

Tesis de Posgrado

Uso del bromato potásico en análisis volumétrico : modificación del método de Gyory para la determinación de arsénico y antimonio

Renard, Laura

1946

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:

Renard, Laura. (1946). Uso del bromato potásico en análisis volumétrico : modificación del método de Gyory para la determinación de arsénico y antimonio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0470_Renard.pdf

Cita tipo Chicago:

Renard, Laura. "Uso del bromato potásico en análisis volumétrico : modificación del método de Gyory para la determinación de arsénico y antimonio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0470_Renard.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Bs. Aires, 19 Diciembre 1946.

Presentada en la fecha. Conste



Juan M. Parra
PROSECRETARIO

Bs. Aires, 19 Diciembre 1946. -

Case a la Comisión examinadora del Grupo XVIII, para que se sirva reconsiderar la presente tesis de la Sr. alumna del Doctorado en Química, suscrita Laura Renard.



Arq. JULIO V. OTAOLA
Delegado Interventor

Jorge A. Scotto

Ing. JORGE A. SCOTTO
SECRETARIO

Bases 470

Buc

—
Lunes, 27 de noviembre 1966

Las reuniones de la Comisión
de Asesoría Técnica, que recibí,
han resultado en promesas de
reuniones aceptadas —

~~recuerdos de Bob~~ ~~Atleta~~
~~Manuel~~ ~~Reyes~~ ~~Dr. Bruch~~
Amable en su
—

USO DEL BROMATO POTASICO EN ANALISIS VOLUMETRICO

MODIFICACION DEL METODO DE GYORY PARA LA

DETERMINACION DE ARSENICO Y ANTIMONIO

----- 0 -----

Tesis presentada por la ex-alumna de la Escuela
de Química, Laura Renard, para optar al título
de Doctor en Química.

Buenos Aires, diciembre de 1946.

INDICADORES INTERNOS

En un sistema de óxido-reducción se llama indicador interno a una sustancia presente en el sistema que entra en reacción con el primer pequeño exceso de reactivo y cuya forma oxidada tiene un color diferente que la forma reducida. La oxidación-reducción del indicador puede ser reversible.

El uso de indicadores internos en análisis volumétrico es ventajoso ya que permite controlar la reacción de una manera segura y rápida.

Pero una sustancia para ser un buen indicador interno debe reunir algunas condiciones:

- 1ª - Reaccionar instantáneamente con el primer exceso de reactivo, no antes.
- 2ª - Ser nítido es decir que el cambio de color que se produzca sea fácil de observar.

Los indicadores internos usados en este caso son irreversibles, es decir, que su forma coloreada al ser oxidada es destruida, no volviendo a las primitivas formas reducidas. Es por esto que algunas veces la destrucción del indicador es prematura en pequeña proporción y el color de la solución se aclara antes de que se alcance el punto de equivalencia de la reacción. Como éste es molesto, se hace necesario el uso de indicador adicional, que no es causa de error ya que el ensayo en blanco da valores prácticamente despreciables para soluciones no muy diluidas de bromato potásico, como se puede ver en la tabla 1, página 10 en la parte experimental.

Estos indicadores tienen un color intenso que permite usarlos en cantidad de 2 a 4 gotas en soluciones 0,1 % para la titulación.

Su destrucción resulta por la liberación del bromo por el primer pequeño exceso del bromato en presencia del ácido clorhídrico.

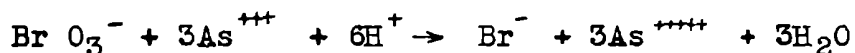
Pertenecientes a esta clase de indicadores se usaron en este trabajo metil orange para el estudio del método de Gyory y la fucsina como un sustituto que reemplazaría ventajosamente al anterior.

----- 0 -----

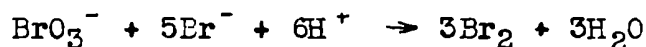
DESCRIPCION DEL METODO DE GYORY

El método de Gyory (2) para la determinación de arsénico y antimonio por volumetría con bromatos, está basado en la oxidación de arsénico y antimonio trivalentes a pentavalentes por acción del bromato potásico en medio ácido, y la indicación del fin de reacción se obtiene por la destrucción de un colorante orgánico por el primer bromo libre que se desprende.

La reacción es la siguiente:



Al finalizar la reacción el bromato potásico actúa sobre el ácido bromhídrico formado y se desprende bromo que actúa sobre el colorante.



Gyory utilizó como indicador de final de reacción el metilorange o el indigosulfonato que requieren que la reacción se lleve a cabo a una temperatura de 80° a 90° C. y a una concentración de ácido bastante elevada.

El método es muy antiguo y han sido propuestas varias modificaciones del mismo, pero en su forma original es aún preferido en los laboratorios de análisis industriales.

Los principales inconvenientes del mismo son: la temperatura elevada que requiere y la falta de nitidez del viraje del metilorange, que no es instantáneo y exige una vigorosa agitación. En algunos casos se hace necesario el agregado de algunas gotas de indicador al punto final, porque el indicador es a veces destruido antes que la sustancia a determinar haya sido completamente oxidada. Todas estas circunstancias hacen que la titulación según Gyory (2) sea algo molesta.

Zintl y Wattenberg (7) siguieron la reacción potenciométricamente y así consiguieron trabajar a temperatura ambiente y a una menor concentración de ácido.

Raikhinstein (3) trabajó con benzopurpurina B para antimonio y con benzopurpurina 4 B para estaño. Utzel (6) reemplazó el metilorange por una suspensión coloidal de α - naftoflavona que funciona como indicador reversible. Sin embargo ninguna de estas modificaciones han sido utilizadas por los laboratorios de análisis industriales que continuaron utilizando el antiguo método de Gyory.

Smith (4) y (5) sus colaboradores en una serie de trabajos realizados sobre el uso del bromato en volumetría, encontraron entre un sin número de colorantes orgánicos, 16 pertenecientes a distintas familias que podrían servir para la titulación mencionada. Pero en particular Smith y May (1) propusieron entre éstos 16 indicadores el naftol azul negro, el Brilliant Ponceau 5 R y el bordeaux por ser los más satisfactorios puesto que permitían trabajar a temperatura ambiente y con variable concentración de ácido.

Al comenzar este trabajo se quiso estudiar el funcionamiento de estos tres últimos indicadores pero debido a la carencia actual de drogas hubo que rechazar esta idea limitándose a estudiar la marcha de la determinación según Gyory y las ventajas que podrían surgir del reemplazo del metil orange por algunos otros de los indicadores estudiados por Smith y May. Además se extendió el estudio de la reacción de estaño estañoso.

Se empezó pues por verificar el método de Gyory y sus variantes al cambiar las condiciones del medio.

Se estudió así la marcha de la reacción con soluciones decímo normales de bromato potásico y de arsenito y tartrato de antimonilo

y potasio, variando las concentraciones ácidas del medio y su temperatura, para cambiar por último la concentración de la sustancia a analizar llegándose a soluciones N/200.

Una vez realizados estos ensayos se pasó a buscar otros indicadores que pudieran sustituir ventajosamente al metil orange. Entre éstos se estudió la fucsina básica que se consigue fácilmente en plaza.

Primero se vió el comportamiento de la fucsina en ensayos en blanco variando la concentración ácida del medio y su temperatura, y se aplicaron las mejores condiciones de funcionamiento del reactivo a ensayos con los elementos arsénico, antimonio y estaño.

----- 0 -----

APLICACIONES DEL METODO

Como se dijo anteriormente este método es muy utilizado en análisis industriales, especialmente de aleaciones.

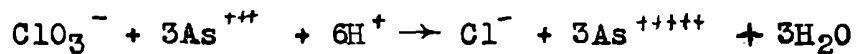
Lo aconsejaron para plomo duro y aleaciones el mismo Gyory (2) y posteriormente Siedler y Nissenssen (10) y Rowell (14). Para esta determinación no influye la presencia de plomo, zinc, estaño, plata, cromo, ácido sulfúrico, pero sí en grandes cantidades calcio, magnesio y sales de amonio.

También se utiliza para la determinación de arsénico, antimonio selenio y telurio en el cobre. Se disuelve la muestra con ácido nítrico y se separa el cobre; después se separa y determina el arsénico y por último el antimonio se dosa bromatométricamente. Pequeñas cantidades de selenio, telurio, hierro férrico, cobre y estaño no interfieren. (Scott) (18).

C. N. Luke (11-12) lo aconseja para determinaciones de antimonio en aleaciones a base de estaño, y para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico, antimonio y estaño en plomo y aleaciones de plomo. El método consiste en la separación de los tres metales del plomo por la doble coprecipitación con bióxido de manganeso, reducción de arsénico y antimonio a trivalente, separación del arsénico por destilación como cloruro, titulación del arsénico y antimonio por separado por el método Gyory y reducción del estaño con plomo y titulación con solución de iodo standard.

También es aplicable el método para la titulación del exceso de ácido arsenioso no utilizado en cualquier proceso de reducción (como la determinación de mercurio, análisis de pirolusita) y en un más reciente método para determinar clorato. K. Peters y E. Deutschlander -

7.
Apot. Zeit. 594 (1926) reducen el clorato con ácido arsenioso en condiciones convenientes y titulan el exceso por el método de Gyory.



El procedimiento sirve además para la determinación del exceso de bromo en muchas reacciones de adición de este último, reduciendo por un exceso de ácido arsenioso y titulando el ácido que no ha reaccionado con bromato.

----- 0 -----

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos usados: Trióxido de arsénico, droga para análisis Anal-
lar British Drug House.

Bromato de potasio, droga standard para análisis Merck.

Tartrato de antimonilo y potasio.

Cloruro estañoso, dos moléculas de agua, cristalizado para análisis Merck.

Metil orange.

Fucsina básica de Grubler.

Soluciones: Se utilizaron soluciones décimonormales y N/200.

Bromato potásico: Se disuelve en agua destilada la cantidad de droga necesaria para obtener las concentraciones deseadas.

Trióxido de Arsénico: Se disuelve la cantidad necesaria de la droga en solución normal de hidróxido de sodio, se calienta para tener la disolución completa, se neutraliza con ácido clorhídrico o sulfúrico normal; puede estar ligeramente ácido (Papel tornasol). Se lleva a volumen.

Tartrato de antimonilo y potasio: se disuelve la cantidad necesaria para obtener las concentraciones deseadas. No es droga standard.

Cloruro estañoso, dos de agua: Se disuelve la droga con agua acidulada con ácido clorhídrico y para obtener la disolución completa se lleva a ebullición por algunos minutos. Se lleva a volumen.

Iodo: Se coloca la cantidad necesaria de iodo sublimado en un vaso de precipitados, se le agrega cuatro veces su peso de ioduro de potasio, libre de iodatos y se disuelve. Agitar para apresurar la disolución, llevar a volumen y guardar de la luz lo más posible.

No hay solución estable, es necesario titularla con frecuencia.

Metil orange y fucsina: Soluciones acuosas al 0,1 %.

El tartrato de antimonio y potasio se standardizó en medio buffer de bicarbonato de sodio, con solución de iodo y engrudo de almidón como indicador hasta el primer color azul permanente. La solución de iodo fué a su vez titulada con una cantidad determinada de solución standard de óxido arsenioso con el mismo procedimiento.

El cloruro estañoso fué titulado con solución de iodo standardizada de la manera anteriormente dicha, en medio clorhídrico con solución de engrudo de almidón como indicador.

En todos los casos se utilizaron pipetas, buretas y frascos calibrados, y todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

Se comenzó el trabajo estudiando la influencia de la temperatura y de la concentración clorhídrica del medio sobre el metil orange para lo cual se hizo una serie de ensayos en blanco de los que se desprende que para soluciones décimonormales, a temperatura elevada 80°, el error cometido por el bromato de potasio utilizado en la destrucción del indicador es prácticamente despreciable. Al disminuir la temperatura para altas concentraciones de ácido el error aumenta algo. Estas variaciones se pueden apreciar en la tabla 1, que se detalla en la página 10.

TABLA 1

Determinación del BrO_3K requerido para oxidar 3 gotas del indicador en solución acuosa acidificada. Metil orange al 0,1 %.

Conc. final de HCl %	Número de determinaciones	BrO_3K N/10 en cc. gastado
Temperatura ambiente		
5	3	0,03
10	3	0,06
15	3	0,11
20	3	0,22
Temperatura 50°C.		
5	3	0,02
10	3	0,04
15	3	0,09
20	3	0,18
Temperatura 80°C.		
5	3	0,02
10	3	0,03
15	3	0,05
20	3	0,09

Para soluciones de bromato N/200 la diferencia por la destrucción del indicador aumenta mucho y se hace imposible utilizarlo para elevadas concentraciones de ácido, como se ve en la tabla 2.

TABLA 2

Determinación del $\text{BrO}_3\text{K N}/200$ requerido para oxidar 3 gotas de metil orange en solución acuosa acidificada.

Conc. final de HCl %	Número de determinaciones	$\text{BrO}_3\text{K N}/200$ en cc. gastados
Temperatura ambiente.		
5	3	0,38
10	3	1,33
15	3	3,08
20	3	4,97 y no llega a decoloración completa.
Temperatura 50°C.		
5	3	0,43
10	3	0,79
15	3	3,46
20	3	7,01
Temperatura 80°C.		
5	3	0,36
10	3	0,77
15	3	1,55
20	3	2,56

Los ensayos en blanco se hicieron con 3 gotas de indicador en 25 ml. de agua acidificada con suficiente cantidad de ácido clorhídrico de 37 % para llegar a las concentraciones finales de 5, 10, 15 y 20 % de ácido clorhídrico puro.

Para las soluciones de bromato de potasio normal/10 se le agregó la cantidad calculada de bromuro de potasio para repetir las condiciones de la reacción; en el caso de la solución 1/200 el agrega-

do de bromuro de potasio no es necesario porque la cantidad calculada resulta completamente despreciable.

Obtenidos estos datos se comenzaron las determinaciones con soluciones de óxido arsenioso N/10 con metil orange como indicador cuyos resultados están en la tabla 3.

T A B L A 3

Conc. final de HCl %	BrO ₃ K N/10 gastado cc.	As ₂ O ₃ calc.gr.	As ₂ O ₃ enc.gr.	Error mg.	Error %
Temp. ambiente					
5	19,89	0,0989	0,0983	-0,60	-0,60
	19,89	0,0989	0,0983	-0,60	-0,60
	20,02	0,0989	0,0990	+0,10	+0,10
10	19,99	0,0989	0,0989	0,0	0,0
	19,91	0,0989	0,0985	-0,4	-0,40
	19,98	0,0989	0,0988	-0,1	-0,10
15	20,15	0,0989	0,0997	+0,8	+0,80
	20,10	0,0989	0,0994	+0,5	+0,50
	20,11	0,0989	0,0995	+0,6	+0,60
20	20,00	0,0989	0,0989	0,0	0,0
	19,97	0,0989	0,0988	-0,1	-0,10
	20,01	0,0989	0,0990	+0,1	+0,10
Temperatura 50°					
5	20,08	0,0989	0,0993	+0,4	+0,40
	20,08	0,0989	0,0993	+0,4	+0,40
	20,05	0,0989	0,0992	+0,3	+0,30
10	20,04	0,0989	0,0991	+0,2	+0,20
	20,05	0,0989	0,0992	+0,3	+0,30
	20,07	0,0989	0,0993	+0,4	+0,40
15	20,02	0,0989	0,0990	+0,1	+0,10
	20,05	0,0989	0,0992	+0,3	+0,30
	20,07	0,0989	0,0993	+0,4	+0,40
20	19,89	0,0989	0,0984	-0,5	-0,50
	19,83	0,0989	0,0981	-0,8	-0,80
	19,83	0,0989	0,0981	-0,8	-0,80

Temperatura 80°

5	20,01	0,0989	0,0990	+0,1	+0,10
	19,99	0,0989	0,0989	+0,0	0,0
	20,03	0,0989	0,0991	+0,2	+0,20
10	20,04	0,0989	0,0991	+0,2	+0,20
	20,07	0,0989	0,0993	+0,4	+0,40
	19,98	0,0989	0,0988	-0,1	-0,10
15	18,55	0,0989	0,0917	-7,2	-7,40
	18,25	0,0989	0,0903	-8,6	-8,60
	18,28	0,0989	0,0904	-8,5	-8,60
20	14,12	0,0989	0,0698	-29,1	-29,42
	17,66	0,0989	0,0843	-14,6	-14,96
	17,49	0,0989	0,0825	-16,4	-16,58

Se desprende de aquí que los errores disminuyen al aumentar la temperatura y aumentan con la concentración del ácido siendo las condiciones óptimas para las determinaciones, temperaturas de 60 a 80° y concentraciones ácidas de 5 y 10 % de ácido clorhídrico puro.

Se repitieron las determinaciones para el tartrato de antimonio y potasio en las mismas condiciones anteriores. De la tabla 4 se deduce que las mejores condiciones se obtienen entre 50 y 80° y con concentraciones ácidas al 5 % de ácido clorhídrico puro.

TABLA 4

Titulación de antimonio trivalente por bromato de potasio a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. Indicador metil orange al 0,1 %.

Conc. final de HCl.	BrO ₃ K N/10 co.	Sb calc gr.	Sb enc. gr.	Error mg.	Error %
5	25,77	0,4175	0,4277	+10,2	+2,44
	25,81	0,4175	0,4284	+10,9	+2,61
	25,71	0,4175	0,4267	+ 9,2	+2,20
10	25,82	0,4175	0,4286	+11,1	+2,65
	25,83	0,4175	0,4287	+11,2	+2,68
	25,73	0,4175	0,4271	+ 9,6	+2,29

15	25,92	0,4175	0,4302	+12,7	+3,04
	26,34	0,4175	0,4372	+19,7	+4,71
	25,68	0,4175	0,4262	+ 8,7	+2,08

Temperatura 50°

5	25,67	0,4175	0,4261	+ 8,6	+2,05
	25,61	0,4175	0,4251	+ 7,6	+1,82
	25,68	0,4175	0,4262	+ 8,7	+2,08
10	25,78	0,4175	0,4279	+10,4	+2,49
	25,76	0,4175	0,4276	+10,1	+2,41
	25,69	0,4175	0,4264	+ 8,9	+2,03
15	25,73	0,4175	0,4271	+ 9,6	+2,29
	25,82	0,4175	0,4286	+11,1	+2,65
	25,69	0,4175	0,4264	+ 8,9	+2,13

Temperatura 80°

5	25,74	0,4175	0,4272	+ 9,7	+2,32
	25,73	0,4175	0,4271	+ 9,6	+2,29
	25,74	0,4175	0,4272	+ 9,7	+2,32
10	20,04	0,4175	0,3326	-84,9	
	19,97	0,4175	0,3315	-86,0	
	19,87	0,4175	0,3178	-99,7	
15	20,89	0,4175	0,3466	-70,9	
	20,19	0,4175	0,3351	-82,4	
	19,84	0,4175	0,3293	-88,2	

Después se estudió la aplicación del método para soluciones diluidas del orden N/200. Los resultados obtenidos figuran en las tablas 5 y 6.

TABLA 5

Determinación de As_2O_3 N/200 con BrO_3K N/200 indicador metil orange.

Conc. final de HCl %	BrO_3K N/200	As_2O_3 calc.gr.	As_2O_3 enc.gr.	Error mg.	Error %
5	24,85	0,00618	0,00596	-0,22	-3,55
	24,82	0,00618	0,00595	-0,23	-3,73
	24,56	0,00618	0,00589	-0,29	-4,69

10	24,43	0,00618	0,00586	-0,32	-5,18
	24,54	0,00618	0,00589	-0,29	-4,69
	24,59	0,00618	0,00590	-0,28	-4,52
15	25,62	0,00618	0,00614	-0,04	-0,64
	23,42	0,00618	0,00562	-0,56	-9,04
	23,65	0,00618	0,00567	-0,51	-8,27
20	23,41	0,00618	0,00561	-0,57	-9,21
	23,74	0,00618	0,00569	-0,49	-7,92
	22,81	0,00618	0,00547	-0,71	-11,50

Temperatura 50°

5	24,91	0,00618	0,00597	-0,21	-3,39
	24,97	0,00618	0,00599	-0,19	-3,07
	24,77	0,00618	0,00594	-0,24	-3,88
10	24,97	0,00618	0,00599	-0,19	-3,07
	25,07	0,00618	0,00601	-0,17	-2,75
	24,46	0,00618	0,00586	-0,32	-5,16
15	23,00	0,00618	0,00552	-0,66	-10,67
	22,96	0,00618	0,00554	-0,67	-10,84
	23,30	0,00618	0,00561	-0,57	-9,22
20	22,85	0,00618	0,00548	-0,70	-11,32
	20,85	0,00618	0,00500	-1,18	-19,09
	21,47	0,00618	0,00515	-1,03	-16,66

Temperatura 30°

5	24,75	0,00618	0,00594	-0,24	-3,88
	24,71	0,00618	0,00593	-0,25	-4,04
	24,77	0,00618	0,00594	-0,24	-3,88
10	24,65	0,00618	0,00591	-0,27	-4,37
	24,55	0,00618	0,00589	-0,29	-4,69
	24,64	0,00618	0,00592	-0,26	-4,20
15	22,80	0,00618	0,00547	-0,71	-11,46
	22,99	0,00618	0,00551	-0,67	-10,84
	22,87	0,00618	0,00548	-0,70	-11,32

TABLA 6

Determinación del tartrato de antimonio y potasio en solución
N/200 con BrO_3K N/200 indicador metil orange.

Conc. final de HCl %	BrO_3K N/200 cc.	Sb calc. gr.	Sb enc. gr.	Error mg.	Error %
Temperatura ambiente					
5	25,20	0,01602	0,01615	+0,13	+0,81
	25,18	0,01602	0,01614	+0,12	+0,74
	25,19	0,01602	0,01614	+0,12	+0,74
10	24,82	0,01602	0,01590	-0,12	-0,74
	24,25	0,01602	0,01560	-0,42	-2,61
	24,58	0,01602	0,01575	-0,27	-1,06
15	23,51	0,01602	0,01506	-0,96	-6,00
	23,19	0,01602	0,01486	-1,16	
	23,28	0,01602	0,01492	-1,10	
Temperatura 50°					
5	25,07	0,01602	0,01606	+0,04	+0,24
	25,07	0,01602	0,01606	+0,04	+0,24
	25,10	0,01602	0,01608	+0,06	+0,37
10	24,78	0,01602	0,01588	-0,14	-0,87
	24,91	0,01602	0,01596	-0,06	-0,24
	24,55	0,01602	0,01473	-1,25	
15	21,44	0,01602	0,01374	-2,28	
	21,35	0,01602	0,01362	-2,40	
	22,34	0,01602	0,01425	-1,77	
Temperatura 80°					
5	24,78	0,01602	0,01588	-0,14	-0,87
	25,05	0,01602	0,01605	+0,03	+0,18
	25,44	0,01602	0,01633	+0,31	+1,99
10	24,07	0,01602	0,01542	-0,60	
	24,12	0,01602	0,01546	-0,50	
	24,34	0,01602	0,01560	-0,42	
15	22,47	0,01602	0,01440	-1,62	
	21,72	0,01602	0,01424	-1,78	
	22,22	0,01602	0,01424	-1,78	

Las mejores condiciones se encuentran también entre 50 y 80° y concentraciones ácidas del 5 y 10 % de ácido clorhídrico puro.

Obtenidos estos resultados se procedió a buscar entre los diez y seis indicadores propuestos por Smith y Bliss (G. Frederick Smith y H. H. Bliss indicadores internos apropiados para el uso en titulaciones directas. J. Am. Chem. Soc. 53 - II - 2091, 1931), algunos que sustituyeron ventajosamente al metil orange. Se ensayó con la fucsina que estos autores encontraron muy satisfactoria para temperaturas bajas únicamente.

Se procedió a estudiar el comportamiento de la fucsina en ensayos en blanco cuyo resultado se puede observar en la tabla 7.

TABLA 7

Conc. final de HCl %	BrO ₃ K N/10 ml.	Número de determinaciones	Nº de go- tas de ind.	Viraje del ind.
Temp. ambiente				
5	0,04	3	2	amarillo verdo- so a violeta
10	22,66	3	2	amarillo verdo- so a verde a vio- leta rojizo
15	cantidad variable	3	2	amarillo a verde negruzco a vio- leta.
Temperatura 50°				
5	0,04	3	2	incolore a vio- leta.
10	0,04	3	2	amarillo claro a violeta.
15	variable	3	2	amarillo-verde claro. Amarillo con desprendi- miento de bromo
Temperatura 80°				
5	0,04	3	2	amarillo claro
10	0,04	3	2	a violeta
15	0,04	3	2	

Del ensayo se desprende que sería utilizable la fucsina a temperatura ambiente con concentraciones bajas de ácido; al aumentar la temperatura se puede aumentar la concentración ácida.

Con las mejores condiciones obtenidas se aplicó la determinación de arsénico y antimonio. Los resultados están en las tablas 8 y 9.

TABLA 8

Conc. final HCl %	Br $\frac{0,3}{3}$ K N/10 ml.	As ₂ O ₃ calc.gr.	As ₂ O ₃ enc.gr.	Error mg.	Error %
5	24,97	0,12370	0,12355	-0,15	-0,12
	24,91	0,12370	0,12315	-0,55	-0,44
	25,06	0,12370	0,12399	0,29	+0,23
	24,98	0,12370	0,12360	-0,10	-0,08

Amarillo en el punto final violeta; luego rojizo.

Temperatura 50°

5	21,96	después de 2 sucesivos agregados de indicador			
	16,20				
	15,51				
10	10,04				
	11,70				

Temperatura 80°

5	2,51
---	------

Contrariamente de lo que se desprendería del ensayo en blanco al aumentar la temperatura el indicador pierde su eficacia.

TABLA 9

Determinación de Antimonio con bromato de potasio N/10 ind. fucsina.

Conc. final HCl %	BrO ₃ K N/10 ml.	Sb calc. gr.	Sb enc. gr.	Error mg.	Error %
5	15,20	0,24998	0,25368	+4,50	+1,80
	15,27	0,24998	0,25485	+4,67	+1,94
	15,24	0,24998	0,25435	+4,37	+1,74

TABLA 10

Determinación de As₂O₃ N/200 con BrO₃K N/200 ind. fucsina.

Temperatura ambiente.

Conc. final HCl %	BrO ₃ K N/200	As ₂ O ₃ calc.gr.	As ₂ O ₃ enc.gr.	Error mg.	Error %
5	24,41	0,00618	0,00585	-0,33	-5,3
	24,39	0,00618	0,00585	-0,33	-5,3
	24,46	0,00618	0,00586	-0,32	-5,2

TABLA 11

Determinación de antimonio con BrO₃K N/200 ind. fucsina.

Temperatura ambiente.

Conc. final HCl %	BrO ₃ K N/200 ml.	Sb calc gr.	Sb enc. gr.	Error mg.	Error %
5	1,42	0,00152	0,00117	-0,35	- 23
	1,46	0,00152	0,00121	-0,31	- 20
	1,46	0,00152	0,00121	-0,31	- 20

Por último se aplicó el método a soluciones de cloruro estannoso.

La titulación se hizo como en casos anteriores directamente con bromato potásico estando la sal en solución acidificada con ácido clorhídrico; la titulación en las condiciones en que se trabajó es únicamente posible para soluciones n/10 porque a concentraciones me-

nores el cloruro estannoso es tan rápidamente oxidado por el aire que no permite su titulación en medio ambiente. Por el mismo motivo la solución a analizar fué standardizada inmediatamente antes con solución de iodo.

TABLA 12

Determinación de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ con BrO_3K N/10 indic. fucsina.

Conc. final HCl %	BrO_3K N/10 ml.	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ calc. gr.	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ enc. gr.	Error mg.	Error %
5	20,67	0,13627	0,12980	+6,47	+4,75
	20,61	0,13627	0,12943	+6,84	+5,02
	20,47	0,13627	0,12855	+7,72	+5,67

CONCLUSIONES

Verificado el método de Gyory utilizando metil orange como indicador para arsénico y antimonio, se obtiene resultados concordantes con los de los autores. Se encuentra su aplicabilidad hasta soluciones N/200.

Se estudia un sustituto ya propuesto por Smith y May del metil orange, la fucsina que reúne las siguientes ventajas para análisis de tipo industrial.

- 1º - Tiene un viraje del amarillo al violeta mucho más marcado que el del metil orange (rosa incoloro y vira paulatinamente)
- 2º - Se puede utilizar en frío.

La concentración ácida del medio no puede subir del 5 % pero muy probablemente pueda bajarse si el metal no precipita. Las soluciones décimormales de tartrato de antimonio y potasio para concentraciones menores del 5 % precipitan.

Aplicado al estaño el método no puede utilizarse directamente por la oxidación rápida de la solución al aire.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Frederick Smith y R. L. May - Ind. and Eng. Chem. Anal.
Ed. 15-7-460.
- 2.- Gyory - Z. Anal. Chem. 32-415 (1893).
- 3.- Raikhinstein - J. App. Chem. (U.S.S.R.) 8-1470 (1935)
- 4.- G. Frederick Smith y colaboradores - J. Am. Che. Soc.- 45-1417 (1923)
45-1115 (1923), 45-1666 (1923), 46-1577 (1925), 53-2091 (1931).
- 5.- G. Frederick Smith y R. L. May - An. Ceram. Soc. 22-31-3 (1939).
- 6.- Utzel - Cazopis Ceskoslovac Lekarnictva- 15-143 (1935).
- 7.- Zintl y Wattenberg - Ber. 56-472 (1922)
- 8.- Rupp y Siebler - Ber. d. deutsch. pharm. ges. 1 - 14 (1924).
- 10.- Missenssen y Siedler - Che. Ztg. 27-150 (1903).
- 11.- C.L. Luke Ind. And. Eng. Chem. Anal. Ed.- 16-448-51 (1944).
- 12.- C.L. Luke Ind. And. Eng. Chem. Anal. Ed.- 15-626-9 (1943).
- 13.- F. Halla y Windmaisser. Z. Anal. Chem. 126-218 (1943).
- 14.- H. W. Rowell. J. Soc. Chem. Ind. 25-1181 (1907).
- 15.- Kolthoff y Sandell - Textbook of Quantitative inorganic Chemistry,
New York 1938.
- 16.- Kolthoff y Furman - Volumetric analysis Vol. 2 - New York 1929.
- 17.- Pascal - Traité de Chimie Minerale.
- 18.- Wilfred Scott - Standard Methods of Chemical Analysis - 5° Ed.

----- 0 -----

