

## Tesis de Posgrado

# Contribución a la determinación semimicroanálitica del ión bismuto

Winter, Juan

1953

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](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:**

Winter, Juan. (1953). Contribución a la determinación semimicroanálitica del ión bismuto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0767\\_Winter.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0767_Winter.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Winter, Juan. "Contribución a la determinación semimicroanálitica del ión bismuto". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0767\\_Winter.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0767_Winter.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

12

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
-----

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

•

Contribución a la determinación semimicroanalítica  
del ión bismuto

por

Juan Winter

Resumen de la tesis presentada  
para optar al título de Doctor  
en Química.

1953

TESIS 787

2

7.2.12

# FOFNA

Se hizo un estudio comparativo de los distintos métodos oxidimétricos para Bi, fundados en la precipitación del ión  $\text{Bi}^{+++}$  como  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ , posterior hidrólisis y titulación del  $\text{SCN}^-$  liberado con soluciones valoradas de oxidantes, encontrándose que el Método de Montequi y Carreró 1), bromatométrico, es el teóricamente más promisor.

Se procedió a la preparación del reactivo  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ , usándose las técnicas propuestas por Montequi y Carreró 1) y Rösler 2). Se deja constancia de las ventajas e inconvenientes de cada una, resultando la de Rösler la más recomendable.

Después de la precipitación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  y su hidrólisis, se aplicó la bromometría, encontrando que los resultados son siempre altos en 1 - 5%, lo cual fué confirmado por la aplicación de la gravimetría directa del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ . En todos los casos se operó con cantidades de Bi comprendidas entre 4 y 25 mg de Bi.

Lo anterior lleva a la fundada presunción de que la composición del reactivo no es rigurosamente constante, sobre todo en cuanto a la existencia de una relación  $\text{SCN}^-$  a  $\text{Cr}^{+++}$ . A ese error fundamental se suma el inconveniente de la inestabilidad del reactivo (duración máxima: 6 meses).

A fines de la obtención cómoda del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  se estudió el procedimiento en forma de producir el indicado complejo por el agregado directo de soluciones de alumbre de Cr y  $\text{SCNX}$  a la solución bismútica, en diversas condiciones analíticas. Se obtuvo en todos esos casos un precipitado de Bi elemental, aún operando en diferentes proporciones y condiciones de trabajo. Todo ello indica que no es posible operar en la forma en que se pretendía, llegando a la conclusión de que la precipitación del Bi en la forma del complejo en estudio no lleva a resultados analíticos aceptables.

# CONCLUSIÓN

Se procuró en cambio aprovechar la reducción del  $\text{Bi}^{+++}$  indicada en el párrafo anterior para la separación cuantitativa de este ión de los demás cationes del grupo del  $\text{Sn}_2$ , ya que en el medio ácido en que se efectuó la reducción, éstos no precipitan.

Considerando que el  $\text{SCN}^-$  era el único ión con poder reductor, se eliminó el slumbre de Cr entre los productos reaccionantes, y luego se establecieron las óptimas condiciones de concentraciones recíprocas, temperatura, acidez, tiempo de calentamiento, etc.

Se demostró que las soluciones de  $\text{Bi}^{+++}$ , en concentración aproximada del 0,02% o sea 0,0007 M pueden ser reducidas cuantitativamente a Bi metálico, que precipita, por un exceso suficientemente grande de  $\text{SCN}^-$  alcalino (15% o sea 1,5 M), en medio ácido  $\text{ClH}$  0,3 N, calentando 15 minutos en baño de agua hirviendo. Filtrando, la solución libre de precipitado no da reacción positiva con  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El límite de identificación de la reducción es de 0,1 mg de  $\text{Bi}^{+++}$  en 5 ml de solución. Se comprobó además que el  $\text{SCN}^-$  no interfiere en la reacción entre el  $\text{Bi}^{+++}$  y el  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se ensayó la influencia de la presencia de diversos electrolitos,  $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClK}$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ , etc., durante la reducción, encontrándose que sólo el  $\text{NO}_3\text{K}$  y otros iones oxidantes tienen influencia desfavorable.

Se trató de reducir mayores cantidades de  $\text{Bi}^{+++}$ , para aumentar las posibilidades de aplicación del método. Al usarse mayores concentraciones de  $\text{SCN}^-$  resultó necesaria una destrucción de materia orgánica, antes de poder aplicar la reducción con  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para investigar  $\text{Bi}^{+++}$  en el filtrado.

Se llegó a la conclusión de que la reacción es sólo cuantitativamente aplicable para concentraciones de  $\text{Bi}^{+++}$  entre 0,04 y 0,40%, o sea entre 0,0014 y 0,014 M, que resultan de hecho ser límites demasiado estrechos como para proponer este método separativo como un método general de qui-

# FOYHA

mica analítica. Si puede servir en casos especiales en que se conoce la concentración aproximada de  $Bi^{+++}$ , siempre que ésta se encuentre dentro de los límites arriba mencionados. Nótese que esta misma precaución es necesaria con el clásico método de Montequi y Carreró.

## B I B L I O G R A F I A (del resumen):

- 1.) R. Montequi y J. G. Carreró: Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 31, 243, 1933
- 2.) J. J. Rösler: Liebigs Annalen der Chemie, 141, 185, 1867

*R. Montequi*

-000-

*Juan Montequi*

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
-----

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Contribución a la determinación semimicroanalítica  
del ión bismuto

por

Juan Winter

TESIS 767

Tesis para optar al título de Doctor en Química

1953

767/500

edriño de tesis: r. rinaldo ancesi

FOI b7D



FCEN-BA

Agradezco al Dr. Vanossi, Profesor Titular de Química Analítica Cuantitativa, la amabilidad de haber tomado a su cargo la dirección de este trabajo, orientándolo constantemente con sus valiosas indicaciones. Asimismo doy gracias al Dr. Cattáneo por haberme facilitado gentilmente las comodidades necesarias para la realización de la parte experimental.-

## INDICE:

Introducción.....	pág. 1
Oxidantes propuestos.....	pág. 3
Preparación del $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ .....	pág. 9
Precipitación del $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ .....	pág. 12
Bromatometría.....	pág. 14
Gravimetría.....	pág. 18
Tentativa de precipitación directa del $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ .....	pág. 20
Reducción del $\text{Bi}^{III}$ con $\text{SCN}^-$ .....	pág. 23
Otras observaciones sobre la reacción estudiada...	pág. 28
Comentario final.....	pág. 33
Bibliografía.....	pág. 56

INTRODUCCION:

Uno de los principales factores que se tiene en cuenta al considerar las ventajas e inconvenientes de un determinado método gravimétrico es el factor de conversión precipitado-elemento. Es conveniente que el elemento buscado represente sólo una pequeña parte del peso del precipitado, para así disminuir a un mínimo los posibles errores. Este mismo criterio es aplicable también a la volumetría, donde serán más exactos aquellos métodos que para una pequeña cantidad a determinar gastan un gran volumen de solución valorada de determinada normalidad. Esto se consigue en los métodos oxidimétricos mediante una conveniente relación de equivalentes. Se puede citar como ejemplo de un método que cumple este requisito a la determinación bromatométrica de Mg como oxinato según Richard Berg 1).

En el sentido anteriormente expresado me llamó la atención la determinación de Bi en la forma de  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Bi}$ , precipitado que además de tener factor gravimétrico conveniente (es 0,34295), tiene la ventaja de contener 6 agrupaciones  $\text{SCN}^-$ , titulables por soluciones valoradas de oxidantes. La relación de equivalentes tendrá que ser favorable, ya que cada  $\text{SCN}^-$  se transformará en  $\text{SO}_4^{--}$  y  $\text{CN}^-$  ó en  $\text{SO}_4^{--}$  y  $\text{CNO}^-$ , con un considerable gasto de oxígeno.

Sin embargo no se trata de un método comunmente empleado, razón por la cual me propuse su estudio, con el objeto

# POFNA

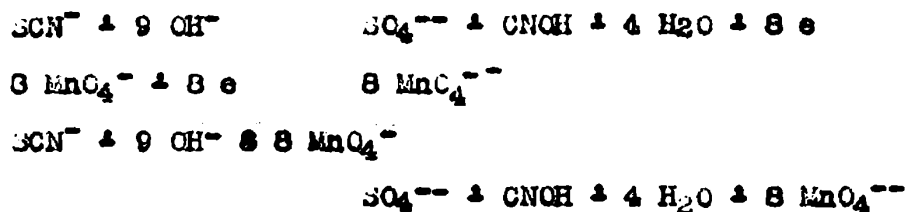
- 2 -

de encontrar la causa de su poca aceptación, tratando a la vez de discernir entre los muchos oxidantes propuestos el más conveniente desde el punto de vista analítico.-

OXIDANTES PROPUESTOS:

Comenzaré por citar los métodos propuestos para la oxidación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ .

a) Titulación permanganométrica según Hellmuth Stamm y Margot Goehring 2): Estos autores proponen una valoración permanganométrica en medio alcalino. En este medio la reducción pasa por dos etapas 3). Primeramente una reducción rápida y profunda a  $\text{MnO}_4^{--}$  y luego una segunda a  $\text{MnO}_3^{--}$  ó  $\text{MnO}_2$ , que es lenta y no tan ventajosa. Por ello es preferible renunciar por completo a la segunda etapa, agregando  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  que forma  $\text{MnO}_4\text{Ba}$  insoluble. Como catalizadores se usan sales de cobre, níquel, cobalto. La diferencia entre las velocidades de reacción entre las dos etapas es tanto más pronunciada cuanto más alcalino es el medio y cuanto más débil es el reductor. Stamm y Goehring consiguieron oxidar por este método en forma rápida y total sustancias como metanol, fenol, glucosa y  $\text{SCN}^-$ . Agregaban a una cantidad conocida de solución alcalina de  $\text{MnO}_4\text{K}$  una solución de la sustancia a oxidar. Se procedía en tal forma que sólo una parte del  $\text{MnO}_4\text{K}$  se reducía a  $\text{MnO}_4^{--}$ , evitando con ello la segunda etapa de la reducción. El exceso de  $\text{MnO}_4\text{K}$  se valoraba por retorno con ácido oxálico en medio débilmente sulfúrico. En el caso del  $\text{SCN}^-$  las reacciones son las siguientes:



Como en cada mol de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  hay 6  $\text{SCN}^-$  por cada átomo de Bi, corresponderán 48 equivalentes de  $\text{MnO}_4^-$  a cada uno de éstos.

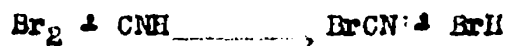
Modo de operar: Se filtra el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  a través de crisol filtrante Jena G 4. Se lava. Se coloca el crisol sobre un Kitasato limpio y sin succionar se cubre el precipitado rojo con 10 ml de NaOH al 1%. Se remueve con una varilla de vidrio. La solución toma el color violeta del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Na}_3$  y el precipitado se vuelve gris por las sales básicas de Bi. Se filtra la solución por succión, se lava con agua, interrumpe la succión y remueve el insoluble con 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 1%. Este  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ataca al cromosulfocianuro básico con formación de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  soluble en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y nuevo  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ . Se filtra por succión, lava, y sigue tratando el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  restante alternativamente con NaOH y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , hasta que por el agregado de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  no se formen más puntos rojos. Se alcaliniza el filtrado total con NaOH. Se hierve 10 minutos para precipitar  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Se filtra a través de Jena G 4. El filtrado contiene todo el  $\text{SCN}^-$ . Se deja enfriar.

En un Erlenneyer de 500 ml se "pipetea" 20 ml de solución de  $\text{MnO}_4^-$  aproximadamente M/10 y se agrega unos 10 ml de solución de NaOH al 30%. Luego se agrega la solución de  $\text{SCN}^-$  obtenida en el párrafo anterior. Si la mezcla vira al azul (reducción completa a  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), hay que usar una parte alícuota de la solución de  $\text{SCN}^-$  para asegurar un exceso de  $\text{MnO}_4^-$ . Se deja reaccionar 30 minutos. Luego se diluye con agua destilada hasta

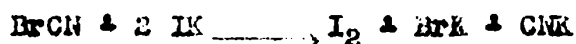
150 - 200 ml y se agrega 10 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1), 20 ml de ácido oxálico (34gr/l) y 10 ml de solución de  $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (50gr/l). Al agitar la solución se vuelve amarillo y calentando luego hasta  $50^\circ\text{C}$  se decolora completamente. Se titula ahora el exceso de ácido oxálico con  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/50, cuyo título se ha de conocer exactamente. Se hace simultáneamente un ensayo en blanco. La diferencia entre lo gastado de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/50 en la determinación y el blanco corresponde al  $\text{SCN}^-$ . Cada ml de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/50 corresponde a 0,7259 mg de  $\text{SCN}^-$  y 0,4354 mg de Bi.

b) Titulación bromatométrica según R. Montequi y J. G. Carreró 4) 5) 6): Se precipita una solución bismútica que contenga entre 5 y 20 mg de Bi en un matraz de vidrio Pyrex, de 100 a 200 ml de capacidad, con tapón de vidrio esmerilado. Antes de filtrar el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  formado, se agregan de 5 a 10 gotas de toluol, agitando fuertemente, mediante lo cual se favorece la agregación del precipitado. Si el filtrado llegara a pasar ligeramente opalino, se repita la filtración hasta obtener un líquido perfectamente limpio. Después de lavar, se hidroliza el precipitado con una solución especialmente preparada al efecto que contiene: 7,5 g de sal de Neignette, 5,4 g de NaOH, agua hasta 50 ml, 25 g de BrK, agua hasta 250 ml. Es posible también titular directamente el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ , sin hidrolizarlo antes, pero los valores resultan siempre altos. Para la hidrólisis se calientan 5 a 10 ml de la solución hidrolizante y se vierten sobre el filtro, removiendo para conseguir total solubilización. Se lava varias veces con un total de 15 ml

de agua. Los líquidos se recogen en el mismo matraz que se empleó para la precipitación. Se calienta luego a ebullición franca durante unos instantes, agitando de vez en cuando, con lo cual el color del líquido pasa del violeta al verde claro. Se enfría completamente bajo la cañilla, se pasa a un Erlenmeyer, se añaden 16 ml de CNH concentrado y rápidamente  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10 desde una bureta, hasta que el color del  $\text{Br}_2$  persista unos 15 segundos. Si posteriormente ocurre decoloración del  $\text{Br}_2$ , no ha de tenerse en cuenta, ya que se debe a la siguiente reacción:

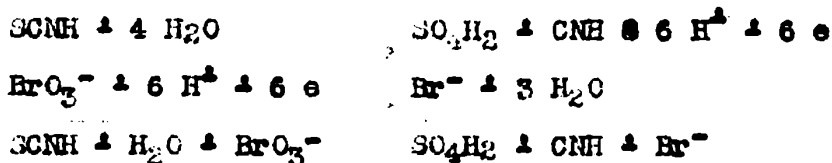


Si bien desaparecen aquí 2 átomos de Br, el BrCN reaccionará luego con el IK a agregar, dando 2 átomos de I:



Durante el agregado del  $\text{BrO}_3\text{K}$  se imparte al líquido un movimiento circular. El añadido de la cantidad indicada de ácido y la técnica del agregado del  $\text{BrO}_3\text{K}$  evita que el oxígeno del aire contribuya a la oxidación del  $\text{SCN}^-$ . Luego se agrega 0,5 g de IK, cantidad que favorece un viraje bien nítido del almidón y después se titula con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10. Cuando se llega a un color débil de  $\text{I}_2$  se agregan 10 ml de almidón, terminando la titulación con gotas de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10 hasta que la última determine el viraje del rojo vinoso al amarillo puro, color de los complejos iodobismúticos que se forman. La operación se da por terminada cuando ese color persista alrededor de medio minuto, aunque se remueva el líquido. La titulación se basa en las siguientes ecuaciones:





Se ve que cada agrupación  $\text{SCN}^-$  requiere un mol de  $\text{BrO}_3\text{K}$  que son 6 equivalentes. A cada átomo de Bi corresponderán pues 36 equivalentes de  $\text{BrO}_3^-$ , o sea que cada ml de la diferencia entre las titulaciones de  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10 y  $\text{J}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  N/10 corresponde a 0,5806 mg de Bi. Suele tardarse de 10 a 20 minutos en el análisis. Si se utiliza el método para cantidades entre 25 y 50 mg de Bi, conviene acidular con 20 ml de ClH concentrado y usar solución de  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/5.

c) Titulación iodométrica según J. G. Carreró 7): En

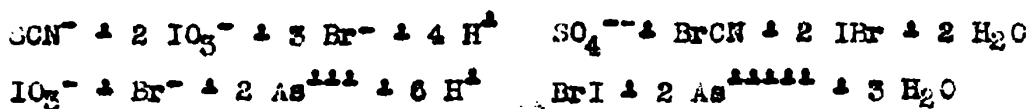
este método se procede igual que en b) hasta el momento de la hidrólisis, en que no se coloca  $\text{BrK}$  en la solución hidrolizante. Hidrolizado, lavado el filtro, se hierve, enfría, acidula con 15 ml de ClH concentrado, agrega 7 ml de ClI como preoxidante, 15 ml de CNK al 3%, 10 ml de almidón indicador y se titula con  $\text{IO}_3\text{K}$  N/10. Se produce la siguiente reacción:



Se agrega primero la solución valorada a chorros hasta obtener el color azul del yoduro de almidón, y luego se sigue con gotas hasta decolorar de nuevo y completar así la reacción. Como en cada mol de  $\text{IO}_3^-$  hay 6 equivalentes, a cada  $\text{SCN}^-$  le corresponden 1,5 de  $\text{IO}_3^-$  y a cada Bi corresponden 6 de  $\text{SCN}^-$ , los mililitros gastados se multiplicarán por  $(0,2209 \cdot 1000) \cdot 54 = 0,387$  para obtener los mg de Bi.

d) Titulación bromodotométrica según J. G. Carreró

7): Aquí se hidroliza igual que en el método b). Se lava, hierve, enfría, acidula, coloca 75 ml de  $\text{IO}_3\text{K}$  N/10, luego 10 ml de almidón indicador y seguidamente  $\text{AsO}_3\text{Na}_3$  N/10 hasta color café oscuro persistente. Luego se añaden 12 ml de CNK al 3% con lo que el color pasa al azul, decolorándose seguidamente con gotas de  $\text{IO}_3\text{K}$  N/10. Se producen las siguientes reacciones:



Como en cada mol de  $\text{IO}_3^-$  hay 6 equivalentes y en cada mol de  $\text{AsO}_3^{--}$  sólo 2, y como cada mol de  $\text{IO}_3^-$  consume 2 de  $\text{AsO}_3^{--}$ , cada ml de  $\text{AsO}_3^{--}$  N/10 corresponde a 1,5 ml de  $\text{IO}_3^-$  N/10. Por ello al total gastado de  $\text{IO}_3^-$  N/10, se resta el gasto de  $\text{AsO}_3^{--}$  multiplicado por 1,5. Esa diferencia es el verdadero consumo de  $\text{IO}_3^-$  N/10 según la primera ecuación, y como hay 2  $\text{IO}_3^-$  por cada  $\text{SCN}^-$ , cada mililitro corresponderá a  $(0,0209 \cdot 1000) \cdot 2 = 0,29$  mg de Bi.-

PREPARACION DEL  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ :

No encontrando esta droga en el comercio, tuve que proceder a su preparación. Encontré los siguientes datos bibliográficos:

Propiedades del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ : B): Son cristales rojos oscuros, formados por bipirámides pseudohexagonales. La densidad es 1,7. Son estables frente al aire y al  $\text{SO}_2\text{H}_2$ . A los  $110^\circ$  pierden sus 8 moléculas de agua de cristalización, descomponiéndose la sal a temperaturas mayores. 1 parte de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  se disuelve en 0,72 partes de agua y en 0,94 partes de alcohol. Es estable frente al  $\text{CO}_2\text{Na}_2$  y al  $\text{S}(\text{NH}_2)_2$ . Por calentamiento con  $\text{NaOH}$  se separa  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El  $\text{NH}_3$  lo destruye después de calentamiento prolongado. Es estable frente al  $\text{ClH}$  frío y diluido. El  $\text{ClH}$  concentrado separa  $\text{ClK}$ , mezclado con un polvo que contiene S. El  $\text{NO}_2\text{H}$  lo oxida. Soluciones de Sn son precipitadas por el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ . El Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Mn y Fe permanecen en solución.

Preparación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  según R. Montequí y J. G. Carreró (4): Se disuelven en un mínimo de agua 60 g de  $\text{SCNK}$  y 30 g de  $\text{Cl}_2\text{Sr}$ . Se evapora en baño maría hasta polvo seco. Se extrae a ebullición con 175 ml de alcohol absoluto, luego con 50 ml más, decantando los líquidos alcohólicos. Se concentra por evaporación, recogiendo el alcohol y se enfría sobre hielo. Se filtra por Buchner y se lava con 50 ml de éter sulfúrico. Para purificar se extrae a ebullición con 135 ml de alcohol absoluto recogido, se filtra por pliegues, se concentra, enfría, fil-

tra y lava. Del filtrado se puede obtener más cristales por evaporación. Rendimiento: 30 g.

Preparación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  según J. J. Rösler 9):

Se mezclan 6 partes de  $\text{SCNK}$  con 5 partes de alumbre de  $\text{Cr}$ , ambos en soluciones acuosas relativamente concentradas. El color violeta del alumbre de  $\text{Cr}$  se transforma en rojo vino. Luego se calienta hasta cerca del punto de ebullición y se mantiene a esa temperatura durante 2 horas. El líquido se vuelve verde oscuro en caliente y rojo en frío. El color rojo demuestra la ausencia de alumbre de  $\text{Cr}$ . Agregando alcohol se precipitan los sulfatos. La ausencia de sulfatos se constata cuando muestras filtradas ya no dan precipitado con alcohol. Luego se filtra y evapora hasta la cristalización. Se disuelven los cristales en alcohol y se los recrystaliza.

Parte experimental: He preparado  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  utilizando tanto un método como el otro. En el método recomendado por Montequi y Carreró, la filtración por pliegues debe hacerse a temperatura ambiente para separar el  $\text{ClK}$  soluble en caliente. Como también una parte del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  precipita al enfriar la solución saturada, el rendimiento del método es bajo. Las recrystalizaciones son bastante dificultosas por la gran diferencia entre la solubilidad en frío y en caliente que presentan ambas sales. Sin embargo son necesarias porque el ión  $\text{Cl}^-$  impide la precipitación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ .

El método más antiguo no presenta esa dificultad. Los sulfatos precipitan muy bien por el alcohol, se pueden filtrar o centrifugar, y aunque quede un pequeño residuo, no me-

lesta para la precipitación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Bi}$ . Una vez separados los sulfatos, se destila la mayor parte del alcohol. El resto se evapora en cristizador, sobre baño maría, hasta sequedad. Los cristales se lavan con éter, filtran por Buchner y secan en estufa.

El  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{K}_3$  que obtuve, preparado por cualquiera de los dos métodos, precipitó al ión  $\text{Bi}^{+++}$ . Su solución acuosa nítrica precipitó  $\text{SCNAg}$  con  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Tenía muy poco olor. Al microscopio, una gota de solución alcohólica evaporada, tenía aspecto de hebrecho, por la forma de agrupación de los microcristales.-

PRECIPITACION DEL  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ :

Los datos que transcribiré a continuación han sido tomados de diversa bibliografía 2), 10), 11), 12).

Sobre una solución bismútica aproximadamente al 0,02%, a 25-30°C, exenta de haluros, y cuya acidez varía entre 0,5 y 1 N en  $\text{NO}_3\text{H}$  ó  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se hace gotear la solución de reactivo. Esta se obtiene disolviendo 1 g de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  sin olor, de reciente preparación, en 25 ml de agua. Se adiciona de 4 a 5 g de carbón animal, se agita, decanta durante 2 a 3 minutos y filtra a través de un filtro cuantitativo. Después de haber caído las primeras gotas en la solución bismútica, se agita y agrega un cristallito apenas visible de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ , que evita la sobresaturación. Precipitan cristales de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ , de color rojo oscuro. Agitando de vez en cuando, se sigue agregando el reactivo gota a gota, hasta que el líquido sobrenadante, por su color violeta oscuro, indique un apreciable exceso de reactivo. Se digiere en frío unos 10 minutos y se filtra a través de porcelana o vidrio poroso (Jena G 4). Se lava con abundante agua fría. Se puede secar a 120-130°C y pesar, o pasar a una determinación volumétrica.

El precipitado de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  no es específico para el Bi dentro del grupo del  $\text{SH}_2$ . Sus ventajas residen en su bajo factor de conversión (0,34295), en su intenso color que facilita juntarlo cuantitativamente en el filtro, y en que permite un amplio margen en acidez y exceso de reactivo. La presencia de Mo, Cr, Fe bivalente, Zn, Mn, Ni, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K y sulfato

tos no molesta. Fe trivalente tiene que ser reducido con sulfato de hidrazina. Los pequeños cristales permiten una buena filtración y un rápido lavado. La solubilidad es aproximadamente de 1:300.000, no pudiéndose determinar con mayor exactitud, por los fenómenos de sobresaturación que se producen en las soluciones diluidas. Si aparece en la precipitación un precipitado anormal de color celeste violeta claro, es debido a falta de acidez. Se trata de una sal básica que puede ser transformada por agregado de  $\text{NO}_2\text{H}$  2N en el característico precipitado rojo. También pueden molestar óxidos de nitrógeno provenientes de ataques nítricos a aleaciones. Estos óxidos tienen que ser eliminados por evaporación.

Parte experimental: Al tratar de precipitar  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  con el reactivo ya preparado, y tomando todas las precauciones indicadas en la bibliografía, sólo pude precipitar los cristales rojos característicos rompiendo la sobresaturación mediante el raspado de la pared del vaso con una varilla de vidrio.

Obtenido el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  pasé a las volumetrías para la valoración cuantitativa del ión  $\text{Bi}^{+++}$ .-

BROMATOMETRIA:

Elegí este método para comenzar las volumetrías porque me parecía el más conveniente por las siguientes razones:

- a) es el más corto;
- b) es el más sencillo,
- c) no necesita reactivos especiales,
- d) no necesita ensayo en blanco y
- e) la hidrólisis del  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Bi}$  se efectúa en una sola vez.

Para ensayar este método comencé por preparar una solución madre de  $\text{Bi}^{+++}$ . Pesé 3,326 g de nitrato básico de Bi. Disolví en  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado en frío. Usé la cantidad de  $\text{NO}_3\text{H}$  necesaria para disolver todo y que además evitara la hidrólisis al llevar a 1 litro. Valoré esta solución por el método del carbonato básico (13).

Pipeté 50 ml de la solución madre. En un vaso de 600 ml agregué agua hasta los 300 ml. Agregué  $\text{NH}_3$  hasta ligera opalescencia y luego un buen exceso de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  al 5%. Herví. Filtré a través de papel cuantitativo. Lavé con agua caliente. Quemé el papel en crisol de porcelana tarado, agregando de vez en cuando unas gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  para evitar la reducción a Bi metálico. Luego calciné suavemente con Bunsen, con lo que el carbonato básico se transformó en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  amarillo. Enfríé en desecador, pesé y calculé el título de mi solución madre.

Tomado ml	Encontrado mg $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Corresponden a mg Bi
50	127	114
50	127	114 promedio: 115
50	130	117



El título de mi solución madre era pues: (0,115 g x x 1000) ÷ 50 = 2,3 g/l.

Tomé 50 ml de mi solución madre valorada y los llevé en matraz aforado a 500 ml, obteniendo así una solución al 0,023 % de Bi, en acidez nítrica suficientemente fuerte para preservar la de la hidrólisis. Tomé 20 ml de ella y los calenté a 25°. Disolví un poco de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  en agua, agregué carbón animal, agitó, filtré y dejé caer las gotas filtradas en el vaso que contenía la solución bismútica. Al tomar ésta ya un fuerte color violeta, agregué unos cristallitos de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  y comencé a raspar las paredes del vaso con una varilla de vidrio. Así comenzó a precipitar el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  rojo que digerí en frío 10 minutos, agitando de vez en cuando. Filtré luego por papel Schleicher & Schüll, banda negra, lavando con agua fría. Preparé luego la siguiente solución hidrolizante: Disolví 6,7 g de tartrato ácido de potasio en la cantidad necesaria de NaOH diluídi caliente. Disolví 5,4 g de NaOH en agua. Junté las dos soluciones y llevé con agua a 250 ml. Calenté 10 ml de la solución hidrolizante a ebullición, coloqué el embudo con el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  en el cuello de un Erlenmeyer, vertí la solución caliente sobre el precipitado, el cual se disolvió fácilmente. Lavé repetidas veces con agua, recogiendo todos los líquidos en el Erlenmeyer. Al NaOH caliente produce solución de  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Na}_3$  violeta y el tartrato compleja el Bi. Calenté luego el Erlenmeyer sobre tela metálica. Al hervir se destruye el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Na}_3$ , dando iones  $\text{SCN}^-$  y sales de  $\text{Cr}^{+3}$  solubles de color verde claro. Enfríé, agregué 16 ml

de ClH concentrado, un poco de BrK sólido, con lo cual quedó lista la solución para su valoración.

Preparé luego soluciones de  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10 y  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10. Usé  $\text{BrO}_3\text{K}$  pro análisis, con certificado de pureza, como droga patrón, para hallar el factor de mi  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10. Disolví pesadas individuales de  $\text{BrO}_3\text{K}$  en agua, agregué ClH y BrK, luego IK y decoloré el  $\text{I}_2$  formado con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10, usando solución de almidón como indicador, cuando el color del  $\text{I}_2$  ya se hacía débil. Una vez obtenido el factor del  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10, hallé el factor del  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10, titulando en idéntica forma que arriba, volúmenes medidos del  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10, con mi  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10, cuyo título exacto ahora conocía.

Ya preparadas las soluciones valoradas, agregué rápidamente y con agitación, desde una bureta, el  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10 sobre mi solución de  $\text{SCN}^-$ , hasta color persistente de  $\text{Br}_2$ . Luego agregué 0,5 g de IK y retitulé el exceso de  $\text{I}_2$  con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10 en presencia de almidón. Decolorado éste, quedó el líquido de color amarillo, debido a los complejos iodobismúticos formados. Cada ml de la diferencia entre lo gastado de  $\text{BrO}_3\text{K}$  N/10 y  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10 corresponde a 0,5808 mg de Bi.

Constaté que el título de la solución de  $\text{SCN}^-$  se conserva por lo menos 24 horas.

Resultados de las determinaciones:

ml de la solución de Bi al 0,023% tomados	son mg Bi	ml de la diferencia titulaciones	son mg Bi	diferencia mg	%
20	4,60	8,08	4,70	± 0,10	± 2,2
25	5,75	10,42	6,06	± 0,31	± 5,4
25	5,75	9,98	5,80	± 0,05	± 0,9

ml de la solu- ción de Bi al 0,023% tomados	son mg Bi	ml de la di- ferencia ti- tuaciones	son mg Bi	diferencia mg	%
35	8,05	14,30	8,31	+ 0,26	+ 3,2
50	11,50	20,61	11,93	+ 0,43	+ 3,7
50	11,50	19,98	11,53	+ 0,05	+ 0,4
75	17,25	20,62	17,80	+ 0,55	+ 3,2

Estos resultados llaman la atención por dar todos por exceso. El error relativo es mayor que el indicado por Montecui y Carreró 4), que afirman haber llegado a errores entre 0,1 y 0,7 %. Como los errores se producen siempre en el mismo sentido, sospeché que podría existir una causa de errores sistemáticos, optando por revisar primeramente el método gravimétrico en que se basa esta volumetría.-

GRAVIMETRIA:

Precipité el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  en la misma forma que para la bromatometría. Una vez precipitado, lo filtré a través de un crisol de vidrio filtrante Jena G 4 tarado, lavé con agua, sequé en estufa a  $105^\circ\text{C}$  hasta peso constante y pesé.

Resultados de las determinaciones:

Usando el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  preparado según Montequi y Carreró:

ml de la solución de Bi al 0,023% tomados	son mg Bi	mg de $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ obtenidos	son mg Bi	diferencia mg	%
25	5,75	16,9	5,83	± 0,08	± 1,4
50	11,50	35,3	12,22	± 0,72	± 6,3
100	23,00	69,0	23,67	± 0,67	± 3,9

Usando el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  preparado según Rösler:

ml de la solución de Bi al 0,023% tomados	son mg Bi	mg de $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ obtenidos	son mg Bi	diferencia mg	%
50	11,50	33,6	11,54	± 0,04	± 0,4
50	11,50	35,4	12,18	± 0,68	± 5,9
100	23,00	73,4	25,18	± 2,18	± 9,5

La última determinación se hizo con  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  secado previamente 2 horas a  $120^\circ\text{C}$ .

Se ve que también aquí los resultados son siempre altos. Como el error subsiste en la bromatometría, no cabe sospechar de fenómenos de adsorción, sino más bien de falta de constancia de composición del reactivo  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ . Como este tiene, según la literatura, una vida limitada, y su preparación no está libre de inconvenientes, se hace ahora comprensible el hecho, de que un método teóricamente tan conveniente, no se haya impuesto

ampliamente en la práctica.

Existiría una posibilidad aún, de evitar la influencia perjudicial de la posible falta de constancia de composición del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ . Eso se conseguiría si se pudiera llegar a precipitar directamente el  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  a partir de sus agrupaciones atómicas constituyentes, tentativa que hice seguidamente.-

TENTATIVA DE PRECIPITACION DIRECTA DEL  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Bi}$  :

Hirviendo mi solución al 0,023 % de  $\text{Bi}^{+++}$  con solución de alumbre de Cr y solución de SCNK, obtuve un precipitado negro. Variando las concentraciones recíprocas y las condiciones de acidez y calentamiento, observé las mejores condiciones de precipitación eran:

En un tubo de ensayo se colocan 2,5 ml de solución de  $\text{Bi}^{+++}$  al 0,023 %, con una acidez nítrica entre 0,24 y 0,29 N, 1 ml de alumbre de Cr al 1 % y 1,5 ml de SCNK al 5 %. Luego se deja una hora en baño de agua hirviendo. Si se filtra a través de papel o vidrio filtrante, el líquido filtrado no da reacción de Bi con  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ , ni tampoco con la reacción a la gota de Feigl. Esta consiste en tomar en piedra de toque una gota de solución clorhídrica de  $\text{Bi}^{+++}$ , una gota de solución saturada de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y dos gotas de solución de  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ . Se hace un blanco simultáneo con una gota de ClH sin  $\text{Bi}^{+++}$ . El  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$  reduce el  $\text{Pb}^{++}$  a Pb metálico, actuando el  $\text{Bi}^{+++}$  de catalizador.

El precipitado negro es observable hasta 0,1 mg de  $\text{Bi}^{+++}$  en los 5 ml de líquido. Para hacerlo aún más cuantitativo, conviene enfriar con hielo antes de filtrar. El orden de agregado de los reactivos no tiene influencia.

Para determinar la composición del precipitado, precipité mayores cantidades en un Erlenmeyer, observando las proporciones y la técnica establecida anteriormente, y usando vo-

límenes medidos de mi solución al 0,023 % de  $\text{Bi}^{+++}$ . Filtré por crisol de vidrio filtrante Jena G 4 tarado, lavé con agua, sequé a  $105^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante y pesé.

Resultados de las determinaciones:

ml de la solución de Bi al 0,023 % tomados	son mg Bi	mg de precipi- tado encon- trados	% de Bi en el precipi- tado
50	11,50	12,2	94
100	23,00	28,0	82
150	34,50	48,5	71

El porcentaje de Bi en el  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3\text{Bi}$  es de 34%. Además el precipitado aquí encontrado era negro, de aspecto metálico, insoluble en la solución hidrolizante utilizada en el método bromatométrico, soluble en  $\text{HNO}_3$  en frío. Evidentemente se trataba de Bi metálico impuro, obtenido por reducción del  $\text{Bi}^{+++}$ . Como el alumbre de Cr no tiene propiedades reductoras, la reacción debía producirse aún en su ausencia, sospecha que fué confirmada en el primer ensayo. El  $\text{SO}_4\text{H}$  sólo reducía el  $\text{Bi}^{+++}$  aún con más rapidez, aunque en las condiciones anteriormente establecidas no resultaba cuantitativa esa reducción. Desde ese momento se abrían nuevas perspectivas a mi trabajo. Si lograba encontrar las condiciones para una reducción cuantitativa de las sales de  $\text{Bi}^{+++}$  a Bi metálico en medio ácido, podía esa reducción servir para aislar  $\text{Bi}^{+++}$  de los otros cationes del grupo analítico del  $\text{SH}_2$ , precipitándolo y filtrando. Luego podría pasarse a una determinación cuantitativa sin interferencias, disolviendo en  $\text{HNO}_3$  y aplicando cualquiera de los métodos conocidos. La ventaja de la reducción en medio ácido reside en que precipitaría únicamente el Bi, mientras que en medio

alcalino, con  $\text{NaO}_2\text{Na}_2$  por ejemplo, precipitarían también los hidróxidos de los metales del segundo grupo.

Las perspectivas de este campo, aparentemente aún inexplorado, me atraieron más que la problemática precipitación directa del  $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Bi}$ , que había sido el motivo de los últimos ensayos. Inicié pues el estudio de las condiciones de reducción del  $\text{Bi}^{3+}$  por medio del  $\text{SCN}^-$  en pH ácido.-



REDUCCION DEL  $\text{Bi}^{+++}$  CON  $\text{SCH}^-$  :

Trabajando siempre con la solución de  $\text{Bi}^{+++}$  al 0,023 %, en acidez  $\text{NO}_3\text{H}$  al 2 %, necesaria para evitar la hidrólisis a esa concentración de  $\text{Bi}^{+++}$ , traté de establecer las óptimas condiciones de reducción del  $\text{Bi}^{+++}$ . Salvo indicación en contra, coloqué siempre 2,5 ml de solución en un tubo de ensayos, posteriormente regulé acidez, agregué reductor y mantuve sumergido el tiempo indicado en cada caso en baño de agua hirviente. Si obtenía un precipitado negro visible, filtraba a través de crisol de vidrio filtrante o Buchner, ensayando en el filtrado  $\text{Bi}^{+++}$  por la reacción del  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ . En los cuadros siguientes, la indicación "pp.cuant." significa que el filtrado no daba reacción positiva con el  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ . El volumen total sometido a ensayo se obtiene en los primeros 6 cuadros por la suma de los volúmenes de los reactivos indicados. En los cuadros VII y VIII, en que no se indica el aumento de volumen por acidificación, este osciló entre 1 gota y 0,5 ml.

Cuadro I: Influencia del tiempo de calentamiento.

sol. de $\text{Bi}^{+++}$	sol. de $\text{SCH}^-$ al 5%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	1,5 ml	15 minutos	precipitó
2,5 ml	1,5 ml	30 minutos	precipitó
2,5 ml	1,5 ml	45 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	1,5 ml	60 minutos	pp.cuant.

Observaciones: En estas condiciones, 45 minutos son suficientes para una reducción cuantitativa. Al agregar el  $\text{SCH}^-$  la solución bismítica se vuelve amarilla.

Cuadro II: Influencia del exceso de SCNK.

sol. de Bi <sup>+++</sup>	sol. de SCNK al 5%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	30 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	45 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	60 minutos	pp.cuant.

Observaciones: El mayor exceso de SCNK favorece. Ya 30 minutos provocan una reducción cuantitativa.

Cuadro III: Influencia del ácido nítrico.

sol. de Bi <sup>+++</sup>	sol. de SCNK 5%	sol. de NO <sub>3</sub> H 10%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	1 ml	15 minutos	no precipitó
2,5 ml	3 ml	1 ml	30 minutos	no precipitó
2,5 ml	3 ml	1 ml	45 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	1 ml	60 minutos	pp.cuant.

Observaciones: El NO<sub>3</sub>H impide por oxidante. La acidez decolora algo el amarillo de la mezcla de las soluciones de Bi<sup>+++</sup> y SCN<sup>-</sup>.

Cuadro IV: Influencia del ácido clorhídrico.

sol. de Bi <sup>+++</sup>	sol. de SCNK 5%	sol. de ClH 10%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	1 ml	15 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	30 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	45 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	60 minutos	pp.cuant.

Observaciones: La acidez no oxidante favorece.

Cuadro V: Influencia del ácido sulfúrico.

sol. de Bi <sup>+++</sup>	sol. de SCNK 5%	sol. de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 10%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	1 ml	15 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	30 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	45 minutos	pp.cuant.
2,5 ml	3 ml	1 ml	60 minutos	pp.cuant.

Observaciones: La acidez no oxidante favorece.

Cuadro VI: Ensayos en blanco.

agua des-tilada	sol. de NaOH 5%	1 ml de ácido 10%	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	ClH	60 minutos	no precipitó
2,5 ml	3 ml	NO <sub>2</sub> H	60 minutos	no precipitó
2,5 ml	3 ml	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	60 minutos	no precipitó

Llegado hasta aquí quise determinar exactamente los límites de acidez ClH y SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> que permitían una reducción cuantitativa de Bi<sup>+++</sup> en la concentración indicada y en los 15 minutos de calentamiento que habían resultado suficientes en óptimas condiciones. De ahí que disolví el nitrato básico de Bi en cantidades crecientes de ClH ó SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, respetando siempre la concentración al 0,023 % de Bi<sup>+++</sup> y valorando todas las soluciones de distinta acidez, que había preparado, con solución de NaOH N/10 frente a fenolftaleína.

Cuadro VII: Límites de acidez clorhídrica.

sol. de Bi <sup>+++</sup>	sol. de NaOH 5%	normali-dad en ClH	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	0,16 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	0,23 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,27 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,31 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,34 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,37 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,42 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,60 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	0,80 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	0,95 N	15 minutos	precipitó

Observaciones: se puede asegurar una precipitación cuantitativa en acidez clorhídrica entre 0,25 N y 0,50 N. Los tubos de fuerte acidez son incoloros.

Cuadro VIII: Límites de acidez sulfúrica.

sol. de $\text{Bi}^{iii}$	sol. de $\text{SCN}^-$ 5%	normalidad en $\text{SO}_4\text{H}_2$	tiempo de calentamiento	Resultado
2,5 ml	3 ml	0,29 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	0,37 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	0,47 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	0,52 N	15 minutos	pp. quant.
2,5 ml	3 ml	1,13 N	15 minutos	precipitó
2,5 ml	3 ml	1,76 N	15 minutos	precipitó

Observaciones: El  $\text{ClH}$  quita más el color amarillo que el  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Este ácido tiene límites demasiado estrechos de normalidad aplicable para usarlo cómodamente. Los ensayos del cuadro V tenían casualmente una normalidad de 0,54 N. Se recomienda, pues, el uso del  $\text{ClH}$ .

Posteriormente ensayé  $\text{SCN}^-$  al 5 % en vez del  $\text{SCNK}$ . Se obtienen resultados buenos, pero los límites de acidez clorhídrica aprovechables se estrechan un poco. El color amarillo no resulta tan pronunciado como con  $\text{SCNK}$ . Utilizando fuego directo o baño de vapor, se obtienen también precipitaciones de  $\text{Bi}$ , pero éstas no son nunca cuantitativas.

Resumen: Las soluciones de  $\text{Bi}^{iii}$ , en concentración aproximadamente 0,02 %, pueden ser reducidas cuantitativamente a  $\text{Bi}$  metálico que precipita, por un exceso suficientemente grande de solución de  $\text{SCN}^-$  alcalino, en medio  $\text{ClH}$  0,3 N, calentando 15 minutos en baño de agua hirviendo. Filtrando, la solución libre de precipitado da ausencia de  $\text{Bi}$  con la reacción a la gota de  $\text{Feigl}$ , descrita en este trabajo. El límite de identificación es de 0,1 mg de  $\text{Bi}^{iii}$  en 5 ml de solución.

Para la aplicación analítica de este proceso, será necesario averiguar si la reacción sigue siendo cuantitativa al variar

considerablemente la concentración de <sup>iii</sup>.-

OTRAS OBSERVACIONES SOBRE LA

REACCION ESTUDIADA:

Constaté que el  $\text{SCN}^-$  no interfiere en la reducción del  $\text{Bi}^{+++}$  con  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ . Para ello preparé tubos de ensayos que en 5 ml de agua contenían 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,10 - 0,12 - 0,14 - 0,16 - 0,18 y 0,20 mg de  $\text{Bi}^{+++}$ . Otra serie de tubos contenía las mismas cantidades de  $\text{Bi}^{+++}$ , pero en 5 ml de solución de  $\text{SCNNa}$  al 5 %. A cada uno de los 20 tubos agregué 2 ml de una solución de  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$  recientemente preparada. Los tubos de igual cantidad de  $\text{Bi}^{+++}$ , conteniendo o no  $\text{SCN}^-$ , dieron la misma intensidad de color negro. Los tubos de 0,02 mg de  $\text{Bi}^{+++}$  ya daban color apreciable, ante todo, observándolos verticalmente. Se repitieron los ensayos en presencia de 1 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  al 10 % y luego en presencia de 2 ml de  $\text{ClH}$  al 10 %, llegando a la misma conclusión de la no interferencia del  $\text{SCN}^-$  en la reducción del  $\text{Bi}^{+++}$  con  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ .

Ensayé la influencia de la presencia de  $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClK}$ ,  $\text{ClNH}_4$  en la reducción del  $\text{Bi}^{+++}$  por medio del  $\text{SCN}^-$ . Estas sales eran agregadas en forma sólida. Únicamente el  $\text{ClK}$ , cuando la sal de  $\text{Bi}^{+++}$  era nitrato básico, parecía influenciar negativamente la reacción. Evitaba esa situación, trabajando en adelante con carbonato básico de  $\text{Bi}^{+++}$ , que por disolución en  $\text{ClH}$  se transformaba en cloruro.

Volúmenes grandes o más concentrados de soluciones de  $\text{Bi}^{+++}$  requerían por lo general más tiempo de calentamiento que los 15 minutos establecidos en capítulos anteriores. Trabajaba generalmente en un Erlenmeyer sostenido por el cuello con agarradera y su-

mergido de tal forma en el agua, que el nivel del agua del baño era superior al nivel de la solución en el interior del Erlenmeyer.

Abocado ahora al estudio de la posibilidad de reducir cuantitativamente cantidades y concentraciones considerablemente mayores de  $\text{Bi}^{iii}$  que las ensayadas hasta ahora, era lógico pensar en aumentar la concentración del  $\text{SCN}^-$ , ya que al 5 % hubiérase requerido un volumen desusado de reactivo. Las soluciones de  $\text{Bi}^{iii}$ , usadas hasta el momento tenían aproximadamente 23 mg en 100 ml o sea 0,6 mg de  $\text{Bi}^{iii}$  en los 2,5 ml de solución que se tomaban en cada ensayo. Utilicé ahora concentraciones mayores, siempre en acidez clorhídrica, agregando unos cristales de  $\text{SCNNa}$  sólido, dejando 20 minutos en el baño de agua hirviendo. Luego filtraba, agregaba  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$  y comparaba el oscurecimiento producido con el que provocaban pequeñas y conocidas cantidades de  $\text{Bi}^{iii}$ . Los resultados fueron los siguientes:

$\text{Bi}^{iii}$ puesto	$\text{Bi}^{iii}$ encontrado en el filtrado	%
0,9 mg	0,04 mg	4,4
1,8 mg	0,08 mg	4,4
3,5 mg	0,08 mg	2,3
7,0 mg	0,08 mg	1,1
14,0 mg	mucho	---

Evidentemente faltaba aquí el necesario exceso de  $\text{SCN}^-$ . Para ello usé  $\text{SCNNa}$  al 60 % en las soluciones bismíticas, formándose insolubles amarillos, posiblemente complejos de Bi. El fuerte color amarillo del líquido sobrenadante se volvía verde al calentar, reduciéndose parte del  $\text{Bi}^{iii}$  que permanecía en solución. No pudiendo trabajar en estas condiciones, rebajé el  $\text{SCNNa}$  al 15%. Como

las soluciones de  $\text{Bi}^{+++}$  más concentradas necesitaban más acidez que la clorhídrica 0,3 N para evitar la hidrólisis, usé la acidez mínima compatible con la solubilidad de las sales de  $\text{Bi}^{+++}$ , acidez que está indicada en el cuadro siguiente:

$\text{Bi}^{+++}$ puesto	acidez clorhídrica	resultado
0,7 mg	0,30 N	pp.cuant.
3,5 mg	0,40 N	pp.cuant.
7,0 mg	0,44 N	pp.cuant.
17,5 mg	0,56 N	pp.cuant.

Los tiempos de baño fueron 20, 30, y 45 minutos para cada concentración. En todos los casos ya a los 20 minutos la reducción fué cuantitativa. Trabajando en acidez 1,0 N sólo los últimos dos ensayos fueron cuantitativos, evidentemente porque para la misma concentración de  $\text{ClH}$  los tubos de mayor concentración de  $\text{Bi}^{+++}$  tenían pH más alto, y por consiguiente más cercano al pH de las condiciones del último cuadro. En general parece ser que la mínima acidez clorhídrica necesaria para evitar la hidrólisis, es la más favorable para la reducción. En el caso de usarse solución de  $\text{SCN}^-$  al 15 % no puede determinarse colorimétricamente la cantidad de  $\text{Bi}^{+++}$  que queda en el filtrado por la interferencia del color del gran exceso de  $\text{SCN}^-$ . Por ello hay que destruir previamente materia orgánica. Para determinar qué porcentaje de  $\text{Bi}^{+++}$  queda en solución al reducir cantidades mayores de Bi en la mínima acidez clorhídrica compatible con la solubilidad y con  $\text{SCN}^-$  en concentración efectiva del 15 % durante 20 minutos en baño de agua hirviente, procedí en la siguiente manera: filtré, concentré el filtrado en tubos de ensayos Pyrex, agregué 0,5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$ , 1 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y herví hasta sequedad. Para ello tomaba el tubo con pinza y lo agitaba sobre



mechero en campana. Un tubo de vidrio acodado, apoyado en el tubo de ensayos, y unido mediante una goma a mi boca, me permitía expulsar los vapores sulfúricos, insuflando aire, mientras calentaba y agitaba. Llegado a sequedad enfriaba, disolvía en un poco de agua y alcalinizaba. En esta forma procedí con todos los ensayos del cuadro siguiente, además de testigos que eran soluciones de SCNNa al 15 %, acidificadas, calentadas en baño de agua 20 minutos, agregadas de 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,10 - 0,12 - 0,14 - 0,16 - 0,18 y 0,20 mg de  $\text{Bi}^{+++}$ , disueltas en 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 y 10 gotas de solución respectivamente. Los testigos fueron después también concentrados, agregados de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , evaporados a sequedad, enfriados, disueltos, alcalinizados. A todos los tubos, ensayos y testigos, agregué luego la misma cantidad de  $\text{SnO}_2\text{K}_2$  y comparé los colores resultantes. Los resultados fueron:

En los testigos: 0,02 mg de  $\text{Bi}^{+++}$  no dió color, 0,04 oscurecían muy poco, 0,06 ya daba un negro apreciable.

En los ensayos:

$\text{Bi}^{+++}$ puesto	$\text{Bi}^{+++}$ encontrado en el filtrado	%
0,7 mg	0,04 mg	5,7
3,5 mg	0,12 mg	3,4
7,0 mg	0,16 mg	2,3
17,5 mg	0,16 mg	0,9
35,0 mg	mucho	---

Comparando este cuadro con el primer cuadro, de la página 29, se ve que el exceso mayor de SCNNa favoreció la reducción de cantidades mayores de  $\text{Bi}^{+++}$ , ampliando algo los límites de aplicación del método. Si admitimos para estas pequeñas cantidades, un error relativo máxima del 5%, sería aplicable entonces a cantidades

de  $\text{Bi}^{+++}$  que oscilaran entre 2 y 20 mg aproximadamente, lo que correspondería, trabajando como lo hice sobre unos 5 ml a 0,04 hasta 0,40 %. Estos límites son evidentemente demasiado estrechos como para proponer la reducción del  $\text{Bi}^{+++}$  por el  $\text{SCN}^-$  en medio ácido, como método separativo del ión bismuto para la generalidad de los análisis. Podrá servir en aquellos casos en que, por razones de producción industrial por ejemplo, la concentración de  $\text{Bi}^{+++}$  sólo varíe en pequeña proporción entre los límites arriba establecidos. Por otro lado, conviene llamar la atención sobre el hecho, de que el original método de Montequi y Carreró, por idénticas razones, tampoco es aplicable con la amplitud exigible a un método analítico de amplia difusión.-

COMENTARIO FINAL:

1.) Se hizo un estudio comparativo de los distintos métodos oxidimétricos para Bi, fundados en la precipitación del ión  $\text{Bi}^{+++}$  como  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ , posterior hidrólisis y titulación del  $\text{SCN}^-$  liberado con soluciones valoradas de oxidantes, encontrándose que el método de Montequí y Carreró 4), bromatométrico, es el técnicamente más promisor.

2.) Se procedió a la preparación del reactivo  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ , usándose las técnicas propuestas por Montequí y Carreró 4) y Rösler 9). Se deja constancia de las ventajas e inconvenientes de cada una, resultando la de Rösler la más recomendable.

3.) Después de la precipitación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  y su hidrólisis, se aplicó la bromatometría, encontrando que los resultados son siempre altos (1-5%), lo cual fué confirmado por la aplicación de la gravimetría directa del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$ . En todos los casos se operó con cantidades de Bi comprendidas entre 4 y 25 mg de Bi.

4.) Lo anterior lleva a la fundada presunción de que la composición del reactivo no es rigurosamente constante, sobre todo en cuanto a la existencia de una relación  $\text{SCN}^-$  a  $\text{Cr}^{+++}$ . A ese error fundamental se suma el inconveniente de la inestabilidad del reactivo (duración máxima: 6 meses).

5.) A fines de la obtención cómoda del  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{Bi}$  se estudió el procedimiento en forma de producir el indicado complejo por el agregado directo de soluciones de alumbre de Cr y  $\text{SCN}^-$  a la solución bismútica, en diversas condiciones analíticas. Se obtuvo en to-

dos esos casos un precipitado de Bi elemental, aún operando en diferentes proporciones y condiciones de trabajo; todo esto indica que no es posible operar en la forma en que se pretendía, llegando a la conclusión de que la precipitación del Bi en la forma del complejo en estudio no lleva a resultados analíticos aceptables.

6.) Se procuró en cambio aprovechar la reducción del  $\text{Bi}^{iii}$  indicada en el párrafo anterior para la separación cuantitativa de este ión de los demás cationes del grupo del  $\text{NH}_2$ , ya que en el medio ácido, en que se efectúa la reducción, estos no precipitan.

7.) Considerando que el  $\text{SCN}^-$  era el único ión con poder reductor, se eliminó el alumbre de Cr entre los productos reaccionantes, y luego se establecieron las óptimas condiciones de concentraciones recíprocas, temperatura, acidez, tiempo de calentamiento, etc.

8.) Se demostró que las soluciones de  $\text{Bi}^{iii}$ , en concentración de aproximadamente 0,02 % o sea 0,0007 M pueden ser reducidas cuantitativamente a Bi metálico que precipita por un exceso suficientemente grande (15% o sea 1,5 M) de  $\text{SCN}^-$  alcalino, en medio ácido  $\text{ClH}$  0,3 N, calentando 15 minutos en baño de agua hirviente. Filtrando, la solución libre de precipitado no da reacción positiva con  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ . El límite de identificación de la reducción es de 0,1 mg de  $\text{Bi}^{iii}$  en 5 ml de solución. Se comprobó además que el  $\text{SCN}^-$  no interfiere en la reacción entre el  $\text{Bi}^{iii}$  y el  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ .

9.) Se ensayó la influencia de la presencia de diversos electrólitos,  $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClK}$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ , etc., durante la reducción, encontrándose que sólo el  $\text{NO}_3\text{K}$  y otros oxidantes tienen influencia desfavorable.

10.) Se trató de reducir a mayores cantidades de  $\text{Bi}^{iii}$ , para

aumentar las posibilidades de aplicación del método. Al usarse mayores concentraciones de  $\text{CN}^-$  resultó necesaria una destrucción de materia orgánica, antes de poder aplicar la reducción con el  $\text{NaC}_2\text{Na}_2$  para investigar  $\text{Bi}^{iii}$  en el filtrado.

11.) Se llegó a la conclusión de que la reacción es sólo cuantitativamente aplicable para concentraciones de  $\text{Bi}^{iii}$  entre 0,04 y 0,40 %, o sea 0,0014 a 0,014 M, que resultan ser límites demasiado estrechos como para proponer este método separativo como un método general de química analítica. Si puede servir en casos especiales en que se conoce la concentración aproximada de  $\text{Bi}^{iii}$ , siempre que ésta se encuentra comprendida dentro de los límites arriba mencionados. Nótese que esta misma precaución es necesaria con el clásico método de Montequi y Carreró.-

BIBLIOGRAFIA:

- 1.) Richard Berg: Die chemische Analyse, XXXIV, 1935
- 2.) Hellmuth Stamm y Margot Gühring: Zeitschrift für analytische Chemie, 115, 1, 1938
- 3.) Hellmuth Stamm: Angewandte Chemie, 47, 579 y 791, 1934
- 4.) R. Montecui y J. C. Carreró: Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 31, 243, 1933
- 5.) Zeitschrift für analytische Chemie, 36, 220, 1897
- 6.) Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 92, 127, 1915
- 7.) J. C. Carreró: Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 33, 1940
- 8.) Pascal: Volumen A, 1072
- 9.) J. J. Rösler: Liebigs Annalen der Chemie, 141, 185, 1867
- 10.) C. Lahr: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 206, 513, 1932
- 11.) Einecke und Reese: Zeitschrift für analytische Chemie, 102, 41, 1925
- 12.) Zeitschrift für analytische Chemie, 120, 6, 1940
- 13.) Scott: Standard Methods of Chemical Analysis, 5. Edición, Volumen I, 155

*R. Vanoort*

*Juan Quinto*