

Tesis de Posgrado

Dosaje fotocolorimétrico del ión ferroso

Beguet, Adolfo J. L.

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Beguet, Adolfo J. L.. (1944). Dosaje fotocolorimétrico del ión ferroso. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0417_Beguet.pdf

Cita tipo Chicago:

Beguet, Adolfo J. L.. "Dosaje fotocolorimétrico del ión ferroso". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0417_Beguet.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, y el beta-nitroso-alfanaftol respectivamente, en fase acuosa y en fase acetato de etilo, usando los fotómetros de Pulfrich y Hellige. Límites de cumplimiento.

Efecto interferente de los iones Ni^{++} , Cu^{++} , Cr^{+++} y Fe^{+++} , en los dosajes anteriores. Límites de cumplimiento.

Dosaje fotocolorimétrico del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol y el beta-nitroso-alfanaftol, respectivamente, en fase acetato de etilo, usando los fotómetros de Pulfrich y Hellige. Límites de cumplimiento. Desviaciones a la ley de Beer, con algunas aplicaciones a los casos tratados.

Causas de error en los métodos fotométricos.

Estudio crítico comparativo entre los fotómetros visuales y fotoeléctricos.

TESIS

presentada para optar al título de Doctor en Química

por

A D O L F O J. L. B E G U E T

tesis 117

A MIS PADRES Y ESPOSA

-TEMPUS OPTIMUS MAGISTER EST-

Es deber de gratitud dejar constancia de mi muy especial agradecimiento;

Al Doctor Reinaldo Vancossi, maestro y amigo, por su tan acertado como gentil asesoramiento;

al Doctor Adolfo Elías, quien tan espontáneamente me ofreció no solamente los laboratorios de la Oficina Química Nacional de Rosario, sino también sus eficientes indicaciones y consejos;

y al Doctor Teodoro J. Combes, quien con tanta amabilidad, puso a mi entera disposición, los aparatos para espectrofotometría que posee el Instituto de Fisiología de la Facultad de Medicina del Litoral.

Ventajas de la fotocolorimetría sobre la colorimetría.-

Muy numerosas son las ventajas, que presentan los métodos fotométricos sobre los colorimétricos, y queremos señalar desde el principio, las más importantes, que justifican su amplio uso en los laboratorios químicos, ya sea con fines industriales, de investigación o biológicos.

1. Evita el uso de soluciones testigo, que deben de ser preparadas frecuentemente y de manera muy cuidadosa. Además no siempre la solución testigo está exenta del ataque por parte de la luz, del aire o de los microorganismos, y su conservación se hace difícil. Para establecer el coeficiente de extinción específico es necesario preparar una solución tipo, pero una sola vez, pues obtenido el valor de ϵ_0 de $\epsilon^{1\%}$, este servirá mientras no varíen las condiciones de producción de la reacción. En el caso de las soluciones que siguen la ley de BEER, bastará una sola solución tipo para poder establecer el valor de ϵ_0 de $\epsilon^{1\%}$.

Aun en el caso de que la reacción no siga la ley de BEER, establecida la curva de extinción a concentración, se puede evitar la preparación de las soluciones testigo.

Esto constituye una simplificación de las técnicas, que merece ser tenida muy en cuenta, si se piensa que la mayor parte del tiempo empleado en los laboratorios se ocupa en la preparación de soluciones tipo.

2. El método colorimétrico nos suministra solo valores relativos, mientras que el método fotométrico da valores absolutos, que pueden ser comparados con los obtenidos por otros métodos, siempre que los resultados estén expresados en las mismas unidades.

3. La exactitud de las mediciones es en los métodos colorimétricos, de alrededor de 5%, mientras que en los métodos fotométricos es del orden de 1%.

Esto se explica, puesto que, por razones de orden fisiológico, relacionadas con la sensibilidad del ojo, la comparación de intensidades luminosas es más fácil y exacta que la comparación de colores, lo cual constituye una ventaja apreciable de la fotocolorimetría sobre la colorimetría.

Al ojo humano de acuerdo a la ley de WEBER-FECHNER^{(1),(2)}, que establece una cierta relación entre el estímulo y la sensibilidad, se pueden apreciar diferencias de intensidades del I%, pero no pueden diferenciarse colores en la misma proporción. Todo esto en cuanto a los fotómetros visuales.

En los fotómetros a célula fotoeléctrica, si bien el error subjetivo está condicionado por la lectura del dial, el error es también de alrededor del I%, debido a dificultades provenientes de los circuitos utilizados, y de la construcción de las células fotoeléctricas,

4. La observación fotométrica en el punto de máxima absorción de la intensidad luminosa, asegura la eliminación de los colores parásitos, que interfieren notablemente en la colorimetría simple, o colorimetría relativa como también se la llama.

5. Finalmente, solo la fotometría permite la determinación exacta de la mezcla de dos colores diferentes que presentan absorción selectiva en diferentes regiones del espectro.

Generalidades.- Los fotómetros o fotocolorímetros son aparatos destinados a medir comparativamente la intensidad luminosa, transmitida por una sustancia con respecto a la intensidad luminosa incidente, es decir, miden la absorción de la luz .

Estos aparatos pueden ser usados para la determinación de la absorción de la luz en medios sólidos, líquidos o gaseosos. Pero a nosotros nos interesan en particular los dispositivos empleados para las soluciones .

También pueden ser empleados estos aparatos en la medida de la absorción en las diferentes regiones del espectro, visible, infrarrojo, o ultravioleta, pero solo los métodos de observación en la región visible del espectro serán considerados.

Los fotómetros o fotocolorímetros están destinados a llenar dos finalidades:

1a. Seleccionar una haz luminoso de longitud de onda determinada, con el cual se trabaja y que corresponde a la zona de máxima absorción de la sustancia que se analiza.

2a. Medir la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente.

La elección del método para obtener un haz luminoso homogéneo, de longitud de onda conocida, tiene gran importancia práctica porque de él depende la mayor o menor especificidad o selectividad del aparato.

La realización de este propósito ha sido conseguida de dos maneras: Con el empleo del monocromador y con el uso de filtros .

El monocromador es un aparato en el cual la luz blanca se hace pasar a través de un prisma que descompone el haz luminoso fundamental y permite obtener radiaciones casi puras, es decir, comprendidas en una zona del espectro, que abarca una longitud de onda de 50 Å o sea 5 mμ.

En este caso se obtiene un buen tipo de luz, prácticamente monocromática , pero, en general, la intensidad luminosa no es muy grande.

Los filtros son cuerpos o soluciones coloreadas que se intercalan en el

trayecto del haz luminoso y que solo dejan pasar las radiaciones que corresponden a su color . Son menos específicos que el monocromador, pues dan, en general, un haz luminoso que comprende una región del espectro de unos $250 \text{ \AA}$ o $25 \text{ m\mu}$. Raramente son más específicos. Tienen la ventaja de ser menos costosos y de mas fácil manejo.

A pesar de la diferencia que existe entre la selectividad de los filtros y el monocromador, los resultados obtenidos con ambos métodos son semejantes, cuando se dispone del filtro apropiado para la determinación.

Los filtros que se conocen actualmente están comprendidos en dos grandes categorías: a) filtros sólidos y b) filtros líquidos.

Los filtros sólidos son los de uso más general y se construyen de dos clases , de vidrio y de gelatina.

Los filtros de vidrio están constituidos por vidrios coloreados de composición definida y que han sido estudiados espectrográficamente para establecer la longitud de onda que corresponde a su zona de máxima transparencia y las longitudes de onda vecinas a las que son permeables ;tales son los filtros de Jena o de Cornig. Tienen la ventaja indiscutible de su estabilidad.

Los filtros de gelatina están constituidos por capas de gelatina coloreadas, montadas sobre vidrios incoloros. Son menos estables que los anteriores, pero tienen la ventaja de ser más transparentes, es decir, de absorber menos radiaciones .

Los filtros líquidos están constituidos por soluciones de sustancias colorantes de composición química definida y cuya absorción se conoce por estudios previos de espectrofotometría . Se utilizan colocandolos en cámaras apropiadas. Su uso está menos generalizado que el de los filtros. La medida de la intensidad luminosa en los fotómetros puede realizarse por diversos métodos.

En algunos como el aparato de EULFRICH, la medida de la intensidad luminosa se realiza por medios mecánicos, reduciendo la superficie de entrada del haz luminoso; en otros, como el LEIFO, la intensidad de la luz se redu-

ce por prismas de polarización o Nicolls, y finalmente, en otros, como en el aparato de Clifford, la intensidad de luz se varía por medio de una cuña neutra que debe calibrarse para establecer su posición en cada método. De acuerdo a la técnica cómo se realiza, la observación de la igualdad de intensidad luminosa, los fotómetros pueden catalogarse en dos grupos: fotómetros visuales y fotómetros fotoeléctricos. En principio, las dos formas de observación son intercambiables.

En los fotómetros visuales, la comparación de intensidades luminosas se hace por medio de la visión directa del observador. Presentan el error subjetivo, dependiente de la capacidad del observador en la comparación de intensidades luminosas. Esta causa de error se disminuye fuertemente con la práctica, y entonces se consigue obtener resultados del mismo orden de exactitud, que con los métodos fotoeléctricos más precisos.

En los fotocolorímetros, fotoeléctricos la comparación de intensidades luminosas, se realiza por células fotoeléctricas, que tienen la gran ventaja de evitar el error subjetivo de apreciación de intensidades. Se emplean distintos tipos de células, que no entraremos a considerar en particular aquí, los modelos más difundidos no miden directamente la absorción de la luz y están generalmente calibrados en unidades arbitrarias.

Estos aparatos pertenecen a dos categorías, según utilicen una o dos células fotoeléctricas en la comparación.

Cuando se usa una sola célula fotoeléctrica, la respuesta de la célula a la luz transmitida por un rayo luminoso único, se mide con galvanómetro sensible o un microamperímetro y se calibra la variación observada en el aparato de medida para distintas concentraciones de la sustancia estudiada, obteniéndose una calibración empírica. Estos aparatos exigen de la fuente luminosa, una corriente de intensidad constante.

Los aparatos con dos células fotoeléctricas, no exigen corriente de intensidad constante, pues las variaciones de la corriente no admite que afectaría a las dos células por igual y los errores se compensarían. En estos aparatos, dos rayos luminosos de una fuente única, inciden sobre las dos células fotoeléctricas y la igualdad de iluminación está dada por un galvanómetro, usado como indicador cero.

Estos aparatos, pese a tener pequeños defectos inherentes a la construcción de la célula fotoeléctrica, son los aparatos del presente. Más aún, con el adelanto que se alcanzará pronto en la construcción y bajo costo de las células fotoeléctricas, serán sin lugar a dudas, los aparatos ideales del laboratorio analítico del mañana.

Descripción del Fotómetro de Pulfrich

Principio- En principio el aparato consiste en una fuente de luz única , que emite dos rayos paralelos de igual intensidad (1°) Uno de los rayos pasa por la solución, cuya absorción se quiere medir. Este rayo luminoso sufre una disminución en su intensidad, que depende de la concentración de la solución. El otro rayo luminoso atraviesa un espesor igual de una solución de compensación. En el trayecto de este rayo luminoso o en los dos, existe un sistema mecánico, que permite reducir la entrada de luz hasta igualarla con la que ha pasado por el sistema absorbente y que mide la reducción de la intensidad luminosa del rayo inicial, es decir , mide la extinción .

Los dos haces luminosos se concentran sobre un ocular común, que permite la comparación de las intensidades de ambos rayos, previo pasaje por filtros de transparencia conocida.

Se trata entonces, de acuerdo a lo dicho anteriormente, de un fotómetro que mide la reducción de la intensidad luminosa por medios mecánicos, que utiliza luz monocromática proveniente de filtros de gelatina y que compara la intensidad de iluminación por el método visual.

Fotocolorímetro de Pulfrich ^{(3),(3')(4)} - El aparato consta esencialmente de dos partes:

1. La fuente luminosa y
2. El aparato de medida o fotómetro, propiamente dicho.

El esquema de la figura 1 nos servirá de base para su descripción.

El aparato de iluminación (Y), está constituido por una semi-esfera (e) de metal, en cuya parte posterior puede adaptarse un portalámpara que sostiene una lámpara NITRA (f).

La lámpara NITRA de 8 voltios, está constituida por dos hilos gruesos de diferente longitud, en cuya extremidad se halla fija la espiral de incandescencia. La lámpara se coloca en su soporte de la caja de iluminación, de manera que el hilo grueso más largo quede hacia abajo y que ambos hilos estén en posición paralela con respecto al eje del aparato. Con esto se evita que los hilos mencionados puedan interceptar el haz luminoso que la lámpara

proyecta hacia ambos lados. La lámpara está unida a la red principal por una resistencia conveniente.

Por tornillos colocados en la caja puede centrarse la posición de la lámpara. La figura 2 muestra la construcción de la lámpara.

A cada lado de la lámpara, dentro de la caja de iluminación, existen dos espejos que están señalados con la letra g, colocados simétricamente e inclinados en 45°, que reflejan la luz de la lámpara, dando dos haces luminosos paralelos, cuyos rayos se concentran al pasar por dos lentes convexas, simétricas, colocadas sobre armaduras metálicas cilíndricas, (h). Estas armaduras están provistas en su parte anterior de dos ranuras que permiten colocar vidrios despulidos que dan una luz difusa homogénea y evitan la aparición de la imagen del filamento de la lámpara sobre el ocular. Existe también una lámpara a vapores de mercurio, llamada Hagephot, que produce luz monocromática de longitud de onda determinada, debiendo usarse con fil-

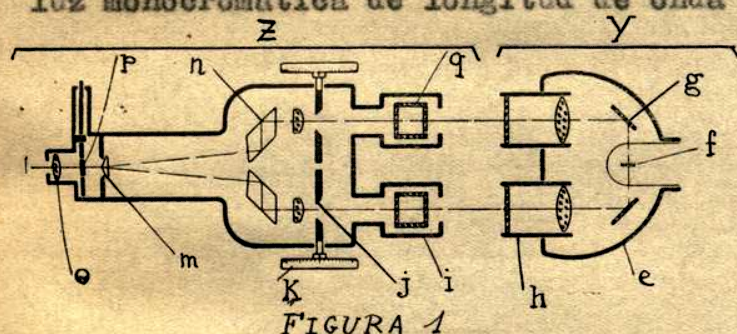


FIGURA 1

ESQUEMA DEL FOTOMETRO DE PULFRICH PARA FOTOCOLORIMETRIA
tros especiales.

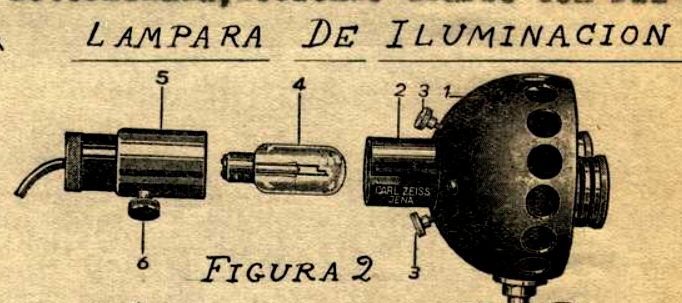


FIGURA 2

1, CAJA; 2, SOPORTE DEL PORTALAMPARA; 3, TORNILLO CENTRADO LAMPARA; 4, LAMPARA; 5, PORTALAMPARA; 6, TORNILLO FIJACION PORTALAMPARA.

El fotómetro (2) está constituido por una caja cuya pared, frente a la lámpara, lleva dos aberturas cilíndricas (1), por donde penetran los rayos luminosos. Por detrás de ellas están dispuestos dos diafragmas cuadrados de AUBERT-FÖSTER, (j); cada uno de ellos unido por un eje a un tambor graduado (k), cuyo movimiento permite variar la abertura y mide la superficie de los diafragmas y, por lo tanto, la extinción.

Detrás de cada diafragma se halla colocada una lente planoconvexa (1), y a continuación un prisma de doble reflexión^(h), que concentra los dos rayos luminosos sobre un pequeño prisma (m), recogiendo sobre el ocular (o)

Mirando por este ocular, el observador ve un campo luminoso, circular, dividido en dos partes iguales por una línea vertical. Como los haces luminosos se cruzan al atravesar el prisma cada semicírculo corresponderá a 1 haz luminoso proveniente del lado opuesto.

Cuando la iluminación es correcta y ambos diafragmas tienen la misma abertura (igual superficie), la intensidad luminosa de los dos semicírculos es igual. Entre el ocular (o) y el prisma (m) se halla colocado un disco giratorio (p), que lleva los filtros de vidrio. Este dispositivo permite rápidamente cambiar el filtro. En la fig. 1 están señalados los trayectos recorridos por los rayos luminosos.

El ocular está provisto de un sistema de enfoque para la línea divisoria del campo circular y, tiene conectado un telémetro que permite cerciorarse rápidamente de la igualdad de iluminación de los dos campos.

Las aberturas circulares (i) del fotómetro permiten fijar sobre ellas los porta-cubas (q), que sirven para sostener las cubas que se interponen en el trayecto de cada rayo luminoso: una destinada a la solución a investigar y la otra al líquido de compensación.

Existen diversos modelos de porta-cubas intercambiables. Un modelo para las cubas normales de espesor variable entre 1 y 50 milímetros, otro para microcámaras de espesor inferior a un milímetro, otro destinado a sostener microcubas de espesor variable entre 10 y 50 milímetros, y finalmente soportes especiales, aislados del aparato, que sólo pueden usarse con el aparato armado sobre banco óptico y que sirven para sostener cubas de espesores variables entre 100 y 300 milímetros.

El aparato puede disponerse vertical u horizontalmente. Esta última es la disposición más cómoda para el trabajo corriente.

La disposición horizontal puede ser lograda por un dispositivo a columna o por medio de un banco óptico (fig 3). El banco óptico presenta ventajas evidentes, pues permite mayor movilidad de las diferentes piezas del aparato.

El aparato de medida constituido por el diafragma (j) y el tambor (k),

El dispositivo está representado esquemáticamente en la fig.4. Es un diafragma metálico de Aubert-Föster, cuya ventana cuadrada puede cambiar de superficie, moviendo el tambor(k). La imagen de la ventana puede obtenerse sobre el telémetro colocado delante del ocular, que permite reconocer cuándo ambos diafragmas tiene igual abertura.

El tambor lleva una graduación única de 0 a 100 en los aparatos antiguos. Esta graduación corresponde en porcentaje a la superficie de la ventana cuadrada. La superficie de la ventana es una función cuadrática del ángulo de giro del tambor. Su lectura da directamente el porcentaje de luz que pasa por ella, es decir, mide comparativamente la transparencia T.

En los aparatos modernos el tambor lleva dos graduaciones. Una en negro del lado exterior dividida en 100 partes y que corresponde a la graduación de los aparatos antiguos. La otra en rojo y colocada del lado interior del

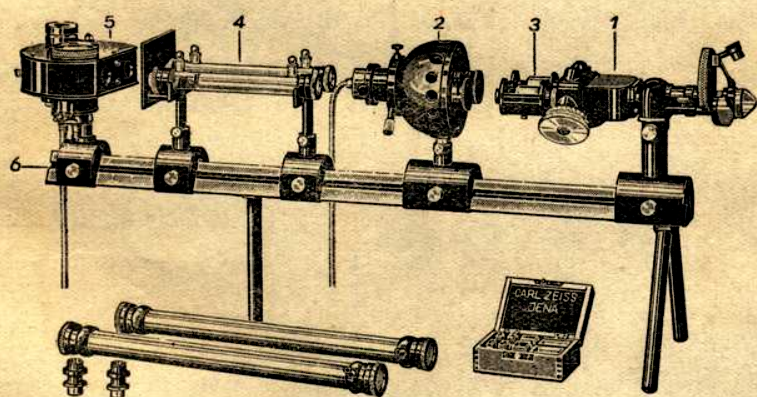


FIGURA 3

DISPOSICION DEL FOTOMETRO

SOBRE BANCO OPTICO

- (1) FOTOMETRO; (2) LAMPARA;
(3) PORTA CUBETAS; (4) TUBOS DE
ABSORCION; (5) NEFELOMETRO;
(6) BANCO OPTICO.

Se ve ademas un juego de cubas normales, macrocubas y microcubas.

tambor es una escala logarítmica que da directamente el valor de la extinción ϵ o E .

Entre ambas escalas existe la relación siguiente :

$$\epsilon = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{100}{T}$$

Esta doble escala presenta ventajas apreciables, pues generalmente es necesario calcular la extinción para efectuar los cálculos definitivos de concentración.

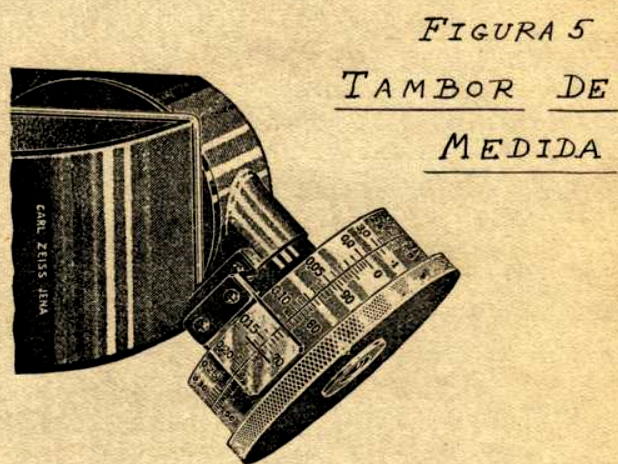
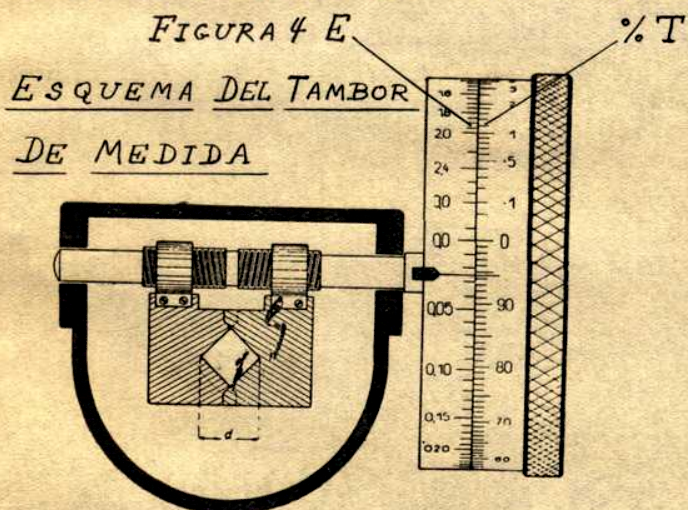
La graduación del tambor se desliza por detrás de una pequeña placa de vidrio que lleva inscripta una línea horizontal de referencia, a cuya altura deben hacerse las lecturas (fig 5). Existen tablas en los manuales más corrientes que permiten hallar rápidamente el valor de la extinción ϵ cuan-

do el aparato no da más que la transparencia T.

La lectura sobre la escala de transparencias es más útil que la lectura sobre la escala de las extinciones cuando se trata de sustancias que tienen mucha absorción, pues el valor puede obtenerse con más precisión.

Cálculo de la graduación del tambor - Hemos dicho que la graduación del tambor da directamente el porcentaje de luz que pasa por la ventana y por lo tanto, debe existir una relación estricta entre ella y la rotación del tambor.

Sabemos que la intensidad de la luz I, que sale por la ventana cuadrada del diafragma, es proporcional a su superficie. Dada la construcción del diafragma pueden establecerse la superficie de la ventana en función de la diagonal (d) que le corresponde (fig 4), y ésta a su vez del ángulo



gulo de giro del tambor de medida. El valor de (d) puede variar entre 0 y (cuando está cerrado) y un cierto valor máximo (completamente abierto) y el ángulo de giro del tambor variará entre 0 (entonces $d = 0$) y 360° o sea una vuelta completa del tambor (entonces $d = \text{máximo} = 12 \text{ mm}$).

La superficie de la ventana es proporcional al cuadrado de la diagonal d de la abertura cuadrada del diafragma y como la superficie mide indirectamente la intensidad de la luz que pasa, la relación puede expresarse por la ecuación:

$$I = \frac{1}{(12)^2} d^2.$$

Como el valor de d^2 es proporcional al ángulo de giro:

$$d^2 = \left(\frac{\alpha}{360^\circ} \right)^2 (12)^2$$

entonces:

$$I = \left(\frac{\alpha}{360^\circ} \right)^2.$$

De acuerdo a esta ecuación, la intensidad luminosa variará entre 0, cuando $\alpha=0$, y 1, cuando $\alpha=360^\circ$.

Inversamente, es posible medir la intensidad luminosa si se conoce el ángulo de giro α del tambor de medida, pues de la ecuación anterior tenemos:

$$I = \left(\frac{\alpha}{360^\circ} \right)^2 \qquad \alpha^2 = I \times (360^\circ)^2.$$

y extrayendo la raíz cuadrada, resulta:

$$\alpha = 360^\circ \times \sqrt{I}$$

que nos dice que si α es 0° , entonces I tendrá que ser 0 también y cuando $\alpha=360^\circ$, es entonces $I=1$.

Si el espacio comprendido por una vuelta completa del tambor se divide en 100 partes, entonces cada valor expresa un porcentaje.

El desarrollo de esta ecuación esta representado por la curva de la figura 6.

Aquí se ve bien que el valor de intensidad luminosa es proporcional al cuadrado del ángulo de rotación () y no a . Esto permite obtener una graduación más regular en el tambor . Si se desarrolla la graduación del tambor en un plano fig. 6, se ve que las divisiones están más separadas en el extremo que corresponde a pequeñas intensidades que en el extremo de las grandes intensidades. Esto concuerda con las características de sensibilidad del ojo.

Si la superficie se relaciona al ángulo de rotación (y no al cuadrado) entonces se obtiene una recta.

En lo que antecede, hemos descripto el aparato de PULFRICH, para su utilización en la determinación de la concentración de sustancias coloreadas, pero es necesario hacer observar que el mismo aparato puede permitir otras clases de medida, cuando se le adaptan dispositivos apropiados. Así por ejemplo el aparato de PULFRICH puede ser utilizado como nefelómetro o como fluorómetro y también permite medidas de brillo, etc, pero en este

Graduación del tambor de medida

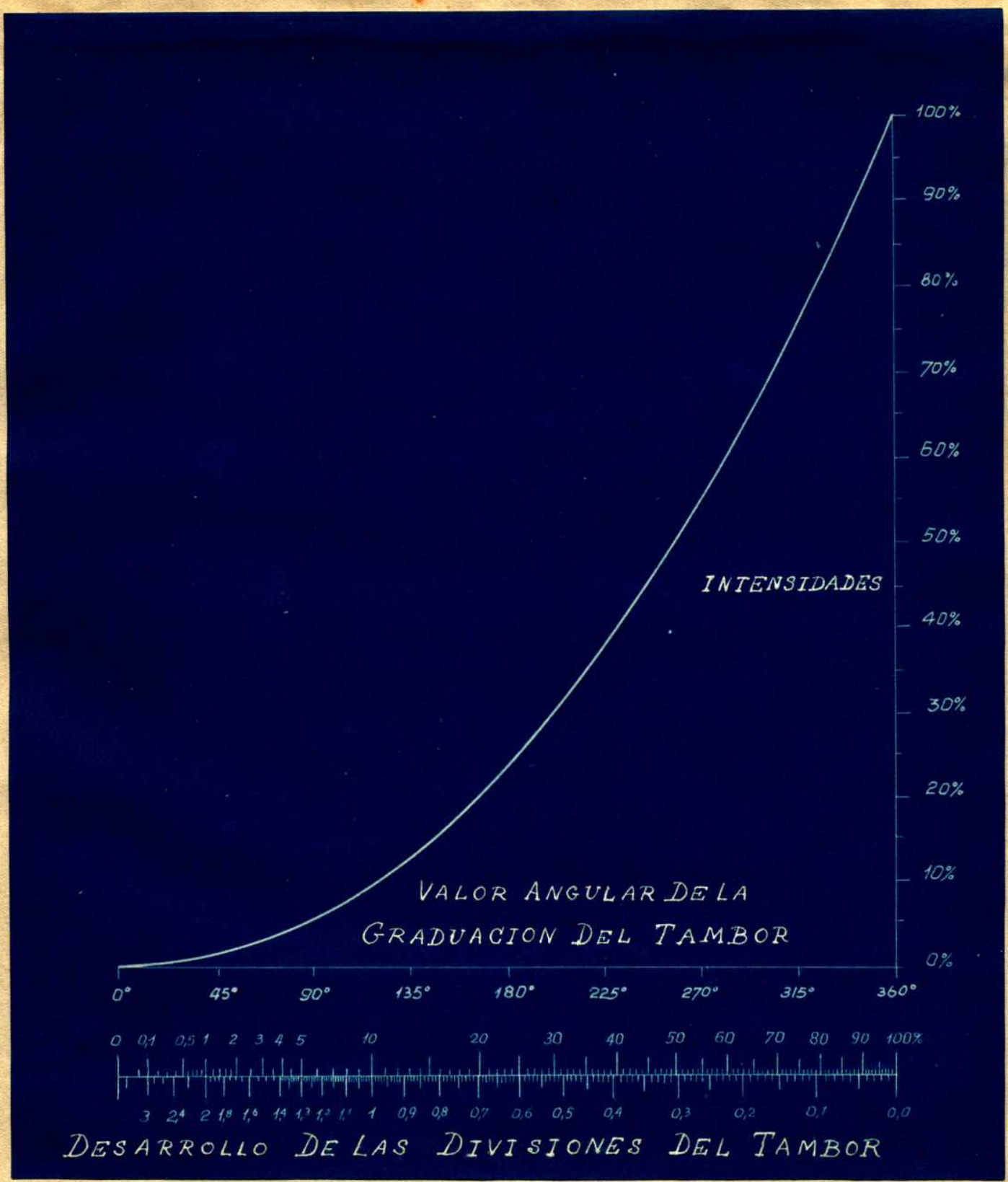


fig.6

trabajo no entraremos a considerar las aplicaciones antes mencionadas del aparato de PULFRICH .

Filtros espectrales - En el aparato que estamos describiendo la luz monocromática se obtiene por interposición, en el trayecto de los rayos luminosos, de filtros de gelatina, cuidadosamente seleccionados, denominados filtros S (espectrales). Cada filtro está provisto de una armadura metálica que permite fijarlo a presión, con ayuda de pinzas especiales en el disco porta-filtros.

Cada filtro está marcado con una S seguida de un número que expresa aproximadamente (multiplicado por 10) la longitud de onda de la luz que deja pasar más fácilmente, expresada en mμ . Así, la marca S 43 , significa que ese filtro deja pasar más fácilmente o tiene su máximo de transparencia en las radiaciones de longitud de onda 430 mμ (4300 Å) . Esto (ya lo hemos seña-

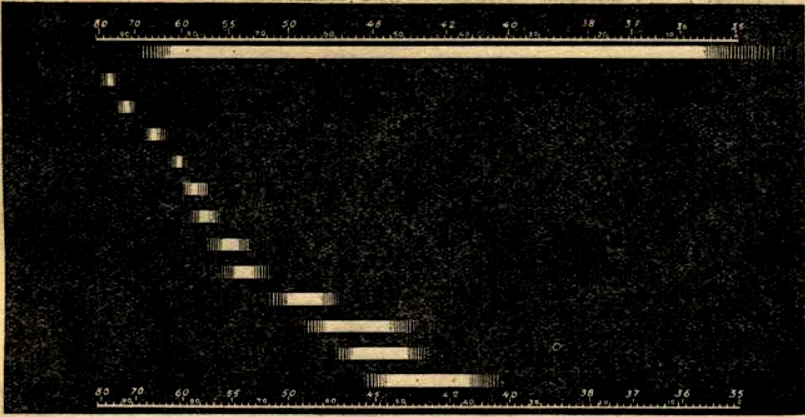


FIGURA 7
TRASPARENCIA DE LOS
FILTROS S (ESPECTRALES).

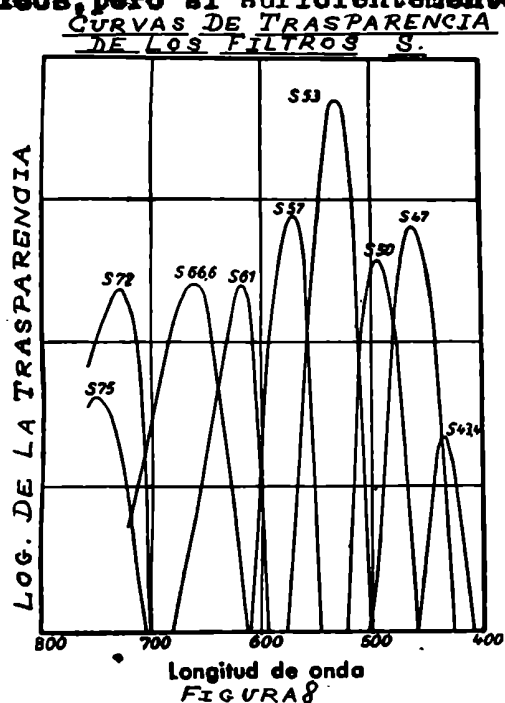
lado anteriormente) no significa que el filtro permita obtener luz monocromática de esa longitud de onda solamente, pues deja pasar también las radiaciones vecinas que se separan en 20 a 30 mμ de la longitud de onda más permeable. Esta transparencia, para las radiaciones vecinas varía de un filtro a otro y cuando menor sea el número de esas radiaciones que deja pasar, tanto más específico será el filtro.

El juego normal de filtros del fotómetro de PULFRICH está constituido por 9 piezas, cuyo centro de máxima transparencia están espaciados entre 430 y 750 mμ, dividiendo el espectro visible en 9 zonas que comprenden casi todas las longitudes de ondas intermedias entre los valores mencionados . Existen filtros S intermedios que permiten tener una mayor selectividad .

En la figura 7 se ven las bandas de absorción que presentan un juego de 12 filtros S, que permiten observar de qué manera se distribuyen entre cada filtro la longitud de onda que dejan pasar. Se ve por la pequeña banda de transparencia que presentan, que los filtros del rojo, del anaranjado, del verde, son más selectivos que los azules y violetas, que abarcan una zona más amplia del espectro.

En la figura 8 se pueden observar las curvas de transparencia por los 9 filtros S comunes del aparato.

De acuerdo a la curva de cada filtro, es que se le asigna el valor aproximado de máxima transparencia. Se ve aquí que los filtros no son monocromáticos, pero sí suficientemente selectivos como para ser usados en el análisis fotométrico. Cuanto más estrecha es la curva de transparencia, tanto más específico resulta el filtro porque excluye más radiaciones vecinas.



La superficie limitada en la curva representa el área de transmisión y todo lo que está fuera de ella es absorbido.

En términos generales puede decirse que el filtro deja pasar luz de máxima intensidad en su centro de gravedad y con intensidad decreciente a cada lado, de manera que a 30-40 mμ de

distancia de la vertical que pasa por su centro de gravedad sólo permite el pasaje de un décimo de la intensidad de las radiaciones de mayor transparencia.

Aún en su centro de máxima transparencia el filtro no deja pasar la totalidad (100%) de la luz que incide sobre él. La transmisión de un filtro para una longitud de onda fija, se refiere a la relación existente entre la luz que se transmite en la cara de salida del filtro y la que incide en la otra cara. Esta relación tiene un valor inferior a la unidad, lo que significa que se pierde luz en el pasaje a través del filtro. La pérdida está representada

por dos valores : a) la reflexión de la luz en cada cara, que se admite que tiene un valor de 8 a 9 % (8 centésimas a 9 centésimas), y b) la absorción propia por el espesor del vidrio y la capa de gelatina coloreada.

Tabla 1

Características de los filtros espectrales

Filtro	Máximo de transparencia en mμ	Centro de gravedad del filtro útil en mμ	Color aproximado del filtro
S 75	----	750	Rojo
S 72	----	729	Rojo brillante
S 66	679	666	Rojo brillante
S 61	620	619	Anaranjado
S 57	572	572	Amarillo verdoso
S 53	528	530	Verde
S 50	488	494	Azul
S 47	458	463	Azul violeta
S 43	----	434	Violeta

Manejo del fotómetro de PULFRICH

Regulación de la lámpara para obtener la igualdad de iluminación

Debemos ante todo colocar los dos tambores de medida en la posición de plena abertura (división 100 sobre el tambor). A continuación se interpone el filtro verde S53 por medio de la rotación del revolver portafiltros.

En general, se constata entonces una débil diferencia de iluminación entre las dos mitades del campo. Desplazando hacia el interior o exterior uno de los portacondensadores de la lámpara, se puede modificar ligeramente la iluminación en el sentido requerido.

Si la diferencia entre las iluminaciones es del orden del 10%, se puede compensar introduciendo un vidrio claro (que forma parte del equipo) en la 2ª ranura del portalámpara. Este procedimiento permite obtener una igualdad de iluminación con una aproximación de 1 a 2 %.

Esta regulación se puede controlar fácilmente, llevando uno de los tambores de medida a la división 50 aproximadamente, luego se hace girar el 2º tambor para obtener la igualdad de iluminación de los dos semicampos. Si el promedio de varias lecturas no presenta más que un desplazamiento de 1%, con relación a 50, es decir, cuando se lee en el tambor de 49,5 a 50,5, se puede considerar que la regulación realizada es satisfactoria.

Los errores que pueden provenir de pequeñas diferencias entre las iluminaciones, pueden, por otra parte, ser eliminados ulteriormente. Para ello se hacen dos lecturas, una sobre cada tambor, invirtiendo la posición de las cubetas que contienen las sustancias a analizar y el ensayo en blanco correspondiente.

La regulación de la igualdad de iluminación, puede ser suprimida si se desean realizar medidas fotométricas de acuerdo al método de sustitución.

Preparación de las cubas. Las cubas de vidrio deben ser limpiadas tan prolijamente como sea posible, pues de ello depende en parte la exactitud de las determinaciones.

Las cubas normales (que son las que nosotros usamos), cuyas paredes están soldadas entre sí, se limpian pasándoles primero un ácido fuerte, después una

lejía alcalina y luego abundante agua destilada.

El secado en estufa puede practicarse siempre que se use temperatura moderada y puede hacerse más rápido aún pasándoles primero alcohol y luego éter.

No es aconsejable secar las cubetas con trozos de papel de filtro, porque éste deja fibras adheridas a las paredes internas, que al quedar en suspensión en los líquidos pueden afectar sensiblemente las determinaciones. Lo más aconsejable es enjuagar dos o tres veces las cubas con el líquido que ha de usarse para efectuar las mediciones. Se tendrá además especial cuidado de tomar siempre las cubas por los costados en que no pasa la luz, puesto que, las manchas que dejarían los dedos en el vidrio, podrían afectar las lecturas.

Las cubas tienen, a nuestro criterio el defecto de tener forma de paralelepípedo y por consiguiente, de presentar varios ángulos que son difíciles de limpiar.

Ejecución de las medidas - Las condiciones que debemos observar para obtener buenas mediciones son las siguientes:

1°- Es conveniente instalar el fotómetro en una habitación que esté iluminada con luz difusa, no muy intensa y si fuese posible es mucho mejor aún, en un cuarto oscuro. Con ellos se evitan excitaciones visuales perniciosas puesto que, el ojo humano es mucho más sensible a la percepción de intensidades luminosas cuando no recibe excitaciones intensas.

2° Antes de comenzar el manejo del aparato es indispensable comprobar el centrado de la lámpara por cualquiera de los métodos que indican los folletos de la casa Carl Zeiss (Jena)⁽⁴¹⁾.

3° Suponiendo que se conocen las cubas del espesor más conveniente para nuestro caso, se llena una de ellas con la solución a investigar, y se coloca en el portacubas de la izquierda. La otra cuba de igual espesor, se llena con el líquido de compensación y se coloca en el otro portacubas. El líquido de compensación puede ser un ensayo en blanco de la reacción, o simplemente agua destilada, si los reactivos y el disol-

vente usado no tiene absorción apreciable para la longitud de onda usada en la experimentación.

Los líquidos en examen deben estar exentos de sustancias en suspensión y las caras de las cubas por donde pasa la luz deben estar perfectamente limpias.

4° - Se interpone en el trayecto luminoso el filtro necesario, girando para ello el ~~revólver~~ portafiltros de acuerdo con las indicaciones dadas anteriormente.

5° - Debemos enfocar el ocular, de manera que la línea de separación de los dos semicírculos sea bien nítida.

6° Colocar el tambor de medición de la izquierda, donde se encuentra la solución cuya extinción queremos determinar, en su máxima abertura, esto es en la división 0 de la escala roja o de extinciones, o en la 100 de la escala negra o de transparencia.

7°- Observando por el ocular, hay que tener muy en cuenta la posición del ojo, puesto que, si no coincide el centro del campo del aparato con la zona más sensible de la mácula lútea, no será fácil observar pequeñas variaciones de intensidades.

Es además muy importante, disponer la ojera que obtura el otro ojo, en posición cómoda para el operador. Ambos detalles son muy dignos de ser considerados pues inciden en forma importante sobre las determinaciones.

8°- Se mueve el tambor de medida a la derecha (lado en que está la cuba de compensación) lenta y regularmente hasta obtener la igualdad luminosa en los dos semicírculos; entonces, se lee el valor obtenido sobre dicho tambor. Conviene repetir la lectura haciendo girar el tambor, pero esta vez en sentido contrario. Sería aún aconsejable proceder a una tercera determinación.

No es recomendable el procedimiento de girar el tambor en ambos sentidos cuando se está cerca de la igualdad de intensidades.

Las lecturas deberán hacerse con gran precisión y el promedio de las dos últimas da con aproximación el valor de la extinción.

Al efectuar las medidas se llega a una zona que podríamos llamar crítica en la cual la vista no distingue dos intensidades luminosas muy próximas y es por ello que aconsejamos dejar descansar la vista unos instantes y volver a observar el campo hasta obtener la máxima igualdad de iluminación posible.

La misma recomendación, damos para la elección del filtro mas conveniente es decir, que al pasar de un filtro a otro, han de efectuarse varias lecturas para acostumbrar la vista al nuevo color del filtro.

Conviene efectuar las lecturas sobre las escalas de las extinciones, o si se efectúan con aparatos que sólo dan la transparencia, deberán calcularse sobre relación $E = \log \frac{100}{T}$ o de las tablas "ad hoc".

9° Si la luz del fotómetro no estuviera perfectamente centrada y, por lo tanto, la intensidad luminosa de los dos campos no fuera igual, conviene, para tener valores precisos, mover los portacondensadores de la lámpara hasta obtener dicha igualdad y sino invertir la posición de las cubas.

10° - Se pueden hacer las lecturas correctamente con el fotómetro, aún cuando la iluminación de los dos campos fuera desigual empleando el método de lectura por sustitución. En este caso se utiliza un solo tambor, dejando el otro completamente abierto y, si conviene, en una posición cualquiera, con tal de que se mantenga fija durante todas las lecturas. En el portacubas de la izquierda se coloca el líquido de compensación o blanco, y moviendo el tambor de la derecha se tratan de igualar los dos campos en la forma indicada anteriormente. La lectura sobre el tambor de la derecha nos da un valor de extinción: E_b . Se reemplaza la cuba del líquido de compensación por otra del mismo espesor con la solución a investigar. Obtenemos así una nueva lectura: E_s . La extinción de la solución será la diferencia entre ambos valores :

$$E = E_s - E_b$$

Error en la lectura del tambor - El ojo es capaz de reconocer diferencias de intensidad relativas en los dos campos del fotómetro del orden del 1 a 2 %.

Es decir, distingue, cuándo un campo es de 1 a 2 % más o menos luminoso que otro. Las lecturas son más correctas cuando los valores de las extinciones leídas, son más bajos, es decir, cuando la absorción es menor, siempre dentro de ciertos límites.-

.

**Determinación fotocolorimétrica del ión cobalto mediante el alfa-nitroso-
betanaftol y mediante el beta-nitroso-alfanaftol, haciendo uso del fotóme-
tro de PULFRICH**

Para determinar pequeñas cantidades de cobalto se han propuesto y usado con ventaja los compuestos orgánicos que encierran la agrupación $-CO.C(:N-OH)-$ ⁽⁵⁾. Esta agrupación se encuentra especialmente en la acetofenona y en los orto-nitroso fenoles, sus ácidos sulfonados y sales sulfonadas.

Se han propuesto muchísimos reactivos pertenecientes a las agrupaciones antes mencionadas; pero los más usados son:

El alfa- nitroso-betanaftol. ⁽⁶⁾

El beta-nitroso-alfanaftol . ⁽⁷⁾

El orto-nitroso-fenol. ⁽⁸⁾

El nitroso resorcinol. ^{(9), (10), (11)}

El ácido 2 nitroso 1 naftol 4 sulfónico. ⁽¹²⁾

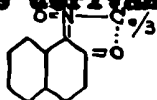
La nitroso R sal. ⁽¹³⁾

La iso-nitroso-acetofenona. ⁽¹⁴⁾

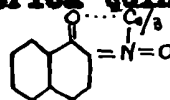
y muchos otros más que no entraremos a considerar.

Los compuestos orgánicos antes citados, forman sales complejas intensamente coloreadas con casi todos los metales pesados. La sal marrón-rojiza que forma el cobalto con el alfa-nitroso-betanaftol es muy importante para el analista. Este reactivo fué el primer precipitante orgánico usado en la química analítica. El cobalto en todos estos compuestos se encuentra en su máxima valencia.

Las sales complejas de cobalto con alfa-nitroso-betanaftol y con beta-nitroso-alfanaftol, se derivan de la forma tautomérica quinón-oxima.

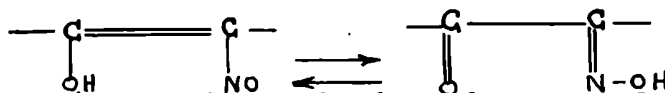


γ



Esto se demuestra por el comportamiento de las sales complejas de cobalto en presencia de ácidos minerales. Estas sales se forman solamente en medio débilmente ácido, neutro o amoniacal. Pero inmediatamente después de su formación son insolubles en ácidos minerales. La razón de ello radica en que los nitroso naftoles pueden existir en dos formas tautoméricas, que

están en equilibrio entre sí:



Solo la forma quinón-oxina puede producir sales con el cobalto. En soluciones ácidas fuertes el equilibrio se encuentra fuertemente desplazado hacia el lado de la forma fenólica, y consecuentemente la producción de la sal cobáltica es incompleta o imposible. Sin embargo, una vez que la sal cobáltica se formó, como dijimos, es insoluble en ácidos. ⁽¹⁵⁾

Reactivos

Soluciones de alfa-nitroso-beta-naftol. ⁽¹⁶⁾ Esta sustancia se usa como reactivo en solución acética o alcalina. Como en solución acética es menos estable que en solución alcalina, es preciso, que ésta sea de preparación reciente. Cuando la solución acética de alfa-nitroso-beta-naftol, se encuentra con el aire, se descompone gradualmente y sufre un cambio de color, del amarillo al marrón y a menudo llegar al negro.

Se puede purificar por disolución en solución de carbonato de sodio caliente, filtrar y reprecipitar con ácido sulfúrico. El reactivo del cobalto puede hacerse más sensible por adición de un volumen igual de alcohol. Se requiere un exceso de reactivo, pues una parte de éste actúa como oxidante del ión cobaltoso. La sal compleja insoluble del cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol es más estable y característica, que las que forman los otros cationes con ese compuesto orgánico, y más aún, presenta la particularidad de ser la más resistente a los ácidos.

La solución alcalina del alfa-nitroso-beta-naftol, propuesta por Atack, ⁽¹⁷⁾ tiene la ventaja de ser más estable que la solución acética.

Se preparó, para este trabajo, la solución según la técnica propuesta por Snell, ⁽¹⁸⁾ que es una modificación de la de Atack.

Para prepararla se procede así: 0,25 gramos de alfa-nitroso-beta-naftol, se le agregan 20 ml. de agua destilada y 4 ml. de Na OH molar, se calienta hasta completa disolución, se enfría, filtra, y se lleva a matraz aforado de 250 ml. y se completa con agua hasta el enrase. Resulta una solución al 0,1%

de color marrón-verdoso, que cuando se diluye pasa a un color amarillo. La solución es estable por varias semanas.

Solución de beta-nitroso-alfanaftol. Se prepara en igual forma, que la solución anterior. El color de la solución es rojo fuerte, y en cuanto a su conservación es igual a la anterior.

Solución de citrato de amonio. Se pesan 129,585g. de ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) se agregan 10 ml. de agua destilada y se calienta, los cristales ceden su molécula de agua y se disuelven; luego se deja enfriar. Se coloca en un baño frío y luego suavemente y agitando continuamente, (debido a que la reacción es fuertemente exotérmica), se le va agregando 137,57ml. de amoníaco concentrado. Luego en matraz aforado de 250ml. a 20°, se lleva con agua destilada hasta el aforo. Se obtiene así, una solución que tiene una concentración de 0,6 g. de citrato de amonio por mililitro.

Además preparamos una solución de amoníaco 3 M.

Solución standard de cobalto. Preparamos un stock de solución standard de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ de concentración 0,01 M. Para ello pesamos la cantidad requerida para 250 ml. de solución 0,01 M.

P.M. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$: 237,95.

Peso teórico de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$: 0,5949 g.

Peso de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ empleado: 0,60 g.

Se lleva a matraz aforado de 250 ml. a 20°, y se lleva a aforo con agua destilada. Como el $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ no es droga standard o tipo primario, se hace necesario proceder a su dosage.

Para el dosage gravimétrico del cobalto proponemos: ^{(19), (20)}

- 1) Determinación como metal $\left\{ \begin{array}{l} \text{a-Electrolítico.} \\ \text{b-Por reducción de su óxido en corriente de } H_2. \end{array} \right.$
- 2) Determinación como sulfato.

3) Determinación con alfa-nitroso-beta-naftol: $C_{10}H_6(NO)OH$.

De todos ellos el más exacto y seguramente el menos engorroso es el método electrolítico. Es más recomendable aún si el cobalto a determinar se encuentra al estado de cloruro o de sulfato.

La técnica seguida para el dosage electrolítico del cobalto, es resumidamente la siguiente:

Medimos con pipeta de doble enrase 50 ml. de la solución estándar de cloruro de cobalto, que corresponde a un peso aproximado de 0,30 g. de cobalto metálico, y lo vertemos en un vaso de precipitados de 350 ml. que va a servirnos de cuba electrolítica. Agregamos 8 g. de ClNH_4 y 50 ml. de amoníaco centrado; y se lleva con agua destilada a un volumen de 150 ml. Los electrodos que usamos son de platino, y del tipo de Classen, y de tipo estacionario.

Usamos una densidad de corriente de 0,2-0,3 amperios por decímetro cuadrado. El tiempo requerido para depósito completo es de 15 hs. Una vez trascurrido este tiempo, se agrega un poco de agua destilada, para cubrir una nueva porción de electrodo, y se deja pasar la corriente otros 15-20 minutos. Si después de este tiempo, no se ha depositado cobalto sobre la zona recién cubierta por la dilución, la determinación se puede dar por terminada.

Tan pronto como la electrólisis terminó, quitamos el vidrio de reloj que se puso para cubrir la cuba electrolítica con el fin de evitar pequeñas proyecciones. Levantamos los electrodos pero de modo que la parte inferior quede sumergida en el líquido, y lavamos la parte superior de los electrodos con abundante agua destilada. Luego retiramos los electrodos de la solución y lavamos inmediatamente con agua destilada.

Cortamos la corriente, enjuagamos el cátodo con alcohol, secamos por calentamiento a 105° por algunos minutos, enfriamos y pesamos.

Los resultados fueron:

1a. Determinación. Peso de cobalto depositado en el cátodo: 0,0303 g.

2a. Determinación. Peso de cobalto depositado en el cátodo: 0,0303 g.

Variación de peso del ánodo: 0,0000 g.

Cálculo: Factor de transformación de Co en $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4,0364

En 50 ml.: $0,0303 \times 4,0364 = 0,1233$ g. de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En 250 ml.: $0,1233 \times 5 = 0,6115$ g. de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Molaridad de la solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Luego, la solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ preparada tiene una molaridad de 0,01027N.

Condiciones óptimas para las mediciones

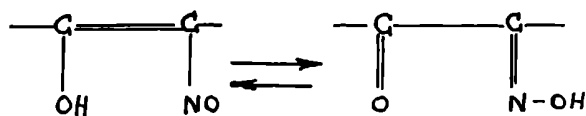
Longitud de onda. Las mediciones de trasmisión se hacen a diferentes longitudes de onda usando soluciones con reactivo(alfa-nitroso-beta-naftol) y luego con soluciones de complejo de cobalto, para poder determinar la longitud de onda o filtro que nos dé el máximo de sensibilidad y el mínimo de interferencia ,por parte del reactivo.(curva I) y la otra para soluciones con 0,01% de reactivo,más 1 p.p.m. de cobalto (curva II).

En todas las determinaciones usamos: 0,5 ml. de citrato de amonio,más 0,5 ml. de solución de amoníaco 3 N. Como podemos apreciar en la figura,el máximo de sensibilidad y el mínimo de interferencia por parte del reactivo se encuentran en la zona de longitud de onda de 530 mμ. que corresponde al filtro verde S 53 del fotómetro de PULFRICH .

Orden de agregado de los reactivos.⁽²¹⁾ Para preparar las soluciones del complejo,que contengan x p.p.m. de cobalto,según la técnica siguiente: a x ml. de una solución de 10 partes por millón de cobalto,añadimos 0,5 ml. de citrato de amonio y luego 0,5 de amoníaco 3 N. A continuación diluimos a 9 ml. con agua destilada y por fin, agregamos 1 ml. de la solución de alfa-nitroso-beta-naftol al 0,1% para homogenizar.

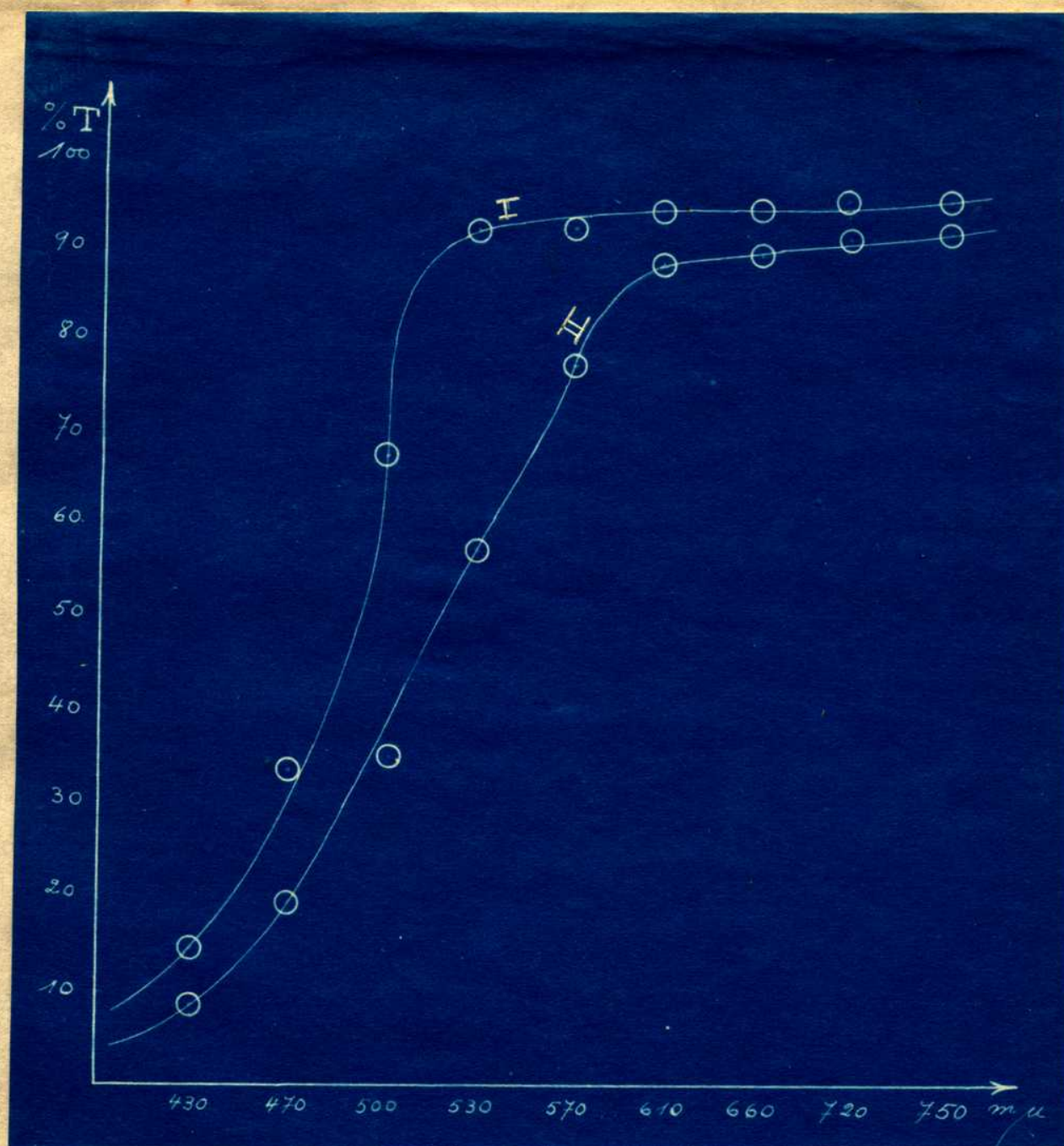
Es necesario agregar el citrato de amonio antes que el amoníaco,puesto que éste,tiene marcada influencia en las determinaciones .El citrato de amonio actúa además como buffer y como complejante de los iones ,interferentes.

La alcalinización tiene por fin desplazar el equilibrio:



netamente hacia la forma de quinón-oxina y que una vez formado el complejo de cobalto es muy estable.Como dijimos antes,si se opera con solución de cobalto,para que se forme el complejo debemos trabajar en medio neutro o alcalino.Ahora bien,el complejo, una vez formado, resiste la acción de los ácidos minerales.

Curvas de elección de filtro, en el dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Determ. en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.



I: Con 0 p.p.m. de Co^{++}

mμ	E	%T
430	0,880	13,20
470	0,469	33,96
500	0,162	68,87
530	0,029	93,54
570	0,035	92,26
610	0,024	94,62
660	0,022	95,06
720	0,020	95,50
750	0,014	96,83

II: Con 1 p.p.m. de Co^{++}

mμ	E	%T
430	1,127	7,47
470	0,711	19,45
500	0,361	43,55
530	0,240	57,50
570	0,108	77,98
610	0,052	88,72
660	0,045	90,16
720	0,040	91,20
750	0,029	93,54

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa. Filtro más conveniente: S.53 (530 mμ.)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	4 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
----	----	0	0,028 0,030 0,029 0,029	0,028 0,030 0,029 0,029	0,028 0,030 0,029 0,029	0,028 0,030 0,029 0,029	0,028 0,030 0,029 0,029	0,028 0,030 0,029 0,029	93,54	<u>1,97100</u>
0,25 0,25 0,25 0,25	----	0,025 0,025 0,025 0,025	0,035 0,036 0,035 0,034	0,035 0,036 0,035 0,034	0,035 0,036 0,035 0,034	0,035 0,036 0,035 0,034	0,035 0,036 0,035 0,034	0,035 0,036 0,035 0,034	92,26	<u>1,96501</u>
0,50 0,50 0,50 0,50	----	0,050 0,050 0,050 0,050	0,041 0,042 0,043 0,042	0,041 0,042 0,043 0,042	0,041 0,042 0,043 0,042	0,041 0,042 0,043 0,042	0,041 0,042 0,043 0,042	0,041 0,042 0,043 0,042	90,78	<u>1,95799</u>
1 1 1 1	----	0,1 0,1 0,1 0,1	0,054 0,057 0,054 0,055	0,054 0,057 0,054 0,055	0,054 0,057 0,054 0,055	0,054 0,057 0,054 0,055	0,054 0,057 0,054 0,055	0,054 0,057 0,054 0,055	88,10	<u>1,94498</u>
2 2 2 2	----	0,2 0,2 0,2 0,2	0,072 0,070 0,069 0,060	0,072 0,070 0,069 0,060	0,072 0,070 0,069 0,060	0,072 0,070 0,069 0,060	0,072 0,070 0,069 0,060	0,072 0,070 0,069 0,060	85,15	<u>1,92998</u>
----	0,4 0,4 0,4 0,4	0,4 0,4 0,4 0,4	0,110 0,108 0,111 0,111	0,110 0,108 0,111 0,111	0,110 0,108 0,111 0,111	0,110 0,108 0,111 0,111	0,110 0,108 0,111 0,111	0,110 0,108 0,111 0,111	77,62	<u>1,88997</u>
----	0,6 0,6 0,6 0,6	0,6 0,6 0,6 0,6	0,153 0,156 0,157 0,154	0,153 0,156 0,157 0,154	0,153 0,156 0,157 0,154	0,153 0,156 0,157 0,154	0,153 0,156 0,157 0,154	0,153 0,156 0,157 0,154	69,98	<u>1,84497</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-metanafтол,
usando el fotómetro del Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.-)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
---	0,8	0,8	0,196	0,196	0,196	0,196	0,196	0,196	63,39	<u>1,80202</u>
---	0,8	0,8	0,197	0,197	0,197	0,197	0,197	0,197		
---	0,8	0,8	0,199	0,199	0,199	0,199	0,199	0,199		
---	0,8	0,8	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200		
---	1	1	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237	57,54	<u>1,75997</u>
---	1	1	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239		
---	1	1	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241		
---	1	1	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242		
---	1,2	1,2	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	52,36	<u>1,71900</u>
---	1,2	1,2	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279		
---	1,2	1,2	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280		
---	1,2	0,2	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279		
---	1,4	1,4	0,322	0,322	0,322	0,322	0,322	0,322	47,42	<u>1,67596</u>
---	1,4	1,4	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324		
---	1,4	1,4	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326		
---	1,4	1,4	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324		
---	1,6	1,6	0,364	0,364	0,364	0,364	0,364	0,364	42,95	<u>1,63296</u>
---	1,6	1,6	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368		
---	1,6	1,6	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369		
---	1,6	1,6	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367		
---	1,8	1,8	0,402	0,402	0,402	0,402	0,402	0,402	39,36	<u>1,59506</u>
---	1,8	1,8	0,405	0,405	0,405	0,405	0,405	0,405		
---	1,8	1,8	0,407	0,407	0,407	0,407	0,407	0,407		
---	1,8	1,8	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406	0,406		
---	2	2	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	35,73	<u>1,55303</u>
---	2	2	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449		
---	2	2	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444		
---	2	2	0,446	0,446	0,446	0,446	0,446	0,446		

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente : S 53 (530 m μ)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
---	2,2	2,2	0,474	0,474	0,474	0,474	0,474	0,474	0,475	34,28	1,53504
---	2,2	2,2	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,475		
---	2,2	2,2	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475		
---	2,2	2,2	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475		
---	2,4	2,4	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	31,62	1,49996
---	2,4	2,4	0,498	0,498	0,498	0,498	0,498	0,498	0,498		
---	2,4	2,4	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501		
---	2,4	2,4	0,502	0,502	0,502	0,502	0,502	0,502	0,502		
---	2,6	2,6	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	28,44	1,45393
---	2,6	2,6	0,543	0,543	0,543	0,543	0,543	0,543	0,543		
---	2,6	2,6	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548		
---	2,6	2,6	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546		

Límites de cumplimiento de la ley de Beer

Por los valores hallados, que figuran en la tabla adjunta, se llega a la conclusión de que la ley de Beer, que establece una relación lineal entre el logaritmo de la transmisión a 530 mμ. y la concentración, se cumple en este caso, entre 0 p.p.m. y 2 p.p.m. de concentración de ión Co^{++} .

Además, se determinó que la menor cantidad de ión Co^{++} determinable, por este método es de 0,025 p.p.m.

El 100 % de transmisión de luz, los fijamos llenando las cubetas con agua destilada.

Los límites de cumplimiento de la ley de Beer, que fijamos en nuestras determinaciones, difieren muy ligeramente de los que obtuvo el Dr. A.C. Brukhardt⁽²²⁾, operando con el fotómetro fotoeléctrico de Aminco.

Lo más interesante que nos ofrecen nuestras determinaciones, con respecto a las del trabajo anteriormente citado, consiste en que el límite inferior de cumplimiento, es en nuestro caso, de 0,025 p.p.m. de ión Co^{++} mientras que el límite inferior obtenido por el otro operador, es de 0,05 p.p.m.

06

Determinación del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol . (Pulfrich)

La técnica seguida es la indicada anteriormente en el dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol. La única diferencia radica en el reactivo que usamos.

Condiciones óptimas para las mediciones:

Longitud de onda. Construimos un sistema de dos curvas, para deducir de ellas la zona del espectro en que se nos presenta un máximo de sensibilidad y un mínimo de interferencia por parte del reactivo.

De esas curvas, la primera representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01% de beta-nitroso-alfanaftol, en función de los distintos filtros. La curva segunda representa el porcentaje de luz transmitida por una solución de beta-nitroso-alfanaftol al 0,01% más 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

La zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte del reactivo corresponde a la zona del espectro de una longitud de onda 530 mμ.; vale decir, que la mejor zona de observación, como en el caso anterior corresponde a un filtro de color verde.

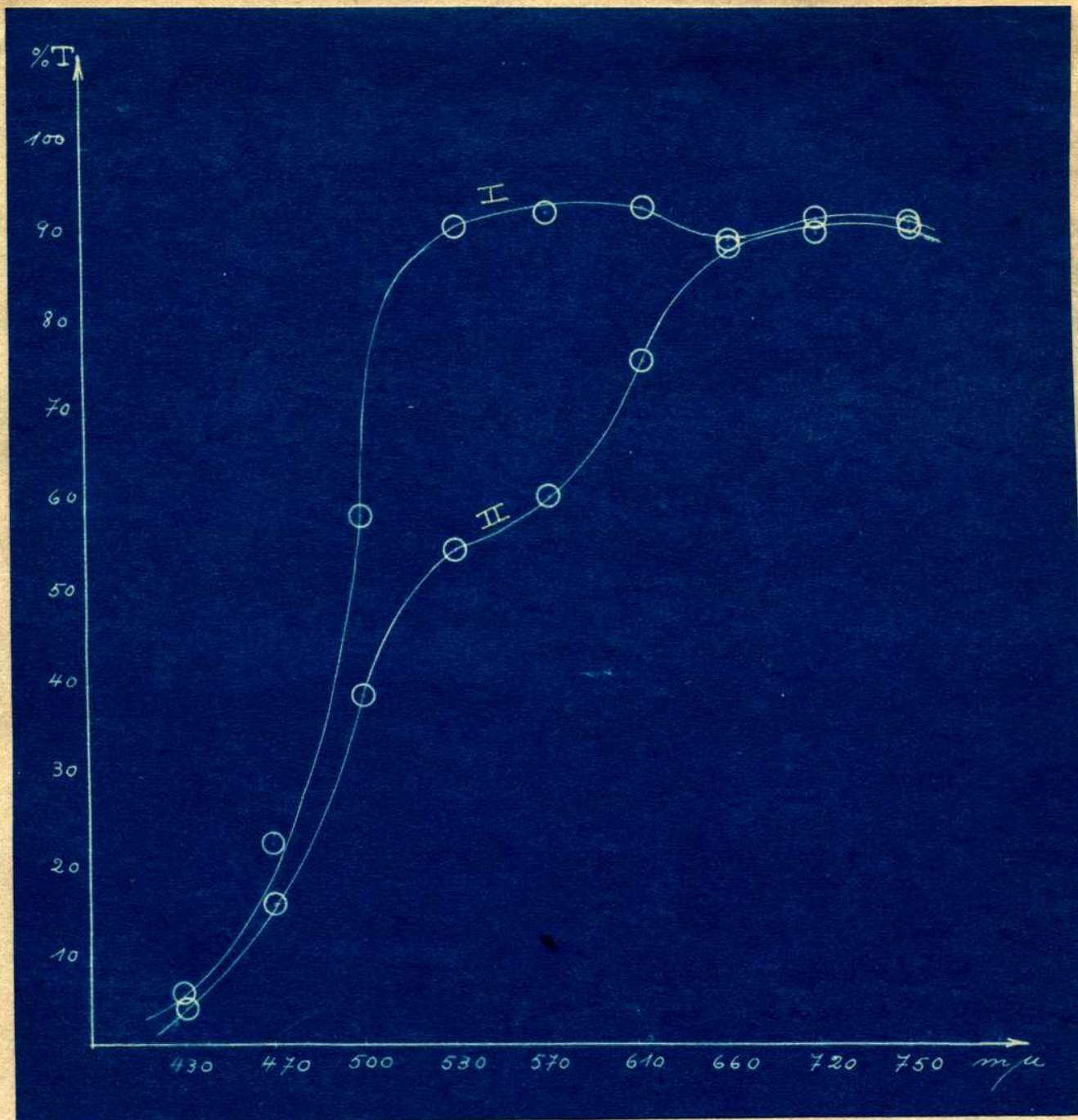
Por medio de un espectrograma se observa que la zona óptima para la experimentación, es la que corresponde a una longitud de onda de 510 mμ. Es decir, que a esa longitud de onda corresponde el máximo de separación entre las dos curvas. La zona de mínima separación se encuentra en dos zonas; la primera corresponde a una longitud de onda de 400 mμ. y la segunda a una longitud de onda de 700 mμ.

Como se infiere de la observación de los gráficos, los resultados obtenidos con el fotocolorímetro de Pulfrich, en cuanto a la elección del filtro más conveniente, son muy buenos.

No se puede trabajar a una longitud de onda de 510 mμ. puesto que no existe ningún filtro cuyo centro de permeabilidad corresponda a esa longitud de onda. Pero estudiando las curvas se deduce que el máximo de separación entre ambas ocurre a una longitud de onda de 510 mμ.

En todos los demás aspectos del problema, son aplicables las indicaciones dadas en el caso anterior.

Curvas de elección del filtro, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitrosd-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.



I : Con 0 p.p.m. de Co^{++}

mμ	E	%T
430	1,300	5,01
470	0,631	23,39
500	0,231	58,75
530	0,042	90,78
570	0,036	92,04
610	0,030	93,33
660	0,046	89,95
720	0,039	91,41
750	0,037	91,83

II : Con 1 p.p.m. de Co^{++}

mμ	E	%T
430	1,410	3,89
470	0,816	15,28
500	0,414	38,55
530	0,260	54,95
570	0,215	60,95
610	0,119	76,03
660	0,049	89,33
720	0,045	90,16
750	0,040	91,20

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanafтол, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
—	—	0	0,040 0,042 0,043 0,043	0,040 0,042 0,043 0,043	0,040 0,042 0,043 0,043	0,040 0,042 0,043 0,043	0,040 0,042 0,043 0,043	0,042	90,78	<u>1,957292</u>
0,25	—	0,025	0,045 0,047 0,048 0,048	0,045 0,047 0,048 0,048	0,045 0,047 0,048 0,048	0,045 0,047 0,048 0,048	0,045 0,047 0,048 0,048	0,047	89,74	<u>1,952292</u>
0,50	—	0,050	0,052 0,052 0,053 0,053	0,052 0,052 0,053 0,053	0,052 0,052 0,053 0,053	0,052 0,052 0,053 0,053	0,052 0,052 0,053 0,053	0,053	88,51	<u>1,946992</u>
1	—	1	0,065 0,064 0,068 0,067	0,065 0,064 0,068 0,067	0,065 0,064 0,068 0,067	0,065 0,064 0,068 0,067	0,065 0,064 0,068 0,067	0,066	85,90	<u>1,933992</u>
2	—	0,2	0,085 0,087 0,086 0,086	0,085 0,087 0,086 0,086	0,085 0,087 0,086 0,086	0,085 0,087 0,086 0,086	0,085 0,087 0,086 0,086	0,086	82,04	<u>1,914092</u>
—	0,4	0,4	0,125 0,127 0,128 0,128	0,125 0,127 0,128 0,128	0,125 0,127 0,128 0,128	0,125 0,127 0,128 0,128	0,125 0,127 0,128 0,128	0,127	74,64	<u>1,872971</u>
—	0,6	0,6	0,172 0,173 0,174 0,173	0,172 0,173 0,174 0,173	0,172 0,173 0,174 0,173	0,172 0,173 0,174 0,173	0,172 0,173 0,174 0,173	0,173	67,14	<u>1,826998</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el bate-nitroso-alfanastol,
 usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa.
 Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
----	0,8	0,8	0,214	0,214	0,214	0,214	0,214	0,214	61,09	<u>1,78597</u>
----	0,8	0,8	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212		
----	0,8	0,8	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213		
----	0,8	0,8	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213		
----	1	1	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260	54,95	<u>1,73997</u>
----	1	1	0,257	0,257	0,257	0,257	0,257	0,257		
----	1	1	0,262	0,262	0,262	0,262	0,262	0,262		
----	1	1	0,261	0,261	0,261	0,261	0,261	0,261		
----	1,2	1,2	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314	48,53	<u>1,68601</u>
----	1,2	1,2	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312		
----	1,2	1,2	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315		
----	1,2	1,2	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316	0,316		
----	1,4	1,4	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	42,85	<u>1,63195</u>
----	1,4	1,4	0,365	0,365	0,365	0,365	0,365	0,365		
----	1,4	1,4	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370		
----	1,4	1,4	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369		
----	1,6	1,6	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426	0,426	37,41	<u>1,57299</u>
----	1,6	1,6	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427		
----	1,6	1,6	0,428	0,428	0,428	0,428	0,428	0,428		
----	1,6	1,6	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427		

Límites del cumplimiento de la ley de Beer

Por los valores hallados en las determinaciones, se llega a la conclusión de que la ley de Beer, que establece una relación lineal entre el logaritmo de la transmisión a 530 mμ. y la concentración, se cumple entre 0.p.p.m. y 1 p.p.m. de concentración de ión Co^{++} .

Además se determinó que la menor cantidad de ión Co^{++} determinable, por ese método, es de 0,025 p.p.m.

El 100 % de transmisión de luz, lo fijamos llenando las dos cubetas con agua destilada.

Los valores obtenidos, concuerdan en un todo con los que obtuvo el Dr. A.C.Burkhardt,⁽¹³⁾ de modo que no nos queda nada digno de mención, que agregar al respecto.

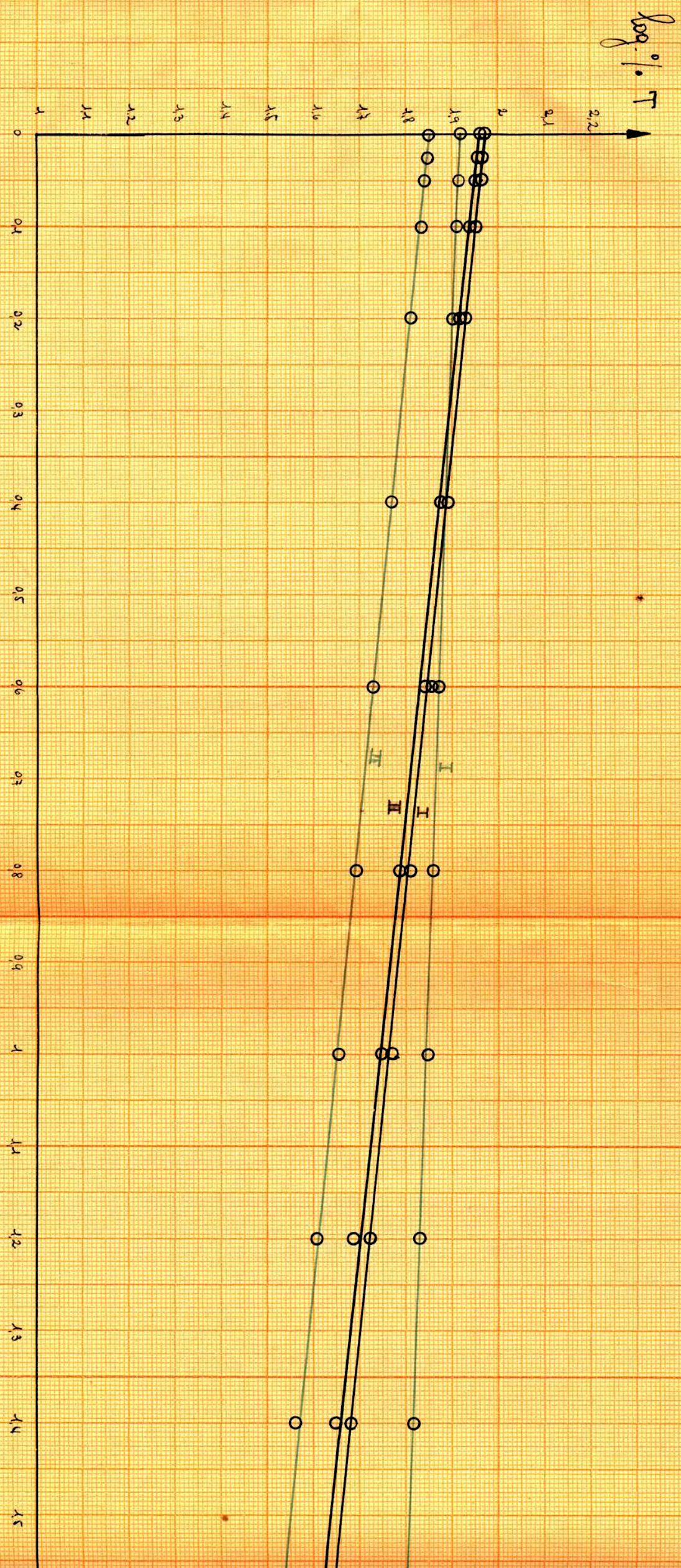
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-

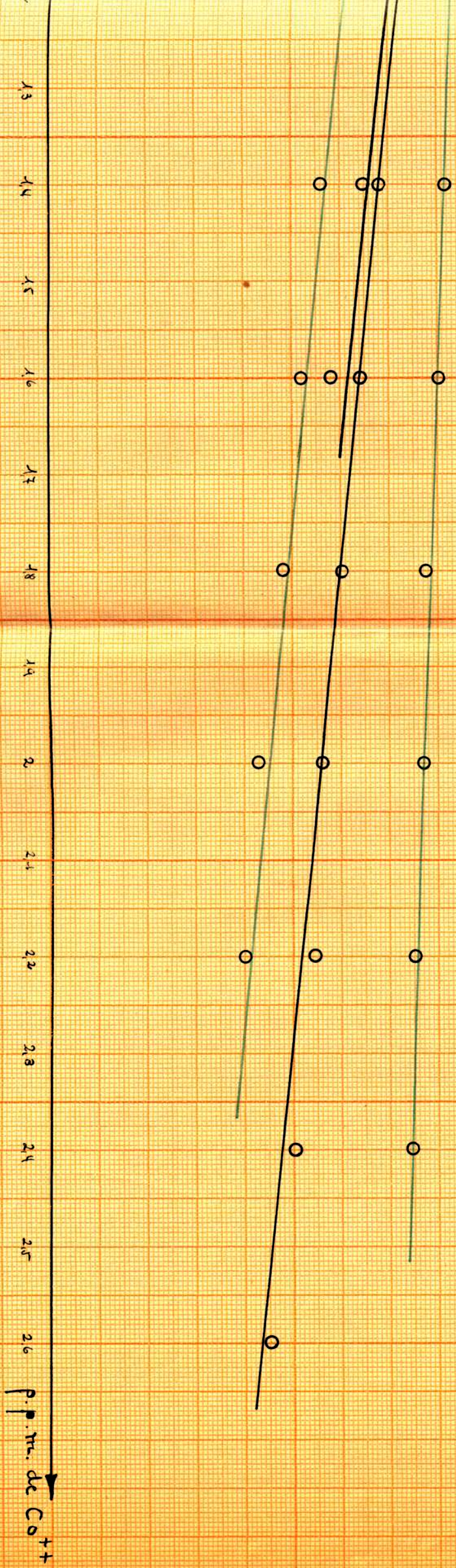
betanaftol y el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase

acuosa. Fotómetros Pulfrich y Hellige.

| | | | |

Ver detalles en la página siguiente.





Curva I : Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol.
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.

Curva II : Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol.
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.

Curva I : Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol.
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Curva II : Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol.
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso betanftol, haciendo uso del Fotómetro de Hellige

Determinaciones en fase acuosa.

Las operaciones generales, así como las soluciones a emplear, son en un todo idénticas a las indicadas para este mismo dosaje, por medio del Fotómetro de Pulfrich. De modo que no vamos a insistir sobre ello.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Como en los casos ya vistos, de elección del filtro más conveniente, debemos trazar dos curvas.

La curva I, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01 % de alfa-nitroso-betanftol, en función de los distintos filtros.

La curva II, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución de alfa-nitroso-betanftol, más 1 p.p.m. de ión Co^{++} , en función de los distintos filtros.

De la observación de las curvas, se deduce que la zona de óptima experimentación se encuentra en la longitud de onda de 530 mμ.

Se observa que coincide en un todo con la elección del filtro más conveniente, en el caso del Fotómetro de Pulfrich.

Límites del cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento de la ley de Beer son exactamente los mismos que se encontraron en este dosaje del ión Co^{++} pero usando el fotómetro de Pulfrich.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el
 dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol.
 Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

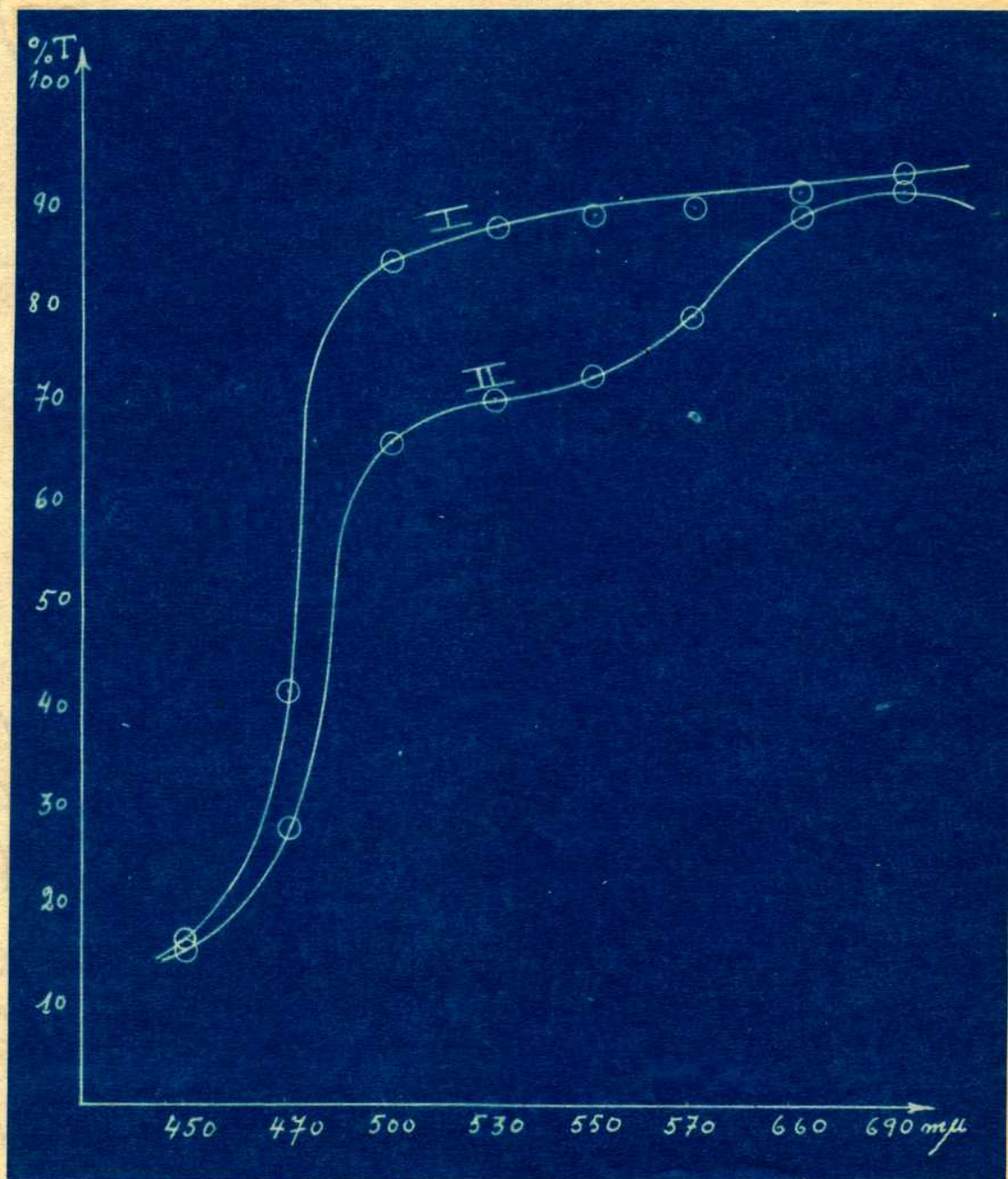


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Abcisas: 15 mm. = distancia entre los centros de
 gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mμ	K	%T
450	0,790	16,22
470	0,325	41,21
500	0,075	84,14
530	0,060	87,10
550	0,070	85,11
570	0,065	86,10
660	0,040	91,20
690	0,030	93,33

Curva II

1 p.p.m. de ión cobaltoso

mμ	K	%T
450	0,820	15,14
470	0,560	27,54
500	0,182	65,77
530	0,152	70,47
550	0,140	72,74
570	0,105	78,52
660	0,040	91,20
690	0,030	93,33

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	P. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
—	—	0	0,083 0,085 0,087 0,085	0,083 0,085 0,087 0,085	0,083 0,085 0,087 0,085	0,083 0,085 0,087 0,085	0,083 0,085 0,087 0,085	0,083 0,085 0,087 0,085	82,23	<u>1,91503</u>
0,5	—	0,05	0,089 0,090 0,091 0,091	0,089 0,090 0,091 0,091	0,089 0,090 0,091 0,091	0,089 0,090 0,091 0,091	0,089 0,090 0,091 0,091	0,089 0,090 0,091 0,091	81,28	<u>1,90998</u>
1	—	0,1	0,095 0,097 0,094 0,094	0,095 0,097 0,094 0,094	0,095 0,097 0,094 0,094	0,095 0,097 0,094 0,094	0,095 0,097 0,094 0,094	0,095 0,097 0,094 0,094	80,35	<u>1,90492</u>
2	—	0,2	0,110 0,109 0,108 0,113	0,110 0,109 0,108 0,113	0,110 0,109 0,108 0,113	0,110 0,109 0,108 0,113	0,110 0,109 0,108 0,113	0,110 0,109 0,108 0,113	79,43	<u>1,89998</u>
—	0,4	0,4	0,122 0,126 0,128 0,127	0,122 0,126 0,128 0,127	0,122 0,126 0,128 0,127	0,122 0,126 0,128 0,127	0,122 0,126 0,128 0,127	0,122 0,126 0,128 0,127	74,82	<u>1,87402</u>
—	0,6	0,6	0,131 0,130 0,131 0,130	0,131 0,130 0,131 0,130	0,131 0,130 0,131 0,130	0,131 0,130 0,131 0,130	0,131 0,130 0,131 0,130	0,131 0,130 0,131 0,130	73,96	<u>1,86900</u>
—	0,8	0,8	0,137 0,138 0,139 0,138	0,137 0,138 0,139 0,138	0,137 0,138 0,139 0,138	0,137 0,138 0,139 0,138	0,137 0,138 0,139 0,138	0,137 0,138 0,139 0,138	72,78	<u>1,86201</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Determinación en fase acuosa, usando el fotómetro de Kellige. Filtro más conveniente: 530 mμ.-

[illegible]

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanarfol.
Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Belling.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

[illegible]

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-
alfanaftol, haciendo uso del fotómetro de Hellige

Determinaciones en fase acuosa.

Los detalles de técnica son idénticos a los indicados en este mismo dosaje, pero haciendo uso del fotómetro de Pulfrich.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Como en los casos anteriores, para elegir el filtro más conveniente, construimos dos curvas.

La curva I, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01% de beta-nitroso-alfanaftol, en función de los distintos filtros.

La curva II, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución de beta-nitroso-alfanaftol, más 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

Observando las curvas, se infiere que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte del reactivo, corresponde a una longitud de onda de 630 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento de la ley de Beer, son exactamente los mismos que se encontraron en este mismo dosaje, pero usando el fotómetro de Pulfrich.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje
del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

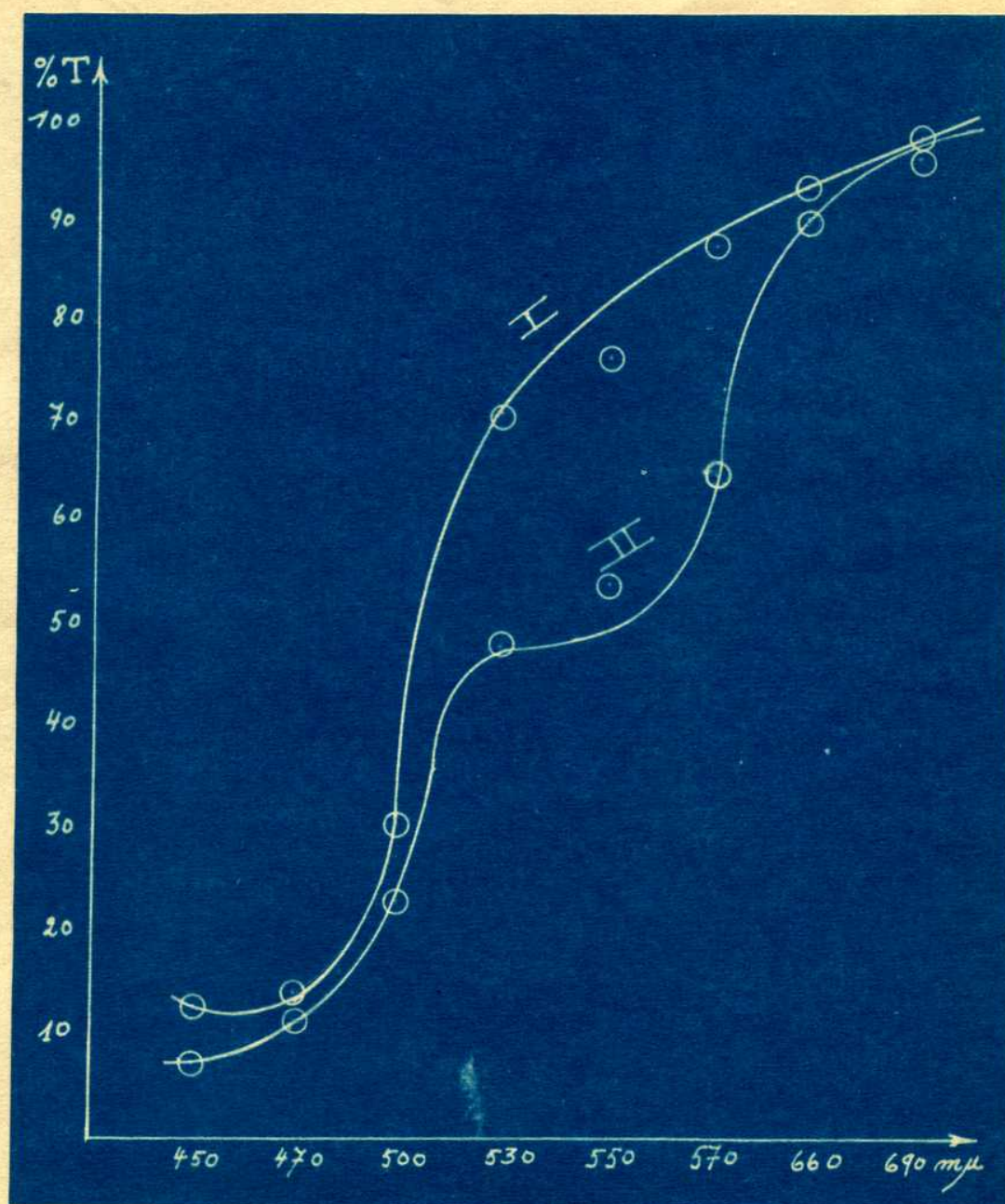


Tabla de valores en la página siguiente.
ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Abcisas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabl a de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	%T
450	0,900	12,59
470	0,850	14,13
500	0,510	30,90
530	0,150	70,79
550	0,120	75,86
570	0,060	87,10
660	0,030	93,33
690	0,010	97,72

Curva II

1 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	%T
450	1,150	7,08
470	0,950	11,22
500	0,630	23,44
530	0,320	47,86
550	0,270	53,70
570	0,190	64,57
660	0,050	89,13
690	0,020	95,50

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	4 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
---	---	0	0,148 0,149 0,151 0,152	0,148 0,149 0,151 0,152	0,148 0,149 0,151 0,152	0,148 0,149 0,151 0,152	0,148 0,149 0,151 0,152	0,148 0,149 0,151 0,152	70,79	<u>1,84997</u>
0,25 0,25 0,25 0,25	---	0,025 0,025 0,025 0,025	0,156 0,158 0,159 0,159	0,156 0,158 0,159 0,159	0,156 0,158 0,159 0,159	0,156 0,158 0,159 0,159	0,156 0,158 0,159 0,159	0,156 0,158 0,159 0,159	69,51	<u>1,84205</u>
0,5 0,5 0,5 0,5	---	0,05 0,05 0,05 0,05	0,160 0,164 0,158 0,159	0,160 0,164 0,158 0,159	0,160 0,164 0,158 0,159	0,160 0,164 0,158 0,159	0,160 0,164 0,158 0,159	0,160 0,164 0,158 0,159	69,19	<u>1,83998</u>
1 1 1 1	---	0,1 0,1 0,1 0,1	0,168 0,167 0,169 0,169	0,168 0,167 0,169 0,169	0,168 0,167 0,169 0,169	0,168 0,167 0,169 0,169	0,168 0,167 0,169 0,169	0,168 0,167 0,169 0,169	67,92	<u>1,83200</u>
2 2 2 2	---	0,2 0,2 0,2 0,2	0,179 0,180 0,181 0,179	0,179 0,180 0,181 0,179	0,179 0,180 0,181 0,179	0,179 0,180 0,181 0,179	0,179 0,180 0,181 0,179	0,179 0,180 0,181 0,179	66,07	<u>1,81000</u>
---	0,4 0,4 0,4 0,4	0,4 0,4 0,4 0,4	0,220 0,222 0,218 0,220	0,220 0,222 0,218 0,220	0,220 0,222 0,218 0,220	0,220 0,222 0,218 0,220	0,220 0,222 0,218 0,220	0,220 0,222 0,218 0,220	60,26	<u>1,77003</u>
---	0,6 0,6 0,6 0,6	0,6 0,6 0,6 0,6	0,250 0,270 0,280 0,280	0,250 0,270 0,280 0,280	0,250 0,270 0,280 0,280	0,250 0,270 0,280 0,280	0,250 0,270 0,280 0,280	0,250 0,270 0,280 0,280	53,70	<u>1,72997</u>

Dosage fotocolorométrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanafitol, usando el fotómetro de Hellege. Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
----	0,8	0,8	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312	48,75	<u>1,68797</u>
----	0,8	0,8	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312		
----	0,8	0,8	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310		
----	0,8	0,8	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314		
----	1	1	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348		
----	1	1	0,351	0,351	0,351	0,351	0,351	0,351	44,67	<u>1,64002</u>
----	1	1	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352		
----	1	1	0,349	0,349	0,349	0,349	0,349	0,349		
----	1,2	1,2	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395		
----	1,2	1,2	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	40,15	1,60319
----	1,2	1,2	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396		
----	1,2	1,2	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397		
----	1,4	1,4	0,438	0,438	0,438	0,438	0,438	0,438		
----	1,4	1,4	0,435	0,435	0,435	0,435	0,435	0,435	36,44	1,56158
----	1,4	1,4	0,440	0,440	0,440	0,440	0,440	0,440		
----	1,4	1,4	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441		
----	1,6	1,6	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480		
----	1,6	1,6	0,482	0,482	0,482	0,482	0,482	0,482	32,89	1,51706
----	1,6	1,6	0,484	0,484	0,484	0,484	0,484	0,484		
----	1,6	1,6	0,486	0,486	0,486	0,486	0,486	0,486		
----	1,8	1,8	0,520	0,520	0,520	0,520	0,520	0,520		
----	1,8	1,8	0,516	0,516	0,516	0,516	0,516	0,516	30,28	1,48116
----	1,8	1,8	0,518	0,518	0,518	0,518	0,518	0,518		
----	1,8	1,8	0,518	0,518	0,518	0,518	0,518	0,518		
----	2	2	0,568	0,568	0,568	0,568	0,568	0,568	26,47	1,42275
----	2	2	0,570	0,570	0,570	0,570	0,570	0,570		
----	2	2	0,577	0,577	0,577	0,577	0,577	0,577		
----	2	2	0,586	0,586	0,586	0,586	0,586	0,586		

Dosage fotovolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acuosa. Filtro más conveniente: 530 mμ.--.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
----	2,2	2,2	0,607	0,607	0,607	0,607	0,607	0,607	0,607	24,75	1,39258
----	2,2	2,2	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603		
----	2,2	2,2	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610		
----	2,2	2,2	0,608	0,608	0,608	0,608	0,608	0,608	0,608		
----	2,4	2,4	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657		
----	2,4	2,4	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658		
----	2,4	2,4	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666		
----	2,4	2,4	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661		
----	3	3	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	16,97	1,22968
----	3	3	0,772	0,772	0,772	0,772	0,772	0,772	0,772		
----	3	3	0,771	0,771	0,771	0,771	0,771	0,771	0,771		
----	3	3	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770		

Acondicionamiento al acetato de etilo. Determinaciones con Fotómetro Pulfrich

Seguimos la técnica indicada por el Dr. A. C. Burkhardt⁽²⁴⁾, con ligeras modificaciones.

La técnica seguida es la que exponemos a continuación:

La reacción se lleva a cabo en una ampolla de decantación, en la cual se vierten 1,25 ml. de citrato de amonio, (x) ml. (cantidad variable) de solución de Co & (x) p.p.m., 1,25 ml. de solución de amoníaco, 3 M., agitamos y elevamos hasta volumen aproximado de 20 ml.. Volvemos a agitar y añadimos 2,5 ml. de solución alcalina al 0,1% de alfa-nitroso-beta-naftol y llevamos a 25 ml. con agua destilada. Luego agitamos y posteriormente agregamos 7,5 ml. de acetato de etilo y finalmente agitamos con fuerza. A continuación, dejamos reposar hasta que la separación de las fases acetato de etilo-acuosa sea bien nota.

Antes de proceder a separar las fases, conviene dar ciertos detalles inherentes al modo operatorio.

Ante todo abrimos despacio, y solamente un poco, la llave de la ampolla, para que la fase acuosa se escurra.

Si se trabaja en cuarto oscuro, que es lo correcto al hacer uso de fotómetros, será difícil observar el menisco de separación de las dos fases.

Es aconsejable, pues, valerse de un papel blanco para poder ver bien el menisco. Luego se deja reposar un instante, para que las porciones de la fase acuosa, que quedan ya sea en la fase acetato o bien, adheridas al vidrio, se separen. Para separar las partes de fase acuosa adheridas al vidrio, se coloca la ampolla de decantación horizontalmente y se la hace rotar sobre su eje. Después dejamos reposar y recién entonces estamos en condiciones de separar las gotas de fase acuosa, que se juntan en la parte inferior de la ampolla de decantación.

Luego que se separó dicha porción, por la boca de la ampolla, se saca una parte de la fase acetato de etilo, que usaremos para enjuagar la cubeta.

Aste seguida, y siempre por la boca de la ampolla de decantación, se vierte el resto de la fase acetato, en la cubeta. Solo nos resta realizar las lecturas de extinciones o de transmisiones.

Como se observa, las cantidades de reactivo son 2,5 veces más elevadas que las empleadas en fase acetato. Como es lógico el líquido de compensación en todas las determinaciones que realizamos, en fase acetato, es este disolvente.

El acetato de etilo, tiene, como ya dijimos, un efecto disolvente y concentrante, sobre el complejo cobalto, de modo que aumenta la sensibilidad en el dosage, pudiéndose determinar cantidades bastante menores de ión Co^{++} en fase acuosa.

Es muy importante, repetimos, que las cubetas se encuentren bien limpias y por último, que se enjuaguen con la solución, si es posible, dos veces, antes de ser cargadas definitivamente.

Las cubetas deben ser tomadas siempre por las caras por donde no pasan los haces luminosos, por las razones expuestas anteriormente.

No se debe olvidar además, que en este caso, estamos trabajando con un disolvente volátil, de modo que se debe tener cuidado de observar, luego de cada determinación, si el llenado de la cubeta con líquido de compensación, es perfecto. De no ser así, los resultados serían erróneos.

Lo mismo sucedería en el caso de prolongarse la operación un cierto tiempo, con el disolvente del complejo.

La luz parásita molesta mucho en las determinaciones, de modo que deberá operarse, dentro de lo posible, en un cuarto oscuro.

En cuanto a los demás detalles a tenerse en cuenta para llevar a feliz término las determinaciones, se ha de recurrir a las indicaciones dadas anteriormente en este mismo trabajo.

Elección del filtro más conveniente

Como en los casos anteriores, del dosaje del ión Co^{++} , mediante el mismo reactivo, en fase acuosa, debemos construir dos curvas. La curva I, representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01% de reactivo, en fase acetato de etilo, en función de los distintos filtros. La curva II, representa en cambio, el porcentaje de luz transmitida, por una solución al 0,01 % de reactivo más 10,3 p.p.m. de ión cobalto, en función de los distintos filtros.

La zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia, por parte del reactivo, es la que corresponde a la región de 530 mμ. Observando las curvas, notamos que el máximo de separación entre ellas, corresponde a 510 mμ.; lo mismo acontece ampliamente, por las curvas de absorción, fotografiadas en el espectrógrafo.

De modo que por este método espectrográfico, se confirma, que el filtro cuyo centro de permeabilidad corresponde a una longitud de onda de 530 mμ , es el más conveniente, ya que en nuestro sistema de filtros no existe, aquel, cuyo centro de permeabilidad corresponde a 510 mμ , que sería el ideal. Teniendo en cuenta, la no especificidad de los filtros a nuestra disposición podemos considerar, los resultados obtenidos, como muy buenos.

En la zona correspondiente a 550 mμ , la fotografía del espectro de absorción, indica otro máximo de absorción. Este no es tan pronunciado como el que indicamos en la zona correspondiente a 510 mμ .

El mínimo de separación de las dos curvas (I-II), que se observa en la zona correspondiente a 660 mμ , se confirma en la fotografía del espectro de absorción.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Pulfrich.

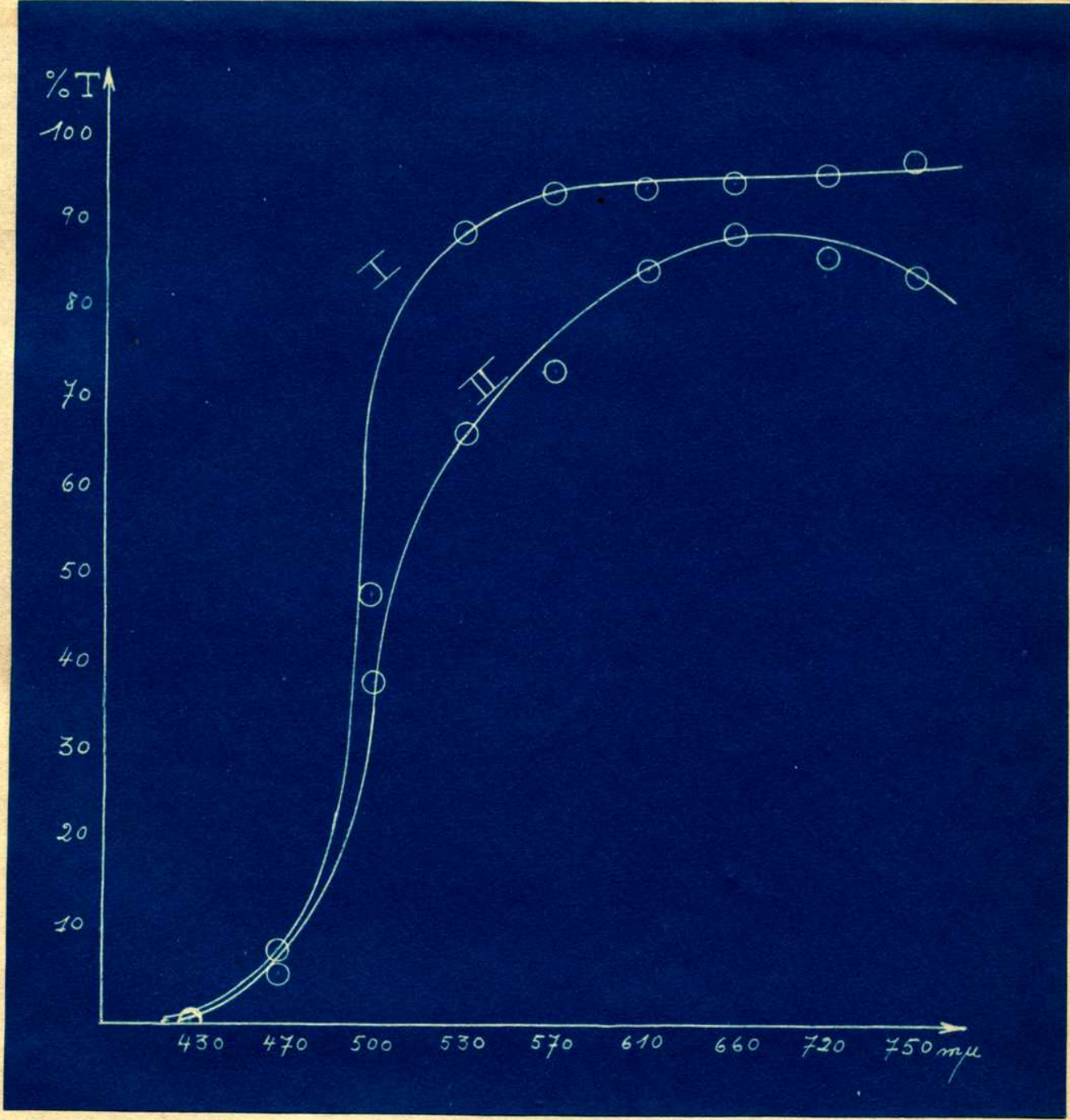


Tabla de valores en la página siguiente.
ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.
Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	$\%T$
430	2,800	0,16
470	1,102	7,94
500	0,319	47,97
530	0,052	88,72
570	0,032	92,90
610	0,029	93,54
660	0,025	94,41
720	0,019	95,72
750	0,009	97,95

Curva II

0,3 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	$\%T$
430	3,000	0,10
470	1,270	5,30
500	0,412	38,46
530	0,180	66,07
570	0,133	73,62
610	0,070	85,11
660	0,050	89,13
720	0,065	86,10
750	0,074	84,33

Dosage fotocolorimétrico de $\text{Li}^+\text{Co}^{++}$, mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acuosa de etile
 Filtro más conveniente: S 53 (530 m μ .)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES								Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos				
— — — —	— — — —	0 0 0 0	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052 0,054 0,051 0,051	0,052	88,72	<u>1,94802</u>
0,5 0,5 0,5 0,5	— — — —	0,02 0,02 0,02 0,02	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,061 0,062 0,063 0,062	0,062	86,70	<u>1,93802</u>
1 1 1 1	— — — —	0,04 0,04 0,04 0,04	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,069 0,070 0,071 0,070	0,070	85,11	<u>1,92998</u>
1,5 1,5 1,5 1,5	— — — —	0,06 0,06 0,06 0,06	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,080 0,081 0,082 0,081	0,081	82,99	<u>1,91903</u>
2 2 2 2	— — — —	0,08 0,08 0,08 0,08	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,088 0,090 0,091 0,091	0,090	81,28	<u>1,90998</u>
2,5 2,5 2,5 2,5	— — — —	0,1 0,1 0,1 0,1	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,107 0,109 0,108 0,112	0,109	79,62	<u>1,90097</u>
— — — —	0,5 0,5 0,5 0,5	0,2 0,2 0,2 0,2	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140 0,137 0,141 0,142	0,140	72,44	<u>1,85998</u>

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase ecetato de etilo.
Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES						Velor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
---	1	0,4	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	59,84	<u>1,77699</u>
---	1	0,4	0,223	0,223	0,223	0,223	0,223	0,223	0,223		
---	1	0,4	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225		
---	1	0,4	0,224	0,224	0,224	0,224	0,224	0,224	0,224		
---	1,5	0,6	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	49,32	<u>1,69302</u>
---	1,5	0,6	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305		
---	1,5	0,6	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310		
---	1,5	0,6	0,309	0,309	0,309	0,309	0,309	0,309	0,309		
---	2	0,8	0,393	0,393	0,393	0,393	0,393	0,393	0,393	40,27	<u>1,60498</u>
---	2	0,8	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394		
---	2	0,8	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396		
---	2	0,8	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397		
---	2,5	1	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	33,11	<u>1,51996</u>
---	2,5	1	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480		
---	2,5	1	0,479	0,479	0,479	0,479	0,479	0,479	0,479		
---	2,5	1	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481		
---	3	1,2	0,620	0,620	0,620	0,620	0,620	0,620	0,620	24,55	<u>1,39005</u>
---	3	1,2	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610	0,610		
---	3	1,2	0,605	0,605	0,605	0,605	0,605	0,605	0,605		
---	3	1,2	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603		
---	3,5	1,4	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	0,719	19,05	<u>1,27989</u>
---	3,5	1,4	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720		
---	3,5	1,4	0,723	0,723	0,723	0,723	0,723	0,723	0,723		
---	3,5	1,4	0,721	0,721	0,721	0,721	0,721	0,721	0,721		
---	4	1,6	0,839	0,839	0,839	0,839	0,839	0,839	0,839	14,49	<u>1,16107</u>
---	4	1,6	0,841	0,841	0,841	0,841	0,841	0,841	0,841		
---	4	1,6	0,837	0,837	0,837	0,837	0,837	0,837	0,837		
---	4	1,6	0,840	0,840	0,840	0,840	0,840	0,840	0,840		

62

En los cuadros de las lecturas, aparecen los primeros valores determinados, a los 10 minutos, a partir del instante en que se agrega el alfa-nitroso-betanaftol.

Los resultados experimentales nos señalan, que entre 0 p.p.m. y 1 p.p.m., se cumple la ley de Beer.

La menor cantidad de ión Co^{++} determinable, es de 0,01 p.p.m. Los resultados obtenidos son, en un todo, concordantes con los de la tesis del Dr. A. C. Burkhardt,⁽²⁵⁾ y en cuanto a la sensibilidad del fotómetro visual de Pulfrich, con respecto al fotómetro fotoeléctrico de Aminco, serán considerados extensamente en un capítulo aparte.

63

Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el
Fotómetro de Pulfrich.

Determinaciones en fase acetato de etilo.

Seguimos en un todo, los detalles de técnica indicados en el dosaje de ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, operando en fase acetato de etilo.

Elección del filtro más conveniente.

Debemos proceder como en todos los casos ya vistos, a construir dos curvas.

La curva I, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01 % de reactivo, en fase acetato de etilo, en función de los distintos filtros.

La curva II, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01 % de reactivo en fase acetato, más 0,3 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

De la observación de ambas curvas, se deduce que la zona óptima para la observación, corresponde a una longitud de onda de 510 mμ., cosa que es confirmada por la curva de absorción fotografiada en el espectrógrafo.⁽²⁶⁾ Hay otro mínimo de absorción, aunque no tan pronunciado a una longitud de onda de 750 mμ.

Como la zona de máxima absorción no corresponde al centro de permeabilidad de ninguno de los filtros disponibles, se elige el que más se asemeja en su comportamiento, al ideal o sea al filtro 550 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer. Los límites de cumplimiento de esta ley, están comprendidos entre 0 p.p.m. y 0,3 p.p.m. La mínima cantidad de ión Co^{++} que se puede reconocer por este procedimiento, es de 0,01 p.p.m.

Los resultados que obtuvimos concuerdan con los del Dr. Burkhardt.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del
 ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones
 en fase acetato de etilo. Fotómetro de Pulfrich.

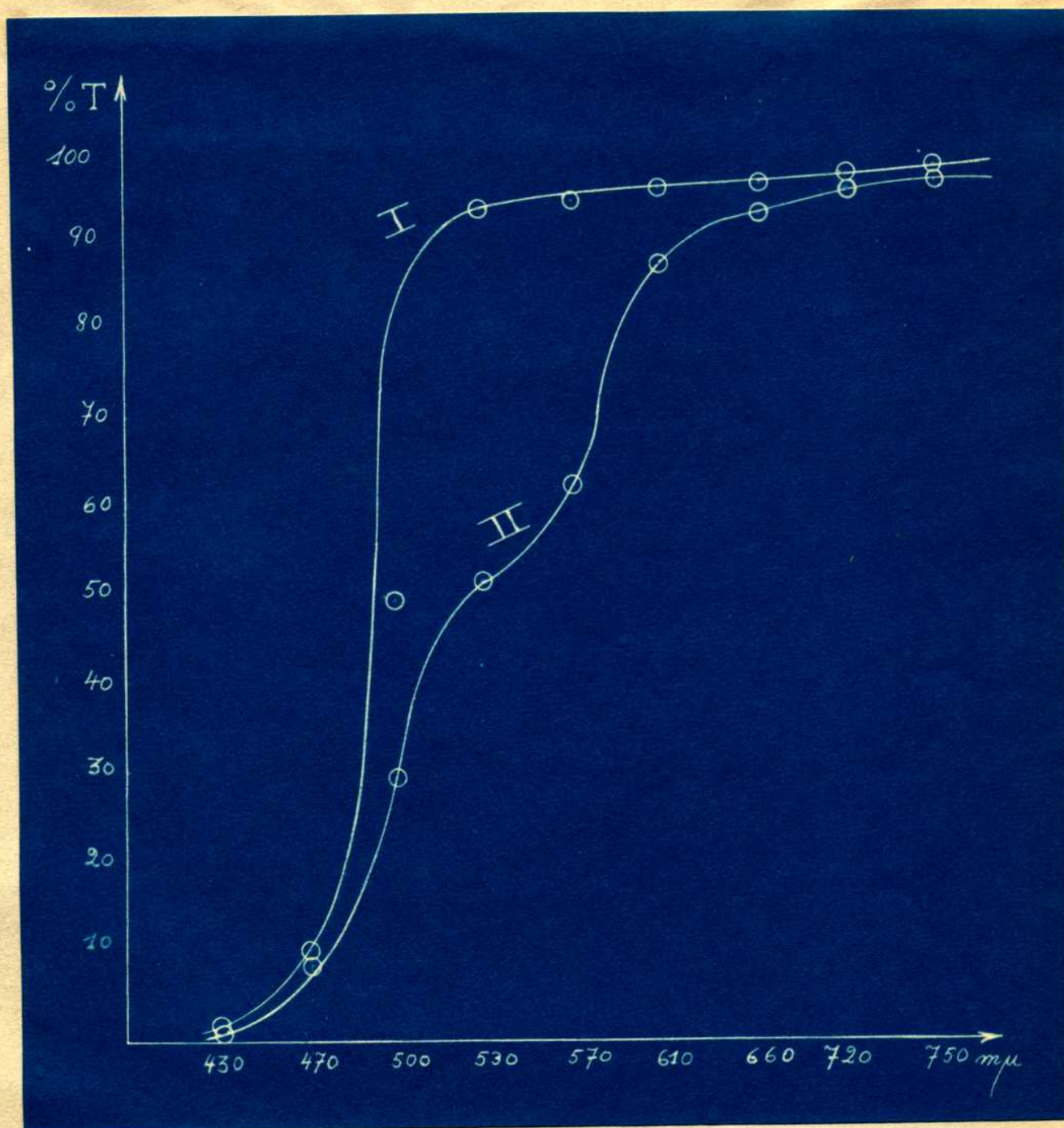


Tabla de valores en la página siguiente.
 ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de trasmisión.

Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	T
430	2,350	1,63
470	0,980	10,47
500	0,303	49,77
530	0,030	93,33
570	0,025	94,41
610	0,020	95,50
660	0,017	96,16
720	0,013	97,05
750	0,010	97,72

Curva II

0,3 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	T
430	2,600	0,25
470	1,060	8,70
500	0,530	29,51
530	0,290	51,29
570	0,207	62,09
610	0,060	87,10
660	0,030	93,33
720	0,020	95,50
750	0,015	96,61

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitro-alfanafтол, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acetato de etilo. Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 alícuotas	13 alícuotas	16 alícuotas	19 alícuotas	22 alícuotas	25 alícuotas	28 alícuotas		
----	----	0	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	0,028 0,030 0,032 0,030	93,33	<u>1,97002</u>
0,25	----	0,01	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	0,040 0,043 0,038 0,039	91,20	<u>1,96004</u>
0,5	----	0,02	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	0,053 0,055 0,052 0,052	88,51	<u>1,94699</u>
1	----	0,04	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	0,080 0,081 0,083 0,080	82,99	<u>1,91903</u>
1,5	----	0,06	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	0,099 0,103 0,098 0,100	79,43	<u>1,89998</u>
2	----	0,08	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	0,125 0,127 0,130 0,129	74,47	<u>1,87198</u>
2,5	----	0,1	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	0,146 0,151 0,152 0,150	70,79	<u>1,84997</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase de acetato de etilo. Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.-)

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
----	0,5	0,2	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270	53,58	<u>1,72900</u>
----	0,5	0,2	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272		
----	0,5	0,2	0,271	0,271	0,271	0,271	0,271	0,271	0,271		
----	0,5	0,2	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270	0,270		
----	0,75	0,3	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395		
----	0,75	0,3	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	40,27	<u>1,60498</u>
----	0,75	0,3	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398		
----	0,75	0,3	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392		
----	1	0,4	0,447	0,447	0,447	0,447	0,447	0,447	0,447		
----	1	0,4	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	35,49	1,55011
----	1	0,4	0,453	0,453	0,453	0,453	0,453	0,453	0,453		
----	1	0,4	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451	0,451		
----	1,5	0,6	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590		
----	1,5	0,6	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	25,12	1,40002
----	1,5	0,6	0,601	0,601	0,601	0,601	0,601	0,601	0,601		
----	1,5	0,6	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590	0,590		
----	2	0,7	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666	0,666		
----	2	0,7	0,669	0,669	0,669	0,669	0,669	0,669	0,669	21,38	1,33001
----	2	0,7	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673		
----	2	0,7	0,672	0,672	0,672	0,672	0,672	0,672	0,672		

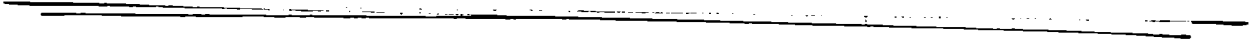
Representación gráfica de la ley de Beer, en el caso del:

Curva I .-Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol.

Determinaciones en fase acetato de etilo.Fotómetro de Pulfrich.-

Curva II.-Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol.

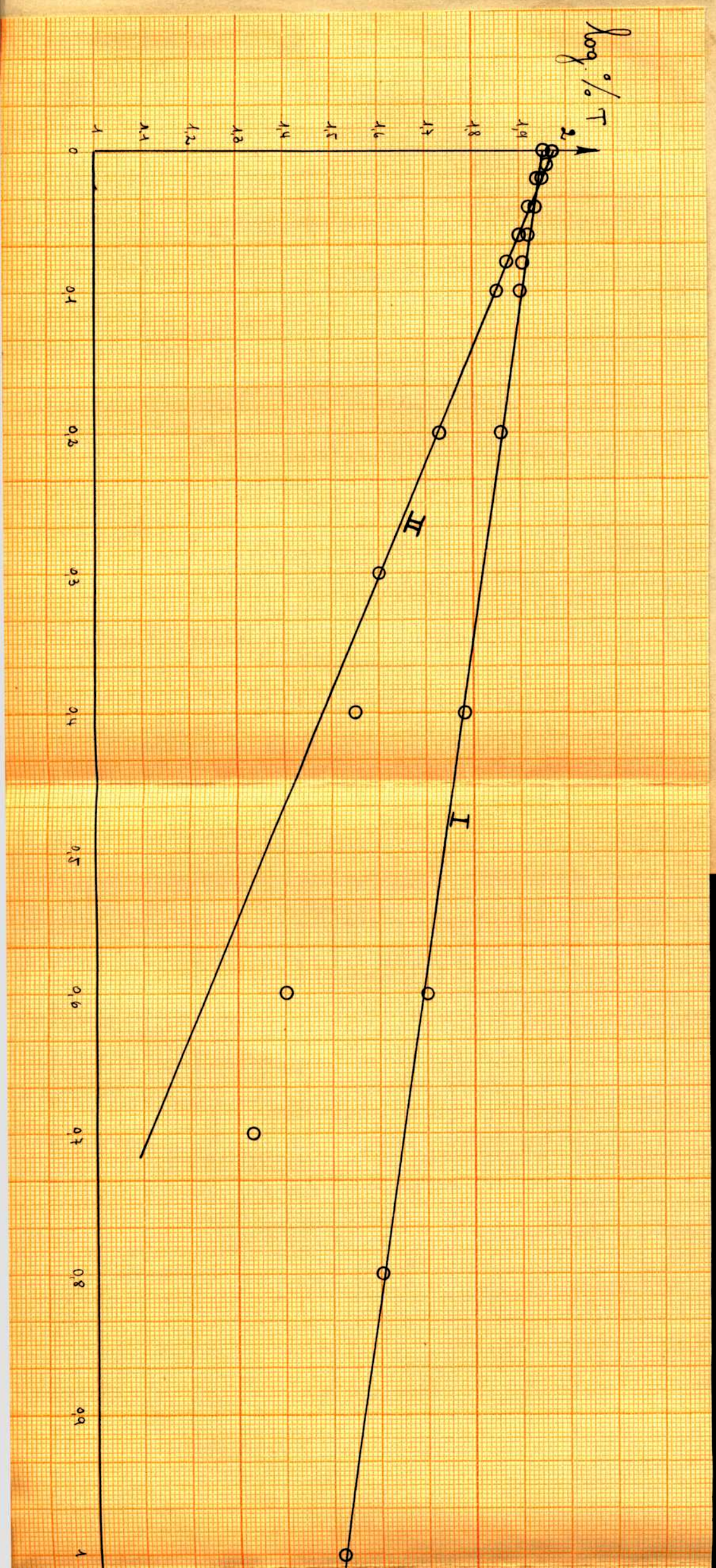
Determinaciones en fase acetato de etilo. Fot. de Pulfrich.

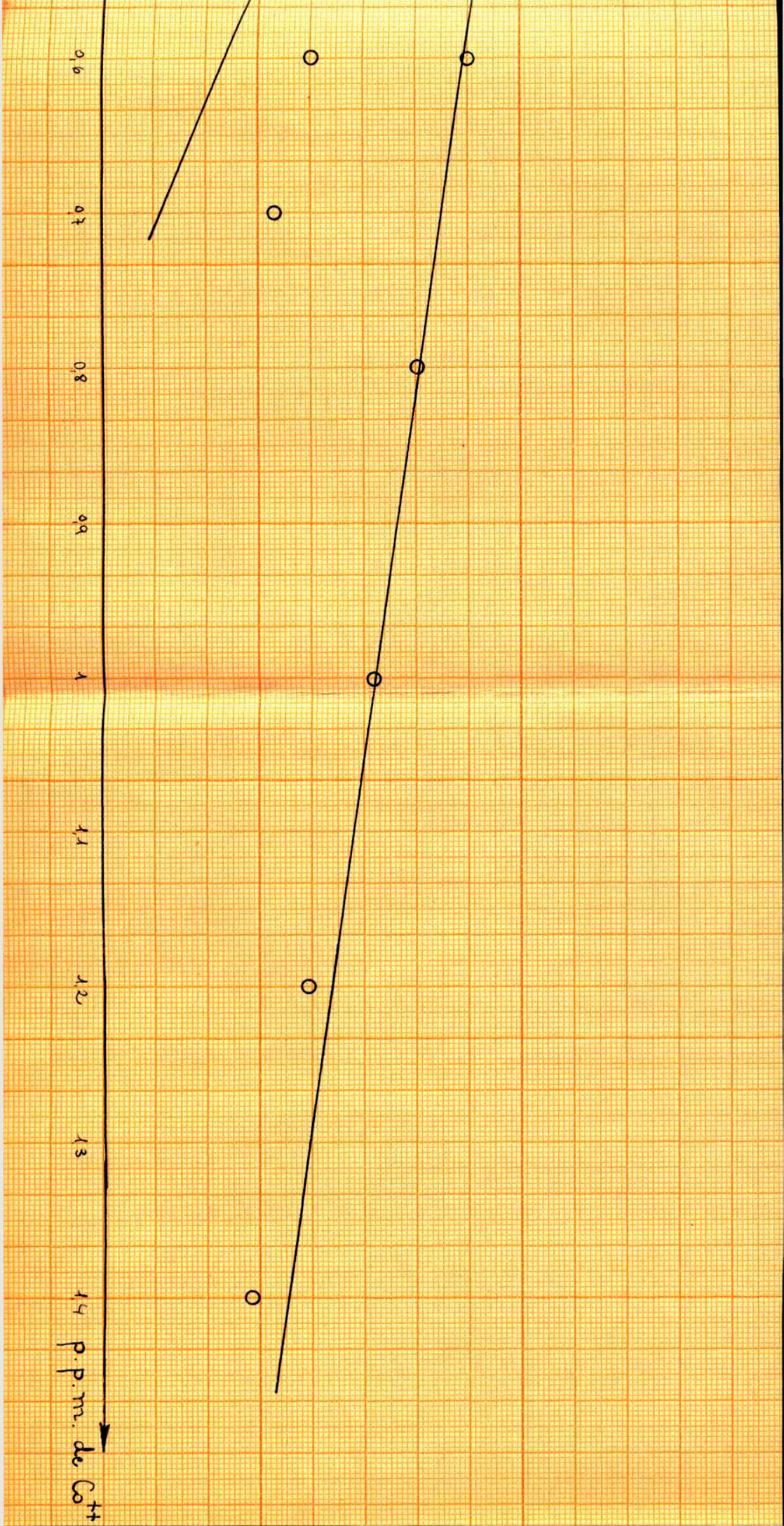


Pulfrich.-

Curva II.-Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaf tol.

Determinaciones en fase acetato de etilo.Fot.de Pulfrich.





**Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-
betanafitol, mediante el fotómetro de Hellige.**

Determinaciones en fase acetato de etilo.

Los detalles de técnica a seguir son idénticos a los ya indicados en este mismo dosaje, pero haciendo uso del fotómetro de Pulfrich.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Construimos dos curvas; la curva I, que representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución al 0,01% de reactivo en fase acetato de etilo, en función de los distintos filtros.

La curva II, que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01% de reactivo, más 0,3 p.p.m. de ión Co^{++} , en función de los distintos filtros.

Observamos que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia, por parte del reactivo, corresponde a una longitud de onda de 530 mμ, dentro de los filtros de que se dispone.

Puesto que, como ya indicamos, por el espectrograma de absorción, se deduce que la longitud de onda óptima sería de 510 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Son los mismos que indicamos en este mismo dosaje, pero haciendo uso del fotómetro de Pulfrich.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Potómetro de Hellige.

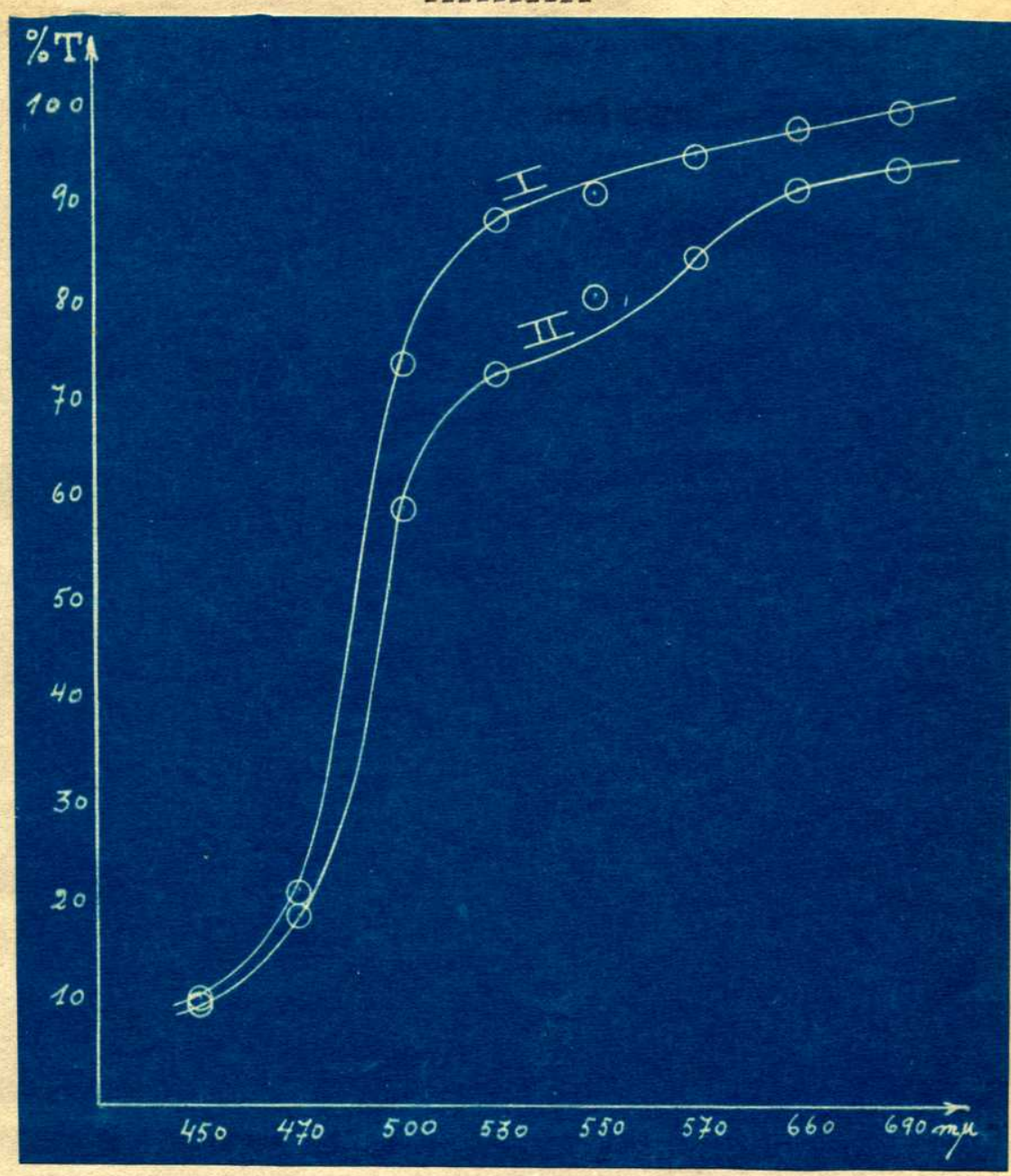


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15mm. = 10% de transmisión.
 Abcisas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

7-1

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	ST
450	0,961	10,74
470	0,665	21,63
500	0,128	74,47
530	0,050	89,13
550	0,040	91,20
570	0,020	95,50
660	0,010	97,72
690	0,005	98,86

Curva II

0,3 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	ST
450	0,995	10,12
470	0,721	19,01
500	0,222	59,98
530	0,136	73,11
550	0,090	81,28
570	0,060	87,10
660	0,037	91,83
690	0,029	93,54

Dosage fotolorimétrico del Ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente te: 530 m μ .--

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
— — — —	— — — —	0 0 0 0	0,047 0,049 0,051 0,053	0,047 0,049 0,051 0,053	0,047 0,049 0,051 0,053	0,047 0,049 0,051 0,053	0,047 0,049 0,051 0,053	0,047 0,049 0,051 0,053	0,050	83,13	<u>1,95002</u>	
0,5 0,5 0,5 0,5	— — — —	0,02 0,02 0,02 0,02	0,059 0,060 0,061 0,060	0,059 0,060 0,061 0,060	0,059 0,060 0,061 0,060	0,059 0,060 0,061 0,060	0,059 0,060 0,061 0,060	0,059 0,060 0,061 0,060	0,060	87,10	<u>1,94002</u>	
1 1 1 1	— — — —	0,04 0,04 0,04 0,04	0,065 0,066 0,063 0,062	0,065 0,066 0,063 0,062	0,065 0,066 0,063 0,062	0,065 0,066 0,063 0,062	0,065 0,066 0,063 0,062	0,065 0,066 0,063 0,062	0,064	86,30	<u>1,93601</u>	
1,5 1,5 1,5 1,5	— — — —	0,06 0,06 0,06 0,06	0,070 0,072 0,071 0,070	0,070 0,072 0,071 0,070	0,070 0,072 0,071 0,070	0,070 0,072 0,071 0,070	0,070 0,072 0,071 0,070	0,070 0,072 0,071 0,070	0,071	85,11	<u>1,92998</u>	
2 2 2 2	— — — —	0,08 0,08 0,08 0,08	0,076 0,074 0,075 0,075	0,076 0,074 0,075 0,075	0,076 0,074 0,075 0,075	0,076 0,074 0,075 0,075	0,076 0,074 0,075 0,075	0,076 0,074 0,075 0,075	0,075	0,075	<u>1,92500</u>	
— — — —	0,35 0,35 0,35 0,35	0,14 0,14 0,14 0,14	0,090 0,091 0,092 0,091	0,090 0,091 0,092 0,091	0,090 0,091 0,092 0,091	0,090 0,091 0,092 0,091	0,090 0,091 0,092 0,091	0,090 0,091 0,092 0,091	0,091	81,10	<u>1,90902</u>	
— — — —	0,45 0,45 0,45 0,45	0,18 0,18 0,18 0,18	0,101 0,102 0,103 0,102	0,101 0,102 0,103 0,102	0,101 0,102 0,103 0,102	0,101 0,102 0,103 0,102	0,101 0,102 0,103 0,102	0,101 0,102 0,103 0,102	0,102	79,07	<u>1,89807</u>	

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
—	0,75	0,3	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	73,11	<u>1,863298</u>
—	0,75	0,3	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134		
—	0,75	0,3	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137		
—	0,75	0,3	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137		
—	1,5	0,6	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219	60,39	<u>1,78097</u>
—	1,5	0,6	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216		
—	1,5	0,6	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222		
—	1,5	0,6	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219	0,219		
—	2	0,8	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	52,48	<u>1,71992</u>
—	2	0,8	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280		
—	2	0,8	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283		
—	2	0,8	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280		
—	2,5	1	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	45,71	<u>1,66001</u>
—	2,5	1	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340		
—	2,5	1	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341		
—	2,5	1	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341	0,341		
—	3	1,2	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	38,11	1,58104
—	3	1,2	0,413	0,413	0,413	0,413	0,413	0,413	0,413		
—	3	1,2	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420		
—	3	1,2	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418		
—	3,5	1,4	0,545	0,545	0,545	0,545	0,545	0,545	0,545	28,38	1,45301
—	3,5	1,4	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550		
—	3,5	1,4	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548		
—	3,5	1,4	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547		
—	4,5	1,8	0,838	0,838	0,838	0,838	0,838	0,838	0,838	14,76	1,16909
—	4,5	1,8	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829		
—	4,5	1,8	0,830	0,830	0,830	0,830	0,830	0,830	0,830		
—	4,5	1,8	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827	0,827		

77

**Determinación fotovolorimétrica del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso
alfanaftol, usando el fotómetro de Hellige.**

Determinaciones en fase acetato de etilo.

En cuanto a determinaciones se refiere, procedemos de la misma forma ,
que en este mismo dosaje, pero usando el fotómetro de Pulfrich.

Condiciones óptimas para las mediciones .

Longitud de onda.

De la construcción de las dos curvas, deducimos que longitud de onda
más conveniente para efectuar las mediciones.

La curva I, representa el porcentaje de luz transmitida por una solución
al 0,01 % de reactivo, en fase acetato de etilo, en función de los distin-
tos filtros.

La curva II, representa el porcentaje de luz transmitida por una solución
de reactivo al 0,01 % más 0,3 p.p.m. de ión Co^{++} en fase acetato de etilo,
en función de los diversos filtros.

La zona más conveniente para las determinaciones es la que corresponde
al filtro 530 mμ. Como en los casos anteriores, se observó en el espec-
trógrama, que la longitud de onda ideal para las observaciones, corres-
ponde a 510 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento de la ley de Beer^{no}, son exactamente los mismos
indicados en este mismo dosaje, pero haciendo uso del fotómetro de Pulfrich
sino que el límite superior es de 0,14 p.p.m. de ión Co^{++} .

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el do-
 saje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol.
 Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de
 Hellige.

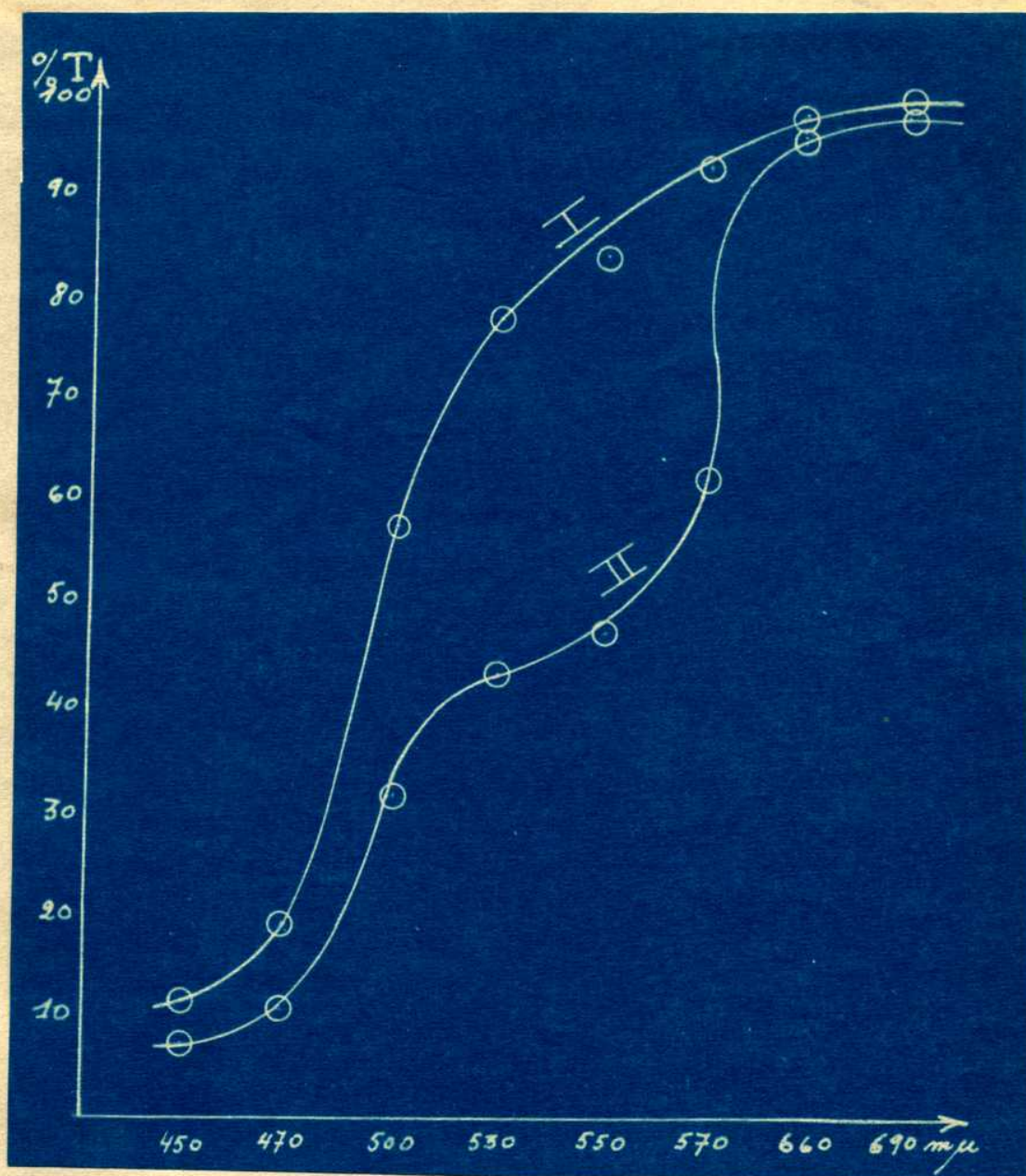


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	%T
450	0,955	11,09
470	0,725	18,84
500	0,240	57,54
530	0,105	78,52
550	0,075	84,14
570	0,030	93,33
660	0,010	97,72
690	0,005	98,86

Curva II

0,3 p.p.m. de ión cobaltoso

mp.	E	%T
450	1,150	7,08
470	0,980	10,47
500	0,500	31,62
530	0,363	43,35
550	0,330	46,77
570	0,203	62,66
660	0,015	96,61
690	0,010	97,72

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol.
 Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos			
----	----	0	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102	0,105	78,52	<u>1,89498</u>
----	----	0	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105			
----	----	0	0,107	0,107	0,107	0,107	0,107	0,107			
----	----	0	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106			
0,5	----	0,02	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,112	77,27	<u>1,88801</u>
0,5	----	0,02	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112			
0,5	----	0,02	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113			
0,5	----	0,02	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113			
1	----	0,04	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129	0,130	74,13	<u>1,86999</u>
1	----	0,04	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130			
1	----	0,04	0,131	0,131	0,131	0,131	0,131	0,131			
1	----	0,04	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130			
1,5	----	0,06	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,136	73,11	<u>1,86398</u>
1,5	----	0,06	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136			
1,5	----	0,06	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136			
1,5	----	0,06	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137			
2	----	0,08	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	70,79	<u>1,84997</u>
2	----	0,08	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147			
2	----	0,08	0,152	0,152	0,152	0,152	0,152	0,152			
2	----	0,08	0,148	0,148	0,148	0,148	0,148	0,148			
3,5	----	0,14	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,178	66,22	<u>1,82099</u>
3,5	----	0,14	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178			
3,5	----	0,14	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180			
3,5	----	0,14	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179			
4,5	----	0,18	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,232	58,61	1,76797
4,5	----	0,18	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232			
4,5	----	0,18	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233			
4,5	----	0,18	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233			

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol.
 Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.-

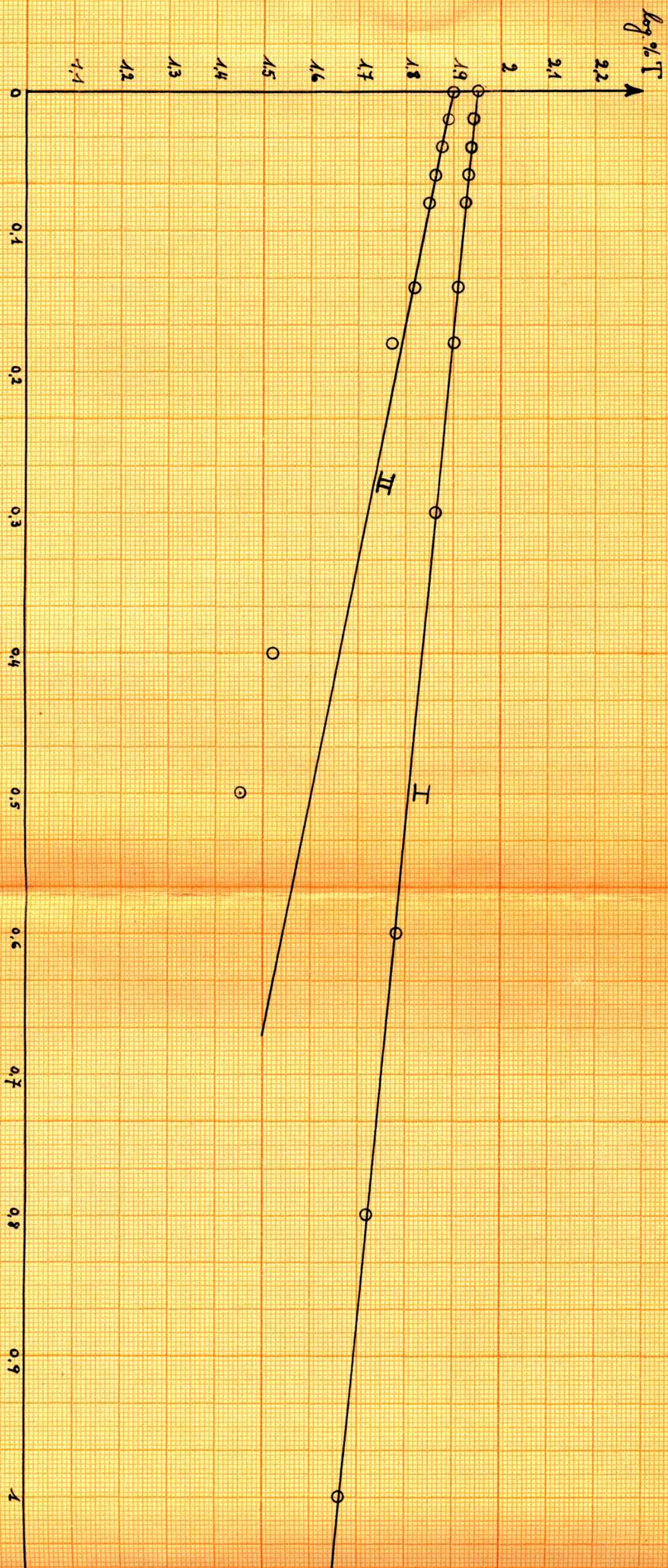
ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
----	2	0,4	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	33,11	1,51996
----	2	0,4	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477		
----	2	0,4	0,482	0,482	0,482	0,482	0,482	0,482	0,482		
----	2	0,4	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481		
----	2,5	0,5	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	28,31	1,45194
----	2,5	0,5	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548	0,548		
----	2,5	0,5	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547	0,547		
----	2,5	0,5	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550		

Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol y el beta-

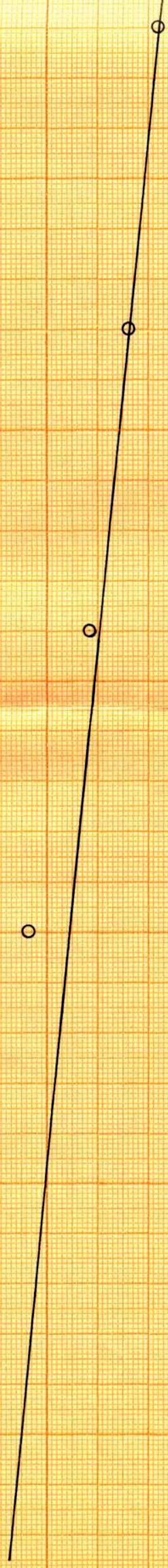
nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo.

Fotómetro de Hellige.

Ver detalles en la página siguiente.



0.8 0.9 1 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 ppm. de G^{++}



○

Curva I: Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol.
Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de
Hellige.

Curva II: Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol.
Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de
Hellige.

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Ni^{++} como interferente, mediante el alfa-nitroso-beta-naftol.

Determinaciones en fase acuosa.

Previamente para determinar la concentración de ión interferente Ni^{++} se hacen ensayos de exploración.

Reactivos. Los reactivos utilizados son los mismos que empleamos en el dosaje del ión Co^{++} , mediante este mismo reactivo. La única solución, no utilizada anteriormente, será por supuesto, la del ión Ni^{++} .

Solución standard de $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

La solución standard que preparamos tiene una concentración aproximada de 0,06 N. La concentración exacta la determinaremos por dosaje gravimétrico.

La sal usada es el $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, puro de Merck. (Darmstadt).

Como no se trata de una sal standard o tipo primario, se debe proceder a su dosaje gravimétrico.

Para el dosaje gravimétrico del ión Ni^{++} se proponen: ^{(27), (28)}.

1) Determinación como níquel dimetilglioxima ($\text{Ni C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$)

2) Determinación como níquel. Electrolítica.

3 Determinación como óxido níqueloso (Ni O)

De todos los métodos propuestos, el mejor es el electrolítico. La electrolisis es muy buena, cuando el ión Ni^{++} se encuentra en medio amoniacal y con una cantidad relativamente grande de sal de amonio.

Medimos con pipeta de doble aforo 10 ml. de la solución standard de $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Vertámos ese volumen de solución en un vaso de precipitados de 250-300 ml. y le agregamos 7 g. de cloruro de amonio y 30-40 ml. de amoníaco concentrado. Luego llevamos a 150 ml. con agua destilada. Se electroliza con una intensidad de corriente de 0,2 a 0,3 amperios y una fuerza electromotriz de 2 voltios durante unas 12-15 hs; vale decir que se deja funcionar el dispositivo electrolítico durante la noche.

Luego, se agrega agua destilada de modo que quede sumergida una nueva porción del cátodo. Se deja funcionar unos 15 a 20 minutos y observamos si se produce algún nuevo depósito de metal en esa zona.

Si no se produce depósito, al cabo de ese tiempo, podemos dar por terminada la electrólisis.

Una vez terminado el depósito electrolítico, se levantan los electrodos de modo que solo la parte inferior quede sumergida. La parte superior, se lava con agua destilada. Luego se retiran completamente del líquido y sin cortar la corriente, se lavan cuidadosamente con agua destilada. Cortamos la corriente, enjuagamos los electrodos con alcohol, y los seamos durante unos minutos a 105°C . Esperamos a que se enfríe, y por fin, procedemos a pesarlos.

Los resultados fueron :

1a. Determinación. Peso de níquel depositado en el cátodo: 0,0681 g.

2a. Determinación. Peso de níquel depositado en el cátodo: 0,0680 g.

Variación de peso del ánodo : 0,0000 g.

Cálculo: Factor de transformación de Ni en $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 4,0485

En 10 ml. : $0,0681 \times 4,0485 = 0,2758 \text{ g. NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

En 500 ml. : $0,2758 \times 500 = 13,7900 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Molaridad de la solución standard de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 0,0580 M.

Se preparó la solución aproximadamente 0,06 M., de manera que el resultado es bueno.

Orden de agregado de los reactivos

El orden de agregado de los reactivos, es el mismo que se indicó en el dosage del ión Co^{++} en presencia del ión Cu^{++} , actuando como ión inter-ferente.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda. Construimos una curva (I), que representa el porcentaje de transmisión de la luz, de una solución que contiene 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} , en función de los distintos filtros.

La curva (II) que representa el % de transmisión de luz por parte de

una solución de 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01% de solución de alfa-nitroso-beta-naftol, en función de los distintos filtros, y por último, la curva (III) que representa el % de transmisión de luz por una solución de 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01% de solución de alfa-nitroso-beta-naftol, 1 p.p.m. de ión Co^{++} , en función de los distintos filtros. La zona de máxima sensibilidad se encuentra en la región de una longitud de onda de 530 m μ , como sucedía en los casos anteriores.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los resultados experimentales que aparecen en la tabla adjunta, nos permiten inferir, que los límites de cumplimiento de la ley de Beer, están entre 0 p.p.m. y 0,8 p.p.m. La menor cantidad de ión Co^{++} determinable es de 0,025 p.p.m. (es la mínima cantidad determinable en ausencia de ión interferente).

Como se puede apreciar, el efecto interferente del ión Ni^{++} en la concentración de 0,5 p.p.m. es notable, puesto que en el dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, sin ión Ni^{++} como interferente, la ley de Beer se cumple hasta 2 p.p.m.

Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

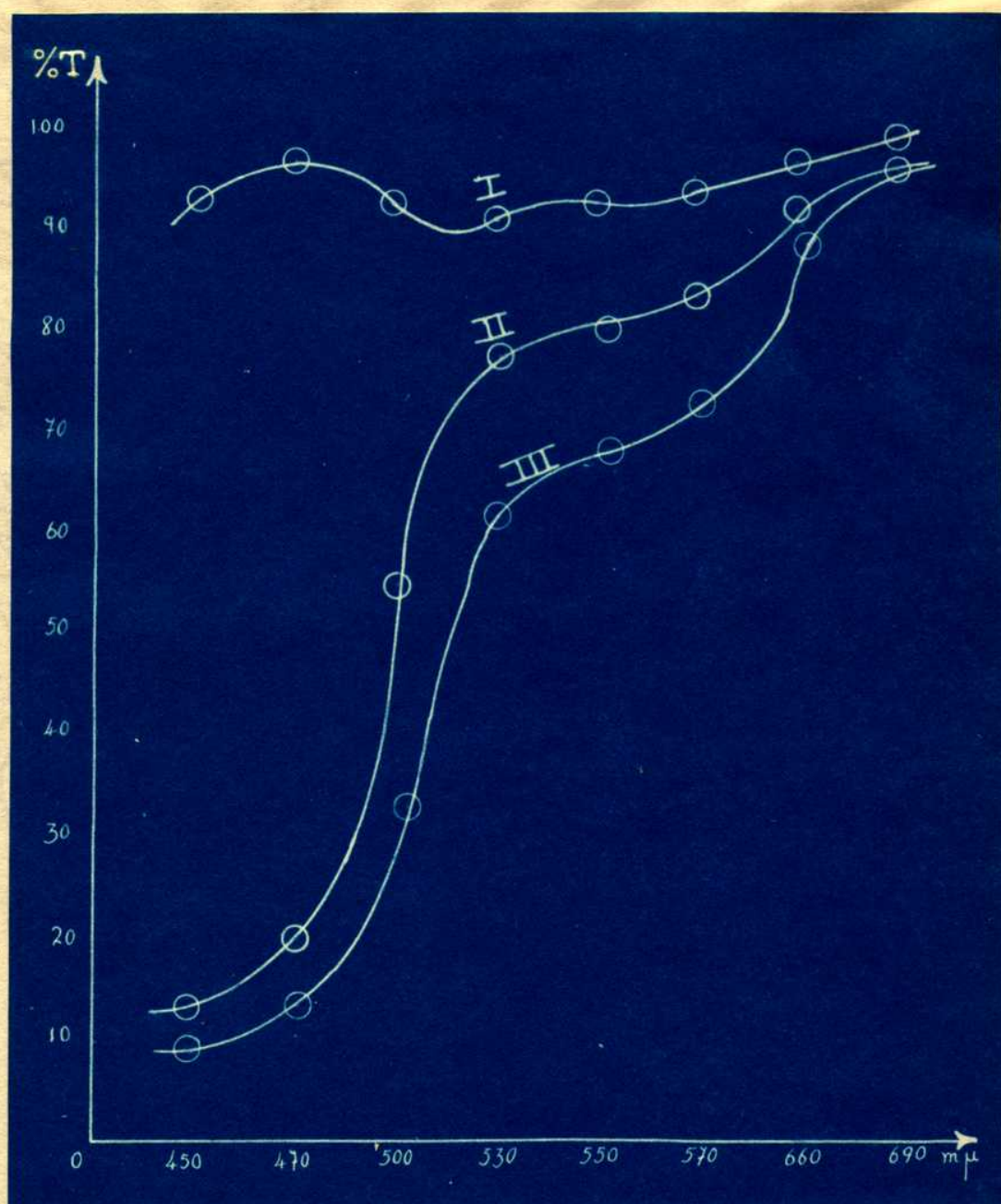


Tabla de valores en la página siguiente .

Tabla de valores

Curva I

0,5 p.p.m.de ión Ni^{++}

mp	E	ΔT
450	0,030	93,33
470	0,015	96,71
500	0,033	92,68
530	0,040	91,20
550	0,028	93,76
570	0,020	95,50
660	0,015	96,61
690	0,010	97,72

Curva II

0,5 p.p.m.de ión Ni^{++} reactivo

mp	E	ΔT
450	0,900	12,66
470	0,700	20,00
500	0,26 ^u	54,95
530	0,108	77,98
550	0,079	83,37
570	0,050	89,13
660	0,035	92,26
690	0,030	93,33

Curva III

0,5 p.p.m.de ión Ni^{++} reactivo + 1 p.p.m.de ión Co^{++}

mp	E	ΔT
450	1,044	9,00
470	0,985	10,35
500	0,423	37,76
530	0,210	61,66
550	0,142	72,11
570	0,065	86,10
660	0,045	90,16
690	0,035	92,26

Dosage fotolorimétrico del $\text{I}^{\text{on}} \text{Fe}^{++}$ mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de ReliFogel.
Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
—	—	0	0,108 0,106 0,110 0,109	0,108 0,106 0,110 0,109	0,108 0,106 0,110 0,109	0,108 0,106 0,110 0,109	0,108 0,106 0,110 0,109	0,108 0,106 0,110 0,109	77,98	<u>1,89198</u>
0,25	—	0,025	0,115 0,117 0,114 0,114	0,115 0,117 0,114 0,114	0,115 0,117 0,114 0,114	0,115 0,117 0,114 0,114	0,115 0,117 0,114 0,114	0,115 0,117 0,114 0,114	76,74	1,88502
0,5	—	0,05	0,119 0,121 0,120 0,121	0,119 0,121 0,120 0,121	0,119 0,121 0,120 0,121	0,119 0,121 0,120 0,121	0,119 0,121 0,120 0,121	0,119 0,121 0,120 0,121	75,86	<u>1,88001</u>
0,8	—	0,08	0,127 0,125 0,126 0,126	0,127 0,125 0,126 0,126	0,127 0,125 0,126 0,126	0,127 0,125 0,126 0,126	0,127 0,125 0,126 0,126	0,127 0,125 0,126 0,126	74,82	<u>1,87402</u>
1	—	0,1	0,130 0,131 0,132 0,131	0,130 0,131 0,132 0,131	0,130 0,131 0,132 0,131	0,130 0,131 0,132 0,131	0,130 0,131 0,132 0,131	0,130 0,131 0,132 0,131	73,96	<u>1,86900</u>
2	—	0,2	0,150 0,148 0,149 0,150	0,150 0,148 0,149 0,150	0,150 0,148 0,149 0,150	0,150 0,148 0,149 0,150	0,150 0,148 0,149 0,150	0,150 0,148 0,149 0,150	70,96	<u>1,85101</u>
—	0,4	0,4	0,189 0,190 0,191 0,189	0,189 0,190 0,191 0,189	0,189 0,190 0,191 0,189	0,189 0,190 0,191 0,189	0,189 0,190 0,191 0,189	0,189 0,190 0,191 0,189	64,57	<u>1,81003</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellipha.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	4 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
—	0,6	0,6	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,231	58,75	<u>1,76901</u>
—	0,6	0,6	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,231		
—	0,6	0,6	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231	0,232		
—	0,6	0,6	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232		
—	0,8	0,8	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275		
—	0,8	0,8	0,273	0,273	0,273	0,273	0,273	0,273	0,273		
—	0,8	0,8	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	53,09	<u>1,72501</u>
—	0,8	0,8	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274		
—	1	1	0,214	0,214	0,214	0,214	0,214	0,214	0,214		
—	1	1	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	61,24	1,78704
—	1	1	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212		
—	1	1	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210		
—	1,2	1,2	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153		
—	1,2	1,2	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	70,31	1,84702
—	1,2	1,2	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155		
—	1,2	1,2	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154		
—	1,4	1,4	0,202	0,202	0,202	0,202	0,202	0,202	0,202		
—	1,4	1,4	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	63,10	1,80003
—	1,4	1,4	0,198	0,198	0,198	0,198	0,198	0,198	0,198		
—	1,4	1,4	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200		

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Ni^{++}
 como interferente, mediante el beta-nitroso-alfanftol, usando el
 Fotómetro de Hellige.

Determinaciones en fase acuosa.

Por los ensayos de exploración se llega a la conclusión de que la cantidad de ión Ni^{++} admisible en estas determinaciones es de 0,5 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones .

Longitud de onda.

En este caso se procede a construir 3 curvas.

La curva I representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución de 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} , más el buffer y el amoníaco, por supuesto, en función de los distintos filtros.

La curva II representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución al 0,01% de beta-nitroso-alfanftol, más 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} en función de los distintos filtros.

La curva III representa el porcentaje de transmisión de luz por una solución de 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01 % de solución de beta-nitroso alfanftol, más 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

Se observa que la zona de máxima sensibilidad se encuentra en una longitud de onda de 530 mp.

De modo que la zona de máxima separación entre las dos curvas, se halla en la misma zona que en el caso del dosaje del ión Co^{++} mediante el mismo reactivo, pero sin ión Ni^{++} como interferente.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

En este caso están comprendidos entre 0 p.p.m. y 1 p.p.m de ión Co^{++} en presencia de una cantidad constante de 0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} .

Como en el caso del dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, pero sin ión Ni^{++} como interferente, la menor cantidad de

ión Co^{++} detectable es de 0,025 p.p.m. En cuanto al límite superior es el mismo que el hallado en el dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, pero sin ión Ni^{++} , como interferente.

90

Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

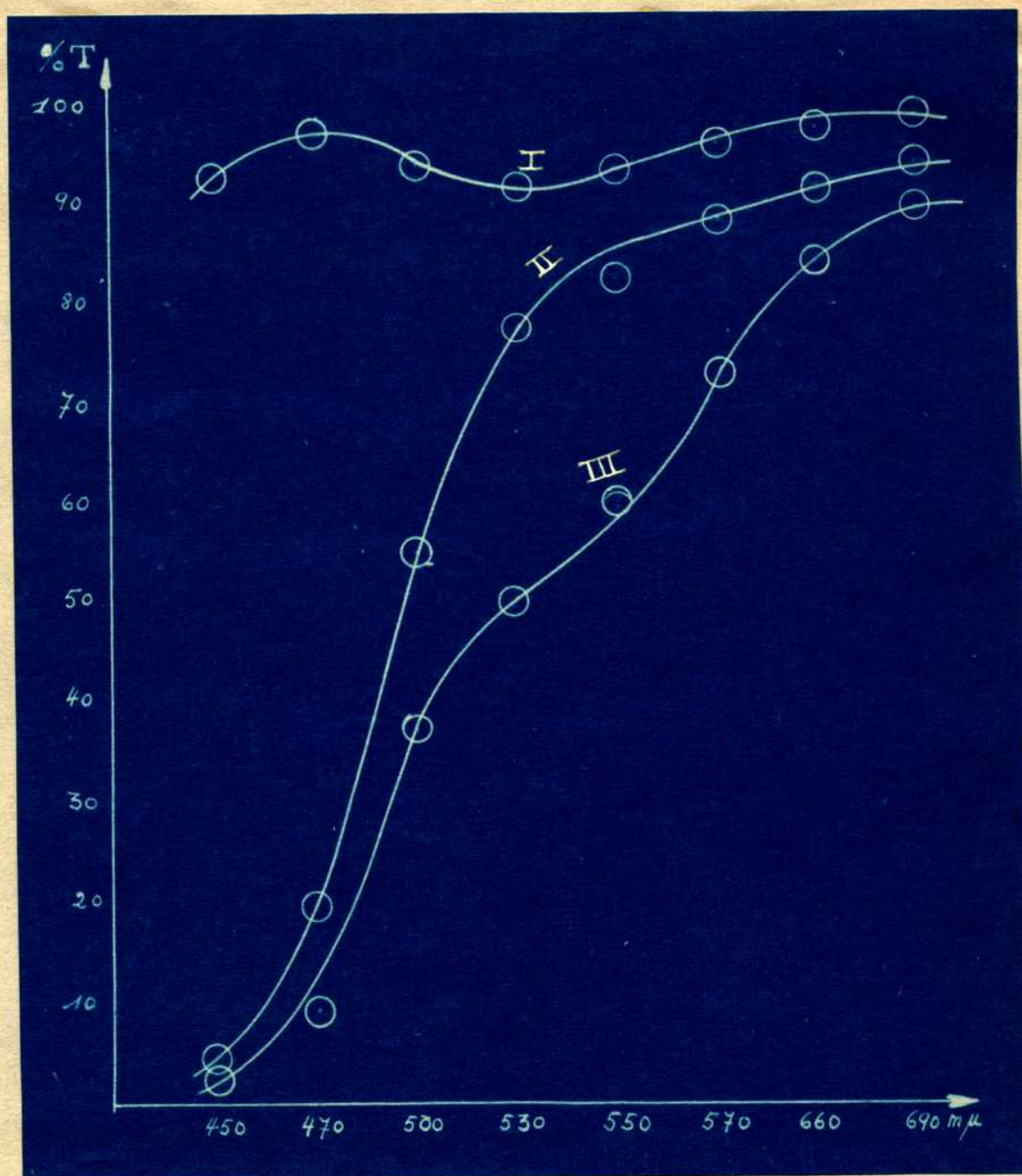


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I

0,5 p.p.m.de ión Ni^{++}

mp	E	%T
450	0,080	84,60
470	0,070	85,11
500	0,030	93,33
530	0,010	97,72
550	0,020	95,50
570	0,027	93,97
660	0,030	93,33
690	0,038	91,62

Curva II

0,5 p.p.m. de ión Ni^{++} reactivo

mp	E	%T
450	2,950	0,11
470	2,450	0,36
500	0,920	12,02
530	0,120	75,86
550	0,057	87,70
570	0,016	96,38
660	0,010	97,72
690	0,012	97,28

Curva III

0,5 p.p.m.de ión Ni^{++} + reactivo + 1 p.p.m.de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	3,350	0,04
470	2,480	0,34
500	1,030	9,33
530	0,340	45,71
550	0,182	65,77
570	0,070	85,11
660	0,030	93,33
690	0,022	95,06

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-mitroso-alfanftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Halliburton.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
----	----	0	0,118 0,120 0,119 0,123	0,188 0,120 0,119 0,123	0,118 0,120 0,119 0,123	0,118 0,120 0,119 0,123	0,118 0,120 0,119 0,123	0,118 0,120 0,119 0,123	0,120	75,86	<u>1,88001</u>
0,25	----	0,025	0,128 0,129 0,126 0,125	0,128 0,129 0,126 0,125	0,128 0,129 0,126 0,125	0,128 0,129 0,126 0,125	0,128 0,129 0,126 0,125	0,128 0,129 0,126 0,125	0,127	74,64	<u>1,87297</u>
0,5	----	0,05	0,130 0,133 0,134 0,131	0,130 0,133 0,134 0,131	0,130 0,133 0,134 0,131	0,130 0,133 0,134 0,131	0,130 0,133 0,134 0,131	0,130 0,133 0,134 0,131	0,132	73,79	<u>1,86800</u>
0,8	----	0,08	0,137 0,136 0,139 0,140	0,137 0,136 0,139 0,140	0,137 0,136 0,139 0,140	0,137 0,136 0,139 0,140	0,137 0,136 0,139 0,140	0,137 0,136 0,139 0,140	0,138	72,78	<u>1,86201</u>
1	----	0,1	0,143 0,146 0,144 0,147	0,143 0,146 0,144 0,147	0,143 0,146 0,144 0,147	0,143 0,146 0,144 0,147	0,143 0,146 0,144 0,147	0,143 0,146 0,144 0,147	0,145	71,61	<u>1,85497</u>
----	0,4	0,4	0,209 0,211 0,210 0,210	0,209 0,211 0,210 0,210	0,209 0,211 0,210 0,210	0,209 0,211 0,210 0,210	0,209 0,211 0,210 0,210	0,209 0,211 0,210 0,210	0,210	61,66	<u>1,79000</u>
----	0,8	0,8	0,295 0,298 0,297 0,299	0,295 0,298 0,297 0,299	0,295 0,298 0,297 0,299	0,295 0,298 0,297 0,299	0,295 0,298 0,297 0,299	0,295 0,298 0,297 0,299	0,297	50,47	<u>1,70303</u>

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanarfol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Halligeh.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
---	1	1	0,337 0,342 0,341 0,340	0,337 0,342 0,341 0,340	0,337 0,342 0,341 0,340	0,337 0,342 0,341 0,340	0,337 0,342 0,341 0,340	0,337 0,342 0,341 0,340	0,340	45,71	<u>1,66001</u>
---	1,2	1,2	0,351 0,352 0,353 0,352	0,351 0,352 0,353 0,352	0,351 0,352 0,353 0,352	0,351 0,352 0,353 0,352	0,351 0,352 0,353 0,352	0,351 0,352 0,353 0,352	0,352	44,46	1,64797
---	1,4	1,4	0,368 0,371 0,374 0,375	0,368 0,371 0,374 0,375	0,368 0,371 0,374 0,375	0,368 0,371 0,374 0,375	0,368 0,371 0,374 0,375	0,368 0,371 0,374 0,375	0,372	42,46	1,62798
---	1,6	1,6	0,417 0,421 0,423 0,419	0,417 0,421 0,423 0,419	0,417 0,421 0,423 0,419	0,417 0,421 0,423 0,419	0,417 0,421 0,423 0,419	0,417 0,421 0,423 0,419	0,420	38,02	1,58001

**Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-
betanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} . Determinaciones en
fase acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.**

Por los ensayos de exploración, se concluye que la mayor cantidad de ión Ni^{++} que podemos admitir como interferente es de 2 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Procedemos a construir 2 curvas.

La curva I representa el porcentaje de transmisión de luz por una solución de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01% de reactivo, más 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

Observamos que la zona de máxima separación entre las curvas, se encuentra en la misma forma que en el caso del dosaje del ión Co^{++} mediante este mismo reactivo, pero sin ión Ni^{++} como interferente.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

En este caso se cumple esta ley entre 0 p.p.m. y 0,66 p.p.m. de ión Co^{++} , en presencia de una cantidad constante de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} como interferente. El límite inferior es el mismo que en el dosaje sin ión Ni^{++} como interferente. El límite superior es muy inferior al observado en el mismo dosaje, pero sin ión Ni^{++} .

De modo que la influencia de este ión en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol en fase acetato de etilo es muy notable.

93

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión
 Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol en presencia de 2 p.p.m. de
ión Ni^{++} . Fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.

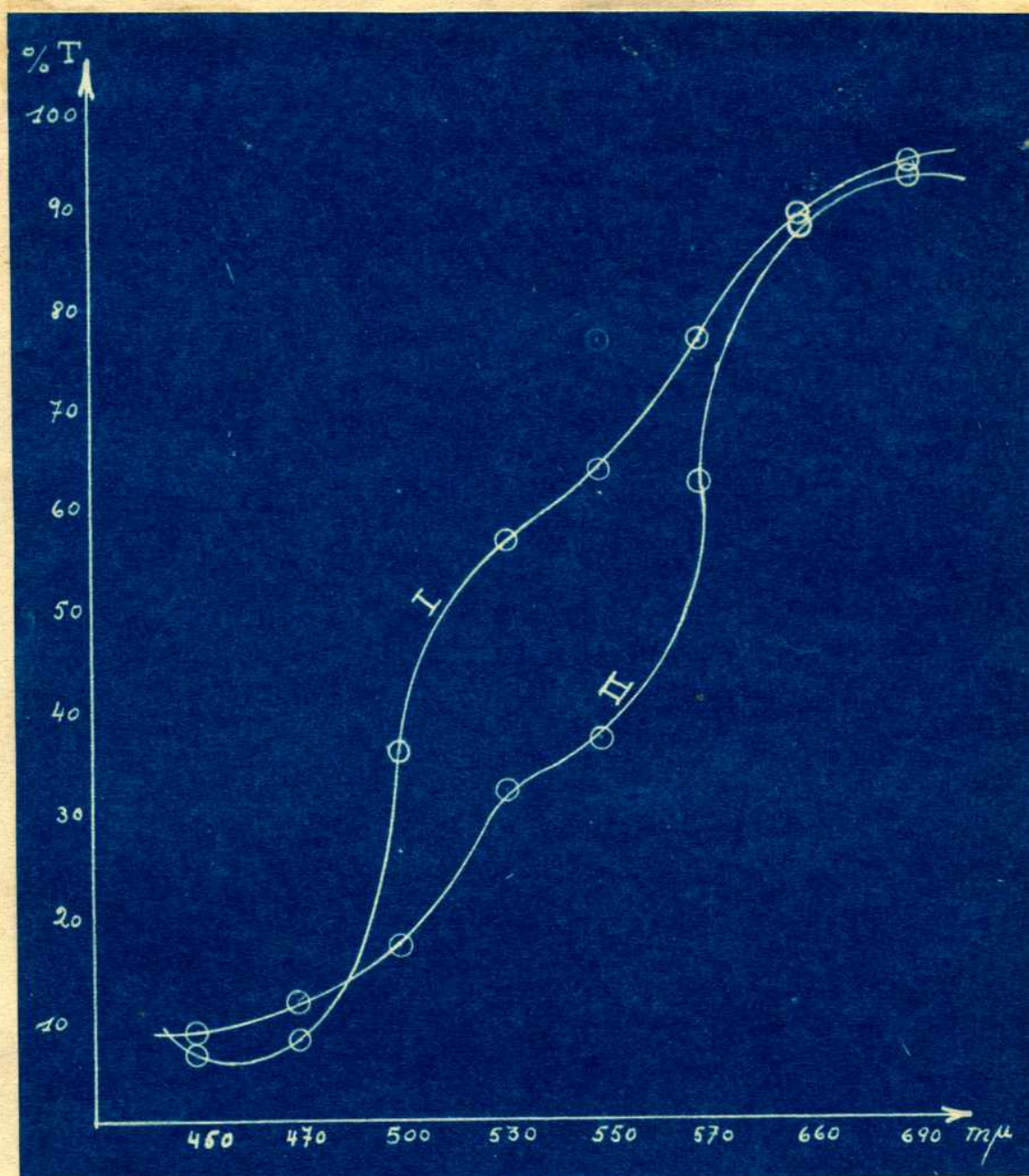


Tabla de lecturas en la página siguiente.

Tabla de valores

Curva I

2 p.p.m. de ión Ni^{++}

mp	E	%T
450	1,180	6,61
470	1,110	7,94
500	0,440	36,31
530	0,240	57,54
550	0,195	63,83
570	0,115	76,74
660	0,050	89,13
690	0,025	94,41

Curva II

2 p.p.m. de ión Ni^{++} + 0,2 p.p.m. de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	1,040	9,12
470	0,955	11,09
500	0,780	16,60
530	0,490	32,36
550	0,425	37,58
570	0,205	62,37
660	0,052	88,33
690	0,030	93,33

Dosage fotocolorimétrico del $16n\text{Co}^{++}$ mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de $16n\text{Ni}^{++}$. Determinaciones en fase acetato de etilo, usando el fotómetro de Helingh.

Filtro más conveniente : 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			16 minutos	13 minutos	10 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
---	---	0	0,238	0,238	0,238	0,238	0,238	0,238	0,240	57,54	<u>1,75997</u>
---	---	0	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239			
---	---	0	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242			
---	---	0	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241			
0,5	---	0,02	0,252	0,252	0,252	0,252	0,252	0,252	0,255	55,59	<u>1,74500</u>
0,5	---	0,02	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254			
0,5	---	0,02	0,256	0,256	0,256	0,256	0,256	0,256			
0,5	---	0,02	0,258	0,258	0,258	0,258	0,258	0,258			
1	---	0,04	0,268	0,268	0,268	0,268	0,268	0,268	0,270	53,70	<u>1,72997</u>
1	---	0,04	0,267	0,267	0,267	0,267	0,267	0,267			
1	---	0,04	0,271	0,271	0,271	0,271	0,271	0,271			
1	---	0,04	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274	0,274			
1,5	---	0,06	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278	0,280	52,48	<u>1,71999</u>
1,5	---	0,06	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280			
1,5	---	0,06	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
1,5	---	0,06	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
2	---	0,08	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,312	48,75	<u>1,68797</u>
2	---	0,08	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313			
2	---	0,08	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312	0,312			
2	---	0,08	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313			
2,5	---	0,1	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,350	44,67	1,65002
2,5	---	0,1	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350			
2,5	---	0,1	0,349	0,349	0,349	0,349	0,349	0,349			
2,5	---	0,1	0,353	0,353	0,353	0,353	0,353	0,353			
---	0,5	0,2	0,490	0,490	0,490	0,490	0,490	0,490	0,490	33,11	1,51996
---	0,5	0,2	0,487	0,487	0,487	0,487	0,487	0,487			
---	0,5	0,2	0,491	0,491	0,491	0,491	0,491	0,491			
---	0,5	0,2	0,492	0,492	0,492	0,492	0,492	0,492			

Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaf-
tol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acetato
de etilo, usando el fotómetro de Hellige.

Por los ensayos de exploración llegamos a deducir que la cantidad máxima de ión Ni^{++} que podemos admitir como interferente es de 2 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

En este caso construimos dos curvas.

La curva I representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01% de reactivo, en fase acetato de etilo, en función de los distintos filtros.

La curva II representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución al 2 p.p.m. de ión Ni^{++} , más 0,01 % de reactivo, más 0,2 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

Observamos que la zona de máxima separación entre las curvas se encuentra en la longitud de onda de 530 mμ.

De modo que la zona de máxima sensibilidad se halla en la misma forma que en el caso del dosaje del ión Co^{++} , mediante este mismo reactivo, pero sin ión Ni^{++} como interferente.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites son de 0 p.p.m. y 0,12 p.p.m. de ión Co^{++} en presencia de una cantidad constante de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} como interferente.

Como se observa, la influencia del ión Ni^{++} es manifiesta, dado que el límite superior de cumplimiento es de 0,12 p.p.m.; mientras que sin ión Ni^{++} como interferente, es de 0,3 p.p.m. de ión Co^{++} .

99

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.

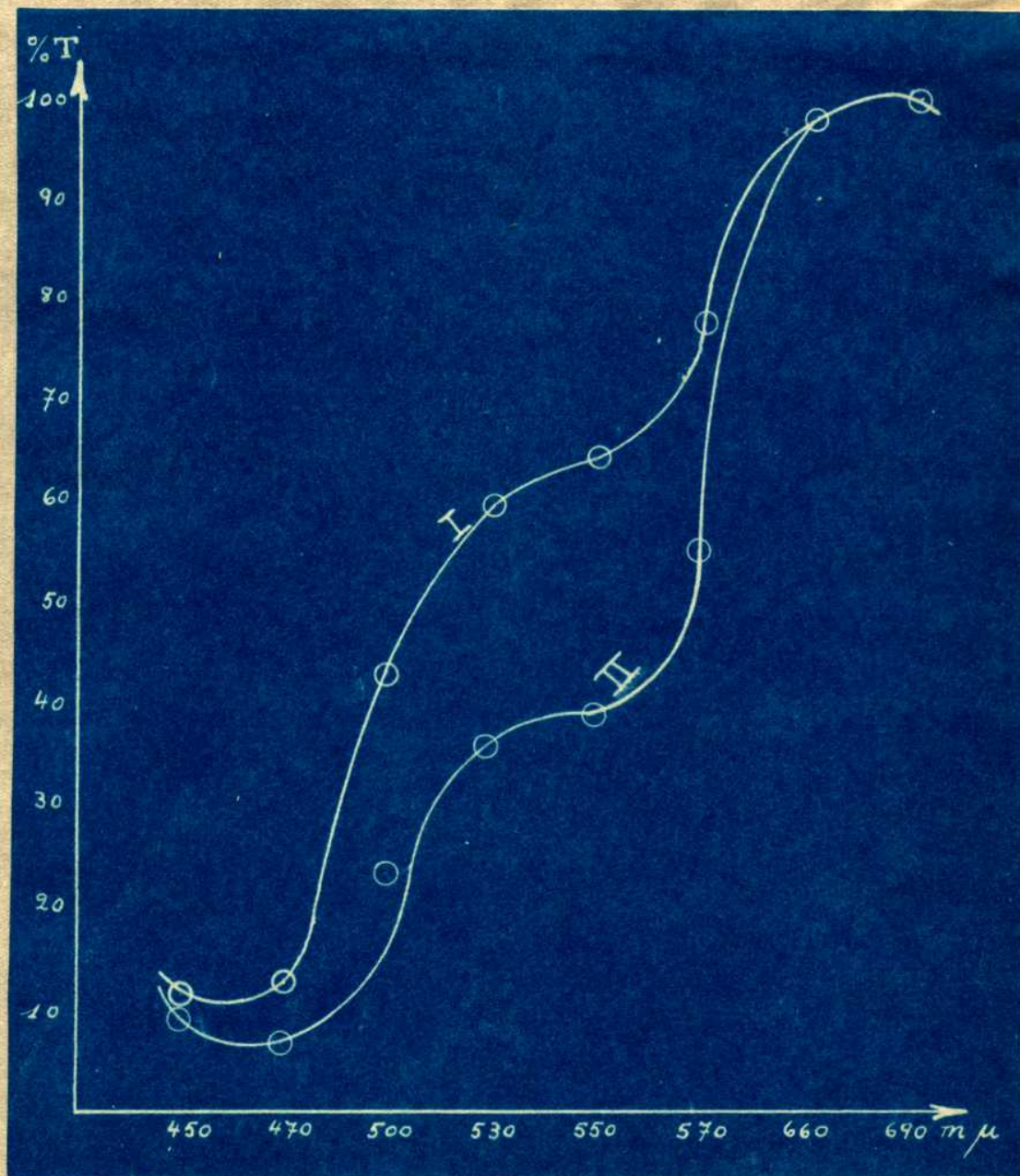


Tabla de valores en la página siguiente.

Tabla de valores

Curva I

2 p.p.m.de ión Ni^{++}

μ	E	%T
450	0,950	11,22
470	0,900	12,59
500	0,367	42,95
530	0,225	59,57
550	0,190	64,57
570	0,110	77,62
660	0,002	99,54

Curva II

2 p.p.m.de ión Ni^{++} + 0,2 p.p.m.de ión Co^{++}

μ	E	%T
450	1,050	8,91
470	1,140	7,25
500	0,632	23,33
530	0,445	35,89
550	0,410	38,90
570	0,260	54,95
660	0,010	97,72
690	0,002	99,54

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} , mediante el beta-nitroso-
 alfanarfol. Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
 Biltro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES								Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos				
— — — —	— — — —	0 0 0 0	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,221 0,226 0,227 0,226	0,225	59,57	<u>1,77503</u>	
0,5 0,5 0,5 0,5	— — — —	0,02 0,02 0,02 0,02	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,234 0,237 0,235 0,234	0,235	58,21	<u>1,76500</u>	
1 1 1 1	— — — —	0,04 0,04 0,04 0,04	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,243 0,244 0,245 0,248	0,245	56,89	<u>1,75504</u>	
1,5 1,5 1,5 1,5	— — — —	0,06 0,06 0,06 0,06	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,259 0,260 0,261 0,260	0,260	54,95	<u>1,73997</u>	
2 2 2 2	— — — —	0,08 0,08 0,08 0,08	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,270 0,271 0,274 0,273	0,272	53,46	<u>1,72803</u>	
2,5 2,5 2,5 2,5	— — — —	0,1 0,1 0,1 0,1	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,288 0,290 0,292 0,290	0,290	51,29	<u>1,71003</u>	
3 3 3 3	— — — —	0,12 0,12 0,12 0,12	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300 0,303 0,298 0,299	0,300	50,12	<u>1,70001</u>	

101

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} , mediante el beta-nitroso-
 alfanaftol. Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellig.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos				
4	---	0,16	0,320	0,320	0,320	0,320	0,320	0,320	0,320	0,320	47,86	<u>1,67997</u>
4	---	0,16	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324	0,324		
4	---	0,16	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319		
4	---	0,16	0,317	0,317	0,317	0,317	0,317	0,317	0,317	0,317		
4,5	---	0,18	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352		
4,5	---	0,18	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	44,67	1,64002
4,5	---	0,18	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348	0,348		
4,5	---	0,18	0,346	0,346	0,346	0,346	0,346	0,346	0,346	0,346		
---	0,5	0,2	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445	0,445		
---	0,5	0,2	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449	0,449		
---	0,5	0,2	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	35,89	1,55497
---	0,5	0,2	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444		

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cu^{++}

actuando como interferente

En todas las determinaciones fotocolorimétricas del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, o el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de iones interferentes procedemos ante todo a realizar ensayos de exploración.

Reactivos: Los reactivos que utilizamos en este caso son los mismos que usamos en la determinación del ión Co^{++} , mediante los reactivos citados, pero en ausencia de iones interferentes.

La única solución que tenemos que preparar es la solución standard de sulfato de cobre.

Solución standard de sulfato de cobre: Para preparar esta solución utilizamos $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (B.D.H.), purísima, recristalizada. Conviene prepararla bastante concentrada, para ponerse a reparo de inconvenientes. Proponemos preparar una solución con una concentración en ión Cu^{++} de 3 g. 0/00 o sea 0,0236 N.

P.M. $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 249,71

Peso teórico de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 5,8900 g.

Peso de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ empleado: 6,00 g.

Se lleva a matraz aforado de 500 ml. a 20°, llevamos a aforo con agua destilada. Puesto que el $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ no es droga primaria o tipo standard, debemos proceder a su dosage.

Para el dosage gravimétrico del cobre proponemos: ^{(29), (30), (31).}

- 1) Determinación como óxido (CuO)
- 2) Determinación como sulfuro cuproso (Cu_2S)
- 3) Determinación como tiocianato cúprico ($\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$)
- 4) Determinación como metal... Electrolítica.

De todos ellos el más conveniente es éste último. A continuación describiremos la técnica seguida en este dosage.

Medimos con pipeta de doble aforo 50 ml. de la solución standard antes mencionada y vertimos ese volumen en un vaso de precipitados de 250-300 ml.

que usaremos como cuba electrolítica. Añadimos agua destilada hasta llevar el volumen de líquido a 150 ml. Es muy conveniente trabajar en medio de acidez sulfo-nítrica, para que del depósito metálico sea bien adherente. Por cada 100 ml. de solución agregamos 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 1 a 2 ml. de ácido nítrico concentrado. El ión NO_3^- actúa como despolarizante para impedir el desprendimiento de hidrógeno.

Este último reduce el ión NO_3^- a sal amónica. Si en el cátodo queda hidrógeno en libertad, el depósito de cobre, es probable que sea oscuro y esponjoso.

Utilizamos en nuestra electrólisis, electrodos de platino de tipo Classen. Usamos una intensidad de corriente de 0,2 a 0,3 amperios y continuamos la electrólisis durante toda la noche.

Para asegurarnos que la electrólisis ha terminado, se agrega un poco de agua destilada, de modo que una nueva porción del cátodo queda sumergida.

Se observa durante unos 10 o 15 minutos, para ver si no se deposita cobre en esta región del cátodo recién sumergida. Luego, sin cortar la corriente se levantan los electrodos o se baja el vaso de precipitados. Mientras tanto se procede a lavar los electrodos con el chorro de agua destilada proveniente de un frasco lavador.

Para asegurarnos que todo el ácido ha desaparecido, se sumergen los electrodos en agua y luego en alcohol. Se seca a 105°C , por algunos minutos, enfriamos y pesamos.

Los resultados fueron:

1a. Determinación: Peso de cobre depositado en el cátodo: 0,1491 g.

2a. Determinación: Peso de cobre depositado en el cátodo: 0,1492 g.

Variación de peso del ánodo: 0,0000 g.

Cálculo: Factor de transformación de Cu en $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 3,9281

En 50 ml. : $0,1491 \times 3,9281 = 0,5857 \text{ g. de } \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:

En 500 ml.: $0,5857 \times 10 = 5,857 \text{ g. de } \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Molaridad de la solución standard de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 0,0230 M.

A partir de esa solución preparamos las diluciones que necesitamos.

Fotómetro de Heilige
Orden de agregado de los reactivos

Seguimos la técnica indicada en el dosaje del cobalto, mediante el alfa-nitroso-betanaftol.

La única diferencia reside en que luego de verter los (x) ml. de una solución de ión Co^{++} a (x) p.p.m., se añaden los ml. de ión Cu^{++} a (z) p.p.m.

La cantidad (z) de ml. se determina en los ensayos previos de orientación y una vez determinado ese número, se usa en todas las determinaciones, variando solo el contenido en ión Co^{++} .

Condiciones óptimas para las mediciones .

Longitud de onda.

Construimos una curva (I), que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución de 0,01 % de reactivo, más 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} en función de los distintos filtros.

La curva (II), representa el porcentaje de luz transmitida por una solución 0,01 % de reactivo, 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} y 1 p.p.m. de Co^{++} , en función de los distintos filtros.

Como se puede deducir del estudio de las distintas curvas (I) y (II), la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte del reactivo y del ión interferente, corresponde a la zona del espectro visible de una longitud de onda de 530 m μ . De la forma de las curvas (comparándolas con las del dosaje del ión Co^{++} usando el mismo reactivo) deducimos que el efecto interferente del ión Cu^{++} , es bastante grande.

Curvas de elección del filtro más conveniente en el
Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presen-
cia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} . Determinaciones en fase acuosa.
Fotómetro de Hellige.

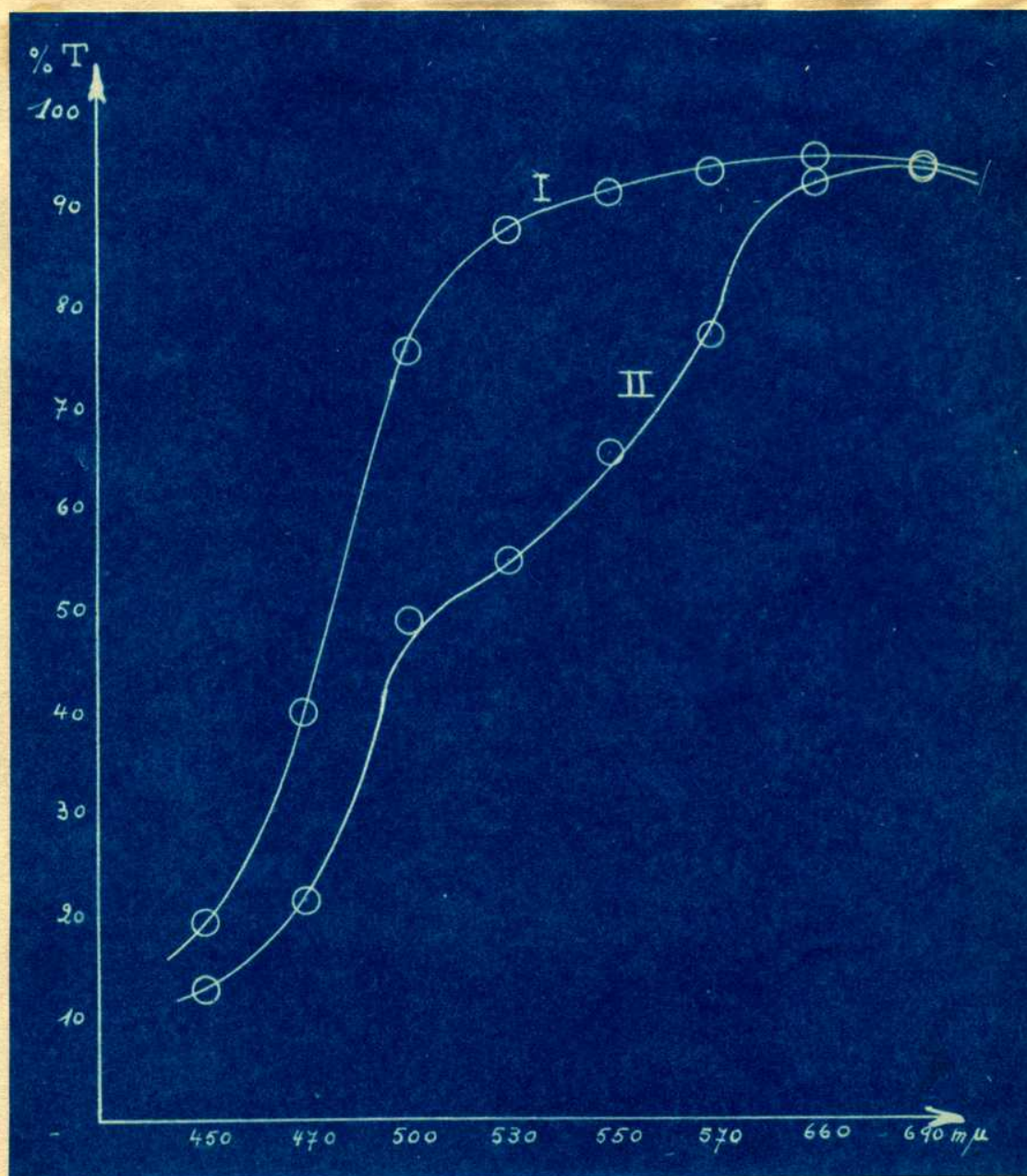


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I (Con 0,5 p.p.m.de ión Cu^{++})

mp	E	%T
450	0,700	19,95
470	0,394	40,35
500	0,122	75,51
530	0,057	87,70
550	0,040	91,20
570	0,030	93,33
660	0,025	94,41
690	0,038	93,76

Curva II

0,5 p.p.m.de ión Cu^{++} + 1 p.p.m. de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	0,894	12,75
470	0,394	40,35
500	0,308	49,20
530	0,260	54,95
550	0,182	65,77
570	0,112	77,27
660	0,040	91,20
690	0,030	93,33

Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} . Determinaciones en fase acuosa.
Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
—	—	0	0,059 0,056 0,056 0,057	0,059 0,056 0,056 0,057	0,059 0,056 0,056 0,057	0,059 0,056 0,056 0,057	0,059 0,056 0,056 0,057	0,059 0,056 0,056 0,057	87,70	<u>1,94300</u>
0,5	—	0,05	0,064 0,066 0,065 0,065	0,064 0,066 0,065 0,065	0,064 0,066 0,065 0,065	0,064 0,066 0,065 0,065	0,064 0,066 0,065 0,065	0,064 0,066 0,065 0,065	86,10	<u>1,93500</u>
1	—	0,1	0,091 0,089 0,090 0,091	0,091 0,089 0,090 0,091	0,091 0,089 0,090 0,091	0,091 0,089 0,090 0,091	0,091 0,089 0,090 0,091	0,091 0,089 0,090 0,091	81,30	<u>1,91002</u>
2	—	0,2	0,109 0,107 0,107 0,108	0,109 0,107 0,107 0,108	0,109 0,107 0,107 0,108	0,109 0,107 0,107 0,108	0,109 0,107 0,107 0,108	0,109 0,107 0,107 0,108	77,98	<u>1,89198</u>
—	0,4	0,4	0,150 0,149 0,151 0,149	0,150 0,149 0,151 0,149	0,150 0,149 0,151 0,149	0,150 0,149 0,151 0,149	0,150 0,149 0,151 0,149	0,150 0,149 0,151 0,149	70,79	<u>1,84927</u>
—	0,6	0,6	0,187 0,185 0,186 0,186	0,187 0,185 0,186 0,186	0,187 0,185 0,186 0,186	0,187 0,185 0,186 0,186	0,187 0,185 0,186 0,186	0,187 0,185 0,186 0,186	65,16	<u>1,81398</u>
—	0,8	0,8	0,228 0,232 0,231 0,229	0,228 0,232 0,231 0,229	0,228 0,232 0,231 0,229	0,228 0,232 0,231 0,229	0,228 0,232 0,231 0,229	0,228 0,232 0,231 0,229	58,88	<u>1,76927</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 0,05 p.p.m. de ión Cu^{++} . Determinaciones en fase acuosa.-
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
----	1	1	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,280	52,48	1,71994
----	1	1	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282			
----	1	1	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
----	1	1	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278			
----	1,2	1,2	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,338	45,92	1,65200
----	1,2	1,2	0,343	0,343	0,343	0,343	0,343	0,343			
----	1,2	1,2	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339			
----	1,2	1,2	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338			
----	1,4	1,4	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,370	42,65	1,53992
----	1,4	1,4	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372			
----	1,4	1,4	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370			
----	1,4	1,4	0,371	0,371	0,371	0,371	0,371	0,371			

Límites del cumplimiento de la ley de Beer

De los valores indicados en la tabla adjunta se deduce que la ley de Beer se cumple entre 0 p.p.m. y 0,8 p.p.m. de ión Co^{++} en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} para el filtro cuyo centro de permeabilidad corresponde a 530 m μ . Se establece además que la menor cantidad de ión Co^{++} determinable en presencia de 0.5 p.p.m. de ión Cu^{++} , es de 0,5 p.p.m.

Como se deduce de lo expuesto, el efecto interferente del ión Cu^{++} es notable. Solo se puede determinar fotocolorimétricamente el ión Co^{++} en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} . Además, usándolo en esa concentración ejerce ya una marcada influencia en el dosaje del ión Co^{++} . Como se recordará, en el dosaje de ión Co^{++} mediante ese mismo reactivo, se cumple la ley de Beer hasta 2,2 p.p.m., mientras que en el caso en consideración, solo se cumple hasta 0,8 p.p.m. Además, en este caso, la cantidad mínima de ión Co^{++} determinable es de 0,05 p.p.m. mientras que en el caso del ión Co^{++} sin ión Cu^{++} como interferente, es de 0.025 p.p.m. Probablemente, este límite menor de cumplimiento de la ley de Beer, se deba a que el ión Cu^{++} facilita la transformación del complejo cobáltico-nitroso-beta-naftol, en un complejo de condensación que tiene una extinción completamente distinta.

**Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , en presencia del ión Cu^{++}
actuando como interferente, y usando como reactivo el beta-nitroso-alfanaftol**

Determinaciones en fase acuosa.

Procedemos en todos los detalles como ya se indicó en el dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de ión Cu^{++} como interferente.

Condiciones óptimas para las mediciones .

Longitud de onda.

Construimos la curva (I), que representa el porcentaje de luz transmitida por una solución al 0,01 % de reactivo, más 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} , en función de los distintos filtros.

La curva (II) representa el porcentaje de luz transmitida por una solución de 0,01% de reactivo, más 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} , y además 1 p.p.m. de ión Co^{++} , en función de los distintos filtros.

Como se deduce de la observación de estas curvas, la zona de máxima separación entre ambas (o sea la región en que existe un máximo de sensibilidad y mínimo de interferencia por parte del reactivo), es la correspondiente a una longitud de onda de 530 mμ.

Límites del cumplimiento de la ley de Beer.

De los valores de la tabla correspondiente se infiere que la ley de Beer se cumple entre 0 y 1 p.p.m. de Co^{++} . O sea que entre esos límites, se halla (usando filtro cuyo centro de permeabilidad corresponde a 530 mμ), una relación lineal entre el logaritmo del % de transmisión de luz y las concentraciones.

Como sucedía en el caso anterior, el límite inferior del cumplimiento de la ley de Beer, es, en este caso, de 0,05 p.p.m. de ión Co^{++} , mientras que sin ión Cu^{++} como interferente, es de 0,025 p.p.m. de ión Co^{++} . La causa es la que ya expusimos anteriormente.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

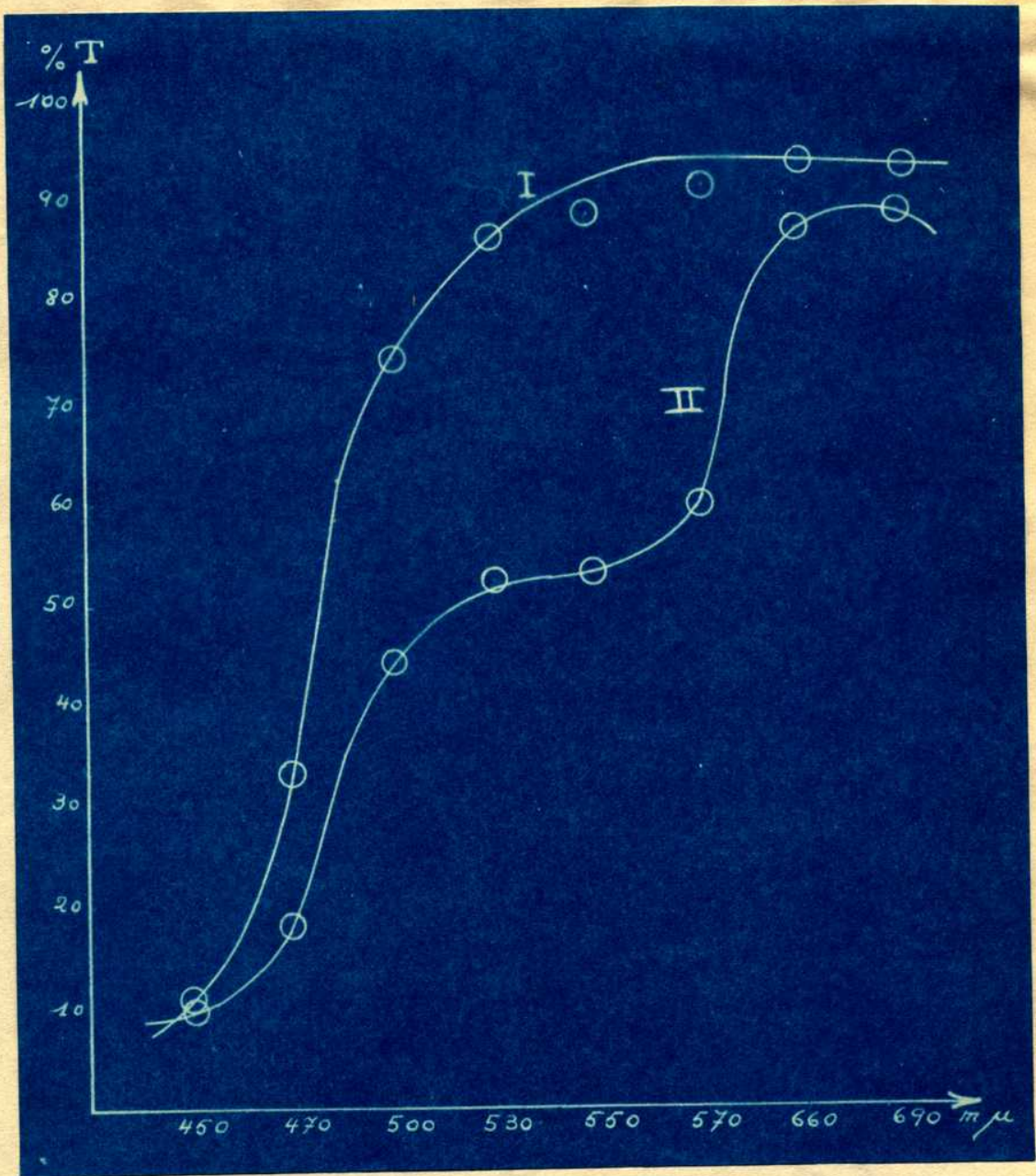


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I

0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} .

mp	E	%T
450	0,960	10,96
470	0,523	29,99
500	0,130	74,14
530	0,060	87,10
550	0,053	88,51
570	0,040	91,20
660	0,029	93,54
690	0,031	93,11

Curva II

0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} + 1 p.p.m. de ión Co^{++} .

mp	E	%T
450	1,000	10,00
470	0,730	18,62
500	0,352	44,46
530	0,280	52,48
550	0,275	53,09
570	0,224	59,70
660	0,072	86,69
690	0,052	88,70

Dosaje fotovolumétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, en presencia
 de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} . Determinaciones en fase acuosa.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
—	—	0	0,058 0,060 0,061 0,061	0,058 0,060 0,061 0,061	0,058 0,060 0,061 0,061	0,058 0,060 0,061 0,061	0,058 0,060 0,061 0,061	0,058 0,060 0,061 0,061	87,10	<u>1,24002</u>
0,5	—	0,05	0,069 0,069 0,072 0,070	0,069 0,069 0,072 0,070	0,069 0,069 0,072 0,070	0,069 0,069 0,072 0,070	0,069 0,069 0,072 0,070	0,069 0,069 0,072 0,070	85,11	<u>1,22598</u>
1	—	0,1	0,078 0,078 0,080 0,081	0,078 0,078 0,080 0,081	0,078 0,078 0,080 0,081	0,078 0,078 0,080 0,081	0,078 0,078 0,080 0,081	0,078 0,078 0,080 0,081	83,37	<u>1,22161</u>
2	—	0,2	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	79,80	<u>1,20200</u>
—	0,4	0,4	0,143 0,146 0,147 0,144	0,143 0,146 0,147 0,144	0,143 0,146 0,147 0,144	0,143 0,146 0,147 0,144	0,143 0,146 0,147 0,144	0,143 0,146 0,147 0,144	71,61	<u>1,85497</u>
—	0,5	0,6	0,188 0,189 0,188 0,191	0,188 0,189 0,188 0,191	0,188 0,189 0,188 0,191	0,188 0,189 0,188 0,191	0,188 0,189 0,188 0,191	0,188 0,189 0,188 0,191	64,71	<u>1,81097</u>
—	0,8	0,8	0,234 0,235 0,238 0,240	0,234 0,235 0,238 0,240	0,234 0,235 0,238 0,240	0,234 0,235 0,238 0,240	0,234 0,235 0,238 0,240	0,234 0,235 0,238 0,240	57,94	<u>1,76298</u>

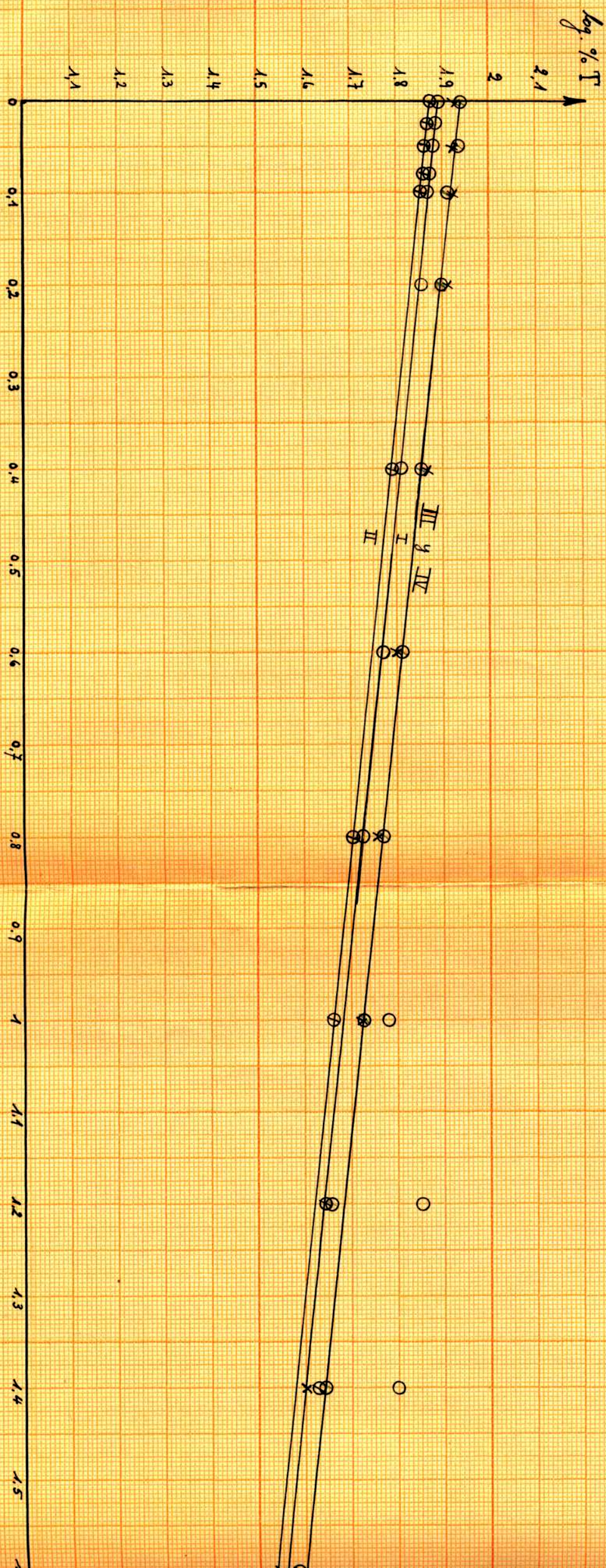
Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-alfanarctol,
 en presencia de $0,5 \text{ p.p.m. de } \text{ión Cu}^{++}$. Determinaciones de fase acuosa.
 Filtro más conveniente: 530 m μ .

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
-----	1	1	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278	0,278	0,280	52,48	<u>1,71999</u>
-----	1	1	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279			
-----	1	1	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
-----	1	1	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282			
-----	1,2	1,2	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,340	45,71	1,65001
-----	1,2	1,2	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340			
-----	1,2	1,2	0,342	0,342	0,342	0,342	0,342	0,342			
-----	1,2	1,2	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339			
-----	1,4	1,4	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	0,395	40,27	1,60498
-----	1,4	1,4	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394			
-----	1,4	1,4	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396			
-----	1,4	1,4	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397			
-----	1,6	1,6	0,452	0,452	0,452	0,452	0,452	0,452	0,454	35,26	1,54605
-----	1,6	1,6	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454			
-----	1,6	1,6	0,455	0,455	0,455	0,455	0,455	0,455			
-----	1,6	1,6	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454			

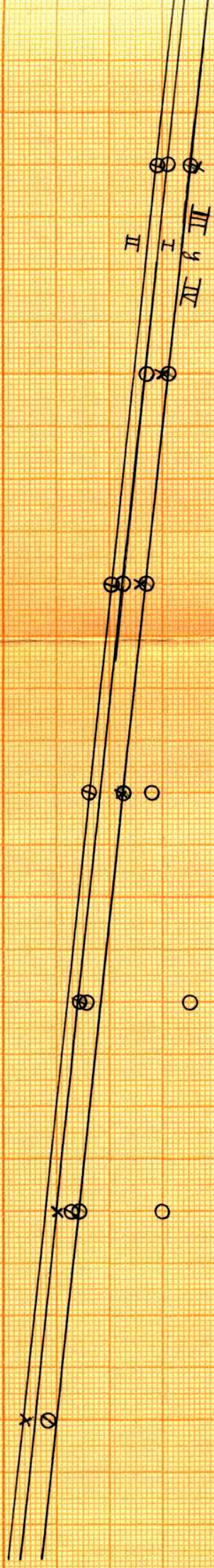
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} en
presencia de los iones Ni^{++} y Cu^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol y el
beta-nitroso-alfa-naftol. Determinaciones en fase acuosa.
Fotómetro de Hellige.

Ver indicaciones en la página siguiente.

Fotômetro de Heilige.



0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 p.p.m. de CO_2



Curva I : Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} .
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Curva II : Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de Ni^{++} .
Determinaciones en fase acuosa, usando el Fotómetro de Hellige.

Curva III : Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} .
Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.

Curva IV : Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia, de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++} .
Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Estas dos últimas curvas son casi coincidentes en la porción en que se cumple la ley de Beer.

27-10

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++}

como interferente, mediante el alfa-nitroso-beta-naftol.

-----e-----

Determinaciones en fase acuosa. (Fotómetro de **Helligh**)

Previamente, para determinar la concentración máxima de ión interferente Cr^{+++} , se hacen ensayos de exploración.

Reactivos. Los reactivos utilizados son los mismos que empleamos en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el mismo reactivo. La única solución que no utilizamos anteriormente, es por supuesto, la del ión Cr^{+++} .

Solución standard de $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Nos encontramos, para este caso, en la obligación de usar alumbre de cromo, puesto que no disponíamos de ninguna sal crómica simple.

Dado que el $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, no era puro, debimos proceder a su purificación por medio de dos cristalizaciones. ⁽³²⁾ La sal obtenida luego de dicho tratamiento es la que utilizamos para preparar la solución standard de ión Cr^{+++} .

Nos proponemos preparar una solución de ión Cr^{+++} de una concentración 0,25 M.

Puesto que el $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, no es una sal standard o tipo primario debemos proceder a su dosaje.

Para el dosaje gravimétrico del ión Cr^{+++} se proponen: ^{(33), (34), (35)}

- | | |
|--------------------------------------|---|
| a) Precipitación con NH_3 | |
| 1 Determinación : Como óxido crómico | b) Precipitación con KI y $\text{IO}_3 \text{K}$ |
| | c) Precipitación con NO_2NH_4 |

Utilizamos el procedimiento de precipitación con amoníaco.

La técnica seguida en el dosaje gravimétrico es la siguiente:

Se realizan dos determinaciones paralelas.

Medimos con pipeta de doble enrase 25 ml. de la solución de $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. y la vertimos en un vaso de precipitados de 150 ml.

Luego se diluye con agua destilada hasta un volumen de 50 ml. y se calienta a ebullición.

Se agregan 3 gotas de rojo de metilo, coloreándose el líquido de rojo, Se añade suavemente NH_3 diluido (2:3) hasta viraje del indicador al amarillo. Mantenemos la ebullición durante 2-3 minutos y luego dejamos reposar hasta que el precipitado se separe por decantación.

Lavamos el precipitado por decantación y luego transvasamos al filtro de papel de Schleicher y Shüll N° 589 , banda negra.

Una vez en el filtro, se lo lava con agua caliente hasta que los líquidos de lavaje, no nos presenten mas reacción de ión SO_4^{--} .

El precipitado húmedo se lleva a crisol de porcelana de Rose, y con llama suave se procede a quemar el papel de filtro. Una vez que se redujo a cenizas, se adapta la tapadera del crisol de Rosa y se calcina el precipitado en corriente de hidrógeno a fuego fuerte.

Se deja enfriar el precipitado en corriente de hidrógeno, se lleva a un desecador de ácido sulfúrico durante 20-30 minutos.

Luego, una vez frío, se procede a pesarlo.

Por este procedimiento se obtiene un precipitado verde intenso y completamente homogéneo.

De no calcinarse el precipitado en corriente de hidrógeno, siempre se forma $(\text{CrO}_4)_3\text{Cr}_2$ y por esta razón las determinaciones de cromo resultan tan altas cuando se calcina fuertemente el precipitado en contacto con el aire y se lo deja enfriar.

En realidad al calcinar en contacto con el aire la porción transformada en $(\text{CrO}_4)_3\text{Cr}_2$, se convierte en Cr_2O_3 . Pero al enfriarse, este óxido absorbe otra vez oxígeno y se convierte de nuevo, parcialmente en $(\text{CrO}_4)_3\text{Cr}_2$. Esto se evita calcinándolo primero, y luego dejándolo enfriar en corriente de hidrógeno.

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++}

 como interferente, mediante el alfa-nitroso-betanaftol, y usando el

 Fotómetro de Helligh.

Determinaciones en fase acuosa.

Por los ensayos de exploración, llegamos a la conclusión de que la cantidad de ión Cr^{+++} admisible en este dosaje es de 25 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda. En este dosaje, debemos construir tres curvas, para poder deducir la zona más conveniente del espectro, para efectuar nuestra mediciones.

La curva I, representa el porcentaje de transmisión de luz, por parte de una solución de ión Cr^{+++} a 25 p.p.m. de concentración en función de los diferentes filtros.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de luz, por medio de una concentración al 0,01 % de alfa-nitroso-betanaftol, más 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} en función de los distintos filtros.

La curva III, representa el porcentaje de transmisión de luz, por medio de una solución al 0,01 % del reactivo, más 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} y 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

No es posible aumentar la concentración de ión Cr^{+++} porque de hacerlo, se observa una turbidez coloidal, debida a la formación, por hidrólisis, de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al estado coloidal.

De la observación de las curvas, se deduce que la zona mejor para realizar las mediciones, es la que corresponde al filtro, cuyo centro de permeabilidad es de 530 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer. Esta ley, se cumple en este caso entre 0 p.p.m. y 1,4 p.p.m. de ión Co^{++} en presencia de una cantidad constante de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} .

La menor cantidad de ión Co^{++} determinable en estas condiciones, es de 0,025 p.p.m. o sea que ^{es} la misma que podíamos apreciar en este mismo dosaje, pero sin ión Cr^{+++} como interferente.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

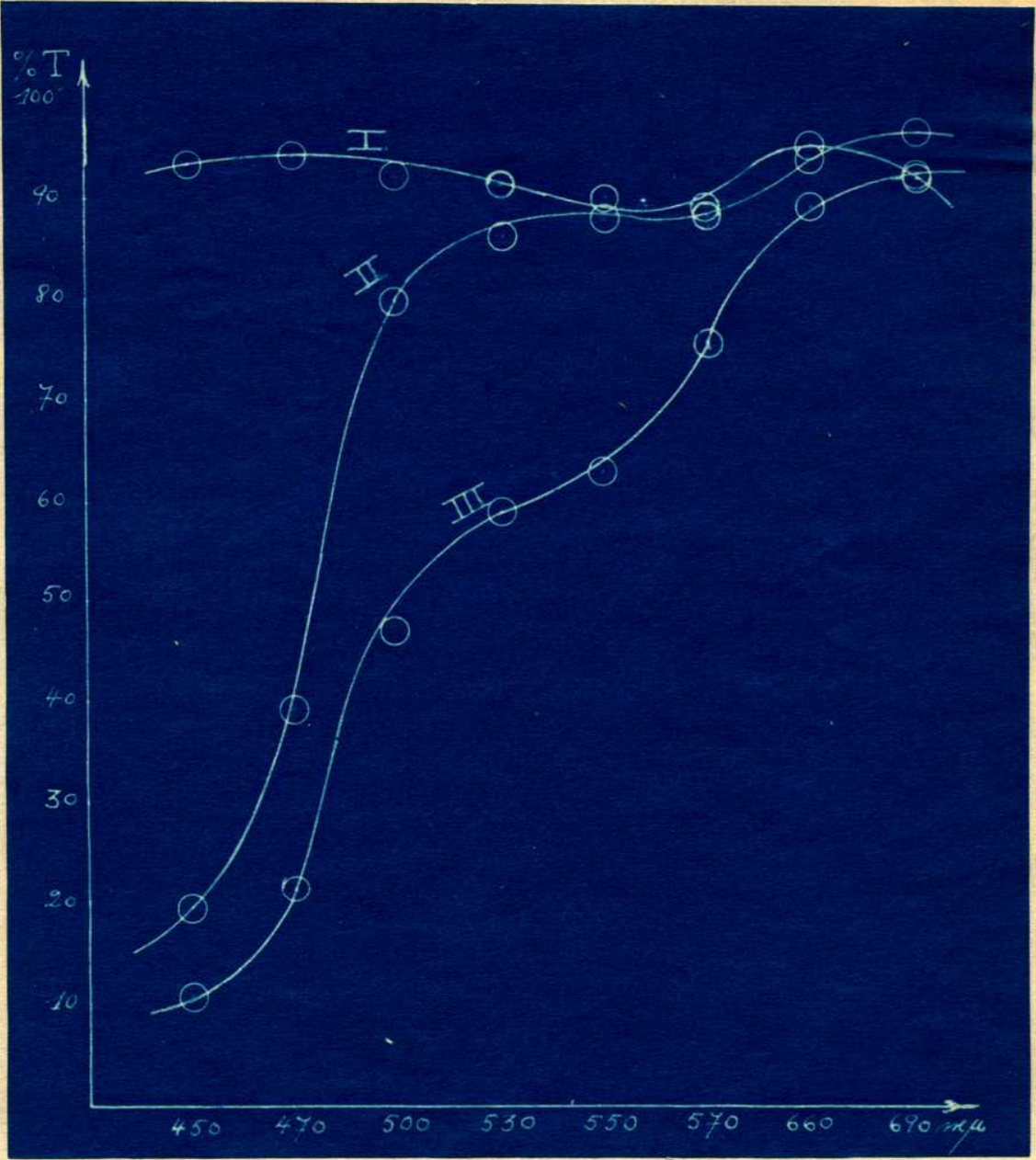


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.
 Abscisas: 15 mm. = distancia entre centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

25 p.p.m. de ión Cr^{+++}

mp	E	%T
450	0,030	93,33
470	0,025	94,41
500	0,035	92,26
530	0,040	91,20
550	0,045	90,16
570	0,055	88,10
660	0,020	95,50
690	0,035	92,26

Curva II

25 p.p.m. de ión Cr^{+3} + 0,01% de reactivo

mp	E	%T
450	0,705	10,72
470	0,402	39,36
500	0,097	78,98
530	0,065	86,10
550	0,057	87,70
570	0,050	89,13
660	0,030	93,33
690	0,015	96,61

Curva III

25 p.p.m. de ión Cr^{+3} + 0,01% de reactivo + 1 p.p.m. de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	0,962	10,91
470	0,675	21,13
500	0,325	47,32
530	0,230	58,88
550	0,205	62,37
570	0,121	75,68
660	0,038	89,13
690	0,035	92,26

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} , Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 500 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	4 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
----	----	0	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	79,98	<u>1,90289</u>
----	----	0	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099		
----	----	0	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096		
----	----	0	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097		
0,5	----	0,05	0,109	0,109	0,109	0,109	0,109	0,109	77,80	<u>1,89098</u>
0,5	----	0,05	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106		
0,5	----	0,05	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110		
0,5	----	0,05	0,111	0,111	0,111	0,111	0,111	0,111		
1	----	0,1	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	75,51	<u>1,87800</u>
1	----	0,1	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125		
1	----	0,1	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121		
1	----4	0,1	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120		
2	----	0,2	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	71,61	<u>1,85497</u>
2	----	0,2	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144		
2	----2	0,2	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146		
2	----	0,2	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145		
----	0,4	0,4	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	64,57	<u>1,81003</u>
----	0,4	0,4	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190		
----	0,4	0,4	0,188	0,188	0,188	0,188	0,188	0,188		
----	0,4	0,4	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192		
----	0,6	0,6	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	58,21	<u>1,76500</u>
----	0,6	0,6	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237		
----	0,6	0,6	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233	0,233		
----	0,6	0,6	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234		
----	0,8	0,8	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	52,48	<u>1,71999</u>
----	0,8	0,8	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280		
----	0,8	0,8	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282	0,282		
----	0,8	0,8	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279		

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 500 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	4 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
---	1	1	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	47,32	<u>1,67504</u>
---	1	1	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326		
---	1	1	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323		
---	1	1	0,327	0,327	0,327	0,327	0,327	0,327	0,327		
---	1,2	1,2	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373	42,36	<u>1,82696</u>
---	1,2	1,2	0,377	0,377	0,377	0,377	0,377	0,377	0,377		
---	1,2	1,2	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370		
---	1,2	1,2	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372		
---	1,4	1,4	0,419	0,419	0,419	0,419	0,419	0,419	0,419	38,02	<u>1,58001</u>
---	1,4	1,4	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420		
---	1,4	1,4	0,423	0,423	0,423	0,423	0,423	0,423	0,423		
---	1,4	1,4	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418		
---	1,6	1,6	0,438	0,438	0,438	0,438	0,438	0,438	0,438	36,48	1,56205
---	1,6	1,6	0,436	0,436	0,436	0,436	0,436	0,436	0,436		
---	1,6	1,6	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437		
---	1,6	1,6	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441		
---	1,8	1,8	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	33,11	1,51996
---	1,8	1,8	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477	0,477		
---	1,8	1,8	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481	0,481		
---	1,8	1,8	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480		
---	2	2	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515	30,55	1,48501
---	2	2	0,514	0,514	0,514	0,514	0,514	0,514	0,514		
---	2	2	0,516	0,516	0,516	0,516	0,516	0,516	0,516		
---	2	2	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515	0,515		

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++} como interferente, mediante el beta-nitroso-alfanaftol, y usando el Fotómetro de Hellige.

Determinaciones en fase acuosa.

Por medio de los ensayos de exploración, llegamos a la conclusión de que la cantidad de ión Cr^{+++} admisible en este dosaje es de 25 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Para este dosaje, debemos, como en el caso anterior, construir 3 curvas, para deducir la zona del espectro más conveniente para realizar las determinaciones.

La curva I representa el porcentaje de luz transmitida por parte de una solución de ión Cr^{+++} a 25 p.p.m. de concentración.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de luz por parte de una solución al 0,01 % de beta-nitroso-alfanaftol, más 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} en función de los distintos filtros.

La curva III, representa el porcentaje de transmisión de luz por parte de una solución al 0,01 % de beta-nitroso-alfanaftol, más 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} y 1 p.p.m. de ión Co^{++} en función de los distintos filtros.

Lo mismo que en el caso anterior, si se aumenta la cantidad de ión Cr^{+++} presente, se forma una turbidez coloidal debida a la formación, por hidrólisis, de pequeñas cantidades de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Curvas de elección del filtro más conveniente ,en el dosaje
del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alafanaftol, en presen-
cia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} , Determinaciones en fase acuosa
Fotómetro de Hellige.

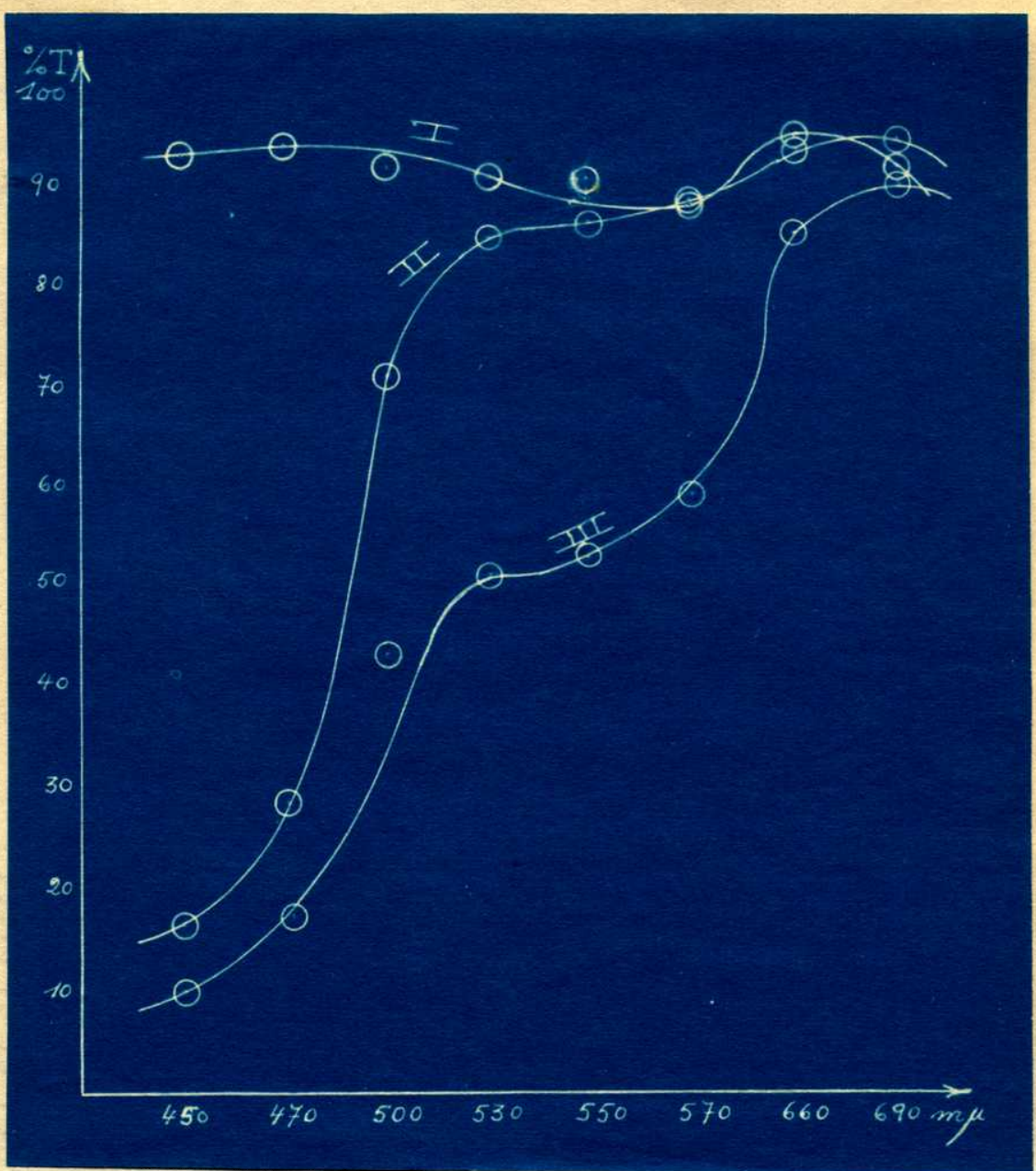


Tabla de valores en la página siguiente.
ESCALA

Ordenadas : 15 mm. = 10% de transmisión.
Abcisas : 15 mm. = distancia entre los centros de grave-
dad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

25 p.p.m. de ión Cr^{+3} .

mp	E	PT
450	0,030	93,33
470	0,025	94,41
500	0,035	92,26
530	0,040	91,20
550	0,045	90,16
570	0,055	88,10
660	0,020	95,50
690	0,035	92,26

Curva II

25 p.p.m. de ión Cr^{+3} + 0,01% de reactivo

mp	E	PT
450	0,770	16,98
470	0,535	29,17
500	0,145	71,61
530	0,070	85,11
550	0,060	87,10
570	0,053	88,51
660	0,030	93,33
690	0,025	94,41

Curva III

25 p.p.m. de ión Cr^{+3} + 0,01% de reactivo + 1 p.p.m. de ión Co^{+2} .

mp	E	PT
450	1,010	9,78
470	0,760	17,38
500	0,360	43,65
530	0,290	51,29
550	0,275	53,09
570	0,228	59,16
660	0,070	85,11
690	0,045	90,16

Dosage fotocolorométrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
---	---	0	0,070 0,073 0,071 0,066	0,070 0,073 0,071 0,066	0,070 0,073 0,071 0,066	0,070 0,073 0,071 0,066	0,070 0,073 0,071 0,066	0,070 0,073 0,071 0,066	85,11	<u>1,92998</u>
0,5	---	0,05	0,079 0,082 0,081 0,078	0,079 0,082 0,081 0,078	0,079 0,082 0,081 0,078	0,079 0,082 0,081 0,078	0,079 0,082 0,081 0,078	0,079 0,082 0,081 0,078	83,18	<u>1,92002</u>
1	---	0,1	0,090 0,089 0,092 0,095	0,090 0,089 0,092 0,095	0,090 0,089 0,092 0,095	0,090 0,089 0,092 0,095	0,090 0,089 0,092 0,095	0,090 0,089 0,092 0,095	80,91	<u>1,90800</u>
2	---	0,2	0,111 0,113 0,114 0,115	0,111 0,113 0,114 0,115	0,111 0,113 0,114 0,115	0,111 0,113 0,114 0,115	0,111 0,113 0,114 0,115	0,111 0,113 0,114 0,115	77,09	<u>1,88700</u>
---	0,4	0,44	0,157 0,160 0,162 0,161	0,157 0,160 0,162 0,161	0,157 0,160 0,162 0,161	0,157 0,160 0,162 0,161	0,157 0,160 0,162 0,161	0,157 0,160 0,162 0,161	69,18	<u>1,83998</u>
---	0,6	0,6	0,200 0,202 0,204 0,203	0,200 0,202 0,204 0,203	0,200 0,202 0,204 0,203	0,200 0,202 0,204 0,203	0,200 0,202 0,204 0,203	0,200 0,202 0,204 0,203	62,81	<u>1,79803</u>
---	0,8	0,8	0,248 0,245 0,250 0,249	0,248 0,245 0,250 0,249	0,248 0,245 0,250 0,249	0,248 0,245 0,250 0,249	0,248 0,245 0,250 0,249	0,248 0,245 0,250 0,249	56,49	<u>1,75197</u>

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanarfol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acuosa, usando fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	6 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
---	1	1	0,287	0,287	0,287	0,287	0,287	0,287	51,29	<u>1,71003</u>
---	1	1	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291		
---	1	1	0,292	0,292	0,292	0,292	0,292	0,292		
---	1	1	0,290	0,290	0,290	0,290	0,290	0,290		
---	1,2	1,2	0,334	0,334	0,334	0,334	0,334	0,334	46,24	<u>1,66502</u>
---	1,2	1,2	0,336	0,336	0,336	0,336	0,336	0,336		
---	1,2	1,2	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335		
---	1,2	1,2	0,334	0,334	0,334	0,334	0,334	0,334		
---	1,4	1,4	0,380	0,380	0,380	0,380	0,380	0,380	41,69	1,62003
---	1,4	1,4	0,384	0,384	0,384	0,384	0,384	0,384		
---	1,4	1,4	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376		
---	1,4	1,4	0,381	0,381	0,381	0,381	0,381	0,381		
---	1,6	1,6	0,440	0,440	0,440	0,440	0,440	0,440	36,31	1,56003
---	1,6	1,6	0,436	0,436	0,436	0,436	0,436	0,436		
---	1,6	1,6	0,443	0,443	0,443	0,443	0,443	0,443		
---	1,6	1,6	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442	0,442		
---	1,8	1,8	0,505	0,505	0,505	0,505	0,505	0,505	31,36	1,49624
---	1,8	1,8	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500		
---	1,8	1,8	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508		
---	1,8	1,8	0,507	0,507	0,507	0,507	0,507	0,507		

Representación gráfica al $\text{solución } \text{Co}^{++}$ de el Ipa-ni-
 troso-betaneftol, y beta-nitroso- β -naphthol, en presencia del ión Cr^{+++}
 Determinaciones en fase líquida, usando el Potómetro de Telling.

log. %

1

1

,

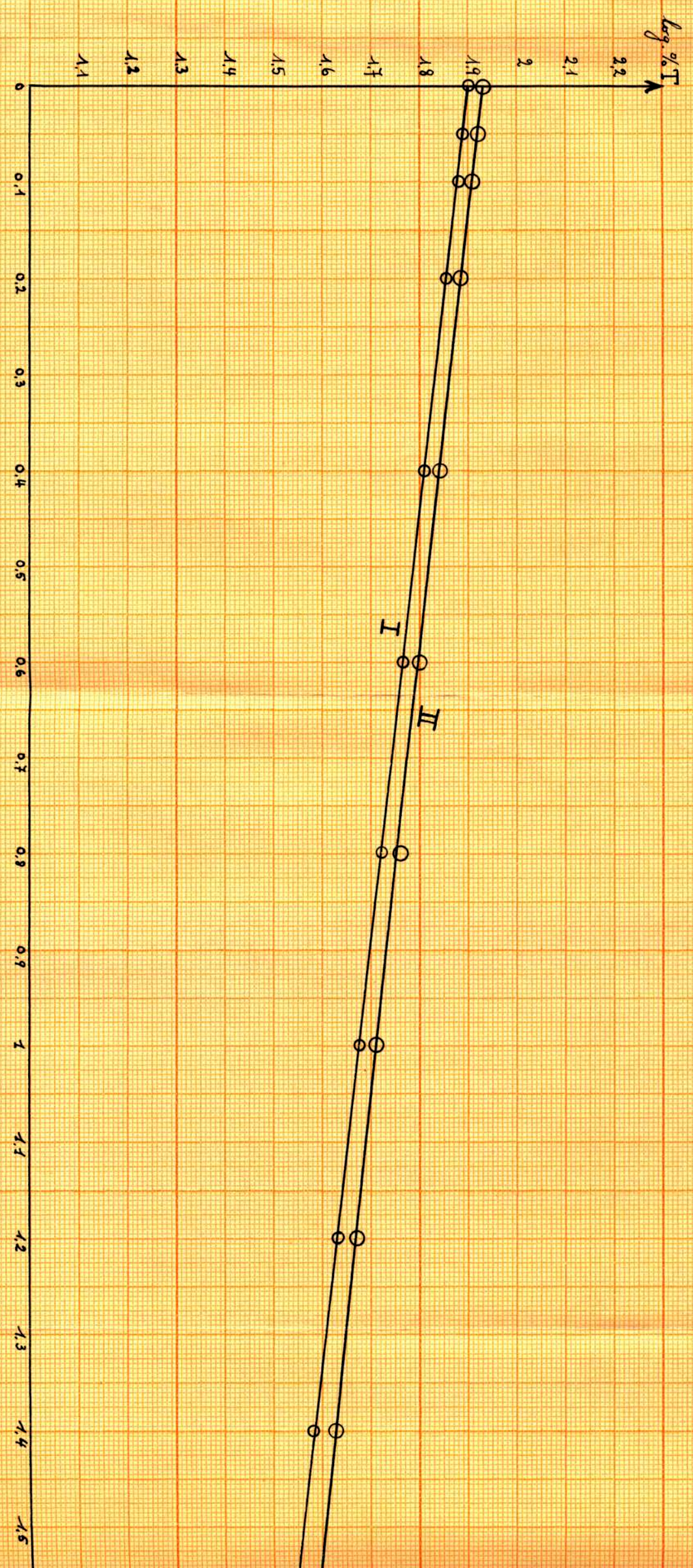
,

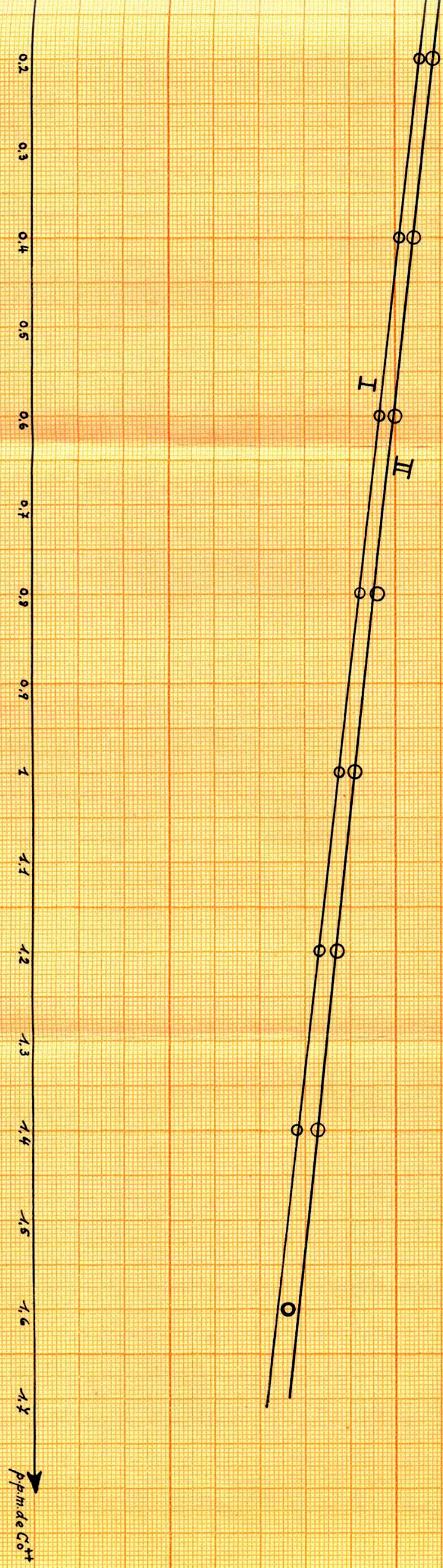
,

,

Ver detalles en la página siguiente

Determinaciones en fase acuosa, usando el Fotómetro de Hellige.





Curva I : Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} .

Curva II: Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 25 p.p.m. de ión Cr^{+++} .

Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presen-
cia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acetato de
etilo. Fotómetro de Hellige.

Por los ensayos de exploración, se llega a la conclusión de que la cantidad máxima de ión Cr^{+++} , admisible en este dosaje es de 10 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Para este dosaje, debemos construir dos curvas, para poder luego proceder a elegir el filtro más conveniente para las determinaciones.

La curva I, representa el porcentaje de la transmisión de luz por parte de una solución al 0,01% de alfa-nitroso-beta-naftol, en fase acetato de etilo, en función de los diferentes filtros.

La curva II representa el porcentaje de la transmisión de la luz, por parte de una solución de reactivo al 0,01%, más 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} más 0,2 p.p.m. de ión Co^{++} , en función de los diferentes filtros.

Se deduce de la observación de las curvas antedichas, que la zona más conveniente es la abarcada por el filtro cuyo centro de gravedad corresponde a 500 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento, en este caso son de 0 p.p.m. y 0,2 p.p.m. de ión Co^{++} .

De la comparación de estos valores y los obtenidos en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, sin ión Cr^{+++} , como interferente, se infiere que la influencia que ejerce el ión Cr^{+++} en dicha determinación es notable.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acetato de etilo. Usando el fotómetro de Hellige.

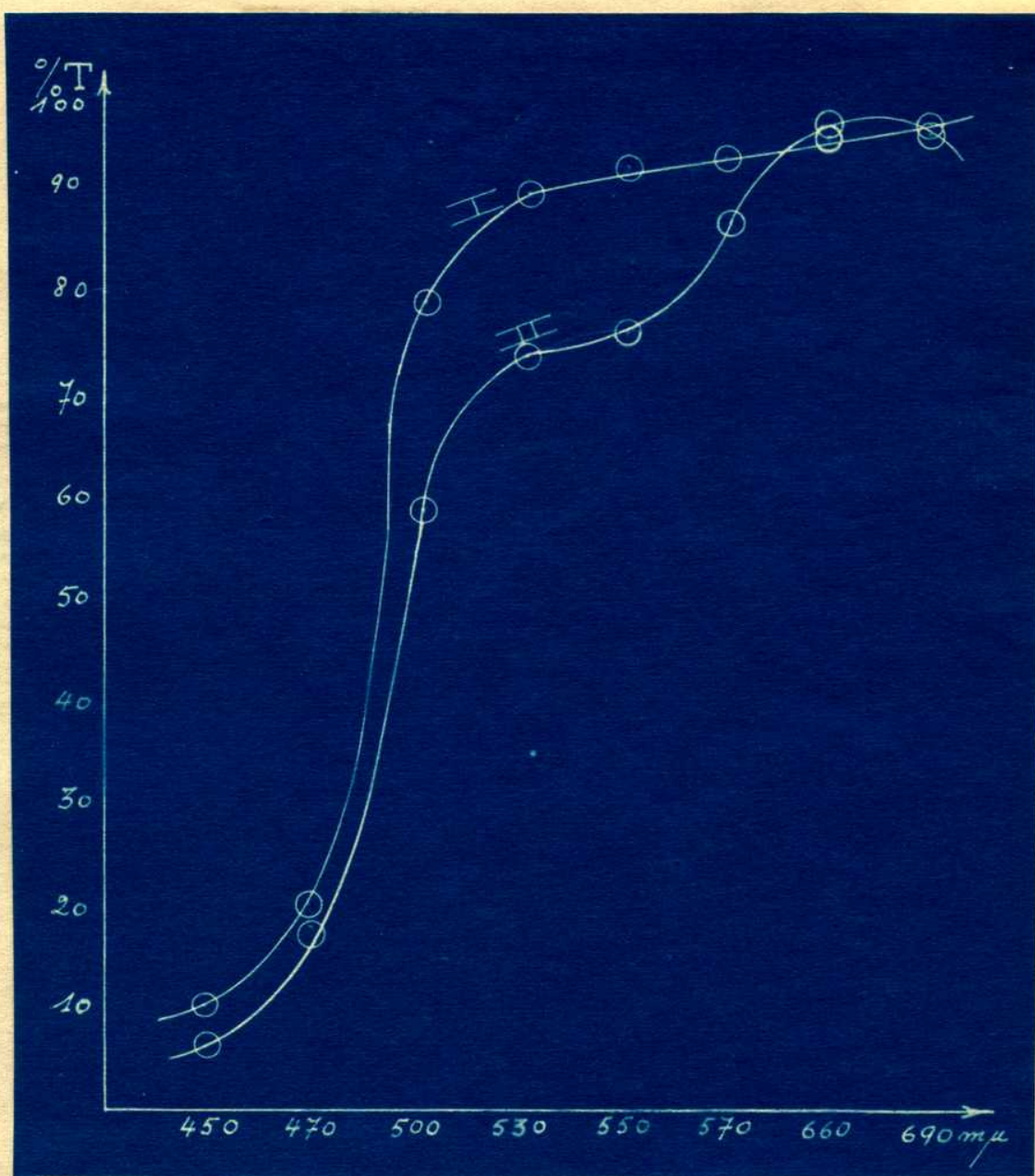


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de trasmisión.

Abcisas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

10 p.p.m. de ión crómico

mp	E	ST
450	0,990	10,23
470	0,700	19,95
500	0,100	79,43
530	0,045	90,16
550	0,035	92,26
570	0,030	93,33
660	0,020	95,50
690	0,013	97,05

Curva II

10 p.p.m. de ión crómico + 0,2 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	ST
450	1,020	9,55
470	0,730	18,62
500	0,228	59,16
530	0,130	74,13
550	0,118	76,21
570	0,060	87,10
660	0,013	97,05
690	0,018	95,94

Desage fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 10 p.p.m. de Cr^{+++} . Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hallige.
Filtro más conveniente: 500 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES								Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	23 minutos	28 minutos				
— — — —	— — — —	0 0 0 0	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,102 0,102 0,099 0,097	0,100	79,43	<u>1,89928</u>	
0,5 0,5 0,5 0,5	— — — —	0,02 0,02 0,02 0,02	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108 0,105 0,111 0,108	0,108	77,98	<u>1,89198</u>	
1 1 1 1	— — — —	0,04 0,04 0,04 0,04	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,115 0,116 0,114 0,119	0,116	76,56	<u>1,88400</u>	
1,5 1,5 1,5 1,5	— — — —	0,06 0,06 0,06 0,06	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,123 0,126 0,125 0,126	0,125	74,99	<u>1,87500</u>	
2 2 2 2	— — — —	0,08 0,08 0,08 0,08	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,132 0,138 0,137 0,138	0,136	73,11	<u>1,86398</u>	
2,5 2,5 2,5 2,5	— — — —	0,1 0,1 0,1 0,1	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146 0,144 0,147 0,147	0,146	71,45	<u>1,85400</u>	
— — — —	0,5 0,5 0,5 0,5	0,2 0,2 0,2 0,2	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,185 0,186 0,189 0,188	0,187	65,01	<u>1,81298</u>	

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 10 p.p.m. de Cr^{+++} . Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 500 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
---	0,75	0,3	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	0,283	52,12	1,71700
---	0,75	0,3	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
---	0,75	0,3	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284			
---	0,75	0,3	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284			
---	1	0,4	0,355	0,355	0,355	0,355	0,355	0,355	0,355	0,355	44,16	1,64503
---	1	0,4	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352			
---	1	0,4	0,358	0,358	0,358	0,358	0,358	0,358	0,358			
---	1	0,4	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354			
---	1,25	0,5	0,385	0,385	0,385	0,385	0,385	0,385	0,385	0,385	41,21	1,61500
---	1,25	0,5	0,382	0,382	0,382	0,382	0,382	0,382	0,382			
---	1,25	0,5	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386			
---	1,25	0,5	0,387	0,387	0,387	0,387	0,387	0,387	0,387			

Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.

Por los ensayos de exploración, se llega a la conclusión de que la cantidad máxima admisible de ión Cr^{+++} , en este dosaje es de 10 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda. Para este dosaje construimos dos curvas, para luego poder proceder a elegir el filtro más conveniente a las determinaciones.

La curva I representa el porcentaje de la transmisión de la luz, por parte de una solución al 0,01% de beta-nitroso-alfanaftol, en fase acetato de etilo, en función de los diferentes filtros.

La curva II representa el porcentaje de la transmisión de la luz por parte de una solución al 0,01% de reactivo, más 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} más 0,2 p.p.m. de ión Co , en función de los diversos filtros.

Se deduce, de la observación de las curvas antedichas, que la zona más conveniente es la abarcada por el filtro cuyo centro de gravedad corresponde a 530 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Esta ley, se cumple en este caso entre 0 p.p.m. y 0,1 p.p.m. de ión Co^{++} . Como se infiere, la influencia del ión Cr^{+++} es manifiesta con respecto al mismo dosaje del ión Co^{++} , pero sin ión Cr^{+++} como interferente.

Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.

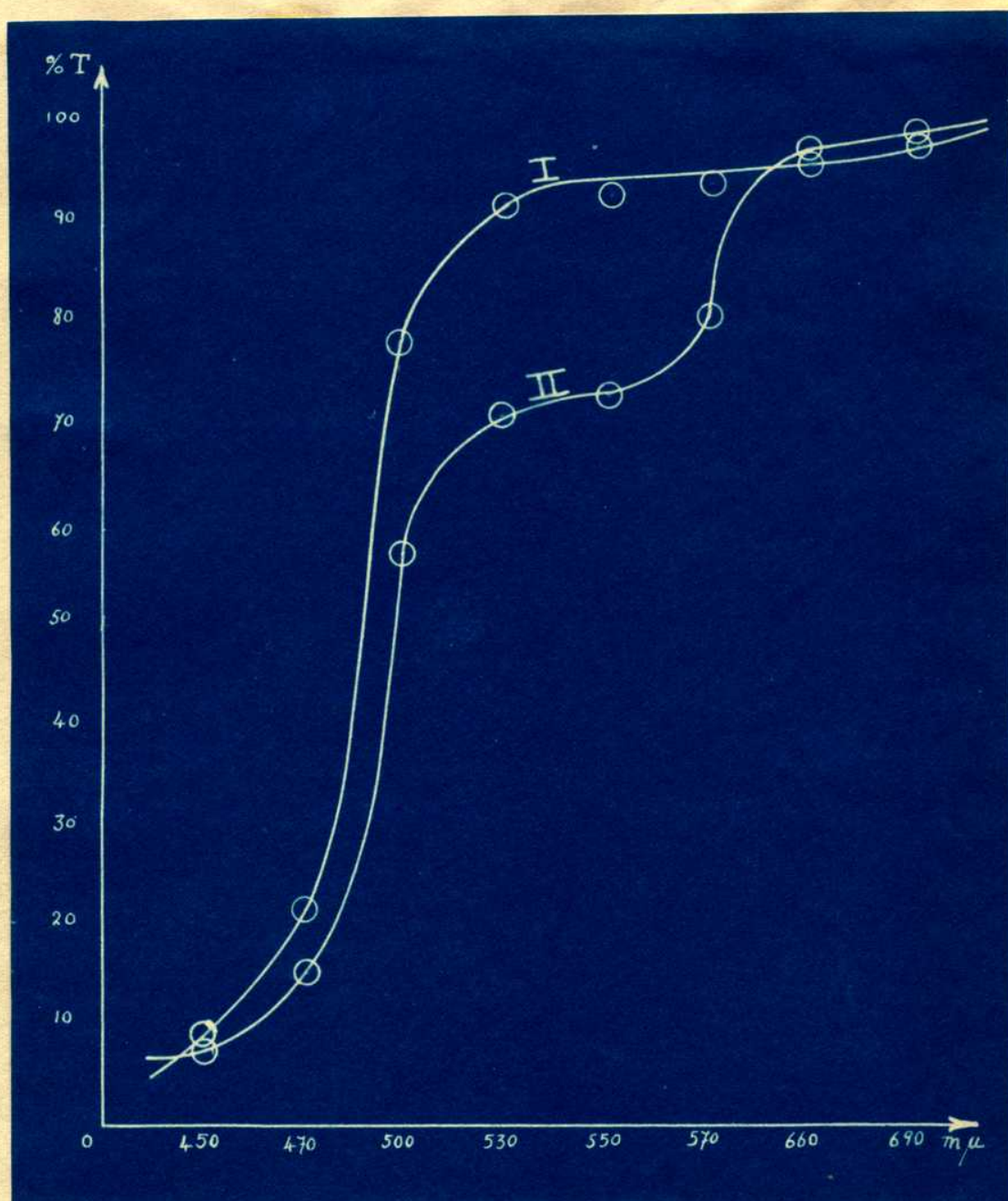


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I

10 p.p.m. de ión Cr^{+++}

mp	E	%T
450	1,050	8,91
470	0,670	21,38
500	0,105	78,52
530	0,034	92,47
550	0,029	93,54
570	0,024	94,62
660	0,015	96,61
690	0,008	98,17

Curva II

10 p.p.m. de ión Cr^{+++} + 0,2 p.p.m. de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	1,120	7,58
470	0,810	15,49
500	0,240	57,54
530	0,145	71,61
550	0,133	73,62
570	0,090	81,28
660	0,010	97,72
690	0,003	99,31

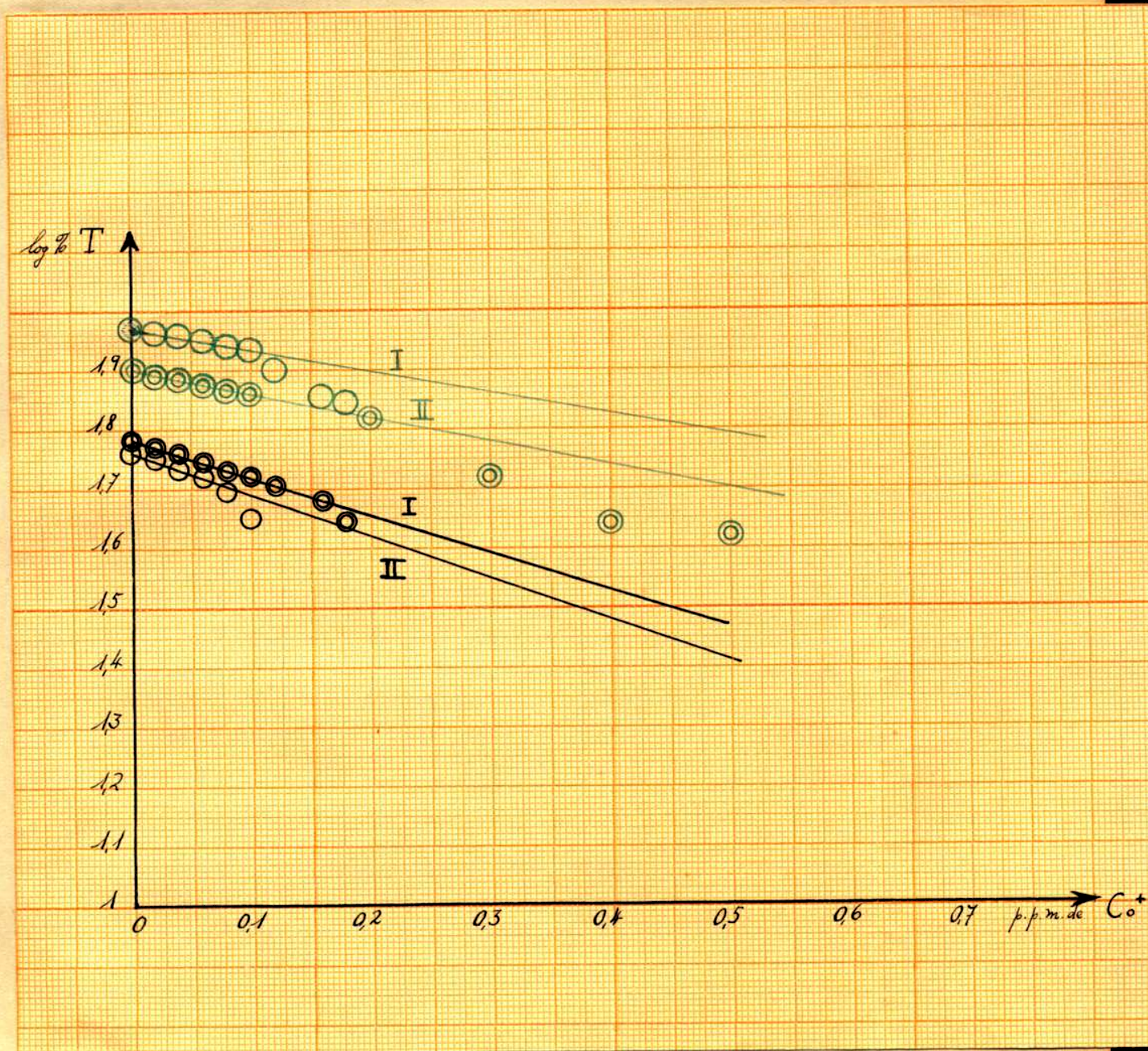
Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} .
 Determinaciones en fase acetato de etilo, usando el fotometro de Hellige.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES								Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos				
— — — —	— — — —	0 0 0 0	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,036 0,035 0,034 0,031	0,034	92,47	<u>1,96600</u>	
0,5 0,5 0,5 0,5	— — — —	0,02 0,02 0,02 0,02	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040 0,038 0,039 0,043	0,040	91,20	<u>1,96004</u>	
1 1 1 1	— — — —	0,04 0,04 0,04 0,04	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,044 0,046 0,047 0,047	0,046	89,95	<u>1,95400</u>	
1,5 1,5 1,5 1,5	— — — —	0,06 0,06 0,06 0,06	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,051 0,053 0,052 0,051	0,052	88,72	<u>1,94802</u>	
2 2 2 2	— — — —	0,08 0,08 0,08 0,08	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057 0,057 0,055 0,059	0,057	87,70	<u>1,94300</u>	
2,5 2,5 2,5 2,5	— — — —	0,1 0,1 0,1 0,1	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063 0,060 0,065 0,064	0,063	86,50	<u>1,93702</u>	
3 3 3 3	— — — —	0,12 0,12 0,12 0,12	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,112 0,108 0,110 0,106	0,109	79,62	1,90102	

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanafтол, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} . Determinaciones en fase de acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
			10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
4	---	0,16	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	71,61	1,85497
4	---	0,16	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142		
4	---	0,16	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147		
4	---	0,16	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145		
4,5	---	0,18	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	69,98	1,84497
4,5	---	0,18	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155		
4,5	---	0,18	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156		
4,5	---	0,18	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153		

Representación gráfica del dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol y el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de los iones Ni^{++} y Cr^{+++} . Determinaciones en fase acetato de etilo.
Fotómetro de Hellige.



Ver detalles en la página siguiente.

Curva I : Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} .

Curva II : Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} .

Curva I : Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} .

Curva II : Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} .

Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-beta naftol, en presencia de 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Por medio de los ensayos de exploración se llega a determinar que la mayor cantidad admisible de ión Fe^{+++} en este dosaje es de 870 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Procedemos a construir tres curvas .

La curva I, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por medio de una solución a 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más el buffer y el amoníaco, llevados a un volumen de 10 ml. en función de los distintos filtros.

Se hace necesario construir esa curva, porque el ión Fe^{+++} se compleja con el citrato de amonio y produce coloración amarilla intensa.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por medio de una solución a 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más 0,01% de reactivo, en función de los distintos filtros.

Y por último la curva III, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por medio de una solución al 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más 0,01% de reactivo y además 1 p.p.m. de ión Co^{++} .

Se observa que el máximo de sensibilidad y el mínimo de interferencia por parte del reactivo, se encuentra en la zona del espectro que abarca el filtro cuyo centro de gravedad es de 530 mp.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer

Los límites de cumplimiento de esta ley son de 0 p.p.m. a 1 p.p.m. La cantidad mínima de ión Co^{++} que podemos dosar por este procedimiento es de 0,025 p.p.m. De modo que es un método muy sensible, y además nos demuestra que el efecto interferente del ión Fe^{+++} es pequeño.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Usando el fotómetro de Hellige.

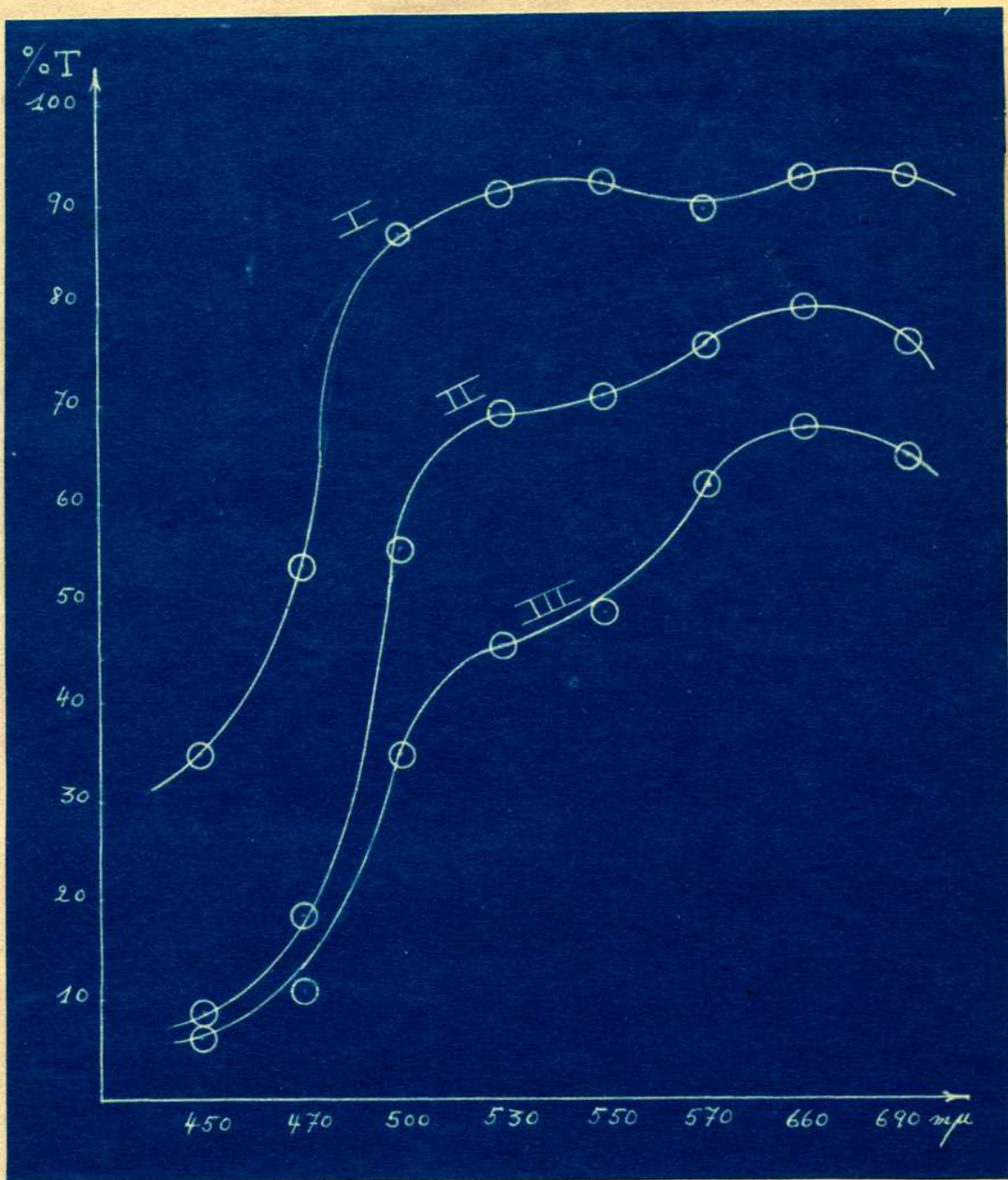


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad.
 Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Tabl a de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión férrico

mp	E	%T
450	0,460	34,67
470	0,270	53,70
500	0,060	87,10
530	0,040	91,20
550	0,035	92,26
570	0,048	89,54
660	0,030	93,33
690	0,033	92,68

Curva II

870 p.p.m. de ión férrico + 0,01 % de reactivo

mp	E	%T
450	1,080	8,31
470	0,735	18,41
500	0,260	54,96
530	0,160	69,19
550	0,150	70,80
570	0,123	75,34
660	0,100	79,44
690	0,120	75,86

Curva III

870 p.p.m. de ión férrico + 0,01 % de reactivo
+ 1 p.p.m. de ión cobaltoso

mp	E	%T
450	1,240	5,76
470	0,972	10,67
500	0,460	34,67
530	0,340	45,71
550	0,310	48,98
570	0,210	61,66
660	0,170	67,61
690	0,190	64,57

Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 m μ .

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
—	—	0	0,131	0,131	0,131	0,131	0,131	0,130	74,13	<u>1,86999</u>
—	—	0	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129			
—	—	0	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130			
—	—	0	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130			
0,25	—	0,025	0,136	0,136	0,136	0,136	0,136	0,138	72,78	<u>1,86201</u>
0,25	—	0,025	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139			
0,25	—	0,025	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138			
0,25	—	0,025	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139			
0,5	—	0,05	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144	0,142	72,11	<u>1,85800</u>
0,5	—	0,05	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140			
0,5	—	0,05	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142			
0,5	—	0,05	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142			
1	—	0,1	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	70,80	<u>1,85003</u>
1	—	0,1	0,147	0,147	0,147	0,147	0,147			
1	—	0,1	0,149	0,149	0,149	0,149	0,149			
1	—	0,1	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154			
2	—	0,2	0,173	0,173	0,173	0,173	0,173	0,173	67,14	<u>1,82698</u>
2	—	0,2	0,172	0,172	0,172	0,172	0,172			
2	—	0,2	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176			
2	—	0,2	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174			
—	0,4	0,4	0,210	0,210	0,210	0,210	0,210	0,213	61,24	<u>1,78704</u>
—	0,4	0,4	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212			
—	0,4	0,4	0,215	0,215	0,215	0,215	0,215			
—	0,4	0,4	0,215	0,215	0,215	0,215	0,215			
—	0,6	0,6	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,252	55,98	<u>1,74803</u>
—	0,6	0,6	0,251	0,251	0,251	0,251	0,251			
—	0,6	0,6	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253			
—	0,6	0,6	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254			

Dosage fotolorimétrico del ión C^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, en presencia de 870 p.p.m. de ión Fe^{++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 m μ .—

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos		
—	0,8	0,8	0,299	0,299	0,299	0,299	0,299	0,299	50,12	<u>1,70001</u>
—	0,8	0,8	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300		
—	0,8	0,8	0,301	0,301	0,301	0,301	0,301	0,301		
—	0,8	0,8	0,301	0,301	0,301	0,301	0,301	0,301		
—	1	1	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339	0,339		
—	1	1	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340	0,340		
—	1	1	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	0,338	45,71	<u>1,66001</u>
—	1	1	0,343	0,343	0,343	0,343	0,343	0,343		
—	1,2	1,2	0,362	0,362	0,362	0,362	0,362	0,362		
—	1,2	1,2	0,361	0,361	0,361	0,361	0,361	0,361		
—	1,2	1,2	0,359	0,359	0,359	0,359	0,359	0,359	43,65	1,63998
—	1,2	1,2	0,358	0,358	0,358	0,358	0,358	0,358		
—	1,4	1,4	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399		
—	1,4	1,4	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	39,81	1,59999
—	1,4	1,4	0,401	0,401	0,401	0,401	0,401	0,401		
—	1,4	1,4	0,401	0,401	0,401	0,401	0,401	0,401		
—	1,6	1,6	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437		
—	1,6	1,6	0,439	0,439	0,439	0,439	0,439	0,439	36,48	1,56205
—	1,6	1,6	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437	0,437		
—	1,6	1,6	0,439	0,439	0,439	0,439	0,439	0,439		

750

Dosaje fotolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfa-naftol, en presencia de 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.

Por medio de los ensayos de exploración, se llega a la conclusión de que la mayor cantidad admisible de ión Fe^{+++} es este dosaje es de 905 p.p.m.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Procedemos a construir tres curvas.

La curva I, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por medio de una solución a 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más el buffer, y el amoníaco, llevados a un volumen de 10 ml. en función de los distintos filtros.

Se hace necesario construir esa curva porque el ión Fe^{+++} se compleja con el citrato de amonio y produce una coloración amarilla intensa.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por parte de una solución a 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más 0,01% de reactivo, en función de los distintos filtros.

Y por último la curva III, representa el porcentaje de la transmisión de la luz, por medio de una solución al 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} , más 0,01% de reactivo, y además 1 p.p.m. de ión Co^{++} .

Se observa que el máximo de sensibilidad y el mínimo de interferencia por parte del reactivo, se encuentra en la zona del espectro, que abarca el filtro, cuyo centro de gravedad es de 530 mμ.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer

Los límites de cumplimiento de esta ley son de 0 p.p.m. y 0,8 p.p.m.

La cantidad mínima de ión Co^{++} que podemos dosar por este procedimiento es de 0,025 p.p.m.

152

Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del
 ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de
 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro
 de Hellige

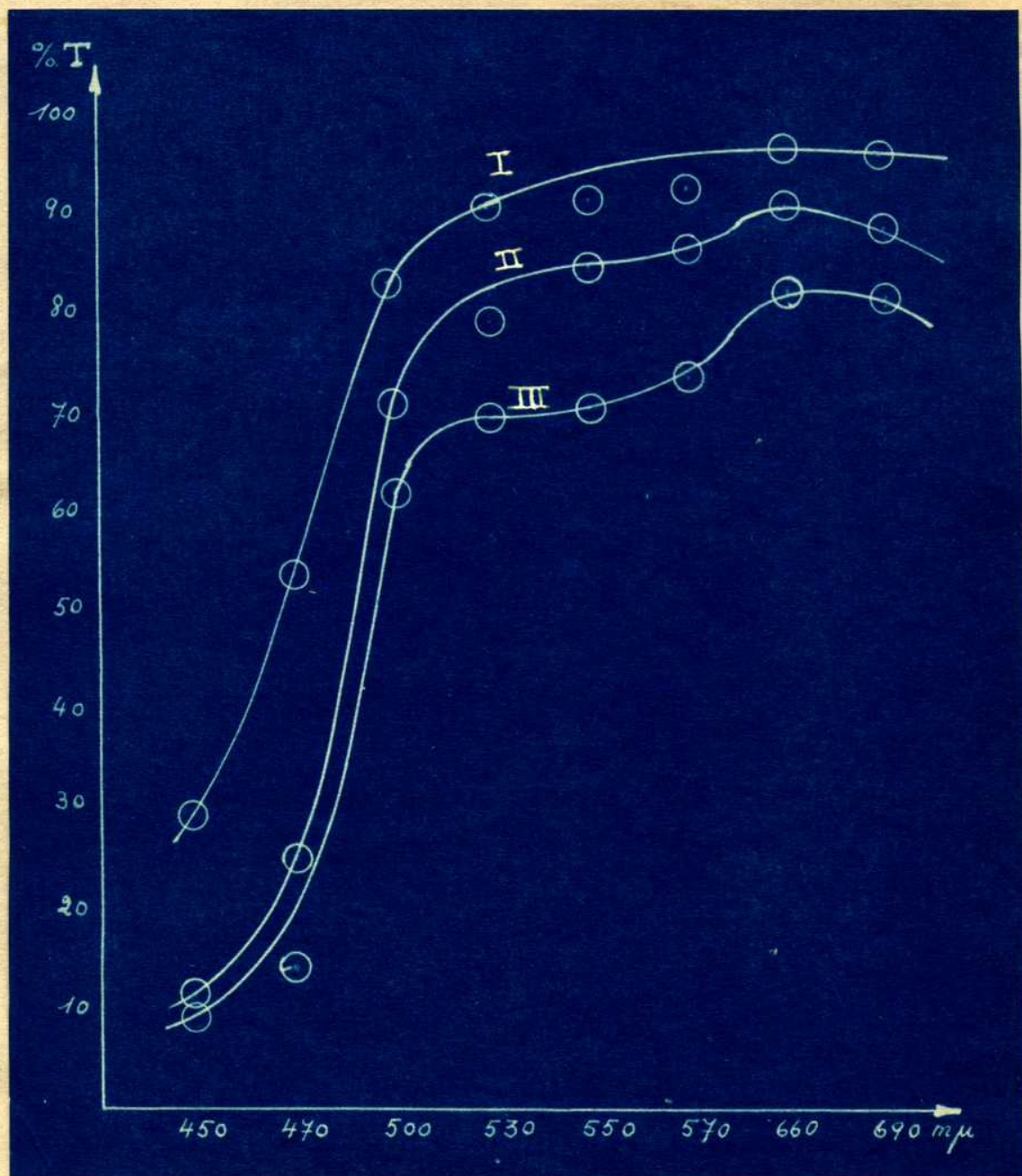


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I

905 p.p.m. de ión Fe^{+++}

mp	E	%T
450	0,535	29,38
470	0,325	47,32
500	0,078	83,56
530	0,040	91,20
550	0,038	91,62
570	0,030	93,33
660	0,010	97,73
690	0,015	96,61

Curva II

905 p.p.m. de ión Fe^{+++} reactivo

mp	E	%T
450	0,940	11,48
470	0,598	25,24
500	0,140	72,44
530	0,090	80,00
550	0,070	85,11
570	0,040	91,20
660	0,030	93,33
690	0,050	89,13

Curva III

905 p.p.m. de ión Fe^{+++} reactivo + 1 p.p.m. de ión Co^{++}

mp	E	%T
450	1,300	5,01
470	0,850	14,13
500	0,200	63,10
530	0,153	70,31
550	0,148	71,12
570	0,130	74,13
660	0,080	83,18
690	0,085	82,22

Dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, en presencia de 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} .
 Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.-

ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S					Valor más probable	% T.	logaritmo % T.
			3 minutos	8 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos			
—	—	0	0,076 0,079 0,078 0,079	0,076 0,079 0,078 0,079	0,076 0,079 0,078 0,079	0,076 0,079 0,078 0,079	0,076 0,079 0,078 0,079	0,078	83,56	<u>1,92200</u>
0,25	—	0,025	0,082 0,083 0,081 0,081	0,082 0,083 0,081 0,081	0,082 0,083 0,081 0,081	0,082 0,083 0,081 0,081	0,082 0,083 0,081 0,081	0,081	82,99	<u>1,91900</u>
0,5	—	0,05	0,084 0,083 0,084 0,082	0,084 0,083 0,084 0,082	0,084 0,083 0,084 0,082	0,084 0,083 0,084 0,082	0,084 0,083 0,084 0,082	0,083	82,61	<u>1,91700</u>
1	—	0,1	0,085 0,086 0,085 0,086	0,085 0,086 0,085 0,086	0,085 0,086 0,085 0,086	0,085 0,086 0,085 0,086	0,085 0,086 0,085 0,086	0,085	82,23	<u>1,91500</u>
2	—	0,2	0,099 0,097 0,098 0,099	0,099 0,097 0,098 0,099	0,099 0,097 0,098 0,099	0,099 0,097 0,098 0,099	0,099 0,097 0,098 0,099	0,098	79,80	<u>1,90200</u>
—	0,4	0,4	0,110 0,108 0,112 0,110	0,110 0,108 0,112 0,110	0,110 0,108 0,112 0,110	0,110 0,108 0,112 0,110	0,110 0,108 0,112 0,110	0,110	77,63	<u>1,89000</u>
—	0,6	0,6	0,130 0,129 0,131 0,129	0,130 0,129 0,131 0,129	0,130 0,129 0,131 0,129	0,130 0,129 0,131 0,129	0,130 0,129 0,131 0,129	0,130	74,13	<u>1,86999</u>

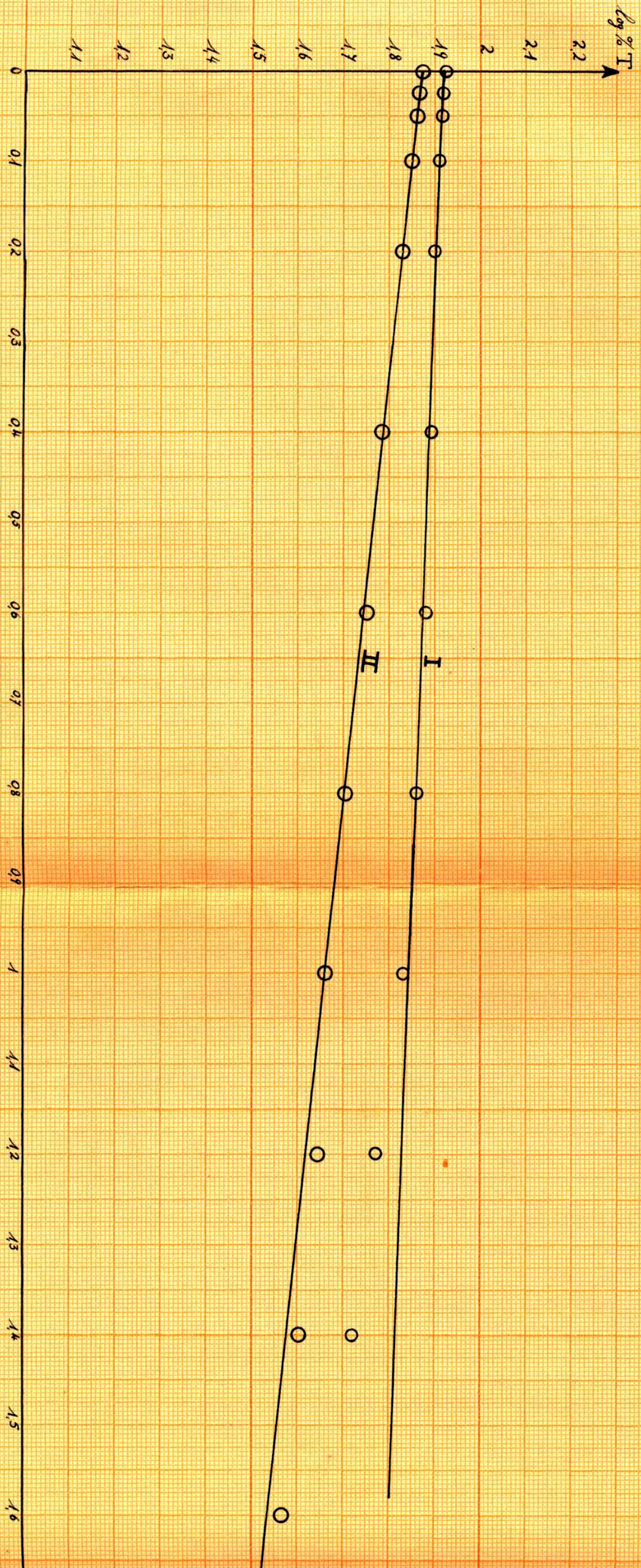
Dosage fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanftol, en presencia de 905 p.p.m. de ión Fe^{++} . Determinaciones en fase acuosa, usando el fotómetro de Hellige.
Filtro más conveniente: 530 mp.-

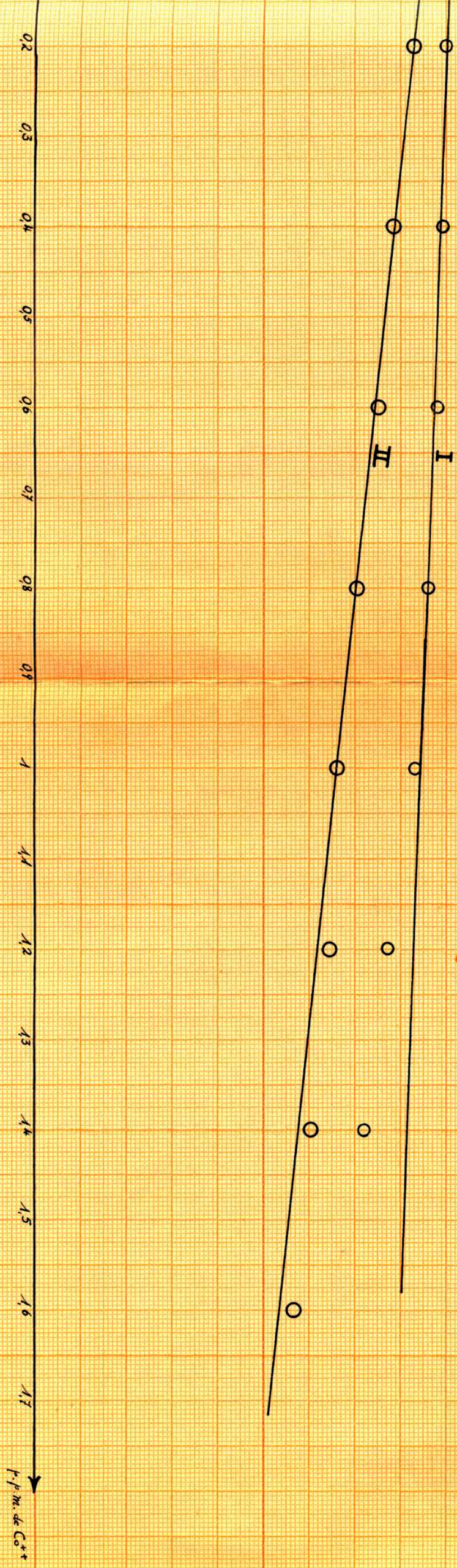
ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	E X T I N C I O N E S						Valor más probable	% T.	Logaritmo % T.	
			3 minutos	6 minutos	9 minutos	12 minutos	15 minutos	18 minutos				
---	0,8	0,8	0,143	0,143	0,143	0,143	0,143	0,143	0,143	0,145	71,62	<u>1,85497</u>
---	0,8	0,8	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145			
---	0,8	0,8	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146			
---	0,8	0,8	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146	0,146			
---	1	1	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,175	66,84	1,82504
---	1	1	0,177	0,177	0,177	0,177	0,177	0,177	0,177			
---	1	1	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174			
---	1	1	0,173	0,173	0,173	0,173	0,173	0,173	0,173			
---	1,2	1,2	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,220	60,26	1,77003
---	1,2	1,2	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220			
---	1,2	1,2	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222	0,222			
---	1,2	1,2	0,221	0,221	0,221	0,221	0,221	0,221	0,221			
---	1,4	1,4	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,280	52,48	1,71999
---	1,4	1,4	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281	0,281			
---	1,4	1,4	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280			
---	1,4	1,4	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279	0,279			

Representación gráfica del dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-
nitroso-betanaftol, y el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia del
ión Fe^{+++} como interferente, Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro
de Hellige

Ver detalles en la página siguiente.

de Hellige





Curva I: Dosaje del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia del ión Fe^{+++} .

Curva II: Dosaje del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia del ión Fe^{+++} .

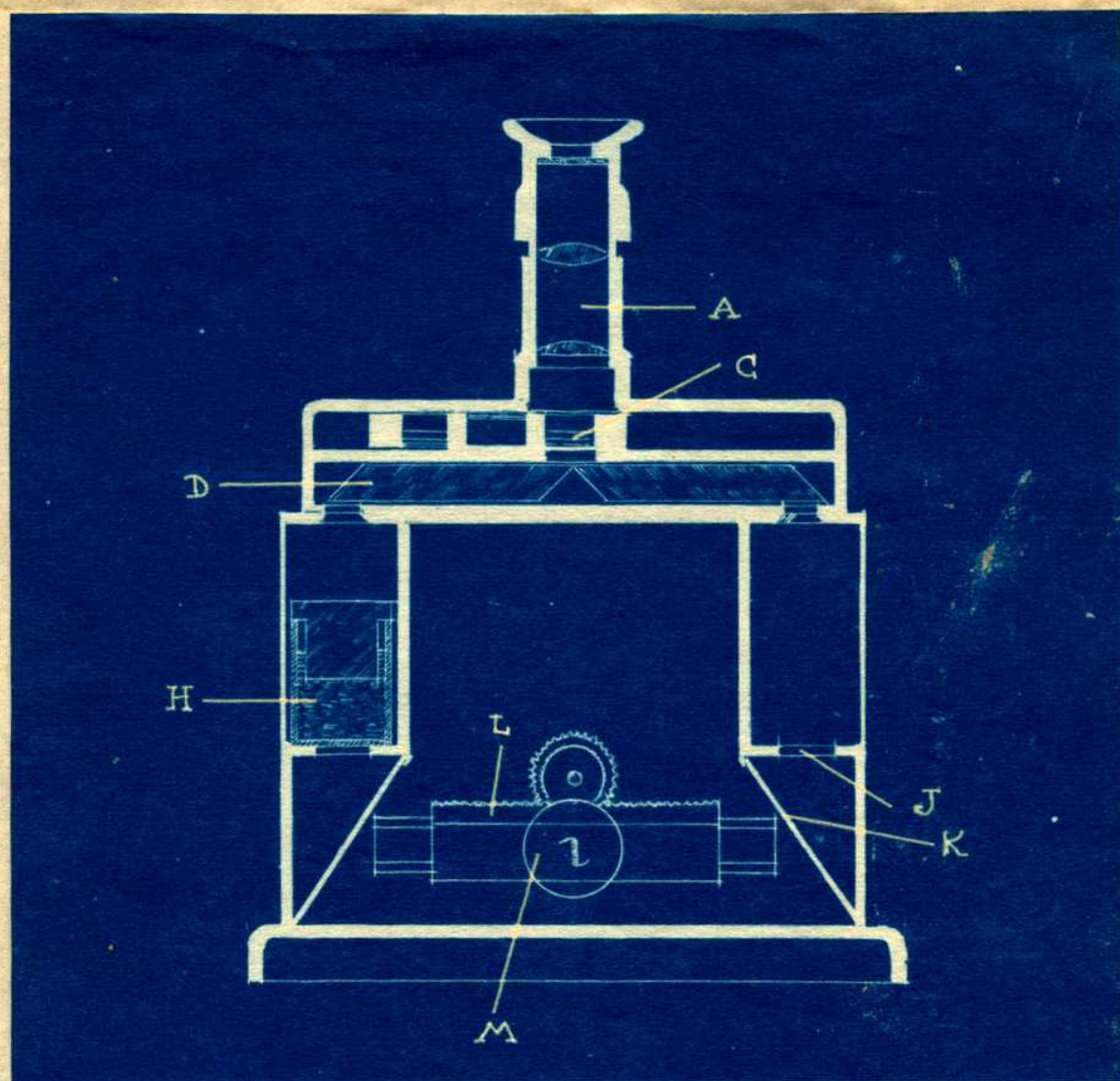
Descripción general del Pan-Fotómetro de Hellige. Modelo 7600 T.

1 El Pan-Fotómetro ^{(36),(37),(38),(39)} se compone de una caja con banco de fotometría horizontal, fijo y estable. Está provisto de una fuente de luz (N), que puede ser desplazada sobre una corredera (L). Esta fuente de luz está representada normalmente por una lámpara para corriente débil, de 30 a 50 vatios, que se une por medio de un transformador a un circuito de corriente alterna. La luz de la lámpara incandescente (N), que incide sobre las dos placas blancas inclinadas, que se encuentran en los extremos del banco de fotometría, es reflejada difusamente hacia arriba. La lámpara (N) y las placas (K) se encuentran a la misma altura.

La luz reflejada por las placas (K) en dirección vertical, pasa por los diafragmas agujereados (J), a las cámaras que se encuentran a ambos lados del aparato; éstas cámaras están separadas de la parte media del aparato por una pared, puesto que en esa parte se encuentra la lámpara (N). Las dos cámaras están cubiertas por una placa que atraviesa todo el aparato, y que tiene dos diafragmas que se encuentran exactamente arriba de los diafragmas (J). Los haces de luz pasan por estos últimos diafragmas para llegar al dispositivo colorimétrico. Estos rayos son desviados hacia la parte media por los prismas (D) y luego hacia la parte superior. Los dos haces de luz atraviesan un pequeño diafragma ocular de forma circular. La línea donde los dos prismas se tocan forma el trazo fino que separa las dos mitades del campo visual que deben de ser comparadas.

Un disco contiene los filtros (C) que se puede hacer girar, de manera que la absorción se pueda observar en zonas espectrales bastante estrechas. Se describirán luego más detalladamente los filtros antes mencionados. Después de haber pasado el filtro, el haz de luz llega al ocular (A), que puede ser desplazado por medio de un engranaje a tornillo sin fin.

Como se dijo antes, la fuente de luz (N), se puede desplazar entre las dos placas blancas (K); éste desplazamiento se hace por medio de un engranaje a cremallera. Un disco rotatorio se encuentra en la parte media de la cara anterior del aparato, el que está provisto de una escala cuyos valores,

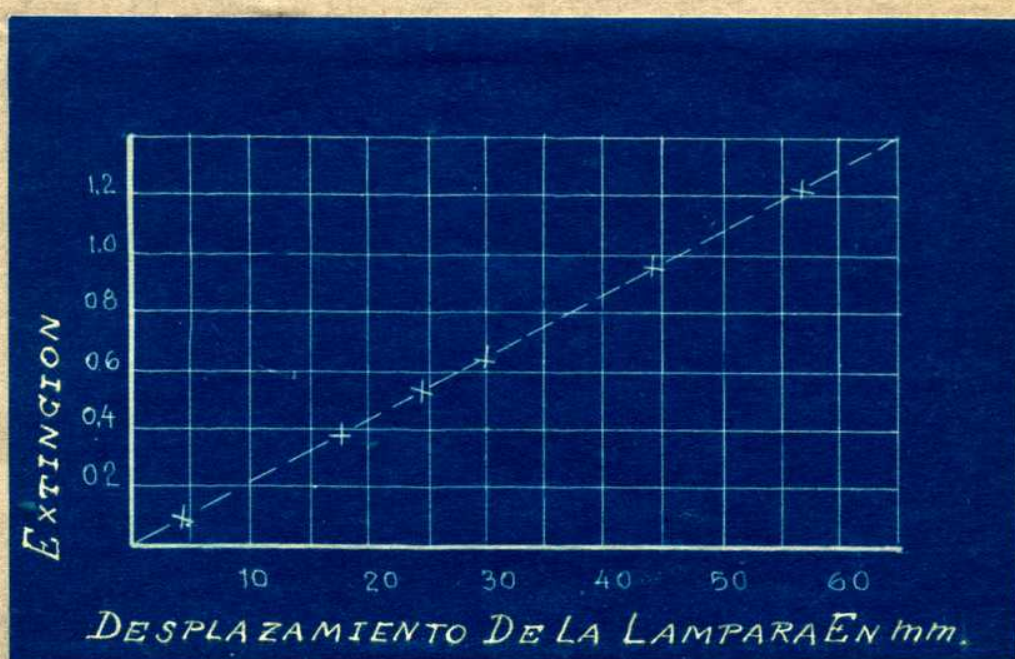


A: OCULAR - C: DISCO PORTAFILTROS - D: PRISMAS DE REFLEXION TOTAL -
H: CUBETA - J: DIAFRAGMA - K: PLACAS DE REFLEXION - L: CORREDERA -
M: LAMPARA -

se leen por medio de una lupa fija, que está arriba de la escala.

Esta escala está unida al disco giratorio por acoplamiento, por medio de otro tornillo, de modo que se la puede hacer girar sin desplazar la lámpara. Debido al desplazamiento de la fuente de luz, la claridad del lado izquierdo o del derecho varía de una manera absolutamente conforme a la ley, es decir, la proporción de intensidad de los haces de luz de los lados izquierdo y derecho, cambia de acuerdo a la ley de la distancia.

Si una cuba conteniendo un líquido absorbente, por ejemplo, se encuentra del lado derecho, será preciso desplazar la fuente de luz, hasta que la inten-



sidad de la luz que emana de esa cuba, sea igual a la intensidad de la luz del lado izquierdo, por el que pasó sin sufrir debilitamiento.

El desplazamiento de la lámpara, es, por consiguiente, una medida de la absorción de la luz en la cuba. La absorción está expresada por la extinción que se lee sobre la escala. La división de la escala es lineal, puesto que la extinción y el desplazamiento de la lámpara son proporcionales.

Ver figura 9.

MANEJO DEL PAN-FOTOMETRO DE HELIGE

Colocamos el aparato sobre una mesa, de modo que el disco giratorio, es decir, la parte anterior del Pan-Fotómetro, quede de frente al operador.

El dispositivo colorimétrico que encierra los prismas de desviación, debe colocarse sobre la placa que cubre la caja, de manera que el disco conteniendo los filtros se halle hacia el costado derecho del aparato.

Fijamos el dispositivo colorimétrico sobre la caja del fotómetro, apretando dos tornillos, que se encuentran a derecha e izquierda de este dispositivo.

Primeramente se introduce el disco, conteniendo los filtros, de modo que los números de los filtros queden hacia arriba; luego se coloca la tapa del ocular sobre el fotómetro, (sosteniéndola con los pequeños tornillos que salen del dispositivo colorimétrico), de manera que el orificio por donde se observan los números de los filtros, quede colocado a la derecha del orificio mayor, en el cual se fijará el ocular.

Después, abrimos las paredes que encierran las dos cámaras que hay bajo el dispositivo colorimétrico. Estas dos paredes exteriores movibles, están unidas a la pared posterior (igualmente movable), por medio de bisagras. La pared posterior está fija al fondo del aparato, por medio de una bisagra, de tal forma, que se pueda bajar fácilmente luego de haber abierto, las dos paredes laterales y dejar al descubierto la parte interior del aparato. Una corredera está fija a la pared anterior, pudiendo ser desplazada por un engranaje a cremallera.

Al fondo del aparato, hay una placa de fundición con dos ranuras, situadas debajo del diafragma (J) (una a la derecha y otra a la izquierda).

Fijamos en estas ranuras los reflectores (o placas de reflexión (K)), pudiendo emplearse dos clases diferentes en el modelo T.: Placas lechosas transparente, que dejan pasar, en parte, la luz de la lámpara y la emiten, de una manera difusa; o bien placas blancas opacas que reflejan difusamente dicha luz. Nosotros usamos estas últimas.

Las placas de reflexión primeramente enumeradas deben ser colocadas en la forma que indica el esquema; las otras, deben ser colocadas de manera que sus bordes superiores se encuentran en el ángulo que forman, la superficie de la mesa y la pared lateral del aparato, mientras que los bordes inferiores se apoyan contra el borde de la placa de fundición.

Los dos contactos que se encuentran en la pared lateral izq. del aparato, pueden unirse a un circuito de corriente alterna por medio de un transformador, y llevan la corriente a la lámpara por medio de un contacto a presión. El contacto se produce al levantar la pared posterior, de modo, que al mismo tiempo se cierra el aparato. Si se baja esta pared el contacto queda interrumpido automáticamente. Si no abrimos más que una de las ventanas laterales, (por ej. para cambiar una cubeta), sin bajar la pared posterior, la luz permanecerá encendida.

Indicaciones relativas al manejo de las cubetas, filtros, etc. Las cubetas y tapones de inmersión deben estar absolutamente limpios. Antes de usarlos se los enjuagará, primero con una solución de bicromato de potasio y ácido sulfúrico, luego con agua de conducción y finalmente con agua destilada luego de haber colocado en ellas la solución a investigar se las seca cuidadosamente. Al tapar la cubeta se debe cuidar que no se formen burbujas bajo el tapón de vidrio. Si se deja el líquido durante algún tiempo en la cubeta pueden formarse pequeñas burbujas de aire que dificultan mucho, las lecturas. Se pueden hacer desaparecer, dando un suave movimiento hacia arriba y abajo, al tapón de inmersión. Una vez utilizadas, las cubetas, se las lava bien secándolas interior y exteriormente con un trozo de tela que no se deshila. El líquido no deberá secarse nunca en el vaso; las manchas que se producen pueden hacer fracasar los resultados de nuevas medidas. Los filtros del disco a revolver deben estar protegidos del polvo. Es aconsejable envolverlos cuando no se usan. Los prismas y el ocular se protegerán igualmente.

Los filtros se secarán de los dos lados al mismo tiempo, para evitar que se

205
separen del disco que los encierra. Tampoco se los expone a altas temperaturas, lo que puede ocurrir, si la lámpara permanece encendida mucho tiempo.

Para evitar que la superficie de las placas de reflexión transparentes, y las de vidrio lechoso no se ensucien, se las tomará por los bordes. Las placas de reflexión pueden limpiarse fácilmente con piedra pómez y agua.

Elección de los filtros - En todos los métodos mencionados hasta ahora, nos valemos de filtros coloreados, ya sea para hacer desaparecer pequeñas diferencias de color (en caso de medidas de dispersión) o bien para poder medir en una cierta extensión limitada del espectro, tal como sucede en el caso en que se trata de determinar la concentración en función de los valores de la extinción. Puesto que la extinción depende de la longitud de onda, ésta puede ser fácilmente determinada por medio de una luz monocromática.

Dado que no disponemos siempre de una luz monocromática, nos valemos de una banda espectral tamizada por un filtro selectivo.

De este modo, ya no determinamos una extinción para una cierta longitud de onda, sino un valor promedio de las extinciones para toda la banda espectral.

Si elegimos el filtro más conveniente, para el líquido que estamos analizando, ese valor medio, corresponderá a la extinción para el centro de gravedad del filtro.

He aquí, como elijiremos uno de los filtros del juego, para determinar las extinciones del líquido en análisis:

1° Fijamos el punto 0 del aparato que será más o menos el mismo para todos los filtros.

2°-Se determinan con cada uno de los filtros, el valor de la extinción, de una concentración cualquiera del líquido en análisis. Si la absorción del líquido disolvente puro es relativamente importante, debemos determinar la extinción de éste, con cada uno de los filtros. Se anotan esos valores, considerando,

la longitud de onda del filtro utilizado, obteniendo así el espectro de absorción del líquido en análisis para todo el espectro visible. Hacemos la medida definitiva usando el filtro con el que el líquido posee la mayor extinción, o en que la diferencia entre ésta y el disolvente es mayor. Sin embargo si la curva de absorción de la solución presenta un ascenso o un descenso grande para ese filtro, será más conveniente elegir un filtro que abarque una parte de la curva más uniforme o mejor aún, un máximo que decline más o menos simétricamente de los dos lados, aunque la absorción fuera menor.

Determinación del Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, haciendo uso

del Pan-Fotómetro de Helliga

El grupo $-\text{Co.C}(\text{NOH})^{(40)}$ que existe en las mono-oximas de los dioxi-compuestos, es de gran interés analítico, porque puede formar complejos coloreados con casi todos los metales pesados.

Las soluciones de sales ferrosas⁽⁴¹⁾, en presencia de un buffer, reaccionan con numerosos compuestos, que encierran el grupo antedicho. Las complejas internas que se forman son generalmente intensamente coloreadas en azul. Se disuelven en los disolventes orgánicos comunes, formando soluciones azules. Esas reacciones han sido llamadas, por el color de los complejos que se forman: "reacciones azules del hierro"^{(42),(43)}, y son excepcionalmente sensibles. M. Whiteley fué el primero que observó la producción de estos complejos azules de hierro.

Ahora bien, si este mismo grupo se encuentra formando parte de un anillo bencénico, sigue manteniendo la propiedad de formar parte de sales internas con el Fe^{+++} , Fe^{++} y con casi todos los iones de los metales pesados.

El alfa-nitroso-betanaftol, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ ^{(44),(45),(46)}, produce con soluciones diluidas de sales ferrosas, un color verde, que dejándolo, estar pasa a un precipitado floconoso de ferroso-nitroso-betanaftol. Los hidrogeniones, inhiben completamente esta reacción, aún en el caso en que se encuentran en pequeña concentración como sucede en la hidrólisis de las sales férricas.

La reacción en medio acuoso como fué descripta primitivamente por Illinaki y Knorre, no tendría ningún valor, si no se aumentase su sensibilidad, por medio de algunos de los métodos de que disponemos para ese fin. El mejor método para aumentar la sensibilidad es valerse de un disolvente orgánico que tenga un gran poder disolvente para el complejo ferroso-nitroso-betanaftol.

El mejor disolvente orgánico es el acetato de etilo, el que se colorea de un hermoso color verde esmeralda, debido al ferroso-nitroso-betanaftol que tiene en disolución en su seno.

Como operamos con iones férricos, es necesario reducirlos previamente al

estado ferroso y para ello se recomiendan la hidroxilamina y el tiosulfato de sodio. Da resultados excelentes y es más fácil de conseguir el tiosulfato de sodio. Como alcalinizante usamos el amoníaco y como buffer el citrato de amonio, por ser los más convenientes.

Reactivos.

Solución de tiosulfato de sodio. ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

La solución de tiosulfato de sodio que utilizamos es al 50% de concentración, que es la que indica en uno de sus trabajos el Dr. R. Vanossi, habiéndenos satisfecho. En cuanto a su poder reductor del ión Fe es muy conveniente, pero de difícil conservación, pues los microorganismos la descomponen con cierta facilidad. En esta descomposición se deposita azufre.

Cuando la temperatura ambiente se eleva, este fenómeno se hace más notable. No es conveniente agregar pequeñas cantidades de timol u otro conservador de naturaleza fenólica, porque podría dar un color interferente en las determinaciones.

Solución de tiocianato de amonio. ($\text{SCN}(\text{NH}_4)$).

La solución de tiocianato de amonio, que nosotros utilizamos, es de concentración 2M. Como la anterior, tiene la desventaja de no conservarse por mucho tiempo.

Es aconsejable preparar poca cantidad por vez, de estas soluciones, por las razones antedichas y además porque se usan en pequeñas cantidades.

Solución alcalina de alfa-nitroso-beta-naftol. Es exactamente igual a la descrita en el caso del dosaje fotocolorimétrico del Co.

Se conserva muy bien, y por consiguiente, se puede preparar en cantidades mayores que las anteriores.

Solución de citrato de amonio. Es la misma que usamos para el dosaje del ión Co^{++} .

Solución de amoníaco: Es la misma que usamos en el dosaje del ión Co^{++} .

Solución standard de hierro.Preparamos esta solución a partir de $(SO_4)_3Fe_2$ + aq. puro de Merck(Darmstadt).La concentración es de 0,01 N.La conservación de esta solución es difícil,puesto que el $(SO_4)_3Fe_2$, es un excelente medio de cultivo de los microorganismos.En época calurosa,a los 2 o 3 días ,ya se observan unos pequeños flocos,que son los micelios de los mohos.Para evitar ésto,nos valamos de la propiedad de que estos mohos no se desarrollan si el medio tiene una acidez 0,1 N.De modo que pesamos la cantidad teórica de $(SO_4)_3Fe_2$ + aq. y llevamos a eutraz de 150 ml.a 20°.Agregamos un poco de agua destilada,luego la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para obtener una acidez 0,1 N. y por fin con agua destilada completamos el enrase.

Como esta sal no es tipo primario,debemos proceder a su dosage.

Los métodos que se proponen para el dosage del hierro son los siguientes:

I:Determinación como Fe_2O_3 ,por precipitación con amoníaco.

II:Determinación como hierro metálico

III:Determinación con Cu^{P} ferren.

El más conveniente de todos ellos es el primer método,que es el que nosotros le usamos.

La precipitación del hierro férrico,con el hidróxido de amonio se realiza en forma semejante a la precipitación del aluminio,y usando el mismo precipitante.Pero en este caso no es necesario que la solución esté tan próxima del punto neutro,debido a que el hidróxido férrico no es tan fácilmente disuelto por un exceso de amoníaco.Además no forma solución coloidal cuando se lo lava con una cantidad necesaria de agua caliente.

Las mismas precauciones indicadas respecto al aluminio deben ser consideradas en este caso.Convienio utilizar hidróxido de amonio recién destilado y la clase de vidrio más resistente a los álcalis diluidos.El precipitado es más bien voluminoso;un filtro ordinario de 9 cms. de diametro puede servir para un precipitado de 0,2 g.de hidróxido férrico.

Procedimiento.Medimos con pipeta de doble enrase 10 ml. de la solución standard de $Fe(SO_4)_3$ y se coloca en vaso de precipitados de 250 ml.

Por dilución con agua destilada, llevamos a un volumen de 50-100 ml. Agregamos 2 ml. de solución de H_2O_2 al 3% y calentamos para oxidar la porción de hierro que podría encontrarse al estado ferroso. Luego seguimos calentando hasta destrucción del exceso de peróxido de hidrógeno. Manteniendo la solución a unos 70° , se procede a precipitar el hidróxido férrico, por agregado de hidróxido de amonio 6 N. hasta ligero exceso. Dejamos que el precipitado se deposite y luego lo lavamos por decantación 2 o 3 veces con agua caliente. Transferimos el precipitado del filtro con ayuda de una varilla de vidrio, provista de un capillo de goma. Una vez en el filtro, se lo lava con solución caliente de nitrato de amonio al 2% hasta que no dé más reacción de ión Cl^- . No se debe lavar con solución de cloruro de amonio, porque el $FeCl_3$ que se formaría, sería volátil al calcinarlo. Calcinamos despacio y con cuidado, en un crisol abierto de porcelana o platino (En nuestro caso se usó este último), y finalmente lo pesamos como Fe_2O_3 .

Cálculo:

1a. Determinación. Peso de Fe_2O_3 : 0,0174g.

2a. Determinación. Peso de Fe_2O_3 : 0,0175g.

Factor de conversión de Fe_2O_3 en Fe : 0,6994.

En 10 ml. de solución standard de $Fe_2(SO_4)_3$ tenemos:

$$0,0174 \times 0,6994 = 0,0122g \text{ de Fe.}$$

En 150 ml. tenemos:

$$0,0122 \times 15 = 0,1830g \text{ de Fe.}$$

A partir de esta solución standard de hierro, preparamos 250 ml. de una solución de hierro a 100 p.p.m. A partir de ella preparamos las soluciones a 10 p.p.m. de Fe y a 1 p.p.m. de Fe.

Determinación del ión ferroso mediante el alfa-nitroso-beta-naftol

Condiciones óptimas para las mediciones .

Longitud de onda . La longitud de onda más conveniente para nuestro trabajo será aquella en que exista el máximo de sensibilidad y el mínimo de interferencia por parte del reactivo.

Para ello realizamos mediciones con soluciones conteniendo una cantidad determinada de reactivo, (en nuestro caso 0,01%) en función de los diferentes

filtros. Repetimos las mediciones con los distintos filtros, pero usando esta vez, además del reactivo, 0,5 p.p.m. de Fe. Por las curvas de elección del filtro más conveniente (curvas I y II), deducimos que la zona mejor del espectro para realizar nuestras mediciones es la comprendida entre 660 mμ y 750 mμ.

Dado que, esta zona del espectro corresponde al rojo, y como la comparación de intensidades luminosas se hace más difícil, a medida que aumenta la longitud de onda, decidimos elegir el filtro N° 8 (372). Este filtro tiene su centro de permeabilidad para una longitud de onda de 720 mμ.

Como sabemos, el ojo humano tiene su máximo de sensibilidad para el color verde, de modo que, en este caso las determinaciones se tornan más difíciles.

Orden de agregado de reactivos.

) +-----

Realizamos previamente varios ensayos de orientación, para encontrar la técnica más conveniente. Realizamos todos esos ensayos en una ampolla de decantación de 150 ml.

La técnica que aconsejamos es la siguiente:

A (x) ml. de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a una concentración de (x) partes por millón, que tienen una acidez en H_2SO_4 , de 0,1 N., se le agregan 3 gotas de solución de $\text{SCN}(\text{NH}_4)$, de concentración 2M. Se añaden 7,5 ml. de acetato de etilo y se agita para que el tiocianato férrico de color rojo, sea extraído por el disolvente.

A continuación se deja reposar para que se separen bien las dos fases.

Luego se agregan $\frac{3}{4}$ de la solución de tiosulfato de sodio ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), al 50% y se agita enérgicamente para facilitar la acción reductora del tiosulfato. Se conoce el fin de la reducción por la decoloración que sufre la fase acetato de etilo. Ahora estamos en condiciones de seguir el agregado de los reactivos. Añadimos 1 ml. de solución alcalina al 0,1% de alfa-nitroso-beta-naftol; y luego los ml. de agua destilada necesarios para llevar el volumen de la fase acuosa a 10 ml. De esta forma disminuimos la concentración del hierro 10 veces. Por fin se añade 1 ml. de solución 3 M. de amoníaco y 1 ml. de solución de citrato de amonio al 0,6 g. por ml. y agitamos fuertemente. Dejamos reposar hasta la completa separación de las dos fases.

La fase acetato se nos presenta de un hermoso color verde esmeralda. Comprobamos que este color, es perfectamente estable como para permitir la realización de las lecturas. Más aún, se conserva varios días, pero poco a poco, varía a un color marrón verdoso. Esto es debido a la oxidación que sufre parte del complejo ferroso-nitroso-betanaftol al pasar al férrico-nitroso-betanaftol. Si se conserva el complejo ferroso-nitroso-betanaftol, en solución de acetato de etilo con presencia de unos ml. de solución de $32O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ al 50% y se agita de tiempo en tiempo, el color verde se conserva durante meses. La técnica indicada para el agregado de los reactivos es la más conveniente por las razones siguientes: La solución de $(SO_4)_3Fe_2$ tiene, como dijimos una acidez 0.1 N., que es conveniente para la formación del $Fe(SCN)_3$.

Ahora bien; para concentraciones muy pequeñas de Fe el color del tiocianato férrico no es perceptible, ni siquiera al ser extraído por la fase acetato, debido a que el volumen de éste, es muy grande con respecto a la cantidad de $Fe(SCN)_3$ formado. No podemos usar menor volumen puesto que las cubas más convenientes necesitan aproximadamente ese volumen para ser llenadas.

El reductor que usamos es, como sabemos, el $32O_3Na_2 \cdot 5H_2O$, al 50%. Tiene la ventaja que en ese medio ácido en que operamos, se descompone rápidamente dando por descomposición del $H_2S_2O_3$ (que no se conoce libre), SO_2 , que actúa como reductor energético, y azufre (S) que se deposita en la fase acuosa. Si agitamos la solución con acetato de etilo el $Fe(CH_3)_3$ se disuelve en el acetato de etilo. El tiocianato férrico se combina rápidamente con el tiocianato potásico, formando el complejo tiocianato férrico-potásico, análogo al ferricianuro potásico, $[Fe(CH_3)_6]K_3$.

El complejo salino es insoluble en acetato de etilo; solamente el $Fe(CH_3)_3$ es soluble en éste, de modo que el color rojo de la fase acetato es debida a la formación del tiocianato férrico, y no a la de la sal compleja



Al agregar la solución alcalina al 0,1% de alfa-nitroso-betanaftol no se produce ninguna reacción apreciable, puesto que en medio ácido no se genera el complejo ferroso-nitroso-betanaftol. Al alcalinizar se observa que el líquido adquiere un color verdoso sucio, que al regular el p H del medio a casi neutralidad por el agregado del citrato de amonio se transforma en un color verde más límpido y estable. Este color pasa en gran proporción al acetato de etilo al que colora de verde esmeralda.

Si se modifica el orden de agregado del amoníaco y citrato de amonio, invirtiéndolo, no se obtiene el complejo.

El color es perfectamente reproducible y lo mismo acontece con las lecturas de las extinciones. Esta es una de las condiciones fundamentales para una buena fotocolorimetría. A veces se tropieza con un inconveniente, que consiste en que si agitamos demasiado al hacer la extracción del complejo ferroso-nitroso-betanaftol, parte del azufre se divide y pasa en suspensión al acetato de etilo.

Al separar por decantación la fase acetato de etilo, queda en suspensión en ella el azufre, que influye apreciablemente en las determinaciones.

En cuanto a los demás detalles a tenerse en cuenta para el dosage del ión Fe^{++} , vale todo lo dicho con anterioridad en el dosage fotocolorimétrico del Co^{++} .

Condiciones óptimas para las mediciones

Longitud de onda

Construimos una curva (I), que representa el % de transmisión de luz por parte de una solución de 0,01% de alfa-nitroso-betanaftol, en función de los distintos filtros.

La curva (II) representa el % de transmisión de luz por parte de una solución de 0,01% de alfa-nitroso-betanaftol, más 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++} .

Se deduce que la zona de máxima sensibilidad para el dosage, será la que corresponde al filtro, cuyo centro de permeabilidad es de 690 mμ.

El ojo es menos sensible para apreciar diferencias de intensidades dentro del color rojo, así que las determinaciones no serán tan precisas, como en los casos en que se trabaja con filtro verde.

Dosaje del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, haciendo uso
del Fotómetro de Pulfrich.

Determinaciones en fase acetato de etilo

Las condiciones en que operamos, son las mismas que se indicaron en el mismo dosaje, pero usando el fotómetro de Hellige.

Condiciones óptimas para las mediciones

Longitud de onda.

*

Se construye la curva I, que representa el % de transmisión de luz, por una solución al 0,01 % de alfa-nitroso-betanaftol, más 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++} en función de los distintos filtros.

Se observa que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte de los reactivos, corresponde a una longitud de onda de 720 mμ. Vale decir, que usaremos el filtro S 72 cuyo centro de permeabilidad corresponde a 720 mμ.

Como se observa, la zona de máxima sensibilidad obtenida por medio de los dos fotómetros, es muy próxima. Posiblemente sea la misma, dado que el sistema de filtros del fotómetro de Hellige solo abarca hasta una longitud de onda de 690 mμ.

*

La curva I representa el porcentaje de transmisión de luz por parte de una solución al 0,01% de alfa-nitroso-betanaftol, en función de los distintos filtros.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento de esta ley se encuentran entre 0 p.p.m. y 0,8 p.p.m. de ión Fe^{++} .

La menor cantidad de ión Fe^{++} que podemos dosar por dicho procedimiento es de 0,003 p.p.m.

De ello se deduce que estamos ante un buen método de dosaje del ión ferroso, cuando dicho ión se encuentra en cantidades pequeñas.

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el do-
 saje del ión Fe^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol.
 Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de
 Pulfrich.

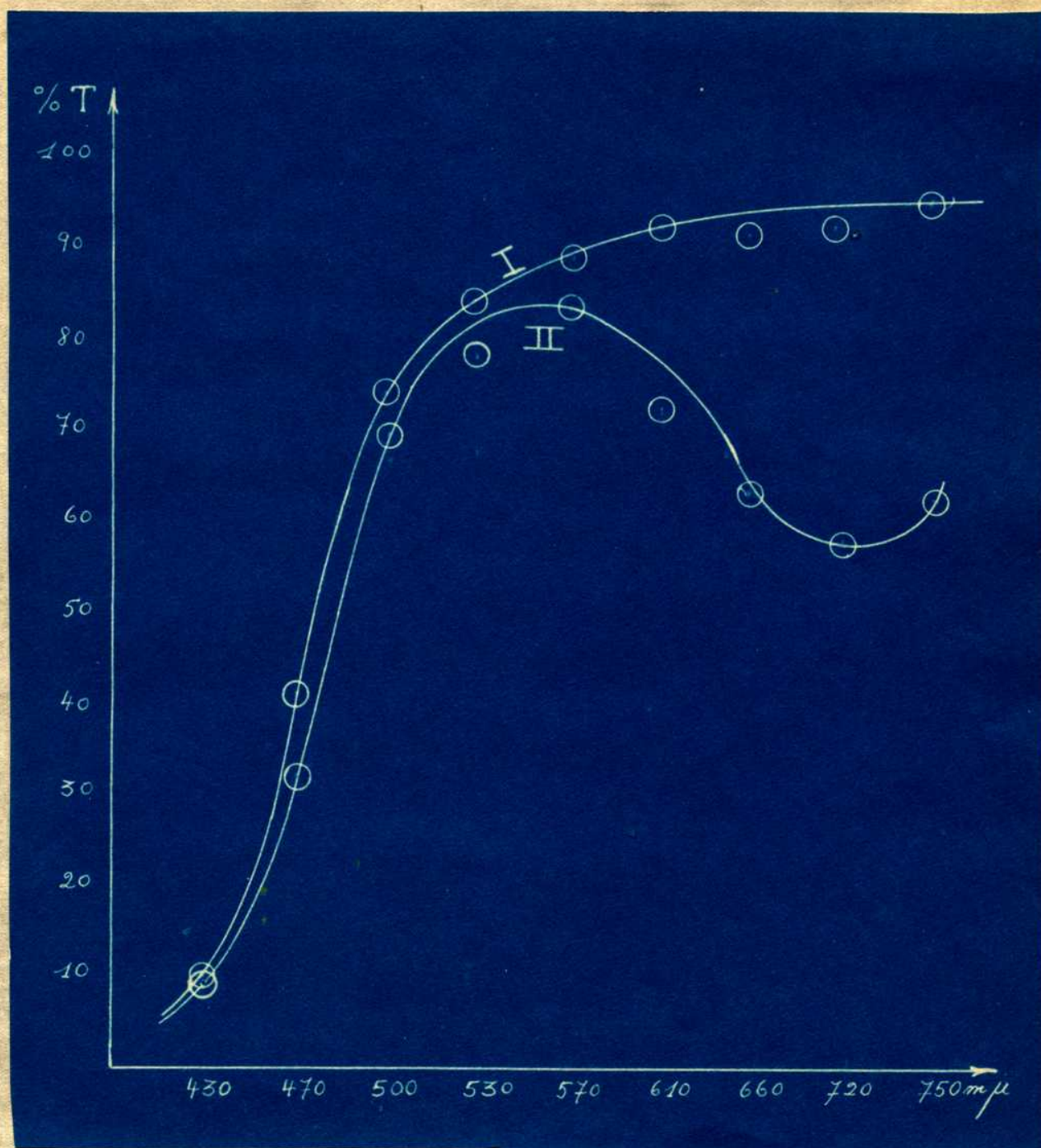


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de trasmisión.

Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

0 p.p.m. de ión ferroso

mm	E	ST
430	1,000	10,00
470	0,381	41,59
500	0,128	74,47
530	0,072	64,72
570	0,046	69,95
610	0,031	93,11
660	0,036	92,26
720	0,032	92,90
750	0,020	95,50

Curva II

0,5 p.p.m. de ión ferroso

mm	E	ST
430	1,022	9,55
470	0,464	32,32
500	0,154	70,15
530	0,101	79,25
570	0,075	84,14
610	0,139	72,70
660	0,201	62,95
720	0,239	57,61
750	0,202	62,81

Dosage fotocolorimétrico del ión Fe^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acetato de etilo.
Filtro más conveniente: S 72 (720 mμ.)

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES								Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos				
—	—	—	0	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032 0,031 0,034 0,031	0,032	92,90	<u>1,96802</u>	
0,3	—	—	0,003	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,037 0,036 0,039 0,040	0,038	91,62	<u>1,96192</u>	
0,5	—	—	0,005	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,045 0,041 0,046 0,044	0,044	90,36	<u>1,95598</u>	
0,8	—	—	0,008	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050 0,049 0,051 0,050	0,050	89,13	<u>1,95002</u>	
1	—	—	0,01	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054 0,053 0,054 0,055	0,054	88,31	<u>1,94601</u>	
—	0,3	—	0,03	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089 0,087 0,089 0,091	0,089	81,47	<u>1,91100</u>	
—	0,5	—	0,05	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,097 0,098 0,099 0,098	0,098	79,80	<u>1,90200</u>	

Dosage fotocolorimétrico del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acetato de etilo.
Filtro más conveniente: S 72 (720 m μ .)

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	P. p. m.	EXTINCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
—	0,8	—	0,08	0,109	0,109	0,109	0,109	0,109	0,109	0,109	77,80	1,89098
—	0,8	—	0,08	0,107	0,107	0,107	0,107	0,107	0,107	0,107		
—	0,8	—	0,08	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106		
—	0,8	—	0,08	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112		
—	1	—	0,1	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115		
—	1	—	0,1	0,116	0,116	0,116	0,116	0,116	0,116	0,116		
—	1	—	0,1	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114		
—	1	—	0,1	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113		
—	3	—	0,3	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180		
—	3	—	0,3	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178		
—	3	—	0,3	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	66,07	1,82000
—	3	—	0,3	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181		
—	—	0,5	0,5	0,240	0,240	0,240	0,240	0,240	0,240	0,240		
—	—	0,5	0,5	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239		
—	—	0,5	0,5	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241	0,241	57,68	1,76103
—	—	0,5	0,5	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237	0,237		
—	—	0,8	0,8	0,328	0,328	0,328	0,328	0,328	0,328	0,328		
—	—	0,8	0,8	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323	0,323		
—	—	0,8	0,8	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	47,32	1,67504
—	—	0,8	0,8	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326	0,326		
—	—	1	1	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392	0,392		
—	—	1	1	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396		
—	—	1	1	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	0,394	40,27	1,60498
—	—	1	1	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398		
—	—	1,2	1,2	0,430	0,430	0,430	0,430	0,430	0,430	0,430		
—	—	1,2	1,2	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427		
—	—	1,2	1,2	0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	37,15	1,56996
—	—	1,2	1,2	0,431	0,431	0,431	0,431	0,431	0,431	0,431		

Dosage fotométrico del Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acetato de etilo.
Filtro más conveniente: S 72 (120 mμ.)

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
—	—	1,4	1,4	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469 0,463 0,473 0,471	0,469	33,96	1,53097
—	—	1,4	1,4										
—	—	1,4	1,4										
—	—	1,4	1,4										

Dosaje del ión Fe^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Pulfrich.

Los detalles de técnica son los mismos que indicamos en el dosaje del ión ferroso mediante el alfa-nitroso-beta-naftol.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda.

Construimos la curva I, que representa el porcentaje de transmisión de luz, por una solución al 0,01 % de beta-nitroso-alfanaftol, en función de los distintos filtros.

La curva II, representa el porcentaje de la transmisión de luz por una solución al 0,01% de beta-nitroso-alfanaftol, más 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++} en función de los distintos filtros.

La zona de máxima separación de las dos curvas está en la zona de 720-750mp.

Pero dado que la separación de dicha zona no presenta gran diferencia con la que existe en los 530 mp, y teniendo en cuenta que la sensibilidad del ojo humano es superior en esta zona, decidimos elegir el filtro S 53.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Los límites de cumplimiento de esta ley, son los mismos que los indicados en este dosaje, pero usando el fotómetro de Pulfrich.

Lo mismo sucede con la menor cantidad dosable de ión Fe^{++} .

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del
 ión Fe^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones
 en fase acetato de etilo. Usando el fotómetro de Pulfrich.

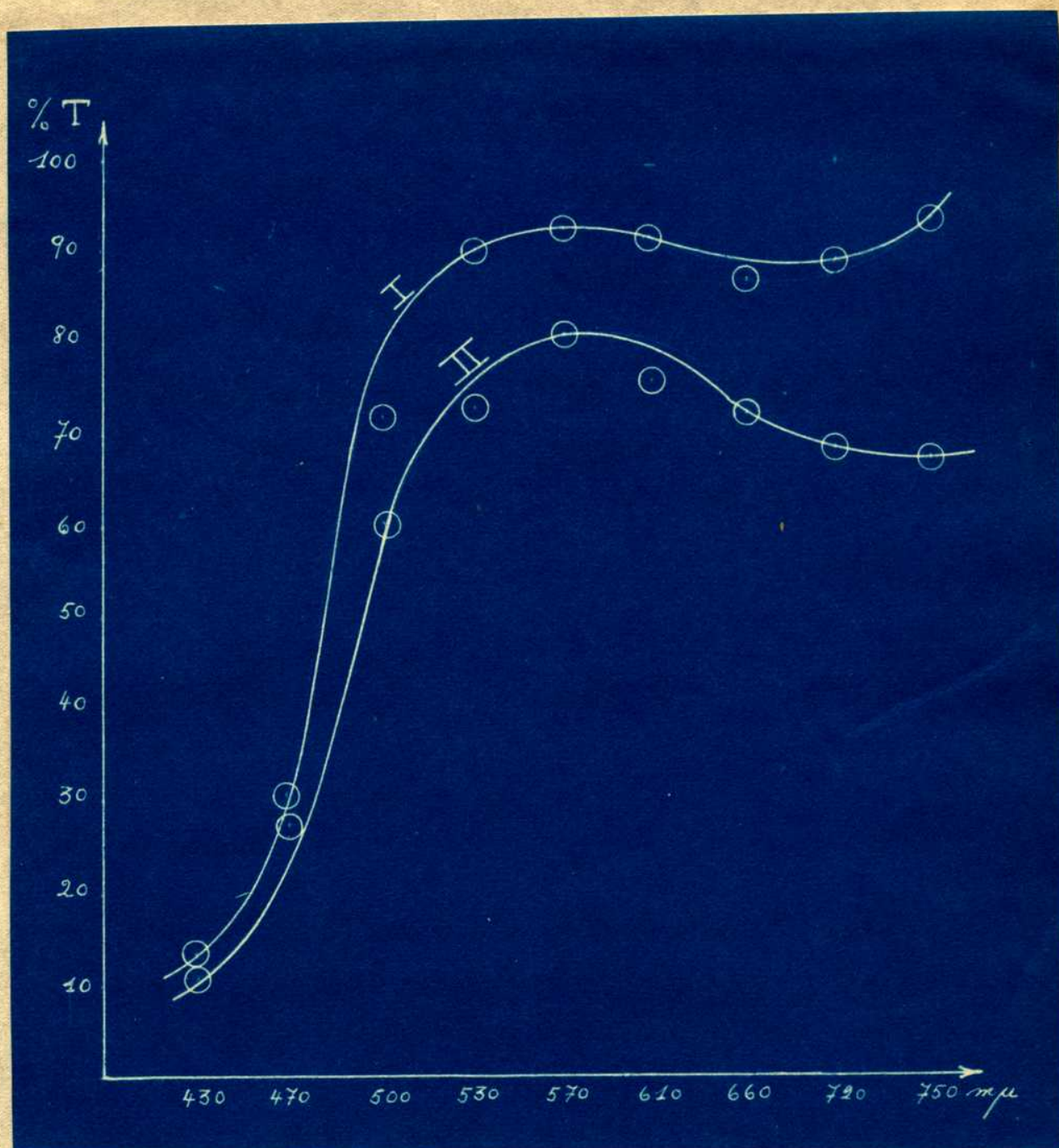


Tabla de valores en la página siguiente.

ESCALA

 Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Abcissas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Tabla de valores

Curva I

Op.p.m. de ión ferroso
E

mp	E	ET
430	0,880	13,18
470	0,427	37,41
500	0,140	72,44
530	0,045	90,16
570	0,035	92,26
610	0,050	89,13
660	0,060	87,00
720	0,040	91,20
750	0,050	93,33

Curva II

0,5 p.p.m. de ión ferroso
E

mp	E	ET
430	0,975	10,59
470	0,460	34,67
500	0,220	60,26
530	0,135	73,28
570	0,092	80,91
610	0,120	75,86
660	0,140	72,44
720	0,160	69,18
750	0,170	67,61

Dosage fotocolimétrico del ión Fe^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanato, usando el fotómetro de Pulfrich.
 Determinaciones en fase de acetato de etilo.
 Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.)

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
—	—	—	0	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	0,040 0,042 0,040 0,038	91,20	<u>1,96004</u>
0,3	—	—	0,003	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	0,045 0,044 0,046 0,045	90,16	<u>1,95501</u>
0,5	—	—	0,005	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	0,050 0,052 0,051 0,051	88,92	<u>1,94900</u>
0,8	—	—	0,008	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	0,060 0,059 0,061 0,059	87,10	<u>1,94002</u>
1	—	—	0,01	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	0,065 0,063 0,066 0,067	86,10	<u>1,93500</u>
2	—	—	0,02	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	0,089 0,090 0,091 0,090	81,28	<u>1,90998</u>
—	0,3	—	0,03	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	0,110 0,109 0,109 0,112	77,62	1,88997

Dosaje fotocolorimétrico del ión Fe^{++} , mediante el beta-nitroso-alfa-naftol, usando el fotómetro de Pulfrich. Determinaciones en fase acetato de otilo. Filtro más conveniente: S 53 (530 mμ.)

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
----	0,4	----	0,04	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	74,99	1,87500
----	0,4	----	0,04	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121		
----	0,4	----	0,04	0,128	0,128	0,128	0,128	0,128	0,128	0,128	0,128		
----	0,4	----	0,04	0,126	0,126	0,126	0,126	0,126	0,126	0,126	0,126		
----	0,5	----	0,05	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	72,28	1,85902
----	0,5	----	0,05	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140		
----	0,5	----	0,05	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141		
----	0,5	----	0,05	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141		

Dosaje del ión Fe^{++} mediante el α -nitroso-betanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo, usando el fotómetro de Hellige.

Los detalles de técnica son los mismos que los de este mismo dosaje, pero usando el fotómetro de Pulfrich.

Condiciones óptimas para las mediciones

Longitud de onda.

Se construye la curva I, que representa el porcentaje de transmisión de la luz, por parte de una solución al 0,01% de reactivo, en función de los diferentes filtros.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por parte de una solución al 0,01% de reactivo, más 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++} en función de los distintos filtros.

Se observa que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte de los reactivos, corresponde a una longitud de onda de 690 m μ .

La no coincidencia de la zona de máxima absorción, entre las determinaciones realizadas con los fotómetros de Pulfrich y Hellige, respectivamente, se debe a que, en el caso del fotómetro de Hellige, el último filtro de que disponemos hacia la mayor longitud de onda es aquél cuyo centro de gravedad corresponde a 690 m μ .

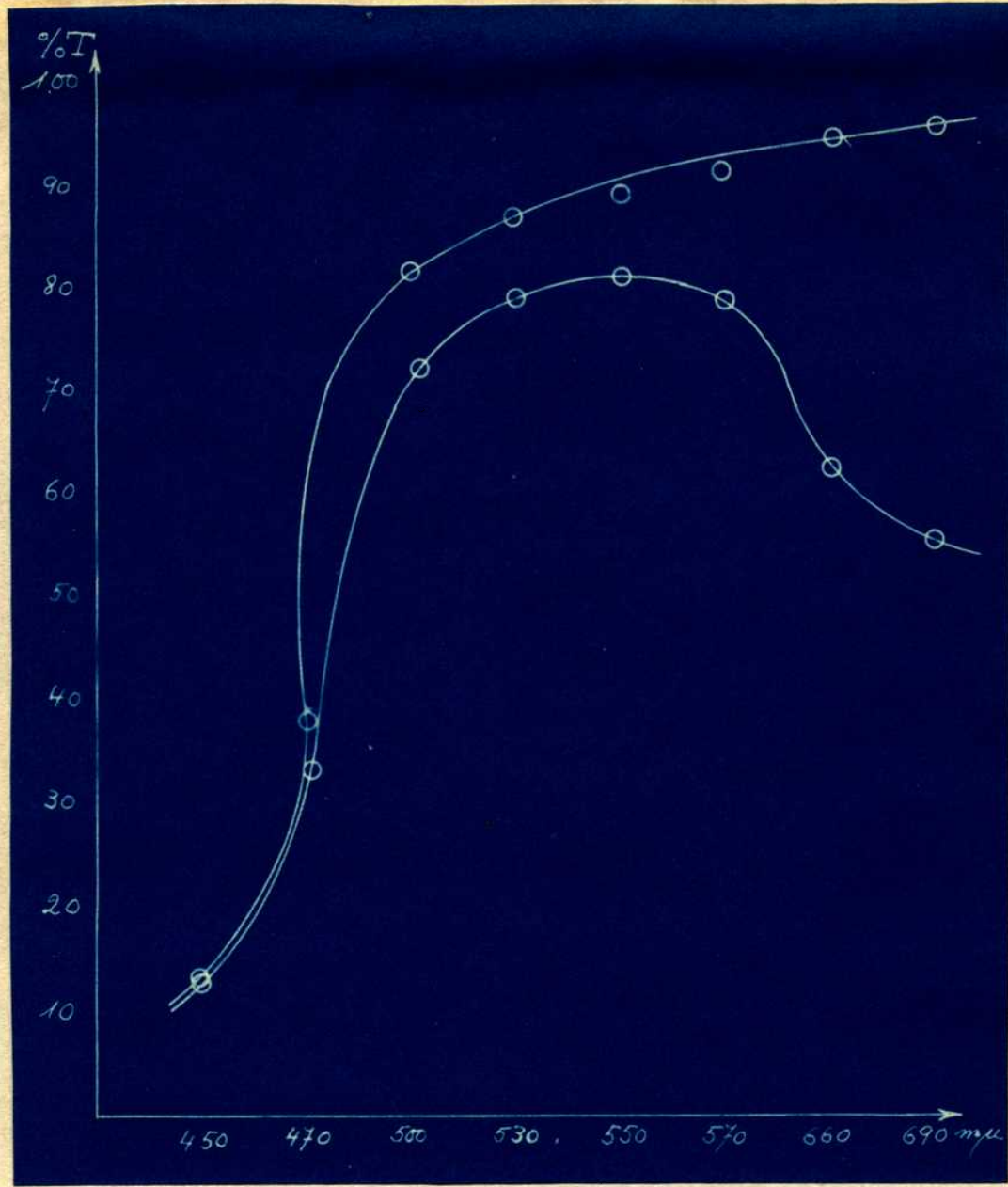
Por otra parte la diferencia de 30 m μ que se observa entre los máximos de absorción está dentro del error permitido.

Además es muy interesante observar comparativamente las curvas de elección del filtro más conveniente usando ambos fotómetros; por una parte, ambas curvas guardan mucha semejanza hasta la zona de 690 m μ . Por otra parte, aunque la separación de las curvas, usando el fotó-

metro de Hellige, pareciera que sigue en aumento más allá de 690 mμ, no sucede tal cosa, como lo demuestra claramente, la curva obtenida usando el fotómetro de Pulfrich.

Esto confirma lo que dijimos anteriormente, acerca de la mejor distribución y mayor amplitud abarcada por los filtros en el fotómetro de Pulfrich, con respecto a los de Hellige.

Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Fe^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Fotómetro de Hellige.



Curva I: Con 0 p.p.m. de Fe^{++}

mp	E	%T
450	0,833	14,66
470	0,420	38,02
500	0,090	81,28
530	0,060	87,10
550	0,050	89,13
570	0,040	91,20
660	0,024	94,68
690	0,020	95,50

Curva II: Con 0,5 p.p.m. de Fe^{++}

mp	E	%T
450	0,844	14,32
470	0,466	34,20
500	0,140	72,44
530	0,100	79,43
550	0,093	80,72
570	0,105	78,52
660	0,215	60,95
690	0,255	55,59

ESCALA

Ordenadas: 15 mm. = 10% de transmisión.

Abcisas: 15 mm. = distancia entre los centros de gravedad de los filtros.

Dosaje fotocalorimétrico del $16n\text{Fe}^{++}$, mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, usando el fotómetro de Hollige. Determinaciones en fase acetato de etilo.
Filtro más conveniente : 690 m μ .

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
—	—	—	0	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020 0,022 0,018 0,019	0,020	95,50	<u>1,98000</u>
0,3	—	—	0,003	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026 0,024 0,028 0,026	0,026	94,19	<u>1,97400</u>
0,5	—	—	0,005	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,033 0,031 0,030 0,033	0,032	92,90	<u>1,96802</u>
0,8	—	—	0,008	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,039 0,037 0,038 0,037	0,038	91,62	<u>1,96199</u>
1	—	—	0,01	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041 0,043 0,042 0,040	0,041	90,99	<u>1,95999</u>
—	0,3	—	0,03	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,069 0,067 0,068 0,068	0,068	85,51	<u>1,93100</u>
—	0,5	—	0,05	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,081 0,080 0,079 0,080	0,080	83,18	<u>1,91002</u>

Dosage fotocolorimétrico del ión Fe^{++} , mediante el alfa-nitroso-beta-naftol,
usando el fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acetato de etilo.
Filtro más conveniente : 690 mμ.-

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
---	0,8	---	0,08	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090	81,10	<u>1,90902</u>
---	0,8	---	0,08	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092		
---	0,8	---	0,08	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091		
---	0,8	---	0,08	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089		
---	1	---	0,1	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	78,70	<u>1,89597</u>
---	1	---	0,1	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103		
---	1	---	0,1	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105		
---	1	---	0,1	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104		
---	2	---	0,2	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	72,44	<u>1,85998</u>
---	2	---	0,2	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140		
---	2	---	0,2	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140		
---	2	---	0,2	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138		
---	3	---	0,3	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	65,77	<u>1,81803</u>
---	3	---	0,3	0,183	0,183	0,183	0,183	0,183	0,183	0,183		
---	3	---	0,3	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182		
---	3	---	0,3	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182	0,182		
---	---	0,4	0,4	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216	60,67	<u>1,78297</u>
---	---	0,4	0,4	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218		
---	---	0,4	0,4	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217		
---	---	0,4	0,4	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217	0,217		
---	---	0,5	0,5	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	55,59	<u>1,74803</u>
---	---	0,5	0,5	0,255	0,255	0,255	0,255	0,255	0,255	0,255		
---	---	0,5	0,5	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254		
---	---	0,5	0,5	0,256	0,256	0,256	0,256	0,256	0,256	0,256		
---	---	0,6	0,6	0,297	0,297	0,297	0,297	0,297	0,297	0,297	50,47	<u>1,70303</u>
---	---	0,6	0,6	0,296	0,296	0,296	0,296	0,296	0,296	0,296		
---	---	0,6	0,6	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294		
---	---	0,6	0,6	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300		

Dosaje fotocolorimétrico del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol,
 usando el fotómetro de Fellips. Determinaciones en fase acetato de etilo.
 Filtro más conveniente: 690 mμ.

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	18 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
---	---	0,8	0,8	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369	0,369	48,85	1,63195
---	---	0,8	0,8	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367		
---	---	0,8	0,8	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368		
---	---	0,8	0,8	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368	0,368		
---	---	0,9	0,9	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400		
---	---	0,9	0,9	0,403	0,403	0,403	0,403	0,403	0,403	0,403		
---	---	0,9	0,9	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399	0,399		
---	---	0,9	0,9	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398	0,398		
---	---	1	1	0,435	0,435	0,435	0,435	0,435	0,435	0,435		
---	---	1	1	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433		
---	---	1	1	0,428	0,428	0,428	0,428	0,428	0,428	0,428		
---	---	1	1	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429		
---	---	1,2	1,2	0,455	0,455	0,455	0,455	0,455	0,455	0,455		
---	---	1,2	1,2	0,448	0,448	0,448	0,448	0,448	0,448	0,448		
---	---	1,2	1,2	0,452	0,452	0,452	0,452	0,452	0,452	0,452		
---	---	1,2	1,2	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454	0,454		
											35,40	1,54900
											56,98	1,56797
											39,81	1,59999
											0,400	
											0,368	

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

La ley de Beer se cumple en este caso, entre los límites de 0 p.p.m. y 0,8 p.p.m. de ión Fe^{++} .

En cuanto a la menor cantidad determinable de ión Fe^{++} es de 0,003 p.p.m. Es una cantidad muy pequeña, comparada con las menores cantidades determinables del ión Fe^{++} en los métodos de dosajes vistos.

Dosaje del ión Fe^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.

Los detalles de técnica son los mismos que indicamos en el dosaje del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol.

Condiciones óptimas para las mediciones. Longitud de onda.

Se construye la curva I, que representa el porcentaje de transmisión de la luz, por una solución al 0,01% de reactivo, en función de los distintos filtros.

La curva II, representa el porcentaje de transmisión de la luz, por parte de una solución al 0,01% de reactivo, más 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++} , en función de los distintos filtros.

Se observa que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte de los reactivos, corresponde a una longitud de onda de 530 mμ.

Vale decir, que usaremos el filtro, cuyo centro de gravedad corresponde a los 530 mμ.

Como podemos observar, la zona de mayor sensibilidad es la misma que la obtenida usando el fotómetro de Pulfrich.

Límites de cumplimiento de la ley de Beer.

Esta ley, se cumple entre los límites de 0 p.p.m. y 0,02 p.p.m. de ión Fe^{++} .

La menor cantidad determinable de ión Fe^{++} es de 0,003 p.p.m. Como es fácil observar, este método de dosaje, permite determinar cantidades muy pequeñas de ión Fe^{++} , o dicho en otras palabras, es un método muy sensible para la determinación del ión Fe^{++} .

Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Fe^{++}

 mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de

 etilo. Fotómetro de Hellige

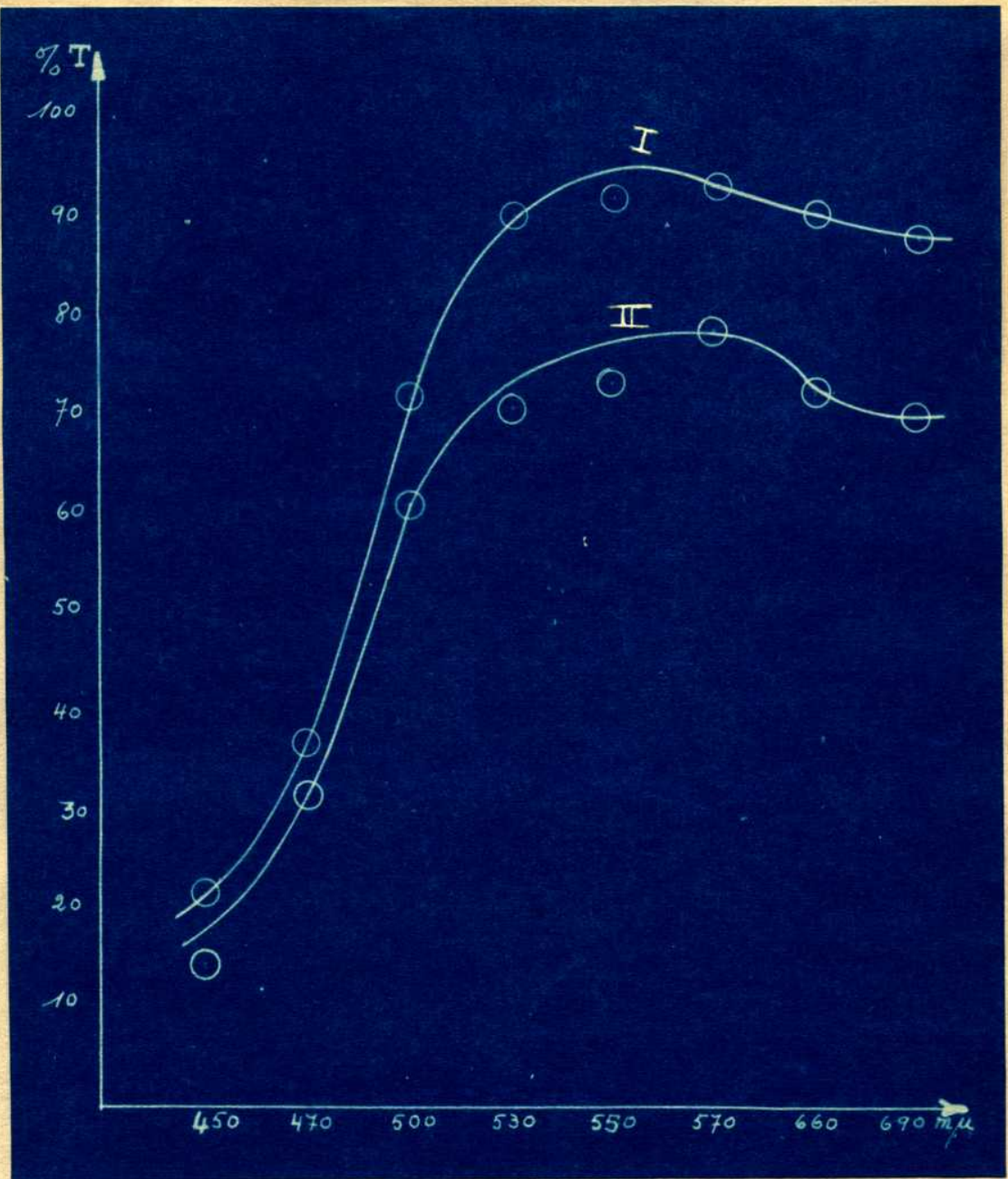


Tabla de valores en la página siguiente

Tabla de valores

Curva I

Con 0 p.p.m. de ión Fe^{++}

mμ	E	%T
450	0,680	20,99
470	0,440	36,31
500	0,150	70,80
530	0,052	88,72
550	0,041	90,99
570	0,036	92,05
660	0,058	89,74
690	0,047	87,50

Curva II

Con 0,5 p.p.m. de ión Fe^{++}

450	0,860	13,80
470	0,500	31,62
500	0,218	60,53
530	0,155	69,98
550	0,170	72,45
570	0,110	77,63
660	0,148	71,12
690	0,160	69,18

Densidad fotocolorimétrica del íón Fe⁺⁺ mediante el beta-nitroso-alfanafтол,
 usando el fotómetro de Halligé. Determinaciones en fase estado de etilo.
 Filtro más conveniente: 550 mμ.

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCCIONES						Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos		
---	---	---	0	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	0,035 0,033 0,036 0,036	98,26	<u>1,96501</u>
0,3	---	---	0,003	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	0,042 0,045 0,045 0,044	90,36	<u>1,95598</u>
0,5	---	---	0,005	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	0,052 0,050 0,054 0,052	88,72	<u>1,94802</u>
0,5	---	---	0,005	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	0,060 0,059 0,061 0,060	87,10	<u>1,94002</u>
1	---	---	0,01	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	0,067 0,065 0,066 0,067	85,90	<u>1,93400</u>
2	---	---	0,02	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	0,088 0,090 0,089 0,090	81,47	<u>1,91100</u>
---	0,3	---	0,03	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	0,109 0,110 0,108 0,109	77,81	<u>1,89104</u>

Dosaje fotocolorimétrico del Ión Fe^{++} mediante el beta-nitroso-alfenato,
 usando el fotómetro de Halligan. Determinaciones en fase acetato de etilo.
 Filtro más conveniente: 530 mμ.

ml. 0,1 p. p. m.	ml. 1 p. p. m.	ml. 10 p. p. m.	p. p. m.	EXTINCIONES							Valor más probable	% T	Logaritmo % T
				10 minutos	13 minutos	16 minutos	19 minutos	22 minutos	25 minutos	28 minutos			
-----	0,4	-----	0,04	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	75,17	1,87604
-----	0,4	-----	0,04	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123		
-----	0,4	-----	0,04	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125		
-----	0,4	-----	0,04	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124	0,124		
-----	0,5	-----	0,05	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	72,28	1,85908
-----	0,5	-----	0,05	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139		
-----	0,5	-----	0,05	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142		
-----	0,5	-----	0,05	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141		

Desviaciones a la ley de Beer . Se conocen muchos compuestos, que disueltos en un medio, no cumplen la ley de Beer, es decir, que la extinción no aumenta proporcionalmente al aumentar la concentración. O en otros términos, que el logaritmo del porcentaje de la luz transmitida no aumenta proporcionalmente al aumentar la concentración.

Indudablemente que³¹ la estructura de los iones coloreados o de las moléculas coloreadas, de los no-electrolíticos, no varía con el aumento de la concentración, es seguro que la ley de Beer será válida en un amplio margen de concentraciones.

Este es el caso de las soluciones de permanganatos, cromatos, picratos y una gran serie de colorantes orgánicos. Estas sales son en general electrólitos fuertes y la absorción de la luz en ellas está regida exclusivamente por la concentración y por la actividad de los iones.

Grandes cantidades de electrólitos pueden modificar el espectro de absorción cualitativamente, por ej., desplazando el máximo de absorción a otra longitud de onda, o bien pueden modificarlo cuantitativamente cambiando el coeficiente de extinción. En los casos que nosotros hemos estudiado, la modificación es siempre de orden cuantitativo. Eso se demuestra repitiendo las curvas de elección de filtro, para una concentración que no satisface la ley de Beer. Se observa que la zona de máxima sensibilidad y mínima interferencia por parte del reactivo es la misma que anteriormente, solo que se modifican los valores de extinción del compuesto para los distintos filtros.

Este efecto de los electrólitos se puede interpretar, admitiendo que ellos provocan una deformación física en la estructura de la molécula coloreada con el consiguiente cambio de la absorción de la luz.

Si la disociación de las moléculas coloreadas cambia con la concentración entonces el compuesto no sigue la ley de Beer.

Lo mismo ocurre cuando el electrólito reacciona químicamente con el compuesto coloreado.

Otro efecto que puede, no permitir la aplicación de la ley de Beer es la

disociación del compuesto coloreado. Si un compuesto coloreado A se transforma en otro B, de color diferente, la ley de Beer solo es válida para la condición de equilibrio, si la ecuación es reversible:



Aplicando la ley de acción de masas:

$$\frac{[B]}{[A]} = K$$

y la relación entre la concentración de [A] y [B], permanece constante, aún cuando se modifique la concentración.

Si el compuesto A, se transforma en varios otros compuestos, B y C, en equilibrio con la forma A, entonces la ley de Beer, no es válida porque:



de donde por la aplicación de la ley de las masas tenemos:

$$\frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = K$$

Este es el caso del ácido pírico. La forma no disociada del ácido pírico es incolora, pero los iones picratos tienen color amarillo intenso y los hidrogeniones incoloros.

Si llamamos c la concentración y α el grado de disociación del ácido pírico, tendremos que los iones picratos tendrán una concentración $\alpha \cdot c$.

Como el grado de disociación aumenta cuando la concentración disminuye, es lógico que la intensidad relativa del color y por lo tanto la absorción aumente, cuando disminuye la concentración del ácido en la solución.

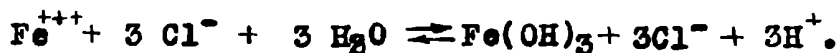
Como la concentración de hidrogeniones (pH) del medio modifica la disociación del ácido pírico y de otros ácidos, resulta que el color de la solución cambiará si se modifica la reacción del medio. Esto puede generalizarse para el caso de tener en solución aniones coloreados de ácidos débiles o cationes coloreados de bases débiles.

Para ciertos aniones o cationes coloreados, la influencia de la reacción solo se hace sentir dentro de ciertos límites.

Tal es el caso de los iones cromato. El color de las soluciones de cromato es independiente del pH, si ésta, está por encima del pH 6.

A pH inferiores a 6 (acidez franca), debe considerarse la posibilidad de transformación de los iones cromatos amarillos, en iones bicromatos anaranjados.

Otro fenómeno que puede invalidar la aplicación de la ley de Beer, es la hidrólisis de una sal o complejo coloreado. Así, por ejemplo, las soluciones acuosas diluidas de cloruro férrico se hidrolizan fuertemente:



dando aumento de la concentración de hidrogeniones y formación de hidróxido férrico, que permanece en solución coloidal. Este es el caso que se nos presenta en el estudio de la interferencia del ión Cr^{+++} en el dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} . En este caso se produce una solución coloidal de hidróxido crómico ($\text{Cr}(\text{OH})_3$).

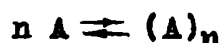
Este fenómeno de hidrólisis aumenta rápidamente con la temperatura, que ejerce una influencia notable sobre el color de la solución.

Estos fenómenos de hidrólisis pueden inhibirse total o parcialmente, modificando la reacción del medio, de manera que el equilibrio se desplace en el sentido de la síntesis del compuesto.

Finalmente debemos considerar como posible causa de la no aplicabilidad de la ley de Beer, la formación de complejos.

Se ha demostrado que ciertas sales simples, coloreadas, tienen tendencia a formar complejos internos de color diferente al de la sal simple.

Por ejemplo, un compuesto A forma un complejo $(A)_n$, y ambos tienen color diferente:



Aplicando la ley de acción de masas:

$$\frac{[(A)_n]}{[A]^n} = K$$

La formación de complejos moleculares tiene lugar más fácilmente en soluciones concentradas y se puede evitar, por lo tanto por dilución. Posiblemente sea este el fenómeno que acontece en el caso del dosage fotocolorimétrico del ión Co^{++} en fase acuosa y en fase acetato de etilo.

Tal caso también se nos presenta en las soluciones acuosas de sales de Co que, en soluciones concentradas son azules.

Por ejemplo el $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en soluciones concentradas tiene color azul debido a la formación del auto complejo $[\text{Co Cl}_4]^-$ que por dilución pasa a color rosado por la presencia del cloruro de cobalto, (Co Cl_2) .

Existen numeroso ejemplos de este tipo de colorimetría. Cuando el ión complejo es incoloro, se puede emplear como medio para evitar la interferencia de ese ión en la determinación de otro. Así el ión férrico, forma complejos incoloros, con fluoruros, fosfatos, tartratos, citratos, etc., y se pueden usar para evitar su interferencia en la determinación de otro ión, por ejemplo cobalto, como sulfocianuro, y como cobáltico-nitroso-beta-naftol.

Causas de error en los métodos fotométricos

La fotometría tiene menos causas de error que la colorimetría y permite hacer modificaciones en casos en que, la colorimetría sería absolutamente inaplicable.

Las causas de error en los métodos fotométricos, pueden catalogarse en 3 grandes grupos:

1°-Errores debidos al color que se determina. Es una causa de error común a la colorimetría y a la fotometría.

Se deben ^o inestabilidad y transformaciones que sufre el color con el tiempo, y la dificultad que existe para ciertas reacciones, de producir siempre el color con las mismas características, mientras que otros, se reproducen fácilmente. Esto produce modificaciones en la absorción.

2°-Error en la medida del espesor de la capa observada. En los aparatos que usan cubas de espesor fijo, esta medida puede efectuarse con gran precisión y de acuerdo al espesor buscado, la exactitud puede llegar a la centésima de milímetro.

En los aparatos que usan cubas de espesor variable, (como los colorímetros) la exactitud está dada por la décima de milímetro de un vernier.

3°-Error en la lectura de la extinción. La exactitud en la medida de este valor debe ser muy grande. En cada tipo de aparato existe una zona determinada, donde, con un espesor óptimo, se hacen las lecturas con el máximo de precisión.

El menor error absoluto en la lectura de la extinción, tanto por el método visual como por el fotoeléctrico, puede considerarse del orden de 0,005, pero puede leerse con bastante aproximación, de 0,001 a 0,002, en ciertas regiones del aparato de medida.

Cuando las extinciones son muy grandes, o muy pequeñas, la exactitud disminuye notablemente. Esta exactitud depende también de la capacidad del observador para igualar las intensidades luminosas y también, de la sensibilidad del ojo a los distintos colores, como ya hemos señalado anteriormente,

En resumen puede decirse que las lecturas efectuadas no están afectadas de un error superior al 1%.

204

**Estudio crítico comparativo entre los fotómetros
visuales y los fotómetros fotoeléctricos**

Entre los fotómetros visuales hemos tenido la oportunidad de experimentar con los siguientes:

1°-Fotómetro de Pulfrich, construido por Carl Zeiss, Jena (Alemania).

2°-Pan-Fotómetro Hellige, construido por Hellige y Co., Friburgo, I. Br. (Alemania).

El fotómetro fotoeléctrico a dos células fotoeléctricas, con el que hemos operado es :

1°-El fotómetro de Amineo, tipo F, construido por la American Instrument Company, Silver Spring, Maryland.

Los fundamentos en que se basan cada uno de estos aparatos, ya han sido descritos y no creemos necesario volver a insistir sobre ese punto. El estudio crítico lo realizaremos comparativamente, considerando a los diversos fotómetros, bajo los aspectos siguientes:

1°-Construcción- En los fotómetros visuales, como ya se puede inferir, de su calificación, toda la porción complicada en la construcción de estos aparatos, será la destinada a subsanar, en parte, los defectos de que adolece el ojo humano. Además, se debe disponer de un ocular para la observación, con lo que se introduce otro factor de complicación en su construcción.

Los fotómetros fotoeléctricos, no presentan esta complicación, puesto que las lecturas se realizan directamente, ya sea, en la escala de un miliamperímetro o en la escala del dial de una resistencia. Pero en cambio, intervienen en su construcción dos células fotoeléctricas, que requieren gran cuidado en su manejo.

De los dos fotómetros visuales que estamos considerando, el Pan-fotómetro de Hellige, es mucho más sencillo en cuanto a su construcción, que el de Pulfrich. Esto es debido a que el fotómetro de Hellige, se basa en un sistema mucho más sencillo para establecer la igualdad de iluminación de los dos semicampos.

Este factor que complica grandemente la constitución del fotómetro de Pulfrich, es el sistema a diafragma metálico de Aubert-Föster.

Resumen- De los fotómetros en consideración el más sencillo en cuanto a la construcción, es el Pan-Fotómetro de Hellige, (visual), siguiéndole el Fotómetro fotoeléctrico de Aminco y por fin el Fotómetro visual de Pulfrich.

2°. Manejo: Dentro de este punto, consideraremos los diversos aspectos, que encierra el manejo de cada uno de estos aparatos, como ser:

a) Determinación del 0 del aparato.

b) Lecturas de extinciones o transparencias.

c) Manejo y limpieza de las cubetas.

d) Detalles generales.

a) Determinación del 0 del aparato. En el caso de operar con el Pan-Fotómetro de Hellige, para determinar el 0, debemos proceder en la siguiente forma:

Teniendo los dos diafragmas en que se apoyan las cubetas, completamente libres, se gira el tambor de ebonita, ubicado en la parte anterior del aparato, hasta obtener igualdad de iluminación en los dos semicírculos. Luego, se afloja el tornillo que mantiene fijos al tambor de ebonita y al tambor graduado, y se hace girar a este último hasta llevarlo a 0, sin que varíe la igualdad de iluminación de ambos campos; se aprieta dicho tornillo y de esta forma quedan nuevamente fijos los dos tambores.

Otra manera de determinar el 0 del aparato, sería colocar sobre ambos diafragmas, cubetas conteniendo el disolvente que nos interesa.

Los resultados obtenidos con ambos métodos concuerdan.

En el caso del Fotómetro de Pulfrich, para establecer el 0, se procede así: Los dos tambores de medida se abren completamente, es decir, se hacen coincidir con el índice de referencia en la división 100. Se interpone un filtro, que puede ser cualquiera que permita una buena visibilidad. Generalmente se utiliza uno de los filtros verde, pues es mayor la sensibilidad del ojo para ese color. Si los dos campos del ocular del fotómetro, de igual

color, no presenta igual intensidad luminosa, se notarán enseguida.

La desigualdad de iluminación se corrige de la manera siguiente:

Se desplazan suavemente hacia el exterior o interior, las armaduras de las lentes de la lámpara hasta igualar la intensidad de los dos campos. Si la desigualdad es del orden del 10%, y no se puede igualar por el método anterior, se consigue compensar la diferencia, introduciendo un vidrio claro en la segunda ranura de la armadura del condensador que dé más luz.

Finalmente, para comprobar si hay igualdad de iluminación, se cierra parcialmente el tambor de la izquierda, colocándolo en una división cualquiera, por ejemplo: 50 o 60, y se mueve entonces el tambor de la derecha hasta igualar ambos campos. Se hacen, de esta forma, varias lecturas, el promedio de las cuales no debe diferir en más del 1%, es decir, que si el tambor de la izquierda está colocado en la división 50 (50 % de transparencia), las lecturas efectuadas con el tambor de la derecha deben estar comprendidas entre 49,5 y 50,5. En estas condiciones puede considerarse que la iluminación es satisfactoria.

Si aún en esta forma subsistiere una pequeña diferencia de iluminación ésta se puede compensar durante la observación, haciendo dos lecturas, una sobre cada tambor, invirtiendo la posición de las cubas que contienen la sustancia a analizar y el ensayo en blanco correspondiente. En el fotómetro fotoeléctrico de Aminco, se establece el 0 en la siguiente forma:

Colocamos el dial en la división 100, y giramos el tornillo de ajuste grueso y fino, en todo su giro hacia la derecha. Luego, con uno de los filtros en posición, giramos el tornillo de ajuste grueso hacia la izquierda y notamos la dirección del movimiento del galvanómetro. A continuación, volvemos este tornillo a su última posición, y por turno, colocamos cada uno de los filtros, en el trayecto de los rayos luminosos. El galvanómetro podría deflexionar hacia el lado contrario a aquel hacia el que deflexionó al mover el tornillo de ajuste grueso. Esta condición debe seguir siendo válida para todos los filtros que se usan con

una lámpara determinada. Solamente un pequeño margen es necesario. Si esta condición no se conserva, es imposible de obtener un ajuste perfecto del 0 del aparato.

Resumen: De todo lo dicho anteriormente, sobre el ajuste perfecto del 0 del aparato, en los fotómetros visuales y fotoeléctricos, se deduce que entre los primeros el más simple es el de Hellige.

El fotómetro fotoeléctrico de Amineo es de ajuste sencillo. No obstante, ninguno de los otros presenta mayor compliación en cuanto a dicho ajuste se refiere.

El fotómetro visual de Hellige, tiene el defecto, de que al hacer girar el tambor de ebonita, puede no hacerlo en forma solidaria con el tambor graduado, debido a que el ajuste del tornillo que aprieta los dos tambores no es perfecto.

Para subsanar este defecto, aconsejamos verificar el 0 con bastante frecuencia.

En el caso del fotómetro visual de Pulfrich y fotómetro fotoeléctrico de Amineo, no se presenta esa dificultad, debido a la construcción de los tambores de lectura del primero, y del dial del segundo.

Ello no obsta, para que cada vez que se inicie el trabajo diario, no se deba verificar el perfecto ajuste del 0, a pesar de que en estos aparatos, dicho punto se conserva fijo, durante cierto tiempo.

b) Lectura de extinciones o de transparencias.

En el tambor graduado del fotómetro visual de Hellige, leemos directamente las extinciones. El fotómetro visual de Pulfrich nos da en su tambor graduado, además de las extinciones, la transparencia o porcentaje de luz transmitida.

En cambio, en el fotómetro fotoeléctrico de Amineo, leemos en el dial, el porcentaje de luz transmitida.

Los tres aparatos adolecen del mismo defecto en el sentido de que sus lecturas presentan más sensibilidad en cierta región del tambor o del dial, en los cuales realizamos las mediciones.

El menor error absoluto en la lectura de la extinción, tanto para los fotómetros visuales como para los fotoeléctricos, es del orden de 0,005.

Este error absoluto corresponde a un error de transparencia de 1%.

Con bastante aproximación pueden apreciarse diferencias en las lecturas de extinciones del orden de 0,001 a 0,002. Estas diferencias corresponden a un error absoluto de 0,20 a 0,40 %, expresados en transparencias.

Es lógico que en ambos tipos de fotómetros, el error en las lecturas sea del mismo orden, dado que la construcción de los tambores y diales, así como el error personal, son semejantes en ambos casos. Para facilitar las apreciaciones por parte del ojo es aconsejable, valerse de una buena lupa, al hacer las lecturas. Esta ventaja ha sido tenida en cuenta en la construcción del Pan-Fotómetro de Hellige, pues viene provisto de una lupa muy bien ubicada y que facilita las lecturas.

Resumen: Bajo ese aspecto no podemos hacer ninguna discriminación entre estos fotómetros, dado que, la exactitud en las medidas, es la misma en todos ellos.

c) Manejo y limpieza de las cubetas

Los fotómetros visuales que consideramos, poseen un sistema de cubetas para la observación, bajo distintos espesores, que van desde 1 mm. de espesor a 50 mm.

En el fotómetro de Pulfrich, pueden llegar a un espesor de 150 y 250 mm., para líquidos que son muy poco absorbentes. Estas cubetas de gran espesor sólo son utilizables en el caso en que el fotómetro de Pulfrich esté armado sobre banco óptico.

De las cubetas que usamos en los fotómetros visuales, son más convenientes y fáciles de limpiar las del fotómetro de Hellige.

Estas, tienen la ventaja de estar provistas de un tapón de inmersión, que está construido de modo que regula el nivel del líquido, para el espesor que fué construída la cubeta. El exceso de líquido, queda disponible entre las paredes laterales de las cubetas y el cilindro de vidrio del tapón de inmersión.

Este exceso de líquido reemplazará la pequeña cantidad de disolvente que pudiera evaporarse de la capa que está en observación. El fotómetro visual de Pulfrich, no presenta, como ya hemos dicho, esta ventaja en su manejo.

Las cubetas del fotómetro de Hellige, presentan además la ventaja de que se pueden tomar por sus costados, sin el peligro de dificultar las lecturas. Ello se debe a que los rayos de luz, pasan en la dirección del eje del cilindro.

La única desventaja que presentan es que a veces, el líquido se calienta, por la proximidad de la fuente de luz, o porque se deja estancado mucho tiempo, formándose burbujas que afectan sensiblemente las determinaciones. Cuando esto sucede se deben levantar y bajar los tapones de inmersión unas cuantas veces.

Las cubetas del fotómetro de Pulfrich, tienen forma de paralelepípedos, por lo tanto, se deberán tomar siempre por las caras en que no pasa la luz.

Con el fotómetro fotoeléctrico de Aminco, usamos ya sean cubetas o simplemente tubos de ensayo de 15 mm. de diámetro. En este último caso, el trabajo se facilita, así como la limpieza, dada la forma de dichos tubos. Se debe tener especial cuidado, en tomarlos siempre por la parte superior para evitar dificultades en las lecturas.

Resumen: Podemos afirmar que las cubetas más manueables y cuya limpieza es más fácil, son las del fotómetro de Hellige.

También reúnen dichas condiciones las cubetas y tubos de ensayo del Fotómetro fotoeléctrico de Aminco, aunque en menor grado que las anteriores.

d) Detalles generales.

Todos los fotómetros visuales están afectados en forma apreciable por el factor personal, debido a la imperfección del ojo humano. En cambio en los fotómetros fotoeléctricos, el ojo humano interviene solamente en las lecturas.

Filtros: Los filtros del fotómetro de Pulfrich son de gelatina y a pesar de que presentan la desventaja de no ser tan durables, como los de vidrio coloreado, son preferibles a éstos porque son más selectivos.

Los filtros del fotómetro de Hellige y los del de Aminco son de vidrio coloreado.

Los filtros de los distintos fotómetros abarcan diversas zonas del espectro y en cuanto a sus centros de gravedad, en algunos son idénticos y en otros diferentes.

En el fotómetro de Pulfrich abarcan la zona del espectro comprendida entre 430 y 750 m μ . La separación de los centros de gravedad, en los diferentes filtros, está bien distribuida, lo que podemos comprobar, observando la tabla N° 1 (pag.20) en que figuran las características mencionadas.

Los filtros del fotómetro de Hellige, abarcan la zona del espectro comprendida entre 450 y 690 m μ . La separación entre los centros de gravedad de dichos filtros es mayor que en el fotómetro de Pulfrich, y por lo tanto presenta desventajas. Sobre todo entre los filtros cuyos centros de gravedad corresponden a 570 m μ y 660 m μ , este inconveniente se hace mayor, puesto que queda una región del espectro (de 90 m μ) sin ser abarcada.

Los filtros del fotómetro fotoeléctrico de Aminco abarcan una zona del espectro comprendida entre 420 m μ y 650 m μ . Sería de más utilidad este fotómetro, si poseyera uno o dos, o más filtros, que aumentarían la extensión del espectro en el sentido de las mayores longitudes de onda.

Resumen: De todos los fotómetros considerados, en cuanto a la distribución de los filtros y zona del espectro abarcada, el más conveniente es el fotómetro visual de Pulfrich.

Le sigue en orden decreciente el fotómetro fotoeléctrico de Aminco, y por último el fotómetro visual de Hellige.

Sensibilidad de los fotómetros considerados

Conclusión: De todo lo antedicho, se infiere que el fotómetro más sensible, de los empleados, es el fotómetro visual de Fulfrich.

Le sigue en orden de sensibilidad, el fotómetro fotoeléctrico de Aminco, tipo F.

En cuanto al de Hellige, es de sensibilidad aproximada al anterior.

Tiene sobre los otros, una ventaja, que es su precio de costo.

BIBLIOGRAFIA

- (1),(2) E.H.Starling.Principles of Human Physiology-Effect of intensity on colour vision;pag.483(Ley de Weber);pag.485 (Ley de Fechner). Ed.Lea and Febiger.Philadelphia.1920.-
- (3) Agustín D. Marenzi.Fotometría y su aplicación al análisis biológico.pag.8 y sig. Ed. El Ateneo.BsAires.1941.-
- (3') W. Krebs.La Colorimétrie Clinique á l'aide du Photomètre de Pulfrich.Editado por la casa Zeiss.Iéna. pag. 8 a 14.-
- (4) Carl Zeiss.Iéna.Photomètre de Pulfrich.Mess 431-LII-fr.pag.3 a 10.Version en francés.-
- (4') Carl Zeiss.Iéna.Photomètre de Pulfrich.Pour mesures colorimétriques et mesures d'absorption.Mess 431-d-fr.pag.4 a 6 .-
- (5) M.Illinski and G. von Knorre.Ber, 18,699.(1885).-
- (6) O.Bellucci.J. Gazz.Chim. Ital.49,11,294.(1919).-
- (7) O.Baudish and collaborators.Ber.45,1164.(1912);48,1610.(1915).-
- (8) F.Feigl.Specific and Special Reactions.pag.109.Ed.Elsevier Publishing Company,Inc.New York.1941.-
- (9) O.Tonucek and K. Komarek.Determination of cobalt using dinitro-resorcinol.Z.Anal.Chem.1932.91,29.B.Ch. Abst.1932-A-1224.-
- (10) A.Novelli. Interpretación de una reacción coloreada de los nitritos con la resorcina y algunas sales metálicas.Actas y trabajos del II Congreso de Química (I Sudamericano).Bs.Aires, 1924.Vol.III.117.-
- (11) A.Novelli.Reacciones coloreadas del reactivo nitroso-resorcina con las sales de hierro,níquel,cobalto,cobre en solución.Actas

y Trabajos del II Congreso de Química (I Sudamericano).Bs.Aires.
1924.-

- (12) L.A. Sarver.Ind.Eng.Chem.(Analytical Edition).10,378.(1938).-
- (13) El beta-nitroso-alfanaftol como reactivo del cobalto.Anales de la
Asociación Química Argentina.31,161,pag.124.-
- (14-15) F.Feigl.Specific and Special Reactions.pag.106 a 110.Ed.Alsevier
Publishing Company,Inc,New York.1940.-
- (16) F.P.Treadwell and W.T.Hall.Analytical Chemistry.Vol.I.Qualitative
Analysis.pag.242-243.Ed.John Wiley and Sons,Inc.New York.1942.-
- (17) F.W.Atask.J.Soc.Chem.Ind.Japan.34,641.(1915).-
- (18) Snell and Snell.Colorimetric Methods of Analysis.Vol.I.pag.324 y
sig.Ed. D Van Nostrand.New York.1936.-
- (19) F.P.Treadwell and W.T.Hall.Vol.II.Quantitative Analysis.pag.197 a
198.Ed.John Wiley and Sons,Inc.New York.1942.-
- (20) W.F.Hillebrand and G.E.F. Lundell.Applied Inorganic Analisis.Ed.
John Wiley and Sons,Inc.New York.1929.pag.322 a 327.-
- (21) Reinaldo Vanossi.La investigación de los iones férrico y cobaltoso
mediante el tiocianato y el alfa-nitroso-betanaftol.De los Anales
de la Sociedad Científica Argentina.Abril de 1941.E.IV.T.CXXXI,
pag.137 y sig.-
- (22) Tesis Doctoral de A.C.Burkhardt.pag.22.F.C.E.F. y N.Bs.Aires.1943.-
- (23-24-25)Tesis Doctoral de A.C. Burkhardt.pag.21-25-28-.F.C'E.F. y N.
Bs.Aires.-
- (26) Chemical Spectroscopy.Wallace R. Brode.pag.283 a 286 y Conversión
Tables.pag.615.Ed.John Wiley and Sons,Inc.New York.1943.-

- (27) W.F.Hillebrand and G.E.F. Lundell.pag.318 a 320.John Wiley and Sons, Inc.New York.1929.-
- (28) W.Scott.Standard Methods of Chemical Analysis.Vol.I.pag.620.D. Van Nostrand Company, Inc.New York.1939.-
- (29) R.Fresenius.Traité d'Analyse Chimique Quantitative.T.I.pag.379.Masson et Cie.Editeurs.Paris.1909.-
- (30) F.A.Gooch.Quantitative Analysis.pag.49 y sig.John Wiley and Sons, Inc.New York.1916.-
- (31) H.Williard y N.H.Furman.Análisis Químico Cuantitativo.pag.400 a 401. Ed.Manuel Marín.Barcelona.1935.-
- (32) E.H.Riesenfeld.Manuel Pratique de Chimie Minérale(Analyse Qualitative et Preparations).Ed.Dunod.Paris.1940.-
- (33) I.M.Kolthoff and E.B.Sandell.Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.pag.401 a 403 .The MacMillan Company.New York.1938.-
- (34) W.D.Treadwell,Tratado de Química Analítica.Análisis Cuantitativo. pag.88 a 89.Ed. Manuel Marín.Barcelona.1933
- (35)A. Classen.Tratado de Análisis Químico Cualitativo y Cuantitativo. pag.108 y sig.Ed.Gustavo Gili.Barcelona.1925.-
- (36) Textos Explicativos.F.Hellige & Co.G.M.B.H.Fabricants D'Appareils Scientifiques.Freiburg.I.Br.(Deutschland).-
- (37) F.Hellige.Instruments for Photometry and Colorimetry.Journal of scientific instruments.Vol.12,Nº12,pag.396.(1936).-
- (38) A novel Apparatus for colorimetric and photometric measurements. Ueberseepost.Ed.Anglaise.Nº 22.pag.62.(1936).-
- (39) Ein neuer Apparat für kolorimetrische und photometrische Messungen usw.Zeitschrift für Instrumentenkunde.56me année,pag.45.(1936).-

- (40) F. Feigl. Specific and Special Reactions. pag. 106. Ed. Elsevier Publishing Company, Inc, New York. 1940.-
- (41) R. Delaby et J.A. Guabier. Analyse Qualitative Minérale. (A l'aide des stilliréactions). Ed. Masson et Cie. Paris. 1940. pag. 92.-
- (42) F. Rappaport. Dissertation. Vienna 1923, and S. Taubes. Dissertation. Vienna. 1924.-
- (43) M. Whiteley. Journal of Chemical Society. 83, 44. 1903.-
- (44) Reinaldo Vanossi. La caracterización del ión ferroso mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Anales de la Sociedad Científica Argentina. Mayo 1941. E.V.T. CXXXI. pag. 226 y sig.-
- (45) F.P. Treadwell and William T. Hall. Analytical Chemistry. Vol. I. Qualitative Analysis. pag. 210. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1939.-
- (46) P. Wenger et G. Gutzeit. Manuel de Chimie Analytique Qualitative Minérale. Ed. Georg et Cie. S.A. Genève. 1933. pag. 440-441.-

REFERENCIAS

En la columna "Logaritmo T " de las tablas de lecturas, los valores subrayados son aquellos que cumplen la Ley de Beer.-

En el caso del dosaje fotocolorimétrico del ión Fe^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol y el beta-nitroso-alfanaftol, en fase acetato de etilo, no fué posible representar gráficamente la ley de Beer, dado que esta ley, se cumple para concentraciones muy pequeñas, que no son posibles de representar en porciones limitadas de papel milimetrado.

INDICE

Página

Ventajas de la fotocolorimetría sobre la colorimetría.....	5
Fotómetros-Generalidades.....	7
Fotómetros visuales y fotoeléctricos.....	10
Descripción del Fotómetro de Pulfrich.....	11
Manejo del Fotómetro de Pulfrich.....	21
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, y mediante el beta-nitroso-alfanaftol, haciendo uso del fotómetro de Pulfrich.....	26
Curvas de elección del filtro, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.....	31
Tabla de lecturas del anterior dosaje.....	32
Límites de cumplimiento de la ley de Beer, en el mismo dosaje.....	35
Determinación del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.....	36
Curvas de elección del filtro más conveniente en el anterior dosaje.....	37
Tabla de lecturas del mismo.....	38
Límites de cumplimiento de la ley de Beer, en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Pulfrich.....	40
Repres.gráfica de la ley de Beer en el dosaje del ión Co^{++} mediante ambos reactivos. Fase acuosa. Fot. Pulfrich y Hellige.....	41

INDICE

Página

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, haciendo uso del Fotómetro de Hellige.....	43
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	44
Tabla de valores del dosaje anterior.....	45
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, haciendo uso del fotómetro de Hellige.....	49
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el mismo dosaje.....	50
Tabla de lecturas del dosaje anterior.....	52
Acondicionamiento al acetato de etilo. Determinaciones con Fotómetro de Pulfrich.....	55
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Pulfrich.....	57
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje anterior.....	58
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	60
Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol usando el fotómetro de Pulfrich.....	63
Curvas de elección del filtro más conveniente.....	64

INDICEPágina

Tabla de lecturas del dosaje anterior	66
Representación gráfica de la ley de Beer en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol y el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo, Fotómetro de Pulfrich.....	68
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, haciendo uso del fotómetro de Hellige. Fase acetato de etilo.....	69
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje anterior.....	70
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	72
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acetato de etilo.....	74
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.....	75
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	77
Representación gráfica de la ley de Beer, en los dos últimos dosajes.....	79
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, determinaciones en fase acuosa, en presencia del ión Ni^{++} como interferente.....	81
Curvas de elección del filtro más conveniente en el mismo dosaje.....	84
Tabla de lecturas del dosaje anterior.....	86

INDICE

Página

Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia del ión Ni^{++} como interferente. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	88
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje anterior.....	90
Tabla de lecturas del dosaje anterior.....	92
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige.....	94
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje anterior.....	95
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	97
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 2 p.p.m. de ión Ni^{++} . Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotómetro de Hellige	98
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje anterior.....	99
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	101
Dosaje fotocolorimétrico del ión Co^{++} en presencia del ión Cu^{++} como interferente; determinaciones en fase acuosa.....	103

INDICE

	<u>Página</u>
Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 0,5 p.p.m. de ión Cu^{++}	
Determinac. en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	105
Curvas de elección del filtro más conveniente en el anterior dosaje.....	106
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	108
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cu^{++} y usando como reactivo el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	111
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el anterior dosaje.....	112
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	114
Representación gráfica del dosaje de los iones Ni^{++} y Cu^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol y el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	116
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++} como interferente, mediante el alfa-nitroso-betanaftol. Fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acuosa.....	118
Reactivos -Soluciones- etc. etc.....	118
Curvas de elección del filtro más conveniente en el anterior dosaje.....	121

INDICE

	<u>Página</u>
Tabla de lecturas del dosaje anterior.....	123
Determinación fotocolorimétrica del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++} como interferente, mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el fotómetro de Hellige. Determinaciones en fase acuosa.....	125
Curvas de elección del filtro, en el caso anterior...	126
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	128
Representación gráfica del dosaje del ión Co^{++} en presencia del ión Cr^{+++} , como interferente, mediante el beta-nitroso-alfanaftol, usando el Fotómetro de Hellige.....	130
Dosaje del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso- betanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotó- metro de Hellige.....	132
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el caso anterior.....	1133
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	135
Dosaje del ión Co^{++} , mediante el beta-nitroso- alfanaftol, en presencia de 10 p.p.m. de ión Cr^{+++} Determinaciones en fase acetato de etilo. Fotó- metro de Hellige.....	137

INDICE

Página

Curvas de elección del filtro en el anterior dosaje.....	138
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	140
Representación gráfica del dosaje de los iones Ni^{++} y Cr^{+++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol, y el beta-nitroso-alfanaftol. Determinaciones en fase acetato de etilo.....	142
Dosaje fotolorimétrico del ión Co^{++} mediante el alfa-nitroso-betanaftol, en presencia de 870 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotómetro de Hellige.....	144
Curvas de elección del filtro, en el caso anterior..	146
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	148
Dosaje fotolorimétrico del ión Co^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia de 905 p.p.m. de ión Fe^{+++} . Determinaciones en fase acuosa. Fotó- metro de Hellige.....	150
Curvas de elección del filtro más conveniente en el dosaje anterior.....	152
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	154
Representación gráfica del dosaje fotolorimétrico del ión Co^{++} , mediante el alfa-nitroso-betanaftol y el beta-nitroso-alfanaftol, en presencia del ión Fe^{+++} como interferente. Determ. en fase acuosa. Fot. de Hellige.....	156
Descripción gral. del Pan Fotómetro de Hellige. Mo- delo 7600 T.....	158

INDICE

Página

Corte transversal esquemático del Pan-Fotómetro de Hellige. Modelo 7600 T.....	150
Manejo del Pan-Fotómetro de Hellige.....	161
Determinación del Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, haciendo uso del Pan-Fotómetro de Hellige.....	165
Dosaje del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol, haciendo uso del Fotómetro de Pulfrich.	
Determinaciones en fase acetato de etilo.....	172
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Determinaciones en fase acetato de etilo	
Fotómetro de Pulfrich.....	173
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	175
Dosaje del ión Fe^{++} mediante el beta-nitroso-alfa-naftol. Determinaciones en fase acetato de etilo.	
Fotómetro de Pulfrich.....	178
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el anterior dosaje.....	179
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	181
Dosaje del ión Fe^{++} mediante el alfa-nitroso-beta-naftol. Determinaciones en fase acetato de etilo.	
Fotómetro de Hellige.....	183
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje anterior.....	185

INDICE

	Página
Curvas de elección del filtro en el dosaje anterior...	185
Tabla de lecturas del mismo dosaje.....	186
Dosaje del ión Fe^{++} mediante el beta-nitroso-alfanaf- tol.Determinaciones en fase acetato de etilo.Fotó- metro de Hellige.....	190
Curvas de elección del filtro más conveniente, en el dosaje anterior.....	191
Tabla de lecturas del dosaje fotolorimétrico anterior	193
Causas de error en los métodos fotolorimétricos.....	199
Estudio crítico comparativo entre los fotómetros visual les y los fotómetros fotoeléctricos.....	201
Bibliografía.....	210
Referencias.....	214