

## Tesis de Posgrado

# Determinación de trazas de cobre con ditizona por el método del color-mezcla : su aplicación a la determinación de cobre en aguas

Valle, Atilio M.

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Valle, Atilio M.. (1950). Determinación de trazas de cobre con ditizona por el método del color-mezcla : su aplicación a la determinación de cobre en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0647\\_Valle.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0647_Valle.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Valle, Atilio M.. "Determinación de trazas de cobre con ditizona por el método del color-mezcla : su aplicación a la determinación de cobre 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\\_0647\\_Valle.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0647_Valle.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE TRAZAS DE COBRE  
CON DITIZONA POR EL METODO DEL  
COLOR-REZCLA

SU APLICACION A LA DETERMINACION  
DE COBRE EN AGUAS

Tesis para optar al título de doctor en  
química presentada por Atilio M. Valle.-

*Tesis: 647*

Buenos Aires, Diciembre de 1950  
AÑO DEL LIBERTADOR GRAL. SAN MARTIN

**Padrino de Tesis**

**Dr. REINALDO VANOSSI**

**A quien expreso mi más profundo agradecimiento  
por la dirección y asesoramiento de este trabajo.**

Agradesco al Dr. Rogelio Trelles el haberme  
facilitado todo el material requerido por el presente  
trabajo, al Dr. Fortunato Amate la colaboración y aten-  
ción que en todo momento me dispensó y al Dr. Rodolfo  
García su ayuda eficiente.-

**VII. BIBLIOGRAFICA.**

## IMPORTANCIA HIGIENICA DEL COBRE EN AGUAS

Es el cobre un elemento cuya ingestión no tiene efecto netamente perjudicial sobre los tejidos y no produce alteraciones funcionales fatales; mas aun, si una función es alterada vuelve a la normalidad una vez que se suspende la administración de dosis elevada de cobre.- Con el objeto de concretar la relación del cobre con la vida, dividiremos su estudio en la siguiente forma:

1).- Acción tóxica del cobre.- Desde años atrás se realizan experiencias para confirmar si el cobre es o no realmente tóxico para el hombre y los animales, ya sea por acción inmediata o tardía (acción acumulativa).-

Moore y Kellerman (1) estudiando el uso del sulfato de cobre como alguicida, investigaron la relación del cobre y sus sales con la vida animal y afirmaron que "en general la vida animal es menos susceptible de perjudicarse por acción del cobre que la vida vegetal".- Otros investigadores (2-3-4) efectuaron experiencias con animales tales como perros, ovejas, etc. a los que suministraron hasta 5 gr. de sulfato de cobre; como resultado de estos estudios concluyeron que los animales pueden ingerir cantidades relativamente grandes de cobre durante un intervalo de tiempo amplio, sin acusar trastornos graves.- Por otra parte en el hombre no se conocen ningún envenenamiento crónico producido por acción del cobre, ya sea que su acceso al organismo se efectúe por vía digestiva, o por vía respiratoria.- Que no hay toxicidad por vía respiratoria da fé Frank E. Hale (5) en una reseña de toda la bibliografía acerca del cobre y su relación con la salud del hombre en la que cita algunos ejemplos concluyentes observados por Gautier (6) quien comprobó que los obreros de las fábricas de colorantes que trabajan prácticamente "teñidos" o cubiertos de cobre sus manos, cara y

un cabello no estaban físicamente afectados igualmente que los torneros de cobre que practicamente respiran una atmósfera cargada de polvo de cobre y gozan de perfecta salud.-

Por vía digestiva tampoco hay toxicidad crónica ya que el cobre es tomado diariamente con los alimentos de gran número de los cuales es constituyente.- Acumulado en el organismo en cierta extensión no es perjudicial, pero si se ingieren grandes cantidades (por ejemplo varios gramos de sulfato de cobre) causa en primer término una acción irritante al ponerse en contacto con las mucosas del estómago y del intestino y posteriormente una vez absorbido por la sangre afecta las células de los órganos internos, observándose como síntomas externos vómitos, náuseas, cólicos, diarrea y otros síndromes de gastroenteritis (5).-

Cuando la cantidad de cobre ingerida es pequeña, no se produce ningún trastorno, así lo comprobó Galippe (7) quien durante 14 meses consumió alimentos cocinados y enfriados en recipientes de cobre sin acusar perturbación física alguna.-

Hay gran disparidad de opiniones acerca de la cantidad mínima de cobre cuya ingestión resulta perjudicial.- La mayoría de los autores han aceptado 20 mg. de cobre (8) como la cantidad máxima que se puede ingerir diariamente sin peligro alguno.-

**2.- Acción benéfica del cobre.**- El cobre según se ha aceptado en los últimos años tiene importancia como complemento del hierro en la regeneración hemoglobínica (8) y se lo reconoce como un constituyente esencial del tejido de la célula, además Schneider (9) sostiene que su presencia es esencial en la dieta.-

Sydney Hegan (8) predice que con el tiempo los funcionarios de salud pública considerarán necesaria la presencia de cobre en aguas públicas.- La necesidad de cobre como complemento del hierro se ha demostrado experimentalmente en muchos laboratorios.- Se han efectuado experiencias a) con animales; Schneider (10) señala que el cobre y el hierro curan la anemia de los chonos mamones, los cuales a pesar de ingerir en su dieta hierro, continuaban anémicos hasta que algo de cobre se agregó; b) con estudiantes; se concluyó categóricamente que el cobre toma parte en la transformación del hierro en hemoglobina (11 y 12).-

Como corolario se deduce que se debe ingerir una cantidad mínima de cobre diariamente.- H. T. Conner (13) afirma que "el requerimiento diario de cobre es de alrededor de 2 mg. en los niños y de 3 mg. en los adultos, siendo todas las formas en que se presenta el cobre de igual valor".- C. S. Cole, de la Universidad de Wisconsin afirma que un hombre trabajando activamente puede ingerir 4,61 mg. de cobre por día sin ningún efecto desfavorable.- W. Rudolph (14) sostiene que ciertas plantas no pueden completar su ciclo de desarrollo sin que estén presentes cantidades de boro, cobre, cinc y manganeso.- Estos elementos tienen marcado efecto en distintas etapas del crecimiento de las plantas; el cobre, que es el que nos interesa, es importante para algunos sistemas de oxidases.-

Desde otro punto de vista, la presencia de cobre resulta también beneficiosa por su acción notablemente esterilizante.- Moore y Kellerman (15) aseguran "que el tratamiento con sulfato de cobre es un medio efectivo y práctico de esterilización del agua conta-



minada con bacterias patógenas, y como método de emergencia es aplicable en condiciones domésticas y municipales".<sup>2</sup> Se ha comprobado particularmente útil en el caso de grandes producciones de agua contaminada con el bacilo del tifus.- Estos autores dan datos acerca de la concentración del cobre y del tiempo de contacto necesario para esterilizar completamente un agua contaminada.-

Finalmente el cobre interesa también por su notable poder algicida.- En nuestra ciudad se agrega sulfato de cobre al agua (especialmente en verano), con el objeto de destruir las algas y evitar así suministro de aguas con mal gusto debido a las sustancias que segregan aquellas.-

El problema en el uso del sulfato de cobre estriba en qué cantidad se puede agregar al agua como algicida, sin que se exceda el límite de seguridad.- Para establecer dicho límite, tenemos que hacer notar que no se tiene en cuenta la toxicidad del mismo, porque ya vimos que no aparecen perturbaciones aún con ingestión de cantidades grandes sino que se consideran que la cantidad de cobre presente en agua está limitada solamente por el gusto metálico (sabor astringente) que éste comunica al agua potable cuando excede de cierto valor.-

Años atrás las autoridades del U. S. Public Health Service (15) consideraba que 0.2 p.p.m. era el límite por encima del cual un agua debía ser rechazada.- Pero, como es lógico este límite era más bajo de lo necesario y entonces se consideró que o no veces esa cantidad sería lo aceptable (1 p.p.m.).- En la última edición del año 1946 de los Public Health Service Water ranking

Standard se establece lo siguiente: la concentración de cobre en agua de bebida no debe exceder de 3 mg. por litro, siendo conveniente no sobrepasar este valor mientras existen otras fuentes de producción mas adecuadas según juicio del especialista autorizado.-

Es sumamente improbable el caso de una provisión de agua que tenga naturalmente tres partes por millón de cobre; el peligro de sobrepasar este límite estará, por un lado, en el agregado de sulfato de cobre como alguicida y por el otro, en el cobre solubilizado por el agua que circula por cañerías de bronce o cobre que, como veremos más adelante, también es un problema bastante frecuente.-

La Dirección de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación da como límite para el cobre 0,3 partes por millón, por encima del cual un agua debe ser rechazada.-

Este límite se ha establecido considerando que una cantidad mayor comunica al agua sabor marcadamente metálico.-

Se debe establecer que si en una localidad X cualquiera existiera como única fuente de agua una que superara el límite fijado por Obras Sanitarias para el cobre, se podría igualmente aceptar dicha agua para el consumo sin ningún temor, ya que hemos visto la ausencia de toxicidad aún para cantidades grandes de ese metal.-

Volvemos a aclarar que generalmente las dos causas que motivan la presencia de cobre en aguas son el agregado de este elemento como alguicida y el que pasa desde las cañerías al agua que circula por ellas.-

Encararemos someramente este último caso, aunque no es de fundamental importancia en nuestro país, puesto que las cañerías son principalmente de plomo, pero considerando que en muchas construcciones existen cañerías de cobre y bronce, especialmente por las que circula agua caliente, consideraremos la corrosión ejercida por el agua sobre esas cañerías.- En general la corrosión ejercida por el agua sobre un caño de cobre o bronce será tanto mayor, cuanto mayor sean las cantidades de anhídrido carbónico libre y de oxígeno presentes en el agua, y de cuanto más alta sea la temperatura.- Estas afirmaciones han sido comprobadas por numerosos trabajos entre los que mencionaremos solo algunos.- Cronstedt y Verino (17) señalan que cuando un agua circula por cañerías de cobre o bronce, la cantidad de cobre que este agua solubiliza aumenta hasta que la mayor parte del oxígeno es consumido, y después decrece hasta cerca de un límite, llegándose a un equilibrio en 3 a 15 horas.-

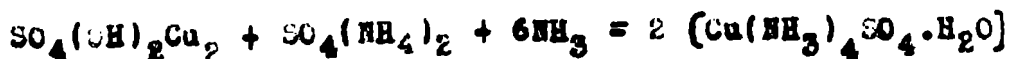
Quarteroli (18) afirma que la acción combinada del aire y del agua sobre el cobre produce óxido cuproso sobre el mismo, y éste por acción del anhídrido carbónico del aire se transforma en carbonato cuproso que es fácilmente soluble en agua.-

Frank N. Hale (5) hace un estudio completo sobre la corrosión ejercida por el agua sobre distintos tipos de cañerías: de cobre, de bronce, etc., y de distintos tipos de agua (blandas sin anhídrido carbónico libre, blandas con anhídrido carbónico libre y duras) sobre una misma cañería.-

En conclusión, como en los suministros de agua se agrega cobre

y es necesario no sobrepasar un cierto límite de seguridad (dado por el gusto), será útil tener para control de laboratorio un método rápido y sencillo de determinación de dicho metal en agua.- Antes de considerar en detalle el método de determinación de cobre con ditizona, sobre cuyas ventajas hallaremos mas adelante, describiremos dentro de los métodos existentes para determinar trazas de cobre en aguas, aquellos que se consideran de mayor importancia.-

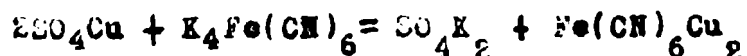
Método del amoníaco.- Aprovecha este método el color azul de las sales amoniacales de cobre, color persistente aún a grandes diluciones.- Agregando amoníaco a sales cúpricas se obtiene un precipitado verde de una sal básica, la cual es soluble en exceso de amoníaco formando una solución azul de sulfato cupreamonio(19)



Sandell (20) dice que el color azul desarrollado no es suficientemente fuerte para ser de mucho valor en el análisis de trazas de cobre.-

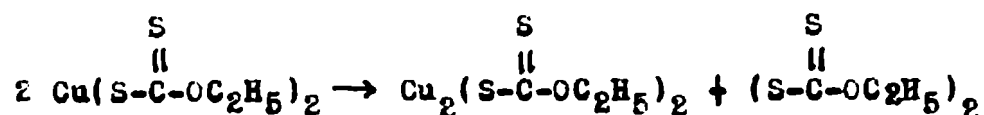
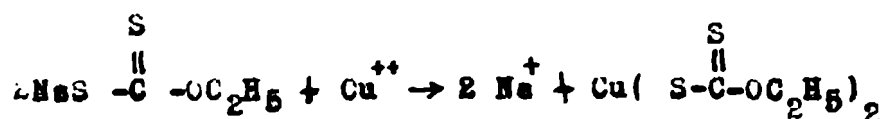
Otros autores (21) indican que se obtienen ventajas reemplazando amoníaco por trietanolamina; este compuesto de más sensibilidad para bajas concentraciones de cobre, no tiene olor y no se volatiliza apreciablemente durante la experiencia.- La técnica consiste en agregar una solución de trietanolamina al 25% gota a gota hasta aparición de color azul y luego se agregan 5 ml. en exceso.-

Método del ferrocianuro de potasio.- Hasta la introducción de los reactivos orgánicos este método era el standard para la determinación de cobre en aguas (22).- El ferrocianuro de potasio en soluciones neutras o ácidas produce una coloración pardo rojiza de ferrocianuro cúprico con pequeñas cantidades de cobre



Interfiere el hierro que debe ser eliminado precipitándolo con hidróxido de amonio.- La sensibilidad de la reacción se aumenta con el agregado de sales como nitrato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de potasio (23).-

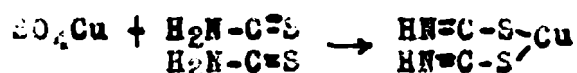
Método del tioxantato de sodio.- Los xantatos alcalinos reaccionan con las sales cúpricas dando una coloración amarilla debido al xantato cuproso, que se forma por descomposición del xantato cúprico obtenido como primera etapa de la reacción.- La intensidad de la coloración amarilla desarrollada es proporcional a la cantidad de cobre presente.-



Este método no ha sido muy empleado.-

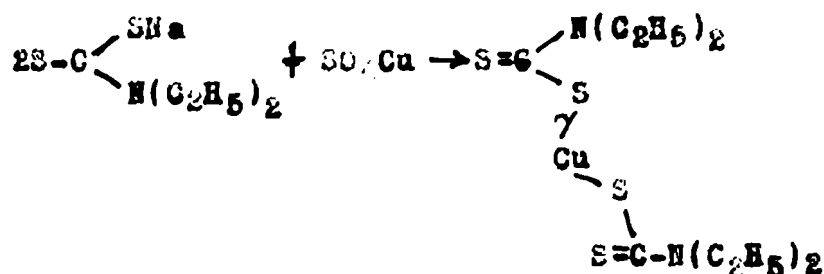
Método de la ditionamida (ácido rubeámico).- Cuando una solución alcohólica de ditionamida es agregada a una solución que contiene cobre, se desarrolla una coloración marrón verdosa característica (24).- El color obtenido se compara con tipos preparados

a partir de una solución standard de cobre.- Para prevenir la interferencia del hierro  $\delta$ est y Compere (25) usa ácido malónico.-



Harold (26) utiliza este método para determinar cobre en agua.

Método del dietilditio-carbamato de sodio.- El dietilditio-carbamato sódico (que se obtiene por reacción del sulfuro de carbono y la dietilamina en medio alcalino) da coloración pardo amarillenta con las sales cúpricas por formación de la sal cúprica del ácido dietilditio-carbámico.- Este método fue sugerido por Callan y Henderson (27) para la determinación de trazas de cobre.-



El dietilditio-carbamato de cobre es soluble en solventes orgánicos como alcohol amílico, acetato de amilo, bromobenceno y tetracoloruro de carbono.- Generalmente uno de éstos es utilizado para extraer el compuesto de cobre y el color pardo amarillento de la solución resultante se compara con tipos preparados en forma similar o se mide la absorción de la luz por la solución. Muchos metales pesados dan productos poco solubles con el dietilditio-carbamato de sodio, la mayoría de los cuales son solubles en mayor o menor extensión en los solventes orgánicos mencionados.- Algunos de estos son blancos o prácticamente incoloros (Zn, Cd, Hg, Ag, Pb, Sn) mientras que otros son fuertemente coloreados como el caso del hierro que da un precipitado marrón negruzco en medio

ácido o neutro.- Este método conocido como el método del carbamato, es el adoptado para determinar cobre en aguas por los "Standards Methods for the examination of water and sewerage" (1946).- Este método es más sensible que el método del ferrocianuro de potasio y el del etil xantato de sodio.- Se puede determinar una parte de cobre en 100 millones de partes de agua; no obstante este método no es muy útil para determinar cobre en aguas residuales y líquidos cloacales debido a los muchos iones que interfieren (28).- En la edición de 1946 de los Standards figura la modificación en caso de que haya hierro.-

Técnica seguida en el caso que no haya hierro.- a 50 ml. se agregan 2 ml. de hidróxido de amonio 1:5 y 1 ml. de carbamato.- La coloración se compara con standards preparadas en tubos Nessler, o se emplea el fotómetro fotoeléctrico.- 440 m $\mu$  de longitud de onda es la indicada para la comparación fotométrica.- Si hay turbidez (plomo y cinc) se extrae el color con sucesivas porciones de tetracloruro de carbono.- En ese caso los standards deben ser extraídos de la misma manera.-

Técnica seguida en el caso de que haya hierro.- a 25 ml. de muestra colocados en un tubo Nessler se agregan, agitando después de cada agregado, 1 ml. de ácido sulfúrico 1:6, 1 ml. de p-hidroxifenilglicina en solución, 2 ml. de solución de bipyridina, 5 ml. de solución de acetato de sodio y 2 ml. del reactivo carbamato.- el color se extrae con 15 ml. de acetato de isoamilo y se compara con standards preparados simultáneamente.- Otra modificación que hemos encontrado para el caso en que haya hierro es la siguiente (29)

A la solución que va a ser analizada se le agrega 2 g. de ácido cítrico y amoníaco hasta que el pH sea mayor que 9 y después se añade el reactivo.- El producto obtenido se extrae con tetracloreuro de carbono y se compara el color con standards similarmente preparados.-

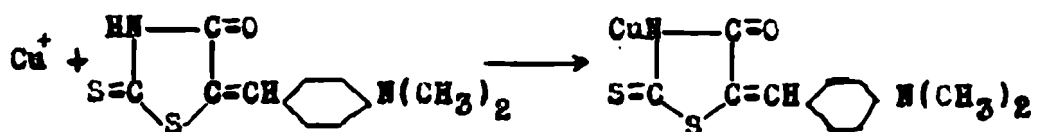
Otro autor que utiliza este método es M. Gobuleva (30).- El procedimiento que da es una modificación del ya mencionado, y encara también las interferencias debidas al plomo, cinc e hierro.- En caso de aguas coloreadas por materia orgánica, utiliza el persulfato de amonio que disminuye el color notablemente, sin afectar la exactitud.- Indica este autor que el método que usaba el sulfato de aluminio, con alcalinización para aclarar el agua produce pérdidas por adsorción de cobre, si no se ajustaba debidamente el pH.- Soluciona el problema de las interferencias mediante el agregado de sal de Rochelle y almidón cuando las cantidades de cinc y plomo no son muy grandes.- Si estas exceden de 100 mg. por litro para el cinc y 1 mg. por litro para el plomo, da técnicas especiales.-

Galtsoff S. Paul (31) usa el método del dietilditioocarbamato para determinar cobre en agua del océano Atlántico, siendo la menor cantidad que dosa 0,001 mg/l. -

Método de la p-dimetilaminobencilidina rodanina.- p-dimetilaminobencilidina rodanina (p. dimetilamino benzal rodanina) reacciona con los iones cuprosos y cúpricos para formar sales coloreadas.- La reacción es mucho más sensible en el caso de iones cuprosos debido a la formación de compuestos con mayor intensidad de color.-



Por eso se recomienda al usar este método, reducir antes el cobre al estado cuproso por medio del sulfato de hidrazina y amoníaco.- Esta reacción es sumamente sensible (32).-



Método del m-Benzaminosemicarbazida.- Este reactivo reacciona con sales de cobre en solución acuosa desarrollando una coloración rojiza.- En este método interfieren el hierro, manganeso, plomo, níquel y cobalto; el reactivo se altera a los pocos días y la cantidad de cobre que se puede determinar es de 5  $\mu$  a 20  $\mu$  en la muestra tratada.-

Método del sulfato de Benzidina.- En este método solo interfiere el ión plata pero presenta el inconveniente de que el color desarrollado es estable por sólo 5 minutos, debiendo efectuarse la comparación dentro de ese límite de tiempo.- La cantidad de cobre que puede ser determinada es de 0,02 mg. a 2,0 mg. en 100 ml. de muestra (33).-

Método del sulfocianuro.- Un método que ha sido muy empleado en el pasado comprende la extracción con cloroformo del piridina tiocianato de cobre, compuesto insoluble que posee la siguiente fórmula  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ , que se forma agregando piridina y sulfocianuro alcalino a una solución acuosa de sales cúpricas.- Este compuesto es soluble en cloroformo al cual imparte un color verde.-

Este método no presenta interferencia para la mayoría de las sustancias presentes en el agua, aún el plomo, manganeso y mercurio.- Los cianuros no afectan mucho y pueden ser eliminados hirviendo con ácido clorhídrico.- El níquel dá color violeta, pero estando presente en cantidades mayores de 50 mg. por litro.- El cobalto debe también estar ausente.- El hierro representa el mayor inconveniente; dá con el sulfocianuro el conocido compuesto rojo que cambia a amarillo con la piridina y luego lentamente se separa como hidróxido férrico, de manera que la interferencia de este metal se debe mas bien a la formación del precipitado.- Sin embargo, se puede tolerar hasta 2 mg. de hierro por litro, sin que se noten interferencias.- Si hay algas presentes, la clorófila de las mismas dá color verde con el cloroformo, y deben ser separadas por filtración o incinerando y redisolviendo.-

Método de Clarke y Jones.- Cuando se agregan ciertos oxidantes a soluciones de sales cúpricas muy diluidas conteniendo dimetilglioxima se obtiene un fuerte color violeta rojizo parecido al del permanganato de potasio.- Posiblemente, la dimetilglioxima dá con los oxidantes un compuesto que con los iones cúpricos produce el mencionado color.- Clarke y Jones emplean como oxidantes el persulfato de amonio y para conseguir una ligera alcalinidad usan piridina.- Los cloruros deben estar ausentes cuando se usan el persulfato de amonio como oxidante.- Este método ha sido modificado por Polthoff (34).- La sensibilidad es de una parte de cobre en 10 millones de partes de agua.-

Para completar esta reseña, recomendamos la lectura de la obra de F. Snell y C. Snell (35) donde se encuentran métodos basados en el empleo de ciertos reactivos orgánicos como ácido salicílico, urebílina etc, que son poco usados o han sido desplazados por métodos más actuales.-

Por último citaremos el MÉTODO DE LA DITIZONA objeto de este trabajo.- Su estudio se dividirá en la siguiente forma:

- a) Generalidades sobre el reactivo empleado.-
- b) Diversos métodos de determinación de metal con ditizona.-
- c) Estudio de la reacción ditizona +  $\text{Cu}^{++}$ .-
- d) Aplicación de ditizona en la determinación de cobre.-

-----

a) Generalidades sobre el reactivo empleado.- A pesar de la falta de especificidad de la ditizona, se puede aprovechar su alta sensibilidad en la determinación de varios cationes, y si que eligiendo convenientemente las condiciones operatorias es posible eliminar la interferencia de muchos metales.-

La ditizona o difeniltiocarbazona  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CS-NH-NH-C}_6\text{H}_5$ , fué preparada por primera vez por Emil Fischer, el cual observó que la reacción entre este reactivo y los metales pesados daba compuestos de colores brillantes, no obstante no se aplicó en Analítica hasta 1925 en que Hellmut Fischer demostró su gran valor para la identificación y dosaje de trazas de varios metales pesados; posteriormente se desarrolló una extensa literatura concerniente a su uso (36)

Aun cuando la ditizona es empleada principalmente en la determinación de trazas de plomo, también es útil para dosar pequeñas

cantidades de otros metales (37), (38), y es por lo tanto aplicable a la determinación de trazas de cobre en aguas de consumo y líquidos complejos como son aguas servidas y de alcantarilla, también se la puede emplear para aislar trazas de metales (ej. cobalto) que finalmente son dosados con otro reactivo.-

La ditizona es un sólido violeta negrusco, que se prepara tratando fenilhidrazina con sulfuro de carbono (36); soluble en la mayoría de los solventes orgánicos se emplea generalmente disuelta en cloroformo (en el cual es fácilmente soluble), o en tetracloruro de carbono (en el cual es menos soluble), dando solución de color verde, aún intenso para pocos mg. por cien; o en solución acuosa alcalina, también de fuerte color, pero amarillo-naranjado dando el ditizonato del metal alcalino.- Empleada en la primera forma, al agregarle una solución acuosa de un ión, se produce un sistema de dos fases; en la segunda generalmente se agrega también el solvente inmiscible, de modo que resultan igualmente las dos fases.-

El agregado de una solución de algún catión que reaccione, producirá color o precipitado en una o en las dos fases, según el catión, su concentración y el pH del sistema resultante; en realidad, cuando una solución de ditizona en un líquido orgánico inmiscible se agita con una solución acuosa de un metal pesado que reacciona con la ditizona se forma una sal compleja interna (ditizonato), el cual generalmente es soluble en el solvente orgánico al cual colores de violeta, rojo, naranjado o amarillo según el metal que se trate o bien si la cantidad de catión agregado deja algo de reactivo sin combinar, podrá producirse en ese solvente

un color mixto, resultante del verde de la ditizona y del color del ditizonato formado.- La ditizona y los ditizonatos son practicamente insolubles en soluciones acuosas ácidas y neutras; en soluciones básicas el reactivo se disuelve dando un color amarillo debido al ditizonato del metal alcalino.-

Para determinar un ión en presencia de otros iones que también reaccionan con la ditizona, es necesario controlar las condiciones que permiten eliminar las interferencias, razón por la cual deben tenerse en cuenta los siguientes factores que afectan la reacción:

- 1)- Concentración de reactivo.-
- 2)- Volumen relativo de la solución de reactivo con el volumen de la solución de la sal del metal.-
- 3)- La minuciosidad con que los dos líquidos son agitados.-
- 4)- La valencia del metal.-
- 5)- La presencia en la solución de sustancias complejantes.-
- 6)- La acidez de la solución acuosa.-

En general los métodos empleados para aumentar la selectividad de la reacción son:

- 1)- Regulación del pH de la solución a ser extraída.-
- 2)- Agregado de complejantes para eliminar metales que interfieren.-
- 3)- Oxidación o reducción de metales que interfieren.-

b).-Métodos de determinación de metal con ditizona.- Este reactivo se puede usar con el propósito de aumentar la concentración del metal, o de separar éste de otros iones que interfieren.- Anteriormente se usó para extraer el metal como etapa preliminar finalizándose la determinación mediante el uso de otro reactivo.-

La técnica consistía en lo siguiente: 1°) se extraía el metal con ditizona, 2°) el metal se depositaba electrolíticamente y 3°) se titulaba el metal depositado.-

Las técnicas actuales para determinar un metal en presencia de otros, usando ditizona son de tres tipos;

1)- Determinación gravimétrica.- La solución acuosa de la sal del metal al reaccionar con solución de ditizona forma los ditizonatos metálicos insolubles.- Este método es poco útil.-

El precipitado formado es voluminoso y retiene agua tenazmente; como se descompone a 100°C exige calcinar el compuesto a óxido del metal, lo que es inconveniente debido a que los ditizonatos tienen tendencia a explotar.-

2)- Determinación volumétrica.- En el método extractivo volumétrico, el metal en solución acuosa y a un pH definido y en presencia de aniones complejantes (cuando es necesario) es titulado con porciones sucesivas de solución standardizada de ditizona.-

La titulación se efectúa en un embudo de separación con agitación después de cada agregado para establecer el equilibrio entre el metal y el reactivo.- La capa de solvente que contiene el ditizonato es eliminada de tiempo en tiempo, hasta que el color verde del reactivo no se modifica; así el intenso color verde de la ditizona sirve como indicador.-

3)- Determinación colorimétrica.- Los métodos colorimétricos son los más satisfactorios para determinar pequeñas cantidades de metal.- Se pueden utilizar dos técnicas; la que emplea el solo color del ditizonato en solución cloroformica o de tetracloruro de

carbóno y el que usa el color mezcla del ditizonato y del exceso de ditizona.- En el método del color unitario la solución acuosa es ués de llevada a pH apropiado, se agita con sucesivas porciones de una solución de ditizona en tetracloruro de carbonó o en cloroformo, hasta que se obtiene una última porción de la solución de ditizona en la que el color verde inicial no ha sufrido ningún cambio lo que indica que prácticamente todo el metal ha sido extraído.-

Los extractos obtenidos son entonces agitados con una solución diluida de una base como por ejemplo hidróxido de amonio, para eliminar el exceso de ditizona, estableciéndose la concentración de metal en base a la intensidad del color del ditizonato formado.-

Este método aunque práctico, presenta dos dificultades que son causas de error:

- 1)- Si la alcalinidad de la solución de lavado es demasiado alta, algo del ditizonato de metal puede descomponerse, o si la alcalinidad no es suficientemente alta algo de ditizona libre puede quedar en el solvente orgánico.- En este método conviene usar solución de ditizona en tetracloruro de carbonó, ya que es mas fácil eliminar la ditizona de sus soluciones en este solvente que en cloroformo; Clifford y Wickman (39) encontraron el siguiente coeficiente de partición usando  $\text{HOH}_4$  (1:200):

$$\frac{(Dz)_{\text{HOH}_4}}{(Dz)_{\text{Cl}_4\text{C}}} = 41 (31^\circ\text{C}) \quad \text{y} \quad \frac{(Dz)_{\text{HOH}_4}}{(Dz)_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = 1.6 (30^\circ\text{C})$$

No obstante, la solución de ditizona en tetracloruro de carbonó presenta la desventaja respecto de la solución cloroformo

mica, de la menor estabilidad de los ditizonatos en tetracloruro de carbono al agitar con una solución básica acuosa.-

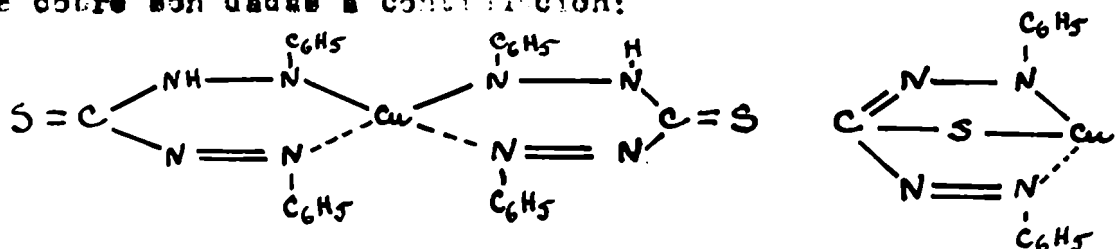
2)- Otra causa de error es que el lavado con solución alcalina puede transformar algo de la forma cetónica del ditizonato en la forma enólica de distinto color (40).-

En el llamado método mezcla de colores o método de color mixto, el exceso de ditizona se deja en la solución del ditizonato en el solvente orgánico, desarrollándose un color mixto resultante del verde de la ditizona y del color del ditizonato formado.- El color de las soluciones obtenidas se compara con una serie de tipos preparados con la misma cantidad de ditizona empleada para la muestra obteniendo la intensidad. El color se mide en un colorímetro.-

Esta técnica elimina la necesidad de extraer la ditizona no combinada con amoníaco, evitando así la posibilidad de perder metal a través de la formación del enol.-

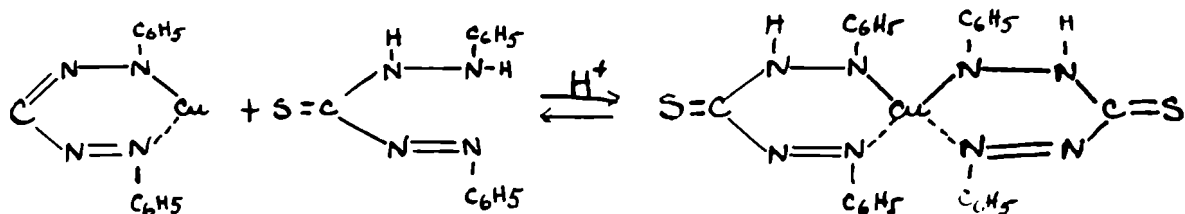
e)- Estudio de la reacción Ditizona + Cu<sup>++</sup>.- Algunos ditizonatos pueden existir en las formas tautoméricas; la forma cetónica y la forma enólica; según H. Fischer existe la forma cetónica de todos los ditizonatos de metal, pero la forma enólica de muchos de ellos no es conocida.- El cobre, plata y mercurio forman fácilmente esos complejos.-

Las fórmulas de las formas cetónicas y enólica del ditizonato de cobre son dadas a continuación:

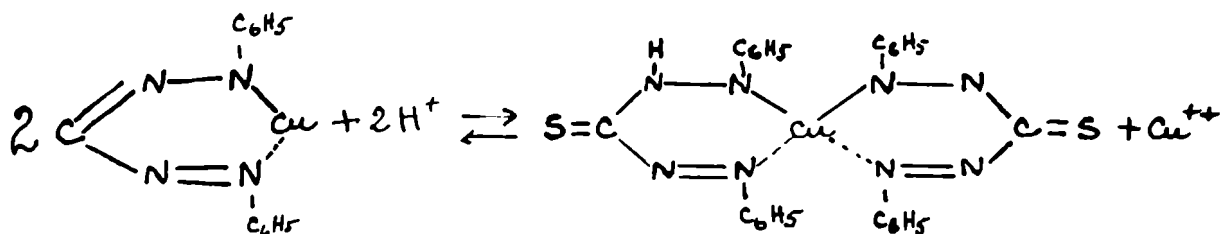




El tautómero cetónico se forma preferentemente en solución ácida o neutra, y el enol en solución básica o con deficiencia de ditizona.- La forma enólica puede ser transformada en la forma cetónica tratando con ácido y ditizona:-

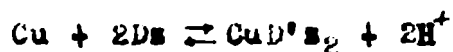


o por la acción de ácido solamente:



A su vez el tautómero cetónica puede transformarse en el enol por acción de álcalis.-

La reacción reversible entre el cobre y la ditizona en medio ácido se puede representar por la siguiente ecuación:



donde Ds=ditizona y  $\text{D}_2\text{Cu}$ =keto ditizonato de cobre.-

Si de acuerdo al pH el metal se encuentra como un ioneón ( $\text{Cu}^{++}$ ) y la ditizona y los ditizonatos están presentes en formas no asociadas, se puede deducir una expresión cuantitativa para la extractibili-

lidad de los ditizonatos en base a la aplicación de la ley de acción de masa y de distribución(41).- La relación que existe es la siguiente:

$$\frac{(CuDz_2)_{Cl_4C}}{(Cu^{++})_{H_2O}} = K \frac{(Dz)_{Cl_4C}^2}{(H^+)_{H_2O}^2}$$

La expresión es más exacta si en lugar de las concentraciones se escriben las actividades:

$$\frac{(CuDz_2)_{Cl_4C}}{(Cu^{++})_{H_2O}} = \frac{K(Dz)_{Cl_4C}^2 f_{Cu^{++}}}{(H^+)_{H_2O}^2 f_{H^+}^2}$$

en la cual  $f_{Cu^{++}}$  y  $f_{H^+}$  son los coeficientes de actividad del cobre y del ión hidrógeno.-

Una determinación aproximada de la constante de equilibrio del keto ditizonato de cobre en tetracloruro de carbono ha dado el valor  $K = 1 \times 10^{10}$  (42).-

La determinación se hizo en ácido clorhídrico aproximadamente 1N y las concentraciones se sustituyeron por las actividades.- Conociendo la constante de equilibrio es posible establecer la fracción de cobre en una solución de pH dado que será extraída con un volumen determinado de solución de ditizona de concentración conocida.-

d). Aplicación de la ditizona en la identificación y dosage de cobre.- El cobre reacciona con la ditizona en solución ácida mineral diluida (0,1 N) formando el keto-complejo (rojo-violeta) y en solución debilmente amoniacal o neutra, dando la forma enólica pardo-amarillenta.- Estas reacciones son empleadas en la identificación y determinación de cobre.-

Para identificar el cobre con ditizona varios autores (43-44-45-46-47) han recomendado la siguiente técnica: agitar una gota de solución neutra o débilmente amoniacal a ser ensayada, con una gota de una solución preparada disolviendo uno a dos mg. de ditizona en 100 ml. de tetracloruro de carbono.- El color verde del reactivo cambia inmediatamente a pardo-amarillento en presencia de cobre.-

Esta reacción puede también ser efectuada en un papel de filtro o en una placa de toque usando una solución de 10 mg. de ditizona en 100 ml. de tetracloruro de carbono.- El límite de sensibilidad es de 0,2 de cobre.-

En la determinación de cobre, es necesario extraer previamente el metal de la solución; algunos autores lo separan precipitándolo como sulfuro o por electrólisis, efectuando su ulterior determinación con ditizona.- El proceso es lento e incompleto (48).-

Más conveniente es extraerlo en medio ácido por agitación con solución de ditizona en tetracloruro de carbono o en cloroformo, en los cuales es soluble como ditizonato de cobre.- En estas condiciones también se extrae Au, Pd, Pt, Hg, Ag, Bi y Sn que forman los ditizonatos correspondientes.- Se han indicado distintas formas de eliminar estas interferencias.- Así Fischer y Leopoldi usaron haluros alcalinos como precipitantes y complejantes, recomendando en especial el empleo de solución ácida de I<sub>2</sub>.-

Lang y Nelson (49) usan solución de BrK al 40% en solución clorhídrica 0,25 N para descomponer el ditizonato de mercurio; se forma el bromuro complejo que pasa a la fase acuosa mientras que el ditizonato de cobre no es afectado.-

Greenlaf (50) elimina la interferencia del bismuto con solución ácida de IK; el procedimiento continúa con la oxidación del ditizonato de cobre con bromo en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 5% y la extracción del cobre del solvente orgánico a la fase acuosa.- Esta solución acuosa es digerida con ácido nítrico y perclórico, y el cobre es determinado por el método del carbamato.-

Si Ag, Hg, y Bi están presentes en pequeña cantidad, la determinación puede efectuarse sin una preliminar extracción de cobre, aplicando el método de Bendix y Grabenstetter (51).- Ellos extraen el cobre y las interferencias con un volumen medido de solución de ditizona al 0,0015% y luego agitan con IK al 2% en HCl 0,01 N para decomponer los ditizonatos de plata, mercurio y bismuto.- Así el cobre queda solo en la solución y se puede determinar fotométricamente.-

Una vez que se tiene separado y libre de interferencias el ditizonato de cobre se determina colorimétricamente según dos técnicas: la del color unitario o la del color mezcla.-

El método del color unitario no debe ser aplicado cuando interese obtener gran exactitud, pues como ya dijimos al eliminar el exceso de ditizona lavando la fase de tetracloruro de carbono con solución amoniacal, parte del keto-ditizonato de cobre se transforma en la forma enólica que es de distinto color.- No obstante ha sido empleado por varios autores tales como Mehurin (52) y Numata y Matukawa (53).-

El método del color mezcla da mejores resultados; es más rápido y simple; Morrison y Paige (40) y Swope y Jattson (28) han empleado esta técnica.-

### ANALISIS COLORIMETRICO

El análisis químico fotométrico, que contiene como caso particular el colorímetro, 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 (nefelometría).- 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-rojo hasta la ultravioleta del espectro debiendo utilizarse por consiguiente aparatos más complicados, conocidos con el nombre de "espectrofotómetros".- Cuando un haz de luz monocromática atraviesa una capa homogénea de una substancia, parte de la luz es reflejada, parte es absorbida y parte es transmitida.- Si la intensidad de la luz original es  $I_0$ , de la luz reflejada es  $I_r$ , la de la luz absorbida es  $I_a$  y la de la luz transmitida es  $I_t$ , se cumple la siguiente relación:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Como en muchos casos el valor de  $I_r$  puede ser desechado:

$$I_0 = I_a + I_t$$

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

#### LEYES DE LAMBERT

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:

$$I_t = I_0 \cdot a$$

El factor a es llamado coeficiente de transmisión y da la fracción de luz incidente que es transmitida por una capa de un cm. de espesor.-

2)- La intensidad de la luz transmitida disminuye en progresión geométrica a medida que el espesor de la capa atravesada aumenta en progresión aritmética; de acuerdo con esta ley:

$$I_t = I_o \cdot a^{-l}$$

donde l indica el espesor de la capa.-

Si  $I_o$  es la intensidad de luz incidente que atraviesa una capa infinitamente delgada dl, la disminución de intensidad di de luz incidente es proporcional a la  $I_o$  y dl.-

$$di = -k \cdot I_o \cdot dl \quad (1)$$

donde k es un factor de proporcionalidad.- Integrando la ecuación (1) encontramos:

$$I_t = I_o \cdot e^{-k \cdot l}$$

La constante k suele llamarse "índice de absorción".- Pasando a logaritmos en base 10, tenemos:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-0,4343 \cdot k l} = I_o \cdot 10^{-k l} \quad (2)$$

Ley de Beer.- Beer en 1852 estudió la aplicación de las leyes de Lambert a las soluciones, en particular la influencia de la concentración de la substancia coloreada en la solución 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.- Matemáticamente la ley de Beer puede escribirse:

$$I_t = I_o \cdot a^{-c} \quad (3)$$

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

$$dI = -k_1 \cdot I_0 \cdot dc \quad (4)$$

en la cual dc indica una variación infinitamente pequeña de la concentración.- Integrando la ecuación (4) entre  $I_a$   $I_t$  y  $I_a$ ,

$$I_0 \text{ se tiene: } I_t = I_0 \cdot e^{-k_1 c} \quad (5)$$

$$\text{y} \quad I_t = I_0 \cdot 10^{-0,4343 k_1 c} \quad (6)$$

de la combinación de (2) y (6) resulta:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-l c}$$

que constituye la ecuación fundamental de la colorimetría y espectrofotometría, conocida con el nombre de la ley de Lambert y Beer (54).-

---

PARTIAL DIFFERENTIAL



## EXPERIENCIAS REALIZADAS

### Condiciones operativas.-

a)- Aparatos.- Sandell (20), Morrison y Paige (40) y Swope, Hattman y Pelikofor (28), recomiendan usar embudos de separación de 125 ml. de capacidad para extraer cobre de soluciones acuosas con solución en solvente orgánico de ditizona.-

Ensayando este material encontramos: que el lubricante de la llave afecta la ditizona (tiñe de color rosado la porción de solución de ditizona en contacto con la llave después de algún tiempo); que eliminado el lubricante (y aun con éste) se producen pequeñas pérdidas a través de la llave cuando se agita energicamente, que se acentúan por las gotitas de solución acuosa y de tetracloruro de carbono depositadas en el orificio de la llave y en el vástago del embudo.- Estas deben ser desplazadas con una pequeña porción de la fase a recoger, que luego se desecha, y a continuación se debe secar el vástago con un papel de filtro arrollado a una delgada varilla de vidrio; de no tomar estas providencias las gotitas de agua son arrastradas por el solvente orgánico, impidiendo tener una solución completamente homogénea y límpida, afectando la lectura en el colorímetro.-

Para obviar estos inconvenientes, hemos sustituido los embudos de separación por frascos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, de 3 cm. de diámetro por

15 cm. de longitud, con tapón esmerilado de cierre muy bueno; así pudimos efectuar una enérgica agitación en el sentido de su eje mayor, sin tener pérdidas.-

Además empleamos tubos-pipeta de aproximadamente 50 ml. de capacidad, de extremidad fina (diámetro interior de salida de ca. 0,2 mm.), con el objeto de extraer la fase de tetracloruro de carbono que se decanta en la misma pipeta para así completar la separación de las dos fases antes de transferir al tubo del colorímetro.-

Se emplean también Erlenmeyers Pírex de 300 ml. y matraces de 50 ml.- Los autores citados aconsejan limpiar todo el material de vidrio con  $\text{HNO}_3$  (c) y enjuagar cuidadosamente con agua de canilla, agua destilada y redestilada (libre de metal).- Como el agua destilada contiene más cobre que el agua de canilla, hemos anulado el lavado con la primera, haciéndolo solo con agua de canilla y agua redestilada.- Respecto de los frascos de extracción, además del lavado indicado se los enjuaga agitándolos enérgicamente con solución de ditizona y finalmente varias veces con agua bidestilada.-

#### b)-Colorímetro Lumetron.-

El aparato utilizado para las lecturas fué el colorímetro fotoeléctrico Lumetron modelo 402-E.- Está equipado con una lámpara incandescente y un galvanómetro de espejo.- Se pueden usar con él filtros de color que cubren bandas de onda de aproximadamente 30 m de ancho.- Tiene el aparato catorce filtros monocromáticos de este espesor, cubriendo de esta manera en varios pasos todo el espectro visible.-

Opera con una fotocélula de regulación en un circuito de puente, sistema de regulación que junto con el uso de filtros monocromáticos da un gran grado de estabilidad a las lecturas.-

Tiene la ventaja para su uso en determinaciones de control diario de no ser un aparato complicado, ni delicado y de no requerir un operador especialmente acostumbrado.-

#### Sistema óptico.-

La luz proveniente de una lámpara de proyección, es colimada por el sistema óptico L, formando un haz paralelo, el cual es dividido luego en dos partes.- Una parte es desviada por el espejo E y actúa sobre la fotocélula balanceadora B, la cual está montada de tal manera que puede girar un ángulo de  $90^\circ$ .- Tiene dos posiciones finales, en una de ellas está paralela al haz de luz, de tal manera que no hay acción de la luz sobre la célula, y en la otra posición está normal al haz, es decir recibiendo toda la luz.- La posición de la célula se puede ajustar con dos cursores.- El filtro sirve para las dos fotocélulas, ya que esa luz pase por el antes de dividirse en dos haces.-

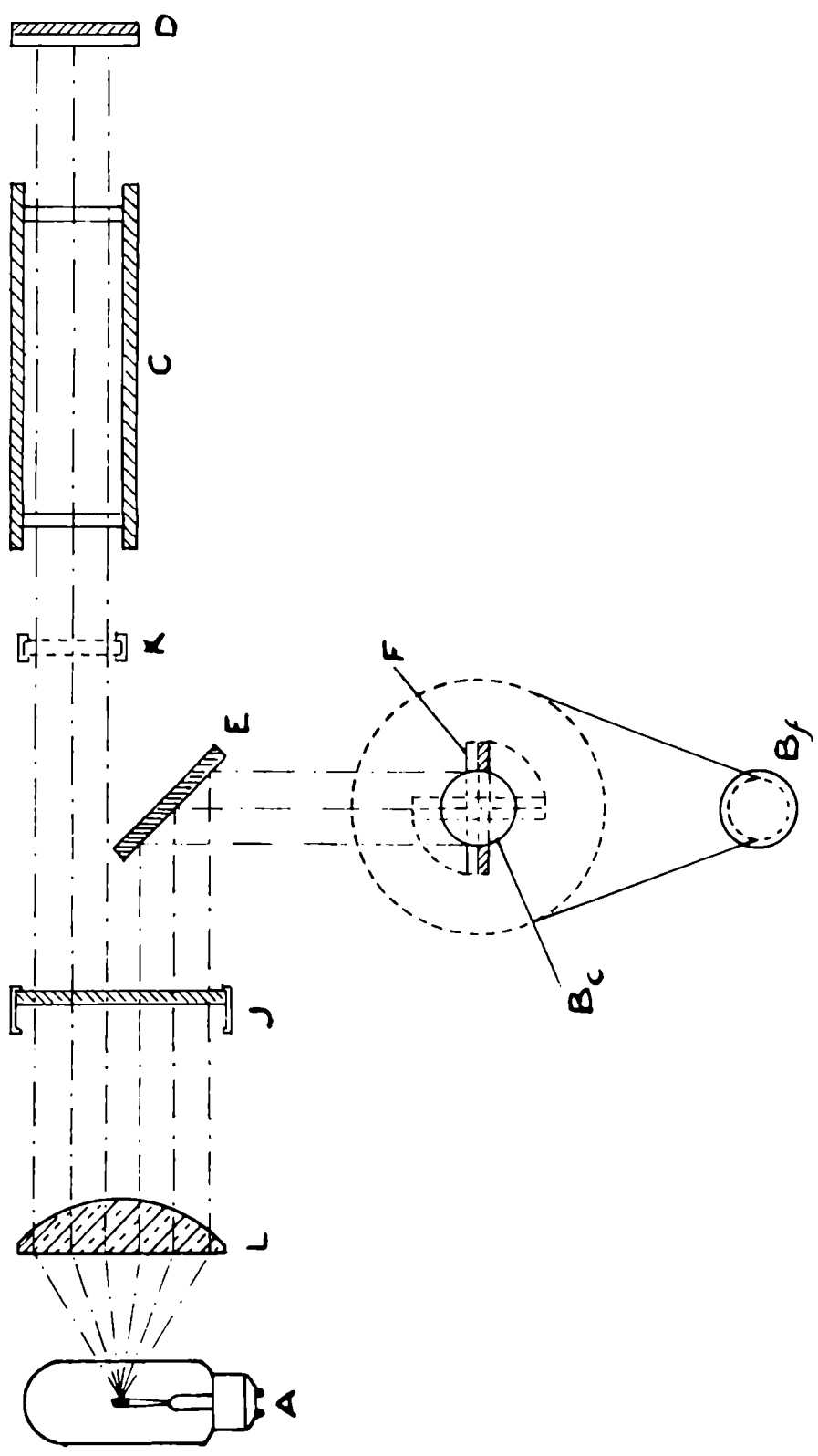
Hay también un sostén por si se necesita un filtro adicional que debe ser atravesado por la luz que va a actuar solamente sobre la fotocélula de medida.-

El sistema óptico, el sostén del filtro, el espejo y las dos fotocélulas están rígidamente alineados.- El sostén de la muestra está firmemente asegurado para que esta tenga una posición apropiada con respecto a la luz y a la célula de medida.-

#### Sistema fotoeléctrico.-

Esencialmente el sistema fotoeléctrico comprende: dos fotocélulas, un reóstato y un galvanómetro.-

Las fotocélulas están conectadas en un circuito de puente, el equilibrio del cual es indicado por el galvanómetro.-



# SISTEMA OPTICO

A causa de que la célula de medida y la célula balanceadora están iluminadas por la misma lámpara, los cambios en la intensidad de la luz se espera que no tengan efecto sobre las lecturas.- Esto no ocurre en un circuito balanceado solamente.- Las dos fotocélulas, no importa que estén igualadas, muestran diferencias y no reaccionan del mismo modo frente a un cambio de color debido a la temperatura.-

Estos efectos, sin embargo, se pueden prácticamente eliminar usando filtros monocromáticos, y en este caso tampoco tiene efecto una diferencia en la sensibilidad de las fotocélulas en cualquier parte de los dos lados del angosto rango espectral aislado.-

El uso de filtros monocromáticos es posible en este aparato debido a la intensidad de la luz de la lámpara utilizada y al uso de un galvanómetro muy sensible, ya que no transmiten los filtros monocromáticos sino una pequeña parte de la luz total, y además si el aparato indicador no es sensible no se podrán registrar las pequeñas variaciones.-

Calibración del aparato.-

- 1)- Poner el dial en 100 - Girar el control de la célula equilibradora Bc y el del reóstato de la lámpara L todo el camino en el sentido opuesto al de las agujas del reloj.- Llevar el interruptor A a la posición "off" y el interruptor F T a la derecha - Cerrar el compartimento de la muestra.-
- 2)- Conectar el galvanómetro del lado derecho de la pared delantera del instrumento.-
- 3)- Conectar la guía azul del cable del galvanómetro al tornillo de

conexión marcado "6 volts" (la polaridad no interesa).- Conectar las guías negra y roja al tornillo marcado "galv.".-

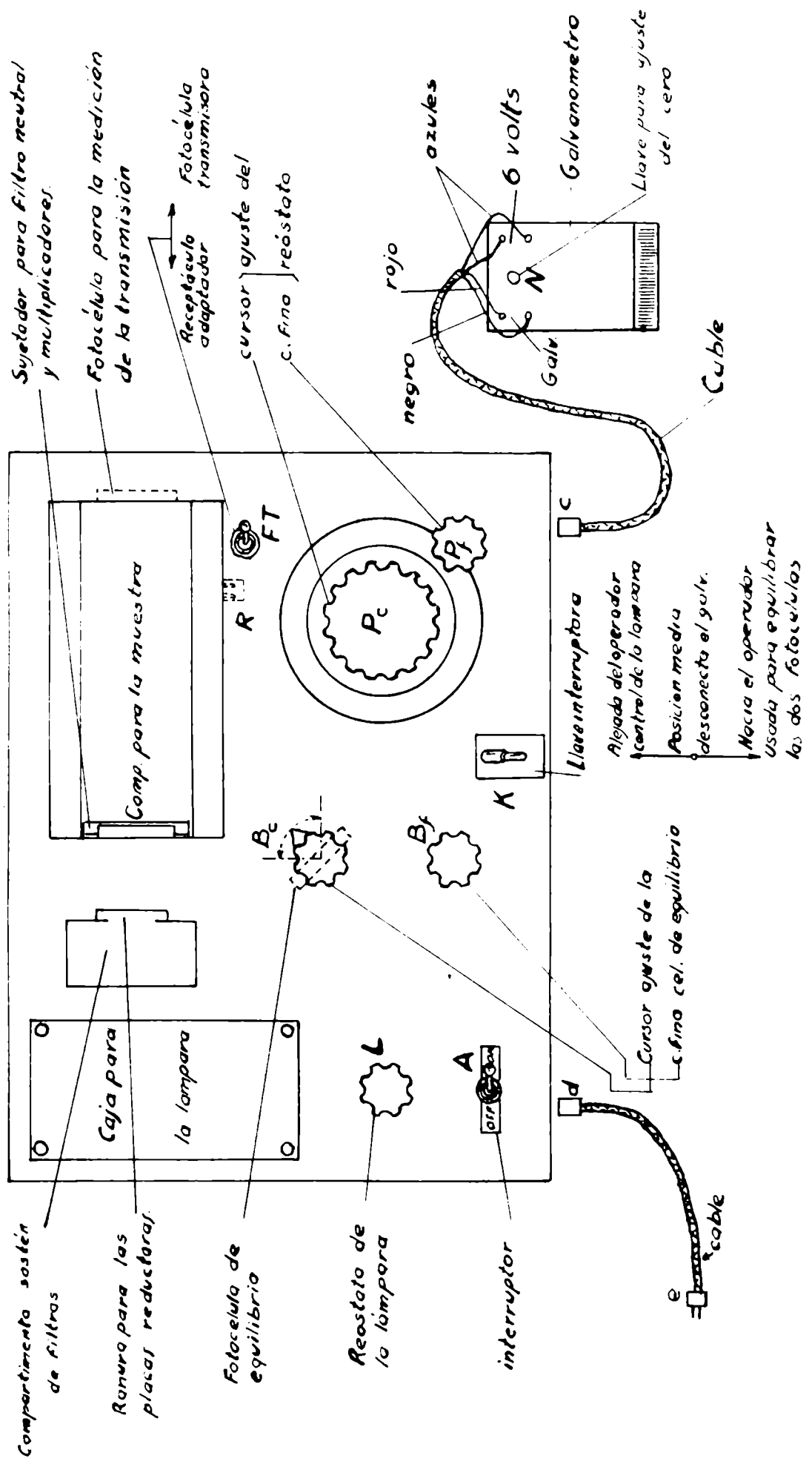
- 4)- Conectar el cable eléctrico en el lado izquierdo de la pared del instrumento.-
- 5)- Conectar el cordón eléctrico, en 110 - 120 volts, 50 - 60 ciclos de corriente alterna.- Se elimina entonces la lámpara del galvanómetro.- Debe tenerse cuidado de tener en conexión los terminales del cable del galvanómetro al galvanómetro.- Si contrariamente a las instrucciones en el paso 2 la guía azul del galvanómetro esté conectada al terminal marcado "galv". este aparato puede quemarse.-

Medidas.-

- 6)- Insertar el filtro coloreado en el sostén movable para filtros, con el rótulo en dirección opuesta al operador.- Luego insertar el sostén movable en el compartimento para el filtro, de tal manera que la ventana del filtro esté hacia el lado derecho.
- 7)- Llevar el interruptor A a "on" y esperar varios minutos para que el instrumento se caliente.-
- 8)- Colocar el galvanómetro en la marca "0" en el centro de la escala por medio de la perilla N, en la parte superior del galvanómetro.-
- 9)- Colocar el recipiente para la muestra, conteniendo la solución standard (el cero) en el compartimento para la muestra, empujarla hacia la derecha hasta donde dé y cerrar la tapa.- Colocar el interruptor X contra el operador.- Esto hace desviar el galvanómetro hacia la derecha.- Si se desvía hacia la izquierda:

- invertir los terminales del galvanómetro negro y rojo.- (ver paso 3).-
- 10)-Poner el interruptor K contra el operador, y teniendo el interruptor en esta posición, ajustar la intensidad de la luz por medio del resistato L de tal manera que el galvanómetro muestre que la desviación encontrada es conveniente para una particular determinación.- Para un primer testigo 20 líneas de desviación pueden ser consideradas como un buen valor para comenzar.- Luego lárguese el interruptor K.-
- 11)-Poner el interruptor K hacia el operador, y colocar el galvanómetro en 0 por medio del control de la célula equilibradora Bc.- Luego soltar el interruptor K.-
- El instrumento está ahora standarizado para dar lectura 100 con el tipo 0.- Durante la siguiente operación, la posición del control Bc no debe ser cambiada excepto cuando se haga una nueva standarización.-
- 12)-Reemplazar la transmisión standard (cero) por la muestra y tapar.-
- 13)-Poner el interruptor K en posición hacia el observador y llevar el galvanómetro a cero por medio de P<sub>e</sub> y P<sub>f</sub>.- Luego soltar K.-
- 14)-Leer en la escala el porcentaje de transmisión con respecto al cero.-
- c)- Espectrofotómetro Beckmann.- Se empleó en la elección del filtro.-

# LUMETRON MOD 402E





REACTIVOS

- 1)-Acido nítrico.-  $\text{NO}_3\text{H}(\text{c})$ .p.a.
- 2)-Acido sulfúrico.-  $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{c})$ .p.a.
- 3)-Acido clorhídrico.-  $\text{HCl}(\text{c})$ .p.a.
- 4)-Hidróxido de amonio.-  $\text{HONH}_4(\text{c})$ .-p.a.
- 5)-Azul de tizol.-
- 6)-Hidróxido de sodio.-  $\text{HOHa}$ -p.a. en lentejas.-
- 7)-Fosfato de sodio.-  $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . p.a.
- 8)-Acido cítrico.-  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . p.a.
- 9)-Yoduro de potasio.-  $\text{IK}$  - p.a.
- 10)-Tiosulfato de sodio.-  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 11)-Sulfato de cobre.-  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a.
- 12)-Ditizona-marca Hartens (frasco 5g.).- Fue purificada aplicando la técnica indicada por Sandell (Colorimetric Determination of traces of metals pag.89-1944 ).-
- 13)-Tetracloruro de carbono.-  $\text{Cl}_4\text{C}$  c.p. redistilado - marca Coleman y Bell.- recuperación del tetracloruro de carbono.- Como el método de la ditizona usa mucho tetracloruro de carbono conviene recuperarlo, lo que se hace aplicando el método indicado por Biddle (55), que consiste en una separación previa de la ditizona del solvente agitando con  $\text{HONH}_4(\text{d})$ ; a continuación se lava el solvente con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  comercial hasta decoloración, el tetracloruro de carbono así obtenido se trata con hidróxido de calcio y se destila dos veces sobre vidrio Pyrex.-  
El solvente así obtenido es enteramente satisfactorio.-
- 14)-Reactivo buffer pH 2,3.- Se disuelven 21 g. de  $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

y 41,6 g. de  $C_6H_5O_7 \cdot H_2O$  en 150 ml. de agua libre de cobre, que se purifican agitando en un embudo de decantación con sucesivas porciones de una solución concentrada de ditizona, hasta que no se produzca un cambio notable en el color de la misma.- Esta solución se lava con tetracloruro de carbono purificado hasta que sale incoloro, se pasa luego a un matras de 250 ml. y se lleva a volumen con agua libre de cobre; 2 ml. de este reactivo regularán a pH 2,3 a 25 ml. de agua.-

15)-Solución concentrada de ditizona (100 mg/l).- Se disuelven 50 mg. de ditizona en exactamente 500 ml. de tetracloruro de carbono redestilado.- Esta solución se conserva en un matras Pyrex pintado de negro que se mantiene permanentemente en refrigerador.- La disolución es total después de una semana; si se desea emplear antes de ese tiempo se debe centrifugar y luego titular con solución patrón de cobre.-

16)-Solución diluida de ditizona.- 15 ml. de la solución concentrada de ditizona se diluyen a 200 ml. con tetracloruro de carbono redestilado.- Esta solución se resguarda de la luz durante la determinación y se prepara cada vez que se use; contiene 1 ml. 0,0075 mg. de ditizona.-

17)-Solución ácida de yoduro de potasio al 2%.- Se disuelven 10 g. de yoduro de potasio en aproximadamente 250 ml. de agua libre de cobre, se acidifica con 5 ml. de HCl (1N), se agrega tiosulfato de sodio (0,1N) gota a gota hasta eliminar cualquier vestigio de yodo libre, que comunica color amarillo a la solución, se lava con solución concentrada de ditizona y con  $Cl_4C$  emplean-

de la técnica indicada en la preparación del reactivo buffer y se diluye a 500 ml. con agua redestilada agregando posteriormente unos pocos ml. de  $\text{Cl}_4\text{C}$  como conservador.- El reactivo se deja en un refrigerador, se inspecciona diariamente y se ajusta si hay descomposición del IK, con una o dos gotas de tiosulfato de sodio (18)

18)-Solución standard de cobre.- Pesar exactamente 0,3928 g. de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (p.a.), disolverlos en agua libre de cobre y con ella completar el volumen a 1 lt. en un matras aforado.- Un mililitro de esta solución contiene 0,1 mg. de cobre.-

(19) Solución diluida de cobre.- 5 ml. de solución anterior se llevan a 500 ml. con agua redestilada.- Un mililitro de esta solución contiene 0,001 mg. de cobre.-

Todas las soluciones y las operaciones indicadas en este trabajo se efectuaron con agua libre de cobre (agua redestilada sobre vidrio Pyrex y conservada en recipiente del mismo material).-

#### Procedimiento.-

Pipetear una parte alícuota conveniente de la muestra (que contenga menos de 0,007 mg. de cobre) en un frasco de vidrio Pyrex (de características ya indicadas), agregar 5 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 10%, diluir a 25 ml. con agua libre de cobre, agregar 3 gotas de azul de timol y virar con  $\text{HONH}_4$  (e) hasta un color "durazno" (pH aproximadamente 2,3).-

Agregar 2 ml. de solución buffer (a-14) y 20 ml. de solución diluida de ditizona (a-16), agitar 10 minutos enérgicamente.- Volcar la capa acuosa, agregar 10 ml. de solución ácida de yoduro de

potasio (2-17) y agitar durante 2 minutos.- Extraer con tubo-pipete la porción de  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Sejarla decantar en el mismo si es necesario y verterla (libre de fase acuosa) en un tubo del colorímetro, que ha sido previamente enjuagado con una porción de  $\text{Cl}_4\text{C}$  redistilada.- Es necesario efectuar al mismo tiempo un blanco, usando todos los reactivos y siguiendo el mismo proceso.- La concentración de cobre se determina en una curva de calibración previamente trazada.-

#### SELECCION DEL FILTRO

Se hizo ante todo la elección del filtro a utilizar construyendo la curva espectrofotométrica en el aparato Beckmann.- Se prepararon táperes (aplicando el método descrito) con distintas concentraciones de cobre y la transmitancia se midió a diversas longitudes de onda. Observando las curvas obtenidas (gráficas N° 3) se deduce que la máxima absorción de las soluciones ditionato de cobre-ditionato, se halla en el rango de 600-650  $\mu$  y que la mínima absorción de las soluciones ditionato de cobre-ditionato se encuentra en el rango de 500-550  $\mu$ .-

Sandell (20) indica refiriéndose a la técnica del color-mezcla con ditionato, que se pueden efectuar las lecturas en el colorímetro en base a la medida de la absorción de la luz por el ditionato de cobre o por el exceso de ditionato remanente en la solución.- En tetracloruro de carbono, la longitud de onda de máxima absorción de la ditionato, es aproximadamente de 620  $\mu$  y la longitud de onda de máxima absorción del ditionato de cobre es aproximadamente de 510  $\mu$ . Nosotros trabajamos con filtro de luz monocromática de 515  $\mu$  de longitud de onda por las siguientes razones:

1) Afectan menos las variaciones de concentración de ditionato, aún cuando la absorción por parte de esta no es insignificante.-

- 2)- Con la longitud de onda de  $515 \text{ m}\mu$ , se observa menor desplazamiento del máximo que para la longitud de onda de  $620 \text{ m}\mu$ , usando distintas concentraciones de cobre; esto nos permite emplear un filtro de menor ancho de banda.-
- 3)- Se obtiene mayor sensibilidad empleando la longitud de onda de  $515 \text{ m}\mu$ .- A continuación indico las lecturas obtenidas:

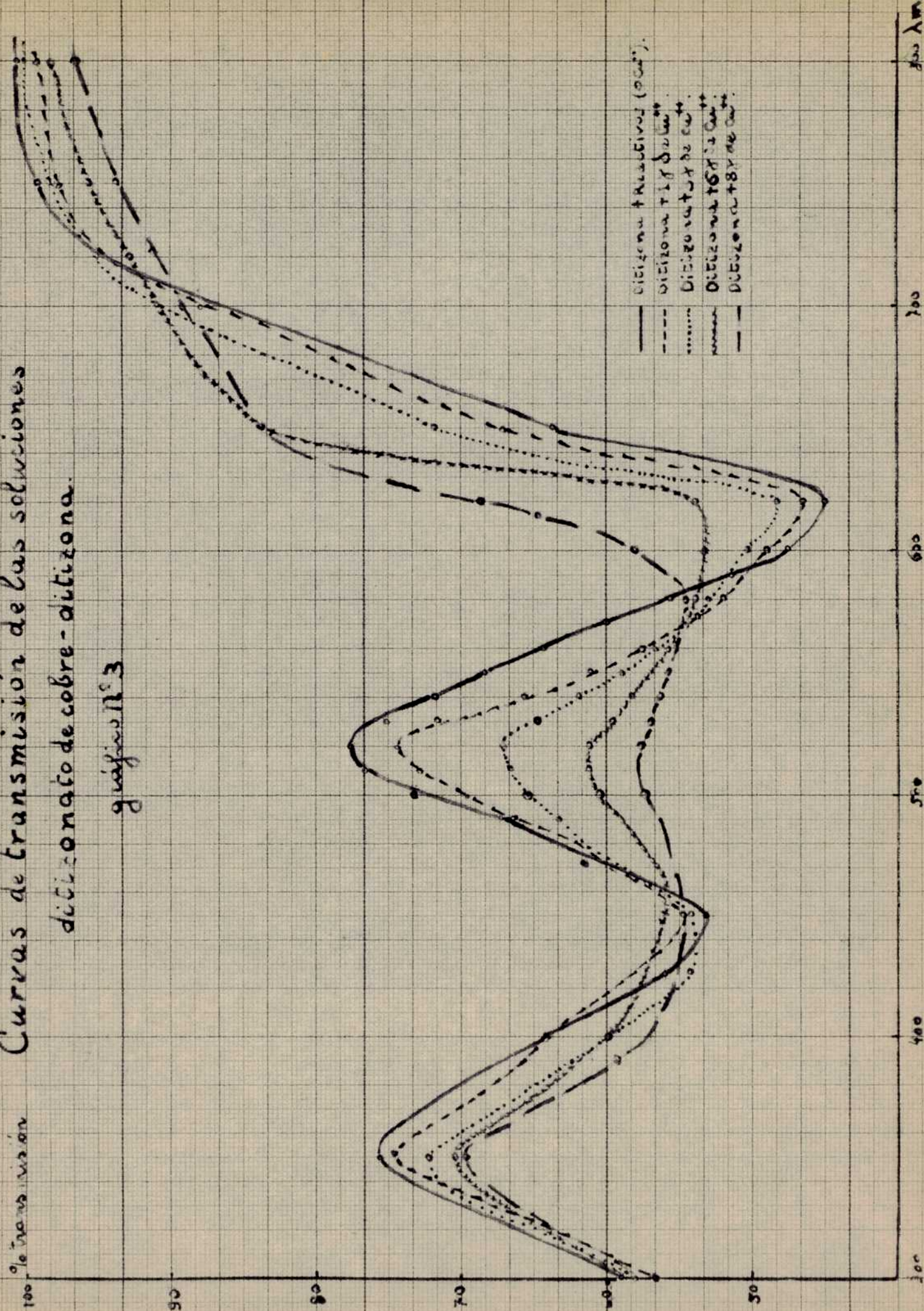
TABLA N° 1

$\text{m}\mu$	% transmisión Dit. + React	% Trans. Dit. + $1\% \text{Cu}$	% Trans. Dit. - $3\% \text{Cu}$	% Trans. Dit. - $6\% \text{Cu}$	% Trans. Dit. - $8\% \text{Cu}$
800	99,1	98	98,5	96,0	95,5
750	98,9	97,1	96,7	93,5	93,0
700	94,8	94,1	94,8	91,6	90,1
650	65,4	67,1	70,0	81,8	83,1
620	44,8	46,1	47,4	53,3	67,1
600	47,5	49,0	50,5	52,8	57,5
590	51,3	50,2	51,0	53,0	55,7
580	55,2	51,5	51,9	53,1	54,2
570	59,8	53,8	54,0	53,3	54,6
560	64,0	56,6	56,2	55,0	55,0
550	68,2	59,9	58,5	56,2	55,9
540	71,8	63,6	71,5	57,0	56,2
530	74,9	69,0	63,6	59,3	57,0
520	77,2	74,0	66,7	60,7	57,8
510	76,5	72,0	66,0	61,0	58,2
500	73,2	68,9	64,1	60,1	57,0
490	67,0	66,0	63,1	59,2	56,4
480	62,3	60,9	61,2	58,2	55,7
470	60,0	61,3	59,4	56,4	55,3
450	53,0	54,3	54,0	56,2	55,0
425	55,8	58,7	53,8	59,0	55,5
400	63,8	63,8	59,8	59,5	56,8
350	75,2	74,3	72,0	70,6	70,0
300	58,0	56,5	60,0	59,3	59,0

El aparato fué puesto en cien por ciento de transmisión con tetracloruro de carbono.- Los valores arriba indicados se hallan representados en el gráfico N° 3.-

Curvas de transmisión de las soluciones  
dicitronato de cobre - ditizona.

grafico N° 3



### CURVA DE CALIBRACION

Se preparan varios tipos con cantidades conocidas de cobre, y con las extinciones obtenidas se construye una curva que relaciona las lecturas en el fotómetro con la cantidad de cobre.-

Los tipos se preparan pipeteando en los frascos Pyrex ya descritos, 1,2,3,4,5,6,7y8, ml. de una solución diluida de cobre (a-19) que contiene 0,001 mg. de cobre por mililitro y siguiendo con la técnica empleada para las muestras desconocidas.- A un noveno frasco no se agrega solución de cobre, constituyendo el blanco.- Se determina la transmisión de las soluciones en el colorímetro Lunstrom, empleando el filtro de 515 m ; el colorímetro se pone en 100% de transmisión con 20 ml. de  $Cl_4C$  redistilado.-

Con los valores obtenidos (ver tabla N° 2) se construyó la curva de calibración, que representa las extinciones en función de la concentración de cobre.-

La representación gráfica de los logaritmos de los valores indicados en la tabla 2 resulta ser una recta (gráfico N° 4) lo que demuestra que la solución coloreada cumple la ley de Beer.-

Con las concentraciones de reactivos usados en esta técnica, la ley de Beer se cumple bien hasta 0,007 mg. de cobre, desviándose un poco a partir de 0,008 mg. de cobre; con mayores concentraciones no se cumple la ley de Beer ni se reproducen los valores

TABLA N° 2

Extinción en función de la concentración de cobre

Cu agreg.	% trans.	extinc.	% trans.	Extinc.	% trans.	extinc.
b	58,8	0,230	59,2	0,227	59,0	0,230
1	53,5	0,272	53,7	0,270	53,0	0,276
2	48,9	0,310	48,7	0,312	48,5	0,314
3	44,1	0,357	45,0	0,347	44,3	0,354
4	40,2	0,395	40,2	0,396	40,5	0,396
5	36,4	0,439	36,2	0,441	36,4	0,439
6	33,1	0,481	34,0	0,469	32,6	0,486
7	30,4	0,517	30,2	0,523	30,2	0,523
8	27,0	0,570	26,6	0,576	27,0	0,570

Los valores se reproducen.-

ESTUDIO DE LA REACCION

Q)- Influencia de la solución IX en la reacción.- Se prepararon varios tipos con solución diluida de cobre (a-19) siguiendo la misma técnica indicada para el trazado de la curva de calibración, y también simultáneamente se prepararon los mismos tipos aplicando la misma técnica salvo que no fueron agitados con la solución ácida de IX al 2%.- Los resultados que se consignan en la tabla N° 3 indican que el agregado de la solución ácida de IX al 2% (a-17) no introduce ninguna alteración ni modificación en la reacción cuando se aplica a soluciones puras de cobre.- Es fundamental que no quede ningún vestigio de yodo libre, pues en ese caso los resultados son muy afectados.- La solución de IX requiere observación diaria y ajuste si es necesario con una o dos gotas



Ext. ↑

0,60

0,50

0,40

0,30

0,20

1

2

3

4

5

6

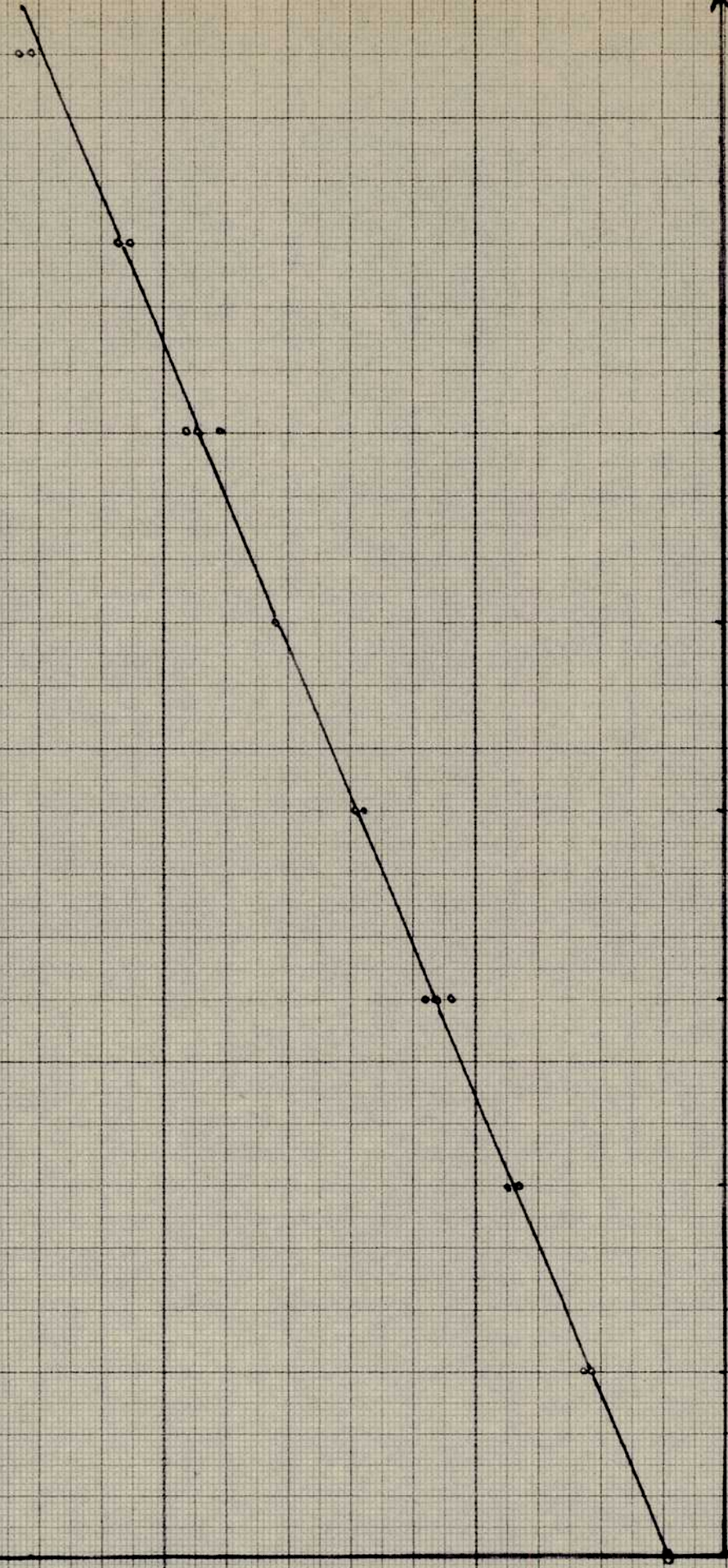
7

8

↑  $\gamma_{Cu}$

Curva de calibración

gráfico N° 4



de tiosulfato de cobre.-

TABLA N° 3

Cu agreg. $\gamma$	% trans. tes.comin	ext.	pH fase acuosa.	% trans. s/agit.conIK	ext.	pH fase ac.
5	58,9	0,229	2,35	59,0	0,230	2,30
1	53,0	0,276	2,30	53,5	0,272	2,30
1	53,5	0,272	2,30	53,5	0,272	2,30
3	45,0	0,347	2,35	44,6	0,352	2,30
3	45,1	0,347	2,30	44,8	0,350	2,25
5	36,8	0,434	2,40	36,2	0,441	2,35
5	36,5	0,439	2,30	36,5	0,439	2,30
7	30,5	0,517	2,30	30,8	0,511	2,30
7	30,5	0,517	2,30	30,2	0,523	2,30

b)-Determinación de la concentración óptima de ditizona.- Usando la misma longitud de onda ya establecida (515 m $\mu$ ), se determinó la cantidad óptima de ditizona a emplear, aplicando la técnica ya indicada.- En la tabla N° 4 figuran los valores de las transmisiones correspondientes a distintas cantidades de cobre, usándose tres soluciones de ditizona de distinta concentración.- Observando los datos obtenidos se deduce que la concentración de ditizona más conveniente es la de 7,5 mg./l; con dicha concentración se cumple la ley de Beer hasta 0,008 mg. de cobre.-

Con una solución mas diluida de ditizona (4 mg/l) la ley de Beer se cumple sólo hasta aproximadamente 0,004 mg. de cobre y con una solución mas concentrada de ditizona (12 mg./l) las lecturas se presentan muy desplazadas en el dial del colorímetro.-

TABLA N° 4

Cu agreg. $\gamma$	% trans. conc. ditis. 4mg/l	% trans. conc. ditis. 7,5mg/l	% trans. conc. ditis. 12mg/l
b	71,0	59,0	30,1
1	62,5	53,1	25,2
2	53,5	48,5	21,2
3	49,9	44,2	17,4
4	46,5	40,5	12,2
5	45,8	36,4	7,6
6	45,5	32,6	---
7	----	30,2	---
8	----	27,0	---

c)-Efecto de pequeñas variaciones en la concentración de ditizona.-  
Una vez determinada la concentración óptima de ditizona (7,5 mg/l) se observó el efecto que sobre la transmisión tienen pequeñas variaciones en la concentración de la ditizona elegida.- Con ese fin se efectuaron recuperaciones de cantidades conocidas de cobre en la forma usual, excepto que la concentración de la solución de ditizona fué variada en pequeña proporción.- En la tabla N° 5 se observa que la recuperación de cobre está dentro de los límites de error aceptados en el método a pesar de haber pequeñas variaciones en la concentración de la solución de ditizona.-

Esto se debe a que la determinación de la cantidad de metal presente por el método del color mezcla, se basa en la medida de la absorción de la luz en la fase roja del color mezcla, a una longitud de onda (515  $m\mu$ ) donde la absorción por la ditizona es pequeña;

las variaciones de la concentración de ditizona libre deben ser considerables para influir los resultados apreciablemente.-

TABLA N° 5

Concentr. de ditizona mg./l de $Cl_4C$	Cu agr. $\gamma$	% trans. agit. con IX	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
7.0	5	36,0	5,05	+0,05
7.0	5	37,2	4,85	-0,15
7.0	5	36,6	4,95	-0,05
7.5	5	36,4	5,00	0,00
7.5	5	36,4	5,00	0,00
7.5	5	36,0	5,05	+0,05
8.0	5	37,2	4,85	-0,15
8.0	5	36,0	5,05	-0,05
8.0	5	36,0	5,05	+0,05

d)-Variación de la transmisión en función del pH.- Manteniendo constante las demás variables se hicieron determinaciones modificando la concentración ícida de la solución.- Se prepararon tipos con cantidades conocidas de cobre a pH 1,2,3 y 4 aplicando la siguiente técnica: en vasos de precipitación de 50 ml. se pipetearon cantidades conocidas de cobre, se diluyó a 15 ml. con  $SO_4H_2$  0,1 Na a 0,0001 N según el pH deseado; en todos los casos el pH se ajustó y controló usando potenciómetro con electrodo de vidrio.- El contenido de los vasitos se pasó a los frascos de agitación Pyrex donde se continuó aplicando la técnica ya descrita; finalmente se efectuó la lectura en el colorímetro.-

La observación de los valores obtenidos permite demostrar que manteniendo el pH de la solución entre pH 1 y pH 4 se logra una satisfactoria recuperación de cobre en soluciones puras.- No sucede lo mismo cuando la recuperación de cobre se efectúa en presencia de elementos que interfieren; en estos casos el pH de extracción tiene gran importancia y se demuestra más adelante que el pH más conveniente (las interferencias se reducen a un mínimo) se halla entre pH 2 y pH 3.- Cuando el pH de la solución es 2,3 (resulta de aplicar el buffer a-14) la reacción es más específica ya que sólo interfieren el ión plata y mercurio, no considerando por ser rara su presencia en aguas el paladio, platino y oro que también se extraen a pH 2,3

TABLE N° 6

Variación de la transmisión en función del pH para soluciones puras de cobre

Cu ag.	pH 1		pH 2		pH 3		pH 4	
	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK	%trans. s/agit. con IK
1	53,5	53,5	53,3	53,0	53,7	53,0	53,7	53,5
1	53,2	53,5	53,5	53,3	54,1	53,9	53,0	53,7
3	45,0	44,6	45,5	45,5	45,5	45,3	45,0	44,2
3	45,5	44,8	44,2	44,8	45,4	45,0	45,0	44,6
5	36,9	36,3	36,5	36,5	36,7	36,7	36,0	36,7
5	36,0	36,5	36,2	36,8	36,7	36,5	36,5	35,9
7	30,2	30,2	30,0	30,2	30,2	30,7	31,2	30,8
7	30,4	30,4	30,5	30,2	30,4	30,0	30,4	30,8

Los valores indicados en la tabla N° 6 expresan que el pH no es un factor crítico si se trabaja con soluciones puras de cobre a pH entre 1 y 4.

TABLA N° 7

Recuperación de cobre a pH 1 en presencia de elementos que interfieren.-

Cu ag. $\gamma$	pH	Ag <sup>+</sup> agreg. $\gamma$	Hg. <sup>++</sup> agreg. $\gamma$	Bi <sup>+++</sup> agreg. $\gamma$	%trans. Cu e/agit. con IK	Cu recup. $\gamma$	%trans. Cu agitan. con IK	Cu recup. $\gamma$
2	1	---	---	---	48,6	2,0	48,8	2,05
2	1	20	---	---	amarillo	---	51,5	1,45
2	1	20	---	---	"	---	52,0	1,50
2	1	---	20	---	naranja	---	52,5	1,30
2	1	---	20	---	"	---	52,3	1,30
2	1	---	---	500	47,2	2,25	49,0	2,0
2	1	---	---	500	47,5	2,20	49,2	1,95

Las lecturas para determinar la cantidad de metal recuperado se efectuaron en la curva de calibración (pag.38).-

Las concentraciones de elementos que interfieren usadas en estas determinaciones y subsiguientes corresponden a las concentraciones límite de los mismos, las que se detallan más adelante al tratar el estudio de las interferencias.-

En la tabla N° 8 se dan datos de recuperación de cobre en presencia de elementos que interfieren a pH 2; a este pH se obtiene más satisfactoria recuperación de cobre de soluciones que contienen plata y mercurio, ya que éstos reaccionan menos cuantitativamente que a pH 1.- En cambio el bismuto reacciona mejor a pH 2 con la ditizona; este inconveniente es obviado cuando se aplica la técnica descrita ya que el buffer ácido cítri-

co-fosfato de sodio lo compleja.-

TABLA N° 8

Recuperación de cobre a pH 2 en presencia de elementos que interfieren.-

Cu ag.	pH	Ag. <sup>+</sup> agreg.	Hg. <sup>++</sup> agreg.	Bi. <sup>+++</sup> agreg.	Zn. <sup>++</sup> agreg.	%trans. s/agit. con IK	%trans. agit. con IK	Cu recup. %
2	2	20	---	---	---	amarillo	49,8	1,80
2	2	20	---	---	---	"	50,0	1,80
2	2	--	20	---	---	naranja	49,5	1,85
2	2	--	20	---	---	"	50,1	1,80
2	2	--	---	500	---	anar. am.	49,0	1,0
2	2	--	---	500	---	" "	49,5	1,85
2	2	--	---	---	500	48,3	49,0	2,0
2	2	--	---	---	500	48,5	48,8	2,05

TABLA N° 9

Recuperación de cobre a pH 3 en presencia de elementos que interfieren.-

Cu ag.	pH	Ag. <sup>+</sup> agreg.	Hg. <sup>++</sup> agreg.	Bi. <sup>+++</sup> agreg.	Zn. <sup>++</sup> agr g.	%trans. s/agit. con IK	%trans. agit. con IK	Cu recup. %
2	3	20	---	---	---	amarillo	49,5	1,85
2	3	--	20	---	---	naranja	49,3	1,88
2	3	--	20	---	---	"	48,2	2,08
2	3	--	---	500	---	anar. am.	49,5	1,85
2	3	--	---	500	---	" "	50,0	1,80
2	3	--	---	---	500	47,6	48,8	2,05
2	3	--	---	---	500	47,5	49,0	2,0

A pH 3 los valores obtenidos son prácticamente los mismos que a pH 2.-

TABLA N° 10

Recuperación de cobre a pH 4 en presencia de elementos que interfieren.-

Cu agreg.	pH	Zn <sup>++</sup> agreg.	Bi <sup>++</sup> agreg.	trans. s/agit. con IK	trans. agitan. con IK	Cu recup.
$\gamma$		$\gamma$	$\gamma$			$\gamma$
2	4	500	---	rojo cereza.	54,7	0,80
2	4	500	---	" "	56,0	0,80
2	4	---	500	naranja amarillo	56,0	0,80
2	4	----	500	" "	56,4	0,45

A este pH el zinc y el bismuto se extraen más fácilmente que el cobre; este por lo tanto no se extrae cuantitativamente.- De la observación de los datos anotados en las tablas N° 7, 8 y 9 y 10 se deduce que el pH óptimo de extracción del cobre (en el cual las interferencias se reducen a un mínimo) se halla entre 2 y 3.- En este trabajo se ha adoptado como pH de extracción el pH 2,3 que se obtiene agregando 2 ml. de ácido cítrico-fosfato de sodio a 25 ml. de agua.-

e)-Efecto de pequeñas variaciones en el pH de extracción.-

Se colocaron cantidades conocidas de cobre a los frascos Pyrex de extracción, se agregó  $SO_4H_2$  y agua redestilada (según técnicas indicadas) hasta llevar el volumen a 25 ml., y los valores del pH se variaron desde 1,6 hasta 6,8.- Estos valores de pH fueron elegidos porque ellos corresponden a un débil color rosado en la zona ácida y un leve color amarillo en la zona al-



celina (usando como indicador azul de timol).- Por otra parte ellos corresponden al máximo error probable que puede ser hallado en el ajuste del pH en análisis de rutina.- La tabla N° 11 muestra 1°) la capacidad buffer del ácido cítrico-fosfato de sodio y 2°) que pequeñas variaciones en el pH, en coincidencia con lo que se expresó anteriormente, no tienen efecto en la extracción cuantitativa del cobre.- El agregado de buffer fué de 2 ml. tal como se indica en la técnica general.-

TABLA N° 11

pH de la solución	pH de la solución desp. de agreg. el buffer.-	Cu agreg.	trans.	Cu recup.	error
		γ		γ	
1,6	1,8	5	36,0	5,10	+0,10
1,6	1,8	5	37,0	4,90	-0,10
1,8	2,0	5	37,2	4,85	-0,15
1,8	2,0	5	36,5	4,95	-0,05
2,3	2,4	5	36,4	4,95	-0,05
2,3	2,4	5	36,9	4,90	-0,10
2,8	2,8	5	37,0	4,90	-0,10
2,8	2,8	5	36,3	5,00	0,00

f)- Efecto de la variación en el tiempo de agitación.-

Con solución diluida de cobre (1 ml.=0,001 mg. de cobre) se preparó el tipo de 0,007 mg. de cobre siguiendo la técnica general indicada, pero agitando violentamente a mano durante distintos tiempos como se consigna en la tabla N° 12.- Si bien 5 minutos de agitación resultan suficientes para lograr una extracción cuantitativa del cobre agregado, ya que la extracción no es

instantánea se fijan en 10 minutos el tiempo de agitación en rutina con el objeto de neutralizar las variaciones individuales.-

TABLA N° 12

Cu agr.	pH	tiempo de agitación en minutos	Correc.	Cu recup.	error
$\gamma$				$\gamma$	$\gamma$
7	2,5	1	38,6	0,90	-1,10
7	2,5	1	38,9	0,65	-1,15
7	2,5	2	38,4	0,90	-1,10
7	2,4	2	38,0	6,00	-1,00
7	2,5	3	38,0	6,00	-1,00
7	2,5	3	38,2	6,00	-1,00
7	2,5	5	31,1	6,50	-0,50
7	2,4	5	35,9	6,70	-0,30
7	2,5	6	35,5	7,95	-0,05
7	2,4	6	35,7	7,00	0
7	2,5	10	30,5	6,95	-0,05

Estos valores fueron leídos en la curva de calibración en el instante de la cual se aplicó un tiempo de agitación de 10 minutos.-

g)- Variación de la transmisión con el tiempo.-

Se prepararon varios tipos de concentración conocida de cobre de acuerdo a la técnica general y la lectura se efectuó en el colorímetro a la hora, a las 2 horas, y a las 24 horas; estos últimos se dejaron de un día para otro fuera del contacto de la luz; la temperatura fué de aproximadamente 20°C.-

# DITIZONA

Los valores obtenidos constan en la tabla N° 13.-

TABLA N° 13

Cu agr. <i>γ</i>	% transmisión		
	1 hora	2 horas	24 horas
1	53,5	53,5	53,9
3	44,1	44,0	45,0
5	36,0	36,2	36,6
7	30,4	30,4	30,6

Al cabo de 24 horas se observa una pequeña variación, debido a una probable descomposición de la ditizona.-

## ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

Recuperación de cobre de soluciones que contienen otros iones.-

Se estudió la influencia que tienen en la reacción algunos iones que suelen encontrarse en aguas o en líquidos residuales, con el objeto de determinar su posible interferencia, establecer en caso de ser necesario la forma de eliminarlos y fijar los límites tolerables para cada elemento.- En cada caso se aplicó la técnica empleada para el trazado de la curva de calibración es decir, en frascos de agitación Pyrex se colocaron cantidades conocidas de cobre y de otros elementos cuya interferencia se quiere estudiar, se agregaron 5 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 10% y el volumen se llevó a 25 ml. con agua libre de cobre, el pH se reguló en 2,3 con 2 ml. de buffer ácido cítrico-fosfato de cobre y se agitó durante 10 minutos con 20 ml. de solución diluida de ditizona; las muestras se agitaron durante 2 minutos con solución

solida de yoduro de potasio al 2%, pero tambien se hicieron con todos los elementos ensayados determinaciones en las que se prescindió del agitado con solución de IK, con el fin de señalar los elementos que no reaccionan con la ditizona al pH elegido y que por lo tanto no afecta la extracción cuantitativa del cobre.- A continuación se detallan las experiencias realizadas.-  
 Recuperación de cobre de soluciones que contienen Ag.-

Se preparó una solución en la que un ml. contiene 0,1 mg. de Ag disolviendo 0,157 g. de  $KO_2Ag$  en 1000  $cm^3$  de agua libre de cobre.-

TABLA N° 14

Cu agr. $\gamma$	Ag <sup>+</sup> agr. $\gamma$	Strens. agit con IK	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
5	10	36,0	5,12	+0,12
5	10	36,2	5,10	+0,10
5	20	27,2	4,80	-0,20
5	20	37,0	4,82	-0,18
5	30	42,5	5,36	-1,64
5	50	----	----	-----

El límite máximo tolerable es de 20  $\gamma$  de Ag.- De la experiencia anterior se deduce que el ditizonato de plata (que es de color amarillo) se forma más fácilmente que el ditizonato de cobre a pH 2,3; sin agitar con solución de IK es imposible efectuar la lectura ya que la solución se tinte de amarillo.- Agitando con solución de IK se destruye el ditizonato de plata, que libera ditizona libre.- Si la concentración de ión plata excede

de 20 en la porción de líquido ensayada, no se logra satisfactoria recuperación de cobre ya que éste no reacciona cuantitativamente en presencia de ese tenor de plata.- Un aumento en el agregado de solución de IK no introduce ninguna ventaja por la última consideración anotada.-

Recuperación de cobre de soluciones que contienen Fe<sup>+++</sup>.

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 1 mg. de Fe disolviendo 0,483 g. de  $\text{Cl}_2\text{Fe}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml. de agua redestilada

TABLA N° 15

Cu agr.	Fe <sup>+++</sup> agr.	trans. s/agit. con IK	trans. agit. con IK	Cu recup.	error
$\gamma$	$\gamma$			$\gamma$	$\gamma$
3	50	44,1	44,5	2,90	-0,10
3	50	44,3	44,2	3,05	+0,05
3	200	44,5	45,0	2,85	-0,15
3	500	44,1	45,2	2,85	-0,15
3	1000	45,1	45,0	2,85	-0,15
6	1000	33,0	33,8	5,82	-0,20
6	1000	33,4	33,1	6,00	0,00

El ión férrico no constituye interferencia hasta una concentración de 1000 $\gamma$ .- Algunos autores (34-20) han señalado una acción oxidante sobre la ditiuzena por parte de este elemento; que nosotros no hemos observado con las concentraciones empleadas.-

Recuperación de cobre de soluciones que contienen Pb.-

Se preparó una solución en la cual 1 ml. contiene 1 mg. de Pb. disolviendo 0,1155 g. de  $\text{PbO}_2$  en una mezcla de 5 ml. de HCl y 5 ml. de  $\text{HNO}_3$ .- La solución se hirvió para eliminar los óxidos

del nitrógeno y se diluyó a 100 ml. con agua redestilada.-

TABLA N° 16

Cu agr. $\gamma$	Pb <sup>++</sup> agr. $\gamma$	%trans. s/agit. con IK	%trans. agitan. con IK	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
3	50	44,1	44,1	3,00	0
3	200	44,2	44,1	3,00	0
3	1000	43,8	43,9	3,00	0
5	200	35,8	36,0	5,10	-0,10
5	200	35,8	36,2	5,10	-0,10
5	500	35,6	36,2	5,10	-0,10
5	500	35,7	36,0	5,10	-0,10
7	1000	30,4	30,0	7,05	-0,05
7	1000	30,3	30,0	7,05	-0,05

El ión plomo no interfiere hasta 1000 $\gamma$ .-

Recuperación de cobre de soluciones que contienen Hg.<sup>++</sup>

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 0,1 mg. de Hg. disolviendo 0,1358 g. de Cl<sub>2</sub>Hg en 1000 ml. de agua redestilada.- O servando los datos de la tabla N° 17 encontramos que el método tolera la presencia de sólo 20 $\gamma$  de Hg.- El ditizonato de mercurio es de color naranja y las consideraciones expuestas en la interferencia del ión plata valen también para este elemento.-

TABLA N° 17

Cu agr. $\gamma$	Hg <sup>++</sup> agr. $\gamma$	%trans. agitan. con IX	Cu <sup>++</sup> recup. $\delta$	error
4	10	39,7	4,00	-0,00
4	15	40,2	4,00	0,00
4	20	39,4	4,20	-0,20
4	20	40,7	3,80	-0,20
4	20	40,5	3,90	-0,10
4	20	42,5	3,40	-0,60

Recuperación de cobre de soluciones que contienen Zn<sup>++</sup>.

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 1 mg. de Zn disolviendo 0,2084 g. de Cl<sub>2</sub>Zn fundido en 100 ml. de agua redestilada.-

El zinc no molesta la reacción hasta 500  $\gamma$ .- (tabla N° 18).-

TABLA N° 18

Cu agr. $\gamma$	Zn <sup>++</sup> agr. $\gamma$	%trans. sin agit. con IX	%trans. agit. con IX	Cu recup. $\delta$	error $\delta$
3	50	44,1	44,2	3,05	+0,05
3	200	44,6	45,0	2,85	-0,15
3	200	44,0	44,4	2,95	-0,05
3	500	44,4	44,1	3,00	0,00
5	500	35,6	37,0	4,75	-0,24
5	500	36,0	36,6	4,95	-0,05

Recuperación de cobre de soluciones que contienen Bi<sup>+++</sup>.

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 1 mg. de Bi. disolviendo 0,244 g. de carbonato de bismuto (CO<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) llevándolo a 100 ml. con agua redestilada y algunos mililitros de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (c).-

TABLA N° 19

Cu agreg. $\gamma$	Bi <sup>+++</sup> agreg. $\gamma$	trans. s/agit. con IK	trans. agit. con IK	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
4	100	39,9	39,3	4,20	+0,20
4	100	40,0	39,6	4,12	+0,12
4	300	39,2	39,7	4,12	+0,12
4	500	37,0	39,7	4,12	+0,12
4	500	37,4	39,9	4,05	+0,05
6	500	32,4	33,1	6,00	0,00
6	500	32,8	34,0	5,80	-0,20

Si se comparan los datos de la tabla N° 19 con los obtenidos para el bismuto en las tablas N° 7 y 8 se deduce que el ión bismuto se extrae parcialmente al pH de la reacción, razón por la cual exige la agitación con solución de IK que destruye el ditisonato de bismuto formando el yodo bismutato de potasio.- La discrepancia entre los valores de la transmisión obtenidos para 500  $\gamma$  de bismuto sin agitar con IK siguiendo la técnica general, y los valores obtenidos para 500  $\gamma$  de bismuto llevado a pH 2 con potenciómetro se debe a que el buffer ácido cítrico-fosfato de sodio tiene una acción complejante sobre este elemento como se comprueba de acuerdo a la siguiente experiencia: a dos tipos (2 de cobre) a los cuales agregaron 500  $\gamma$  de Bi se aplicó la técnica general (llevando a pH 2,3 mediante el buffer ácido cítrico-fosfato de sodio).- A otros dos tipos de igual concentración se los llevó a pH 2,3 sin agregar buffer sino ajustando en el potenciómetro con electrodo de vidrio con solución diluida de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .- Agitando con solución di-



lufda de citizena se obtuvieron los valores indicados en la tabla 20.-

TABLA N° 20

Cu agr.	Bi <sup>+++</sup> agr.	trans. sin agit. con IX	trans. agit. con IX	Cu recup.	error
$\gamma$	$\gamma$			$\gamma$	$\gamma$
2	500	47,5	48,0	2,15	-0,15
2	500	47,3	48,2	2,15	-0,15
2	500	naranja amarillo	47,0	2,40	-0,40
2	500	" "	47,0	2,40	-0,40

tipos a los cuales no se agregó ácido cítrico-fosfato de sodio; agregando 2 ml. de solución buffer a los mismos se observa o litativamente desaparición de la coloración que interfiere con restitución del color normal del tipo.-

recuperación de cobre de soluciones que contienen Ni<sup>++</sup>.

Se preparó una solución en la que un ml. contiene un  $\mu$ g. de níquel disolviendo 0,4048 g. de  $Cl_2Ni \cdot 6H_2O$  en 100 ml. de agua redestilada.- Observando los datos de la tabla N° 21 se deduce que el níquel no interfiere hasta 500  $\gamma$ .-

TABLA N° 21

Cu agr.	Ni agr.	trans. s/agit. con IX	trans. agiten. con IX	Cu recup.	error
5	50	37,0	36,9	4,90	-0,10
5	100	36,7	36,7	4,95	-0,05
5	200	36,7	36,9	4,90	-0,10
5	500	37,1	36,0	5,10	-0,10
5	500	38,0	36,2	5,10	-0,10

Recuperación de cobre de soluciones que contienen  $\text{Co}^{++}$

Se preparó una solución en la que un ml. contiene 0,1 mg. de Co disolviendo 0,4769 g. de  $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua redestilada y llevando el volumen con la misma a 1000 ml. en matras aferado.- Observando la tabla N° 22 se encuentra que el cobalto no interfiere la reacción estando presente en una concentración de hasta 500  $\gamma$ .-

TABLA N° 22

Cu agr. $\gamma$	$\text{Co}^{++}$ agr. $\gamma$	%trans. s/agit. con IK	%trans. agit. con IK	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
5	100	37,0	36,7	4,95	-0,05
5	200	37,0	36,9	4,90	-0,10
5	500	36,7	36,9	4,90	-0,10
5	500	37,2	36,5	5,00	0,00

Recuperación de cobre de soluciones que contienen  $\text{Mn}^{++}$

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 0,1 mg. de Mn disolviendo 0,361 g. de  $\text{Cl}_2 \text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agua libre de cobre y llevando a volumen en matras de 1 litro.- El  $\text{Mn}^{++}$  no interfiere la reacción en la concentración ensayada, es decir hasta 500  $\gamma$ .-

TABLA N° 23

Cu agr. $\gamma$	$\text{Mn}^{++}$ agr. $\gamma$	%trans. s/agit. con IK	%trans. agit. con IK	Cu recup. $\gamma$	error $\gamma$
5	100	37,0	36,5	5,0	0,0
5	100	36,8	36,5	5,0	0,0
5	200	36,6	36,8	4,90	-0,10
5	200	37,0	36,6	5,0	0,0
5	500	37,1	36,8	5,15	+0,15
5	500	36,8	36,8	4,9	-0,10

Recuperación de cobre de soluciones que contienen  $\text{Sn}^{+++}$ .

Se preparó una solución en la que 1 ml. contiene 0,1 mg. de Sn. disolviendo 0,191 g. de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que se oxidaron con  $\text{HNO}_3$  llevando a se vedal y luego se agregaron algunos mililitros de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , evaporando hasta vapores blancos; se llevó a volumen en un matras aferado de  $1000 \text{ cm}^3$ ; se ensayaron hasta 500 de Sn sin encontrar interferencia (tabla N° 24).-

TABLA N° 24

Cu agr.	$\text{Sn}^{+++}$ agr.	Ítrans. s/agit. con IK	Ítrans. agitan. con IK	Cu recup.	error
$\delta$	$\delta$			$\delta$	$\delta$
5	100	36,3	35,9	5,05	+0,05
5	200	37,3	36,6	4,95	-0,05
5	200	37,0	36,6	5,0	0,0
5	500	37,0	37,0	4,80	-0,20
5	500	36,8	36,8	4,85	-0,15

NOTA.- Las concentraciones límite establecidas para todos los elementos ensayados en presencia de cobre (tablas N° 14 a 24) en el estudio de las interferencias, se refieren a la cantidad máxima de cada uno de éstos elementos presente en el volumen de líquido en el que se efectuó la determinación de cobre.- Con este criterio se ensayaron también las más concentraciones de elementos.-

Conclusiones que se deducen del estudio de las interferencias.-

La presencia de 1000  $\gamma$  de plomo y 500  $\gamma$  de zinc, cobalto, níquel y manganeso (con los valores límite ensayados por nosotros) no afectan la extracción cuantitativa del cobre, ya que éstos metales no reaccionan con la ditionita al pH elegido.- Esto se comprobó debido a la recuperación cuantitativa de cobre a partir de soluciones que contienen lesiones arriba mencionadas sin agitarlas con solución

de yoduro de potasio, es decir cuando se omiten la extracción con la solución ácida de IK.-  $\text{Sn}^{++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ , dos posibles interferencias no se ensayaron ya que no pueden hallarse pues el método los oxida a su valencia máxima y en tal forma esos elementos no reaccionan con ditizona.- Plata y mercurio son extraídos más fácilmente que cobre al pH elegido; por esa razón el método tolera la presencia de sólo 20 de cada uno de éstos elementos.- Como los ditizonatos de éstos iones son amarillos, su interferencia es fácilmente advertida.- No se ensayó con platino, oro, paladio y tallo debido a que es muy rara la presencia de éstos elementos en aguas.-

#### APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE COBRE EN AGUAS.-

Se determinó cobre con ditizona aplicando el método del color mezcla en líquidos residuales provenientes de diversas industrias y en aguas naturales y de consumo.-

En líquidos residuales donde la concentración de materia orgánica es grande, empleamos la técnica siguiente:

#### TECNICA

1)- Preparación de la muestra.- Pipetear en un frasco Kjeldahl de 300 ml. una parte alícuota de agua filtrada (que tenga menos de 70 de cobre), agregar 5 ml. de  $\text{HNO}_3(\text{c})$ , evaporar hasta la mitad del volumen, enfriar, agregar 5 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{c})$  y 5 ml. de  $\text{ClO}_4\text{H}(\text{c})$ ,<sup>y</sup> llevar hasta vapores blancos, agregar 20 ml. de agua redistilada y concentrar hasta aparición de vapores blancos nuevamente (al final la solución debe quedar incolora).- Simultáneamente hacer un blanco a través del mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de

reactivos.- Pasar las muestras a matraces de 50 ml., enfriar a temperatura ambiente, llevar a volumen y mezclar bien.-

2).- Procedimiento.- Pipetear una parte alícuota conveniente de la muestra tratada (que contenga menos de 0,007 mg. de cobre) en un frasco de agitación Pyrex y diluir 25 ml. con agua libre de cobre, agregar unas gotas (tres) de solución de azul de timol y llevar con  $\text{H}_2\text{NH}_4(\text{e})$  a un color "durazno"; agregar dos ml. de solución buffer (a-14) y 20 ml. de solución diluida de ditizona (a-16) y agitar 10 minutos enérgicamente.-

Volcar la capa acuosa, agregar 10 ml. de solución ácida de yoduro de potasio (a-17) y agitar durante dos minutos.-

Extraer con tubo-pipeta la porción de  $\text{Cl}_4\text{C}$ , dejarla decantar e el mismo si es necesario y verterla (libre de fase acuosa) en un tubo del colorímetro.- Con el blanco se aplica el mismo proceso.-

Las lecturas se efectúan en el colorímetro Luzetron modelo 402-E.-

Los reactivos empleados son los mismos indicados en la pag. . En la tabla N° 5 figuran los valores obtenidos en la determinación de cobre en los líquidos residuales analizados.-

En la misma tabla se consignan los valores obtenidos en ensayos de recuperación de cobre agregado a la muestra ya tratada (es decir una vez destruida la materia orgánica).-

En todos los casos se trabajó sobre 100 ml. de agua; la porción alícuota tomada se indica en el cuadro.- La primera columna del mismo indica el número del análisis de la muestra que consta en los archivos del Laboratorio Central de Obras Sanitarias de la Nación.-

TABLA N° 25

Determinación de cobre en líquidos residuales.-

N° anal.	Industr.	parte alio. ml.	cont. de Cu ppm.		Cu agr.	Cu recuperado en cent. teórico ppm		error ppm
4494	curtiembre	10	4,0	0,20	0,10	0,33	0,30	+0,03
		10	4,33	0,22	0,10	0,30	0,32	-0,02
		5	2,10	0,21	0,10	0,27	0,31	-0,04
2849	curtiembre	10	2,40	0,12	0,20	0,34	0,32	+0,02
		10	2,15	0,11	0,20	0,29	0,31	-0,02
		5	1,40	0,14	0,20	0,37	0,34	+0,03
9982	tintorería industrial	10	0	0	0,35	0,40	0,35	+0,05
		10	0	0	0,35	0,37	0,35	+0,02
7268	fábr. de prod. quim.	5	5,2	0,52	0,20	0,69	0,72	-0,03
		5	4,8	0,48	0,20	0,67	0,68	-0,01
2927	lavadero de lanas.	25	4,1	0,08	0,30	0,40	0,38	+0,02
		10	1,4	0,07	0,30	0,34	0,37	-0,03
8654	trituration de huesos	25	2,2	0,44	0,30	0,32	0,34	-0,02
		25	2,5	0,46	0,30	0,31	0,35	-0,04
7104	curtiembre	25	6,4	0,13	0,10	0,22	0,23	-0,01
		10	2,5	0,13	0,10	0,25	0,23	+0,02
		5	1,1	0,11	0,10	0,19	0,21	-0,02

**APLICACION DEL MÉTODO DE LA DITIZONA A LA DETERMINACION DE COBRE EN AGUA NATURALES Y DE CONSUMO.-**

Para determinar cobre en aguas naturales y de consumo aplicando el método de la ditizona estudiado se procede de la siguiente forma:

- 1).- Preparación de la muestra.- Pipetear en frasco Kjeldahl de 300 ml. una parte alícuota de agua filtrada (que tenga menos de 70 de cobre), se agrega 1 ml. de  $\text{HNO}_3(\text{c})$ , se evapora hasta la mitad del volumen, se agrega 1 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{c})$ , se lleva a vapores blancos dos veces.- Se continúa en la misma forma indicada para líquidos residuales; la diferencia consiste simplemente en que en este tipo de agua no es necesario una oxidación tan intensa como en los líquidos residuales que hay menor cantidad de materia orgánica.- El objeto de la digestión ácida es la de oxidar la materia orgánica existente y los elementos, especialmente Sn y Fe a su valencia máxima en cuyo estado no reaccionan con ditizona.-
- 2).- Procedimiento.- Es el mismo indicado para líquidos residuales.-

En la tabla N° 26 se consiguen los valores obtenidos con algunas aguas del país .-

Se trabajó sobre 100 ml. de agua y la determinación se efectuó en todos los casos sobre una porción alícuota de 25 ml.-

TABLA N° 26

Determinación de cobre en aguas naturales  
y de consumo.-

N° anal.	Prov. o territ.	localidad	tipo	conten. de Cu ppm	Cu agr. ppm	Cu recup. ppm	error ppm
--	Ba. As.	Cap. Fed.	cons.	0,080	0,060	0,160	+0,02
34286	" "	Esseisa	perf.	0	0,200	0,220	+0,020
34286	" "	Esseisa	perf.	0	0,200	0,250	+0,050
34495	" "	Pergamino	perf.	0	0,200	0,170	-0,030
34171	" "	Vte. Lopez	perf.	0	0,200	0,200	0,0
34504	Ctes.	Mercedes	perf.	0	0,200	0,180	-0,020
34131	"	Curuzú Cuatiá	perf.	0	0,200	0,170	-0,030
34506	"	Mercedes	perf.	0	0,200	0,180	-0,020
34407	Córdoba	Rio 3°	sup.	0	0,200	0,210	+0,01
34408	"	Alta Gracia	perf.	0	0,200	0,220	+0,02
35150	Rio Negro	Bariloche	sup.	0	0,200	0,190	-0,01

La primera columna indica el número del análisis de la muestra que consta en los archivos del Laboratorio Central de Obras Sanitarias de la Nación.-



;  
Resumen y conclusiones

Parte teórica.- Se efectuó una revisión bibliográfica de los trabajos realizados sobre la importancia higiénica del cobre, comprendiendo su acción fisiológica, los límites tolerables por el organismo y efecto de su ingestión prolongada, llegándose a la conclusión de su no toxicidad.-

Se efectuó una revisión bibliográfica de los métodos propuestos para la determinación de cobre en aguas y también una discusión de los mismos.-

Parte práctica.- Se propone el empleo de frascos de vidrio Pyrex con tapón esmerilado y tubes-pipeta para efectuar la extracción del cobre con ditizona y para separar la fase de tetracloruro de carbono de la fase acuosa respectivamente, en lugar de embudos de separación que son empleados por muchos autores que utilizan ditizona en la determinación de trazas de metales.-

El efecto neta de este cambio es hacer más cuantitativa la determinación, más reproducible los valores y más adaptable a la rutina en manos de técnicos poco experimentados.-

Además se efectuó un detallado estudio de las interferencias comprobándose que el método es específico para cobre.- Los únicos elementos que presentan interferencia son la plata y mercurio, cuyos ditizonatos son fácilmente observables.-

Respecto del  $\text{Bi}^{+++}$ , elemento sobre el cual hay alguna confusión en los autores, hemos definido plenamente que reacciona parcialmente con ditizona al pH elegido (pH 2), pero que en éste método no molesta su presencia debido a la acción complejante del buffer

ácido cítrico-fosfato de sodio, que empleamos para regular el pH.

Otras experiencias realizadas indican que el pH no es un factor crítico si se trabaja a pH aproximadamente 2, y que un período de agitación de 10 minutos es bien suficiente para extraer el cobre de soluciones acuosas.-

Encontramos también que pequeñas variaciones en la concentración de ditizena no tienen gran efecto en la recuperación cuantitativa del cobre, ya que la concentración de cobre la medimos a una longitud de onda donde la absorción por ditizena es pequeña.-

Finalmente aplicamos el método a la determinación de cobre en líquidos residuales y aguas naturales y de consumo con resultados ampliamente satisfactorios.-

---

B I B L I O G R A F I A

- (1)-Moore y Kellerman - U.S. Dept. Agr. Bur. Plant Industry Bull.64.-
- (2)-Galipe - Jour.de Phar et Chimie.Vol 23;298.-
- (3)-Du Moulin - Jour.de Phar et Chimie.Vol 5;189.-
- (4)-Ellenberger, Hofmaelster - Archiv für wissensch u.prakt.Rhier Leil-  
kunde Vol 9;325(1883).-
- (5)-Hale, Frank B. - Water Works Eng. Vol 95;84-6,139-41,156-9,187-9,  
207-8,240-3,264-5(1942).-
- (6)-Gautier - Le cuivre et le plomb;Paris(1883).-
- (7)-Galippe - Compt.Rend.Vol 84;718.-
- (8)-Hegus Sidney - J.Am.Water Works Assoc. Vol 30;242-64 (1938).-
- (9)-Schneider G.S. - J. New Eng. Water Works Assoc. Vol.44;485-94(1930)
- (10)-Schneider - Wisconsin Exp. Sta. Bull. 410.-
- (11)-Elrehjem G.A. - Am. Jor. Pub. Health Vol. 19(1929).-
- (12)-Schultze and Elrehjem - J. Biol. Chem. Vol. 102(1933).-
- (13)-Conner R.T. - Jour. Ind. Eng. Chem. Vol. 33(1941).-
- (14)-Rudolfs Willam - Water Works and Sewerage Vol. 87;575-8(1940).-
- (15)-Moore and Kellerman - Bull 76 Bur.Plant Ind. U.S.Dept. Agr(1905)-
- (16)-American Water Works Association - Water Works Practice -  
Baltimore (1926); pag. 147.-
- (17)-Tronstad y Verino - I.Inst. Metals. 66; 860-917(1940).-
- (18)-Quartaroli - Ann. Chim. Applicata 32;199-02 (1942).-
- (19)-Milner O.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18;94-6 (1946).-
- (20)-Sandell E.B.- Colorimetric Determination of Traces of Metals  
pag. 225 - (1944).-
- (21)-Yoe and Barton - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12;456 - 9 (1940).-
- (22)-Stones Thomas.- Water and Water Engineer. 44;115 - 120 (1942).-
- (23)-Hahn, Jusa and Langheine.- Z. Anal. Chem. 110;270-5 (1937).-

- (24)-Kington A. y Sundman F. - Finska Kemiteamfundest Medd. 51-42-54 (1942); Chem. Zentr. I-761 (1943).-
- (25)-West y Coopers.- Anal. Chem. 21;628-30 (1949).-
- (26)-Harold H.- Metropolitan Water Board 32 Ann. Rep. of the Result. of the Chem. and Bact. Exam. of the London Waters for the twelve months indeed 31 December 1947.-
- (27)-Callan y Henderson.- Analyst 54;650-3 (1929).-
- (28)-Swop Hattman and Pellkofer.- Sewage Works Journal. 21 N° 6; 1016-27 (1949).-
- (29)-Haddock and Evers- Analyst 57;495 (1932).-
- (30)-Gobuleva M.-Gigiena i Sanit. 11 N°5;29-33 (1946).-
- (31)-Galtsoff S. Paul.- Ecology 24;263-5 (1943).-
- (32)-Kolthoff-J. Am. Chem. Soc. 52;2-222 (1930).-
- (33)-Melian ybert- "Organic Reagents in Inorganic Analysis" Blakiston Company, Philadelphia (1941).-
- (34)-Kolthoff I. and Campbell E. - J. Am. Chem. Soc. 63;1906 (1941).-
- (35)-Snell F. and Snell C. - Colorimetric Methods of Analysis Vol. 1 143-76 (1929).-
- (36)-Welcher, Frank J. - Organic Analytical Reagents - Vol. 3, pag.463
- (37)-Vickmann, H. J. - Int. and Eng. Chem. Anal. Ed. 11;66 (1939).-
- (38)-Sylvester and Lampitt - Analyst 60;377 (1935).-
- (39)-Clifford P.A. and Wickmann H. J. - J. Assoc. Official Agr. Chem. 19;130 (1936).-
- (40)-Morrison y aige - Int. Eng. Chem. Anal. Ed. 18;211 (1946).-
- (41)-Clifford P. A. - J. Assoc. Official Agr. Chem. 21;695 (1938).-
- (42)-Howard and Scott - J. Am. Chem. Soc. 65;2390 (1943).-
- (43)-H. Fischer - Mikrochemie 8,319-29 (1930).- C. A. 25-893 (1931)
- (44)-H. Fischer - Angew. Chem. 46,442-6 (1933); C. A. 27,4497 (1933).-
- (45)-H. Fischer - Angew. Chem. 46,517-1 (1933); C. A. 27,5270 (1933).-

- (46)-H. Fischer, Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern 4,158-70 (1925);  
C. A. 20,3660 (1926).-
- (47)-F.T. Beaumont- Metallurgie- 22,217-23 (1944); C. A. 38,2682 (1944).
- (48)-H.A. Liebman and E. H. Winslow - J. Am. Chem. Soc.-69,1966-71  
(1937); C. A. 31-8420 (1937).-
- (49)-E. Lang y K. Nelson - J. Assoc. Official Agr. Chem. 25-399 (1942)
- (50)-H. Greenleaf - J. Assoc. Official Agr. Chem.- 24-337 (1941).-
- (51)-Mendix y Grabenstetter- Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 15,649-52  
(1943).-
- (52)-Mehurin n. K. - J. Assoc. Official Agr. Chem. 18,192-4 (1935).-  
C. A. 29-4839 (1935).-
- (53)-I. Mizuta and T. Matukawa - J. Biochem. Japan 30,395-9 (1939).  
C. A. 34,2283 (1940).-

*Fischer*

*Wally*