

Tesis de Posgrado

Nuevo método colorimétrico para Au, usando como reactivo la rodamina B

Mojos, Ana María

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Mojos, Ana María. (1950). Nuevo método colorimétrico para Au, usando como reactivo la rodamina B. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0620_Mojos.pdf

Cita tipo Chicago:

Mojos, Ana María. "Nuevo método colorimétrico para Au, usando como reactivo la rodamina B". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0620_Mojos.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL JOSE DE SAN MARTIN.

T. 92

La suprema e inexplicable satisfacción de hacer bien, es satisfacción que acompaña hasta el sepulcro.

JOSE DE SAN MARTIN.

NUEVO METODO COLORIMETRICO PARA AU, USANDO COMO REACTIVO LA RODAMINA B.

ANA MARIA MOJOS.

AÑO 1950.

Tesis- 620

AGRADEZCO AL DOCTOR REINALDO VANOSSI, MI PADRINO DE TESIS, SU AMABLE Y SIEMPRE PROVECHOSO ASESORAMIENTO. ASIMISMO QUIERO DEJAR CONSTANCIA DE MI AGRADECIMIENTO AL DOCTOR HEINRICH, POR EL INTERES DEMOSTRADO POR MI TRABAJO, COMO TAMBIEN AL PERSONAL DOCENTE Y SUBALTERNO DE LA CATEDRA, TODOS LOS CUALES CONTRIBUYERON AL MEJOR LOGRO DE MI LABOR.

QUIERO, ADEMAS, RENDIR UN JUSTO HOMENAJE A LOS MIOS QUE, A TRAVES DE LA CARRERA QUE CON ESTE TRABAJO CULMINA, SUPIERON ALENTARME CON SU CONFIANZA Y SU EJEMPLO EN UNA AYUDA SIN DESFALLECIMIENTOS.

INDICE: F O F N - B A.

CAPITULOS.	PAG. Nº
I) PARTE GENERAL.	I
A) Uso analítico de la rodamina B.	"
B) Métodos colorimétricos clásicos para Au.	"
C) Antecedentes del trabajo.	2
2) INTRODUCCION AL METODO DIRECTO.	3
D) Ensayos cualitativos y semicuantitativos.	"
3) METODO DIRECTO USADO.	9
E) Técnica del método directo.	"
F) Algunas interferencias del método directo.	17
4) INTRODUCCION AL METODO POR PREVIA EXTRACCION ETHEREA.	21
G) Bases.	" 2
H) Ensayos cualitativos y semicuantitativos.	"
5) METODO POR PREVIA EXTRACCION ETHEREA.	25
I) Técnica.	"
J) Interferentes.	27
6) CONCLUSIONES.	37
K) Discusión y conclusiones de los datos obtenidos	"
7) BIBLIOGRAFIA.	38
A) Citas bibliográficas por orden de aparición.	"
B) " " " " alfabético.	"

_____ooo)0(oooo_____

I) PARTE GENERAL.

A) Uso analítico de la rodamina B.

En 1927, Egrive⁽¹⁾ cita a la rodamina B como reactivo colorimétrico del Sb, en presencia de Sn, y asimismo como reactivo de W, haciendo notar la posible aplicación para varios elementos, entre ellos el Au, como Cl_4Au H.

Más adelante, basándose en la extraordinaria fluorescencia de las soluciones acuosas de rodamina B y el cambio que en ellas introducen distintos iones presentes, Goto (2), (3), la utiliza en la determinación de 2 metales, entre ellos Au.

Heinrich (4), partiendo del trabajo de Egrive, la utiliza como reactivo del W, citando el Au como interferente.

Kusnetsov (5), también basado en Egrive, la utiliza para Sb.

Heinrich (6), posteriormente da un método cualitativo de rodamina B como reactivo de Au.

B) Métodos colorimétricos clásicos para Au.

El más conocido de ellos, por razones de antigüedad, es el de Cl_2Sn (7); basándose en el color que da el Au coloidal precipitado por el reactivo en su solución acuosa. La desventaja es su baja sensibilidad en condiciones ordinarias y la dificultad de trabajar con coloides. Últimamente (8), se aumentó la sensibilidad variando las condiciones del método original, pero sin salvar la dificultad antes dicha. Scott da (9) tres variantes del método.

Existen en la literatura (10) otros basados en la precipitación del Au al estado coloidal pero ellos no introducen ningún remedio a la desventaja del trabajo con coloides. Podemos citar el de Cl_2Hg_2 (11), poco específico; el de la metafenilendiamina (12); del formaldehído (13); fenilhidracina (14), bencidina (15), con sus variantes entre ellas la de Plank (16), que no cumple la ley de Beer; y el método con acetileno (17).

El método de la p-dimetilaminobencilidencianina, dado por Merejkovsky (18), para dosaje de Au biológico, tiene la desventaja de ba-

sarse en un compuesto de precipitación mantenido coloidal por la g
gelosa. La variación de poluektov, (19), se hace con extracción por
una mezcla de Cl CH-benceno.

Sandell(20), después de coleccionar el Au precipitado por el Cl_2Sn , con
Fe, lo lleva a un método con 5(p-dietilamino benciliden) rodamina.

C) Antecedentes del trabajo.

En vista de las dificultades halladas en los anteriores métodos de
descriptos, el presente trabajo trata de salvarlas, basándose en la
propiedad de las soluciones clorhídricas de Au, de formar con la r
rodamina B un compuesto coloreado extraíble por el éter etílico(22)
Se hace una previa extracción etérea de la solución clorhídrica de
Au, trabajando con la rodamina directamente sobre el extracto eté-
reo con el fin de eliminar posibles interferentes. Se basa esto en
la conocida propiedad del Cl_4AuH , (24), (25), de pasar al éter etíli-
co cuando se agita con él su solución clorhídrica.

2) INTRODUCCION AL METODO DIRECTO.

1) Ensayos cualitativos y semicuantitativos.

Para establecer definitivamente las condiciones en las cuales se debe realizar el método cuantitativo se hicieron varios ensayos de los diversos factores que inciden en la reacción.

Estos ensayos fueron :

- a) Elección de colorante (cantidad óptima).
- b) Margen de acidez.
- c) Relación ml. de solución acuosa/ml. de éter.
- d) Ensayos de tiempo.
- e) Agitación.
- f) Otras consideraciones.

En los próximos párrafos se verán los distintos ensayos , con sus técnicas y las conclusiones a las que por ellas se arriba.

a) Elección de colorante.

Técnicas seguidas:

1 técnica: se colocan en 9 tubos de ensayo 1 ml. de solución clorhídrica de Au, conteniendo 12 γ de Au/ml; se varía la acidez en tres series de tres tubos cada una, desde 0,33N, 1N, y 2N de ClH.

	I serie.			2 serie.				3 serie.
0,33N	IN	2N	0,33N	IN	2N	0,33N	IN	2N

Las tres series se adicionan de 2 ml. de éter y distintas cantidades de colorante, siendo ésta de 0,08 ml. para la I serie, 0,1 ml. para la 2, y de 0,12 ml. para la 3 serie; (solución de rodamina 0,5 %). Se agitan los tubos y se comparan a ojo desnudo y al través del tubo, las fases etéreas y las fases acuosas.

2 técnica: En dos tubos de ensayo se pone 1 ml. de ClH 0,33N. Se adiciona a ambos de 2 ml. de éter, y se pone, en uno 0,25 ml. y en el otro 0,5 ml. de rodamina de concentración 0,5 % mucho mayor que la de la anterior técnica. Se agitan los tubos y se comparan, mirando a través de ellos, las coloraciones de las fases etéreas.

Se repite el mismo ensayo, pero con una solución 0,33N ClH de Au, o

conteniendo 12 γ de éste por ml.

Con ambas técnicas se probó que:

a') A un aumento de acidez en la fase acuosa corresponde una disminución del color del compuesto coloreado en fase etérea y fase acuosa.

a'') Con bajas acideces se obtienen resultados irregulares.

a''') Usando distintas cantidades de colorante e igual acidez, los blancos no acusan diferencia de color, entendiéndose por blanco al ensayo que se realiza en las condiciones de la técnica dada pero en ausencia de Au.

a4) En cambio, cuando el ensayo se hace con Au, a igual concentración de Au y de ClH, y distinta de colorante, hay diferencia de color.

Como el resultado anterior es un poco raro, pues si no hay diferencia en los blancos pareciera lógico suponer que los ensayos con Au tampoco dieran esa diferencia de color, se hicieron nuevas investigaciones siguiendo la siguiente técnica:

3 técnica: En un tubo de ensayo con 1 ml. de ClH 0,33 N, se ponen 2 ml. de éter y 0,5 ml. de colorante. Separadas ambas fases la etérea incolora, se pasa a un tubo donde previamente se colocó 1 ml. de solución de Au (12 γ en ClH 0,33N). Agitado el tubo, la fase etérea aparece coloreada.

Entonces con esta técnica se pudo probar que:

a5) Ese resultado raro se debía al pasaje al éter de una forma incolora de rodamina B.

a6) Si la técnica anterior se hace con distinta cantidad de colorante la fase etérea tiene igual coloración que la dada por 0,5 ml. de la solución de colorante. Nosotros lo comprobamos con 1 ml. del colorante. En resumen, la rodamina parece pasar al éter en una forma incolora, capaz de reaccionar con el Au para formar el compuesto rodamina-Au y la coloración de la solución etérea del compuesto varíselamente en función de la cantidad de Au.

Conclusiones: desconociéndose la relación estequiométrica del comp

puesto rodamina-Au, se prefiere trabajar con alta concentración de colorante, evitando así el inconveniente de los resultados irregulares. Además para salvar el otro inconveniente de los blancos, se utiliza igual cantidad de colorante para cada ensayo. Se usó al principio 1 ml. pero luego, como 0,25 ml. daba resultados aceptables, se usó esta cantidad.

b) Margen de acidez.

Se siguieron las siguientes técnicas:

Técnica: en 5 tubos de ensayo grandes se introducen 5 ml. de solución clorhídrica de Au conteniendo 22,9 γ de Au en los 5 ml. usado. Se varía la acidez de un tubo a otro siendo en cada uno de: 0,5N, 1N, 2N, 3N y 4N de ClH respectivamente. A cada uno se le agregan 10 ml. de éter y 0,25 ml. de rodamina (0,5%), se agitan y a cada extracción se le halla el % de transmisión (*), relacionado inversamente a la intensidad de coloración.

Datos de la técnica:

Conc. de Au	22,9 γ				
Conc. de ClH	0,5N	1N	2N	3N	4N
T %	18,6	20,1	54,3	77,4	90,6

Como se desprende de los datos el % de transmisión aumenta regularmente con la concentración de ácido.

Con esta técnica se comprueba que:

a7) El colorante se decolora con fuertes acideces e igualmente el compuesto rodamina-Au, habiendo pérdida de la sensibilidad.

a8) Por esta misma razón la concentración clorhídrica no deba variar sino dentro de muy estrechos límites, en los distintos ensayos ya en el método cuantitativo.

Conclusiones: Es preferible trabajar a baja acidez (en el trabajo cuantitativo se ha usado 0,5 N) por dar una mayor sensibilidad y resultados más regulares. Se debe ser cuidadoso con la acidez. Al principio se trabajó con 1 N pero luego se cambió a 0,5 N por ser

(*) Vease más adelante, cuando se habla ya del método estandarizado

el método más sensible con esta concentración de ácido.

c) Relación ml. de sol. acuosa/ml. de éter.

La técnica seguida en este ensayo se dará al tratar el método directo. Haciendo ya la técnica del método cuantitativo se probó que:

a9) La relación 5 ml. de sol. acuosa/10 ml. de éter, da resultados aceptables.

a10) Variados los ml. de sol. acuosa a 2, manteniendo invariables los de éter, los resultados eran irregulares, difícilmente reproducibles.

Conclusiones: La relación 5 ml. de sol. acuosa/10 ml. de éter, es la más aceptable.

d) Ensayos de tiempo.

Como se disponía de dos soluciones de Au, la una conteniendo a éste como bromuro y la otra como cloruro, se hicieron ensayos de tiempo con ambas, con las siguientes técnicas:

1ª técnica para el Br₂Au: en dos tubos con 5 ml. de solución clorhídrica 0,33N de Au, conteniendo los 5 ml. 119,4 γ de Au, se agregan 10 ml. de éter y un ml. de colorante a cada uno. Se agita, se extrae el éter y se leen las transmisiones de los extractos etéreos del I y del 2º en los tiempos indicados en los datos.

Datos de la técnica:

Conc. de Au.	119,4 γ	
Tiempo	5'	2h.
T ₁	11,2	15,5

2ª técnica para el cloruro de Au: 5 ml. de una solución clorhídrica de Au (0,33 N de ClH) conteniendo 46,5 γ de Au, se agitan con 10 ml de éter y 0,5 ml. de colorante (0,5%). Un minuto después de agregar éste se extrae el éter y se pasa al tubo del aparato, leyendo su % de transmisión en los tiempos registrados en los datos.

Datos de la técnica:

Conc. de Au γ	48,5 γ Au.							
Tiempo	2'	38	5'	8'	10'	15'	25'	27'
ϵ %	13,7	13,7	13,9	13,9	13,9	14,1	14,2	14,3

Conc. de Au γ	48,5 γ	
Tiempo	31'	1h.5'
ϵ %	14,3	14,5

Se comprueba entonces que :

a11) En las soluciones de Br_3Au al efectuar la reacción con la r rodamina la coloración del complejo disminuye con el tiempo.

a12) Estando el Au al estado de cloruro de Au la coloración de s su complejo rodaminico disminuye con el tiempo pero puede conside- rarse constante dentro de un lapso prudencial (aproximadamente medi @ una hora)

Conclusiones: es preferible hacer el ensayo y leerlo directamente, pe ro puede retardarse la lectura media hora sin que el error sea ma- yor que el dado por el propio método.

e) Agitaci' en.

En todas las técnicas anteriormente dadas se pudo comprobar que:

a13) Una buena agitación , vigorosa y continuada , hace más fácil la reproducibilidad de los datos, pues parece que el complejo roda- mínico de Au llega a su equilibrio lentamente y contribuye a su logro la agitación.

f) Otras consideraciones.

Durante el transcurso del trabajo se ensayó la acción de una solu- ción de cloruros al ser agitada con el extracto etéreo del comple- jo.

Se hicieron dos técnicas:

1ª técnica: una vez hecho el ensayo de rodamina por cualquiera de las técnicas anteriormente descritas, se saca el extracto etéreo,

se lleva a un tubo con CLK al 5 %, se agita y se lee su % de transmisión.

se siguió igual técnica con otros cloruros.

2ª técnica el ensayo se hace como anteriormente, pero en la solución primitiva de Au se agrega CLK en concentración de 5 %. Se hizo esto a distintas acideces.

Con ambas técnicas se probó que :

a14) El extracto etéreo de rodamina -Au se decolora fuertemente al agitarlo con agua, y menos si lo es con una solución de cloruros (ClNa, ClK, etc.).

a15) Los datos no varían si en la solución de Au primitiva se pone ClK.

a16) Lavando el extracto etéreo del complejo rodamina-Au, con solución de cloruros se puede llevar al blanco a no color.

a17) Las curvas dadas con lavado y sin él son paralelas. Las curvas a que se hace referencia son las correspondientes a la ley de Beer, es decir se pone en ellas el valor del % de transmisión en función de la concentración de Au dada en λ .

Se entiende, además, por lavado el agitar el extracto etéreo con la solución de cloruros.

Conclusiones: no interfiriendo en el método el ClK es mejor ~~se~~ introducirlo en la solución aurífera para estabilizarla el compuesto (que parece ser un complejo con iones Cl) y además es preferible un blanco incoloro para evitar comportamientos raros.

Corresponde hacer una salvedad en lo anterior y también para lo que sigue y es que en las técnicas usadas se trabajó con tapones de corcho para poder agitar los tubos.

3) MÉTODO DIRECTO USADO:

Llamamos método directo al que resulta de hacer actuar la rodamina directamente sobre la solución dada de Au. (se entiende, siempre con acidez clorofórica), en contraposición al método indirecto que veremos luego.

Al establecimiento de la técnica estandarizada se llegó tomando en cuenta todas las conclusiones a las que se arribó en los párrafos anteriores.

3) Técnica del método directo.

El Au a investigar se lleva a 5 ml. en una solución 0,5 N de ClH, conteniendo ClK 5%. Se trata con 10 ml. de éter etílico y 0,25 ml. de rodamina B al 0,5 %. Se agita dos minutos.

Se extrae la fase etérea por medio de una pipeta, se la lleva a otro tubo con 5 ml. de ClK 5%, se agita medio minuto y, pasando el extracto etéreo al tubo del aparato, se efectúa la lectura.

Dentro de la técnica veremos:

- a) Aparato utilizado.
- b) Calibración del aparato con solución de colorante.
- c) Dominios de la ley de Beer.

A) Aparato utilizado.

Se usó un Aminco de dos células fotoeléctricas en el cual se podía leer directamente sobre una escala en el frente del aparato el % de transmisión. Además trabajaba con filtros de banda (los filtros del aparato son de gelatina, un poco peligrosos por la facilidad de ataque por hongos.)

Se procedió a elegir el filtro para el cual, a igual concentración de Au y por consiguiente de colorante, la lectura del % de transmisión daba más baja (es decir que se trabajaba con un máximo de sensibilidad).

Técnica seguida: Con un mismo ensayo y los distintos filtros del aparato se hicieron lecturas sucesivas. Llevado a un gráfico el % de transmisión en función de la longitud de onda correspondiente al

transmisión en función de la longitud de onda correspondiente al filtro utilizado, el valor mínimo hallado fué el filtro adoptado.

Se comprobó que:

b') El filtro 53 (5300 Å) fué el que dió menor lectura.

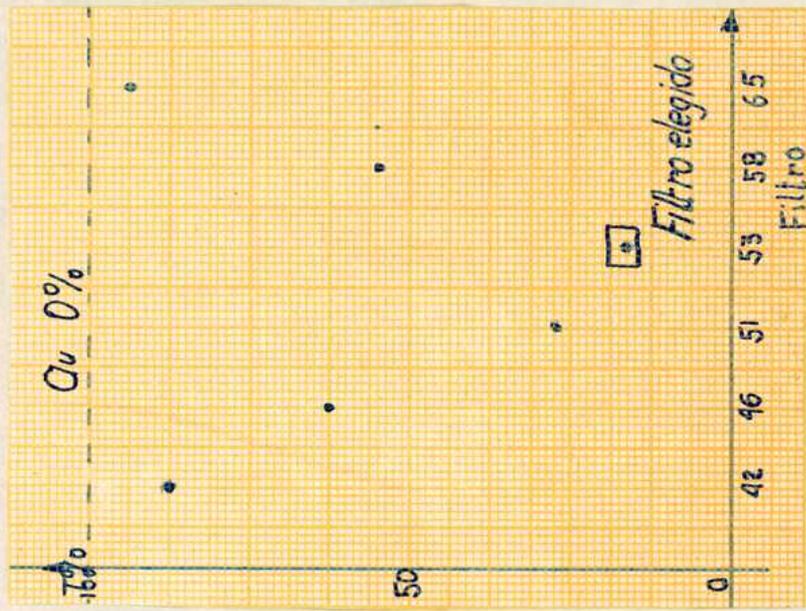
A continuación damos los datos y el gráfico encontrado.

Datos de gráfico I :

Filtro	420	460	510	530	580	650
Lectura	87	63	28	17	55	93

El aparato se usó siempre en la misma escala.

Gráfico I :



Elección de filtro.

b) Calibración del aparato con solución de colorante

Al trabajar con el aparato, por tener éste dos escalas (a las que se consigue intercalando en el circuito dos shunt diferentes) se vió que el pasaje de una escala a otra introducía en los datos una zona de inseguridad, a la cual se trató de limitar para poder eliminar el error que introduce.

Esta zona se comprobó efectivamente por medio de concentraciones crecientes de colorante, cuya técnica damos a continuación:

Técnica: Se ponen en el tubo del aparato y se hacen las lecturas correspondientes de cantidades crecientes de colorante. Llevada a un gráfico la cantidad de colorante en función del logaritmo del % de transmisión se comprueba que existe esa zona insegura. Las cantidades de colorante se llevan a igual volumen al efectuar el ensayo.

Se comprobó entonces que :

b") ~~Existe~~ Existe esa zona de inseguridad dada al pasar de una escala a otra pues el aparato existen la 1 y la 2 (dos resistencias)

Se drán ahora los datos numéricos y gráficos de esta experiencia.

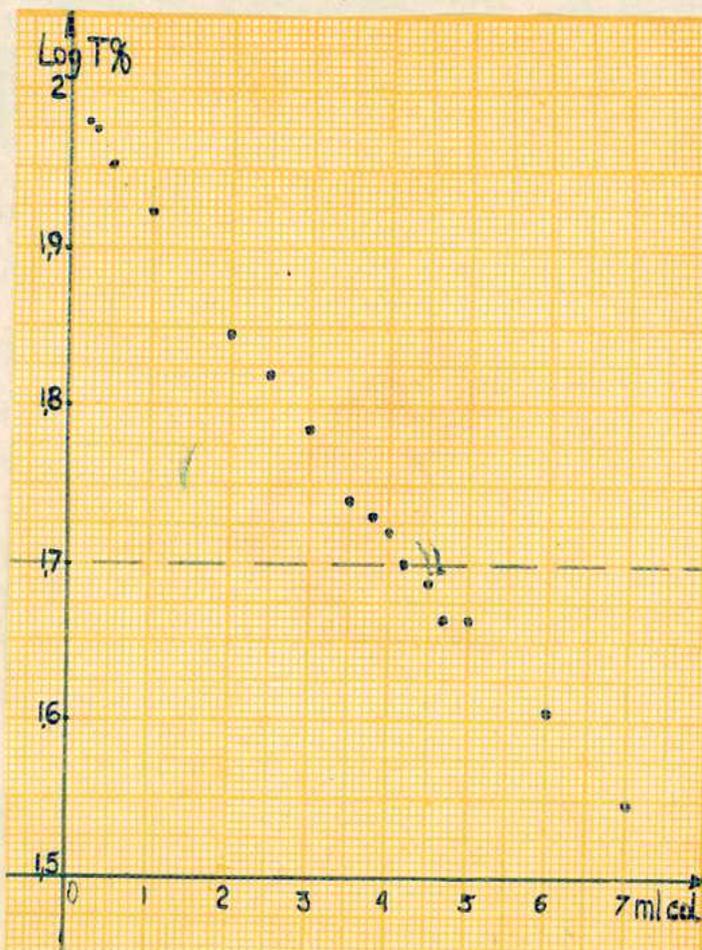
Datos de la técnica:

Conc. de colorante en ml.	Blanco	0,2	0,3	0,5	10,		
T%	95,7	95,7	90,5	90	84		
Log. de T%	1,981	1,981	1,975	1,954	1,924		
Conc. de col.(ml.)	2	2,5	3	3,5	3,8	4	4,2
T%	70,4	65,6	61	55,3	53,7	52,2	50
Log. de T%	1,848	1,82	1,785	1,74	1,73	1,72	1,70
Conc. col.(ml.)	4,5	4,7	5	6	7		
T%	48,7	46,2	46,4	40,4	35,2		
Log T%	1,688	1,665	1,667	1,606	1,547		

Para descripción y manejo del aparato leer un catálogo del mismo.

Gráfico II:

Curva de calibración del aparato



c) Dominios de la ley de Beer.

Para poder conocer el alcance del método debemos saber entre que l^{os} límites, superior e inferior, se cumple la ley de Beer (29).

Para encontrar el límite superior se siguieron dos técnicas: una rudimentaria, del principio del trabajo y otra la del método directo con lavado y sin él. En ambas se comprobó lo mismo.

18 técnica Se toman 100 ml. de la solución clorhídrica 1,5 N ClH, de Au, se adicionan 10 ml. de éter y 0,25 ml. de colorante, se agita un minuto y luego, decantado el éter, se lleva al aparato y lee.

21 técnica Se hace la técnica del método directo con lavado y sin él y se lleva a un gráfico de log, de % de transmisión en función de la concentración de Au.

Veremos ahora los datos de esta técnica y el gráfico correspondiente.

Datos de la técnica :

Sin lavado

Conc. de Au en γ	Blanco	2,3	4,6	6,9	9,1	13,7
T%	80,9	72,9	61,5	49,2	38,6	30,4
Log. de T%	1,908	1,863	1,799	1,692	1,587	1,483
Conc. Au en γ	Blanco	2,3	4,6	6,9	9,1	13,7
T%	24,6	17,8	14,6	12,1	11,4	
Log. T%	1,391	1,250	1,154	1,083	1,057	

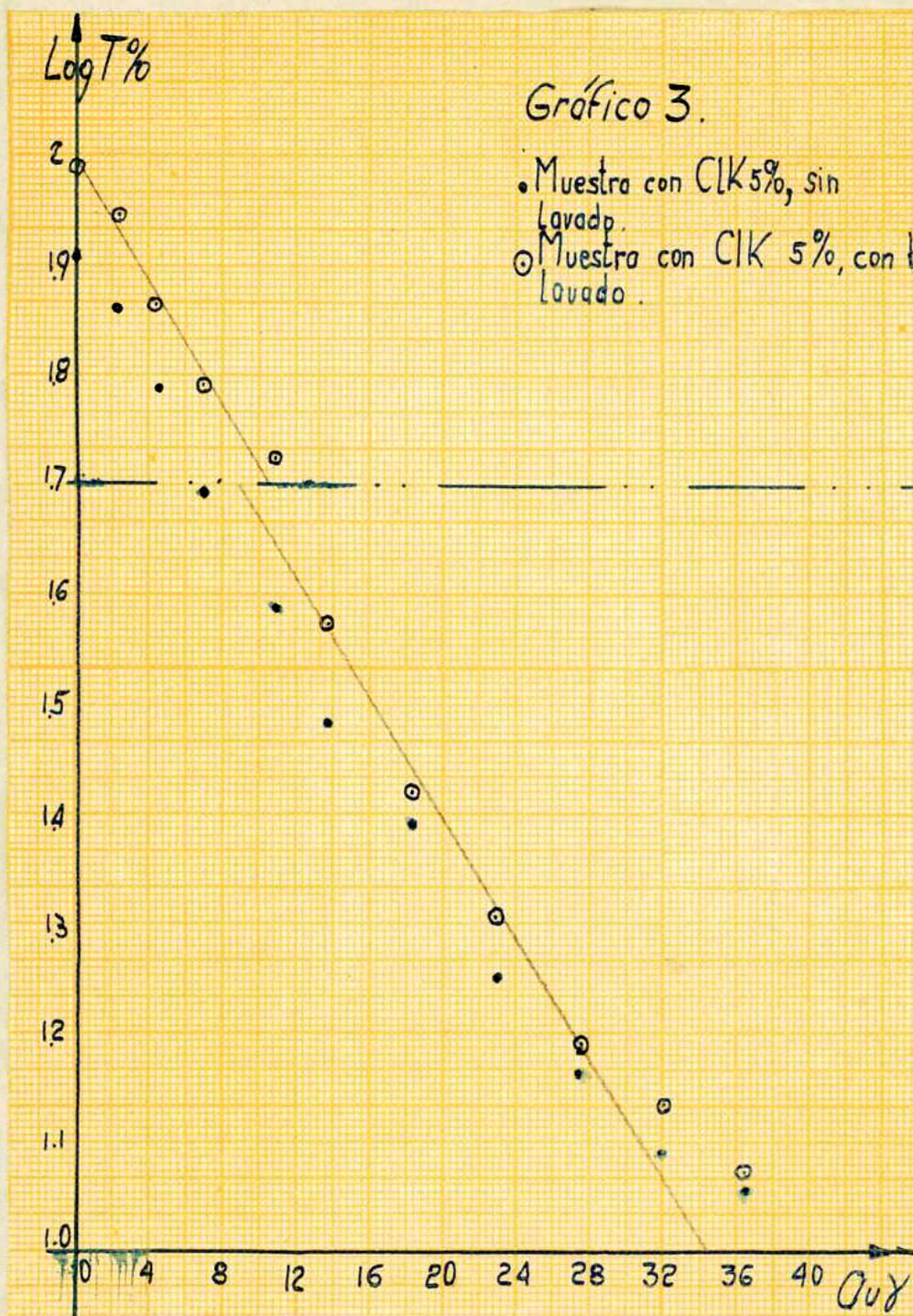
Con lavado.

Conc. Au en γ	Blanco	2,3	4,6	6,9	9,1	13,7
T%	96,1	88,4	72,7	60,2	52,8	33,7
Log. T%	1,983	1,946	1,862	1,78	1,729	1,574
Conc. Au en γ	Blanco	2,3	4,6	6,9	9,1	13,7
T%	26,5	20,2	15,5	13,7	11,3	
Log. T%	1,423	1,305	1,190	1,137	1,072	

Gráfico 3 en la página siguiente:

Gráfico 3:

Curva fundamental del método directo



Se comprobó que:

b3) La ley de Beer no extiende sus dominios más allá de las 30 γ /5 ml., en curvas ~~que~~ con lavado y sin él. Esto se lo puede observar perfectamente en el gráfico anterior.

En cuanto al límite inferior también se procedió por dos técnicas para hallarlo, una de ellas rudimentaria y la otra siguiendo el mé

todo ya estandarizado.

1ª técnica: se toman 5 ml. de Au en solución 1 N de ClH. Se agregan 10 ml. de éter y 0,5 ml. de colorante. Se agita (no tenía el tiempo), decanta, lleva el extracto al éter al aparato y lee.

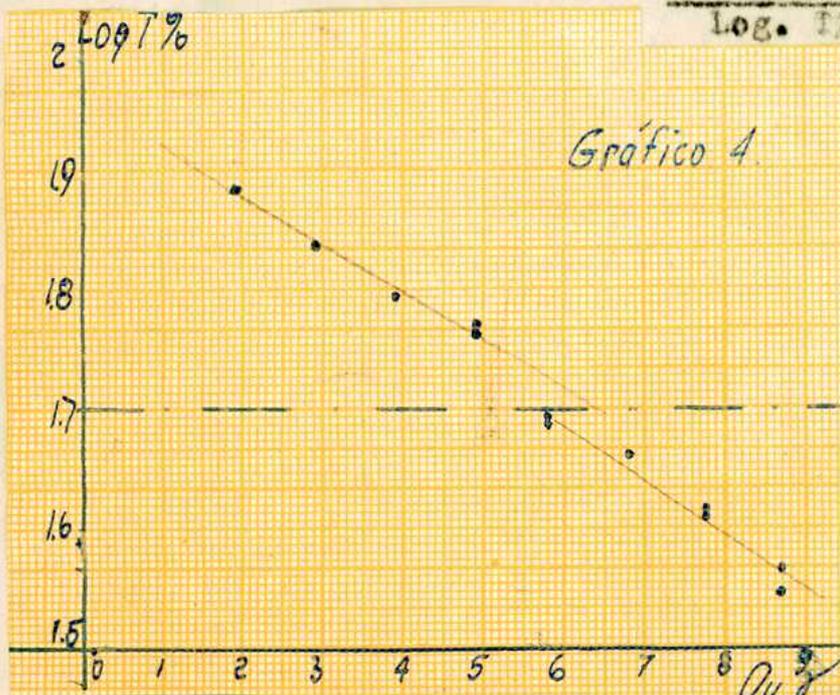
Datos de la técnica anterior y el gráfico obtenido con ellos se da rá ahora.

Datos de la técnica:

Conc. Au γ	1,9	2,9	3,9	4,9	5,8	6,8
T%	76	68,7	62,4	59,2	58	49,4
Log. T%	1,881	1,838	1,795	1,772	1,763	1,694

Gráfico 4:

Conc. Au γ	7,8	8,7
T%	40,6	41,3
Log. T%	1,609	1,616



Límite inferior de la ley de Beer - 1ª Técnica.

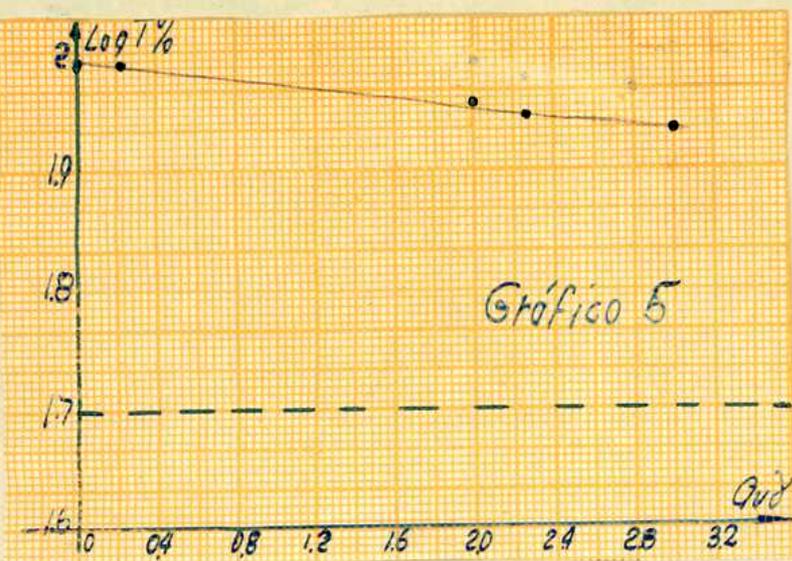
2ª técnica: se hizo la curva del método directo con lavado, y se obtuvieron los siguientes datos y gráfico:

Datos de la técnica:

Conc. Au en γ	Bianco	0,2	2	2,3	3,2
T%	96,1	96,2	91,2	88,4	86,1
Log. T%	1,983	1,984	1,959	1,946	1,935

El gráfico se puede ver en la página siguiente.

Gráfico 5:



Límite inferior de la ley de Beer. - 2ª Técnica.

Se comprueba entonces con ambas técnicas que:

34) En la porción inferior de la curva la ley de Beer extiende sus dominios hasta una muy pequeña conc. de Au. Tal parece desprenderse de los dos gráficos hallados.

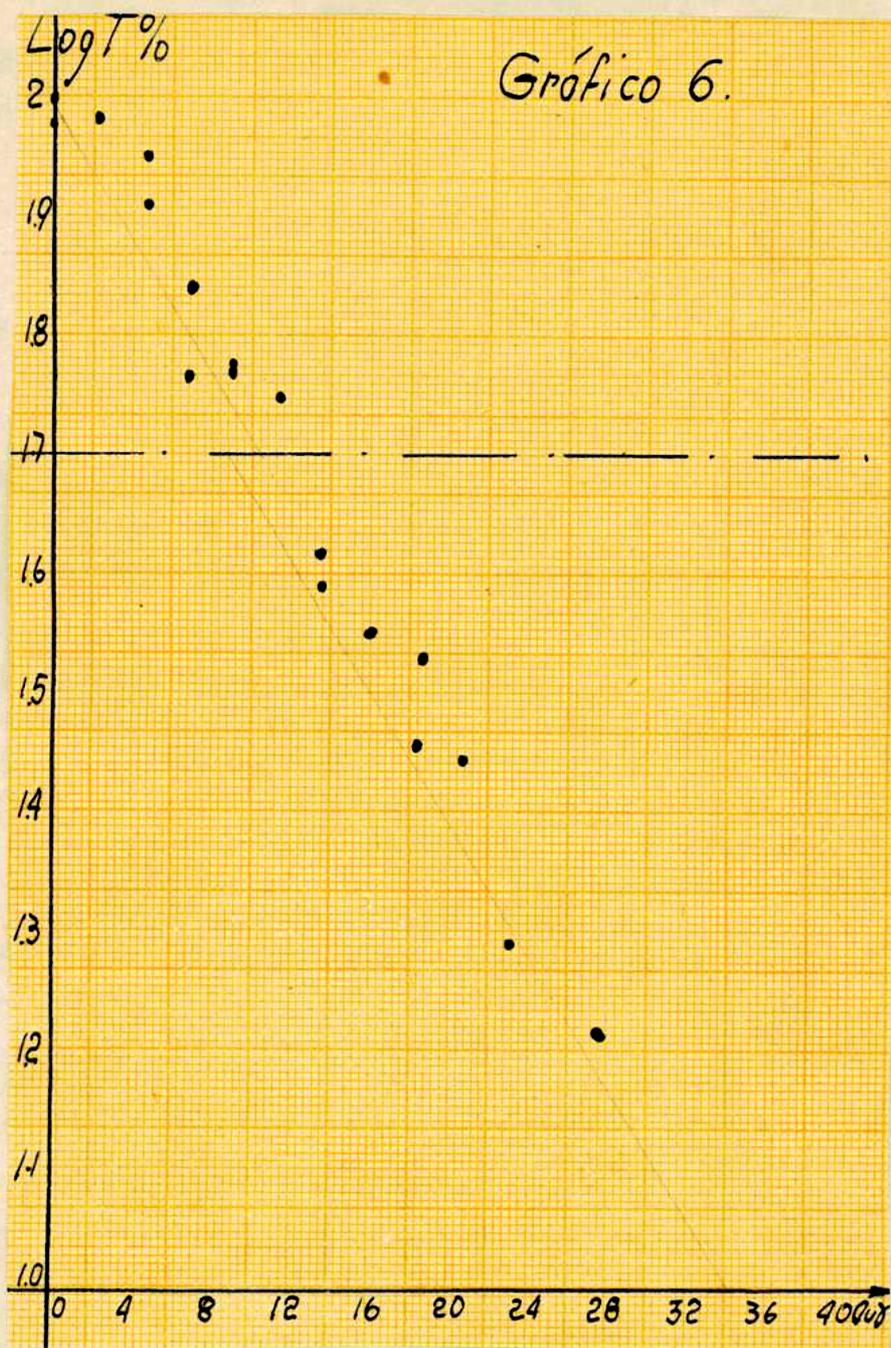
Después de todas las consideraciones anteriores vemos ahora el gráfico definitivo del método directo, cuyos datos están hallados con la técnica del método dada anteriormente.

Datos del método directo (exclusivamente con lavado)

Conc. Au γ	Blanco	2,3	4,6	6,9	9,13		
T%	100	96,1	96,5	81,3	89,3	69,2	58,6
Log. T%	2	1,985	1,985	1,91	1,951	1,84	1,768
Conc. Au γ	9,1	11,4	13,7	15,96			
T%	58,2	58,4	56,6	41,5	39,2	35,5	
Log. T%	1,765	1,766	1,753	1,618	1,593	1,55	
Conc. Au γ	18,3	20,5	22,9	25,2	27,5		
T%	28,5	33,9	27,8	19,7	18,2	22,5	16,5
Log. T%	1,459	1,53	1,444	1,294	1,26	---	1,217

En la página siguiente veremos el gráfico.

Curva fundamental del método directo con lavado.



Además del gráfico anterior pertenece a la técnica el gráfico 3, da do anteriormente. Pero en este gráfico 3 están dadas las curvas con lavado, tal como establece la técnica definitiva, y sin él.

Hasta ahora hemos pasado revista a toda la técnica del método. Esta blecida ésta, veamos la acción interferente que poseen algunos iones

Algunas interferencias a del método directo.

Se realiza el método pero se pone en la solución primitiva de Au e el interferente a estudiar. La técnica seguida es, por consiguiente la misma del método, ya dada.

Datos con algunos interferentes.

SO₄Na₂ -5%

Conc. Au %	chance	4,8	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T ₂	97,7	83,2	53,7	37,7	26,8	20,5	---
Log. T ₂	1,99	1,92	1,73	1,576	1,42	1,314	---
Error rel. %		-25	+16	+7,1	+10	0	---

ClNa -5%

T ₂	94,4	72,5	62,1	42,3	28,4	23,6	17,3
Log. T ₂	1,975	1,86	1,793	1,626	1,453	1,373	1,238
Error rel. %		+25	0	0	+2,5	-4,5	-7,1

Na₃Na -5%

T ₂	88,7	63,6	42,1	30,7	22,6	16,7	13,9
Log. T ₂	1,948	1,503	1,624	1,487	1,354	1,223	1,143
Error rel. %		+100	+33,3	+25	+20	+16,	+3,5

Br K-5%

Conc. T ₂	95,3	77,9	75,7	65,5	56,7	49,1	47,2
Log. T ₂	1,979	1,892	1,88	1,816	1,565	1,291	1,236
Error rel. %	+25-	+25	-30		016,6	+4	-4

T ₂	93,5	81,3	66,7	41,7	30,8	29,2	---
Log. T ₂	1,971	1,96	1,783	1,62	1,589	1,485	---
Error rel. %		-20	+5	0	-11,1	-14,2	---

El Ión yoduro interfiere de una manera manifiesta. Además, con los datos anteriores podemos darnos cuenta que el nitrato interfiere también fuertemente. Es dudoso el bromuro y los demás dados parecen interferir al principio de la curva.

Estos datos, llevados a gráfico se pueden observar en los gráficos nº 7 y 8, dados en las páginas siguientes.

Gráfico 7.

Interferentes del método directo

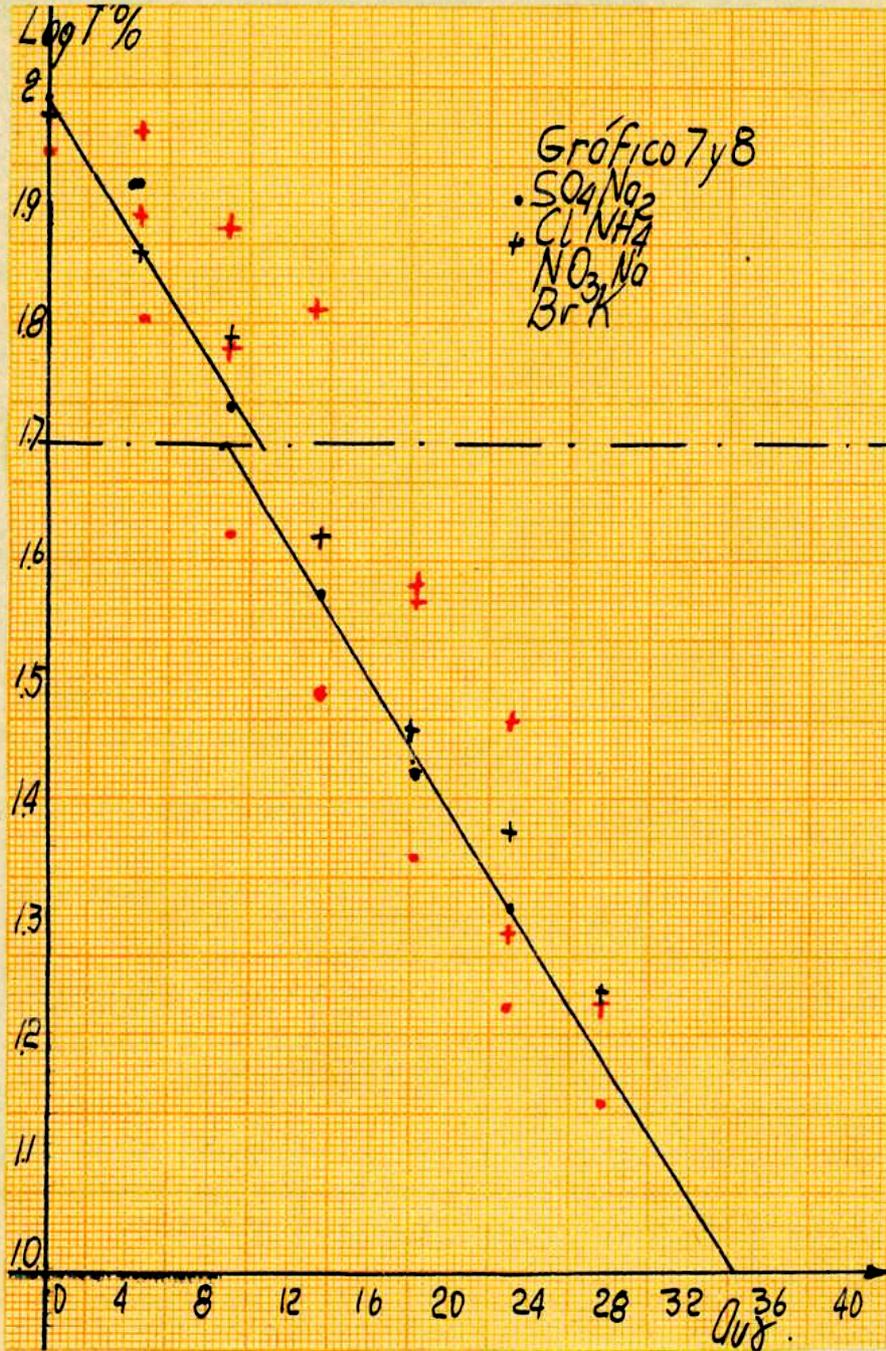


Gráfico 8.

siguen los interferentes:

Ag⁺- 10mg./ensayo.

Conc. en %	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,2	22,9	27,5
T%	94,4	84	57,1	41,5	32,4	24,5	18,3
Log. I	1,977	1,924	1,757	1,621	1,511	1,391	1,212
Error rel. %		-13,5	+10	0	-4	-5	-4

Hg⁺⁺-25 mg./ensayo.

T%	50,7	Se ve que interfiere.					
----	------	-----------------------	--	--	--	--	--

Pb⁺⁺-7mg./ensayo.

T%	97,2	93,2	69,3	40,2	27,6	22,8	19
Log. I	1,987	1,869	1,841	1,604	1,441	1,358	1,279
Error rel. %		-72	-24	0	+5,5	-1,66	-3,5

T%	---	---	38	---	---	22,3	16,5
Log. I	---	---	1,763	---	---	1,345	1,217
Error rel. %	---	---	+12	---	---	0	0

Cu⁺⁺-20mg./ensayo.

T%	97,9	91,6	91	71,8	41,8	---	21
Log. I	1,99	1,962	1,919	1,856	1,621	---	1,322
Error rel. %	-7	-72	-62	-33	-25	---	-14

Cd⁺⁺-20mg./ensayo.

T%	97,1	72,6	50,6	39,7	26	20,8	12,9
Log. I	1,917	1,861	1,704	1,599	1,418	1,318	1,11
Error rel. %		+12	+33	+1	+10	+4	+11

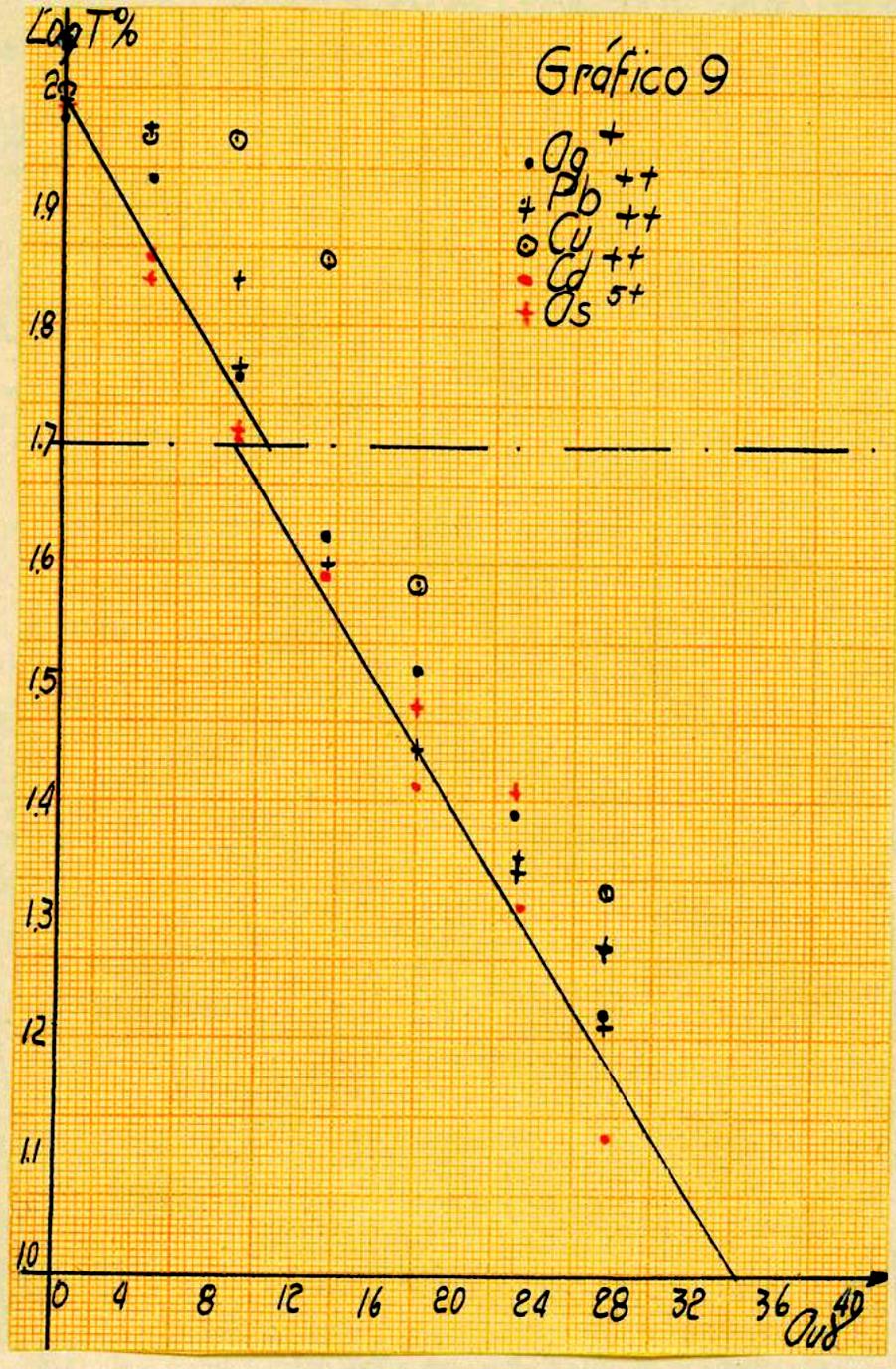
As⁵⁺-25mg./ensayo.

T%	96,5	69,6	50,7	---	10,1	26	---
Log. I	1,984	1,843	1,705	---	1,479	1,427	---
Error rel. %		+20	+32	---	0	-13	6

Estos datos están llevados al gráfico 9, en la página siguiente.

Gráfico 9.

Interferentes del método directo.



4) INTRODUCCIÓN AL TRABAJO DE LA VÍA EXTRACCIONES ETÉREAS.

6) Datos.

Ya es conocida de muy antiguo la propiedad que posee el éter, de pasar al éter etílico agitado con éste en solución acuosa. De tal modo, Nylius(23), basándose en ella da un método cuantitativo, con tablas en las cuales figura el % de Au y otros elementos que pasan al éter en las condiciones de su trabajo. También el éter posee esa propiedad el acetato dietilo(24).

6) Ensayos cualitativos y semicuantitativos.

En ellos se considerarán:

- a) Elección de ácidos.
- b) Cantidad de lavador.
- c) Cantidad de extracciones y éter a utilizar.
- d) Tiempo de agitado.

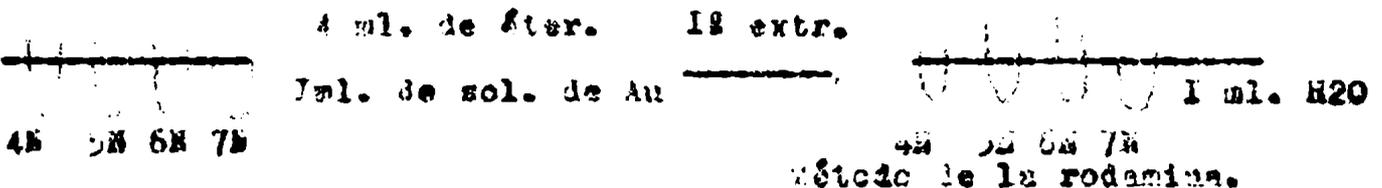
En los próximos párrafos se verán los distintos ensayos con sus técnicas y las conclusiones a las que por ellas se arriban.

a) Elección de ácidos.

Se hicieron dos técnicas, la I a ojo desnudo y la 2ª con el aparato, ya semicuantitativa.

La técnica en 4 tubos de ensayo se introduce 1 ml. de solución clohidrica de Au, con una conc. de ácido de 4N, 5N, 6N y 7N respectivamente. Se hacen en ellos varias extracciones etéreas.

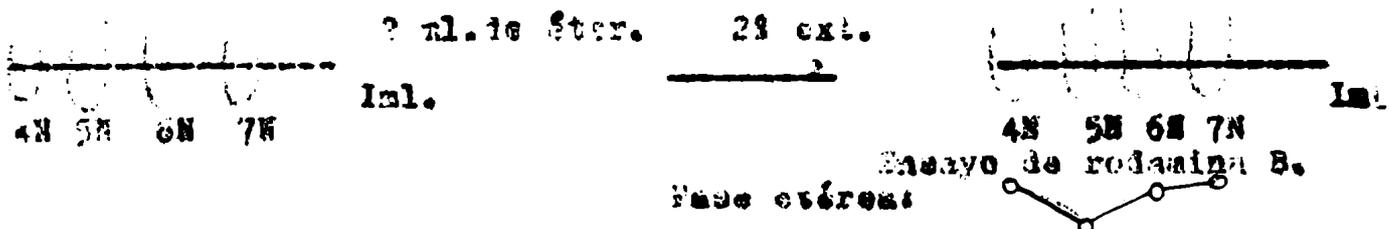
La extracción etérea se efectúa con 4 ml. de éter etílico. Se pasa el extracto etéreo a sendos tubos con 1 ml. de agua. Se hace el método con rodamina B.



2ª Fase etérea:

2ª extracción etérea se efectúa con 2 ml. de éter. Se pasan los extractos etéreos a sendos tubos con 1 ml. de H2O. Se hace ensayo con

rodanina B.



Se hace con el líquido remanente el mismo ensayo de rodanina que se hizo en los anteriores.

 Incl. de líquido remanente.
 Ensayo de la rodanina.
 Fase etérea.

2ª técnica 4 tubos de ensayo con 5 ml. de solución aurifera en ambiente clorhídrico de 3N, 4N, 5N y 6N, respectivamente, se extraen con 10 ml. de éter. Se pasa la extracción etérea a un tubo con 5 ml. de ClK 5% y se hace el método directo.

Además se hace una 3ª técnica para ver con qué acidez, tomando una concentración intermedia de su, coincide el valor dado con el punto correspondiente en la curva del método directo.

2ª técnica se dará en el párrafo siguiente.

Se comprueba que:

o) Todos los ensayos dan como resultado que la mejor acidez de extracción es 6N ClH.

b) Cantidad de lavados.

Se trata de probar con cuantos lavados, si con uno o con dos, el blanco da más cerca de 100% de transmisión. Se usan dos técnicas:
1ª técnica se usa la 2ª del párrafo anterior, después se agita el extracto etéreo una sola vez con la sol. de ClK 5%.

2ª técnica se hace como la anterior pero no se efectúa el lavado con el ClK.

Se prueba que:

o) Los lavados son convenientes por llevar el blanco cerca de 100% de transmisión, pudiéndose así eliminar el posible error producido por un blanco muy coloreado.

3) Cantidad de extracciones y éter a utilizar.

Se hicieron tres ensayos de orientación.

1ª técnica: 2 ml. de solución acuosa 1,66% ClR se adiciona de 8 ml. de éter. Se decanta, se lava el líquido con el con un poco más de éter; se reúnen los extractos etéreos; se lleva a volumen, (10 ml.) y se hace el ensayo con rodazina. Se hizo el ensayo éste de manera cuantitativa, pero por ser una técnica que no dió resultados demasiado buenos, pasamos por alto sus datos y el gráfico resultante.

2ª técnica: antes de hablar de ésta 2ª técnica haremos notar que en la 1ª hay que tener un poco de H₂O al agregar el colorante para evitar que éste se emulsione.

Ahora sigamos con la 2ª técnica: a los ml. de solución de su 6N de ClR, se agrega 6 ml. de éter. El líquido restante, una vez decantado el extracto, se trata con 2 ml. de éter. Se efectúa la nueva extracción, se reúnen los dos extractos etéreos, se llevan a 10 ml. Se agregan 1,5 ml. de H₂O, y la rodazina B necesaria. Se agita, extrae y lee.

Además de estos dos ensayos, cuyos resultados no son definitivos, como esta parte del método está ligada estrechamente al método fundamental o directo, se varió la cantidad de solución acuosa de 2 ml a 5 ml. para dar resultados más estables. Esto constituye, entonces, la 3ª técnica de la cual hablamos.

Además ya en el método cuantitativo, se hizo la prueba de extraer una vez con 10 ml. de éter o dos veces con 5 ml. H. Esto constituiría un 4ª técnica en este ensayo.

Se probó con todas las técnicas anteriores que:

a) Una sola extracción basta (es lo mismo extraer dos veces con 5 ml. que una vez con 10 ml. de éter)

b) Se usa la relación: 10 ml. éter/5 ml. de solución acuosa.

c) Una vez extraído el su con los 10 ml. de éter usado no es necesario usar más éter.

d) Tiempo de agitado.

Aunque en ensayos anteriores no se habla de tiempo de agitado, considero que es mejor establecerlo, pues todo sistema físico o químico

co ,factible de llegar a un equilibrio,necesita para llegar a él a un cierto tiempo.

5) METODO POR PASIVA EXTRACCION ETÉREA.

Después de todos los ensayos anteriores, y en base a ellos, se esta tandardiza la técnica para el método por previa extracción etérea.

1) Técnica: 5 ml. de solución aurífera 6 N ClH, se extraen con 10 ml. de éter. etílico. Agitado un minuto se decanta, se lleva a otro tubo el extracto etéreo, sobre 5 ml. de ClH 5 N, se agregan 0,25 ml. de colorante, en solución 0,5% , y se agita dos minutos. El extracto etéreo de lava finalmente con otros 5 ml. de ClH 5 N, agitando medio minuto. Se pasa el extracto etéreo último al tubo del colorímetro y se lee.

a) Con la técnica descripta se comprobó que:

d') Los dominios de la ley de Beer son los mismos que en el método fundamental, con la salvedad que no se está tan seguro en la primera porción de la curva,

Esto lo podemos observar cómodamente en el gráfico 10, cuyo datos damos a continuación.

Datos del gráfico 10.
Se trabaja en ambiente 6N de ClH.

Cono. Au γ	Blanco	2,3	4,6	9,2	14,41
T%	95,7	84,5	68,5	75,1	51,2
Log. de T%	1,981	1,927	1,836	1,876	1,709
Error rel. %	0	0	+20	0	0

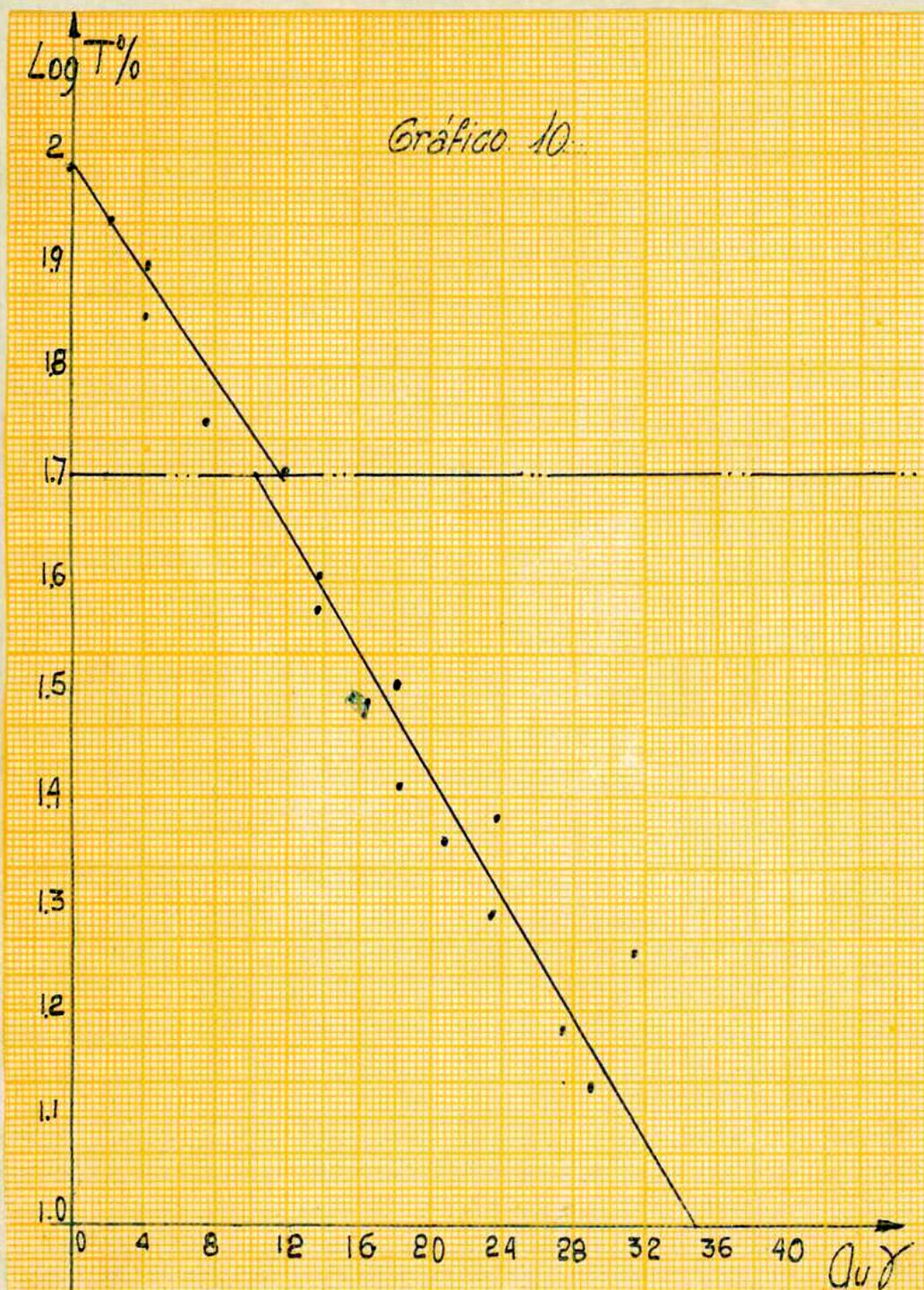
Cono. Au γ	13,7	18,3	20,6	22,9	25,2			
T%	37,3	40,0	25,6	32	23	20,6	23,9	15,6
Log. T%	1,572	1,603	1,408	1,505	1,362	1,314	1,378	1,193
Error rel %	+3,33	0	+10	-5	+5	+4,5	-4,5	+10

666	
Cono. Au γ	27,5
T%	18 13,6
Log. T%	1,25 1,134
Error rel. %	-7 +7,14

En la próxima página podemos ver el gráfico 10.

Gráfico 10.

Curva del método previo extracción etérea.



Además se comprueba que, cotejando las curvas del método con previa y sin previa extracción etérea;

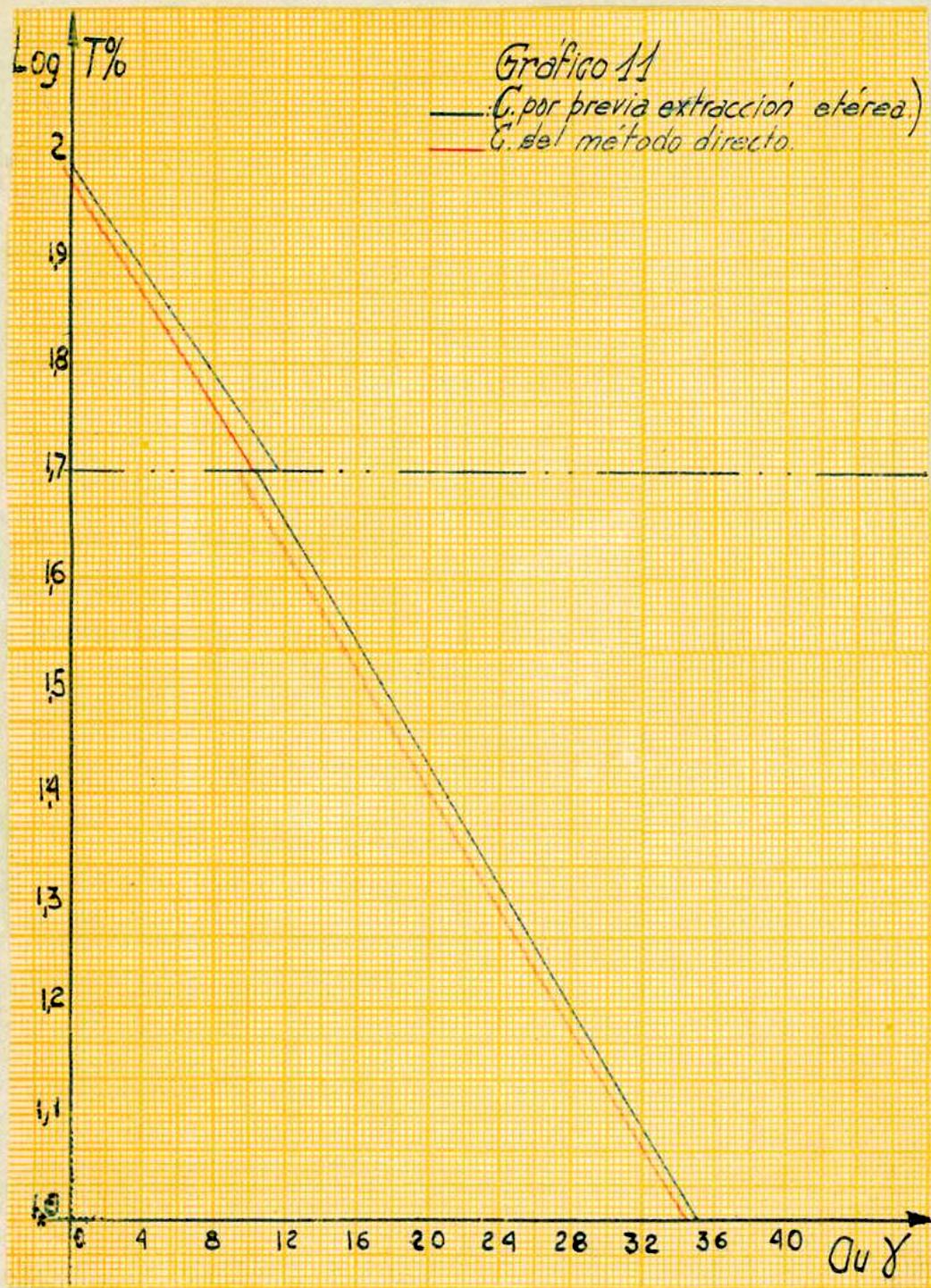
d") las curvas dadas por los dos métodos son sensiblemente paralelas.

Esto lo podemos ver bien en el gráfico II que se construye en base a los datos del gráfico 6 y 3 para la curva del método sin previa extracción, y del gráfico 10 para la curva de previa extracción.

En la página siguiente está el gráfico II.

GRÁFICO II.

Comparación de los dos métodos.



J) Interferentes.

Veremos aquí como inciden algunos iones en la realización del método previa extracción etérea.

Técnica: se procede igual que en el método ya estandarizado, pero a la solución primitiva de Au se le agrega el interferente a investigar.

		SO ₄ Na ₂ -					
Conc. Au %	Blanco.	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	96,9	83,3	60	40,7	28,5	22	16,9
Log. T%	1,986	1,921	1,778	1,61	1,455	1,342	1,228
Error rel. %		-4,0	-4,4	-4	+2,2	+0,9	-1,4

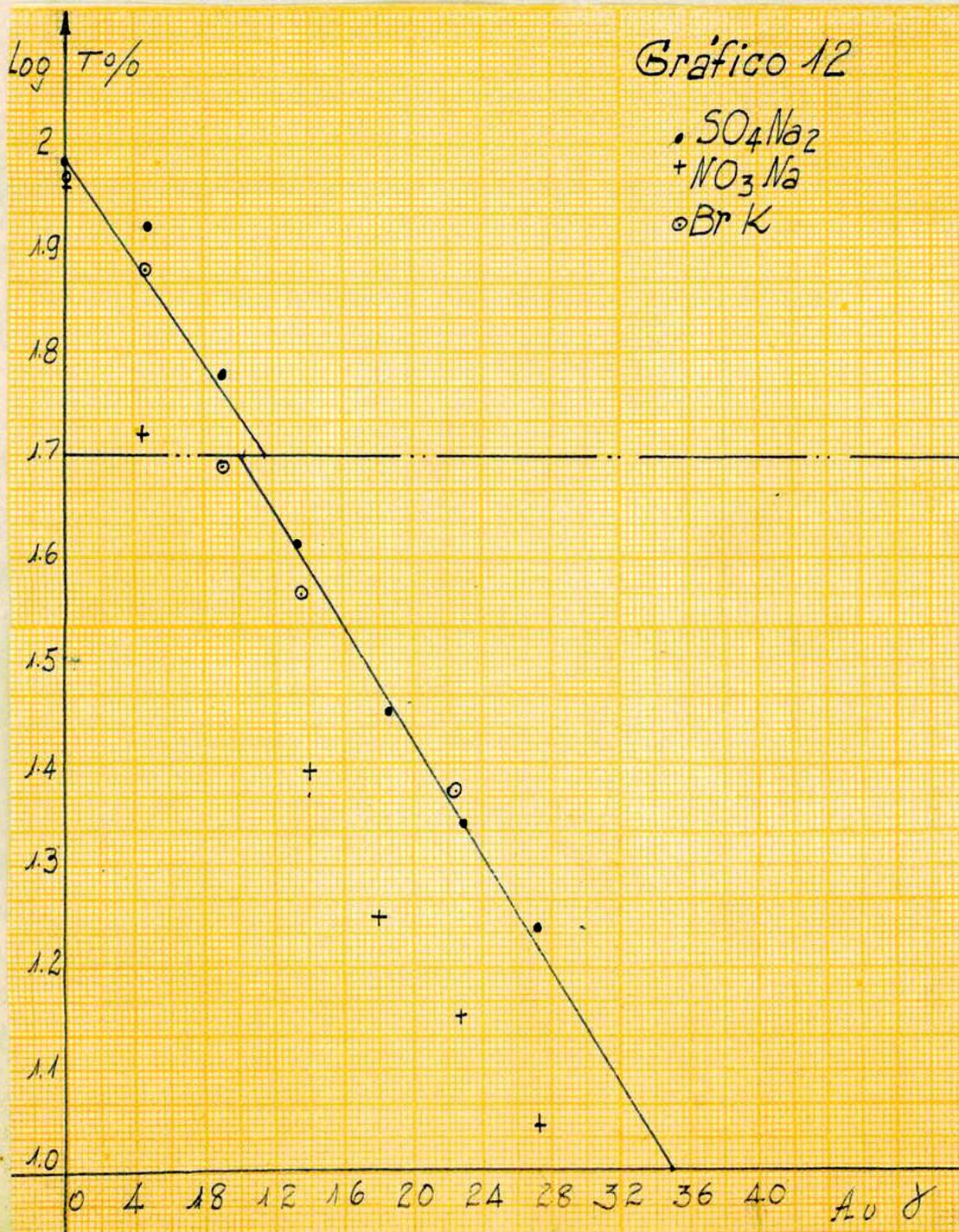
		NO ₃ Na-					
T%	91,2	53	---	24,6	17,4	14,3	11,4
Log. T%	1,96	1,72	---	1,391	1,241	1,155	1,05
Error Rel. %		+150	---	+ 50	+39		

		BrK -					
T%	95,3	76,9	48,6	36,9	---	23,4	---
Log. T%	1,979	1,936	1,687	1,567	---	1,369	---
Error rel. %		-7,5	+16	+7,1	---	-3,4	---

Estos datos son llevados al Gráfico 12, dado a continuación.

Interferentes del método previo extracción etérea.

sigue →



Ag⁺(como cloruro) 9,75 mg./ensayo

Conc. Au%	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	96,9	83,9	53	38,7	33,2	21,5	16,2
Log.T%	1,986	1,924	1,724	1,588	1,521	1,322	1,21
Error rel. %		-50	+13	+2,5	-6,6	+3,4	+1,4

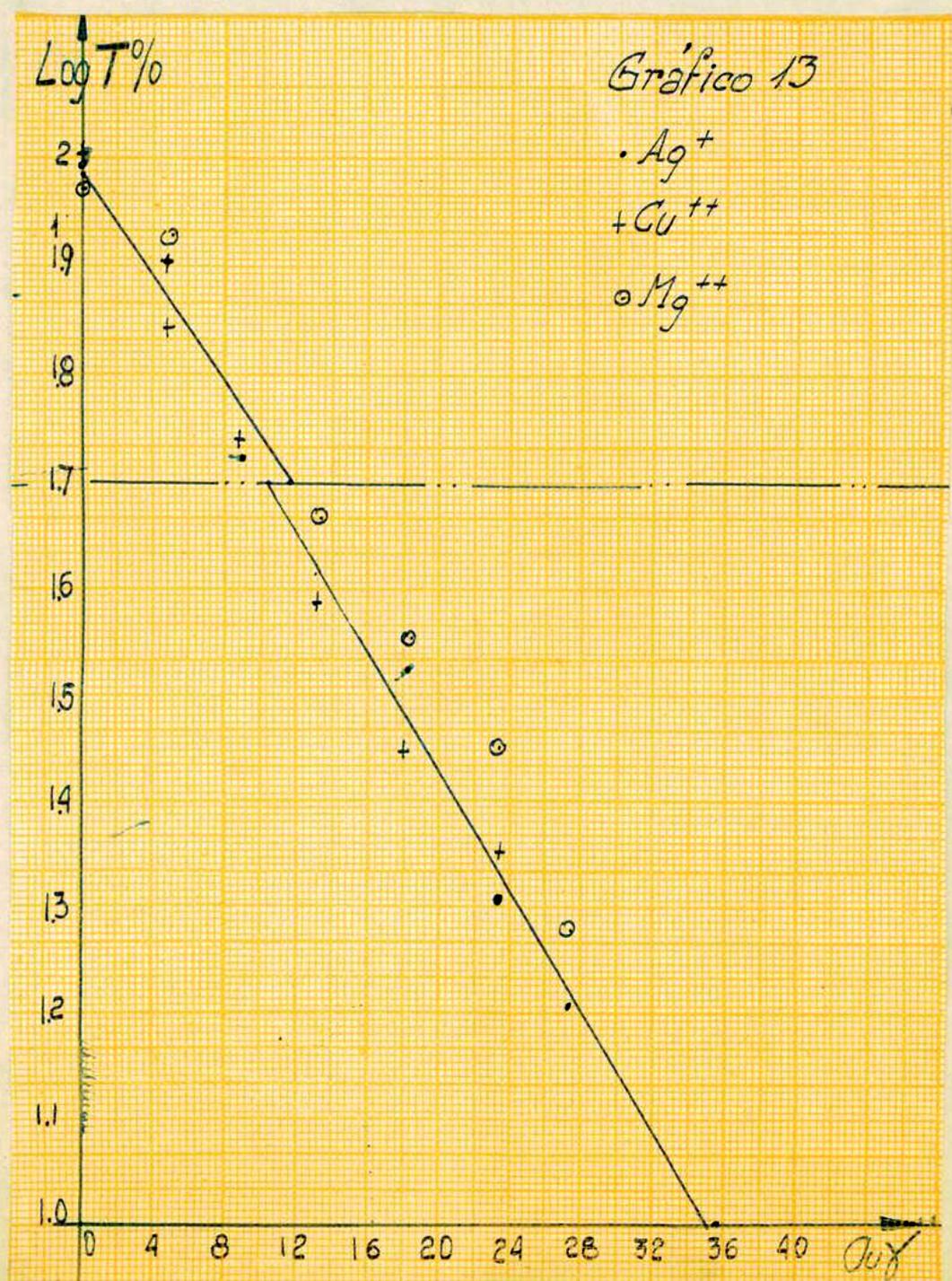
Cu⁺⁺(como sulfato) 8g./100ml.

T%	98,6	81,7	56,4	39,1	28,2	23,1	---
Log.T%	1,994	1,912	1,751	1,592	1,45	1,364	---
Error rel. %		-30	+4,4	+2,8	+4	-1,7	---

Mg⁺⁺

T%	93,2	85	---	46,3	33,3	28,3	19,3
Log. T%	1,97	1,93	---	1,67	1,55	1,452	1,286
Error rel. %		-50	---	-14	-13	-14	-10

Estos datos están llevados al gráfico 13, dado a continuación.



Hg⁺⁺

Conc. Au %	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	99	83,2	55,6	40,9	24,4	23,1	13,3
Log. T%	1,999	1,92	1,745	1,612	1,387	1,364	1,124
Error rel. %		-40	+4,4	-2,8	+13	-3,4	+8,8

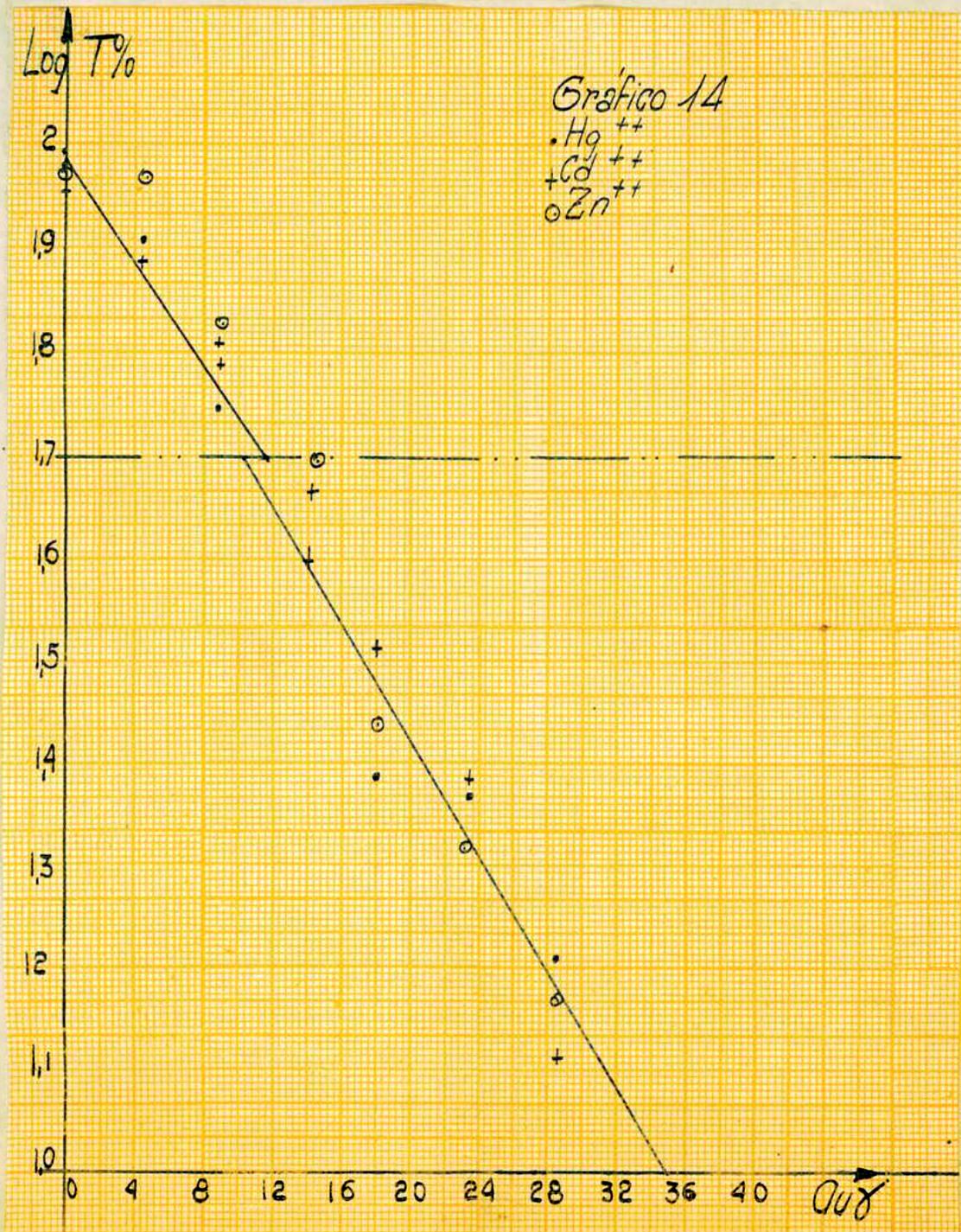
Cd⁺⁺

T%	96,2	79,7	60,3	47,1	32,8	23,9	14,3
Log. T%	1,983	1,901	1,78	1,673	1,516	1,378	1,155
Error rel. %		-20	-5,8	-14	-8,8	-5,2	+5,9

Zn⁺⁺

T%	99	94,9	67,9	50	27	21,4	16,2
Log. T%	1,996	1,975	1,832	1,7	1,431	1,33	1,211
Error rel. %		-100	-33	-14	+8,5	+0,9	0

Estos datos fueron llevados al gráfico 14, que va a continuación.



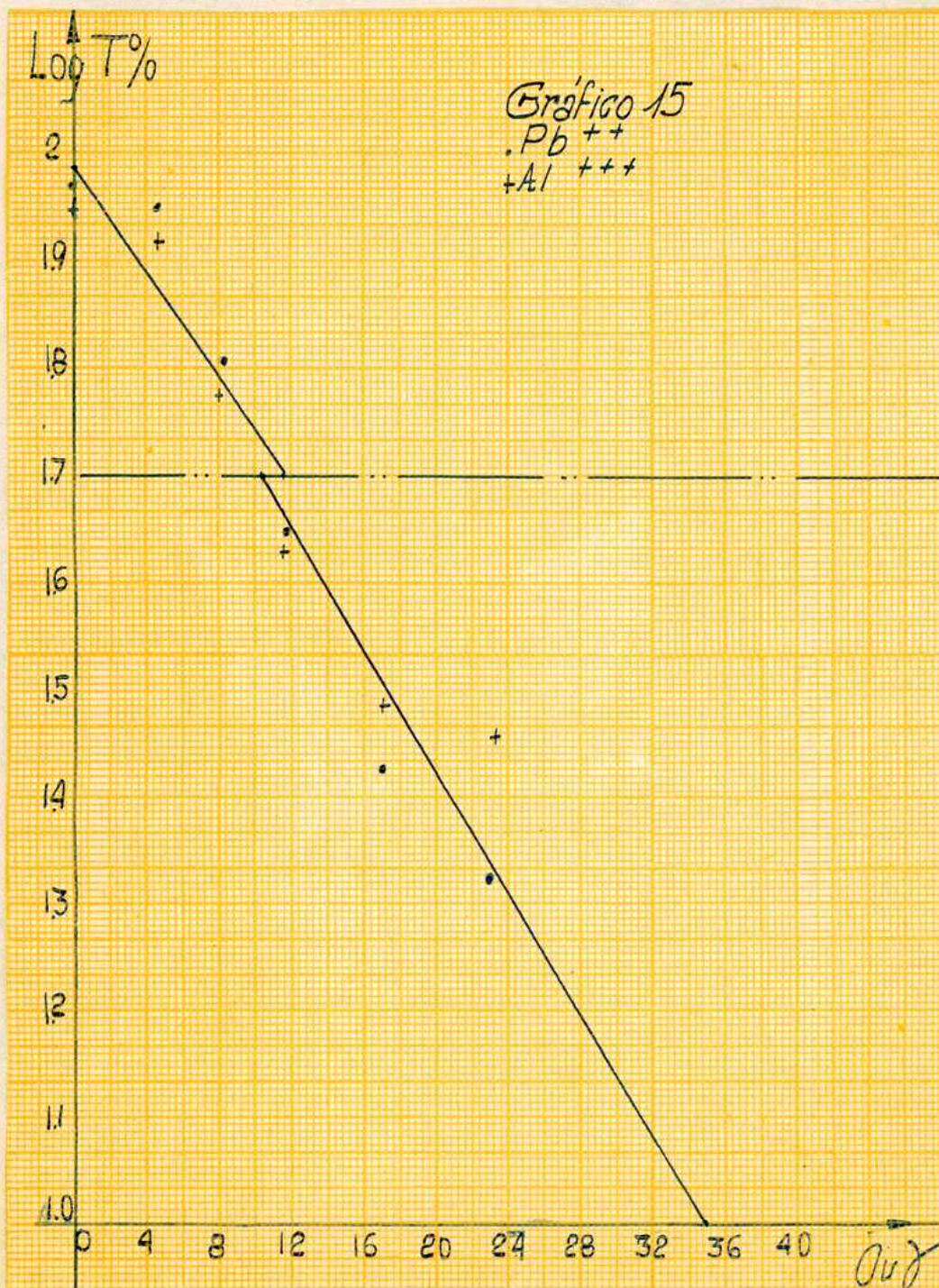
Pb.++-

Conc. Au γ	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	94,2	88,4	63,7	43,7	26,9	22,3	
Log. T%	1,974	1,946	1,804	1,64	1,43	1,348	
Error rel. %		-50	-17	-8,5	-6,6	0	

Al.+++

T%, _s	88,8	83,4	61,5	42,2	30,9	28,1	
Log. T%	1,948	1,921	1,789	1,625	1,49	1,449	
Error rel. %		-40	-13	-5,6	-4	-12	

Estos datos fueron llevados al gráfico 15 que va a continuación.



V (como metavanadato)

Conc. Au γ	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	95,4	83,7	47,1	35,2	22,3	18,7	
Log. T%	1,98	1,923	1,673	1,547	1,348	1,272	
Error rel. %		-50	+22,2	+11,2	+22,2	+9,9	

As⁵⁺ (como arseniato)

T%	92	84,3	56,4	32,8	26,8	20
Log. T%	1,964	1,926	1,751	1,516	1,428	1,301
Error rel. %		-50	+5	+17	+6,6	+4,4

Bi³⁺ (como cloruro)

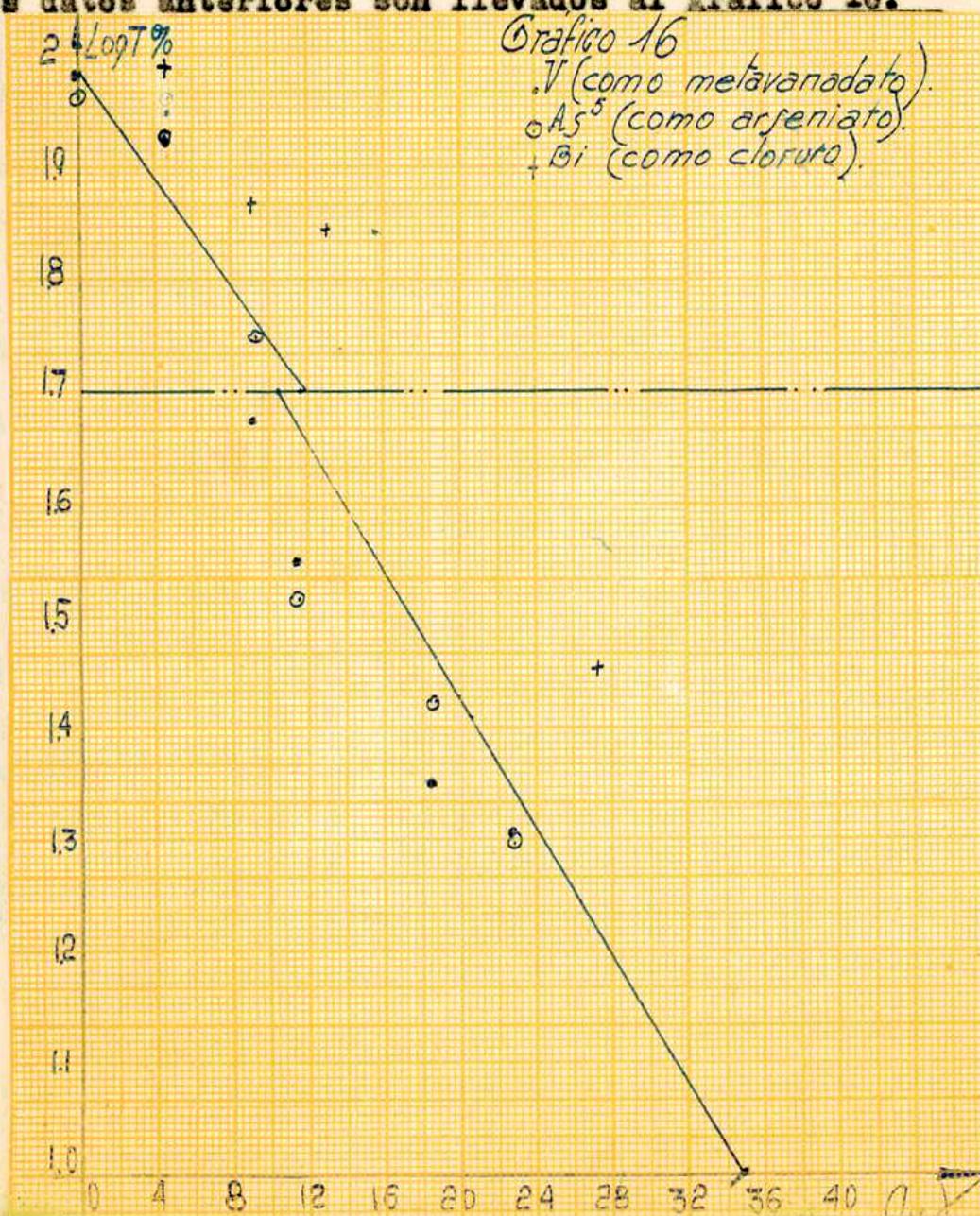
T%	98,2	98,5	74,1	70,6	---	---	28,2
Log. T%	1,992	1,993	1,869	1,848	----	----	1,45

Errores relativo: muy grandes.

Sb⁵⁺ (como antimoniato de K)

T%	8,8	6,1
Log. T%	0,945	0,785

Errores relativos tan grandes que salen fuera de gráfico los datos
 Todos los datos anteriores son llevados al gráfico 16.



6+Como wolframato)

Conc. Au x	Blanco	9,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	97,3	91,3	66,4	54,7	31,6	30,4	---
Log. T%	1,988	1,96	1,822	1,738	1,5	1,483	---
Error rel. %		-80	-25	-28	-6,6	-20	---

La interferencia del Mn en forma de MnO₄K, no es posible hacerla pues siendo oxidante decolora a la rodamina.

Mn++(como Cl₂Mn.4 H₂O)

T%	96,1	80,6	65,8	46,1	34,4	23	---
Log. T%	1,983	1,906	1,82	1,664	1,537	1,362	---
Error rel. %		-25	-22,2	-14	-11,1	-3,3	

Se(como seleniato)

T%	---	71,5	51,5	34,4	24	18,9	
Log. T%	---	1,854	1,712	1,537	1,38	1,276	---
Error rel. %	--	+10	+22,2	+14,3	+16,7	+0,3	---

Mo (como molibdato)

T%	---	86,8	79,7	52,3	52,2	50	
Log. T%	---	1,930	1,901	1,---	---	---	
Error rel.		En todos los datos da -50.					

Te(como telurato)

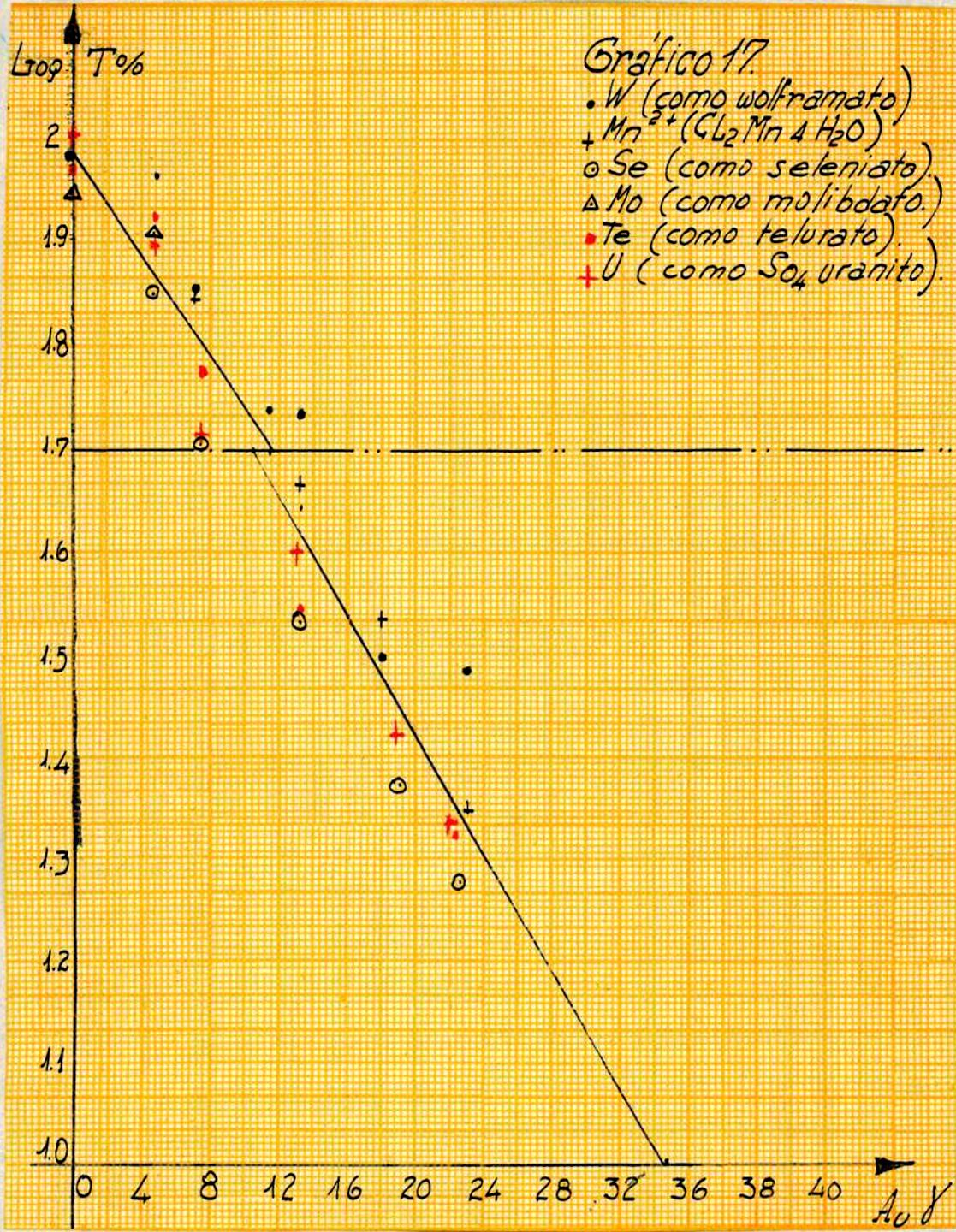
T%	95,5	84,4	56,2	34,7	40	21,2	
Log. T%	1,98	1,926	1,75	1,54	1,6	1,326	---
Error rel. %	--	-40	+5	+14	+3,7	+3,4	

U(como So₄ de uranilo)

T%	100	79,9	51,3	40	26,5	21,6	---
Log. T%	2	1,903	1,71	1,602	1,423	1,334	---
Error rel. %	--	-10	+22,2	0	+10	+0,9	---

Estos datos fueron llevados al gráfico 17, en la página siguiente.

Gráfico 17.



Fe³⁺(como Cl₃Fe)

Conc. Au χ	Blanco	4,6	9,1	13,7	18,3	22,9	27,5
T%	---	60,8	41	28,1	20,4	---?	13,2
Log. T%	---	1,784	1,613	1,449	1,31	---	1,121
Error rel. %	---	+100	+50	+33,3	+333	---	+10

Co³⁺(como Cl₃Co)

T%	98,2	83,2	55,4	38	27,7	20,7	18,4
Log. T%	1,992	1,92	1,744	1,58	1,442	1,316	1,265
Error rel. %	--	-50	+2	+2,5	+5	+3,3	+4

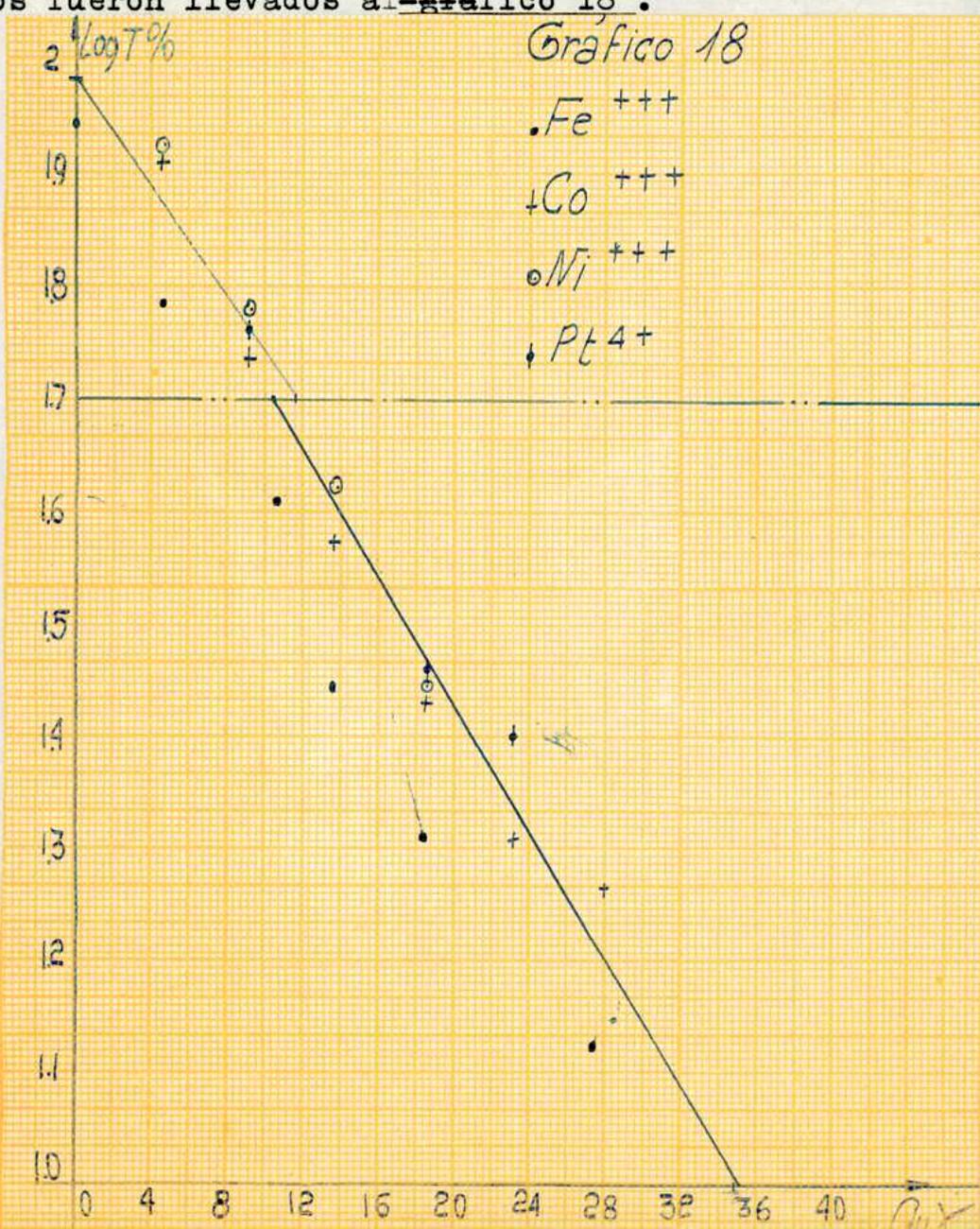
Ni⁺⁺(Como sulfato)

T%	----	83,5	60,4	42,6	28,6	31,2	----
Log. T%	---	1,922	1,781	1,629	1,456	1,494	---
Error rel. %	--	-50	-10	-3,3	+1	?	----

Pt⁴⁺(como Cl₄Pt)

T%	86,3	---	58,3	---	29,1	25,9	---
Log. T%	1,94	---	1,766	---	1,464	1,403	---
Error rel. %	---	---	0	---	0	-10	---

Estos datos fueron llevados al gráfico 18.



Se hizo la interferencia de Sn. El blanco ya es muy coloreado, y extraordinariamente fluorescente.

En cuanto al ión ioduro su interferencia es manifiesta.

6) CONCLUSIONES+

A) Discusión y conclusiones de los datos obtenidos.

Se efectuó una reacción colorimétrica de Au con previa extracción etérea usando como reactivo la rodamina B, que da con el Au un compuesto coloreado que pasa al éter etílico comunicándole su color. La curva del método desde 0 hasta los 5 $\frac{8}{5}$ ml. tienen un error relativo muy apreciable. (+20). De 5 a 30 $\frac{8}{5}$ ml. los errores son aceptables (del orden de 0 a 7%).

Interfieren apreciablemente: I-, NO₃-, V, Bi, Mg, Sb, W, Mn, Se, Mo, Fe, Sn.

En trabajos próximos se tratará de eliminar esas interferencias,

_____oooOooo_____

K. Y. ...

Ang ...
5/7/50

7) BIBLIOGRAFIA.

A) Citas bibliográficas por orden de aparición.

- (1) Egrive-Edwin: Z. anl. Chem. ,70,400-3(1927)
- (2) Goto-Hidehiro: J. Chem.Soc.Japan,59,547-54(1938)
- (3) " " : Science Repts. Tohoku Imp. Univ.,29,204-18 (1940)
- (4) Heinrich-Curt F, J.:Tesis.(1948)
- (5) Kusnetsov :Comp. rend. Acad. Sci. U.R.R.S.,52,231-4(1946)
- (6) Heinrich-Curt F. J.:Anales de la sociedad científica argentina, (Agosto,1949)ed. II.
- (7) Snell :Colorimetric methods of analysis.
- (8) Colin Finck y Putnam:Ind, Eng. Chem.,Anal. Ed.,14,468-70(1942)
- (9) Scott :Standards methods of chemical analysis.
- (10) Sneell :Obra citada.
- (11) Pierson-Gordon G.:Ind. Eng. Chem.,Anal. Ed.,6,437-9(1938)
- (12) Siemenssen-J. A.:Chem. Ztg.,36,934(1912)
- (13) Muller A. y Foix A.:Bull. soc. chim.,31,717-20(1922)
- (14) Pessi M. y Escot:Ann. chim. anal.,12,90-119(1907)
- (15) Malatesta G.y di Nola E.:Boll. chim. farm.,52,461-(1912)
- (16) Plank Jeno :Magyar Chem. Polyoirat,47,85-90(1941)
- (17) Maxson R. N.:Chem. News,94,257-8(1906)
- (18) Merejkovsky B. K.:Bull. soc. chim. biol.,15,1336-8(1933)
- (19) Poluektov N. S.:Trudy Vsesozus. konferentsii.Anal.Khim.,2, 393-8(1943)
- (20) Sandell : (Univ. of Minnesota,Minneapolis) Anal. Chem.,20,253-6(1948)
- (21) Heinrich :Obras citadas.
- (22) Snell :Colorimetric methods of analysis.
- (23) Mylius :Physik. Techn. Hochschule Charlottenburg. Z. anorg. Chemie,70,203-31(1911)
- (24) Lenher y Kao:J. Phys. Chem.,30,126(1926)

B) Citas bibliográficas por orden alfabético.

- Egrive-Edwin (1).
- Finck-Putnam (8).
- Goto Hidehiro (2).
- " " (3).
- Heinrich C.F.J (4).
- " " (6).
- " " (21).
- Kusnetsov (5).
- Lenher y Kao (24).
- Malatesta-di Nola (15).
- Maxson R. N. (17).
- Merejkovsky B. (18).
- Muller-Foix (13).
- Mylius (23).
- Pierson-Gordon (11).
- Plank Jeno (16).
- Poluektov N.S. (19).
- Possi -Escot (14).
- Sandell (20).
- Scott (9).
- Siemenssen J.A. (12).
- Snell. (7).
- " (10).
- " (22).

R. T. ...

...

...

...