\text{H}|}$$

Para el cálculo de las condiciones teóricas para llevar a cabo las valoraciones complexométricas, se ha seguido el método desarrollado por Yamachi *et al.*⁷⁵ en el que hemos introducido algunas modificaciones. Para la construcción de estas curvas teóricas en función del pH, calculamos: a) la fracción de indicador no complejado y $= |\text{H}| / C_{\text{R}}$, a lo largo de la curva de valoración, b) la nitidez del cambio de color del indicador, y c) el error de valoración.

MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS

Por otra parte, son muchos los compuestos orgánicos, y entre ellos los azo-derivados, susceptibles de sufrir reacciones de oxidación y reducción, y un alto porcentaje de estas reacciones son catalizadas por la presencia de trazas de iones metálicos.

En este sentido, nosotros hemos estudiado la determinación de Ag(I) por su efecto catalítico sobre la reacción de oxidación del 2-(1'H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfonato (2-TrADHN-3,6-DS), por el peroxodisulfato potásico en tres medios diferentes: ácido, básico y básico en presencia de α , α' -dipiridilo como activador.⁷⁶

Después de estudiar los diferentes parámetros, se sugiere como ecua-

ciones cinéticas para cada uno de los métodos en las condiciones elegidas para la determinación de Ag(I):

$$\text{pH} = 3 \quad V_o = \frac{d|(2\text{-TrADHN-3,6-DS})}{dt} = K |\text{Ag}| |\text{R}|^{1/2} |\text{S}_2\text{O}_8|^{1/2}$$

$$\text{pH} = 8,42, \quad \text{NH}_3 / \text{NH}_4^+ \quad V_o = K |\text{Ag}| |\text{S}_2\text{O}_8|$$

$$\text{pH} = 8,42, \quad \text{NH}_3 / \text{NH}_4^+ \quad V_o = K |\text{Ag}| |\text{R}|^{-0,2}$$

siendo el intervalo de determinación de plata entre 5,18 – 17,2 ppm (pH = 3); 0,56 – 5,61 ppm (pH = 8,42, $|\text{NH}_3| + |\text{NH}_4^+| = 0,067$) y 1,3 – 75,5 ppb (pH = 8,42, $|\text{NH}_3| + |\text{NH}_4^+| = 0,013$, $|\alpha, \alpha'\text{-dipiridilo}| = 1,44 \times 10^{-3}$). El método propuesto de determinación de Ag se aplicó a su determinación en películas fotográficas con excelentes resultados.

También se han desarrollado métodos cinéticos para la determinación de Br^- y Au(III) basados en su efecto catalítico en la oxidación del 4-(1'H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-1-naftol con bromato y peroxidisulfato, respectivamente.⁷⁷

Actualmente, llevamos muy avanzado el estudio de la cinética diferencial de los iones Cu(II) y Co(II) y Co(II) y Ni(II), basada en la velocidad de formación de los complejos de estos iones con 3-(1'H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-2,6-diaminotolueno. Los resultados obtenidos hasta el momento nos animan a seguir intentando nuevos estudios y determinaciones.

Finalmente, hemos realizado, con varios de los compuestos sintetizados por nosotros, algunos estudios polarográficos. Las dificultades encontradas son muchas, principalmente de adsorción en el electrodo y de solubilidad. No obstante, se han podido calcular los coeficientes de difusión de Ilkovic, Stackelberg, Matsuda y Koutecky, además de los parámetros cinéticos.^{78, 79}

Por otra parte, la onda de reducción polarográfica de los azo-derivados no se ve desplazada en los azo-derivados en presencia de iones metálicos sino que se desdobra en dos, la primera de las cuales es la propia de la reducción del azo-compuesto y la segunda la de reducción del correspondiente complejo. Dado que este desdoblamiento sólo ocurre en márgenes de pH muy específicos de la formación del complejo, la selectividad que puede alcanzarse resulta ser bastante grande. Por otra parte, la aplicación de métodos de pulso o de pulso derivado permite aumentar grandemente la sensibilidad de la determinación.

TABLA IV

Siglas	Nombre complejo
(TAMR)	4-(2'-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol
(MTAMR)	4-(4'-metil-2'-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol
(DMTAMR)	4-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol
(BTAMR)	4-(2'-benzotiazolilazo)-2-metil-resorcinol
(γ -TAAR)	Acido 2,6-dihidroxi-3-(2'-tiazolilazo)-benzóico
(DMTADHBA)	Acido 4-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-dihidroxibenzóico
(NTAR)	4-(4'-nitro-2'-tiazolilazo)-resorcinol
(NTAMR)	4-(4'-nitro-2'-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol
(TADMP)	2-(2'-tiazolilazo)4,6-dimetilfenol
(DMTADMP)	2-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-4,6-dimetilfenol
(BTADMP)	2-(2'-benzotiazolilazo)-4,6-dimetilfenol
(BrBTADMP)	2-(6'-bromo-2'-benzotiazolilazo)-4,6-dimetilfenol
(TADHP)	3-(2'-tiazolilazo)-2,6-dihidroxipiridina
(MTADHP)	3-(4'-metil-2'-tiazolilazo)-2,6-dihidroxipiridina
(DMTADHP)	3-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-dihidroxipiridina
(2,6-TADAT)	3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno
(2,6-TADAB)	3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno
(2,6-TADAP)	3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina
(MTADAP)	3-(4'-metil-2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina
(DMTADAP)	3-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina
(TADABA)	Acido 2-(2'-tiazolilazo)-3,5-diaminobenzóico
(DMTADABA)	Acido 2-(4', 5'-dimetil-2'-tiazolilazo)-3,5-diaminobenzóico
(TrADAT)	3-(1'H-1', 2', 4'-triazolilazo)-2,6-diaminotolueno
(TrANAS)	Acido 2-(1'H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-1-naftilamina-3,6-disulfónico
(MIACIF)	2-(5'-metil-3'-isoxazolilazo)-4-clorofenol
(MIAMF)	2-(5'-metil-3'-isoxazolilazo)-4-metilfenol
(MIAMOF)	2-(5'-metil-3'-isoxazolilazo)-4-metoxifenol
(MIAR)	4-(5'-metil-3'-isoxazolilazo)-resorcinol
(TrAMR)	4-(1-H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-2-metilresorcinol
(ETDAMOF)	4-(5'-etil-1', 3', 4'-tiadiazolil-3'-azo)-4-metoxifenol
(TrADHN36-DS)	Acido 2-(1'H-1', 2', 4'-triazolil-3'-azo)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico
(4Cl-DFIAF)	2-(4', 5'-difenil-2'-imidazolilazo)-4-clorofenol

REFERENCIAS

1. V. GONZÁLEZ DÍAZ, C. SÁNCHEZ-PEDREÑO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Inf. Quím. Anal.*, 28, 211 (1974).
2. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, F. GARCÍA MONTELONGO y V. GONZÁLEZ: *An. Quím.*, 71, 79 (1975).
3. F. GARCÍA MONTELONGO y J.A. LÓPEZ CANCIO: *Inf. Quím. Anal.*, 30, 197 (1976).
4. F. GARCÍA MONTELONGO y J.A. LÓPEZ CANCIO: *An. Quím.*, 73, 248 (1977).
5. J.A. LÓPEZ CANCIO, F. GARCÍA MONTELONGO J.M. CASTRESANA y R. PÉREZ OLMOS: *Inf. Quím. Anal.*, 31, 153 (1977).
6. F. GARCÍA MONTELONGO y R. PÉREZ OLMOS: *An. Quím.*, 73, 1136 (1977).
7. F. GARCÍA MONTELONGO y R. PÉREZ OLMOS: *An. Quím.*, 74, 937 (1978).
8. J.J. ARIAS, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 74, 606 (1978).
9. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS y J.P. PÉREZ TRUJILLO: *An. Quím.*, 74, 1508 (1978).
10. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS, M.L. PÉREZ PONT y F. JIMÉNEZ: *An. Quím.*, 75, 557 (1979).
11. F. GARCÍA MONTELONGO, A. AFONSO, A. ASIN y V. GONZÁLEZ: *Afinidad*, 36, 146 (1979).
12. V. GONZÁLEZ, A. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 75, 865 (1979).
13. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 76B, 452 (1980).
14. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS y F. JIMÉNEZ: *Microchem. J.*, 25, 410 (1980).
15. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS y M.L. PÉREZ PONT: *An. Quím.*, 76B, 392 (1980).
16. R. PÉREZ OLMOS, M.L. PÉREZ PONT y F. GARCÍA MONTELONGO: *Afinidad*, 36, 41 (1981).
17. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS y F. JIMÉNEZ: *Analisis*, 9, 400 (1981).
18. J.J. ARIAS, B. GALVÁN, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 77B, 379 (1981).
19. J.J. ARIAS, L. GALINDO, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 1, 153 (1982).
20. J.J. ARIAS, L. GALINDO, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 79B, 178 (1983).

21. V. GONZÁLEZ, A. AFONSO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, *80B*, 88 (1984).
22. A. AFONSO, V. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, *80B*, 93 (1984).
23. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ, S. SUÁREZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, *3*, 193 (1984).
24. M.L. PÉREZ PONT, M.J. SÁNCHEZ, A. FRANCISCO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Mikrochim. Acta*, *1986I*, 183.
25. V. GONZÁLEZ y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: *Inf. Quím. Anal.*, *29*, 11 (1975).
26. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO y V. GONZÁLEZ: *An. Quím.*, *71*, 158 (1975).
27. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, J.J. ARIAS y D. VALIDO: *Inf. Quím. Anal.*, *30*, 126 (1976).
28. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, V. GONZÁLEZ y J.J. ARIAS: *An. Quím.*, *73*, 71 (1977).
29. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, F. POLO y V. GONZÁLEZ: *An. Quím.*, *74*, 35 (1978).
30. C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, V. GONZÁLEZ y F. POLO: *An. Quím.*, *74*, 1502 (1978).
31. M.A. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ: Tesina de Licenciatura, Fac. Quím., Univ. La Laguna, 1987.
32. B. SANTANA, M.J. SÁNCHEZ, J.J. ARIAS y F. GARCÍA MONTELONGO: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, en prensa.
33. M.J. SÁNCHEZ, B. SANTANA, V. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *J. Coord. Chem.*, pte. publicación.
34. J.J. ARIAS, B. SANTANA y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, en prensa.
35. F. GARCÍA MONTELONGO, V. GONZÁLEZ y C.R. TALLO: *Analyst*, *104*, 1091 (1979).
36. V. GONZÁLEZ, C.R. TALLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, *76B*, 285 (1980).
37. F. GARCÍA MONTELONGO C.R. TALLO y V. GONZÁLEZ: *Analyst*, *105*, 762 (1980).
38. V. GONZÁLEZ, C.R. TALLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, *76B*, 460 (1980).
39. F. GARCÍA MONTELONGO V. GONZÁLEZ y C.R. TALLO: *Analisis*, *9*, 353 (1981).
40. V. GONZÁLEZ, C.R. TALLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Analyst*, *106*, 1224 (1981).
41. J.J. ARIAS, M.L. PÉREZ PONT y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, *77B*, 353 (1981).
42. F. GARCÍA MONTELONGO, V. GONZÁLEZ y C.R. TALLO: *Microchem. J.*, *27*, 194 (1982).

43. V. GONZÁLEZ, C.R. TALLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 79B, 83 (1983).
44. J.J. ARIAS, J. JIMÉNEZ, A.I. JIMÉNEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 79B, 248 (1983).
45. M.L. PÉREZ PONT, M.J. SÁNCHEZ, F. BRITO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 3, 219 (1984).
46. B. GALLO, R.M. ALONSO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 4, 185 (1985).
47. B. GALLO, M. AGUILAR y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 81, 240 (1985).
48. M.L. PÉREZ PONT, M.J. SÁNCHEZ, F. BRITO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 81, 245 (1985).
49. A. FRANCISCO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 4, 447 (1985).
50. A. FRANCISCO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 4, 441 (1985).
51. A. FRANCISCO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 82B, 170 (1986).
52. V. GONZÁLEZ, M.J. SÁNCHEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 5, 335 (1986).
53. M.L. PÉREZ PONT, M.J. SÁNCHEZ, J.J. ARIAS, V. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, en prensa.
54. V. GONZÁLEZ, M.J. SÁNCHEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *Afinidad*, en prensa.
55. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: *An. Quím.*, en prensa.
56. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: *An. Quím.*, en prensa.
57. A. GONZÁLEZ, V. GONZÁLEZ, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 78B, 351 (1982).
58. F. GARCÍA MONTELONGO, J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: *Mikrochim. Acta*, 1983(II), 349.
59. J.P. PÉREZ TRUJILLO, J.J. ARIAS, L. GALINDO y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 79B, 78 (1983).
60. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ, J.P. PÉREZ TRUJILLO y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 2, 215 (1983).
61. J.J. ARIAS, J.P. PÉREZ TRUJILLO, M.L. PÉREZ PONT y F. GARCÍA MONTELONGO: *Microchem. J.*, 29, 119 (1984).
62. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ, A.I. JIMÉNEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *An. Quím.*, 80B, 247 (1984).
63. J.J. ARIAS, J.P. PÉREZ TRUJILLO, J.P. REYES, M.Z. SOSA y F. GARCÍA MONTELONGO: *Quím. Anal.*, 3, 211 (1984).
64. M.J. SÁNCHEZ, A. FRANCISCO, F. JIMÉNEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: *Talanta*, pte. publicación.
65. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: *Quím. Anal.*, en prensa.
66. M.Z. SOSA FERRERA: Tesis de Doctorado, Universidad de La Laguna, 1986.

67. A. GONZÁLEZ, V. OJEDA, V. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: Quím. Anal., en prensa.
68. A. GONZÁLEZ y V. GONZÁLEZ: An. Quím., en prensa.
69. A. GONZÁLEZ, V. GONZÁLEZ y F. GARCÍA MONTELONGO: Quím. Anal., en prensa.
70. L. SOMMER: Folia. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkiniana, Brno, *1*, 1 (1964).
71. F.J.C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI y L.G. SILLEN: Acta Chem. Scand., *10*, 203, (1965).
72. L.G. SILLEN y B. WARNQVIST: Arkiv Kemi, *31*, 377 (1968).
73. N. INGRI, W. KAKOLOWICZ, L.G. SILLEN y B. WARNQVIST: Talanta, *14*, 1261 (1967).
74. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: An. Quím., en prensa.
75. O. YAMAUCHI, H. TANAKA y T. UNO: Talanta, *15*, 459 (1968).
76. J.J. ARIAS y O. HERNÁNDEZ: Quím. Anal., en prensa.
77. J.J. ARIAS, F. JIMÉNEZ y A.I. JIMÉNEZ: Quím. Anal., en prensa.
78. J.J. ARIAS, C. SÁNCHEZ-PEDREÑO y J.P. PÉREZ TRUJILLO: Quím. Anal., *30*, 183 (1976).
79. T. GORGES MIQUEL, M.P. MONZÓN GONZÁLEZ, J.J. ARIAS y F. GARCÍA MONTELONGO: An. Quím., en prensa.