

Tesis de Posgrado

Análisis cualitativo de bismuto por ensayos aislados directos

Semorile, Teodolinda Isabel

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. 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:

Semorile, Teodolinda Isabel. (1953). Análisis cualitativo de bismuto por ensayos aislados directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0776_Semorile.pdf

Cita tipo Chicago:

Semorile, Teodolinda Isabel. "Análisis cualitativo de bismuto por ensayos aislados directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0776_Semorile.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

FCEN-BA.

"ANALISIS CUALITATIVO DE BISMUTO POR ENSAYOS AISLADOS DIRECTOS"

Tesis para optar al título de Doctora en Química

TEODOLINDA ISABEL SEMORILE

TESIS 776

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ANALISIS CUALITATIVO DE BISMUTO POR ENSAYOS AISLADOS DIRECTOS"

Resumen de la Tesis presentada por:

TEODOLINDA ISABEL SEMORILE

TESIS: 776

-1953-

El esquema general no siempre es requerido para la mayoría de las muestras conteniendo bismuto ya que frecuentemente es posible la determinación directa.

Se han estudiado varios reactivos: yoduro de potasio, estannito en medio alcalino, tiourea y sulfocianuro de potasio, como ensayos aislados directos para bismuto, determinando en cada caso el límite de identificación y la concentración límite.

a) La adición de un exceso de yoduro soluble a una solución ácida de bismuto produce el ión complejo BiI_4^- de color amarillo-anaranjado, que es uno de los iones más estables. Una de las mayores dificultades está en confundirlo con el yodo liberado por agentes oxidantes y no abusando del cloruro estannoso agregado para reducirlo ya que en pequeña cantidad no actúa sobre el complejo bismútico.

TECNICA EMPLEADA: 1 ml de la solución a analizar conteniendo Bi y todos los cationes comunes + 6 gotas de YK 0,5 N. + 2-3 ml de acetato de amonio 0,5 N. (para solubilizar al Pb) + IK sólido hasta complejar la Ag^+ y el Cd^{++} , extraer con 1,5 ml de acetato de etilo y 0,5 de acetona, agitar y al extracto agregar 2 gotas de Cl_2Sn al 20%. Si la observación es dificultosa se le agrega 0,5 ml más de acetato de etilo, agitando suavemente.

Este método es satisfactorio para cantidades mayores de 50 γ de Bi en presencia de todos los demás cuando se encuentra en proporción de 1:200 y para bajas concentraciones de Hg_2^{++} y Sb^{+++} (no más de 400 γ).

Si se comete algún error es debido a la ligera coloración de los solventes orgánicos utilizados que resultan de la alta concentración de sales neutras o de soluciones de pequeñas cantidades de Co,

Ni y Cr.

b) Las soluciones alcalinas de estannito sódico o potásico reducen sus sales a Bi metálico:



Las sales de Pb sólo son reducidas escasamente a la temperatura ambiente; la coloración parda debido al Pb separado es visible al cabo de 3 a 10 minutos, acelerándose extraordinariamente por la presencia de pequeñísimas cantidades de Bi. Incluso la reacción es positiva con cantidades tan pequeñas que no pueden investigarse con el estannito solo. Parece ser que esta catálisis de la reducción del Pb por indicios de Bi se debe al hecho de que el Bi actúa como centro de cristalización para el Pb.

En presencia de grandes cantidades de Bi aparece un precipitado de Pb inmediatamente; pequeñas cantidades necesitan de 1 a 3 minutos antes de la aparición de un definido color pardo que se intensifica parcialmente hasta que todo el Pb se precipita.

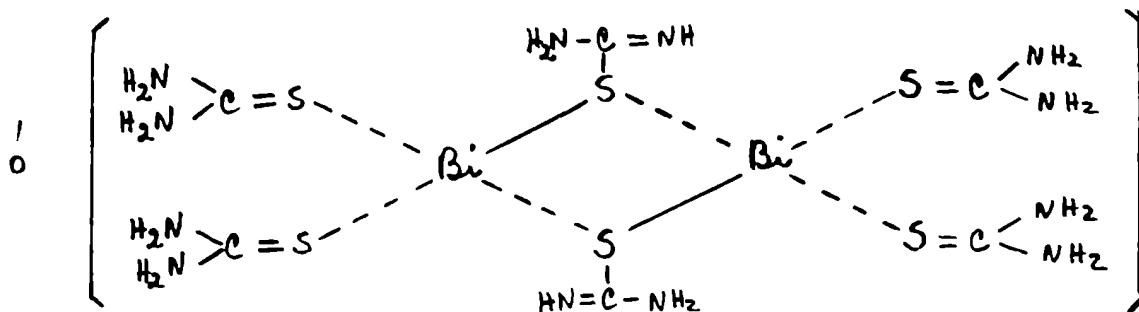
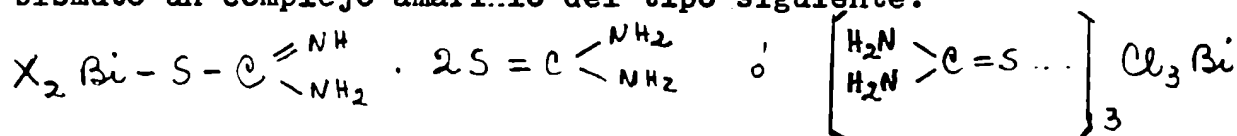
La prueba es específica para el Bi en el grupo del sulfuro de hidrógeno en ausencia de Ag^+ , Cu^{++} y Hg^{++} .

Es el más conveniente, ya que, comprobada la presencia de mercurio sea como Hg_2^{++} o Hg^{++} por formación de una amalgama sobre una lámina de cobre, se volatiliza la muestra, el residuo se trata con 1 gota de ClH 1N. y se opera según la siguiente TECNICA: 1 gota de solución a analizar + 1 gota de Cl_2Sn al 20% + 15 gotas de CNK al 5% (para complementar la plata y el cobre), agitar + 2 gotas de SnO_2 que se prepara en el acto, mezclando volúmenes iguales de Cl_2Sn al 5% en ClH e NaOH al 25%. Cuando se duda de la alcalinidad del medio agregar 1 gota de NaOH 2N.

En esta forma se puede reconocer 3 γ de Bi en presencia de cualquier otro cation común.

FORMA

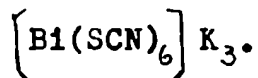
c) La tiourea forma con soluciones ácidas de sales de bismuto un complejo amarillo del tipo siguiente:



Según Dubsky, Okac y Okac.

Se puede utilizar en presencia de hasta 1:70 de los iones coloreados y pequeña concentración de fluoruros, cloruros, sulfatos y fosfatos,

d) El sulfocianuro de potasio forma una coloración amarilla debida probablemente a la formación del ión complejo siguiente:



Se trató de sensibilizar la reacción mediante el agregado de solventes orgánicos. El ensayo en blanco es poco satisfactorio pues ya extrae rosado debido posiblemente a la pequeñísima cantidad de ión férrico existente. Para eliminar esa coloración se complejó al hierro con fluoruro o se lo redujo con sulfito o cloruro estannoso, pero todos ellos decoloran al complejo bismútico. Tampoco debe evitarse la extracción ya que partiendo de soluciones coloreadas, éstas interfieren.

El sulfocianuro queda entonces eliminado por las dificultades que presenta su extracción.

e) Se trató de aumentar la sensibilidad combinando los métodos, para ello se practicó la reducción con estannito sobre 1,2,3 has

ta 5 gotas de la capa inferior y de la extracción de una dilución negativa para el BiI_4^- , sin obtener resultados positivos.

Se sugiere como método conveniente el del estannito según la técnica dada y una comprobación con el IK.

Rosendo Ruzpini

Reodolinda J. Amoretti

Agradesco al Dr. Ariel H. Guerrero que ha tomado a su cargo la dirección del presente trabajo, así como sus valiosos consejos; al Dr. Arnolde Ruspini la gentileza de aprobarla y a todos los que han permitido la realización del presente trabajo.

A mis padres y hermanos

PLAN

A-INTRODUCCION: I: Conveniencia de los ensayos aislados frente al sistema clásico.

II: Generalidades y propiedades del bismuto.

III: Algunas reacciones de bismuto de importancia analítica.

B-REACCIONES DE BISMUTO SELECCIONADAS EN BIBLIOGRAFIA

I: Búsqueda de reactivos.

a) Yoduro de potasio.

b) Reducción con estannito alcalino.

c) Tiourea .

d) Sulfocianuro de potasio.

C-ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES

I: Operaciones previas.

II: Con yoduro de potasio.

III: Con estannito alcalino.

IV: Tiourea.

V: Con sulfocianuro de potasio.

Determinación en cada caso del límite de identificación:

a) en solución pura del ión bismuto.

b) en presencia de los elementos comunes.

c) en presencia de todos los cationes.

**D-METODO PROPUESTO PARA EL ANALISIS CUALITATIVO DEL IONBISMUTO POR ENSA-
YOS AISLADOS:**

1:Discusión y sugeriones.

11:Aplicación a muestras problemas.

111:

E-CONCLUSIONES.

F-BIBLIOGRAFIA.

A-INTRODUCCION

1-Conveniencias de los ensayos aislados frente al sistema clásico:

(1) y (2).

Las marchas analíticas no resultan aplicables cuando se desea confirmar la presencia de un elemento cuya proporción es pequeña. Es entonces que surge la posibilidad de establecer un sistema de ensayos directos, por medio de reacciones a la gota con reactivos específicos sobre muestras pequeñas menores que el gramo, que permitan un análisis exacto y rápido del elemento a investigar.

Los ensayos aislados han sido probados con éxito para algunos elementos: arsénico, mercurio, cobalto, radical amonio y a veces se puede aprovechar la misma solución para varias reacciones consecutivas.

Mientras West y Smith propone la separación en dos grupos mediante una oxidación con carbonato y peróxido de sodio, otros como Vanossi emplean extractores orgánicos (acetato de etilo, éter y mezclas).

En el presente trabajo se trata de determinar bismuto por ensayo directo cuando se encuentra en proporción mayor que el 1%, para lo cual se han estudiado 4 reactivos y eliminado las interferencias en la forma indicada para cada caso.

11- Generalidades y propiedades del bismuto: (2) y (3)

No es elemento abundante. En Estados Unidos la principal fuente de producción es ^{el} residuo de la refinación del plomo.

El bismuto es un sólido blanco grisáceo que se parece al antimonio ; es duro, quebradizo, brillante, cristaliza con facilidad y lo mismo que aquél se dilata por solidificación. Fundea 271° C y si el metal fundido se deja solidificar parcialmente en un crisol y se vuelca el líquido no congelado (como en la preparación de azufre monoclínico) se encontrará el crisol revestido de cristales rombóedricos del elemento. Presenta dos formas alotrópicas análogas a las del antimonio y el arsénico. La temperatura de transición es de 75° a 76° mm. de mercurio. Hierve a 1450° y destila en atmósfera de hidrógeno si se calienta a más de 1000° C. Es muy mal conductor del calor; su peso específico es muy elevado (9,8) y muy frecuentemente diamagnético (repelido por un imán ordinario). Las propiedades metálicas son más pronunciadas que en el antimonio y el arsénico. Se oxida superficialmente por exposición al aire y si se quema forma Bi_2O_3 . Se une directamente con halógenos y azufre. El ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico concentrado caliente lo atacan levemente mientras que, con mayor facilidad el ácido nítrico diluido y concentrado forma las sales correspondientes.

Los principales compuestos oxigenados son: subóxido o monóxido: BiO (dudoso); pentóxido; Bi_2O_5 ; trióxido: Bi_2O_3 ; tetróxido: Bi_2O_4 .

Por adición de un carbonato o bicarbonato a una solución

de nitrato precipita una sal básica ya que el carbonato normal es desconocido.

El tricloruro de bismuto es una masa blanca cristalizada, delicuescente en el aire. Disuelto en agua forma un líquido siruposo, que con un exceso da un precipitado blanco de cloruro de bismutilo (Cl_2BiCl , ensayo en Analítica Cualitativa). Difiere de los oxiclорuros de arsénico y antimonio en que no es descompuesto por el agua y del Cl_2SbCl en que es insoluble en ácido tartárico.

El nitrato de bismuto se encuentra nativo como bismutina. Difiere del de arsénico y antimonio por no presentar propiedades ácidas tan marcadas, así no forma soluciones con hidróxidos y sulfhidratos alcalinos aunque reacciona en cierta proporción con los sulfuros alcalinos. Por su insolubilidad en sulfuro de amonio permite separarlo del arsénico, antimonio y estaño; se disuelve en ácido nítrico diluido y caliente (diferencia con el mercurio). El nitrato de bismuto tratado con ácido sulfúrico hasta vapores de anhídrido sulfúrico se convierte en sulfato que se disuelve en agua (mientras el plomo queda en residuo). El bismuto puede ser precipitado de estas soluciones por el agregado de hidróxido de amonio; un exceso del mismo no lo disuelve mientras que al cobre y cadmio sí.

Los agentes reductores: forma aldehído en soluciones alcalinas, ácido hipofosforoso, estannito de sodio o potasio reducen a los compuestos de bismuto al estado metálico.

El ácido nítrico es el mejor disolvente del metal. Aunque es soluble en ácido sulfúrico caliente, solo lo es ligeramente en frío. El óxido, el hidróxido y la mayor parte de las sales de bismuto son rápidamente solubles en ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico.

El bismuto se usa en la fabricación de aleaciones, en particular de metales fusibles

111-ALGUNAS REACCIONES DE BISMUTO DE IMPORTANCIA ANALITICA:(3) y (4).

Es muy fácil reconocer las sales de Bi^{+++} cuando son estables. Por acción del agua, de ácidos, de álcalis o del calor los derivados de Bi bivalente se comportan como mezclas, mientras que las pentavalentes se transforman con facilidad por acción de reductores o de ácidos. Uno de los caracteres más generales de las sales de bismuto trivalente es su disociación, muy fácil por acción del agua y que contrariamente a lo que ocurre con las de Sb no es suprimida por la adición de ácido tartárico. En general no se pueden precipitar sales básicas de soluciones acuosas que contienen como mínimo una cierta cantidad debien definida, de un ácido pero, el agregado posterior de agua provoca por disociación la formación de un precipitado básico constituido en general, por una mezcla de sales de bismuto. La disociación es favorecida por la adición de ClNH_4 , ya que se produce el Cl_2Bi particularmente sensible a la acción del agua.

Las sales de bismuto hidrolizadas por el agua forman compuestos conteniendo el radical univalente bismuto (BiO^-).

El sulfuro de hidrogeno y los sulfuros alcalinos precipitan el S_3Bi_2 marrón en medio neutro o ácido diluido. Insoluble en exceso de reactivo; en ácidos minerales diluidos, soluble en nítrico y clorhídrico concentrados e hirvientes y en exceso de sulfuros alcalinos cuando se le precipita de soluciones alcalinas.

drico concentrados e hirvientes y en exceso de sulfuros alcalinos cuando se lo precipita de soluciones alcalinas.

Los hidróxidos de sodio y potasio precipitan el $\text{Bi}(\text{OH})_3$ óxido hidratado insoluble en ácido tartárico, que se transforma por ebullición en óxido amarillo Bi_2O_3 (hidróxido de bismuto). El Bi_2O_3 es soluble a ebullición con lejías alcalinas concentradas, parte precipita por enfriamiento y totalmente por dilución. Ambos son insolubles en frío en exceso de precipitante y rápidamente en medio ácido. El $\text{Bi}(\text{OH})_3$, puede ser redisolto por materia orgánica con función alcohólica: manita, glicerina, diversos azúcares y por ciertos oxidantes: cloro, bromo, hipoclorito y agua oxigenada, al transformarse en iones complejos.

El amoníaco precipita una sal básica de color blanco

Los carbonatos alcalinos precipitan una sal básica blanca, insoluble en un exceso de reactivo y en CNK. Sensibilidad según Von Liebig (5) es 1:32.000

Los carbonatos de calcio, estroncio, bario y magnesio precipitan también carbonatos básicos después de un contacto suficiente.

Una solución de fosfato de sodio da un precipitado blanco de fosfato de bismuto insoluble en ácido nítrico y acético diluido y soluble en ácido clorhídrico concentrado.

Con cromato o bicromato da cromato de bismuto:

$[\text{CrO}_4(\text{BiO})_2]$ de color amarillo, soluble en ácidos minerales e insoluble en lejías alcalinas. Para Jackson la sensibilidad es de 1:4.000.

Con tiosulfato de sodio todo el bismuto es precipitado al estado de sulfuro si se opera en caliente y en presencia de ácido

clorhídrico(6).EN frío con un exceso de solución concentrada de tiosulfato da una coloración amarilla debida al ión complejo.Agregando cloruro de potasio se obtiene $(S_2O_3)_3BiK_3 \cdot H_2O$ (7) ,insoluble en agua.

El tiocianato de amonio dá un precipitado negro de sulfuro en caliente y soluciones amarilladas en frío.

Los acetatos de sodio y amonio dan un precipitado blanco soluble en ácido acético (8) .

Con cianuro de potasio el precipitado es rápidamente hidrolizado a hidróxido de bismuto : $Bi(OH)_3$

El ferrocianuro de potasio dá un precipitado blanco soluble en ácido clorhídrico.El ferricianuro de potasio dá un precipitado amarillado soluble en ácido clorhídrico.

El cobaltocianuro de potasio dá un precipitado blanco cristalizado.Sensibilidad : 1:10.000 (9).

Una solución de cloruro estannoso en medio alcalino como lo demostró L.Vanino y F.Treubert(10) dá un precipitado negro de bismuto. Si el medio es fuertemente alcalino puede precipitar estaño metálico. M.M.P.Muir (11) dice que con soluciones de ácido tartárico una mezcla de óxidos de antimonio y bismuto puede ser detectada una parte de bismuto en 210.000 partes de solución diluida.

El ácido sulfúrico,no precipita con soluciones diluidas de nitrato de bismuto.

El ácido oxálico dá un precipitado blanco según Schneider (12) .

Una solución concentrada de brucina da una intensa coloración roja (13) .

Algunas bases orgánicas incluyendo la cinchonina forman compuestos insolubles y en algunos casos dan yoduros dobles coloreados de fórmula general : I_3Bi — base — IH con soluciones débilmente ácidas de bismuto trivalente e yoduro de potasio. El I_3Bi --I de cinchonina es rojo-anaranjado Feigl y Neubert (14) han propuesto un método para investigar bismuto en presencia de los iones que interfieren ya que las diferentes sales de los metales difunden en forma continua en el papel de filtro y son fijados en diferentes zonas.

La cinchonina ha sido usada para precipitar el bismuto en presencia de plomo.

Los reductores precipitan fácilmente el bismuto de sus soluciones al estado metálico, se puede emplear el cloruro estannoso en presencia de hidróxido de potasio, el formol en medio alcalino o la glucosa. En solución ácida se pueden utilizar los metales tales como el Mg(15), zinc, cadmio, hierro, cobre (16) o el ácido hipofosforoso.

El yoduro de potasio precipita el yoduro de bismuto (I_3Bi) negro, soluble en un exceso de reactivo por formación del yoduro doble $I_3Bi.IK$ amarillo-anaranjado. De acuerdo con F.B. Stone(17) el amarillo que toma una solución de una sal de bismuto débilmente acidificada con ácido sulfúrico es perceptible con una dilución de 1:1.000.000. Si al mismo tiempo que el yoduro de potasio se añade una solución de sal de plomo se observa que el yoduro de plomo que se precipita toma un tinte mucho más oscuro que el ordinario en ausencia de aquél (18) .

Si al yoduro de potasio se le agrega una sal de un alcaloide, cincoquina (19) o quinina (20) forma un precipitado rojo en presencia de bismuto.

La sal de alcaloide puede ser reemplazada por el hidrato de tetraacetilamonio (21).

La prueba se hace más sensible por extracción del color con acetato de etilo-acetona en partes iguales.

Por acción del agua caliente el I_3Bi se convierte en el yoduro de bismuto ($IBiO$), rojo. L. de I. según Feigl (32) : 25% de Bi.



En solución ácida la tiourea forma un complejo soluble de color amarillo brillante. De estas soluciones han sido aislados compuestos cristalinos amarillo-bronceados o rojo-anaranjados dependiendo de las condiciones en que la reacción tiene lugar. Las agujas amarillo-bronceadas corresponden a un mol de bismuto y un mol de tiourea cuyo punto de fusión es $149^\circ C$; amarillo brillante con dos moles de tiourea para cada uno de bismuto (punto de fusión $:153^\circ C$) y agujas amarillo-bronceadas brillantes de un mol de bismuto y 3 de tiourea (punto de fusión $:151^\circ C$) (22).

En presencia de cianuro, la cantidad de metales que reaccionan con la ditizona es reducida y el bismuto puede ser separado de la plata, cobre, cadmio y zinc.

Con ditizona disuelta en tetracloruro de carbono y por repetidas extracciones con soluciones acuosas a P.H. :3 puede ser separado el plomo ya que éste queda prácticamente en la fase acuosa y el bismuto en el tetracloruro. (23). A P.H. : 4 la extracción es apreciable.

Para determinaciones micro cristalinas se utilizan particularmente la formación de sales dobles: $\text{Cl}_3\text{Bi} \cdot 3 \text{ClRb}$ (láminas romboidales); cristales hexagonales rojo sangre del cloruro doble de rutenio; el oxalato de bismuto y potasio se presenta como octaedros cuadráticos.

Denigès (24) obtiene cristales hexaédricos, octaédricos y dodecaédricos muy refrigentes por acción de la urotropina en presencia de ácido clorhídrico. Los oxalatos cristalizan en forma de agujas piramidales

B-Reacciones de bismuto seleccionadas en bibliografía

1-Reactivos:

Según Sandell (25) los principales métodos para la aislación de pequeñas cantidades de bismuto son: el sulfuro de hidrógeno que se aplica a materiales biológicos y la ditizona en presencia de mucho citrato y cianamida y P.H. rigurosamente cuidado.

Para cantidades mayores de 50 γ es satisfactorio el método del yoduro.

a) Yoduro de potasio:

La adición de un exceso de yoduro soluble a una solución ácida de bismuto produce el ión complejo BiI_4^- de color amarillo-anaranjado.

interfieren los metales que dan yoduros insolubles, así el yoduro de plomo y el de talio arrastran consigo al de bismuto, mientras el de plata y el cuproso muestran una pequeña tendencia a ocluirlo. El cadmio en grandes cantidades se elimina con exceso de reactivo. Los agentes oxidantes, sales férricas y cúpricas liberan yodo que es reducido con sulfato de hidrazina. El arsénico y las tierras raras en gran cantidad reducen la intensidad. El antimonio y el estaño dan sales básicas amarillas que se eliminan con ácido tartárico u oxálico.

El yoduro en presencia de suficiente cantidad de sulfito produce un color amarillo probablemente por la formación del ácido yodo-sulfónico: $\text{I}(\text{HSO})_2$. Altas concentraciones de ácidos, más del 50% de ácido sulfúrico

o de ácido clorhídrico) producen color amarillo débil en ausencia de bismuto. Los cloruros y los fluoruros reducen la intensidad del color, el ácido nítrico no afecta mientras que los sulfatos en cantidades apreciables tienen notable efecto. Solución acuosa de anhídrido sulfuroso al 5% no altera al complejo BiI_4^- mientras que decolora al yodo.

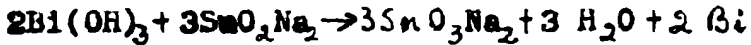
La prueba se hace más sensible por extracción con disolventes orgánicos. Welcher propone partes iguales de acetona y acetato de etilo que permitela formación de capas bien separadas: La superior coloreada de rojo indica la presencia de bismuto.

Haddock(27) recomienda una parte de acetato de etilo y 3 de alcohol amílico; Sazerac(28) con mezcla de acetona y alcohol amílico o ciclohexanona; E. Tommula(29) con alcohol amílico; Girard y Fourneau(30) extraen con benceno el compuesto formado con hidróxido de tetracetil amonio en presencia de yoduro de potasio. Powel(31) agregando alcohol etílico a soluciones acuosas observó un cambio en el equilibrio químico con formación de una gran concentración de moléculas sin disociar.

La principal innovación en el método de Giacomino (26) para terminar colorimétricamente bismuto el plasma o suero sanguíneo es el uso de ácido ascórbico como reductor y estabilizador. Mejores resultados se obtienen aún agregando pequeñas cantidades de sulfuroso, suplementario del ácido ascórbico.

b) Reducción con estannito alcalino:

Las sales de Bi^{+++} se reducen a Bi metálico por medio de soluciones alcalinas de estannito sódico o potásico (32)



Sin embargo las sales de Pb sólo son reducidas escasamente por los estannitos alcalinos a la temperatura ambiente. Si se coloca una gota de solución de acetato de Plomo en una placa de toque y se mezcla con otra de estannito, la neta coloración parda debida al plomo separado es visible al cabo de 3 a 10 minutos

Esta lenta reacción: $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{SnO}_2\text{Na}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SnO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ se acelera extraordinariamente por la simultánea separación de bismuto. Incluso, la reacción espositiva con cantidades tan pequeñas que no puede investigarse con el estannito solo. Parece ser que ésta catálisis de la reducción del plomo por indicios de bismuto se debe al hecho de que el bismuto actúa como centro de cristalización para el plomo. Esta propiedad se aprovecha para reconocer pequeñísima cantidades de bismuto; es una reacción inducida.

La prueba es específica para el bismuto en el grupo del sulfuro de hidrógeno en ausencia de plata, cobre y mercurio.

c) Tiourea o tiocarbamida:

Miller(22), Dubsky, Okac y Tritikec(22) han utilizado para la detección del bismuto el color de la reacción entre las sales de bismuto y la tiourea.

De acuerdo con Dubsky y colaboradores 1 γ de bismuto puede ser determinada en 300.000 partes de solución, mientras que para West y Tokos (33) la sensibilidad es de 1:100.000.

La sensibilidad no es reducida por los iones plata, mercurio, co-

bre, plomo, cadmio, arsénico, estaño, oro, telurio, molibdeno y tungsteno en proporción de 100:1. El mercurioso en proporción de 100:1 da un precipitado negro que molesta pero en 10:1, no modifica el límite. El ión férrico en exceso molesta por la coloración rosada, el antimonio presenta una reacción análoga. El osmio, platino, vanadio y cromato molestan por su color amarillo.

Fueron probados más de 60 sustitutos de la tiourea con los iones comunes, para establecer si son más sensibles que aquellas, sobre todo para el caso del bismuto. Es algo más sensible con la benzidina-ditiourea y la di-lauril-tiourea (34).

Dubsky (35) en el estudio con 24 compuestos orgánicos derivados de la tiourea llega a la conclusión de que el grupo $S=C \begin{matrix} \text{NH}^- \\ \text{NH}^- \end{matrix}$ es el responsable del color amarillo y el $S=C \begin{matrix} \text{NH}^- \\ \text{NH}-C-\text{NH}^- \\ \text{S} \end{matrix}$ da el color rojo.

El mercaptotio-ceto-tiodiazol y sus fenil derivados (bismutiol I y II respectivamente) dan rojo con bismuto y es algo más sensible que la tiourea.

Los dimercaptotiodiazoles permiten separar cobre, plomo y bismuto de otros metales.

d) Sulfocianuro de potasio:

Soluciones ácidas de Bi^{+++} dan con sulfocianuro de potasio un intenso color amarillo debido probablemente a la formación de $\left[\text{Bi} \dots (\text{SCN}) \right]_2 \text{K}_3$ (29).

El ión mercurioso da un precipitado negro que molesta ocurriendo lo mismo con el platino, molibdeno y vanadilo. El cobre da un precipitado pardo-verdoso; el oro anaranjado, el hierro, rojo-pardo. El osmio, vanadio y

el anión cromato molestan por su propia coloración. El cromo da azul, el cobalto, violeta y el níquel, verde. Todos éstos molestan cuando se encuentran en gran proporción para muy pequeñas cantidades de bismuto (36).

Tomina sensibiliza la reacción por extracción con una mezcla de acetato de etilo y alcohol amílico.

C. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES**1-Operaciones previas.****a) Preparación de la solución de bismuto.**

Se utilizó una solución de $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ preparada de la siguiente manera: (37)

Disolver 2,32 g. de $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que equivalen a 1 g. de ión bismuto trivalente en 20 ml. de ácido nítrico 1:1, diluir en un matraz aforado hasta un litro.

Un ml. de la solución contiene aproximadamente 1 mg. de ión Bi^{+++} .

Se tituló como cloruro de bismutito según el método de Hillihan y Lundell con modificaciones; (38).

A 25 ml. de la solución anterior se le agrega amoníaco 1:2 gota a gota hasta turbidez persistente; si da precipitado redissolver con ácido nítrico. Una vez que la turbidez no desaparece por agitación se agregan 5 ml. de ácido clorhídrico 1:9 hasta disolución. En un vaso de precipitados de un litro se calientan 400 ml. de agua casi a ebullición y allí se vuelca la solución anteriormente preparada. Se lava el vaso con agua caliente, se lleva a ebullición durante dos minutos y se deja decantar preferiblemente a baño maría dos horas. Se filtra por papel de poro medio, se lava con tres porciones de 10 ml. de agua caliente. El precipitado sobre el filtro se disuelve con dos porciones de 10 ml. de ácido nítrico caliente que se evapora a baño maría en crisol de porcelana tarado (no usar platino)

Finalmente se calcina a la llama de un bunsen pesando como Bi_2O_3 (ocre)

Peso de $\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 4 \times 0,897 = \text{Bi} \%$

n	$\bar{x}_p = \frac{\sum x_i}{n}$	$s = \left[\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}$
5	1,06 mg/ml	$\pm 0,035$

n: número de determinaciones.

x_i : peso de Bi_2O_3 de cada determinación.

\bar{x}_p : valor promedio.

s: desviación tipo.

La solución contiene entonces 1,06 mg. de ión bismuto por ml.

b) Volumen de una gota de la micropipeta utilizada:

En un pesa filtro de 2 ml. de capacidad se pesaron 10 gotas de agua destilada. Se determinó el volumen de una gota tomando de las tablas la densidad del agua para la temperatura de trabajo.

n	$\bar{x}_p = \frac{\sum x_i}{n}$	$s = \left[\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}$
5	0,027 ml.	$\pm 0,0016$

x_i : volumen de cada determinación.

x_i : volumen de cada determinación

\bar{X} : volumen promedio.

S : desviación tipo.

11-Reactivo yoduro de potasio:

Es una característica propia de este método para determinar el límite de identificación por extracción del complejo BiI_4^- con acetato de etilo-acetona que una vez acostumbrado a él y adquirida cierta práctica aumenta la sensibilidad de reacción.

1) Determinar el límite de identificación del bismuto en solución pura:

Técnica a: 1 ml. de solución de Bi^{+++} + 4 gotas de IK 0,5 N. (8,3%) se agita y se extrae con 1,5 ml. de acetato de etilo y 0,5 de acetona que permite la formación de 2 capas bien separadas. Tomar como positivo el color rosado de la capa superior. Luego de observar el color agregar 1 gota de Cl_2Sn al 5% para comprobar que no es yodo libre.

En general la presencia de un reductor, ácido óxálico, tartárico, sulfato de hidrazina, ácido ascórbico (26) aumentan la sensibilidad de la reacción,

Se trabajó con sulfato de hidrazina, que se agrega antes de la extracción, calentando suavemente.

IK	sin hidrasina		con hidrasina	
	L. I. (ml)	C. L. (ml)	L. I. (ml)	C. L.
8,3 %	2,1 γ	1:500.000	2,1 γ	1:500.000
1%	4,2 γ	1:250.000	2,1 γ	1:500.000
0,5 %	6,1 γ	1:150.000	5,3 γ	1:200.000

2) Límite de identificación en presencia de los elementos comunes.

Iones que interfieren:

Ag⁺: El yoduro de potasio con el nitrato de plata da un precipitado amarillo de yoduro de plata que se compleja con un exceso de reactivo.

Técnica b: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de plata conteniendo 2 mg, de Ag⁺ + 4 gotas de IK 0,5 N. + IK sólido hasta desaparición del precipitado amarillo, luego extraer.

Pb⁺⁺: Es tal vez la más frecuente ya que el bismuto se obtiene del residuo de la refinación del plomo. Se elimina aprovechando la solubilidad de sus sales en acetato de amonio.

Técnica c: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de Pb⁺⁺ + 4 gotas de IK 0,5 N. + 2-3 ml. de acetato de amonio 0,5 N. + 0,1 g. aproximadamente de IK sólido, extraer:

Con Ag⁺ y Pb⁺⁺:

Técnica d: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución conte-

niendo 2 mg. de Ag^+ y 2 mg. de Pb^{++} + 6 gotas de IK + 2-3 ml. de acetato de amonio + IK sólido y extraer. Al agregar el acetato de amonio que solubiliza al yoduro de plomo queda el yoduro de plata que se compleja con el yoduro de potasio sólido.

Hg₂⁺⁺ : da el yoduro mercurioso.

En presencia de hasta 400 γ de ión Hg_2^{++} , éste no interfiere.

Técnica e : 1 ml. de solución de ión Hg_2^{++} conteniendo 400 γ + 6 gotas de IK 0,5 N. da ligeramente amarillo que no lo extrae la mezcla de acetato-acetona.

Al ensayo correspondiente agregar 1 ml. de solución de Bi^{+++} .

Cu⁺⁺ : da un precipitado blanco de yoduro cuproso con separación de yodo que colorea al acetato. No se elimina al Cu con cianuro ni el yodo liberado con tiosulfato porque ambos complejan al bismuto, mientras que una pequeña concentración de Cl_2Sn no actúa sobre el complejo bismútico.

Técnica f : 1 ml. de solución de Bi^{+++} + 1 ml. de solución de Cu^{++} (2 mg. de ión) + 6 gotas de IK, extraer con 1,5 ml. de acetato de etilo y 0,5 de acetona, agitar, agregar 5 gotas de Cl_2Sn al 5 % hasta decolorar la capa superior que contiene al yodo, que amarillea fácilmente. Controlar siempre con un ensayo en blanco de reciente preparación.

Grupo 2 A : Pb, Cu y Cd (2 mg. de cada uno)

Técnica g : A 1 ml. de solución de bismuto agregar 1 ml. de solución que contiene al grupo 2 A + 6 gotas de IK + 2 ml. de acetato de amonio para complejar al plomo, da color verde debido al acetato de cobre, comple-

jar el Cd^{++} con IK sólido, extraer y agregar 5 gotas de Cl_2Sn al 5 %.

La cantidad de Cl_2Sn a agregar se determina realizando el ensayo en blanco correspondiente.

As⁺⁺⁺: Se trabajó con una solución de meta arsenito de potasio (droga Merck) ya que su extracción como As_2O_3 disuelto en ClH 1:1 es fuertemente amarillenta, tal vez por el Fe^{+++} , y presenta dificultades en la observación del límite de identificación.

Técnica h: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de AsO_2K + 6 gotas de IK, extracción. Después de observado el color agregar 5 gotas de Cl_2Sn al 5 % para eliminar el yodo que pudo ser liberado.

Sb⁺⁺⁺: El IK da coloración amarilla por formación de una sal compleja que se puede eliminar con Cl_2Sn o con tartrato ácido de potasio que forma el fártaro emético (de potasio y antimonio)

Se trabajó con Sb_2O_4 disuelto en ClH concentrado, que no alcanza a solubilizarse completamente.

Técnica i: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de Sb^{+++} + 6 gotas de IK, extracción + 1 ó 2 gotas de Cl_2Sn al 5 %. El ensayo en blanco es amarillo, debe agitarse antes de controlar, tomando como positivo el amarillo con tinte rosado.

Sn⁺⁺: Para eliminar el amarillo extraído del ensayo en blanco con Sn^{++} (como $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se puede complejar con ácido oxálico o con tartárico. El primero aumenta la sensibilidad de la reacción.

Técnica j: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de Sn^{++} + 6 gotas 0,5 N. IK, extracción.

Técnica k: 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución de Sn^{++} + 6 gotas de IK 0,5 N. + 0,2 g. aproximadamente de tartrato ácido de potasio o ácido tartárico finamente dividido, calentar hasta eliminar comple

tamente el color amarillo formado + un cristal mediano de IK y hacer la extracción. Evitar la formación de una solución sobresaturada de ácido tartárico. El ensayo en blanco no extrae pero al cabo de 3 a 5 minutos se colorea de amarillo que por agitación desaparece. Conviene agitar antes de controlar con el testigo ya que lo mismo ocurre al determinar los distintos índices.

Técnica 1 : En la técnica anterior reemplazar el ácido tartárico por el ácido oxálico. El ensayo en blanco es negativo.

Grupo 2 B : Se preparó una solución conteniendo 1 mg./ml. de As^{+++} como AsO_2K , de Sb^{+++} como Sb_2O_4 y 2 mg./ml. de Sn^{++} como $Cl_2Sn \cdot 2 H_2O$. Se solubiliza en caliente con la menor cantidad de ClH concentrado, dejar reposar y llevar a volumen.

Técnica 1 : A la solución de bismuto conteniendo el grupo 2 B agregar 6 gotas de $IK, 0,5 N.$, extraer.

Técnica 1 : Después de agregar las 6 gotas de IK , calentar suavemente con 0,1 gr. de ácido oxálico, luego con sulfato de hidrazina volver a calentar hasta total decoloración, dejar enfriar + 1 cristal mediano de IK y extraer. El ensayo en blanco es ligeramente coloreado.

Metales del grupo III : La solución que contiene 500 $\gamma/ml.$ de cada catión de la III división se reduce previamente con sulfato de hidrazina.

Técnica 0 : 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución conteniendo al grupo III + 6 gotas de $IK, 0,5 N.$, se reduce por calentamiento con sulfato de hidrazina, se agrega un cristal mediano de IK y se extrae. Control-

lar siempre con el ensayo testigo que es ligeramente amarillento.

IV y V división no interfiere.

En cada una de las técnicas anteriores es indispensable la realización del ensayo en blanco correspondiente para que las comparaciones de las extracciones resulten eficaces.

3) Límite de identificación en presencia de todos los cationes.

Preparación de la solución: Frente a la imposibilidad de obtener una única solución que contenga todos los cationes, se prepara separadamente la solución con los cationes de la primera división (solución 2) ya que éstos precipitan en la solución con rótulo 1 debido a la presencia de cloruros que no se pudo eliminar.

Solución 1 : Preparar una solución que contenga 2 mg./ml. de cada uno de los siguientes cationes: Cu^{++} , Cd^{++} , todos los de la IV y V, 1 mg./ml. de As^{+++} (como AsO_2K), 0,5 mg./ml. de los de la III, diluir evitando la hidrólisis mediante el agregado de ClH (no más del 6 %), finalmente se agrega la solución clorhídrica de 0,5 mg. de Sb^{+++} como Sb_2O_4 y 2 mg./ml. de Sn^{++} ($\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), llevar a volumen. La solución es perfectamente límpida de color azul-verdoso, pero después de 3 días se observó un fino y escaso precipitado blanquecino que enturbiaba ligeramente el líquido.

Solución 2 : Se prepara en el momento de utilizar de tal manera que 0,05 ml. de solución contenga 2 mg. de Ag^+ , 2 mg. de Pb^{++} y 0,4 mg. de Hg_2^{++} .

Técnica p : 1 ml. de solución de bismuto + 1 ml. de solución 1 +

0,05 ml. de solución 2 + 6 gotas de IK + 2-3 ml. de acetato de amonio da blanco lechoso + IK sólido hasta complejar la Ag^+ y el Cd^{++} , extraer con 1,5 ml. de acetato de etilo y 0,5 de acetona, agitar y al extracto agregar 2 gotas de Cl_2Sn al 20 %. Si la observación es dificultosa se le agrega 0,5 ml. más de acetato de etilo agitando suavemente. El ensayo en blanco es ligeramente amarillento.

Cati6n	sin hidrasina		con hidrasina			
	L.I. (ml.)	C.L.	L.I. (ml.)	C.L.		
Ag ⁺ : 2 mg. (b)	8,4	γ	1:125.000	4,2	γ	1:250.000
Pb ⁺⁺ : 2 mg. (c)	21,2	γ	1:50.000	10,6	γ	1:100.000
5 mg. (c)	21,2	γ	1:50.000	21,2	γ	1:50.000
Ag ⁺ y Pb ⁺⁺ : 2 mg. (d)	10,6	γ	1:100.000	6,1	γ	1:170.000
Hg ₂ ⁺⁺ : 400 γ (e)	4,2	γ	1:250.000	2,1	γ	1:500.000
Cu ⁺⁺ : 2 mg. (f)	12,2	γ	1:800.000	3,2	γ	1:330.000
Grupo 2 A : (g)						
2 mg.e/cati6n	21,2	γ	1:50.000	31,2	γ	1:30.000
As ⁺⁺⁺ : 1 mg. (h)	21,2	γ	1:50.000	10,6	γ	1:100.000
Sb ⁺⁺⁺ : 0,5 mg. (i)	10,6	γ	1:100.000	9,5	γ	1:100.000
Sn ⁺⁺ : 2 mg. (j)	5,3	γ	1:200.000	4,2	γ	1:250.000
(k)	2,1	γ	1:500.000	1	γ	1:1.000.000
(l)	0,5	γ	1:2.000.000	0,5	γ	1:2.000.000
Grupo 2 B (m)	4,2	γ	1:250.000	3,2	γ	1:330.000
(n)	—		—	3,2	γ	1:330.000
Grupo III (o)	—		—	1	γ	1:1.000.000
Grupo IV y V (p)	4,2		1:250.000	2,1	γ	1:500.000

Cationes	valores hallados		valores en bibliografía	
	L.I. (ml.)	C.L.	L.I. (ml.)	C.L.
Con todos los cationes(q)	53 γ	1:20.000	No registrada	No registrada

11-Reducción con estannito alcalino: (32)

La prueba es específica para bismuto en el grupo del sulfuro de hidrógeno en ausencia de Ag^+ , Cu^{++} y Hg^{++} .

1) Determinar el límite de identificación del bismuto en solución pura .

Técnica a : 1 gota de la muestra + 1 gota de solución saturada de Cl_2Pb y 2 de solución de estannito se mezclan en una placa de porcelana. En presencia de grandes cantidades de bismuto aparece un precipitado de Pb inmediatamente; pequeñas cantidades necesitan de 1 a 3 minutos antes de la aparición de un definido color pardo que se intensificará parcialmente cuando todo el plomo haya precipitado. Como el plomo, por sí solo se reduce también, aunque débilmente, debe hacerse un ensayo en blanco con una gota de solución saturada de Cl_2Pb y SnO_2Na_2 cuando se sospecha que existen pequeñas cantidades de bismuto.

Reactivos : 1) Solución saturada de Cl_2Pb .
 2) $Na.OH$ al 25 %.
 3) Solución de 5 g. de Cl_2Sn en 5 ml. de CLH concentrado, calentar suavemente a baño maría hasta disolución y diluir con agua hasta 500 ml. La solución de estannito se prepara en el acto, antes de su uso mezclando volúmenes iguales de 2 y 3. Al cabo de un tiempo, con frecuencia el Sn se precipita de las soluciones de estannito alcalino, siendo éste parcialmente oxidado y parcialmente reducido (óxidá-reducción interna) .



Solución pura	valores hallados		valores en bibliografía	
	L.I. (gota)	C.L.	L.I. (gota)	C.L.
Con Pb	0,014 γ	1:2.000.000	0,01 γ	1:3.000.000
Sin Pb	0,28 δ	1:100.000	0,03 (34) γ 1 (32) δ	1:1.000.000 1:30.000

c) Determinar el límite de identificación en presencia de los elementos comunes.

Iones que interfieren:

Ag⁺: La Ag⁺ se compleja con CNK al 5 %.

Técnica b: 1 gota de solución de Bi⁺⁺⁺ + 1 gota de Ag⁺ + 5 gotas de CNK al 5 %, mezclar con una varilla hasta solubilizar el CNAg formado, agregar 5 gotas más en exceso + 1 gota de Cl₂Pb + 2 gotas de SnO₂Na₂.

Cu⁺⁺: Las sales de Cu⁺⁺ se descomponen débilmente por las soluciones de estannito, depositando óxido cuproso, que interfiere en la investigación de pequeñas cantidades de Bi. Por adición de CNK, el Cu⁺⁺ se convierte en el compuesto $\{\text{Cu}_2(\text{CN})_6\}K_4$ completamente estable frente al estannito, con lo cual se pueden reconocer pequeñas cantidades de Bi en presencia de mucho Cu⁺⁺.

Técnica c: En la placa de toque se mezclan 1 gota de la solución problema + 1 gota de Cu⁺⁺ + 1 gota de Cl₂Pb, otra de Na.OH 2 N., 6 gotas de

CNK al 5 % y finalmente 2 gotas de estannito, se agita. Según el Bi presente, inmediatamente o al cabo de pocos minutos aparece una coloración parda o negra.

Ag⁺ y Cu⁺⁺: Técnica c .

Hg: El Hg es reducido a metal por los SnO₂Na₂, por tanto debe eliminarse.

Técnica d: Se evapora a sequedad en un micro crisol de porcelana, una gota de solución problema, calentando cuidadosamente sobre tela, para volatilizar totalmente el Hg. El residuo se trata con 1 gota de ClH 1 N. y se reconoce el Bi como anteriormente.

Fe⁺⁺⁺:

Técnica e: 1 gota de solución de Bi⁺⁺⁺ + 1 gota de solución de Fe⁺⁺⁺ + 1 gota de Cl₂Sn al 40 %, agitar hasta decolorar + 2 gotas de SnO₂Na₂, agitar hasta redissolver el precipitado blanco que se ha formado + 5 gotas de Na.OH al 25 %. controlar con el ensayo en blanco.

Se comprobó que el Cl₂Sn reduce al Cl₂Pb por ello se suprime en la técnica anterior.

Grupo III: se utiliza la misma técnica que para el Fe⁺⁺⁺, sin Pb.

Grupo IV y V:

Técnica f: 1 gota de solución de bismuto + 1 gota de solución de IV y V división + 1 gota de Cl₂Pb + 2 gotas de SnO₂Na₂.

3) Límite de identificación en presencia de todos los cationes

Preparación de la solución:

Solución 1: Preparar una solución que contenga 0,5 mg./ml. de los cationes: Cr^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} y Co^{++} y 2,5 mg./ml. de todos los restantes con excepción del Hg. Para evitar la hidrólisis se acidificó con 7 % de ClH .

Solución 2: Contiene 2,5 mg./ml. de ión Ag^+ y Pb^{++} .

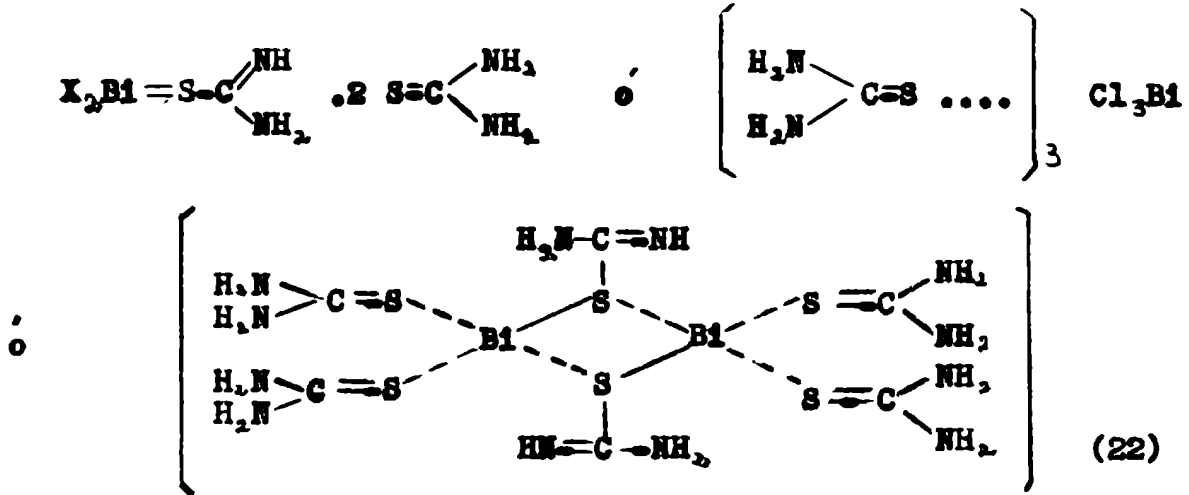
Técnica g: 1 gota de solución de bismuto + 1 gota de solución 1 + gota de solución 2 + 1 gota de Cl_2Sn al 20 % + 15 gotas de CNK al 5 %, agitar hasta complejar completamente + 2 gotas de SnO_2 de reciente preparación. Cuando se duda de la alcalinidad del medio agregar una gota de Na.OH 2 N. El ensayo en blanco es incoloro hasta pasados los 15 minutos.

El Hg no se ha considerado en la muestra general porque debe volatilizarse completamente antes de aplicar la técnica g.

Cati6n	valores hallados		valores en bibliografia	
	L.I.(gota)	C.L.	L.I.(gota)	C.L.
Ag ⁺ :2,7 mg/gota(b)	0,28	γ	1:100.000	No regist.
0,27 mg/gota(b)	0,02	γ	1:1.300.000	" "
Cu ⁺⁺ :2,7 mg/gota(c)	0,28	γ	1:100.000	" "
1 mg/gota(c)	0,63	γ	1:1.000.000	" "
0,27 mg/gota(c)	0,03	γ	1:1000.000	" "
Ag ⁺ y Cu ⁺⁺ : 27 γ/gota (c)	0,57	γ	1:40.000	" "
Hg ₂ ⁺⁺ :27 γ/gota(d)	0,06	γ	1:400.000	" "
Fe ⁺⁺⁺ :27 γ/gota(d)	1,43	γ	1:10.000	" "
2,7 γ/gota(e)	1,14	γ	1:20.000	" "
Grupo III :				
27 γ/gota(e)	1,43	γ	1:10.000	" "
Grupo IV y V				
27 γ/gota(f)	0,14	γ	1:200.000	" "
135 γ/gota(f)	0,28	γ	1:100.000	" "
Con todos los cati6 nes:13 γ/gota de Fe ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Zn ⁺⁺ Ni ⁺⁺ y Co ⁺⁺ y 67,5 γ/gota de todos los restantes	2,86	γ	1:1.000.000	" "

III- Tiourea

La tiourea forma con las soluciones ácidas de sales de bismuto un complejo amarillo del tipo siguiente:



1) determinar el límite de identificación en solución

pura:

Técnica a: Agregar un cristal de tiourea a una gota de solución a analizar convenientemente acidificada con nítrico 1:9, se produce una coloración amarilla.

2) Límite de identificación en presencia de los elementos

comunes:

Se determinel límite de identificación de Bi con Ag^+ y Pb^{++} , con grupo 2 A (Hg^{++} , Cu^{++} y Cd^{++}), con 2 B (As^{+++} , Sb^{+++} y Sn^+), con tercera división, con IV y V división juntos empleando la misma técnica anterior.

3) Límite de identificación en presencia de todos los cationes:**Preparación de la solución:**

Solución 1: Preparar una solución que contenga 2,5 mg./ml. de Hg^{++} , Cu^{++} y Ca^{+++} , de los del grupo 2 B, de todos los de la IV y V división y 0,7 mg./ml. de cada uno de los de la tercera. Prevenir la hidrólisis con no más de 4 % de ácido nítrico.

Solución 2: Contiene 2,5 mg./ml. de ión Ag^+ y Pb^{++} .

También se trabajó con la solución de todos los cationes preparada para estannito.

Cati6n	valores hallados		valores en bibliograf1a	
	L.I.(gota)	C.L.	L.I.(gota)	C.L.
Soluci6n pura (a)	0,5 γ	1:54.000	1 γ	1:30.000(22) 1:100.000(33)
Ag ⁺ y Pb ⁺⁺ :67,5 γ/gota	0,5 γ	1:54.000	No regist.	No regist.
Hg ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ y Cd ⁺⁺ : 67,5 γ/gota c/u	1,4 γ	1:20.000	" "	" "
As ⁺⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺ y Sn ⁺⁺ : 67,5 γ/gota c/u	1,4 γ	1:20.000	" "	" "
Grupo III:1,9 γ/gota	1,4 γ	1:20.000	" "	" "
Grupo IV y V : 27 γ /gota c/u	1,4 γ	1:20.000	" "	" "
Con todos los cati6 nes	1,4 γ	1:20.000	" "	" "
Con soluci6n prepa- rada para SnO ₂ ²⁻	1,4 γ	1:20.000	" "	" "

IV- Sulfocianuro de potasio

Se forma una coloración amarilla debida probablemente a la formación del ión complejo $[Bi(SCN)_2]K_3$ (38).

1) Determinar el límite de identificación en solución pura:

Técnica a: 1 ml. de solución de Bi^{+++} + 2 gotas de ClH diluido al medio + sulfocianuro sólido. Dar como positivo el amarillo.

Se trató de sensibilizar la reacción mediante el agregado de solventes orgánicos: acetato de etilo, éter, alcohol amílico y mezclas. El ensayo en blanco es poco satisfactorio pues ya extrae rosado debido posiblemente a la pequeñísima cantidad de ión férrico existente. Para eliminar esa coloración se complejó al hierro con fluoruro o se lo redujo con sulfite o cloruro estannoso, pero todos ellos decoloran al complejo bismútico.

Tampoco debe evitarse la extracción ya que partiendo de soluciones coloreadas, éstas interfieren.

Gapchenko y Sheintzis (39) proponen el siguiente método: Una solución de bismuto, acidificada con ácido nítrico es tratada con solución saturada de quinolefina en presencia de sulfocianuro de amonio da un precipitado amarillo amorfo. La sensibilidad es de 0,3 γ de Bi en 0,001 ml. de solución. Se puede aplicar en presencia de todos los cationes menos Zn^{++} , Sn^{++} , Hg^{++} y Ag^{++} . Con Cu^{++} agregar previamente ácido nítrico.

Por todo lo que antecede este reactivo presenta muchas dificultades, quedando descartado.

Cación	valores hallados		valores en bibliografía	
	L.I. (ml.)	C.L.	L.I. (ml.)	C.L.
Solución pura(a)	3,2 γ	1:330.000	—	1:50.000 (29) y (36)

D-METODO PROPUESTO PARA EL ANALISIS CUALITATIVO DEL ION BISMUTO
POR ENSAYOS AISLADOS

1-Discusión y sugerencias:

El esquema general no siempre es requerido para la mayoría de las muestras conteniendo bismuto ya que frecuentemente es posible la determinación directa,

Estudiados los 4 reactivos podemos establecer lo siguiente:

El BiI_3 de color naranja es uno de los iones más estables.

Una de las mayores dificultades, está en confundirlo con el yodo liberado por agentes oxidantes y no abusando del Cl_2Sn agregado para reducirlo ya que en pequeña cantidad no actúa sobre el complejo bismútico.

Este método es satisfactorio para cantidades mayores de 50% de bismuto en presencia de todos los demás cuando se encuentran en proporción de 1:200 y para bajas concentraciones de Hg_2^{++} y Sb^{+++} .

Si se comete algún error es debido a la ligera coloración de los solventes orgánicos utilizados que resultan de la alta concentración de sales neutras o de soluciones con pequeñas cantidades de Co, Ni y Cr.

La reducción por estannito en medio alcalino es específica para Bi en el grupo del hidrógeno sulfurado, en ausencia de Ag, Cu y Hg.

Es tal vez el más conveniente, ya que, comprobada la presencia de mercurio sea como Hg_2^{++} o Hg^{++} por formación de una amalgama sobre una lámina de cobre, se volatiliza directamente el Hg de la muestra por calentamiento

directo sobre tela y se opera con ella según la técnica g de la pág. 31.

Se puede utilizar la tiorrea en presencia de hasta 1:70 de los iones coloreados y pequeña concentración de F^- , Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Los colores dados por los distintos iones fueron tabulados según (40). Sus sensibilidades es menor que la del estannito.

El sulfocianuro queda eliminado por las dificultades que presenta en su extracción.

Se trató de aumentar la sensibilidad combinando los métodos, para ello se practicó la reducción con estannito sobre 1,2,3 hasta 5 gotas de la capa inferior y de la extracción de una dilución negativa para el BiI_4^- , sin obtener resultados positivos.

Se sugiere como método conveniente el del estannito y una comprobación con el IK en la forma indicada en el Capítulo C-111. y que aparece en las conclusiones.

11-Aplicación a muestras problemáticas

La mayor parte de las sales de bismuto son solubles en ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico.

El material a investigar puede ser:

1) Una solución, de utilización directa para el ensayo propuesto.

2) Mineral o ceniza: Scott (2) propone el siguiente método: Un gramo de mineral o ceniza pulverizado (o grandes cantidades cuyo contenido en bismuto es pequeño), se trata en un vaso de 400 ml. con 5 ml. de una mezcla que se prepara disolviendo en agua 75 g. de BrK, al cual se agrega 50 g. de agua de bromo y se diluye a 500. Se agrega cuidadosamente alrededor de 15 ml. de NO_3H ($\rho: 1,42$) y cuando ha cesado la violencia, lo cual puede suceder con los sulfuros minerales, se lleva a sequedad en baño de agua, agregar luego 10 ml. de ClH concentrado y 20 ml. de SO_4H_2 concentrado, calentando hasta vapores sulfúricos. El residuo se enfría y diluye con 50 ml. de agua. La solución así obtenida se calienta hasta que dé un residuo blanco o gris, se filtra y el residuo lavado con SO_4H_2 1:10 para eliminar el bismuto adsorbido. El residuo está formado por sílice, gran parte es SO_4Pb , y algo de SO_4Ba mientras que el Bi junto con el Fe, Al, Cu y Sb quedan en solución.

Rienfcker y Schiff (41) realizan la siguiente prueba para Bi: Tomar un pequeño fragmento del mineral y digerir con unas gotas de NO_3H llevar a sequedad, agregar 1 ó 2 gotas de ClH y a la solución clara, 1 got

ta de SnO_2Na_2 que se prepara mezclando partes iguales de Cl_2Sn al 5 % en ClH e Na.OH al 25 %, Se formará un precipitado negro si están presentes 1 ó 2 % de Bi.

Malossi (42) realiza una determinación nefelométrica utilizando el método del estannito llegando a valorar hasta 0,04 % de Bi.

3) Material biológico: Destruyendo la materia orgánica de tejido animales con ClH y ClO_3K e incinerándolas hasta el calor rojo, se origina una pérdida de bismuto. Más satisfactorio es cazar entre 100-120°C durante 2-3 días el tejido proveniente de ratas. El residuo tratarlo con ClH y Br_2 y se determina el Bi ya como S_3Bi_2 o convirtiéndolo en BiI_4^- (43)

4) Aleación: un gramo de aleación se disuelve mediante el agregado de 20 ml. de ClH concentrado y 5 ml. de NO_3H . Frecuentemente se disuelve en frío, pero si existe considerable cantidad de plomo se prolonga el calentamiento en baño de agua. Un precipitado amarillo o rojo indica la presencia de cobre. El plomo puede ser separado bajo forma de SO_4Pb llevando a humos sulfúricos con un tratamiento posterior con SO_4H_2 . El Bi se determina en el filtrado Tal es el método propuesto por Scott, mientras que Charlot (44) aconseja un ataque con ClH para liberar el SH_2 , AsH_3 , PH_3 y SiH_4 ; con NO_3H o en su defecto con agua regia cuando los anteriores no resultan eficaces.

5) Aceros especiales: Se atacan con ClO_4H a la temperatura de ebullición, previo un tratamiento con NO_3H .

Una vez obtenida la solución se procede a efectuar la reacción.

E- CONCLUSIONES.

I- Se han estudiado varios reactivos: YODURO de POTASIO, ESTANNITO en medio alcalino. TIUREA y SULFOCIANURO de POTASIO, como ensayos aislados directos para bismuto, determinando en cada caso el límite de identificación y la concentración límite.

II- La determinación directa de bismuto por reducción con estannite en medio alcalino es rápida y concluyente, en ausencia de mercurio.

III- El método del yoduro de potasio, previa eliminación de las interferencias es menos específico, menos sensible pero sirve como confirmación.

IV- El reactivo tiurea puede servir en las condiciones ya indicadas, en cambio el sulfocianuro queda eliminado por las dificultades que presenta su extracción.

V- Se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

Comprobada la presencia de mercurio por formación de una amalgama sobre una lámina de cobre, se volatiliza directamente el mercurio de la muestra por calentamiento directo sobre tela, en un micro crisol de porcelana, una gota de solución problema. El residuo se trata con una gota de ClH 1 N., reconociendo el bismuto de la siguiente manera:

1 gota de solución a analizar + 1 gota de Cl_2Sn al 20 % + 15 gotas de GNK al 5 %, agitar hasta complejar completamente + 2 gotas de SnO_2^- que se prepara en el acto, mezclando volúmenes iguales de Cl_2Sn al 5 % en ClH e Na.OH al 25 %. Cuando se duda de la alcalinidad del medio agregar 1 gota de Na.OH 2 N.

En esta forma se pueden reconocer 3 μ de Bi en forma de Bi metálico en presencia de cualquier otro catión común, en 0,03 ml. de solución con 2,3 g. de muestra.

Arnoldo Ruffini

Beatriz G. Lencina

F-BIBLIOGRAFIA

- 1-Guerrero Ariel H. : *Chemia* : 16,85 (1951)
- 2-Scott's: "Standard Method of Chemical Analysis": 1,149(1844)
- 3-Pascal : "Traité de Chimie Minérale" : IV,123(1923)
- 4-Møller J.W. : "Química Inorgánica moderna" : IX,603(1937)
- 5-Von Liebig : *Ann.Chem.Phys.* : 48,290(1831); Demarçay : *Ann.Chemie Phys.* : 2,
55,398(1833)
- 6-Wohl : *Ann.* : 96,241(1855)
- 7-Carnot R. : *C.R.* : 83,338,390(1876)
- 8- Muir : *Chem.News* : 35,176(1877) ; *J.Chem.Soc.* : 32,45(1877)
- 9-Benedetti-Pisshler : *Z. Ann.Chem.* : 70,257(1927)
- 10-Vanino y Treubert : *Ber.* : 31,1113(1898)
- 11-Muir M.M.P.; *Journ.Chem.Soc.* : 32,45(1877)
- 12-Schneider : *Pogg. Ann.* : 88,54(1853)
- 13-Reichard C. : *Chem.Ztg.* : 28,1024(1904)
- 14-Feigl y Neuber : *C.A.* : 17,2687(1923); Welcher: "Organic Analytical Reagent
IV,225(1947)
- 15-Faektor : *Pharm.Post.* : 38,153(1934)
- 16-Seuber y Schmit: *Ann.* : 267,238(1892)
- 17-Stone F.B. : *Journ.Soc.Chem.Ind.* : 6,416(1887)
- 18-Field : *Chem.News* : 35,176(1887)
- 19-Leger : *J.Pharm.Chem.* : 5,18(1888)

- 20-Aubuy :J.Pharm.Chem. :7,25,11(1922)
- 21-Girar y Fourneau :C.R. :181,610(1925)
- 22-Dubsky J.V., Okac A. y Okac :C.A. :28,5357(1934) ; Miller C.C. :J.Chem.Soc. :
786,92(1941); CGA. 26,225(1942)
- 23- Fischer H? y Leopoldi G. :Z.Anal.Chem. :119,182,184(1940)
- 24-Deniges :C.A. :13,2831(1919)
- 25-Sandell : "Colorimetric determination of traces of metals" :157(1951)
- 26-Giacomino N.J. :Ind.Ing.Chem.(Analyt.Ed.) :17,456(1945)
- 27-Haddock L.A. :Analyst. :59,163(1934)
- 28-Sazerac R. :C.R. Soc.Biolog. :109,79,370(1932)
- 30-Girard y Fourneau:C.R. :181,610(1925);C.A. :20,125(1926)
- 29-Tommila:Acta Chem.Fennica :7B,79(1934);C.A. :28,3334(1934)
- 31-Powell A.D. :J.Pharm.Pharmacol. :6,464,6(1933); C.A. :28,429(1934)
- 32-Feigl : "Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota" :71(1949)
- 33-West y Tokos :Ind.Ing.Chem.(analyt.Ed.) :16,761(1944)
- 34-Karaglanow Z. :Z.Anal.Chem. :114,81(1938) ; Feigl :72(1949)
- 35-Dubsky J.V. :C.A. :6197(1935)
- 36-"Réactifs pour l'analyse qualitative minérale" :22(1945)
- 37-Analytical Chemistry :1490(1949)
- 38-Hillijan y Ländell ?Applied Inorganic Analysis? (1929)
- 39-Gapchenko M.V. y Sheintzis q. :J.Applied.Chem. (U7S.S.R.)9,544-6(1936) ;
C.A. :7482(1936)
- 40-Ind.Ing.Chem.,Anal.Ed. :Mayo (1942)
- 41-Rienfcker Gunter y Schiff Werner :Centr.Mineral.Geol. :56,60(1934) ;C.A. :
429(1934)

42-Malossi Luigi :Rend.Accad.Sci.(Napoli) :2,83,90(1932); C.A. :986(1934)

43-Desgrez, Glaume y Wolff :Bull.Soc.Chim.Biol. :15,1527-34(1933) ;

C.A. :3028(1934)

44-Charlot : "Nouvelle méthode d'analyse qualitative" :244(1942)