

Tesis de Posgrado

Estudio sobre un método de determinación cuantitativa del cobre, extraíble como yoduro por el acetato de etilo

Briel, Otto Máximo

1952

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

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

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

Cita tipo APA:

Briel, Otto Máximo. (1952). Estudio sobre un método de determinación cuantitativa del cobre, extraíble como yoduro por el acetato de etilo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0728_Briel.pdf

Cita tipo Chicago:

Briel, Otto Máximo. "Estudio sobre un método de determinación cuantitativa del cobre, extraíble como yoduro por el acetato de etilo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0728_Briel.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Trabajo de Tesis presentado por

OTTO MAXIMO BRIEL

para optar al título de Doctor en Química

ESTUDIO SOBRE UN METODO DE DETERMINACION CUANTITATI-

-VA DEL COBRE, EXTRAIBLE COMO YODURO POR EL ACETATO

DE ETILO.-

Buenos Aires, 1962

Tesis! 728

728

FCEFAA.

Resumen

del trabajo de Tesis presentado por el Licenciado en Ciencias Químicas, Otto Máximo Briel, para optar al título de Doctor en Química.-

ESTUDIO SOBRE UN MÉTODO DE DETERMINACION CUANTITATIVA DEL COBRE, EXTRAIBLE COMO YODURO POR EL ACETATO DE ETILO.-

Se ha estudiado un método para la determinación de cobre, basado en una extracción con acetato de etilo de la solución cúprica, previamente acidificada y en presencia de yoduro. El extracto, una vez evaporado, es sometido a un ataque nítrico-sulfúrico, para destruir todo resto de materia orgánica y el pequeño volumen remanente de esta operación es completado en un matraz enrasado a tal efecto, a su volumen correspondiente. De ese volumen resultante se procede a una valoración yodométrica del cobre presente.-

La concentración del cobre en la solución inicial más favorable para el desarrollo del presente método, es de 30 a 100 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución. El error obtenido en este trabajo osciló entre 1 a 2 %, aceptable en este tipo de trabajo analítico cuantitativo. La concentración de cobre en la fase acuosa, después de

AA-1107

la extracción, es de 0,01 mg., lo cual es despreciable frente a los 100 mg. en la solución inicial.-

Se estudió además el lavado del extracto de acetato de etilo con una solución mezcla de IK y ClH que extrae 0,12 mg. de cobre, que representa un error de 0,1 %, despreciable para este tipo de trabajo. Esta operación de lavado del extracto de acetato de etilo fué una operación muy útil en la eliminación del hierro como interferencia, que sin este manipuleo hubiera resultado imposible.-

Finalmente se estudiaron las siguientes interferencias: al método: zinc, níquel, estaño, cobalto, cromo y hierro, dándose en la parte correspondiente del texto, las concentraciones límites respectivas.-

Amé P. B. B.

Buenos Aires, 1952.

A mi padrino de tesis, Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuya dirección se efectuó este trabajo y que en todo momento prestó una eficaz colaboración en su realización, hago llegar mi más sincero agradecimiento.

Introducción

El objeto primordial del presente trabajo fué el de la aplicación cuantitativa del método de determinación de diversos cationes por extracción con un solvente orgánico.-

La bibliografía fundamental referente a este método se halla en un trabajo publicado anteriormente por Vanossi (1) que estudia la parte cualitativa del mismo.-

El mencionado autor, en su trabajo se refería a los cationes bismuto, cadmio, cobre, paladio, telurio y platino y principalmente se establecían métodos de separación e identificación cualitativa de los mismos en escala micro y semimicroquímica.-

En este trabajo se presenta como meta final a llegar, el estudio de un método cuantitativo para uno de los cationes quedando abierta la posibilidad de ampliar luego este estudio a los otros ya citados.-

Por la amplia distribución en todas las ramas de la industria y la menor dificultad de conseguir drogas de pureza aceptable, se prefirió al catión cobre, cuya importancia en análisis de tipo aplicación queda fuera de toda duda.-

Si el método llegara a ser de tipo sencillo y dentro de los errores aceptables en este tipo de trabajo, podría llegar a ser una contribución más al estudio de métodos

analíticos que difieren de los clásicamente usados.-

Para hacer un trabajo organizado y con método cuantitativo, se expondrá a continuación un plan preliminar que será la guía del trabajo experimental realizado.-

Como primera parte interesará el establecimiento del método analítico para el catión cobre, es decir, la determinación de las condiciones óptimas para la valoración del cobre yodométricamente, previa extracción como yoduro por el acetato de etilo.-

En la parte segunda se hará una relación sucinta de los ensayos efectuados de la determinación cuantitativa de la concentración de catión cobre mejor determinable por el método.-

En la tercera parte nos referiremos al estudio colorimétrico de la presencia de cobre en el residuo acuoso que queda después de la extracción con acetato de etilo.-

En la cuarta parte se hablará del estudio de la operación de lavado del extracto de acetato de etilo en distintas condiciones de acidez y concentración yoduro.-

Quinta parte .Se tratará del estudio de distintos elementos (Fe, Cr, Zn, Sn, Co y Ni) como interferencias más importantes al método.-

Todas estas partes serán a su vez subdivididas en distintos capítulos en los cuales se estudiarán los problemas particula-

res que al paso de la investigación se han ido presentando y para dar de esta manera un cuadro más completo del trabajo realizado.-

Es una característica propia de este método que, una vez acostumbrado a él y adquirido una cierta práctica en el desarrollo del mismo, resulte ser fácilmente realizable y, en el marco de los errores aceptables en este tipo de trabajo cuantitativo, tener ciertas ventajas sobre otros métodos cuando se trata de interferencias que, como la del hierro en exceso, presentan dificultades por otras vías analíticas.-

PRIMERA PARTE

Determinación de las condiciones óptimas para la valoración.-

Como primera medida se estableció la calibración de los aparatos que luego se irán usando en este trabajo. Como el método es de carácter volumétrico se calibraron ante todo pipetas, matraces aforados y buretas.-

Se calibraron: Una pipeta de doble enrase de 10 ml. (con agua).

Una pipeta de doble enrase de 10 ml. (con una solución de sulfato de cobre).

Un matraz aforado de 100 ml.

Una bureta de 50 ml. entre los valores 0 - 5 ml., 0 - 10 ml. y entre 0 - 15 ml.

Una bureta de 5 ml. entre los valores 0 - 5 ml.

Luego se prepararon soluciones madre de catión cobre, usando para tal efecto un $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ "Bakers Analyzed" con informe de impurezas. Las concentraciones, establecidas primeramente por pesada, fueron verificadas luego por el método yodométrico para el cobre (2), es decir, a partir de 10 ml. de solución de cobre diluidos con 40 ml. de agua, agregados unas gotas de solución de HONa 2 Normal hasta aparición de un ligero precipitado persistente azulado, agregando luego 7 ml. de ácido acético, aproximadamente 3 grs. de yoduro de potasio, se

agita hasta disolverlo y se valora con solución de tiosulfato de sodio 0,02 Normal, agregando 3 ml. de solución de almidón cuando se está cerca del punto final, es decir, cuando la coloración amarillenta del Iodo liberado comienza a palidecer. En este momento, al agregar el almidón aparece el color típico azul oscuro del complejo almidón -Iodo y se sigue agregando la solución de tiosulfato de sodio hasta desaparición de este color azul.-

Previamente a este trabajo, se preparó la solución de tiosulfato de sodio y se standardizó con cobre puro. A la solución de tiosulfato de sodio, una vez preparada, se le agrega 0,1 grs. de CO_3Na_2 para prever variaciones en el título debidas a descomposición del tiosulfato que se deben principalmente a la acción de tiobacterias. Con este conservador la solución se conserva bien por mucho tiempo.-

Standardización de la solución de tiosulfato de sodio (3).

Se pesan 0,2 grs. de cobre en municiones (cobre granular origen " The British Drug Houses ") y se pasan a un Erlenmeyer de 250 ml. y se disuelven en 5 ml. de solución nítrica (1:1). Se diluye con 25 ml. de agua y se pone a ebullición unos minutos para eliminar los óxidos de nitrógeno. Para eliminar el resto de tales óxidos, se añade 5 ml. de agua de Bromo y se calienta a ebullición hasta que el exceso de Bromo haya sido expelido. Se saca el Erlenmeyer del fuego y se

añade amoníaco hasta que haya presente un ligero exceso, lo cual se nota por la presencia del color típico del complejo cobre-amoníaco. Se pone de nuevo a ebullición hasta eliminar el exceso de amoníaco. Se deja enfriar y se añade 7 ml. de ácido acético, que disuelve todo el óxido de cobre que se ha depositado. Se deja enfriar a la temperatura ambiente, se añade 3 grs. de yoduro de potasio y se titula la solución marrón formada con el tiosulfato de sodio hasta casi incoloro, añadiendo ahora la solución de almidón y completando la titulación.- La preparación de la solución de almidón se efectuó llevándolo al 2% y agregando siempre 10 mg. de I_2Hg como conservador (4).-

Se establece de esta manera la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio y la relación de valores dados de tiosulfato en solución correspondientes al catión cobre en solución.

Se establece la relación siguiente :

1 ml. de tiosulfato de sodio : $\frac{g}{1}$ gramos de cobre

siendo g los gramos de cobre usados, en este caso 0,2gr.
y 1 los mililitros de la solución de tiosulfato gastados en la titulación.-

A título de interés damos a continuación algunos datos hallados.-

Solución de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ 0,02 Normal

1 ml. de solución corresponde a 0,0012 grs. de Cu

Solución de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ 0,1 Normal (por valoración dió 0,10 Normal)

1 ml. de solución corresponde a 0,0066 grs. de cobre.-

Con estas soluciones de tiosulfato se valoraron las distintas soluciones de cobre cuyas concentraciones variaron entre:

Sol.A	:	198	mg.	de	cobre	en	100	ml.	de	solución
Sol.B	:	261	"	"	"	"	"	"	"	"
Sol.C	:	32	"	"	"	"	"	"	"	"
Sol.D	:	103	"	"	"	"	"	"	"	"
Sol.E	:	73	"	"	"	"	"	"	"	"

Estas soluciones de sulfato de cobre valoradas por el método yodométrico fueron acidificadas con algunas gotas de ácido sulfúrico diluido para evitar la adsorción a las paredes de vidrio y prolongar así su título correcto, sin embargo, en las soluciones más diluidas, se tuvo frecuentemente que repetir la valoración yodométrica y aún preparar soluciones nuevas. Se notó, habiendo adelantado ya más el trabajo, que hasta en el curso de una semana variaba el título de la solución tipo de cobre.-

Una vez terminada la parte referente a la preparación de las soluciones standard y su valoración subsiguiente por el método yodométrico se encoró el problema fundamental de esta parte, es decir, el estudio de las distintas condiciones que mejor ayudarían al desarrollo del método a estudiar.-

Para ello veremos los distintos pasos dados en ese sentido y en las condiciones finales daremos los resultados óptimos hallados.-

I.) Como primera medida tomamos un volumen determinado de la solución de cobre y en medio ácido y en presencia de yoduro extraímos con acetato de etilo.- Esto sería el esquema fundamental del método a estudiar.-

Se estudió en esta Primera Parte las mejores condiciones de acidificación inicial de la solución de cobre a determinar.-

Para alcanzar la acidez necesaria en la fase inicial de la extracción se usó ácido clorhídrico que dió los mejores resultados, desechándose el uso del ácido acético por el mayor volumen necesario de éste para llegar a la misma concentración ácida.-

Para ver la cantidad necesaria se hicieron varios ensayos con distintas cantidades de ácido clorhídrico llegando a los siguientes resultados:

10 ml. de solución de cobre A acidificados con :

1 ml. de ClH	3 ml. de ClH	4 ml. de ClH
--------------	--------------	--------------

que correspondieron a las siguientes normalidades:

1,1 N	2,8 N	3,4 N
-------	-------	-------

agregados de 1,5 grs. de I K

y extraídos con 5 veces su volumen de acetato de etilo

es decir :

55 ml. de acetato de etilo	65 ml. de acetato de etilo	70 ml. de ace- tato de etilo
-------------------------------	-------------------------------	---------------------------------

Una vez separado el residuo acuoso se evapora el extracto de acetato de etilo en una suave corriente de aire soplada por una pipeta pequeña con una goma por el operador o por corriente de aire del compresor regulado convenientemente, siempre tratando de que la solución de acetato de etilo no rebalse las paredes del vaso. Luego se procede a una destrucción de materia orgánica, primero con ácido nítrico y luego con ácido sulfúrico hasta dejar un pequeño residuo y haber eliminado completamente toda la materia orgánica y algunos restos de Iodo que pudieran haberse formado.-

Luego, llevando esa solución a un matraz aforado de 100 ml. y enrasando con agua destilada se procede por partes alícuotas a la valoración yodométrica del cobre en él contenido. Antes de tomar el líquido del matraz de 100 ml. se debe enjuagar la pipeta de 10 ml., que a tal efecto está calibrada, con el líquido de características semejantes, es decir, una solución de sulfato de cobre.-

Para 1 ml. de CHH nos dió como valor promedio 204 mg. (E.:3 %)

Para 3 ml. de ClH nos dió como valor promedio: 196 mg. (E.:1%)

Para 4 " " " " " " " " : 216 mg. (E.:9%)

Estos valores se toman como valores promedios de por lo menos cuatro determinaciones a la vez de cada ensayo.-

Se ve entonces que el valor más concordante es con 3 ml. de ácido clorhídrico, el cual también se siguió luego usando dando así una concentración inicial en la solución de cobre a determinar de 2,8 Normal.-

II.) Como segundo punto a referirnos estará la concentración del ión yoduro en la solución inicial, más óptima para el desarrollo del método.-

Para ello, se partió de una solución de cobre valorada y se hizo un estudio comparativo con distintas concentraciones de yoduro de potasio.-

10 ml. de solución de cobre A agregados de 3 ml. de ClH y luego más:

0,5 grs. de I K	1 gr. de I K	1,5 grs. de I K	3gr.deIK
-----------------	--------------	-----------------	----------

luego a cada una de estas soluciones se le agregó 5 veces su volumen de acetato de etilo, es decir, 65 ml., luego se evaporó con corriente de aire y después de la evaporación nítrico-sulfúrica, una vez llevado a volumen, se procedió a su valoración yodométrica, dando los siguientes resultados :

Para :

0,5 grs. de I K	1 gr. de I K	1,5 grs. de I K	3 grs. de I K
192 mg. de Cu	161 mg de Cu	200 mg. de Cu	211 mg. de Cu

correspondiendo los siguientes errores:

3,3 %	8 %	2 %	6,8 %
-------	-----	-----	-------

Se nota que el valor más concordante es con 1,5 grs. de yoduro de potasio en la solución inicial de cobre a determinar.-
Estas determinaciones, igual que las anteriores referentes a la concentración de acidez, siempre son valores promedios de por lo menos cuatro determinaciones.-

La concentración de yoduro de potasio en la solución inicial de cobre (13 ml.) es entonces de 0,68 Nolar.-

Sobre el ensayo en blanco realizado en estas mismas condiciones de acidez y concentración yoduro, es decir, repitiendo las operaciones anteriores, pero en vez de usar inicialmente solución cúprica, usando la misma cantidad de agua destilada, nos referiremos en el punto VI.) de esta Primera Parte.-

III.) Corresponde ahora referirnos al problema relativo a la extracción con acetato de etilo, principalmente a la cantidad de veces que debe realizarse esta operación.-

Para ello se hicieron varios ensayos efectuando extracciones sucesivas con pequeñas cantidades de acetato de etilo y comparando los resultados hallados con los de una extracción sola, pero de mayor volumen de acetato de etilo.-

Se realizó la siguiente operación :

A partir de 10 ml. de la solución A, con 3 ml. de ácido clorhídrico y 1,5 grs. de yoduro de potasio, se agregó 10 ml. de acetato de etilo y se separó de la ampolla de decantación la solución acuosa del extracto de acetato de etilo. Esta fase acuosa con su probable contenido de cobre se pasó a otra ampolla de decantación. En esta segunda ampolla se agregó otros 10 ml. de acetato de etilo y, una vez agitado y dejando decantar bien para una separación nítida de las dos capas, se separó la solución acuosa a extraer a una tercera ampolla de decantación, uniendo el extracto de la segunda ampolla a la primera, con esta operación se siguió hasta tener 70 ml. de extracto de acetato de etilo reunidos y procediendo luego a su evaporación lenta en corriente débil de aire soplado por el experimentador hasta un residuo pequeño, pero no a sequedad, luego de la evaporación nítrico-sulfúrica y habiendo llevado a volumen con agua destilada en el matraz de 100 ml. se procedió a su valoración.-

Los valores hallados para esta valoración y para varias otras con la misma técnica, pero otro volumen son :

Cantidad de cobre pre- sente mg.	Volumen de acetato de etilo ml.	Número de ex- traccio- nes	Volumen de cada extracc. ml.	Concen- tración de Cu hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u> 198	70	7	10	179	9,6
<u>2° ensayo</u>	90	3	30	185	6,5
<u>3° ensayo</u>	60	2	30	187	5,8
<u>4° ensayo</u>	78	1	78	202	2,4
<u>5° ensayo</u>	65	1	65	200	2

Se hace notar de que en el 4° ensayo los 79 ml. corresponden a 6 veces el volumen inicial (13 ml.) y en el 5 ° ensayo corresponden a 5 veces ese volumen.-

Se nota bien de este cuadro que los mejores valores son los dados por extracción de una sola vez y no con extracciones parciales.-

Como hasta ahora los valores dados eran casi siempre con errores de más, se ve en el caso de la extracción única, que da error de este tipo, pensándose que en las extracciones parciales el trabajo es mucho mayor y por la mayor cantidad de pasos a realizar, podría ser más factible que hubiera pérdidas por ese lado, debido ya a la característica del manipuleo.-

De ahí que se optó por la extracción única de 5 veces el volumen inicial de la solución de cobre, es decir, con 65 ml. de acetato de etilo. Esta opción por una extracción única fué luego favorablemente confirmada en el transcurso del trabajo, como veremos a su debido tiempo.-

Se hará referencia con respecto del coeficiente de extracción del acetato de etilo en la Tercera Parte de este trabajo.-

IV.) Otro problema interesante fué el del agregado de una cantidad definida de ácido nítrico y luego de ácido sulfúrico al residuo que queda de la evaporación del extracto de acetato de etilo. La experiencia nos indujo a no dar una cantidad definida de estos ácidos, recomendándose agregar 2 ml. de ácido nítrico al residuo de la evaporación del acetato, la solución toma entonces un color negro violáceo con abundante formación de espuma. Se espera la desaparición de esta espuma y luego se lleva a la llama a fuego

lento. Se aumenta la intensidad del mechero a medida que va desapareciendo el color intenso violáceo que va tendiendo al amarillo, debido a la desaparición del Iodo.- Una vez desaparecido todo residuo carbonoso y de Iodo que pudiera haber pasado, se calienta hasta casi sequedad de la solución nítrica y se separa del mechero para enfriarlo. Una vez frío, se va agregando ácido sulfúrico por las paredes del vaso en cantidad no superiora 3 ml. Si anteriormente el residuo carbonoso con el ataque nítrico no hubiera desaparecido del todo, se agregará más cantidad de ácido nítrico hasta hacerlo desaparecer.-

No hay que olvidar tampoco, que en la medida de lo posible, se trate de soplar suavemente en los bordes del vaso para eliminar los vapores que se van formando. El trabajo naturalmente se realizará bajo campana.-

Una vez agregado el ácido sulfúrico en frío, se va calentando lentamente hasta ebullición del mismo, lo que se nota por los densos vapores característicos del SO_4H_2 que van subiendo a los bordes del vaso.- El trabajo de esta destrucción de materia orgánica se dará por terminado cuando quede un residuo pequeño y limpio en el fondo del vaso.-

El agregado de otras sustancias en esta operación, como ser el sulfito de sodio, se tratará en el punto VII de esta Primera Parte.-

V.) Correspondió ahora el tratamiento en este capítulo del problema referente a la alcalinización previa a la valoración yodométrica.- Según el trabajo original se alcalinizaba con solución de hidróxido de sodio aproximadamente 2 Normal, pero como en el transcurso del trabajo se notó valores un poco altos de la valoración yodométrica, se pensó si no podría ser una impureza contenida en esa solución de hidróxido.-

Se hizo entonces el estudio comparativo con una solución de amoníaco concentrada con el siguiente resultado:

Se partió de 10 ml. de la solución D de cobre (103 mg.) Después de los diversos pasos de la marcha llegamos a los siguientes resultados :

Habiendo usado HOHa 2 Normal en la alcalinización:

Cantidad de ml. de solución de tiosulfato de sodio 0,02 N. gastados :

8,00 ml.	
8,11 "	
8,10 "	Prom.: 8,07 ml. correspondientes a
8,08 "	96 mg. de cobre (E.: 6,5)
	x

Usando solución concentrada de amoníaco en la alcalinización:

Cantidad de ml. de solución de tiosulfato de sodio 0,02 N. gastados :

8,38 ml.	
8,40 "	
8,38 "	Prom.: 8,39 ml. correspondientes a
8,41 "	100 mg. de cobre (E.: 2,8 %)

Como se vé claramente, la alcalinización con NH₃ dió mejores resultados y desde aquí se siguió usando esta solución de amoníaco.-

La alcalinización con amoníaco trajo consigo un problema de reaparición del color azul típico de la combinación Iodo-almidón, pues una vez terminada la valoración, a los 2 a 3 minutos aparecía este fenómeno. Como norma se tomó siempre el primer viraje del color azul como determinativo de la valoración yodométrica. Creemos que este fenómeno se deberá posiblemente al contenido de impurezas en el amoníaco, pues usando poca cantidad de éste, se notó la disminución de esta coloración.- Sin embargo, el agregado del amoníaco se efectuará hasta un ligero exceso, lo cual se confirmará con un papel de tornasol en el caso de soluciones de poca cantidad de cobre donde no se podrá apreciar el tenue precipitado de hidróxido de cobre formado y queda la pauta del leve exceso de amoníaco presente.-

Otra recomendación útil en esta marcha es la de no agitar mucho la solución de Iodo a valorar, una vez agregado el yoduro de potasio después de la acidificación con el ácido acético.- Esto se refiere principalmente a la evaporación posible del Iodo en ese medio ácido dado que el ioduro de cobre que se va formando por la ecuación :



cataliza la oxidación del Iodo.-

VI.) Corresponde aquí referirnos a una parte de este trabajo que trató de un problema que se nos planteaba en el transcurso del mismo con motivo de obtener algunos datos altos en las valoraciones yodométricas, siendo que por lógica deberían ser datos por defecto debido al carácter del trabajo (extracción, evaporación y ataque nítrico-sulfúrico).-

Para ello se hicieron distintos ensayos usando, en vez de la solución de cobre, 10 ml. de agua destilada y repitiendo toda la marcha. Sería del caso investigar la presencia de iodato de potasio formada por acción de ioduro de potasio o la presencia de sulfato de nitrosilo por interacción entre el ácido nítrico y ácido sulfúrico .-

Ya este problema fué planteado en el punto V.) de esta Primera Parte.-

También era de interés la investigación de posibles impurezas presentes en el acetato de etilo que podrían hacer aumentar los datos de la valoración yodométrica.-

Entonces se partió de 10 ml. de agua destilada, más 3 ml. de ClH y 1,5 grs. de I K. Luego se agregó 65 ml. de acetato de etilo, todo bien agitado en la ampolla de decantación y dejando luego un buen rato hasta notar una nítida separación de ambas capas. Luego de separar la capa acuosa se evaporó el extracto de acetato de etilo en suave corriente de aire hasta casi sequedad, y, una vez frío, se agregó 2 ml.

de ácido nítrico. Una vez evaporado y no habiendo quedado más residuo negro se agregó en frío 3 ml. de ácido sulfúrico y se calentó hasta su evaporación.- Llevando el pequeño residuo remanente al matraz de 100 ml. con agua destilada y habiendo enrasado éste, se tomó de él 10 ml. de solución de cobre y se procedió a su valoración yodométrica.-

Cantidad de ml. de la solución de tiosulfato de sodio
0,02 Normal gastados en la valoración :

0,10 ml.
0,11 "
0,11 " Prom.: 0,11 ml. (3 gotas)
0,11 "

Este dato se confirmó con otras posteriores investigaciones al efecto.-

Pensando que quizá sería el I K el causante del gasto del ensayo en blanco, se procedió así:

A los 10 ml. de agua destilada iniciales se agregó 1 gr. de I K junto con los 3 ml. de ClH y los 65 ml. de acetato de etilo.- Luego de proceder a la extracción, evaporación y ataque nítrico-sulfúrico se procedió a la valoración yodométrica, dando los resultados siguientes :

Cantidad de solución de tiosulfato de sodio 0,02 Normal gastados en la valoración :

0,08 ml.
0,10 "
0,11 "

Se efectuó el mismo ensayo, pero usando en vez de 1 gr. de ioduro de potasio inicial, 2 grs. de esta sustancia.-

Los resultados en este caso fueron:

Cantidad de ml. de la solución de tiosulfato de sodio 0,02

Normal gastados en la valoración :

0,10 ml.
0,12 "
0,11 "
0,12 "

Lo mismo se repitió usando 3 grs. de I K inicial y se llegó a los siguientes resultados :

Cantidad de ml. de la solución de tiosulfato de sodio 0,02

Normal gastados en la valoración :

0,11 ml.
0,12 "
0,10 "
0,10 "

Estos ensayos se efectuaron para ver si el valor del ensayo en blanco variaría al cambiar las cantidades del ioduro de potasio iniciales y si entonces éste sería el responsable del valor encontrado, pero no fué así. Como se ve, los valores se mantienen constantes y se tomó como valor promedio el de 0,11 ml. de solución de tiosulfato de sodio gastados que corresponden a 0,13 mg. de cobre, valor que habrá que restar cada vez que se efectúa una valoración.-

Pensando que quizá la fuente del gasto de la solución de tiosulfato de sodio la podríamos hallar en el acetato de etilo, se realizó el siguiente ensayo comprobatorio;

Agregando algunos gramos de ioduro de potasio a 5 ml. de

acetato de etilo no dió ninguna coloración negra como sería de suponer.-

Por otro lado, se efectuó el ataque directo de 10 ml. de acetato de etilo con la técnica nítrico-sulfúrica, llevando el residuo a volumen (100 ml.) y tomando 10 ml. de esta solución, neutralizándola con amoníaco y acidificando con ácido acético y luego valorando con la solución de tiosulfato, previo agregado de la solución de almidón, gasta 1 a 2 gotas de la solución de tiosulfato.-

Para hallar el origen de este dato anormal se hicieron las siguientes experiencias:

A partir de 10 ml. de agua destilada se procedió a su acidificación con un pequeño volumen (2 ml.) de ácido nítrico y luego de la neutralización con amoníaco y el ajuste de la acidez del medio por medio del ácido acético se procedió a su valoración yodométrica, notándose que la solución se coloraba, aunque muy débilmente, con la solución de almidón y gasta 2 gotas de la solución de tiosulfato de sodio 0,02 N.-

Repetiendo el ensayo, pero usando ácido sulfúrico para la acidificación de los 10 ml. de agua destilada iniciales, no se notó variación al agregar la solución de almidón.-

Estas acidificaciones con HNO_3 o H_2SO_4 se hicieron con el propósito de establecer las mismas condiciones de acidez de la solución de cobre a valorar, después del ataque nítrico-sulfúrico.-

Se presume entonces, basándose en los datos hallados en las anteriores experiencias, que el gasto de tiosulfato sea debido posiblemente a pequeñas impurezas, principalmente hierro, contenidas en el ácido nítrico, y que este pequeño pero constante error, habrá que tenerse en cuenta en la marcha analítica.-

VII.) Nos referiremos ahora en este punto al trabajo efectuado al estudiar la manera más conveniente en la eliminación de los datos altos hallados en los puntos precedentes y en la eliminación del valor en exceso hallado al hacer la operación en blanco.-

Se pensó principalmente en el agregado de sulfito de sodio a la solución después de la evaporación con el ácido sulfúrico.-

El efecto del SO_3Na_2 sería el de destruir el iodato que podría haberse formado.-

Se efectuaron entonces diversos ensayos del presente método probando si el agregado del sulfito modificaba en algo la determinación.-

El método empleado sería el mismo que anteriormente, solo que la modificación empleada es que después de la evaporación sulfúrica se agrega unos pequeños granos de sulfito de sodio y se calienta hasta su disolución completa. Una vez realizada ésta, se sigue calentando para eliminar los vapores

sulfurosos que se podrían haber formado, hasta tener completa seguridad de la eliminación de cualquier resto de SO_3Na_2 (SO_2)

Para efectuar el estudio de esta modificación se realizaron distintos ensayos comparativos del presente método en estudio con y sin el agregado de sulfito.-

Se partió de una solución standardizada de tiosulfato de sodio 0,020 Normal, donde 1 ml. corresponde a 0,0013 grs. de cobre.-

Como solución de cobre se tomó la solución E que contenía 73 mg. de cobre por 100 ml. de solución.-

Se tomaron, una vez realizado el ataque nítrico-sulfúrico y antes de llevar a volumen, unos granitos de SO_3Na_2 que fueron agregados al líquido en el caso de estudiar la acción con el sulfito. En el otro caso (sin sulfito) se realizó la operación sin modificación como hasta ahora.-

Valores hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo sin SO_3				
73	5,42 5,40 5,39 5,39	5,40	70	4,1

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo con SO_3				
73	5,50 5,48 5,49 5,47	5,48	71	2,8

Interesó también el estudio de la acción del sulfito sobre un ensayo en blanco realizado con agua destilada.- Se procedió así: a partir de 10 ml. de agua destilada con 7 ml. de Cl_2 y 1,5 grs. de $Na_2S_2O_3$ y con 10 ml. de acetato de etilo, una vez extraído y evaporado, hacer el tratamiento nítrico-sulfúrico y, una vez llevado a pequeño residuo, es llevado a volumen en el matraz aforado de 100 ml. De allí se toma 10 ml. de la solución y se procede a su valoración yodométrica.-

Resultados hallados con 10 ml. de agua destilada.-

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo sin SO_3				
73	0,10 0,11 0,10	0,11	-	-

Los 0,11 ml. gastados corresponden a 3 gotas de la solución.-

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo con SO_3				
73	0,14 0,15	0,14	-	-

Se nota que en este caso los valores son un poco más altos aún que los detallados en la parte VI.-

A raíz de estos resultados hallados se prosiguió con la realización de ensayos con otras concentraciones de solución cobre con los siguientes resultados :

De la valoración de la solución de cobre : 79 mg. de cobre en 100 ml. de solución.-

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo sin SO_3				
79	5,61 5,63 5,61	5,61	72,8	7,6
Ensayo con SO_3				
	5,64 5,68	5,66	73,5	6,9

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo con SO_3				
79	5,62 5,64 5,63	5,63	73,1	7,4

Para tener otros datos más fehacientes con otras concentraciones de cobre se partió de una solución de cobre preparada y cuya valoración yodométrica dió 121 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución.-

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
Ensayo sin SO_3				
121	9,11 9,13 9,14	9,12	118,5	2
Ensayo con SO_3				
	9,17 9,15 9,18	9,15	119	1,5

Haciendo la misma operación con las mismas concentraciones y en las mismas condiciones, nos dió los siguientes valores:

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastado ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error ρ
Ensayo sin SO ₃				
121	9,16 9,17 9,20	9,18	119,3	1,4
Ensayo con SO ₃				
	9,30 9,26 9,33	9,29	120,7	0,2

Se nota de estos valores anteriormente detallados que las valoraciones efectuadas con el agregado de sulfito de sodio después del ataque sulfúrico presentan menor error en la valoración yodométrica posterior. Sin embargo, no debe pasarse por alto los valores un poco elevados hallados al hacer el ensayo en blanco, lo que nos lleva a la conclusión de que el agregado de algunos granitos de sulfito de sodio a la solución, si bien da una mayor seguridad en la destrucción completa de posibles rastros de iodato u otras sustancias que puedan molestar al hacer la valoración yodométrica, debe ser efectuada con el mayor cuidado

y teniendo bien en cuenta la destrucción ulterior de todo posible vestigio de SO_2 que se pueda haber formado.-

Para finalizar esta Primera Parte de este trabajo que se refiere a la determinación de las condiciones óptimas para la valoración del cobre yodométricamente, previa extracción como yoduro por el acetato de etilo, daremos en estas condiciones finales los resultados óptimos hallados, es decir, el desarrollo de este método analítico en las mejores condiciones .-

Método:

Se toman 10 ml. de la solución problema con una pipeta calibrada previamente y se pasa a un embudo de decantación de 250 ml. de capacidad. Se agrega con una pipeta 3 ml. de ácido clorhídrico concentrado puro y luego 1,5 grs. de ioduro de potasio en granos. A estos 13 ml. de solución se agregan con una probeta 65 ml. de acetato de etilo y se agita dos veces tapada la ampolla de decantación, dejando reposar entre cada operación.- Después de haber dejado reposar por un rato largo, hasta una separación nítida de las dos capas, se separa cuidadosamente la capa acuosa que se desecha. El extracto se pasa a un vaso de precipitados de 250 ml. de capacidad y se coloca en un tripode con tela a fuego lento. Por los bordes del vaso y en el líquido se hace inci-

dir una suave corriente de aire soplando o bien del compresor por un tubo afinado en la punta o con una pipeta con un tubo de goma. Se debe tratar siempre que el líquido no suba por las paredes y rebalse las mismas. Una vez que se ha evaporado hasta casi a sequedad con mucho cuidado de que no salpique parte del líquido fuera del vaso, se separa del fuego y se deja enfriar. En el mismo vaso se trata ahora con 2 ml. de ácido nítrico y se evapora hasta que el líquido quede incoloro. Luego se deja enfriar y se va agregando lentamente por las paredes del vaso 3 ml. de ácido sulfúrico y se calienta nuevamente hasta que casi no quede residuo. Si es posible en esta operación, que debe realizarse bajo campana, se tratará de ayudar la evaporación del líquido soplando por las paredes del vaso suavemente y siempre se tratará de que no salpique nada de la solución fuera del vaso. Este ataque sulfúrico se dará por terminado cuando aparezcan los densos vapores sulfúricos blancos característicos.- Se enfría y al residuo, de color generalmente blanco-verduzco se va agregando agua destilada hasta disolverlo completamente.- En este momento de la marcha se debe, si tal pareciera ser necesario, agregar algunos granitos de sulfito de sodio. Una vez bien disueltos, se calentará hasta ebullición de la solución y hasta tener la seguridad de no haber ambiente de SO_2 .-

Luego se agrega agua destilada a volumen en un pequeño matraz de 100 ml. calibrado previamente. De esta solución se

tomarán 10 ml. con una pipeta de doble aforo, también previamente calibrada con este tipo de líquido y al tomar el líquido se deberá enjuagar la pipeta con esa solución.

Los 10 ml. de esa solución se llevarán a un Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad, se diluyen con 40 ml. de agua destilada, se alcaliniza con 2 a 3 gotas (o más, depende de la concentración de cobre presente) de amoníaco hasta un ligero exceso que se notará por una tenue turbiedad en las soluciones con regular cantidad de cobre y si esa cantidad fuera muy pequeña, se notará con papel de tornasol, Se agrega 7 ml. de ácido acético y aproximadamente 3 grs. de ioduro de potasio y se valora con la solución de tiosulfato previamente standardizada contra una cantidad definida de cobre (se usó casi siempre solución de tiosulfato de sodio 0,02 Normal, pero se podrá variar la concentración de la misma de acuerdo a las exigencias de la presencia de cobre en la solución).- Una vez que se nota el palidecimiento del color amarillo de la solución se le agrega una solución de almidón (en nuestro caso se usó una solución al 2 %) hasta aparición del color azul típico y se sigue valorando con la solución de tiosulfato de sodio hasta la desaparición de éste. Se deberá tener siempre en cuenta la primer virada de esta solución y también debe tenerse cuidado de no agitar mucho el Erlenmeyer al principio de la valoración.-

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5800 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-3700

RECEIVED

SEGUNDA PARTE

Determinación de la concentración de cobre mejor determinable.-

Corresponde ahora el estudio de los ensayos efectuados para las determinaciones cuantitativas del cobre, principalmente la concentración óptima para tal fin, tal como anticipáramos en la introducción del presente trabajo (pág. 2).-

Para ello se efectuaron distintos ensayos con variadas concentraciones de catión cobre con el método desarrollado en la Primera Parte de este trabajo.-

Se preparó ante todo una solución de tiosulfato de sodio y se standardizó con cobre por el método antes indicado (pág. 5). La solución, 0,02 Normal, tenía su correspondiente que 1 ml. de la solución correspondía a 0,00126 grs. de cobre.-

A partir de la solución A (196 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución).-

Resultados hallados:

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
15,73 15,74 15,73 15,70 15,70	15,72	198

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	error %
<u>1° ensayo</u>				
198	15,43 15,44 15,43 15,44 15,44	15,43	194,4	2
<u>2° ensayo</u>				
	15,86 15,85 15,87 15,84 15,86	15,85	199,7	1 (error por exceso)
<u>3° ensayo</u>				
	15,49 15,52 15,54 15,53	15,52	195,5	1,5
<u>4° ensayo</u>				
	15,57 15,51 15,50 15,51 15,52	15,50	196,5	1

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>5° ensayo</u>				
198	15,68 15,70 15,68 15,67	15,78	197,5	0,6

A partir de la solución B (261 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución).-

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
20,77 20,76 20,78 20,76 20,76	20,76	261

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>				
261	20,88 20,89 20,89	20,89	263,2	0,9

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastado ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error
251	20,51 20,53 20,48 20,47	20,49	256,1	1,2
251	20,20 20,21 20,22 20,20	20,20	254	2,7

A partir de la solución C (32 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución).-

Resultados hallados :

Volumen de solución de tiosulfato gastado para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
2,55 2,53 2,54 2,54 2,53	2,54	32

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>				
32	2,45 2,40 2,42 2,39	2,41	30,3	6
<u>2° ensayo</u>				
	2,48 2,49 2,53 2,51	2,50	31	3
<u>3° ensayo</u>				
	2,44 2,45 2,47 2,43 2,43	2,44	31,7	4

Se nota que en estos ensayos, es decir, con pequeña concentración del catión cobre, los errores son bastante elevados, lo que nos indicaría el límite hacia abajo del presente método en estudio. A ello se agrega la dificultad de lectura de valores tan pequeños, lo que sin embargo se podría solucionar usando una solución de tiosulfato de sodio diluida, pero está el inconveniente de su poca estabilidad y habría que preparar continuamente soluciones

nuevas de tiosulfato y valorarlas.-

Otros ensayos fueron efectuados con la solución D de cobre con los siguientes resultados .- (103 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución).-

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
8,16 8,17 8,17 8,16 8,18	8,17	103

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1º ensayo</u> 103	8,09 8,07 8,06 8,06	8,07	101,6	1,9

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error
<u>2° ensayo</u>				
103	8,06 8,03 8,04 8,03 8,06	8,04	11,3	2
<u>3° ensayo</u>				
	7,91 8,02 7,98 7,94	7,95	100	3
<u>4° ensayo</u>				
	8,11 8,07 8,09 8,07	8,08	11,8	1,1
<u>5° ensayo</u>				
	8,12 8,1 8,10 8,8 8,11	8,10	102	,9
<u>6° ensayo</u>				
	8,12 8,11 8,12 8,13	8,12	102,3	0,7

Otros ensayos fueron efectuados con la solución 2 (73 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución).-

Volumen de solución de tiosulfato gastado para 10 solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
5,82 5,80 5,79 5,80	5,80	73

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastado ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u> 73	5,63 5,62 5,60 5,58	5,60	70,5	3
<u>2° ensayo</u>	5,73 5,74 5,74 5,72 5,72	5,73	72,1	1,2

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error
<u>3° ensayo</u>				
73	5,68 5,68 5,69 5,70	5,68	71,5	2
<u>4° ensayo</u>				
	5,77 5,76 5,78 5,74	5,76	72,5	0,5
<u>5° ensayo</u>				
	5,54 5,56 5,52 5,52	5,54	69,8	4
<u>6° ensayo</u>				
	5,78 5,76 5,76 5,76	5,76	72,5	0,5

Se efectuaron más ensayos con soluciones preparadas más tarde cuyos resultados son :

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
6,29 6,27 6,27 6,25 6,27	6,27	79

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u> 79	6,25 6,23 6,25 6,24 6,24	6,24	78,6	0,5
<u>2° ensayo</u>	6,22 6,20 6,19 6,20	6,20	78,1	1,1
<u>3° ensayo</u>	6,23 6,23 6,24 6,25	6,23	78,5	0,6

En esta parte de la investigación se realizaron más ensayos para confirmar los datos anteriormente hallados.-

Usando solución de tiosulfato de sodio 0,02 Normal. de la cual 1 ml. correspondía a 0,00136 grs. de cobre, se llegó

los siguientes resultados :

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
2,21 2,18 2,18 2,25	2,19	27,6

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error
<u>1° ensayo</u> 27,6	2,20 2,11 2,14	2,15	27,1	1,8
<u>2° ensayo</u>	2,24 2,13 2,11	2,12	25,7	3,1

Habiendo preparado otra solución de cobre para una concentración de aproximadamente 50 mg. de cobre por 100 ml. de solución se procedió de la misma manera, llegando a los siguientes resultados :

Volumen de solución de tiosulfato gastada para la solución de cobre inicial ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.
3,97 4,01 4,02 4,00 3,98	3,99	50,2

Resultados hallados :

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error
<u>1° ensayo</u>				
50,2	3,95 3,98 3,95 3,98 4,03 3,95	3,97	50	0,4
<u>2° ensayo</u>				
	3,95 3,95 4,00 4,01	3,98	50,1	0,2

Cantidad de cobre presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>3° ensayo</u>				
50,2	3,91 3,93 3,94 3,92 3,94 3,95	3,93	49,5	1,2
<u>4° ensayo</u>				
	3,99 3,95 4,01 3,98	3,98	50,1	0,2
<u>5° ensayo</u>				
	3,90 3,91 3,93 3,92 3,91	3,91	49,2	2

Notas finales referentes a esta Segunda Parte :

Se hace notar que en todas estas operaciones precedentemente anotadas hubo que restar a cada determinación yodométrica 0,11 ml. de solución de tiosulfato de sodio como ya se citó en la pág. 31 de este trabajo.-

Como se ve de los datos anteriores no conviene trabajar

con una concentración de cobre en la solución menor de 32 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución, por los errores grandes que se han encontrado debajo de ese límite .- (pág. 36)

Se nota de que los valores oscilantes entre 80 a 100 mg. de cobre en 100 ml. de solución son los más apropiados en este método de trabajo y por ello se hicieron casi siempre ensayos en estas concentraciones. Los datos anteriormente hallados fueron confirmados en el transcurso de posteriores trabajos sobre este mismo método con errores que estaban dentro de lo aceptable en este tipo de trabajos analíticos (1 a 2 %).-

TERCERA PARTE

Estudio de la presencia de cobre en el residuo acuoso.-

Corresponde ahora el estudio de los ensayos efectuados para investigar la presencia de cobre en la parte acuosa que se separa en la ampolla de decantación al hacer la extracción con el acetato de etilo.-

Este estudio tiene importancia en el desarrollo del método en estudio ya que así se podrá determinar el correspondiente coeficiente de extracción.- Ya nos habíamos referido a este punto en la Primera Parte, IIIer. punto (pág. 14) da este trabajo.-

Para ello, y considerando la pequeña concentración de cobre a determinar se optó por el método colorimétrico en esta determinación. Se usó para ello el color que da la solución de cobre al reaccionar con ferrocianuro de potasio.-

Para ello se procedió de la siguiente manera:

Priméramente se preparó una solución tipo de cobre que diera aproximadamente 100 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución. Como se gastaron en la valoración de la solución en promedio 8,07 ml. de solución de tiosulfato de sodio 0,02 normal, correspondía a 101 mg. de cobre que fué entonces la solución usada.-

De esa solución se tomó 1 ml. que corresponde a 1 mg. de cobre y se llevó a un matraz aforado de 100 ml. de capacidad llevando a enrase con agua destilada. Tenemos entonces una solución de 1000 μg de cobre por 100 ml. de solución ($1 \mu\text{g}$ corresponde a 0,001 mg.)

De esta solución se prepararon distintos tipos colorimétricos colocando en varios tubos de ensayo los siguientes volúmenes de esa solución y completando hasta 10 ml.-

Tubos	1	2	3	4	5	6	7
Cantidad de solución agregada	1ml.	2ml.	3ml.	4ml.	5ml.	6ml.	7ml.
Concentración de cobre	10 μg	20 μg	30 μg	40 μg	50 μg	60 μg	70 μg
Cantidad de agua destilada agregada	9ml.	8ml.	7ml.	6ml.	5ml.	4ml.	3ml.

Tubos	8	9	10
Cantidad de solución agregada	8 ml.	9 ml.	10 ml.
Concentración de cobre	80 μg	90 μg	100 μg
Cantidad de agua destilada agregada	2 ml.	1 ml.	-----

Cada uno de estos tubos se acidifica con algunas gotas de ácido clorhídrico y luego se agrega, también a cada uno, 0,5 ml. de una solución al 5 % de ferrocianuro de potasio notándose la aparición del típico color marrón del ferrocianuro cúprico formado.-

Una vez preparados estos tipos se procedió a la comparación a la luz de una fuerte lámpara con una solución que estaba formada por 1 ml. del residuo acuoso de la ampolla de decantación llevado a un volumen de 10 ml. con 9 ml. de agua destilada, acidificado como anteriormente y agregado de la correspondiente cantidad de solución de ferrocianuro. De entrada se notó que en vez de dar el color marrón anteriormente hallado en los tubos tipo, se halló

en el tubo conteniendo residuo acuoso de la ampolla una coloración más bien verdosa, que hizo sospechar inmediatamente la presencia de hierro.-

Para eliminar esta impureza se procedió como sigue :

A 2 ml. de la parte acuosa separada en la ampolla de decantación se le agregan en un tubo de ensayo 1 gota de ácido sulfúrico concentrado y a continuación 3 gotas de ácido nítrico.- Esto se calienta sobre un mechero haciendo incidir una débil corriente de aire, hasta ebullición (para oxidar el hierro).- Esta ebullición se continúa hasta poca solución ácida, se saca del fuego y se deja enfriar. Luego se diluye con aproximadamente 5 ml. de agua destilada y se agrega algunas gotas de solución de amoníaco. Nuevamente se calienta a ebullición hasta desaparición del olor a NH_3 y se deja enfriar.- Se filtra y el filtrado se usa para hacer la comparación colorimétrica.-

Trabajando con la solución de 100 mg. se notó a lo largo de los diferentes ensayos que la presencia de cobre en el residuo acuoso era de aproximadamente 2 mg. lo que daba un error del 2 %, incompatible con el método. Se pensó entonces en una segunda extracción, a pesar de que dicha operación alargaría el método en forma considerable, pero para mantener el método dentro de los errores aceptados en este tipo de trabajo, se tuvo que recurrir a esa operación.-

Para sistematizar esta fase de la operación se procedió a la extracción del residuo acuoso por el acetato de etilo en distintas condiciones de acidez y concentración yoduro.-

Se partió entonces de 10 ml. de la solución de 101 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución y se procedió a su extracción por el método antes detallado (pág. 28).-

El residuo acuoso, que consta de 12 ml. se dividió en cuatro partes de 3 ml. cada una.-

1.) 3 ml. de residuo acuoso con 0,2 ml. de ClH y extraídos con 15 ml. de acetato de etilo. El residuo acuoso de esta operación, una vez realizado la separación del hierro antes mencionada, (pág. 49) se toma 1 ml. que se lleva a volumen con 9 ml. de agua destilada, acidificando y agregado con la solución de ferrocianuro de potasio, se compara con un tubo tipo.- En este primer ensayo se notó un promedio de 10 μg por ml. de solución, lo que correspondería para los 12 ml. del residuo acuoso, 0,12 mg. de cobre.-

Otro ensayo efectuado en las mismas condiciones, dió un resultado de 20 μg de cobre por ml. de solución, correspondiendo entonces al residuo acuoso la cantidad de 0,24 mg. de cobre.-

2.) Se partió de 3 ml. de residuo acuoso con 0,2 ml. de ClH y 0,5 grs. de ioduro de potasio y extraído con 15 ml.

de acetato de etilo. El residuo acuoso, una vez realizada la operación detallada en el párrafo anterior y llevado a la comparación con un tubo tipo, dió para 1 ml. de solución un valor de aproximadamente 0,7 a 0,8 μg de cobre lo que daría para el residuo acuoso un valor de aproximadamente 0,01 mg. de cobre, valor que se confirmó al hacer un segundo ensayo en las mismas circunstancias.-

3.) 3 ml. de residuo acuoso con 0,3 grs. de I K y extraída con 15 ml. de acetato de etilo. El residuo acuoso, una vez realizada la operación detallada al principio, se llevó a la comparación con un tubo tipo y dió los siguientes valores : para 1 ml. de solución, 20 μg de cobre, lo que correspondería a 0,24 mg. de cobre en el residuo acuoso. Otro ensayo efectuado en las mismas condiciones, dió un valor de 30 μg por ml., lo que corresponde a 0,36 mg. de cobre en el residuo acuoso.-

4.) A partir de 3 ml. de residuo acuoso proveniente de la primera extracción, se extrae directamente con 15 ml. de acetato de etilo. el residuo acuoso, proveniente de esta operación se trató en la forma antes mencionada para destruir cualquier vestigio de hierro presente, se toma 1 ml. que se lleva a volumen con 9 ml. de agua destilada, se acidifica y se agrega 0,5 ml. de la solución de ferrocianuro de potasio. Luego se compara con los tubos tipo

que a tal efecto se prepararon. Para este ensayo nos dió un valor de menos de 20 μg por ml. de solución lo que correspondería a 0,24 mg. de cobre en el residuo acuoso.-

Otro ensayo efectuado, nos dió un valor de aproximadamente 18 μg , correspondiendo entonces a 0,21 mg. de cobre en el residuo acuoso.-

Condiciones óptimas:

Como se ve de los ensayos precedentes, estas operaciones, si bien alargan algo el proceso analítico, favorecen la extracción del cobre en mucho.-

Las condiciones óptimas, son, como se ve precedentemente las del punto 2.), que dejaría un residuo muy pequeño de cobre en la fase acuosa (0,01 mg.), lo cual sería despreciable frente al volumen total. Se recomienda entonces proceder a una segunda extracción del residuo acuoso proveniente de la primera extracción, con 15 ml. de acetato de etilo, previo agregado de 0,2 ml. de ácido clorhídrico y 0,5 grs. de I K.-

Esta parte del acetato de etilo, una vez separada del residuo acuoso, se agregaría al volumen total de acetato de etilo obtenido en la primera extracción.-

CUARTA PARTE

Estudio de la operación de lavado del extracto de acetato.-

Previo al estudio de las interferencias viene ahora la investigación de lo que llamamos operación de lavado del extracto de acetato de etilo en distintas condiciones de acidez y de concentración yoduro. Se hizo necesario este estudio, ya que interesaba la eliminación de posibles impurezas por el lavado de la fase acetato de etilo en la ampolla de decantación.-

Una vez hallada la más conveniente composición del líquido que serviría para tal fin, se lo podría usar, siempre que hubiera la sospecha fundada de una impureza o interferencia que podría molestar en el buen funcionamiento del presente método.-

A tal efecto, se aprovecharon las experiencias obtenidas utilizando el método colorimétrico explicado en la Tercera Parte, aplicado a la extracción con el líquido, de lavado del acetato de etilo presente en la ampolla de decantación.-

En la preparación del líquido de lavado se optó por distintas concentraciones de ácido clorhídrico y de yoduro de potasio.- Se pensó de primera intención en estas sustancias para no introducir otros factores de error en el presente método, ya que su influencia en el mismo ha sido lo suficientemente estudiada en los párrafos precedentes.-

Como primera medida se procedió a la preparación de distin-

tas soluciones con variada concentración de ClH y de I K -

Luego se procedió con la siguiente técnica:

A partir de 10 ml. de solución de cobre (sol.3: 73 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución) con 3 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 1,5 grs. de I K , se le agrega 65 ml. de acetato de etilo. Se procede a su agitación y posterior reposo y finalmente se separa los 13 ml. de residuo acuoso que se desechan. Los 65 ml. del extracto acetato de etilo se lavan con 13 ml. (se tomó siempre un quinto del volumen de acetato) de la solución de lavado.-

Una vez separado esta fase acuosa, se tomó de ella 3 ml. y se procedió a la destrucción de posibles impurezas de hierro con una oxidación con NO_3H en presencia de ácido sulfúrico (gotas) y posterior precipitación con una solución de amoníaco (la técnica de esta operación, previa a la comparación colorimétrica, se detalla en la pág. 49).-

De esta solución, se toma 1 ml. , se le agrega 9 ml. de agua destilada, se acidifica con algunas gotas de ClH y se le agrega 0,5 ml. de solución de ferrocianuro de potasio, comparando finalmente el color marrón obtenido con los tubos tipo preparados previamente.-

La mayor o menor cantidad de cobre que se puede determinar por esta técnica en el líquido de lavado, dará la pauta de la mejor relación de las concentraciones de ClH y de I K a usarse. Lógicamente, cuanto menor sea esta cantidad que

se pueda determinar, mejor será el líquido de lavado, ya que indica que es menor la cantidad de cobre que desaparece de esta manera del extracto de acetato de etilo.-

Resultados hallados :

- 1.) Con solución de I K 0,2 Molar : para el residuo acuoso
(total : 13 ml.) 0,5 mg. de cobre.-
- 2.) Con solución de I K Molar : 0,8 mg. de cobre
- 3.) Con " " ClH 3 Normal : 1,8 mg. de cobre
- 4.) Con " " " 0,5 " : 0,13 " " "
- 5.) Con " " " 2 " : 0,2 " " "
- 6.) Con " " " 3 " : 1,3 " " " (repetición del ensayo 3.)
- 7.) Con solución de I K 0,05 Molar : 0,14 mg. de cobre
- 8.) Con " " " 2,5 " : 0,26 " " "

Se nota de estos estudios que anteceden que las soluciones más diluidas se prestan mejor para los fines de lavado.-

(se nota comparando los resultados hallados de 4.) , solución 0,5 Normal de ClH y 7.) , solución 0,05 Molar de I K con los demás datos hallados.)-.

En base a ésto, se pensó en utilizar soluciones mezcla de estos componentes, para ver si se podría aumentar aún más la eficiencia del lavado.-

Resultados hallados : Se usó siempre para estas soluciones, partes iguales de ambos componentes, sería entonces 6,5 ml. de la solución de ácido clorhídrico y 6,5 ml. de la solución

de I K hasta completar los 13 ml. que se usan.-

Resultados hallados :

- 1.) Mezcla formada por solución de I K 0,2 Molar y solución de ClH 3 Normal : para el residuo acuoso (13 ml.) dió 0,32 mg. de cobre.-
- 2.) Mezcla formada por solución de I K Molar y solución de ClH 0,5 Normal. Resultado : 0,14 mg. de cobre.-
- 3.) Mezcla formada por solución de I K Molar y solución de ClH 2 Normal. Resultado : 0,45 mg. de cobre.-
- 4.) Mezcla formada por solución de I K 0,2 Molar y solución de ClH 0,5 Normal. Resultado: 0,19 mg. de cobre.-
- 5.) Mezcla formada por solución de I K 0,05 Molar y solución de ClH 0,5 Normal. Resultado : 0,12 mg. de cobre.-

Igual que en el caso de usar concentraciones aisladas, se ve que conviene el uso de soluciones diluidas, como se ve en el punto 5.).-

Para completar aún más este punto, se estudió el resultado del lavado con una solución mezcla que correspondía a la concentración inicial de I K y ClH al principio de la extracción.

Esas concentraciones son: para el ácido clorhídrico : 2,8 Normal (ver pág. 10) y para el ioduro de potasio : 0,68 Molar (ver pág. 11). Una vez preparado las soluciones correspondientes a estas concentraciones, se procedió a la experimentación como en el caso anterior, llegando en la comparación

colorimétrica con tubos tipo al valor de 0,52 mg. de cobre en el residuo acuoso.- Se ve que los valores de las soluciones más diluidas mencionadas anteriormente, son menores, siendo entonces más conveniente el uso de éstas.-

Notas finales :

De todo lo que antecede, se afirma que la mejor solución que se puede usar para el lavado del extracto de acetato de etilo está compuesta de 6,5 ml. de solución de I K 0,05 Molar y 6,5 ml. de solución de ClH 0,5 Normal, en total de 13 ml. de solución.-

Este lavado se aplica al volumen total de acetato de etilo formado por las dos extracciones como se recomendaba en la Tercera Parte, pág. 52.-

La operación de lavado extrae 0,12 mg. de cobre que representa un error de 0,1 %, despreciable para este tipo de trabajo, con la ventaja de la consiguiente purificación del extracto de acetato de etilo.-

QUINTA PARTE

Estudio de distintos elementos como interferencias

Corresponde ahora referirnos al comportamiento del método anteriormente estudiado en presencia de distintos elementos que actuarían como interferencias. El criterio seguido en este estudio fué el de hacer diferentes experiencias con el método ensayado anteriormente, pero siempre habiendo presente además otro elemento. En la elección de las interferencias estudiadas primó el concepto de la aplicación del método a muestras industriales.-

Así se estudió la interferencia estaño, por la presencia de este elemento como un componente principal de los bronce.-

De la misma manera, se estudió el comportamiento del zinc por ser uno de los componentes más importantes en los latones.-

Igualmente se estudió detenidamente la interferencia del hierro, de gran importancia en los análisis de aplicación.-

Igual que lo hiciéramos en la Primera Parte de este trabajo, iremos presentando los distintos elementos, actuantes como interferencias, como subcapítulos de esta Quinta Parte.-

I.) Estudio del catión zinc como interferencia.-

Como primera medida preparamos una solución tipo de este catión, lo más cuidadosamente posible. Para ello, se partió de un cloruro de zinc seco para análisis de procedencia Merck y se prepararon 250 ml. de solución pesando 2,60 grs. de Cl_2Zn y llevándolo a ese volumen. (Peso molecular del Cl_2Zn :136,29 y Peso atómico del Zn :65,38). Se tuvo así una solución donde 1 ml. contenía 5 mg. de catión Zn.

Para estabilizar la solución se la acidificó con ácido clorhídrico concentrado.-

El método a seguir es el mismo de la valoración de cobre explicado en las partes anteriores , solamente que difiere en que la solución inicial consiste, además de los 10 ml. de la solución cúprica , de distintos volúmenes agregados de la solución tipo de zinc.-

Los resultados hallados fueron los siguientes :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de zinc presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
83	5	6,35 6,45 6,30 6,36	6,37	82,8	0,6

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de zinc presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>2° ensayo</u>					
83	10	6,35 6,36 6,35	6,35	82,5	1
<u>3° ensayo</u>					
	15	6,42 6,37 6,38	6,37	82,8	0,6
<u>4° ensayo</u>					
	80	6,36 6,32 6,33 6,31	6,33	82,2	1,4
<u>5° ensayo</u>					
	150	5,80 5,73 5,66	5,74	74,6	10

Se trabajó con solución de tiosulfato de sodio 0,02 Normal de la que 1 ml. correspondía a 0,0015 grs. de cobre.- Se usó solución de cobre, donde 100 ml. de solución contenían 83 mg. de cobre, valor que, como afirmábamos en la

pág. 45 de este trabajo, daba mejores resultados para este método.-

Como se ve de estos ensayos, hasta la presencia de 80 mg. de Zn como interferencia, es decir, la misma cantidad que la de cobre presente, no hay errores apreciables, pero ya con 160 mg. de Zn, el error es muy grande y se establece entonces que hasta la cantidad de 100 mg. de Zn presentes como interferencia el método marcha dentro de los errores aceptables.-

Esto es posiblemente debido a deficiencia de extracción del cobre por el acetato de etilo, debido a que el Zn también es extraído en proporción no despreciable.-

II.) Estudio del catión Níquel como interferencia.-

Primeramente se preparó una solución patrón de níquel de la siguiente manera : A partir de 2 grs. de Ioduro de níquel (Nickeljodür de la casa Merck) se trató en un crisol varias veces con algunos ml. de ácido sulfúrico hasta evaporación de los vapores sulfúricos, para transformarlo en sulfato de níquel de color verde (Peso molecular del I_2Ni : 312,55 y Peso atómico del Ni: 58,69).- Una vez transformado, se lo pasó a un matraz de 100 ml. de capacidad completando a volumen con agua destilada. La solución así obtenida, correspondía 3,7 mg. de níquel por cada ml. de solución.-

Los ensayos efectuados fueron del mismo tipo que los anteriores, es decir, se seguía el método tal cual se había desarrollado en las partes anteriores, con la modificación de que la solución inicial consistía de 10 ml. de solución cúprica y el volumen variable de la solución de níquel agregada .-

Los resultados fueron los siguientes :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de níquel presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastado ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
83	1,8	6,40 6,41 6,38 6,37 6,35	6,38	82,9	0,4
<u>2° ensayo</u>					
	5,5	6,35 6,35 6,36	6,35	82,5	1
<u>3° ensayo</u>					
	11,1	6,31 6,35 6,37 6,32	6,33	82,2	1,3

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de níquel presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>4° ensayo</u>					
83	63	5,37 5,36 5,33 5,34	5,36	82,7	0,7
<u>5° ensayo</u>					
	126	5,30 5,28 5,35 5,34	5,31	82	1,5
<u>6° ensayo</u>					
	185	5,08 5,10 5,07 5,11	5,09	79,1	5

Se hace notar de que las dos últimas soluciones, una vez efectuado el ataque nítrico-sulfúrico y llevadas a volumen en el matraz de 100 ml., presentaban una coloración amarillenta.-
Igualmente se hace notar el gran volumen usado en estos últimos ensayos de la solución de níquel. Así en el 5° ensayo se usaron 34 ml. de solución de Ni y en el 6° se usaron 50 ml. de la solución de níquel.-

como demuestran los datos tabulados anteriormente, la concentración máxima de níquel hasta donde el método da valores correctos es de 126 mg. de níquel y se establece entonces, que hasta la concentración de 130 mg. de níquel presentes como interferencia se podrá aplicar el método dentro de los errores corrientes.-

III.) Estudio del cation estaño como interferencia.-

Antes de iniciar el estudio de esta interferencia se preparó la solución patrón de estaño de la siguiente manera :

Se usó cloruro de estaño cristalizado para análisis de la casa Merck y para preparar una solución de la cual 1 ml. corresponde a 5 mg. de Sn se pesaron 1,90 grs. de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ para disolverlos en 200 ml. de agua destilada. Para conservar la solución se agregan algunos mililitros de ácido clorhídrico (Peso molecular del $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 225,65 y Peso atómico del Sn : 118,7).-

La solución inicial que se usaba en estas determinaciones estaba formada de 10 ml. de la solución cúprica y varios volúmenes de la solución tipo de estaño.-

Los resultados hallados fueron los siguientes :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de estrío presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato g. estándar ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
83	2,5	6,28 6,30 6,31 6,30	6,29	81,7	1,6
<u>2° ensayo</u>					
	7,5	6,38 6,39 6,39 6,37	6,38	82,9	0,4
<u>3° ensayo</u>					
	15	6,28 6,31 6,33 6,35	6,33	82,2	1,3
<u>4° ensayo</u>					
	80	6,26 6,34 6,30 6,25	6,27	81,5	2
<u>5° ensayo</u>					
	160	5,40 5,46 5,51	5,45	70,8	15

De los datos anteriormente tabulados se refiere que el 5° ensayo presenta un apreciable error, fijándose entonces la máxima concentración de estaño presente como interferencia, compatible con el buen desarrollo del presente método en 80 mg. de estaño ; debido posiblemente a la misma causa señalada para el zinc.-

IV.) Estudio del catión Cobalto como interferencia.-

Previo al estudio de este catión se preparó una nueva solución de cobre, cuya valoración yodométrica dió 97 mg. de cobre en cada 100 ml. de solución.-

Luego se preparó una solución patrón de cobalto de la siguiente manera: Se partió de un sulfato de cobalto, droga "Analar" (The British Drug Houses), cuya fórmula era : $\text{SO}_4\text{Co. 7 H}_2\text{O}$ (Peso molecular del sulfato : 281,11 y Peso atómico del cobalto : 58,94).- Para preparar una solución que contenga 5 mg. de Co por ml. de solución se pesó 5,96 grs. de $\text{SO}_4\text{Co. 7 H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 250 ml. de agua destilada.-

Como en los casos anteriores, el método a seguir para la valoración del cobre era el común usado, con la variación de que la solución inicial consistía de 10 ml. de la solu-

ción de cobre arriba citada y diversos volúmenes de la solución patrón de cobalto.-

Los resultados hallados fueron los siguientes :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de cobalto presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
97	2,5	7,40 7,38 7,55	7,37	95,8	1,7
<u>2° ensayo</u>					
	7,5	7,45 7,46 7,45 7,48	7,46	96	0,6
<u>3° ensayo</u>					
	85	7,32 7,35 7,36 7,34	7,34	94,1	3,4
<u>4° ensayo</u>					
	100	7,15 7,15 7,16	7,14	92,8	4,7

Se hace notar, de que en el 3° ensayo la solución, después de la evaporación nítrico-sulfúrica, presentaba una tenue coloración rosada y que en el 4° ensayo esta coloración era más intensa.-

Como se ve de estos valores, el límite máximo para la presencia de cobalto como interferencia en el método en estudio es de 80 mg.-

V.) Estudio del catión Cromo como interferencia.-

En esta parte nos referiremos al estudio efectuado con este catión en sus dos formas : como trivalente y como hexavalente en el anión cromato.-

1.) Como trivalente : como primera medida preparamos una solución patrón de cromo que se efectuó así : Se partió de cromato de potasio (Droga Kahlbaum con certificado de impurezas) de la cual se pesó 4,66 grs. para disolverlos en 250 ml. de agua. (Peso molecular del cromato de potasio : 194,2 y Peso atómico del cromo : 52) preparándose así una solución en la cual en 1 ml. hay 5 mg. de cromo.-

Para verificar si este dato sería el correcto, se procedió a una valoración yodométrica. A partir de un volumen determinado de la solución de cromo, que se acidifica con ácido sulfúrico, se le añade 2 grs. de I K, y después de 5 minutos de espera, se le añade la solución de almidón, el Iodo liberado

se titula con una solución de tiosulfato de sodio que previamente se ha valorado como droga patrón (1 ml. de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N 0,001734 grs. de Cu).- Ver (5).- Como resultado final nos dió 4,87 mg. de Cr por ml. de solución.-

Para llegar ahora de esta solución de cromato valorada a la solución de Cr trivalente, se procedió a su reducción con alcohol en medio ácido. De 100 ml. de la solución de cromato se añadieron 96 ml. de alcohol etílico y 5 ml. de ácido sulfúrico, calentando por un buen rato a plena ebullición.-

Una vez eliminado todo el alcohol, se procede a la corrección de volumen en un matraz de 100 ml.

Debe tenerse especial cuidado de hervir por un buen rato, hasta haber eliminado la totalidad de los aldehídos formados, lo que principalmente se notó por el olor característico de éstos. Este procedimiento es muy importante, ya que al no haber efectuado bien la evaporación de la solución de cromo y haber trabajado con esta solución, daba valores altos en la determinación yodométrica del cobre, a pesar de la destrucción nítrico-sulfúrica a que luego se lo sometía.-

Trabajando con esa solución de cromo trivalente mezclada en la solución inicial con los 10 ml. de la solución de cobre, nos dió los siguientes valores :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de cromo trivalente presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
97	5	7,44 7,41 7,45 7,40 7,55	7,41	95,3	0,7
<u>2° ensayo</u>					
	48	7,16 7,35 7,33	7,28	94,5	2,5
<u>3° ensayo</u>					
	97,4	7,41 7,35 7,37 7,36	7,37	95,6	1,7
<u>4° ensayo</u>					
	146,1	7,10 7,11 7,15	7,12	92,5	4,6

Se hace notar de que en los dos últimos ensayos la frase acuosa presentaba una fuerte coloración azul.-

De los datos anteriormente tabulados se ve que la concentra-

ción límite del catión cromo trivalente como interferencia del presente método de valoración de cobre, no puede pasar los 100 mg. de Cr.-

2.) Como hexivalente en el anión cromato: La preparación de la solución patrón para estos ensayos ya fué señalada en la pág. 68, como también su valoración yodométrica que dió 4,87 mg. de Cr. por cada ml. de solución.-

Trabajando con esa solución de cromato junto a la cúprica, nos dió los siguientes resultados :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de cromo hexivalente presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
97	4,87	7,47 7,45 7,46	7,46	96,8	0,11
<u>2° ensayo</u>					
	24,3	7,41 7,59 7,59	7,39	96	1
<u>3° ensayo</u>					
	43,7	7,40 7,41 7,42 7,44	7,41	96,5	0,7

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de cromo hexavalente presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
4° ensayo
97	97,4	7,34 7,30 7,31	7,32	95,1	2
5° ensayo
	146,1	7,08 7,10 7,11	7,09	92,1	5

Se hace notar que la fase acuosa en estos ensayos presentaba una coloración verdosa que se acentuaba a medida que subía la concentración de la solución de cromo.-

De los datos anteriormente tabulados se nota de que, igual que en el caso del cromo trivalente, el límite máximo para la presencia de cromo como cromato como interferencia en el método es de 100 mg. de Cr.-

VI.) Estudio del cation Hierro como interferencia.-

Como primera medida se preparó una solución patrón de hierro, de la siguiente manera : se partió de una droga Kahlbaum con certificado de impurezas (Eisenchlorid kryst.) y fórmula : $\text{Cl}_6\text{Fe}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. - Con ella se preparó una solución de manera que cada ml. contenga 5 mg. de hierro. Para ello se pesaron 7,167 grs. de cloruro de hierro y se disolvieron en 250 ml. de agua acidificada con algunas gotas de ácido clorhídrico. - (Peso molecular del $\text{Cl}_6\text{Fe}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: 640,38 y Peso atómico del Fe: 55,84).-

Para tener un dato más preciso se procedió a la valoración de esta solución. Para ello se recurrió al método con dicromato de potasio. (6) Se partieron de 20 ml. de solución, que fueron acidificados con 20 ml. de ácido clorhídrico (d.: 1,19). Calentado ésto a ebullición se agrega gota a gota solución de cloruro estannoso para reducir el cation férrico. Una vez enfriado, se agrega de golpe 10 ml. de solución de calomelx, que destruye el exceso de cation estannoso, luego 10 ml. de mezcla sulfo-fosfórica, para complejar los cationes férricos que se van formando, algunas gotas de solución de difenil-amina que actúa como indicador y luego se valora con la solución de dicromato de potasio 0,05 Normal. Con este método obtuvimos un gasto promedio de 18,68 ml. de la solución de dicromato lo que correspondía a una concentración de 5,23 mg. de hierro por cada ml. de

solución.-

Con distintos volúmenes de esta solución de hierro se realizaron distintos ensayos como interferencia en el presente método junto con los 10 ml. de la solución cúprica. Pero se vió que los datos hallados en la valoración yodométrica del cobre daban valores muy altos, de tal manera que hubo que desechar esta interferencia como tal, sino se encontraba otra forma de hacer desaparecer el hierro.-

Se pensó entonces en aplicar la operación de lavado a esta clase de interferencia, ya que como dijéramos en la pág. 57, la pérdida de cobre en tal operación es despreciable.-

Se procedió entonces de la siguiente manera : 10 ml. de la solución cúprica y el volumen determinado de la solución de hierro más 3 ml. de ClH y 1,5 grs. de I K se extraen con 65 ml. de acetato de etilo. Se separa la fase acuosa y se extrae con 15 ml. de acetato de etilo en las mismas condiciones de acidez y concentración yoduro, lo cual se agrega al volumen inicial de acetato de etilo.- Este volumen, una vez colocado en la ampolla de decantación, se lava con 16 ml. de la solución de lavado compuesta de 8 ml. de la solución 0,05 Molar de I K y 8 ml. de la solución de ClH 0,5 Normal. Se debe agitar bien con esta solución y luego se deja reposar bien. Se separa la fase acuosa cuidadosamente y se evapora el volumen de acetato de etilo, siguiendo luego con la marcha analítica.-

Los resultados hallados con esta manera de experimentar fueron :

Cantidad de cobre presente mg.	Cantidad de hierro presente mg.	Volumen de solución de tiosulfato gastada ml.	Promedio ml.	Cantidad de cobre hallada mg.	Error %
<u>1° ensayo</u>					
97	5,2	7,45 7,46 7,51	7,47	97,1	0,1
<u>2° ensayo</u>					
	26	7,44 7,45 7,43 7,41	7,42	96,4	0,6
<u>3° ensayo</u>					
	52	7,39 7,40 7,38	7,38	95,9	1,5
<u>4° ensayo</u>					
	104	7,18 7,30 7,32	7,27	94,4	2,5
<u>5° ensayo</u>					
	156	7,10 7,12 7,10	7,11	92,2	4

Se ve de los valores anteriormente tabulados que la concentración límite del hierro que puede estar presente en estas condiciones es de 100 mg.-

Se ve entonces, que con una sencilla manipulación, teniendo siempre preparada la solución de lavado, se puede eliminar elementos que interferirían en el presente método .-

Notas finales :

Como resultado de todos los ensayos efectuados de los que damos cuenta en las páginas anteriores, damos los siguientes límites de concentración de los elementos que pueden estar presentes como interéferencias en el presente método en estudio, sin que por su presencia, el método sea afectado.-

La concentración de la solución de cobre que usáramos en estos ensayos y que se toma como punto de referencia, es la que nos referíamos en la pág. 45, es decir, valores oscilantes entre 80 a 100 mg. de cobre en 100 ml. de solución.-

La concentración límite inferior de la solución cúprica era de 30 mg. de cobre.-

La concentración límite de los distintos elementos es :

Para el catión zinc : hasta 100 mg. de Zn presentes.

Para el catión níquel : hasta 130 mg. de Ni presentes.

Para el catión estaño: hasta 80 mg. de Sn presentes.

Para el catión cobalto : hasta 80 mg. de Co presentes.

Para el catión cromo en sus dos formas : trivalente y hexavalente : hasta 100 mg. de Cr presentes.

Para el catión hierro : con la operación de lavado, hasta 100 mg. de hierro presente.-

Conclusión

Se ha estudiado un método para la determinación de cobre basado en una extracción con acetato de etilo de la solución cúprica, previamente acidificada y en presencia de yoduro. El extracto, una vez evaporado, es sometido a un ataque nítrico-sulfúrico para destruir todo resto de materia orgánica y el pequeño volumen remanente de esta operación es completado en un matraz enrasado a tal efecto, a su volumen correspondiente. De ese volumen resultante se procede a una valoración yodométrica del cobre.-

La concentración de cobre en la solución inicial más favorable para el desarrollo del presente método, es de 30 a 100 mg. de cobre por cada 100 ml. de solución. El error obtenido en este trabajo osciló entre 1,5 a 2 %.-

La concentración de cobre en la fase acuosa, después de la extracción, es de 0,01 mg., lo cual es despreciable frente a los 100 mg. en la solución inicial.-

Se estudió además el lavado del extracto de acetato de etilo con una solución mezcla de IK y ClH que extrae 0,12 mg. de cobre, que representa un error de 0,1 %, despreciable para este tipo de trabajo.-

Finalmente, se estudiaron las siguientes interferencias al método: Zn, Ni, Sn, Co, Cr y Fe, dándose en la parte correspondiente del texto las concentraciones límites respectivas.-

Am. Ruiz

Bibliografía

- (1).- Separación e identificación de elementos extraíbles como yoduros por el acetato de etilo por Reinaldo Vanossi, de los "Anales de la Asociación Química Argentina ", Tomo 38, Junio de 1950, N° 188, pág. 117 a 163.-
- (2).- Kolthoff y Sandell : Tratado de Química Analítica Cuantitativa, General e Inorgánica, 2da. edic. 1947 pág. 757 (Determinación yodométrica del cobre).-
- (3).- F.P.Treadwell and William T. Hall : Analytical Chemistry, Vol.II, Quantitative Analysis, New York, 1935, págs. 598 - 599.-
- (4).- Igual que (2), pág. 743.
- (5).- Wilfred W. Scott : Standard methods of chemical analysis, Fifth edition, Vol. I, New York, pág. 288 (Potassium iodide method for determination of chromium).-
- (6).- Igual que (5), pág. 471 (Volumetric determination of iron by oxidation with potassium dichromate).-

Am. Reid
R. Vanossi