

Tesis de Posgrado

Determinación espectrofotométrica del vanadio en aguas

Barraquero, Héctor Julián

1950

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:

Barraquero, Héctor Julián. (1950). Determinación espectrofotométrica del vanadio en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0619_Barraquero.pdf

Cita tipo Chicago:

Barraquero, Héctor Julián. "Determinación espectrofotométrica del vanadio en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0619_Barraquero.pdf

T.



UNIVERSIDAD NACIONAL

DE

BUENOS AIRES

FACULTAD

DE

CIENCIAS EXACTAS,
FISICAS Y NATURALES

Tesis-619

BUENOS AIRES

-1950.-

AÑO DEL LIBERTADOR

"Genl. SAN MARTIN"

DETERMINACION
ESPECTROFOTOMETRICA
DEL
VANADIO EN AGUAS

-T.E.S.I.S.-

para optar al título de:

DOCTOR EN QUIMICA

presentada por:

HECTOR JULIAN HERRAQUERO.-

P A D R I M O D E T E S I S !

Dr. J O S E B A C H.-
Profesor adjunto de Química Analítica Cuantitativa.-

A quien el autor le testimonia el mayor reconocimiento
por la elección del tema, indicaciones científicas y di-
rección.-

FOENBA

MI SINCERO AGRADECIMIENTO AL SR. DIRECTOR PRINCIPAL
DE LABORATORIOS DE OBRAS SANITARIAS DE LA NACION -
SR. ROQUELLO A. TRELLES, POR HABERME FACILITADO LOS
MEDIOS PARA LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.-
ASIMISMO DESEO AGRADECER ESPECIALMENTE AL DR. ELIA
DES CATALANO Y DEMAS JESES Y COMPANEROS, QUE EN UNA
U OTRA FORMA COLABORARON DESINTERESADAMENTE, FACILI
TANDO MI LABOR.-

..

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL VANADIO EN AGUAS

-SUMARIO-

I.- PARTES TEORICA

Importancia de la investigación del vanadio en aguas.

Introducción.-

Acción del vanadio sobre el organismo. Generalidades:

a) Acción terapéutica.- b) Acción tóxica.-

El vanadio en aguas de la República Argentina.-

Análisis colorimétrico. Fundamentos del Análisis Espectrofotométrico. Leyes de Lambert. Ley de Beer.-

Espectrofotómetro Fotoeléctrico de Cuarzo: a) Fuente de luz.- b) Monocromatización de la luz.- c) Medición fotoeléctrica de la absorción.-

II.- PARTES EXPERIMENTAL

Generalidades. identificación del vanadio mediante el empleo de la oxina.-

Tabla de reacciones del vanadio.-

Técnica de Vancasi para la identificación de vanadio - mediante la reacción de la azida sódica con el V-oxina.-

Experiencias realizadas: a) Reactivos y soluciones empleados.- b) Curva de calibración. Tabla y Gráfico N° 1.- c) Estudio de la reacción.-

Influencia de la cantidad de oxina empleada. Tabla y Gráfico N° 2.-

-SUMARIO-

II.- PARTE EXPERIMENTAL (cont.)

Influencia del pH. Tabla y Gráfico N^o 3.-

Variación de la transmisión en función del pH. Tabla y Gráfico N^o 4.-

Influencia de la cantidad de ácido empleado. Tabla y Gráfico N^o 5.-

Extinción en función de la concentración de vanadio.- Tabla y Gráfico N^o 6.-

Transmisión en función de para varias concentraciones de vanadio. Tabla y Gráfico N^o 7.-

Efecto de la temperatura. Variación de la extinción con el tiempo.-

Interferencia del hierro. Tabla y Gráfico N^o 8.- Estudio de otras interferencias.-

Técnica aconsejada para la determinación de vanadio en aguas mediante la reacción entre la ácido sódica y el complejo vanadio-oxina.-

Resumen.- Bibliografía.- Índice.-

IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACION DEL VANADIO EN AGUAS

INTRODUCCION: No se ha encontrado en toda la bibliografía consultada (2), referencia sobre la presencia de vanadio en las aguas, exceptuándose dos casos en que se cita este elemento, sin entrar en consideraciones de orden bioquímico. Esto se comprende fácilmente como dice Agsoder (28) dado que no es muy aventurado afirmar, que la composición química completa y exacta de las aguas de la mayoría de los servicios de abastecimiento del mundo no se conocen, exceptuando el caso de las aguas minerales, que por razones de interés médico han sido bien estudiadas.-

Se explica esta omisión teniendo en cuenta las dificultades y limitaciones que hay que vencer en un análisis cualitativo completo de una solución que contiene más de veinte cationes y aniones (algunos en una proporción ínfima) ya que no le resta importancia a su valoración desde el punto de vista sanitario.-

En 1917, al analizar en el laboratorio de U.S. de la Nación las aguas de la región de Bell Ville (prova. de Chu), se señaló por primera vez en el país la presencia de vanadio en ellas, dando motivo a que en este laboratorio se iniciaran estudios referentes a este tema, tales como: a) la determinación del vanadio en aguas de otras regiones del país; b) la eliminación de di

cho elemento y c) la acción que tiene sobre los organismos (1).-

La técnica empleada en un principio en el mencionado laboratorio, era la de Sareswill (3) que se basa en la coloración rojiza que adquieren las sales de vanadio en medio ácido, al ser tratadas por peróxido de hidrógeno. La coloración obtenida se comparaba con una serie de patrones de concentración conocida. La poca sensibilidad de la reacción obligaba a concentrar un volumen más o menos grande de agua (1 lit ó 2 lit., con otros inconvenientes, como ser el tiempo insumido, la precipitación de sales, etc., etc.-

La frecuencia con que se observa la presencia de vanadio en las aguas profundas de nuestro país, especialmente en las de la llamada "Formación Pampeana" (4), hace necesario un método de investigación y determinación cuantitativa de este elemento, rápido, suficientemente exacto y que evite la evaporación de volúmenes más o menos grandes para concentrar la muestra, operación imprescindible en los métodos utilizados.-

En el presente trabajo se estudia la aplicación de la reacción de la azida sódica con el complejo V-oxina en medio clorofórmico para la valoración espectrofotométrica del vanadio en aguas de consumo, que evita los inconvenientes anteriormente señalados.-

ACCION DEL VANADIO SOBRE EL UNIAZISMO

GENERALIDADES. Si se observa el mundo vegetal (5) en su ciclo de vida se completa con la intervencion preponderante del agua, se encuentra la siguiente particularidad: muchas especies vegetales prosperan y desarrollan perfectamente bien, aún en presencia de sustancias o cuerpos químicos que deben considerarse como tóxicos para otras especies vegetales. Así la cebada es envenenada (49) (en un medio de cultivo, cuando se utiliza una sal de vanadio en la proporción del 0,01 %, en cambio el *Aspergillus niger* sería por el contrario favorecido en su desarrollo, (50) - (51). También muchos organismos inferiores se adaptan a la presencia de algún elemento químico característico, si bien estos elementos pueden ser tóxicos para otros organismos microscópicos.-

Se conoce así perfectamente el efecto tóxicoacumulativo ocasionado por concentraciones muy pequeñas de ciertos elementos activos desde el punto de vista biológico, que pueden ser inocuos o hasta favorables, por ejemplo: iodo, flúor e inversamente pueden tener una influencia nociva al encontrarse naturalmente en algunas aguas, como por ejemplo: arsénico, o que pueden incorporarse accidentalmente a ellas como sucede con el plomo. La ausencia de pequeñas cantidades de ciertos elementos, en otros casos puede tener una importancia fi-

biológica considerable.-

En los organismos superiores y en especial el hombre cuya vida se desarrolla a expensas de los reinos animal y vegetal, se observan en su composición distintos elementos químicos, algunos de los cuales deben considerarse esenciales para su subsistencia, mientras -- que otros deben su presencia a causas accidentales. Y es así que Lemargay (43) dice haber encontrado rastros de vanadio en el excremento normal y algunos autores lo hallaron en la leche (52), ciertos tejidos animales (53) y en cenizas de algunas plantas (54) mientras que Henne (44) ha comprobado que algunos organismos contienen vanadio como elemento constitutivo del mismo.-

Sobre el conjunto de 93 elementos químicos que constituyen el total de los cuerpos simples conocidos, solamente se han hallado 20 de ellos en la composición química del organismo humano, dentro del cual -- vienen cumpliendo distintas funciones vitales.-

Se observa que los elementos de peso atómico elevado, entran en proporciones ínfimas en la constitución del organismo humano, como ser: I₂, Br₂, Fe, Mn, As, y Cu; no así con los elementos de bajo peso atómico, como ser: Na, Mg, Ca, y en menor proporción K, con los cuales el ser mantiene sus condiciones fundamentales.

Con respecto a dichos elementos -- químicos y considerando que el vanadio no es común en las

agua de consumo, (si bien se nota su presencia en aguas profundas y en porcentajes elevados 3 mg/l) se llega a la conclusión de que seguramente, algunos de los elementos citados son inocuos o indiferentes para el organismo, mientras otros son tóxicos.-

La toxicología establece en líneas generales, que los elementos o compuestos químicos son -- tanto más tóxicos, cuanto más rara es su presencia "en -- las aguas, suelo y organismo" y, considerando (5), que la toxicidad es variable de individuo a individuo (tratándose de elementos disueltos en el agua) más aún puede ser fluenciada su acción tóxica, por los otros compuestos salinos de las mismas.-

a) ACCIÓN TERAPÉUTICA: Algunos autores, entre ellos Weber (41) aseguran que las sales de vanadio poseen notables propiedades, antisépticas, en cambio Bokorny (34) -- sostiene que tal acción es poco intensa.-

Los compuestos de vanadio, como -- transportadores de oxígeno (acciones catalíticas) pueden actuar y por ello fueron empleados en inyecciones, con la esperanza de, que pudiese actuar como transportador de oxígeno en la sangre; han sido recomendados en todos los casos en que la combustión y asimilación parece disminuir: en la diabetes disminuye en una mitad la proporción del -- azúcar (6).-

Al agregado continuo de dosis tole

rables de vanadio aumenta el peso (7), dado que influye - en los fenómenos de la digestión estimulando el apetito, - por tal motivo se trató de aplicarlo para cebar cerdos. -

Priestley (42) y Gangee sostienen que la acción del vanadio es semejante a la del arsénico.

Algunos médicos han adoptado las sales de vanadio con buen éxito en la cura de la clorosis de la anemia y en las curas de las úlceras de origen tuberculoso (Laran (35), Lyonnet, Martz, Martín, (36), etc.

Weber (41) recomienda bajo el nombre de "Vanadin" (una solución de clorato de sodio y una sal de vanadio no especificada) como remedio contra la tuberculosis (como así también el cáncer) con el uso de las sales de vanadio, practicando luego un exámen en determinadas condiciones. -

Durand (45), Azéna y Fied (46) dicen que el vanadio puede reemplazar al cobre y fósforo en la sangre de las "acidias" y moluscos, cumpliendo un rol análogo al del hierro en la hemoglobina. -

Lindgreen (47) pone en evidencia un "ciclo natural del vanadio" que hace intervenir a este elemento en los tres reinos de la naturaleza. -

Levaditi (38) Hall y Kropp (39), - Urbain y Levaditi (40), W. Stillians y otros han estudiado el valor de las sales de vanadio en el tratamiento de

la sífilis encontrando que tienen una acción específica.-

Se ha comprobado también que la toxicidad de ciertos alcaloides puede ser combatida por el ácidovanádico (Al).-

Según L. Fournier, es eficaz usando-
lo bajo forma de complejo con el ácido tártrico dado --
que las inyecciones de vanadato de sodio, solo tienen en
cambio, acción terapéutica en dosis muy próximas a la tó-
xica.-

El hombre puede ingerir hasta 60 mg
y la mujer 40 mg de hexavanadato de sodio o bien 10 mg de
tetraavanadato de sodio sin ningún trastorno, existiendo -
en el comercio algunos compuestos de vanadio para uso me-
dicinal, como ser: "Vanaderain", "Citrosodano", "Vanadin",
etc.-

b) ACCIÓN TÓXICA: Varias experiencias se han realiza-
do para confirmar si el vanadio es o no realmente tóxico
para el hombre y los animales, ya sea por su acción inme-
diata o tardía (acción acumulativa).-

Así en su trabajo de tesis M. Qui-
rin (1906) realiza experiencias (que fueron controladas -
por M.E. Guérin y Meyer de Wanev), con conejos, perros y
cobayos empleando el metavanadato de sodio al que "inyec-
taba por vía subcutánea", observando que el vanadio actu-
ba sobre los movimientos cardíacos produciendo hipotermia

y diarrea. En la autopsia, comprueba que los órganos no presentaban, en la generalidad de los casos, lesiones apreciables, la sangre no se modificaba (confirmado por Vancoran (45)) y que además el vanadio no se acumulaba en el organismo dado que era eliminado rápido y cuantitativamente por los riñones en el término de las 48 horas.-

Barthe (13), piensa que se debe prestar más atención en la acción tóxica del vanadio, pues luego del estudio realizado de los trabajos de Jardim, Ceyto, de Coimbra (1905), Gouin y Andouard (que experimentan con el vanadato de sodio) llegó a la conclusión que impide la asimilación.-

J. Priestley (8) encontró que el vanadio es tóxico y los síntomas que distinguen su envenenamiento son: depresión general, parálisis de los centros respiratorios, convulsiones, somnolencia, excrementos sanguinolentos y flúidos, mucus en los intestinos, disminución de la temperatura y pulso retardado.-

Estudios modernos efectuados por F.A.Petty ponen de manifiesto que el pentóxido de vanadio es irritante de las vías respiratorias y los compuestos de vanadio causan, "por ingestión", vómitos, ansiedad, ptialismo, hiperperistaltismo y diarrea (14,15,16,17).-

Después de una dosis mortal, por vía oral (2-4 mg de vanadio bajo formas de vanadatos solubles produce el envenenamiento dentro de 2 a 4 días), el

sistema nervioso central queda afectado; se produce somnolencia, parálisis de las patas posteriores, convulsiones crónicas y coma. En los animales intoxicados por el vanadato de sodio, los pulmones e intestino están hiperémicos, en cambio la médula ósea, el cerebro, la médula espinal, están algo menos congestionados. Hay además enteritis con ligera degeneración adiposa del hígado y riñones e hipertrofia del bazo.-

Jackson (9) ocupándose de "vanadismo", (cuya bibliografía es muy limitada), dice que el envenenamiento crónico puede producirse en los animales; habiendo observado además síntomas de intoxicación en profesionales (10) y en obreros de la industria del acero que manipulan con frecuencia compuestos de vanadio.-

El "vanadismo" suele atacar los pulmones, los riñones y el intestino. Aparece la anemia, hemorragias pulmonares, a menudo acompañadas de tuberculosis, digestiones difíciles, inflamación de los riñones y perturbaciones del sistema nervioso. La orina puede contener albúmina, sangre, etc. El síntoma más constante de la intoxicación por vanadio ("vanadismo") es una tos seca persistente.-

Recomienda el citado autor una amplia ventilación y el uso de respiradores o troneras (11) (12) en el "vanadismo", en cambio, en la intoxicación aguda, el uso del ferrocianuro de potasio y tanino, ya --

que con la acidez estomacal, daría un compuesto de vanadilo poco soluble.-

Se ha comprobado también que las sales de vanadio son tóxicas para el crecimiento y desarrollo de los vegetales (20). El vanadio es más o menos tóxico según el compuesto en que se encuentre (18).-

Según las experiencias de Larnuth, verificadas en ranas y ratas, la acción tóxica de los ortovanadatos, es mucho menor que las correspondientes combinaciones meta y piro, siendo esta última la más tóxica de todas.-

La dosis de 1 a 2 mg de V_2O_5 o de VO_3NH_4 por Kg de animal, tiene acción tóxica, mientras que se necesita de 18 a 20 mg de sulfato de vanadilo de 30 a 40 mg de hexavanadato de sodio para obtener igual acción.

Según Quirin, el vanadio es tóxico a la dosis de 5 a 12 mg por Kg de animal.-

Diversos autores indican que la dosis tóxica oscila entre 100-120 mg de V_2O_5 .-

Priestley dice que la dosis mortal por Kg de conejo varía entre 9 y 14 mg de V_2O_5 .-

Patty da como dosis mortal del pentóxido de vanadio y del metavanadato de amonio, expresada en V_2O_5 , para ratas, cobayos, conejos, etc. del orden -- del 1 a 2 mg por Kg; el vanadato de sodio y el sulfato de vanadilo son algo menos tóxicos. Los síntomas aparecen --

cuando se agrega el vanadato a la dieta en la proporción de 22 ppm o de 50 ppm pero no se observen cuando la cantidad es de 25 ppm.-

En trabajos sobre la toxicidad comparada, se encuentran los efectuados por Faulk y Maxon -- (19), quienes realizando ensayos comparativos con los elementos químicos As, Se, Fe, V, Mo (utilizando ratas blancas en las experiencias),--establecieron el siguiente ór-- de toxicidad: As, Fe, Mo, V, Se. Solo nos resta citar como corolario los trabajos efectuados en los Laboratorios de U.S. de la Nación (22), con el objeto de estudiar experimentalmente la acción que sobre el organismo tienen las sales solubles de vanadio.-

Dichas experiencias se han efectuado empleando soluciones de diversas concentraciones, de cloruro de vanadilo o de metavanadato de sodio, ya sea por vía digestiva o hipodérmica, utilizando cobayos como animales de experiencia.-

En los ensayos por vía digestiva se han suministrado dosis diarias de 3 y 5 mg de cloruro de vanadilo y de 0,5 hasta 8 mg de metavanadato de sodio; en las experiencias por vía hipodérmica, se han inyectado soluciones de metavanadato de sodio de concentración variable, entre 20 y 50 mg diarios.-

En todos los casos se ha anotado el estado del animal, peso, temperatura, etc. y en los --

que tenía lugar la muerte, la autopsia ha sido completada con el análisis de los líquidos de secreción, así como con la investigación de vanadio en las diversas vísceras del animal.-

De las experiencias realizadas, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1) Que es indiscutible la acción tóxica de las sales de vanadio.-

2) Que es más tóxico el vanadio en las combinaciones en que este elemento funciona como anión; el metavanadato de sodio, es más tóxico que el cloruro de vanadilo.-

3) Que el vanadio no parece acumularse en el organismo, al menos como lo hacen otros tóxicos y que su eliminación es rápida, lo que resulta de los análisis verificados sobre las vísceras.-

4) El metavanadato de sodio por ingestión bucal, es tolerado en dosis hasta de 12 mg por kg de animal; una dosis de 250 mg por kg lo mata después de 24 a 60 horas de la ingestión; en cambio, la dosis tolerada de metavanadato de sodio por vía hipodérmica, se eleva a 25 mg por kg de animal y son necesarios 45 mg por kg para matar el animal en 24 horas.-

5) El vanadio, al estado de anión, ingerido por vía bucal actúa sobre los pulmones, hígado, estómago, intestino, bazo y riñones.-

EL VANADIO EN AGUAS DE LA REPUBLICA ARGENTINA

En el año 1917 Abel Ayerza, profesor de Clínica Médica de la Facultad de Ciencias Médicas de Bs.As., dió la voz de alarma llamando la atención a las autoridades y a los profesionales sobre la importancia -- real que tenía este problema higiénico (23). Sin embargo médicos de Rosario discutieron y pidieron para ellos la prioridad del descubrimiento de esta endemia. Fue H. Coyneches el primero que sospechó en el año 1913, que el arsénico era el causante del mal de Ayerza, y señaló la presencia de un metal no muy común en las aguas: el vanadio, elemento que acompañaba al arsénico en la zona de Bell Ville en forma constante.-

Se conocen solamente dos casos de la presencia de vanadio en aguas extranjeras: A.A. Hayes (24) y G. Witz y F. Grand (25).-

En cuanto a su descubrimiento cabe indicar, como bien dice A. Pusso, que: "sospechó la presencia de otro cuerpo que luego resultaría ser el vanadio por las perturbaciones que notaba en algunas reacciones, pero que no trató de determinar", en cambio pertenece este mérito al Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, ya que la determinación química (26) se hizo en el año 1917. Dejándose constancia del hallazgo de este elemento el 25 de Agosto de 1917 en una comunicación a la --

Asociación Química Argentina (27). Es interesante destacar, que la coloración azul-violeta que se observa al practicar la determinación de nitratos en el agua de Bell Ville por el método de Grandval y Lajoux, llamó la atención del ayudante de Laboratorio J. Viviani, y con el fin de encontrar la causa de dicha anomalía se realizaron investigaciones que permitieron establecer la presencia de vanadio que era el causante de la interferencia observada

El método inicialmente adoptado para la valoración del vanadio en aguas de la República Argentina ha sido el colorimétrico que se realiza en base a la reacción de Warther que utiliza agua oxigenada al 5 % y extracción con éter (35).-

La comprobación de la presencia de vanadio en las aguas de referencia tiene gran importancia por cuanto es la primera vez que se le individualiza en las aguas de nuestro país, dado que no se encuentra en la bibliografía argentina de ese entonces: E. Herrero Ducloux (36), "Estudios químicos en la República Argentina"; Enrique E. del Arca (37), "Aguas minerales del país".-

Veinte años después Loyarte R.S., director del Instituto de Física de la Universidad de La Plata, conjuntamente con Recoder H., químico de Obras Sanitarias de la Nación demostraron espectrográficamente en dicho Instituto la presencia de ese metal, prueba irrefutable para quienes todavía no creían que ese elemento e-

bandera realmente en nuestras aguas subterráneas (28).-
 Existen yacimientos de vanadio en la provincia de Córdoba:
 se ha señalado su presencia en el carbón de piedra de "La
 Rafaelita" de Mendoza (29) y en las cenizas del petróleo
 de Comodoro Rivadavia (30) llegando en algunas a concen-
 traciones bastante elevadas (31)(32). Sobre este problema
 nos puede orientar hasta cierto punto el origen posible -
 de las aguas subterráneas.-

Así en Entre Ríos no se acusa la -
 existencia de vanadio, como tampoco en Corrientes, sien-
 tras que en la provincia de Bs.As. y parte de Córdoba, la
 presencia de vanadio es constante aumentando su contenido
 en las aguas hacia el oeste de la provincia de Bs.As.-

En algunas regiones del país nues-
 tra población hace uso de agua que contiene 3 mg/l y aún
 más de vanadio cuya acción no está perfectamente documen-
 tada pues hay que vigilar la salud de la población con a-
 guas de más de 0,5 mg/l, tratando de observar si esas a-
 guas acarrear o no alguna perturbación (3).-

Si viene ya disuelto en las aguas
 que se originan en otros lugares o si se encuentra en las
 capas de arcilla, etc., de donde es solubilizado por aque-
 llas, es un problema en estudio que se debe documentar de
 modo fehaciente con la colaboración de un geólogo, pues -
 debe ser relacionado con los estudios del flúor, porque -
 también guarda una cierta relación entre sí, los conteni-

dos de flúor, de arsénico y vanadio -

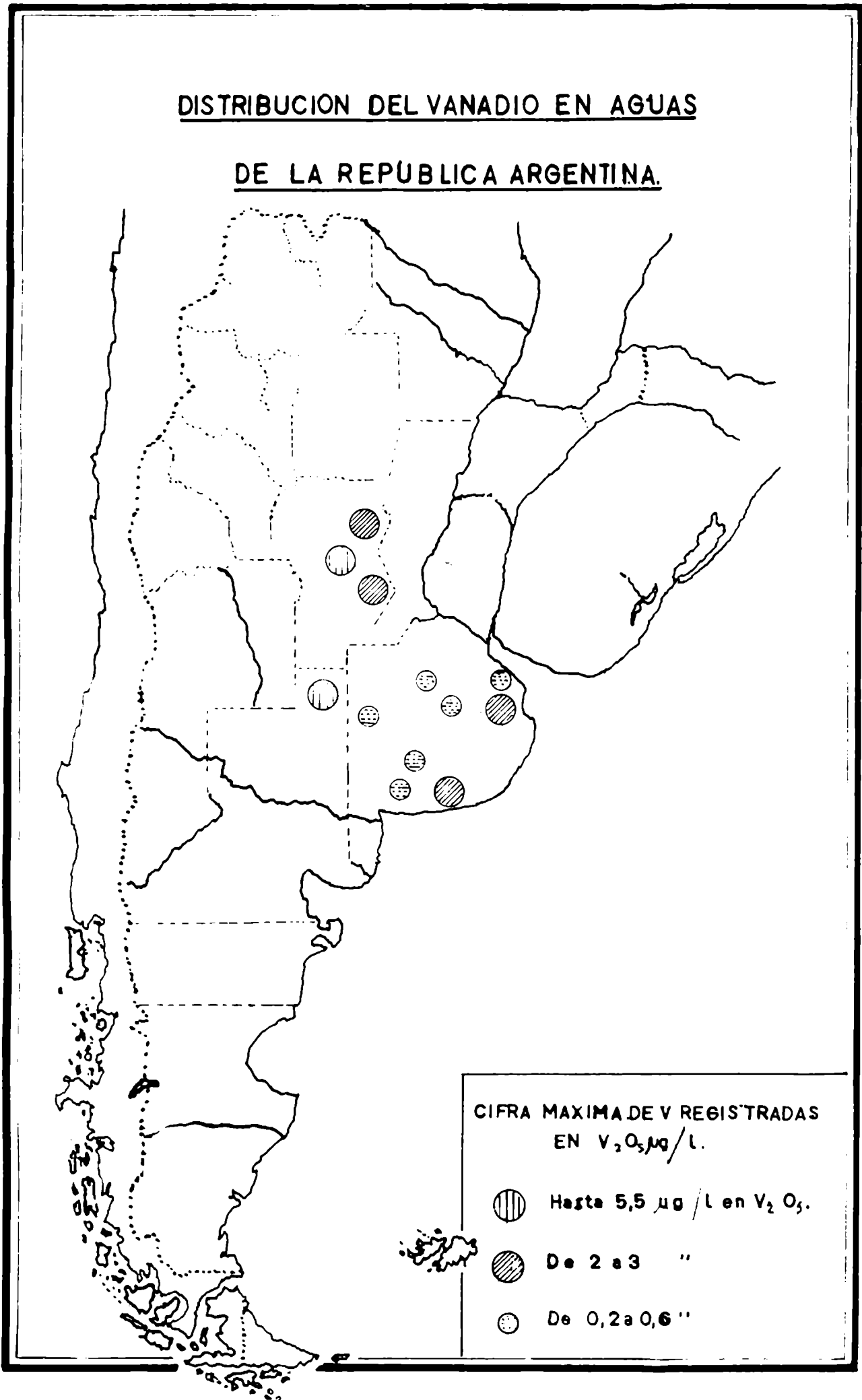
Las aguas de la zona de Bell Ville disminuyen su contenido de arsénico y vanadio hacia Mar Chiquita y Santa Fe, mientras que para algunas regiones del Sur y Sudoeste, mantienen elevadas concentraciones de aquellos elementos.-

Se comprobó que la riqueza de estas aguas en arsénico y vanadio es proporcional a su contenido en bicarbonatos de sodio y en aquellas en que predominan las sales de calcio y magnesio, el arsénico y vanadio disminuyen marcadamente, hasta no revelarse en algunas muestras.-

Investigaciones posteriores demostraron que acompañan al arsénico con la siguiente característica química: generalmente las aguas de la zona de Bell Ville contienen más arsénico que vanadio, pero en otras regiones del país, por ej. General Riego en La Pampa y Balcarce en la Provincia de Buenos Aires, se encuentra más vanadio que arsénico, llegando en algunas regiones a concentraciones muy elevadas, como puede verse en el mapa adjunto.-

DISTRIBUCION DEL VANADIO EN AGUAS

DE LA REPUBLICA ARGENTINA.



ANÁLISIS COLORIMÉTRICO

La variación de la intensidad de color con la concentración de cada componente de un sistema, forma la base del llamado "análisis colorimétrico".-

La intensidad de color es comparada con soluciones que contienen cantidades conocidas de la sustancia en cuestión, tratadas del mismo modo.-

El análisis químico fotométrico, que contiene como caso particular al colorimétrico, está basado en la medida de la cantidad de luz absorbida por una solución coloreada (colorimetría, espectrofotometría), o por una suspensión (turbidimetría) o por la cantidad de luz difractada por una suspensión (nephelometría).-

En colorimetría se emplea generalmente luz blanca natural o artificial, efectuándose las determinaciones con un aparato simple denominado "colorímetro".-

En espectrofotometría, en cambio, se emplea luz de longitud de onda definida, que se extiende desde la región infra-roja hasta la ultravioleta del espectro debiendo utilizarse por consiguiente, aparatos más complicados, conocidos con el nombre de "espectrofotómetros".-

FUNDAMENTOS DEL ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO

El análisis fotométrico se basa en la medición de la luz absorbida por una solución coloreada.-

Puede obtenerse directamente la concentración correspondiente a una solución coloreada, pero si la solución que se quiere determinar es incolora, se puede a menudo transformarla en un compuesto coloreado gracias a una reacción química.-

Al atravesar un haz de luz monocromática de longitud de onda λ un medio homogéneo, una parte es reflejada I_r , otra absorbida I_a y finalmente una tercera transmitida I_t , cumpliéndose la siguiente ecuación:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (1)$$

Como en muchos casos el valor I_r puede ser desechado:

$$I_0 = I_a + I_t$$

Leyes de Lambert

Lambert investigó en 1760 la relación existente entre la luz I_0 y la I_t .-

1) La cantidad de luz monocromática absorbida por un cuerpo, es proporcional a la intensidad de la luz incidente o sea que la relación entre la I_t y la I_0 es constante

$$I_t = I_0 \cdot a \quad \text{ó} \quad \frac{I_t}{I_0} = a \quad (3)$$

2) "La intensidad de la luz transmitida disminuye en progresión geométrica a medida que el espesor de la capa atravesada aumenta en progresión aritmética. Por consiguiente, capas equivalentes en espesor, de una misma sustancia, absorberán la misma fracción de luz incidente."

De acuerdo con la segunda ley de Lambert:

$$I_t = I_0 \cdot a^{-l} \quad (4)$$

donde l indica el espesor de la capa.-

Si I_0 es la intensidad de luz incidente de longitud de onda λ que atraviesa una capa infinitamente delgada dl , la disminución de intensidad dI de luz incidente es proporcional a la I_0 y dl .-

$$dI = -K \cdot I_0 \cdot dl \quad (5)$$

donde K es un factor de proporcionalidad.

$$\text{Integrando: } \int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K \int_0^l dl$$

$$\text{tenemos: } \ln \frac{I_t}{I_0} = -K \cdot l \quad I_t = I_0 \cdot e^{-Kl} \quad (6)$$

La constante K suele llamarse "índice de absorción" ó "coeficiente de absorción".-

Pasando a base 10:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0,4343 Kl} = I_0 \cdot 10^{-K'l} \quad (7)$$

Bunsen y Roscoe llaman "coeficiente de extinción" k' , el recíproco del valor del espesor de la capa expresado en cm en que I_t es igual a $1/10$ de I_0 .

$$\frac{I_t}{I_0} = 0,1 = 10^{-k'l} \quad \text{ó} \quad k'l = 1 \quad \text{y} \quad k' = \frac{1}{l}$$

La extinción E está dada por $E = kt = \log \frac{I_0}{I_t}$

Ley de Beer

Beer en 1852 estudió la aplicación de las leyes de Lambert a las soluciones, en particular, la influencia de las soluciones coloreadas sobre la luz transmitida o absorbida.-

Estableció que existe la misma relación entre la transmisión y la concentración, que Lambert ya había hallado entre la transmisión y el espesor.-

Por consiguiente la ley de Beer puede escribirse:

$$I_t = I_0 \cdot a^{-c} \quad (8)$$

donde c indica la concentración. Cuando $c = 1$, queda la ecuación (8) igual a (3) y se tiene

$$dI = -k_1 \cdot I \cdot dc \quad (9)$$

En la cual dc indica una variación infinitamente pequeña de la concentración.-

Integrando la ecuación (9) entre la I_t y la I_0 , se tiene:

$$I_t = I_0 e^{-k_1 \cdot c} \quad (10)$$

Pasando a base 10:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0,4343 K_c} = I_0 \cdot 10^{-K' \rho} \quad (11)$$

De la combinación de (7) y (11) resulta $I_t = I_0 \cdot 10^{-K' \rho c}$

que constituye la ecuación fundamental de la colorimetría y espectrofotometría, conocida con el nombre de la ley de Lambert y Beer (58).-

ESPECTROFOTOMETRO FOTOMETRICO DE CUANAO

La espectrofotometría de absorción es considerada desde hace tiempo como un método rápido y sensible para la determinación cuantitativa de muchas sustancias.-

El aparato empleado es de tipo espectrofotométrico, empleando una luz de determinada longitud de onda, en vez de una luz blanca, natural o artificial, como en el caso de los colorímetros comunes.-

Además de ser mucho más complejo y sensible, puede trabajarse con él en la zona del ultravioleta del espectro, con otros aparatos es siempre muy engorroso sino imposible.-

Para obtener resultados exactos, el aparato empleado debe cumplir dos requisitos:

1).- La muestra debe estar iluminada con una luz de tal pureza que la absorción, medida por el dispositivo fa

34

fotoeléctrico, corresponda sensiblemente con la que se obtendría si se tratara de una luz monocromática ideal.-

B).- Esa luz monocromática debe conseguirse con suficiente intensidad, como para permitir su medición exacta por medio del sistema fotoeléctrico empleado.-

Estas condiciones son cumplidas por el Espectrofotómetro Fotoeléctrico de Beckman (59).-

Sus características esenciales están descritas a continuación:

a) Fuente de luz.-

Constituida por una lámpara de filamento de tungsteno, cuya luz abarca longitudes de onda comprendidas entre 320 a 1000 mμ.-

b) Monocromatización de la luz.-

Los rayos de luz, provenientes de la lámpara A, son reflejados sucesivamente por un espejo condensador aluminado B y un espejo diagonal C, llegando a la ranura de entrada D del sistema óptico del aparato - ampliado 5 veces.-

De ahí están dirigidos hacia un espejo colimador E, esférico y aluminado; quedan reflejados con mucha aberración, lo que aumenta el ancho de la banda espectral de luz, la cual atraviesa entonces un prisma de cuarzo F, cuya superficie posterior está recubierta de aluminio.-

SISTEMA OPTICO DEL ESPECTROFOTOMETRO

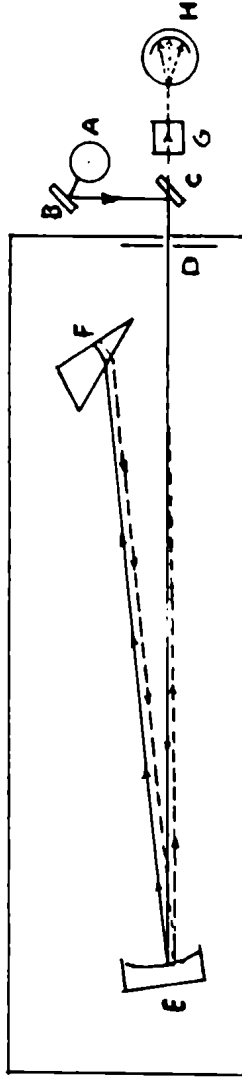


figura 1.

Según la posición que se hace adoptar al prisma, por medio de un mecanismo sencillo, se obtienen rayos de luz de una longitud de onda definida, entre 200 y 2000 mμ, indicada por una escala ad-hoc, observable a través de una ventanita situada en la parte superior del aparato.-

Desde el prisma, los rayos efectúan un camino similar al descrito indicado por la línea llena, pero en sentido opuesto al de la línea punteada.-

Finalmente sale del sistema monocromatizador por una ranura ubicada algo más arriba de la de entrada (60).-

c) Medición fotoeléctrica de la absorción.-

Los rayos de luz de longitud de onda seleccionada por medio del sistema óptico descrito, atraviesan entonces las celdas U que contienen las soluciones en un espesor determinado y llegan finalmente hasta una célula fotoeléctrica H de gran sensibilidad.-

Los datos referentes al % de transmisión resultantes, se leen en una escala situada al lado de la escala de medición de onda ya mencionada.-

1. 1. 1. 1. 1.

- GENERALIDADES -

Se han empleado diversos métodos colorimétricos para la determinación del V.-

Recientemente Vanossi (61) estudió la identificación del V mediante la acción de la azida zó dica con el complejo V-oxina.-

Esta acción permite determinar la presencia de una cantidad de V algo menor de lo que se puede comprobar con la oxina directamente, pues es mucho más sensible.-

En el libro de Yos (62) y de Snell (63) figura la bibliografía desde 1877 hasta 1922 en lo que se refiere a reacciones cualitativas y cuantitativas para el V, lo mismo en la obra "Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale" de la Unión Internacional de Química (1938) (72). Entre las distintas reacciones propuestas se destacan por su sensibilidad y facilidad de ejecución la de Abel M. (64) y Feigl (65). Esta última reacción a pesar de su gran sensibilidad (concentración límite 1/4.000.000) presenta el inconveniente de la interferencia de los sulfatos.-

Abarca desde la aplicación de reagentes, dextrosa, cupferrón, pirrol, agua oxigenada en distintas concentraciones, etc., hasta las reacciones basadas en el efecto catalítico del V en la oxidación de di-

versos compuestos orgánicos (picroestequina, anilina, p. fe netidina), por el bromato de potasio y el clorato de potasio (64), todas estas reacciones son muy sensibles.-

Como ejemplo de esta gran sensibilidad, se puede citar que L. Szabelledy y M. Ajtai (66), dicen que con su reacción catalítica para el V es posible revelar la presencia de este elemento cuando está a una concentración límite de 1/50.000.000.000.-

La reacción más utilizada por diversos autores es la de peróxido de hidrógeno con distintas concentraciones, también con el fosfotúngstico-molibdeno y con una sustancia tóxica, compleja como la estricnina.-

La identificación colorimétrica -- del V ha abarcado gran variedad de muestras, desde aceros, tierras, minerales, aleaciones, etc.-

A partir de la última década empieza una nueva etapa en el desarrollo de la colorimetría y se entra en el amplio campo de la espectrofotometría.-

IDENTIFICACION DEL VANADIO MEDIANTE EL EMPLEO DE LA

OXINA

La oxina (8-hidroxiquinolina) tiene varias aplicaciones en el análisis químico, algunas de ellas de gran valor.-

Berg (67) ha publicado un resumen

completo hasta 1935 a este respecto.-

Creese citarse el caso del V que da con la oxina un oxinato soluble en cloroformo al que colora, estudiado por R. Montequi y M. Gallego (68).-

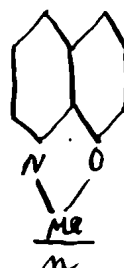
Estos autores dicen que su reacción está basada en la formación de un quelato entre la o-oxiquinoleína y el V en solución débilmente acética; este quelato es extraíble por el cloroformo el cual toma coloración violeta.-

Señalan los autores que la intensidad de la coloración producida no es proporcional a la concentración del V, lo que ha sido además comprobado por Bach (69).-

El producto negro obtenido al precipitar un vanadato, con o-oxiquinoleína; se puede representar por la fórmula $(C_9H_8ON)_4V_2O_3$, se cree que una sustancia como ésta, es la resultante de la unión de un anión débil con un agrupamiento oximetálico; no se debe considerar como salino sino como una combinación órgano-metálica.-

Este complejo sería del tipo:

$n = \text{valencia del catión}$



que como todos los de su clase son insolubles en ácido acético diluido y en agua.-

Feigl F. (70) le atribuye más bien a una fórmula desarrollada que correspondería a la sal de la oxina con el ácido tetravanádico.-

Pero es de hacer notar que la reacción no es específica.-

La intensidad de la coloración no es proporcional a la concentración de V, pues en algunos casos no es creciente para concentraciones progresivas de vanadio.-

La concentración límite de esta reacción es 1/500.000.-

Bach identificó el V contenido en aguas cuando está en una concentración 1/12.000.000 substituyendo el cloroformo por alcohol isocamílico, con grandes ventajas, pues se obtiene una intensa coloración roja si en el agua en cuestión se provocaba la formación del "chelato" entre la o-oxiquinoleína y el V presente en ella.-

Se cree que la función del alcohol isocamílico quizás no sea la de un simple disolvente y cabe por eso la posibilidad de que el V actúe como inductor de oxidación para el alcohol y la o-oxiquinoleína.-

Esto estaría de acuerdo con los --

trabajos de Szabelledy y Ajtai M. (71) que observaron que la función catalizadora del V aumenta notablemente cuando este elemento forma un "chelato" con la o-oxiquinoleína.-

Resulta interesante estudiar la posibilidad de aplicar la reacción de la azida sódica en la determinación cuantitativa del V en aguas.-

La reacción con la azida sódica -- permite determinar la presencia de una cantidad de V algo menor de la que se puede reconocer con la oxina directamente, debido a que la reacción es más sensible pues el color del complejo V-oxiazida se distingue mejor de otros colores que pudieran interferir a simple vista.-

El V-oxina al cabo de algunos minutos pasa a verde en la capa cloroformica debido al agregado de la azida sódica y se transforma en el complejo que llama Vanossi (61) V-oxiazida.-

En soluciones extremadamente diluidas de V se puede caracterizar -- dice el autor -- 0,8 a -- 1 ug de V en 100 ml de solución.-

La sensibilidad disminuye a mayor acidez acética y tanto más si la acidez es mineral, un exceso de oxina da al cloroformo una coloración amarillenta que disminuye la perceptibilidad del color del V-oxina -- (tanto más amarillo cuanto mayor es la acidez).-

El exceso de azida no afecta, pero

13

sí el defecto que para altas concentraciones de V, lo lleva a un color indefinido por resultar una mezcla de colores en el período en que la reacción se va desarrollando al pasar de V-oxina a V-oxinazida.-

En la Tabla adjunta, se dan una serie de reac--
ciones para la identificación del Vanadio y a continua--
ción de las mismas figuran las correspondientes citas -
bibliográficas.-

VANADIO	REACTIVOS		CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN	SENSIBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRE	FÓRMULA				
V ⁺⁵	Cloruro de amonio sólido.	Cl NH ₄	pp. bl. crist. visto al microscopio en solución neutra.	Límite de identificación: 0,6 ug.	---	1 (1)
V ⁺⁵	Acetato de plomo + NH ₄ Ac.	Pb(CH ₃ COO) ₂	pp. bl. crist.	Concent. Límite: 1: 33.000	Interfieren: V, Mo	(2) (3) 5 (4) (5) (6).
V ⁺⁵	Pirrocatequina sat. + anilina o p-terrasina	C ₆ H ₄ (OH) ₂	pp. crist. negro visto al microscopio.	---	La reacción se repite: Mo, V, W.	(7) (8) 6 (9) (10) (11) (12)
V ⁺³	Fisogalol + o-Toluidina	C ₆ H ₃ (OH) ₃	pp. crist. negro visto al microscopio.	---	---	(13) (14) 3 (15)
V ⁺⁵	Hidroxiquinolona (sol. en 2% AcH) + Tart. de Na	C ₉ H ₆ N(OH)	Reacc. de pp. al to- que, debilmente acido a ebullición con pp. negro.	Límite de identificación: 0,20 ug - en una gota de 0,03 ml. <u>Cons. lí</u> <u>mite: 1: 150.000</u>	Reacción similar: <u>La r. da:</u> <u>Fe</u>	(16) 2 (17)

VARIABLE	REACTIVOS		CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN	SENSIBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRE	FÓRMULA				
V ⁵	Nitrato de Ag.	NO_3Ag	pp. crist. color visto al microscopio en med. debilm. de. a t° 20° pp. am. ja 100° pp. m. ranja.	Límite de Identificación: 0,07 μg	---	1 (18)
V	Nitrato telúrico.	NO_3Te	pp. crist. coloreado - visto al microscopio en med. debilm. de. pp. naranja; en solución. negra pp. bl.	Límite de Identificación: 0,07 μg	---	1 (19)
V ⁴	Ácido fosfomolibdico	$\text{H}_7\text{P}(\text{MO}_2)_6$	Reacc. de pp. coloreada sobre placa de Mg colana, en medio fuertemente alc. pp. azul.	Límite de Identificación: 0,00 μg en una gota de 0,03 ml. Cons. Lím. 1: 97000	Interferencia: Co^{+3} , Pd^{+2} , Co^{+2} , Sn^{+2} , Sb^{+3} .	2 (20) 2 (21)
V ⁴	Cupferrita	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}(\text{NO})\text{OH}$	Reacc. de pp. coloreado de rojo en tubo de ensayo, en med. debilm. de. de.	Lím. de Identificación: 5 μg en 5 ml Cons. Lím. 1: 1.000.000 (Kodak) Lím. de Id. 2000 en 5 ml Cons. Lím. 1: 250000 (Turner)	Con reacción semejantes: Cu , Fe , Ni , Zr , Th .	(22) X25 (24) X25 6 (26) X27

NÚMERO	REACTIVOS		CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN	REPRODUCIBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRE	FÓRMULA				
V-3	Urotropina - (sat. en H ₂ O) NH ₄ SCN (sat. en H ₂ O).	(CH ₂) ₆ N ₄	Visto debajo del mi- croscopio pp. crist. coloreado de rojo.	---	En reacción se señaló: Fe ³⁺ , Mo ⁶⁺ , Interferen- Co, Cu, Zn, In.	(28) (29) (30)
V-5	Tetrametil- diaminodifor- fórmilmetano.	CH ₂ [C ₆ H ₄ NH ₂] ₂	pp. coloreado de ama- rillo en tubo de en- sayo en medio debili- mente ácido a la t. 20°	Límite de Idem. 125 ug en 5 ml de la soluc. Con. Lfm. 1:100000	En reacc. gene- ralmente Mo ₄ , VO ₄ .	(31) (32) (33)
V-8	Alumina 0.1 g	C ₂₂ H ₁₉ O ₃ (NH) ₃	En tubo de ensayo pp. coloreado de rojo.	---	---	(34) (35) (36)
V-5	Paraosustancia (sol.) + - Benzilamina + H ₂ SO ₄ (1:5)	C ₆ H ₄ (OH) ₂	Visto al microscopio pp. crist. coloreado de amarillo en med. debilment. ácido.	---	En reacción se señaló: VI, VVI. Mo, V.	(37) (38) (39)
V-3	5, 7 - Dibro- mo (6) hidro- quinolona sat. en alcoh. sol.	C ₉ H ₅ ON Br ₂	En placa de porcel. na para ensayos al toque, en med. debili- mento ácido pp. coloreado marroón.	Límite de Idem. 3 ug. en una so- luc. de 0.03 ml. Con. Lfm. 1:10000	En reacción se señaló: Fe ³⁺ , Mo.	(40) (41) (42)

VANADIO	REACTIVOS		CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN	SOLUBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRE	FÓRMULA				
V ⁺⁵	Asul de Metileno 0,25 %	$C_{16}H_{18}N_3SO_2$	pp. con coloración azul.	—	<p>Den reacc. con: Interferen: V. Interferen: Co⁺⁴, Hg^{IV}, Ir, Pd, Pt, Au, Mo, Cr₂O₇²⁻, SCN⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(OH)₆³⁻</p>	(43) 3 (44) (45)
V ⁺⁵	Tiosulfato de sodio (1% en H ₂ O) + H ₂ O ₂ (0,27%) + 2 Cl ₂ Ba (25% en H ₂ O) + 0,1 N HAc rec. por parado.	$Ba_2S_2O_3$	En tubo de ensayo reacción catalítica con pp. blanco.	<p>Liq. de Identifi: 1,25 mg en 5ml. de la soluc. Cons. Liq. 1: 4.000.000</p>	<p>Den reacc. con me jante: W, Mo, Ta, Zr, Th.</p>	(46)(47) 4 (48)(49)
V ⁺⁵	Peroxido de hidrógeno 1%	H ₂ O ₂	En placa de porcelana, reac. con color. roja a la temp. 20° en med. 30 H ₂ .	<p>Liq. de Identifi: 1,5 mg en una gota de 0,03 ml. Cons. Liq. 1: 20.000 muy sensible</p>	<p>Interferen: Co⁺⁴, MoO₄, CrO₄²⁻, I⁻, Zn²⁺, Reacción recomendada.</p>	(50) (51) (52) (53) (54)

VARADJO	REACTIVOS		CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN	SENSIBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRE	FÓRMULA				
V+3	Tiocianato de Potasio	KSCN	En medio de ácido fuerte, concoloración roja.	---	Interfieren: MeAc, (COOH) ₂	(55) (56) (57)
V+5	Defenilamida en H ₂ O	(C ₆ H ₅) ₂ NH	Reacc. en tubo de ensayo con coloración violeta en medio ClH.	Lfm. de Ident. 10 ug en 5 ml. de la sol. Conc. Lfm 1: 500.000	Don reacción se mejanza; los agentes oxidantes. Interf. Fe ⁺⁺ .	(58) (59) (60)
V+5	Anilina en solución en ClH conc. o en 2-4% de H ₂ O	C ₆ H ₅ NH ₂	Reacción sobre papel de coloración azul verdosa en medio fuertem. ácido + NH ₃ da violeta.	Lfm. de Ident. 4.5 ug en una gota de 0.03 ml. Conc. Lfm. 1: 6.600	Interfieren: -- CrO ₄ ²⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻ .	(61) (62) (63) (64)
V+5	Cacotelina (sat. en H ₂ O) + Zn + ClH concent.	C ₂₀ H ₂₀ (OH) ₂ (NO ₂) ₂ N ₂ O ₃ N ₃ H	En placa de porcelana para ensayos a la gota o sob. papel en med. fuertem. ácido org. lorac. verde-rojizo.	Lfm. de Ident. 1.2 ug en una gota de 0.03 ml. sob. placa o papel. Conc. Lfm. 1: 25000. may esp. sible.	Don reacción semejante MeO ₄ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Fe ⁺⁺ + PO ₄ ³⁻ , Fe ⁺⁺ + P ⁻ , Sn ⁺⁺ Recomendada.	(65) (66) (67) (68)

VANADIO	REACTIVOS		CAPACIDAD DE LA REACCION	SENSIBILIDAD	OBSERVACIONES	REFERENCIAS
	NOMBRES	FORMULA				
V ⁺⁵	Dimetil-- glicoxima. (1% en al- cohol) + Cl ₃ Fe(1% en H ₂ O) + NH ₄ OH	CH ₃ C(NOH)-C- (NOH)-CH ₃	En placa para ensa- yes a la gota e en - tubo de ensayos a la t° de 20° coloración roja marrón.	<u>Límite Idén:</u> 12,5 ug. en 5 ml. en - tubo de ensayo <u>Conc. Lf:</u> 1:400000 (Sphrain). <u>Límite Idén:</u> 0,6 ug. en una gota de 0,02 ml sobre placa. <u>Con. Lf:</u> 1:50000 (Feigl) muy sensible.	<u>Interfieren:</u> Los agentes oxidi- dantes. exceso de CO, Ni, Fe, Mn, Cu. Reacción re- comendada.	(69) (70) 4 (71) (72)
V ⁺⁵	Acetato de bensidina.	NH ₂ -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ NH ₂ HAc.	Sobre papel en medio acético coloración - azul.	<u>Límite Idén:</u> 0,1 ug. en una gota de 0,03 ml de m. soluc. <u>Con. Lf:</u> 1:20000.	Da reacción en mezclas: CrO ₄	(73) (74) 3 (75)
V ⁺³	Parafeni- londiamid- na.	C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂	En tubo de ensayo en medio ClH a 100° coló- rac. roja y en med. acu- tre. colorac. amarilla.	<u>Límite de Idén:</u> 2,5 ug. en 5 ml. <u>Concent. Lf:</u> 1: 2.000.000.	---	(76) (77) 3 (78)
V ⁺⁵	Hidroxi-- quinolina en 6% HAc.	C ₉ H ₆ (OH)	En tubo de ensayo o micro tubo en med. AcH, extrayendo con Cl ₂ CH colorac. rojo violeta.	<u>Límite de Idén:</u> 0,2 ug. en una gota de 0,1 ml. en micro tub. <u>Conc. Lf:</u> --- 500000 <u>Con. de Id:</u> 7,5 ug en 5 ml en tubo de ensayo <u>Con. Lf:</u> 1: 666.000	Da reacción en mezclas: Me, W, Fe <u>Interfieren:</u> Fe-	(79) (80) 4 (81) (82)

BIBLIOGRAFIA

Las citas bibliográficas corresponden al resumen de reacciones más generales y sensibles aconsejadas para el vanadio.-

- (1).- BEHRENS-KLEY.- Mikrochemische Analyse, 2te. Aufl: 140 (1921).-
- (2).- FOLSHEN A.- Chem.Ztg. 53, 259 (1929).-
- (3).- Chemisches Zentralblatt.- 1929, I, 2500.-
- (4).- Chemical Abstracts.- 1929, 3135/-
- (5).- KNOFF O.- Chem. Ztg. 53, 674 (1929).-
- (6).- Chemisches Zentralblatt.- 1929, II, 1948.-
- (7).- MARTINI A.- Anales Assoc. Quimica ARG. 14, 177 (1926).-
- (8).- Chemisches Zentralblatt. 1927, I, 152.-
- (9).- Chemical Abstracts.- 1927, 367.-
- (10).- MARTINI A.- Mikrochemie 5, 63. (1928).-
- (11).- Chemisches Zentralblatt. 1928, I, 1694.-
- (12).- Chemical Abstracts.- 1930, 34.-
- (13).- MARTINI A.- Mikrochemie. 7, 231 (1929).-
- (14).- Chemisches Zentralblatt. 1929, II, 772.-
- (15).- Chemical Abstracts.- 1930, 1820.-
- (16).- KOMAROWSKY A.S. y POLUNATOW N.S., Redkie Metal 2, N4, 44 (1933).-
- (17).- Chemisches Zentralblatt.- 1934, I, 37 73.-
- (18).- BEHRENS-KLEY.- Mikrochemische Analyse, 2te, dufl: 140 (1921).-
- (19).- BEHRENS-KLEY.- Mikrochemische Analyse, 2te, Aufl: 141 (1921).-
- (20).- KOMAROWSKY A.S. y POLUNATOW N.S., Redkie Metal 2, N4, 48 (1933).-
- (21).- Chemisches Zentralblatt.- 1934, I, 3773.-

BIBLIOGRAFIA (cont.).

- (22).- RUDEJA V.G.- Anales Soc. Espan. Fis. Quim. 12, 305, 379.-
(1914).-
- (23).- Chemical Abstracts.- 1915, 2201.-
- (24).- TURNER W.A.- Am. J. Sci. (4), 41, 339. (1914).-
- 3 (25).- TURNER W.A.- Am. J. Sci., 42, 109. (1916).-
- (26).- Chemisches Zentralblatt.- 1919, I, 870.-
- (27).- Chemical Abstracts.- 1916, 1482.-
- (28).- MARTINI A.- Mikrochemie 6, 28 (1928).-
- (29).- Chemisches Zentralblatt.- 1928, I, 1894.-
- (30).- Chemical Abstracts.- 1930, 24.-
- (31).- PAPAFIG M. y GEMISTESCO H.- Ann. Sci. Univ. Jassy 16, 526
(1931).-
- (32).- Chemisches Zentralblatt. 1931, II, 2037.-
- (33).- Chemical Abstracts.- 1932, 3204.-
- (34).- YOE J.H.- J. Am. Chem. Soc. 54, 1022 (1932).-
- (35).- Chemisches Zentralblatt. 1932, I, 2614.-
- (36).- Chemical Abstracts.- 1932, 2672.-
- (37).- MARTINI A.- Mikrochemie 12, 112. (1932).-
- (38).- Chemisches Zentralblatt.- 1933, I, 977.-
- (39).- Chemical Abstracts.- 1932, 5870.-
- (40).- GUTZMUT G. y BONNIER R.- Helv. Chim. Acta 16, 239
(1933).-
- (41).- Chemisches Zentralblatt.- 1933, I, 2361.-
- (42).- Chemical Abstracts.- 1933, 2649.-
- (43).- PASSEBRINI L. y MICHELOTTI L.- Gazz. Chim. Ital. 65, 824
(1935).-
- (44).- Chemisches Zentralblatt.- 1936, I, 2595.-
- (45).- Chemical Abstracts.- 1936, 3368.-
- (46).- ABEL A.- Z. Elektrochem. 19, 400 (1915).-

13

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (47).- FEIGL.- F. Z. Angew.Chem.-44, 741, (1931).-
- (48).- Chemisches Zentralblatt.- 1931, II, 2035.-
- (49).- Chemical Abstracts.- 1931, 41.-
- (50).- WENTHILL G.- J.prakt. chem. 85, 195 (1861).-
- (51).- MEYER J. y PASLETTA A.- Z.Anal. Chem. 69, 15 (1926).-
- (52).- Chemisches Zentralblatt.- 1926, II, 2329.-
- (53).- Chemical Abstracts.- 1927, 32.-
- (54).- FEIGL.- qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Etc, Aufl. 193. (1935).-
- (55).- BONGIOVANNI C.- Boll.chim. farm 42, 789 (1910).-
- (56).- Chemisches Zentralblatt. 1910, II, 1890.-
- (57).- Chemical Abstracts.- 1911, 1890.-
- (58).- MAURIO L.- Ann.Chim.Anal.Chim-appl, 23, 47 (1918).-
- (59).- Chemisches Zentralblatt.- 1918, II, 311.-
- (60).- Chemical Abstracts.- 1918, 1221.-
- (61).- TANANAKFF N.A. y PANTCHOLSKHO G.A.- Zhur.Russ. Fiz.Khim. obshchestva 61, 1051 (1929).-
- (62).- Chemisches Zentralblatt.- 1929, I, 412.-
- (63).- Chemical Abstracts.- 1929, 567.-
- (64).- CATALANO L.N.- Anales soc.quim.arg. 22, 102 B (1934).-
- (65).- FEIGL.- qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Etc, Aufl. 194.(1935).-
- (66).- LEPLAINE F.- Helv.Chim.Acta 14, 1266.(1931).-
- (67).- Chemisches Zentralblatt.- 1932, I, 1124.-
- (68).- Chemical Abstracts.- 1932, 937.-
- (69).- LEPLAINE F.- Helv.Chim.Acta 14, 1266. (1931).-
- (70).- Chemisches Zentralblatt.- 1932, I, 1124.-
- (71).- Chemical Abstracts.- 1932, 937.-

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (72).- FEIGL.- Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2te, Aufl.194 (1935).-
- (73).- EPHRAIM F.- Helv.Chim. Acta 14, 1868, (1931).-
- (74).- Chemisches Zentralblatt.- 1932, 1, 1125.-
- (75).- Chemical Abstracts.- 1932, 937.-
- (76).- KATAKOUSINOS D.- Praktika Akad.Athenon 4, 448 (1932).-
- (77).- Chemisches Zentralblatt.- 1932, 1, 845.-
- (78).- Chemical Abstracts.- 1932, 5275.-
- (79).- MONTAUDI R. y GALLEGO E.- Anales Soc. españ.fis.quim. 32, 134, (1934).-
- (80).- Chemisches Zentralblatt.- 1934, 11, 2866.-
- (81).- Chemical Abstracts.- 1934, 3409.-
- (82).- FEIGL.- Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2te, Aufl.196.(1935).-

-.-.-.-.-.-.-.-.-

44

TECNICA DE VANOSI PARA LA IDENTIFICACION DE VANADIO
MEDIANTE LA REACCION DE LA AZIDA SODICA CON EL -
V-OXINA

Vanossi en su trabajo recomienda - la técnica siguiente para la determinación semicuantitativa del V en rocas, en presencia de concentraciones elevadas de otros iones sin separación previa por precipitación.-

1) Se solubilizan las bases metálicas de la roca bajo forma de cloruros.-

2) Se eliminan los iones contenidos en la solución acuosa que sean solubles en éter etílico.-

3) Se extraen los iones de V y otros de la solución acuosa como sulfocianuros y acetato de etilo.-

4) Se trata la solución de acetato de etilo con ácido tártrico para impedir la formación de oxinatos de Mo, V, y Ti y para obtener al V en solución acuosa se convierten al Co, Ni y Mn en complejos que no interfieran, por agregados de CdK.-

5) Se agrega el reactivo de oxina juntamente con el referno.-

6) Se lleva a cabo el ensayo confirmatorio con la azida sódica.-

SENSIBILIDAD: menos de 0,22 ug de V en menos de 1 ml de cloroformo.-

Dice el autor que de esta reacción no se han encontrado antecedentes y a pesar de que no se estudió el mecanismo íntimo de la misma, ni se trató de establecer la composición y estructura del compuesto, los ensayos realizados, permitieron establecer su utilidad -- con ventajas respecto de la reacción de la oxina.-

-7

EXPERIENCIAS REALIZADAS

a) Reactivos y soluciones empleadas.-

- I).- Solventes orgánicos: cloroformo puro destilado.- Cl_3CH .-
- II).- Quina: 8-oxiquinolina (p.a.) $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}$.-
- III).- Metavanadato de sodio: $\text{VO}_3\text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.- p.a.-
- IV).- Cloruro férrico: $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.a.-
- V).- Acido acético: $\text{CH}_3\text{-COOH}$.- p.a.-
- VI).- Acido nítrico: Lowens Sa. As. H_3NO_2 .-
- VII).- Acido sulfúrico: d:1,84 p.a.-
- VIII).- Papel indicador: rojo congo.-
- IX).- Solución al 10 % de quina: se disuelve 1 gramo de quina, en 10 ml de solución 5 N de ácido acético.-

La solución es estable. No debe calentarse pues la coloración se intensifica.-
- X).- Solución patrón de metavanadato de sodio:
 $(\text{VO}_3\text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$.-
Se pesa 0,391 gramos de metavanadato de sodio - para análisis, se disuelve en agua destilada y se completa el volumen hasta 1 litro 1 ml:0,1mg de vanadio.-
- XI).- Solución diluida de metavanadato de sodio: Se prepara una solución diluida a partir de la anterior (X), agregando a 10 ml agua destilada -

hasta completar el volumen a 100 ml.- 1 ml:0,01 mg de V.-

XII).- Acido sulfúrico aproximadamente 0,5 N: Se miden 14 ml de ácido sulfúrico para análisis (d:1,84), se vierte sobre agua destilada y se completa el volumen hasta 1 litro.-

XIII).- Solución de cloruro férrico: ($Cl_3Fe.6 H_2O$). Se pesan 0,242 g de cloruro férrico p.a. y se disuelve en 1 litro de agua destilada.-
1 ml de esta solución contiene 0,05 mg de ión férrico.-

b) Curva de Calibración.-

Se preparó una serie de tipos en la siguiente forma: a 11 matraces de 100 ml numerados de 0 a 10 se agregaron cantidades crecientes de la solución diluida de V (XI) anteriormente mencionada, es decir 1 ml al primero; 2 ml al segundo...10 ml al décimo. Se completó el volumen a 100 ml con agua destilada, obteniéndose así soluciones de V de 100, 200...hasta 1000 μ g por litro.-

El primer matraz sólo contiene agua destilada y constituye el "tipo 0".-

Se pasó el contenido de los matraces a una serie de vasos de precipitación de 250 ml numerados de 0 a 10. Se agregó 1 ml de la solución de oxina al -

10 % (IX) y 15 mg de oxida sódica.-

Se agitó y se llevó mediante agregados de ácido sulfúrico 0,5 N a un pH aproximadamente de 3, verificándolo con papel indicador de rojo congo. Luego se pasó a un frasco de Erlenmeyer de 300 ml sin tapa, con el agregado de 20 ml de cloroformo; se agitó durante 20 minutos en un agitador mecánico y luego se lo dejó reposar durante 30 minutos en un embudo de decantación alargado de 150 ml. Se pasó a las cubetas del espectrofotómetro de Beckman y se efectuó la determinación de la transmisión. Es decir que se prepararon varios patrones de concentraciones conocidas de V, desde 100 hasta 1.000 µg/l.-

Con los valores de las transmisiones obtenidos (ver tabla N^o 1) se construyó la curva de calibración que representa las transmisiones en función de las concentraciones de V, siendo la longitud de onda empleada 6280 Å, establecida de acuerdo con las experiencias que figuran en "Influencia del pH". La abertura del diafragma con la cual se trabajó en las experiencias de espectrofotometría fue variable desde 0,4 mm hasta 1 mm.-

La representación gráfica de los logaritmos de las transmisiones por ciento en función de la concentración de V resulta ser una recta.-

La curva obtenida (gráfico N^o 1) -

muestra que se cumple la Ley de Beer.-

Con las concentraciones de reactivos utilizadas en esta técnica, la Ley de Beer se cumple aproximadamente hasta concentraciones de V de 800 $\mu\text{g/l}$, sufriendo a partir de esa concentración una pequeña desviación.-

e) Estudio de la reacción.-

Comunmente en el estudio de un método analítico, se aplica una investigación somera e independiente a cada uno de los factores que puedan tener influencia en el resultado de la determinación. Se toma así primeramente, como variable independiente y fundamental - aquella que a "prima facie" se supone más importante; se empieza por investigar su efecto, manteniendo mientras -- tanto los otros factores en sus valores constantes, siendo casi siempre elegidos en forma arbitraria.-

En esta forma se halla el valor óptimo de la variable en estudio y en lo sucesivo se lo -- adopta definitivamente. Se toma otra de las probables variables y se la modifica hasta encontrar nuevamente el valor más conveniente.-

En forma semejante se continúa con los factores restantes.-

Este método de estudio es el más -

simple y rápido, pero se basa en la suposición de que la forma en que varía el factor estudiado no se altera fundamentalmente si se modifican los restantes factores, manteniéndose constantes durante esa parte del estudio.-

Tal imposición se cumple en forma - suficientemente aproximada en los casos en que sólo una - de las variables tiene influencia preponderante sobre los resultados: cuando esto no sucede, y el caso es más frecuente de lo que puede creerse, ese método solo permite - llegar a conclusiones parciales (73).-

TABLA N° 1

EXTINGUICION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE V.-

V mg/l	% trans.	Z ext.	% trans.	Z ext.
100	89,2	0,080	90,4	0,044
200	79,4	0,100	78,6	0,104
300	70,6	0,181	69,5	0,180
400	62,6	0,205	61,0	0,215
500	55	0,260	55	0,260
600	50	0,301	50,2	0,299
700	44	0,357	44,4	0,353
800	38,5	0,415	39,0	0,408
900	34,6	0,461	35	0,456
1000	31,2	0,506	31,8	0,498

.....

EXTINCIÓN EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE V.

Ext.

0,700

0,600

0,500

0,400

0,300

0,200

0,100

0

100

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

Vanadio $\mu\text{g}/\text{l}$.

pH: 3.

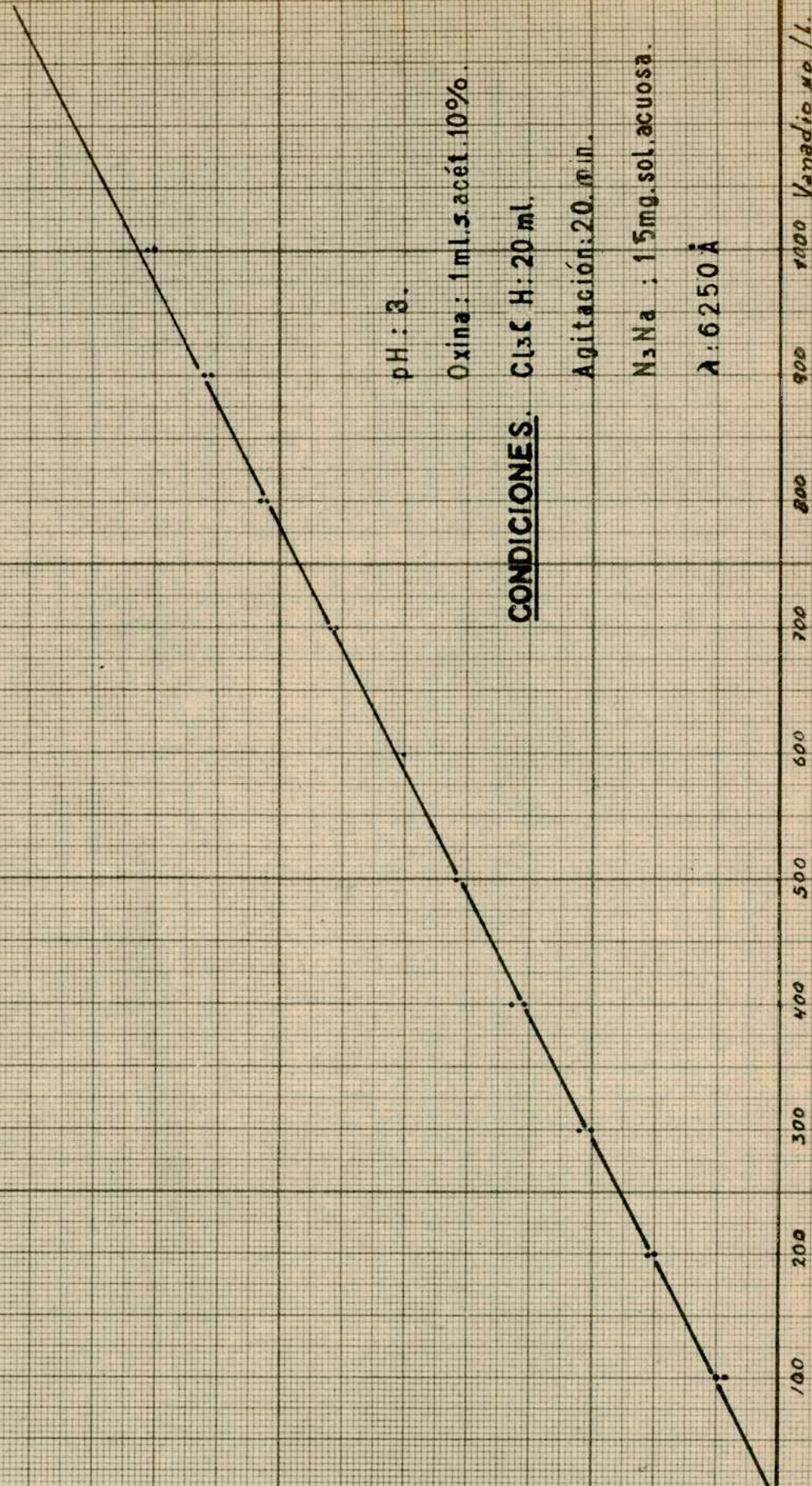
Oxina: 1 ml. s. acét. 10%.

CONDICIONES. Cl₂C H: 20 ml.

Agitación: 20. min.

N₂Na : 15 mg. sol. acuosa.

λ : 6250 Å



INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXINA EMPLEADA

Con la misma longitud de onda --
 $\lambda: 6250 \text{ \AA}$ ya establecida; se trató de encontrar que canti-
dad óptima de oxina que debe emplearse.-

En el gráfico N^o 2 se representan
las extinciones en función de la cantidad de oxina emplea-
da en la reacción para 3 concentraciones distintas conside-
rándose que a partir de 1 ml de la solución acética de o-
xina los valores que se obtienen son independientes de la
cantidad de oxina agregada, por lo que se consideró conve-
niente emplear en lo sucesivo 1 ml.-

-.EXPERIMENTOS REALIZADOS.-

Para estudiar la influencia de la
cantidad de oxina empleada se tomaron 3 series de matra-
ces de 100 ml que contenían soluciones de 100, 500, y --
1000 $\mu\text{g/l}$ de V.-

El contenido de los matraces de las
tres series se pasó a vasos de precipitación de 250 ml y
se les agregó, como indica la Tabla N^o 2, cantidades cre-
cientes, desde 0,2 hasta 2 ml, de solución acética de ox-
ina de 10 %.-

Se agregó a cada uno de ellos 15mg
de bicloruro sódico, llevando luego a pH 2 con ácido sulfúri-
co 0,5 N. empleando papel de rojo congo como indicador.-

Se pasó el contenido de los vasos

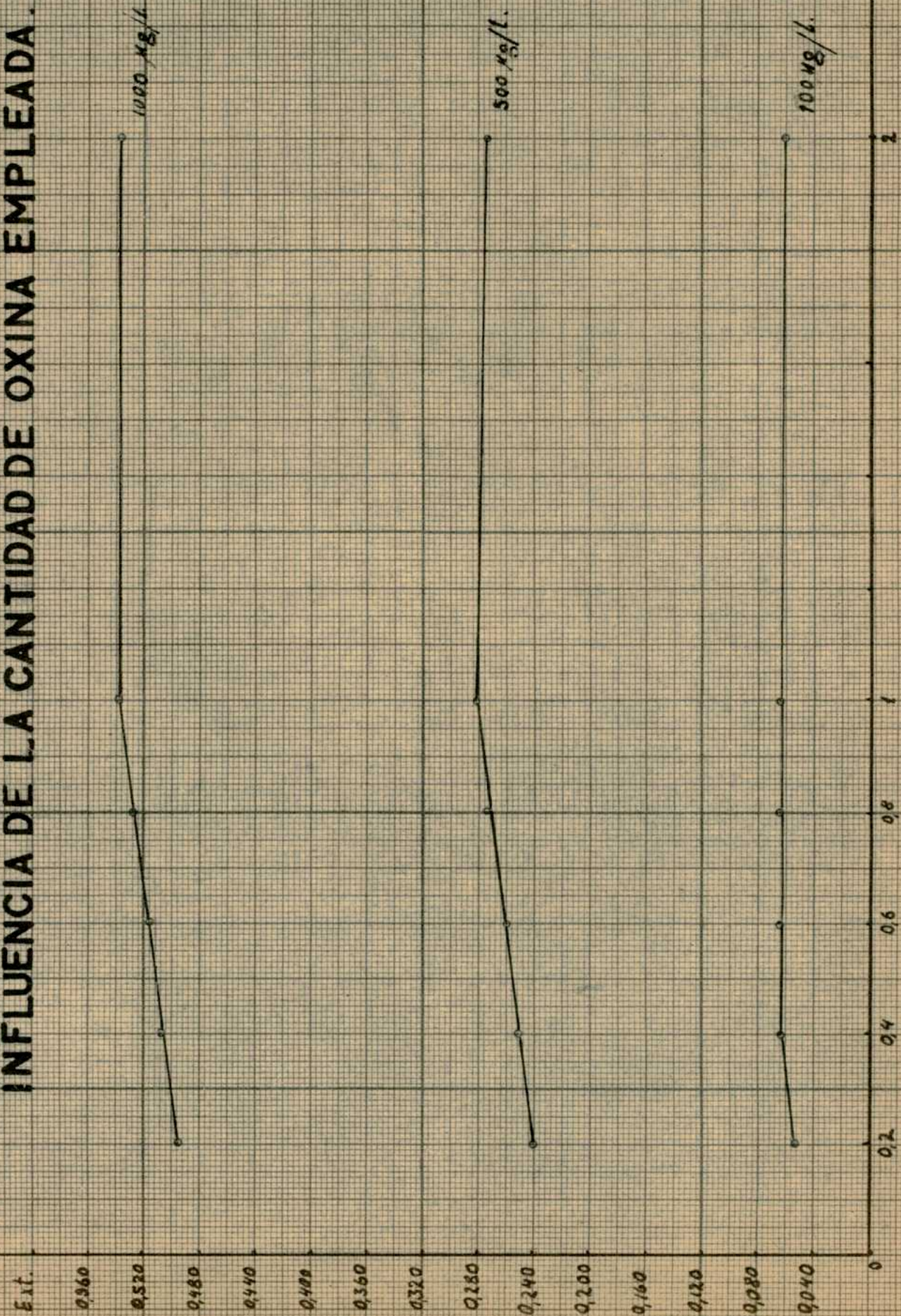
de precipitación de las 3 series a frascos de Arlenmeyer de 300 ml sin tapa, agregándoles 20 ml de cloroformo. Se lo agitó y se lo dejó reposar durante 30 minutos procediéndose a continuación a efectuar la determinación espectrofotométrica.-

TABLA N^o 2

- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXINA EMPLEADA. -

V mg/l	pH	Oxina	% trans.	E ext.
100	3	0,2	88,0	0,056
100	3	0,4	86,4	0,064
100	3	0,6	86,2	0,065
100	3	0,8	86,0	0,066
100	3	1	86,2	0,065
100	3	2	86,6	0,063
500	3	0,2	57,2	0,242
500	3	0,4	56	0,252
500	3	0,6	54,6	0,262
500	3	0,8	53,2	0,274
500	3	1	52	0,284
500	3	2	52	0,284
1000	3	0,2	31,8	0,498
1000	3	0,4	31	0,509
1000	3	0,6	30,4	0,517
1000	3	0,8	29,6	0,529
1000	3	1	29	0,538
1000	3	2	29,2	0,535

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXINA EMPLEADA.



CONDICIONES.

pH : 3.

N₃N a : 15 mg / 100 de soluc. acuosa.

Cl₃ C H : 20 ml.

Agitación: 20 min.

Oxina: sol. acét. al 10 %.

λ: 6250 Å.

ml. oxina

INFLUENCIA DEL pH

El pH suele ser un factor de mucha importancia en determinaciones analíticas.-

En el gráfico N° 3 se representa el porcentaje de transmisión en función de la longitud de onda para los distintos pH, de acuerdo con los valores -- que figuran en la Tabla N° 3.-

Se comprueba así que el pH óptimo es 4, observándose además que al acercarse a la zona de neutralidad pH:6 la coloración verde va pasando a amarillenta.-

De acuerdo con estas experiencias se estableció además que la longitud de onda óptima de máxima absorción, se encuentra a 6250 Å.-

-.EXPERIENCIAS REALIZADAS.-

Se colocó en 6 matraces de 100 ml, 6 ml de la solución diluida de metavanadato de sodio llevándose a volumen, pasándose su contenido luego a 6 vasos de precipitación de 250 ml.-

Se agregó a cada uno de ellos 1 ml de la solución de oxina al 10 % y 15 mg de azida sódica.- Por agregados de ácido sulfúrico 0,5 N e hidróxido de sodio 0,1 N y mediante un potenciómetro se los llevó a pH:2, 3, 4, 5 y 6. Con el agregado de 20 ml de cloroformo se -

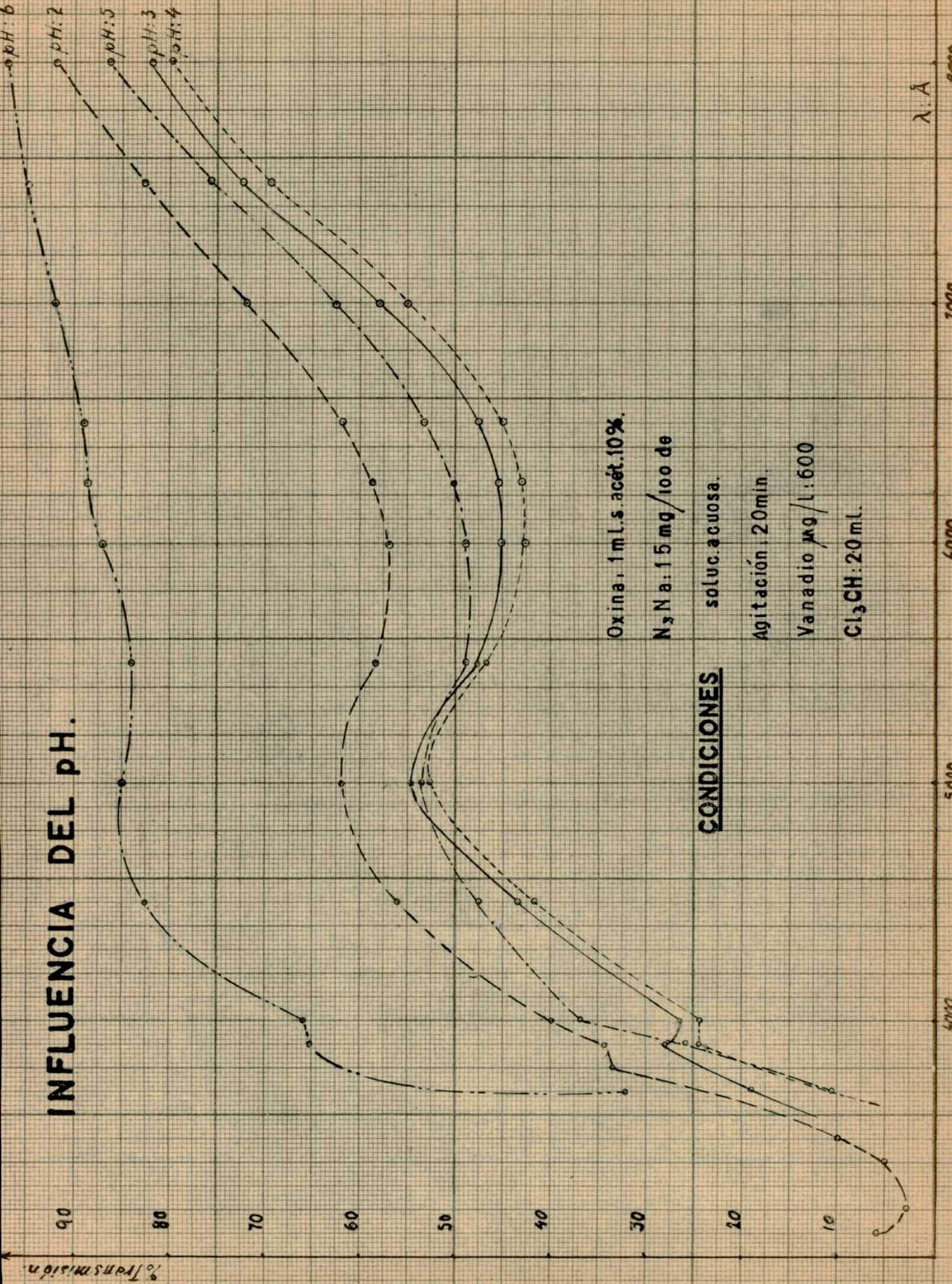
pasó el contenido de los vasos de precipitación a 6 frascos de erlenmeyer y aplicando la técnica ya descrita, se procedió a la determinación del % de transmisión en cada caso para longitudes de onda de 3000 a 8000 Å.-

TABLA N^o 8

- INFLUENCIA DEL PH PARA 600 MG/L DE VARADIG. -

Á	% DE TRANSMISION				
	PH 2	PH 3	PH 4	PH 5	PH 6
8000	91,2	84,4	79,8	66,2	97,4
7500	82,6	72,0	69,6	75,6	95
7000	72	58,0	55,2	63,2	92
6500	61,8	47,8	45,2	53,2	89,2
6250	59	45,7	43,2	50,6	88,6
6000	57	45	43	48,8	87
5500	56,2	47,8	46,9	49	84,5
5000	61,8	54,5	53	53,7	88
4500	56	43,4	41,6	47,5	82,8
4000	40	26,8	24,8	26,8	66,2
3900	39,6	28	24,8	25,7	65,5
3700	38,6	19	10,8	10,6	30,2
3500	10	0	0	0	0
3400	5	0,65	0,58	0,6	1
3300	9,2	1,0	0,9	0	1
3200	2,8	2,3	2,2	1,4	2,9
3100	5,6	5,5	5,6	4,0	7,0
3020	-	9,5	9,3	9,5	16,5

INFLUENCIA DEL pH.



VARIACION DE LA TRANSMISION EN FUNCION DEL pH

En base a las consideraciones anteriores, corroboradas por los resultados de las experiencias preliminares, se llegó a la conclusión de que la técnica en medio débilmente ácido es la que presenta mayores ventajas y que resulta suficiente por lo tanto limitarse a efectuar el estudio del método en esa zona.-

EXPERIENCIAS REALIZADAS.-

Se prepararon 5 series de soluciones con concentraciones de 200, 400, 600, 800 y 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ de V y con cada una de ellas se efectuaron las determinaciones respectivas a pH 2,3,4,5 y 6.-

En el gráfico N^o 4 que corresponde a la tabla de valores N^o 4, se representa el % de transmisión en función del pH para distintas concentraciones de V.-

Cada curva de este gráfico (N^o 4), se ha construido manteniendo constantes todas las demás variables.-

El pH se controló en todos los casos con un potenciómetro con electrodo de vidrio, los % de transmisión se midieron con el espectrofotómetro con la longitud de onda de máxima absorción λ : 6250 \AA .-

El estudio de estas curvas permite demostrar que el % de transmisión depende del pH y que la forma de la curva es la misma para las distintas concentraciones de V tomadas en las experiencias efectuadas, confirmando así que la zona de pH óptimo se encuentra a -- pH 4.-

TABLA N^o 4

- VARIACION DE LA TRANSMISION EN FUNCION DEL PH. -

V mg/l	pH	% trans.
200	2	85
400	2	70,6
600	2	58,6
800	2	48
1000	2	42,6
200	3	79,4
400	3	62,6
600	3	50
800	3	38,6
1000	3	31
200	4	76
400	4	59,8
600	4	46,6
800	4	37,4
1000	4	30,2

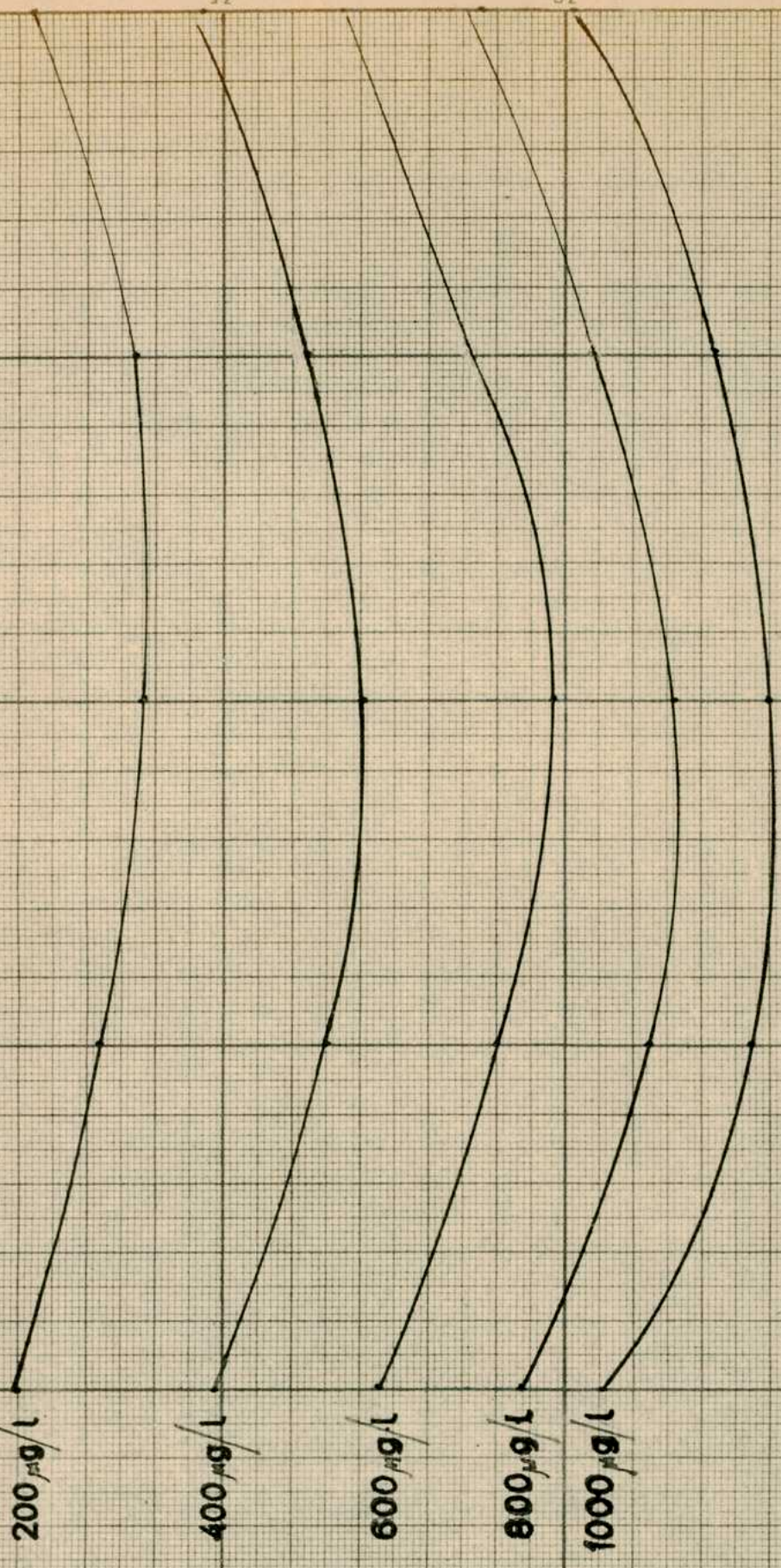
V mg/l	pH	% trans.
200	5	76,8
400	5	64
600	5	52
800	5	43,2
1000	5	34,2

V mg/l	pH	% trans.
200	6	84
400	6	71,6
600	6	61,2
800	6	51
1000	6	44,6

% Transm.

Grat. 4.

VARIACION DE LA TRANSMISION EN FUNCION DEL pH.



Oxina: 1ml. sol. acét 10%

N₃ Na: 15 mg / 100 sol. acuosa.

Cl₂CH: 20ml

Agitación: 20 min.

λ: 6250Å

CONDICIONES.

90
80
70
60
50
40
30
20
0

0 1 2 3 4 5 6

pH

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE AZIDA EMPLEADA

En un buen método colorimétrico se exige que el reactivo a emplearse sea de alta pureza, de composición definida y sobre todo que la intensidad de la coloración sea sensiblemente independiente de la cantidad de reactivo agregado, para lo cual éste debe poder añadirse en suficiente exceso, pues de ser así la medición del reactivo no necesita ser hecha con mayor precisión.-

Tampoco conviene que el reactivo - tenga una coloración apreciable, porque esto dificulta la comparación y hace disminuir la sensibilidad. Por ello, - resulta ser de interés, conocer la influencia que tiene - la cantidad de azida empleada en los valores obtenidos en la determinación.-

En el gráfico N° 5, se representan las extinciones en función de la cantidad de azida sódica de acuerdo con los valores que figuran en la tabla N° 5 - para distintas concentraciones de vanadio.-

EXPERIENCIAS REALIZADAS.-

En 5 series de matraces de 100 ml se agregaron soluciones cuyas concentraciones eran de: - 200, 400, 600, 800 y 1000 $\mu\text{g/l}$ de V.-

Se pasó a 5 series de vasos de -- precipitación de 250 ml, todos con 1 ml de oxina y se - efectuó la reacción con las siguientes cantidades de azi-

de sódica: 15, 30, 45, 60 y 75 mg! que se pesaron con una aproximación del orden de 0,0002 g.-

Se llevó a todas las soluciones a pH: 3 como ya se explicó anteriormente.-

Los resultados obtenidos muestran la influencia que tiene la cantidad de reactivo empleado sobre la intensidad de la coloración.-

La forma de las curvas indica que para las primeras cantidades de azida, ésta crece con rapidez. A partir de la cantidad media de 45 mg de azida, - las curvas tienden a hacerse más horizontales.-

EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION D. VANADIO

Establecidos los valores óptimos - para cada una de las variables que intervienen en la reacción, de acuerdo con la tabla N^o 4, se construyó el gráfico N^o 5, que muestra que la Ley de Beer se cumple satisfactoriamente.-

Tabla N^o 5

- DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE AZIDA. -

V mg/l	pH	% trans.	E ext.	
200	3	78	0,108	
400	3	61,6	0,211	15 mg
600	3	48,8	0,308	N ₃ Na
800	3	38,8	0,411	
1000	3	32	0,498	
200	3	75	0,125	
400	3	57	0,244	30 mg
600	3	44	0,357	N ₃ Na
800	3	34,6	0,461	
1000	3	27	0,569	
200	3	73	0,137	
400	3	56	0,252	45 mg
600	3	40,8	0,390	N ₃ Na
800	3	31,6	0,500	
1000	3	25,8	0,623	
200	3	72,2	0,142	
400	3	55	0,260	60 mg
600	3	39,8	0,400	N ₃ Na
800	3	30,6	0,514	
1000	3	23	0,628	
200	3	71	0,149	
400	3	53	0,276	75 mg
600	3	39	0,409	N ₃ Na
800	3	29,2	0,535	
1000	3	22	0,658	

Gráf. 5.

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE AZIDA EMPLEADA.

Ext. ↑

0,680
0,640
0,600
0,560
0,520
0,480
0,440
0,400
0,360
0,320
0,280
0,240
0,200
0,160
0,120
0,080
0,040

CONDICIONES

pH: 3

Cl₃CH: 20 ml.

Oxina, 1 ml. acét. 10%

Agitación: 20 min.

λ: 6250 Å

1000 mg/l.

800 mg/l.

600 mg/l.

400 mg/l.

200 mg/l.

mg. / 100 ml. ³⁹⁸ ₁₀₀

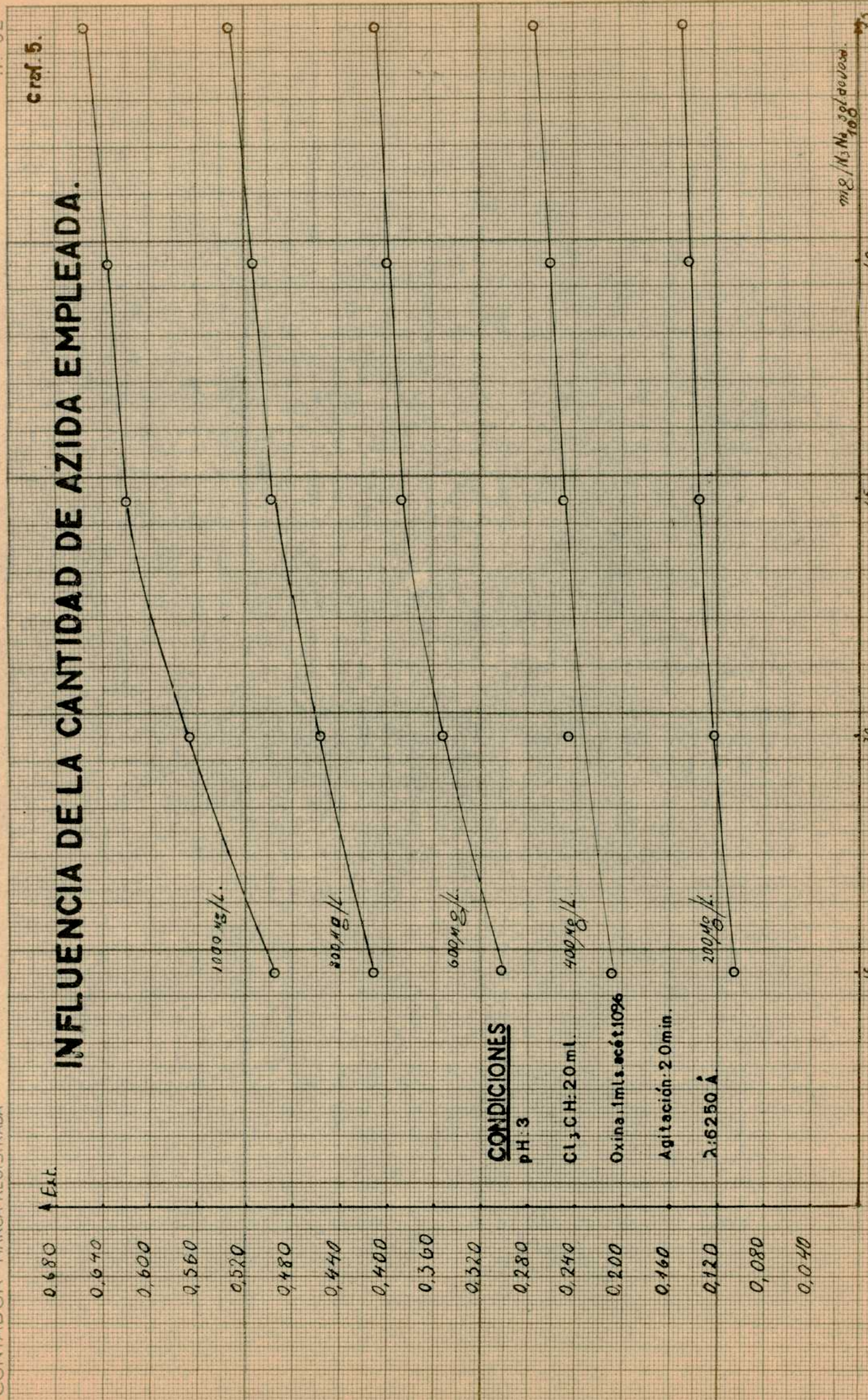
60

45

30

15

75



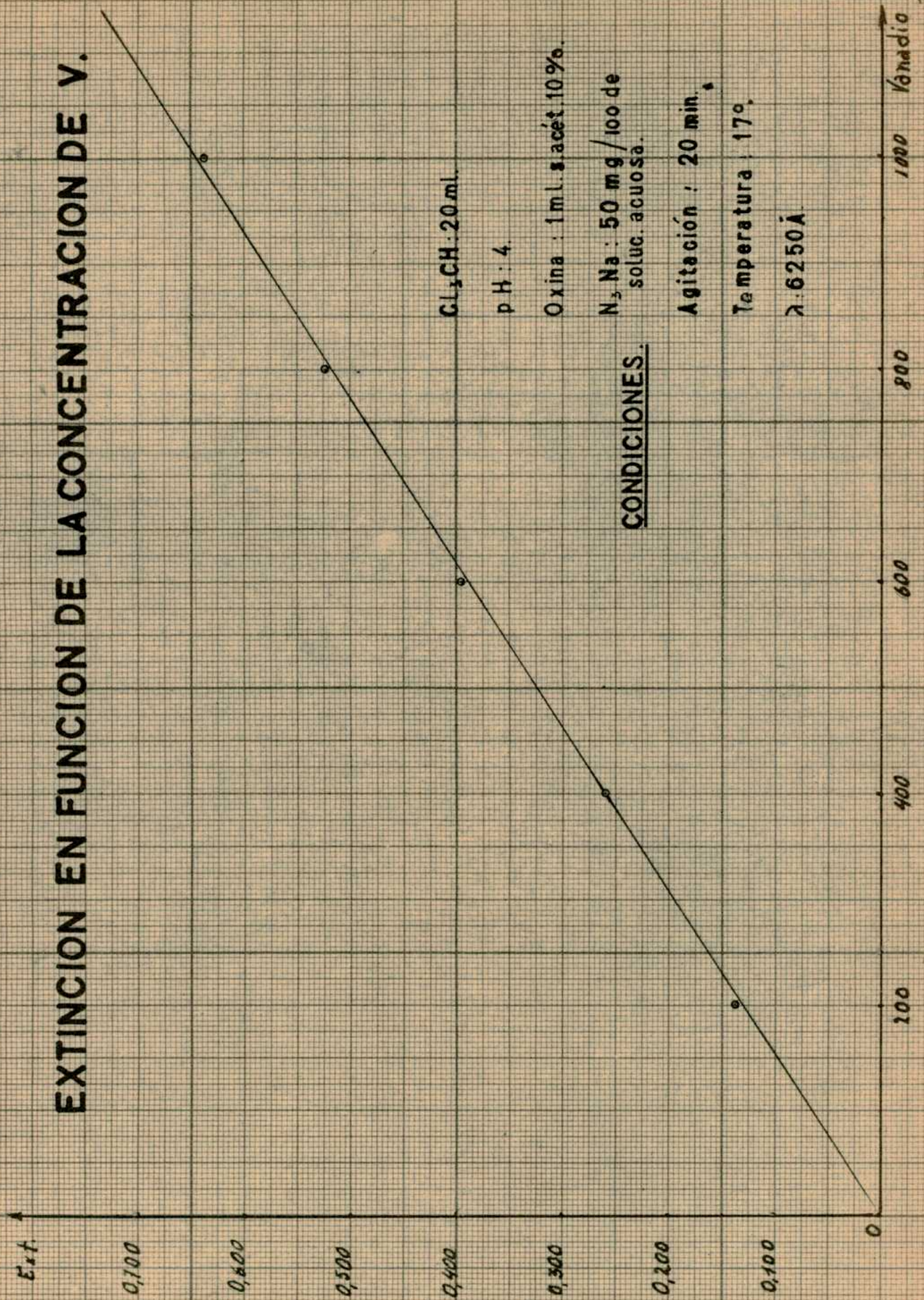
TAJLA N^o 6

-LEY DE ALER EN CONDICIONES OPTIMAS.-

V ug/l	pH	% trans.	% ext.	a
200	4	73,0	0,137	0,68
400	4	54,8	0,263	0,68
600	4	40,2	0,398	0,68
800	4	30	0,523	0,68
1000	4	25	0,630	0,64

PROMEDIO : 0,658

EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE V.



TRANSMISION EN FUNCION DE λ PARA VARIAS CONCENTRACIONES

DE VANADIO

Con los % de transmisión leídos según la tabla N^o 7 para 100, 500 y 1000 $\mu\text{g/l}$ de V, se construyen las curvas correspondientes, según puede observarse en el gráfico N^o 7, comprendidas entre las longitudes de onda de 3300 a 5000 \AA .-

Estas determinaciones se efectuaron en condiciones experimentales óptimas de pH, acidez, - agitación, etc.-

Se observa que las 3 curvas presentan los máximos y mínimos correspondientes para los mismos valores de λ .-

EFECTO DE LA TEMPERATURA

Las medidas de las transmisiones - por ciento se efectúan a una temperatura comprendida entre 14^o y 18^o C.-

Tanto a 0^o como a temperaturas mayores de 30^o afectan los resultados en general dentro de los errores del método. Temperaturas más altas parece ser que más bien aceleran un poco la formación del complejo, - aunque el cloroformo adquiere algo de opalescencia.-

Tabla N° 7

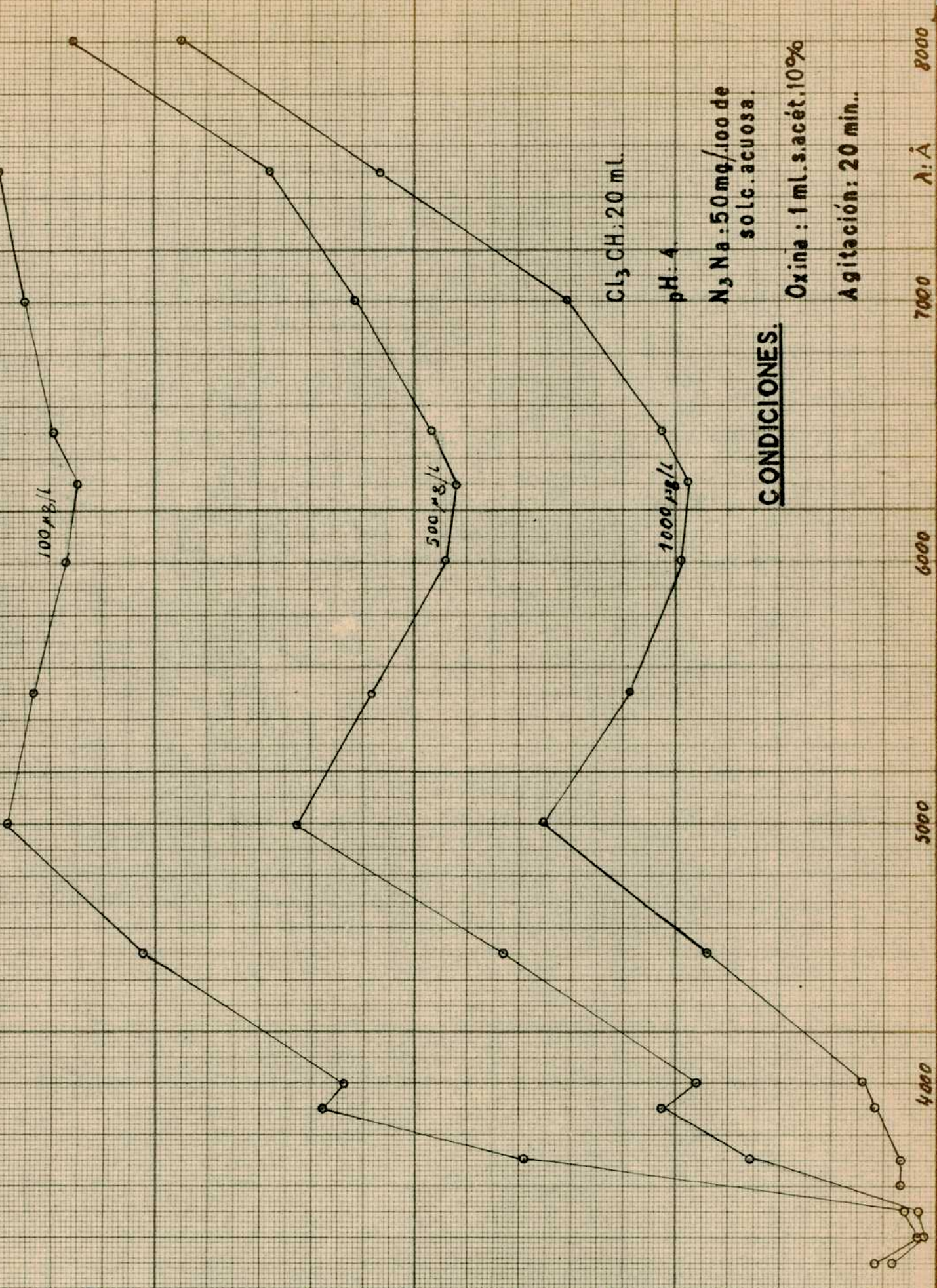
- TRANSMISION EN FUNCION DE λ PARA VARIAS CONCENTRACIONES
DE VARADIG.-

λ	% DE TRANSMISION		
	V mg/l 100, V mg/l 500, V mg/l 1000.		
8000	98,2	83,4	72,2
7500	90,2	64	53,6
7000	87,6	55,8	35,6
6500	85	48,6	25,6
6250	83	45,4	24
6000	83,8	47	24,5
5800	84,8	53,8	29,6
5600	89,2	61,4	38
4500	76,2	41,8	22,2
4000	57	22,8	7
3900	58,8	28,8	8,8
3700	39,8	18,2	3,8
3500	3	2,2	3,6
3400	1,6	0,8	0
3300	6	4	5

TRANSMISION EN FUNCION DE λ PARA VARIAS CONCENTRACIONES DE V.

TRANSMISION

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0



100 mg/L

500 mg/L

1000 mg/L

Cl₃CH: 20 ml.

pH: 4.

N₃ Na: 50 mg/100 de solc. acuosa.

Oxina: 1 ml. s. acét. 10%

Agitación: 20 min..

CONDICIONES.

8000

λ: Å

7000

6000

5000

4000

0

VARIACION DE LA EXTINCION CON EL TIEMPO

Se comprueba que el calentamiento no es necesario en las condiciones en que se trabaja, puesto que si bien el aumento de la extinción es más rápido que en frío durante los primeros minutos, los valores hallados no tienden tampoco a hacerse constantes en poco tiempo. El valor hallado previamente calentando es siempre algo superior al encontrado en la misma forma en frío.

El conjunto de experiencias citadas, ha servido para establecer condiciones óptimas en que se debe efectuar la reacción. Pasaremos ahora a estudiar las posibles interferencias.-

INTERFERENCIA DEL HIERRO

De todas las interferencias, la más importante es el ión Fe^{+++} , ya sea por el error que ocasiona, como por el hecho de tratarse de un elemento en contacto con suma frecuencia en las aguas y por ser muy difícil de separar cuantitativamente.-

Para la eliminación previa del ión, se han propuesto una serie de técnicas diversas.-

Entre las más importantes fueron ensayadas:

a) Extracción del Fe^{+++} con éter etílico, en solución -

fuertemente clorhídrica.-

b) Precipitación conjunta de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y separación por NH_4OH en caliente.-

c) Extracción con SCN^- y alcohol amílico.-

El primero es aplicable cuando existen grandes cantidades de Fe, pero no admite una separación completa.-

El segundo es aconsejado para el caso especial de la determinación en aguas: es de difícil aplicación.-

El tercero para pequeñas cantidades de Fe y aunque no presenta mayores objeciones, tiene los inconvenientes prácticos de todas las extracciones, haciendo la técnica más larga y trabajosa.-

En vista de las dificultades para separar previamente el Fe^{+++} , se intentó evitar esa interferencia, mediante un complejo apropiado.-

Se ensayaron por ello una serie de complejantes, como ser: solución de fluoruro al 10 % en frío y en caliente, de ácido cítrico al 10 %, de ácido tartárico al 10 %, de fosfato monosódico al 40 %, de tioglicolato al 1% y 3%, de ácido metafosforoso (PO_2H_3) al 50 %, de hidrosulfito de sodio y de cianuro de K al 1 %.-

No se obtuvo con ninguno de ellos buen resultado, pues lo más simple y rápido sería elimi-

nar la interferencia por reducción del Fe^{+++} , Fe^{++} con los reductores aconsejados en los métodos colorimétricos.-

En los análisis de aguas, la interferencia del Fe, puede llegar a ser con bastante frecuencia, del mismo orden que las cantidades de V a determinar

Si el complejo de hierro presentara una absorción máxima en una zona del espectro, muy alejada al correspondiente complejo del V, se tendría en cuenta que la extinción es una función aditiva de las concentraciones de los dos complejos según la Ley de Beer y por lo tanto podría determinarse las concentraciones respectivas.-

Sin embargo se comprueba que el complejo de Fe presenta una absorción máxima a una longitud de onda que coincide con la absorción máxima del complejo de V.-

En el gráfico N^o 8 se representa la transmisión en función de las longitudes de onda para el complejo Fe-oxinaida, de acuerdo con los valores que figuran en la tabla N^o 8, al efectuar la reacción en las condiciones establecidas como óptimas para la determinación del V.-

La interferencia del Fe es de mucha importancia en la determinación fotométrica.-

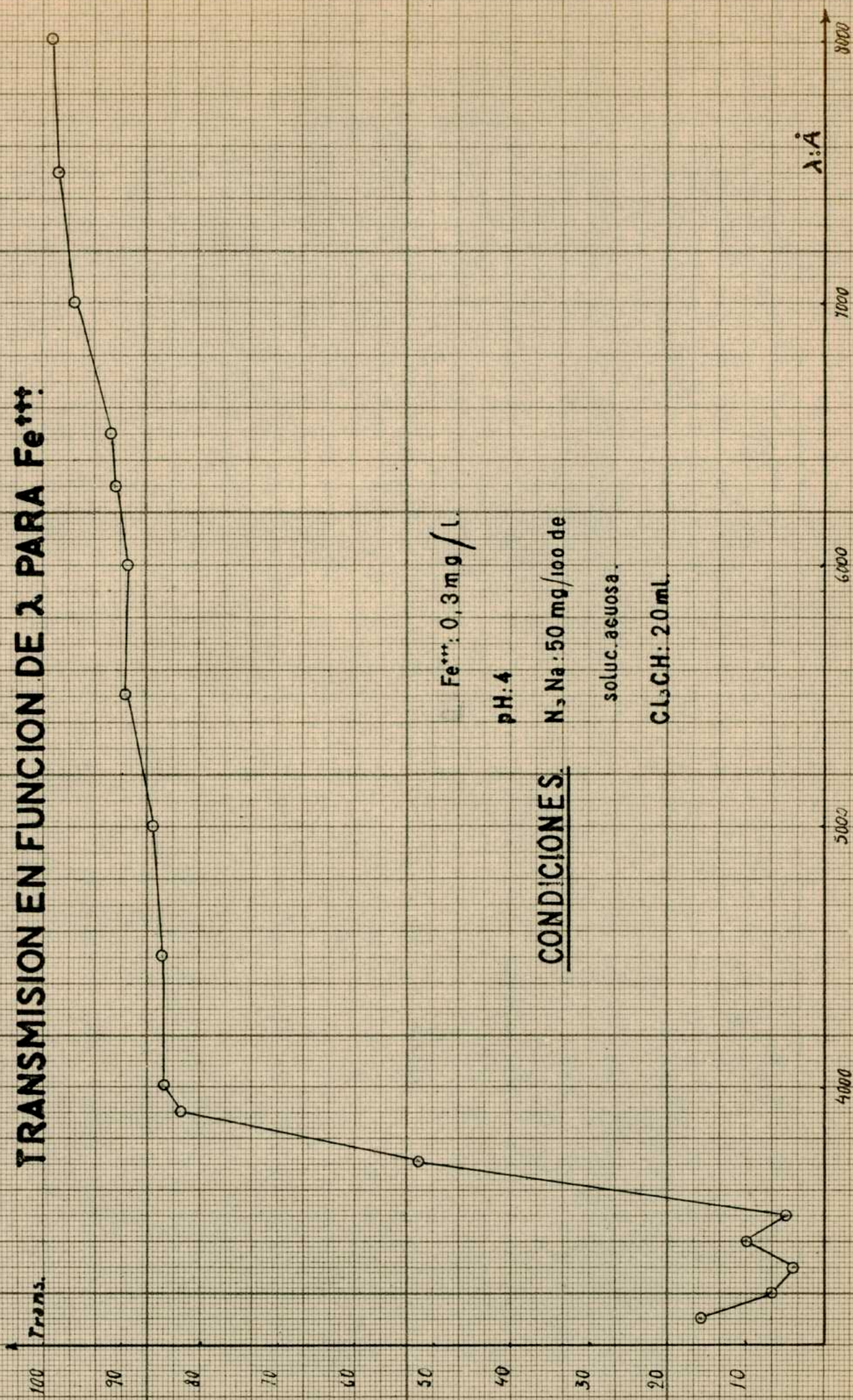
En la comparación colorimétrica directa la interferencia es todavía mayor.-

Tabla N^o 8

Curva de Calibración para 0,3 mg/l de Fe

λ	% de trans.
8000	99
7500	98
7000	96,6
6500	91,6
6280	90,6
6000	88,8
5800	89,4
5000	87
4800	85
4000	84,8
3900	83,2
3700	82,6
3500	8
3400	10
3300	3,8
3200	6,8
3100	16

TRANSMISION EN FUNCION DE λ PARA Fe^{+++}



Fe^{+++} : 0,3 mg / l.

pH: 4

N_2Na : 50 mg / 100 de soluc. acuosa.

Cl_2CH : 20 ml.

CONDICIONES.

ESTUDIO DE OTRAS INTERFERENCIAS

Se estudió la influencia que tienen en la reacción algunos iones que comúnmente se encuentran en las aguas con el objeto de determinar su posible interferencia y en caso de ser necesario, la forma de eliminarlos.-

Los límites establecidos para la potabilidad de un agua son :

Dureza total (en CO_3Ca).....	200 mg/l
Cu^{++}	0,2 "
Pb^{++}	0,05 "
Fe^{+++}	0,5 "
Mn^{++}	0,2 "
Cl^-	700 "
$\text{SO}_4^{=}$	300 "
F^-	2 "
V	0,5 "
As	0,12 "

Las posibles interferencias ensayadas, excluyendo la del hierro, fueron aquellas que pueden encontrarse en las aguas en forma habitual o que no se consideren como tales cantidades con en general mayores que las que suelen hallarse corrientemente, en especial con los iones cuya influencia es casi despreciable.-

CONCLUSIÓN: Las determinaciones realizadas con tipos de agua que se ajustasen a los valores de la tabla citada, empleando la técnica fotométrica, han sido satisfactorias.-

TÉCNICA ACONSEJADA PARA LA DETERMINACION DE VANADIO
EN SOLUCIÓN MEDIANTE LA REACCIÓN ENTRE LA AZIDA
SÓDICA Y EL COMPLEJO VANADIO-OXINA.-

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO.-

se basa en la formación de un compuesto coloreado soluble en cloroforno, por reacción de la azida sódica con el complejo vanadio-oxina.-

b) REACTIVOS Y APARATOS.-

b-1. Solución patrón de metavanadato de sodio -- ($\text{VO}_3\text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Se pesa 0,381 g de metavanadato de sodio, para análisis, se disuelve en agua destilada y se completa hasta 1 litro.-

1 ml = 0,1 mg de V

b-2. Solución diluida de metavanadato de sodio.- Se diluye 10 ml de la solución anterior a 100 ml con agua destilada.-

1 ml = 0,01 mg de V.

b-3. Solución al 10 % de oxina.-

Se disuelve 1 g de oxina, en 10 ml de solución 5 N de ácido acético.-

b-4. Ácido sulfúrico aproximadamente 0,5 N.-

Se mide 14 ml de ácido sulfúrico para análisis (d 1,84) se vierte sobre agua destilada y se completa el volumen hasta 1 litro.-

b-5. Cloroformo puro destilado. Cl_2CH_2 .-

Debe ser incoloro,-

b-6. Acido acético. CH_3COOH p.a.-

b-7. Acido sódico. Na_2

b-8. Espectro-fotómetro.-

Debe permitir efectuar la determinación de la absorción a $\lambda = 6250 \text{ \AA}$ con suficiente aproximación.-

c) CURVA DE CALIBRACION.-

c-1. Empleando la solución patrón de metavanadato de sodio (b-1) se preparan soluciones cuyas concentraciones sean: 0, 100, 200...1000 $\mu g/l$.-

c-2. Se aplica la técnica dada en (d) y se determinan las transmisiones.-

Se construye el gráfico correspondiente.-

Se puede también, dado que se cumple la Ley de Beer, determinar la constante y aplicar extinciones.-

d) TÉCNICA.-

d-1. Se mide 100 ml de la muestra y se pasa a un vaso de precipitación de 250 ml, se agrega 1 ml de solución de oxina al 10 % (b-3) con 50 mg de acido sódico. (b-7).-

d-2. Se agrega ácido sulfúrico (b-4) gota a gota hasta $ph : 4$. Se pasa a un Erlenmeyer de 300 ml sin tapa, se agrega 20 ml de cloroformo y se lo agita du

rante 20 minutos; se pasa a un embudo de decantación de 150 ml y se deja reposar 30 minutos.-

d-3. Se pasa la capa cloroformica a la cubeta del espectrofotómetro y se efectúa la determinación de la transmisión y de acuerdo con la curva de calibración se determina la concentración de vanadio de la muestra analizada.-

e) EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS.-

e-1. La concentración se da en mg/l de vanadio, - dando el resultado con dos cifras significativas.-

f), OBSERVACIONES.-

f-1. Las cubetas del espectrofotómetro deben estar bien desengrasadas, limpias y secas.-

Para ello se lavan con mezcla etérea y se secan en estufa.-

f-2. La capa cloroformica no debe presentar gotitas emulsionadas, que falzan las lecturas.-

f-3. Las lecturas deben ser hechas luego del tiempo establecido de 30 minutos y hasta 3 horas después de haber sido preparadas, pues no hay alteración.-

f-4. Si el contenido de vanadio de la muestra es mayor de 1 mg/l, se debe efectuar la dilución correspondiente.-

RESUMEN

En el presente trabajo:

1^o) Se ha efectuado una síntesis bibliográfica sobre la importancia biológica del vanadio.-

2^o) Se han recopilado métodos analíticos para la determinación del vanadio.-

3^o) Se estudió la aplicación de la reacción entre la azida sódica y el complejo vanadio-oxina para la valoración del vanadio en aguas.-

4^o) Se establecieron experimentalmente las condiciones óptimas en que debe efectuarse la reacción ya citada.

5^o) Se propone una técnica de análisis.-

Yri. P. M.

Hector F. Baraquero

BIBLIOGRAFIA

- (1).- TRILLES R.A.- Boletín de O.S.N.- Año I N^o 5. (1937).-
- (2).- BACH J.M. y TRILLES R.A.- Boletín de O.S.N.- Año IV.- N^o 38.- (1940).-
- (3).- BACH J.M. y TRILLES R.A.- Boletín de O.S.N.- Año V.- N^o 48.- (1941).-
- (4).- BACH J.M. y TRILLES R.A.- Boletín O.S.N.- Año V.N^o 50.- (1941).-
- (5).- TRILLES R.A.- Boletín de O.S.N.- Año III.- N^o 28.- (1939).-
- (6).- GUARISCHI I.- Nuova Enciclopedia de Chimica.- Tomo XII.- (III).- (1927).-
- (7).- AN. J. SYPHILIS.- I.- 347.- (1927).-
- (8).- Proc. Roy. Soc. London 24. 40.- (1876-1876).-
- (9).- The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.- Vol. III.- Pág. 479.- (1911-1912).-
- (10).- WOLFINO F.- Rass.Med.Lavoro Indust. IX.- Pág. 362-373.- (1938).-
- (11).- BUTTON.- Journ.Amer.Medic.Assoc.- (1911).- lo cita - Wilmann F.- Enciclopedia de Química Industrial.- Sec.IV.- Tomo VIII.- (1932).-
- (12).- Gewerbehyg und Gewerbekr.- 1912-13; Chem.Ztg.- (1912).- Rep. 125.- Lo cita Wilmann.-
- (13).- BARTHE L.- Toxicologie Chimique.- Paris.- Pág. 259.- (1918).-
- (14).- PATTY FRANK A.- Industrial Hygiene and Toxicology.- (1947).-
- (15).- PROBOCHER Y SAUL H.A., An.J.Syphillis 1, 347.- (1917).- Chem. Abstracts. 11, 1858.- Lo cita Patty E.A.-
- (16).- FRANK y SOXON.- J. Pharmacol 68, 454.- (1936).- Lo cita Patty E.A.-
- (17).- WOLFINO F., Rass. Med. applicata lavoro ind., 9, 362.- (1938).- J. Ind. Hyg. Toxicol., 21, 96 A (1939).- Lo cita Patty E.A.-
- (18).- LAUNY L.- Notions de Pharmacodynamie. Leçons sur la Toxicité.- Paris.- Pág. 159.- (1935).-

70

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (19).- FRANKS K., y MORAN A.L.- Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.- VI. 61., N^o 1.- Pág. 89-102.- (1937).-
- (20).- HERRERO DUCLOUX E. y CUBARADA SE. L.- Revista del Museo de La Plata.- Pág. 159.- (1911).-
- (21).- WISCHG.- Pharm. Monatsh. 10. 89.- (1929). La cita Pascal P.- Traité de Chimie Minérale.- Tomo IV.- (1933).-
- (22).- Memorias del Directorio de O.S.N.- Pág. 671.- (1928-1931).-
- (23).- AYERZA A.- Boletín de la Academia Nacional de Medicina.- Año 1, Pág. 11-41.- (1919).-
- (24).- HAYES A.A.- Proc. Am. Acad.- Boston, 10, 398.- (1874-1875).-
- (25).- WILG. y SEMOND F.- Bull. Soc. Chim.- Paris, 2, 45, 309 (1896); 2. Anal. Chem. 50.- (1891).-
- 26).- BADO A.A.- Boletín de O.S.N.- Año III. N^o 25.- (1939).-
- (27).- BADO A.A.- Anales de la Sociedad Química Argentina.- Tomo V.- Pág. 336.- (1917).-
- (28).- RECORDAR.- R.F. Boletín de O.S.N. Año III.- N^o 19 (1939).-
- (29).- KYLE J.J.J.- Anales Soc. Cientif. Arg. Bs.As.- Tomo XXXII.- Pág. 174 (1991).-
- (30).- LANGUEHANDI E. y CAMUS N.- Anales de la Soc. Cientif. Arg. Bs.As.- Tomo XXXII.- Pág. 283 (1911).-
- (31).- TRALLER H.A.- Anales del Departamento Nac. de Higiene.- Mayo y Junio de 1920.-
- (32).- TRALLER H.A.- Tesis Doctoral.- Fac. C. E. F. y N. de Bs.As.- Nov. 1919.-
- (33).- HANSENWILL.- Ann. Chem. Phys., 20, 369.- (1847).-
- (34).- HOKORNY.- Chem. Z. 28. 596.- (1804).-
- (35).- LARAN.- La presse médicale. 1. 190.- (1899).-
- (36).- LYONNET, MARTE y MARTIN.- La presse médicale.- 1 - 191.- (1899); 1 - 190 - (1899).- Apoth. Z. 14. 369. (1899).-
- (37).- BENDIER.- Nature - 188 - 438 - (1931).-
- (38).- LEVADINI.- C.R. Soc. Biol. 97 - 167 - (1927).-
- (39).- HALL Y KROG.- O.S.F. 1895 - 147.-

17

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (40).- URBAIN Y LAVADITI.- C.R.- 123 - 404.- (1931).-
- (41).- WERNE.- Pharm. Z. 43 - 667.- (1938).-
- (42).- PRIESTLEY.- Phil. Trans. 186. 495 (1876).-
Proc. Roy. Soc. Ed. 40 - (1876).-
- (43).- DEZARÇAY.- C.R. 130. 91.- (1900).-
- (44).- HERZL.- Z. Physik. Chem. 72. 494 - (1911).-
- (45).- DURAND.- Bull. Soc. Chim. 32. 538.- (1926).-
- (46).- ARANDA y PIED.- C.R. 129. 220.- (1930).-
- (47).- LINDGREN.- Geon. Geol. 18. 439 - (1923).-
- (48).- VANCORAIL.- Review. 2. 45. (1931).-
- (49).- SUZUKI.- Bull. Agric. Tokyo. 5. 513. (1903).-
- (50).- FROUIN y MARCIER.- Bull. Soc. Chim. Biol.-
1. 8. (1914).-
- (51).- JAVILLIER.- Bull. Soc. Chim. Biol. 1. 6. (1914).-
- (52).- ZUINDEN.- Lait 11. 114 - (1931).-
- (53).- CHAPMAN.- Nature. 126. 761 - (1930).-
- (54).- VON WACHTEL.- Report. Anal. Chem. 3. 170 - (1933).-
- (55).- WERTHER.- J. prakt. Chem. 83. 195. (1861).-
- (56).- HERRERO DUCLOUX E.- Los Estudios Químicos en la República Argentina.- (1910-1910).- Bs.As. (1912).-
- (57).- E. del ARCA E.- Aguas Minerales especialmente de la República Argentina.- 1910.- La este Comisión Nacional de Climatología y Aguas Minerales en "Aguas Minerales de la República Argentina".- Volumen I.- Parte General.- (1936).-
- (58).- KOLTHOFF I.E. y SANDALL E.S.- Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. pág. 645.- (1943).-
- (59).- BECKMAN A.O. y CARY H.H.- Journal of the Optical Society of América. vol. 31 - N^o 11 - 682-689.- Nov. (1941).-
- (60).- HUGHES T.R., SCHILLER F.P.Jr y SIGMUND A.E.Jr.- J. Phys. Chem. 41. 379 - 415 - (1937).-
- (61).- VANCORI B.- Anales Asociación Química Arg. 30 - 112(1942).-

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (62).- YOE J.H.- Photometric Analysis Vol.I.- Colorimetry. pág. 714 (1938).-
- (63).- SMALL F.D.- Colorimetric. Methods of Analysis. Vol. 1.- Inorganic pag. 367 (1938).-
- (64).- ABEL E.- Zeitung Elektrochemie. 19. 480. (1931).-
- (65).- FEIGL F.- Angewandte Chemie. 44. 741. (1936).-
- (66).- SZERBULEDY L. y AJTAI M.- Mikrochemie. 36.72-75 (1939).-
- (67).- BERG R.- Das O-oxychinolin (Oxin" (de la serie: "Die Chemische Analyse") XXXIV. Margosches. Böttger.(1935).-
- (68).- MONTGOMI R. y GALLEGO M.- Anales Soc. Esp. de Física y Química. 32 - 134 - (1940).-
- (69).- BASH J.M.- Anales Asociación Química Arg. 22.Nº 145.109 (1940).-
- (70).- FEIGL F.- Qualitative Analyse mit hilfe von Tüpfelreaktionen. pág. 195. (1935).-
- (71).- SZERBULEDY L. y AJTAI M.- Mikrochemie. 27. 57 (1939).-
- (72).- UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE.- (1938).-
Tables of Reagents for Inorganic Analysis.-
Tabellen der Reagenzien für anorganische analyse.-
Tableaux des Réactifs pour l'analyse minérale.-
- (73).- SMALLWOOD H.M.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19. 980(1947).-

INDICE

Sumario	pág. 9
Parte teórica	" 11
Importancia de la investigación del vanadio en aguas. Introducción.....	" 12
Acción del vanadio sobre el organismo. Generalidades.....	" 14
a) Acción terapéutica.....	" 16
b) Acción tóxica.....	" 18
El vanadio en aguas de la República Argentina.....	" 24
Mapa de distribución del vanadio en aguas de la República Argentina.....	" 28
Análisis colorimétrico.....	" 29
Fundamentos del análisis espectrofotométrico.....	" 30
Leyes de Lambert.....	" 30
Ley de Beer.....	32
Espectrofotómetro Fotoeléctrico de Cuarzo.....	" 33
a) Fuente de luz.....	" 34
b) Monocromatización de la luz.....	" 34
Sistema óptico del espectrofotómetro	" 35
Medición fotoeléctrica de la absorción.....	" 36
Parte experimental.....	" 37
Generalidades.....	" 38
Identificación del vanadio mediante el empleo de la oxina.....	" 39
Tabla de reacción de identificación del vanadio.....	" 43

I N D I C E

Bibliografía de las tablas	pág. 51
Técnica de Vanossi para la identificación de vanadio mediante la reacción de la azida sódica con el v-oxina.....	" 55
Experiencias realizadas. a) Reactivos y soluciones empleados.....	" 57
b) Curva de calibración.....	" 58
c) Estudio de la reacción.....	" 60
Tabla N ^o 1.....	" 62
Gráfico N ^o 1.....	" 63
Influencia de la cantidad de oxina empleada.....	" 64
Tabla N ^o 2.....	" 66
Gráfico N ^o 2.....	" 67
Influencia del pH.....	" 68
Tabla N ^o 3.....	" 70
Gráfico N ^o 3.....	" 71
Varicación de la transmisión en función del pH.....	72
Tabla N ^o 4.....	" 74
Gráfico N ^o 4.....	" 75
Influencia de la cantidad de azida empleada.....	" 76
Extinción en función de la concentración de vanadio.....	" 77
Tabla N ^o 5.....	" 78
Gráfico N ^o 5.....	" 79
Tabla N ^o 6.....	" 80
Gráfico N ^o 6.....	" 81

FOFBA

INDICE

Transmisión en función de λ para varias concentraciones de vanadio.....	pág.	82
Afecto de la temperatura.....	"	82
Tabla N ^o 7.....	"	83
Gráfico N ^o 7.....	"	84
Variación de la extinción con el tiempo..	"	85
Interferencia del hierro.....	"	85
Tabla N ^o 8.....	"	87
Gráfico N ^o 8.....	"	89
Estudio de otras interferencias.....	"	90
Técnica aconsejada para la determinación de vanadio en aguas mediante la reacción entre la azida sódica y el complejo V-oxi na.....	"	91
Resumen.....	"	94
Bibliografía.....	"	95

-.-.-.-.-