

Tesis de Posgrado

Determinación de cobre por el método del dietilditiocarbamato de sodio en aluminios y algunas aleaciones

Izzo, Gabriel Julio

1954

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:

Izzo, Gabriel Julio. (1954). Determinación de cobre por el método del dietilditiocarbamato de sodio en aluminios y algunas aleaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0787_izzo.pdf

Cita tipo Chicago:

Izzo, Gabriel Julio. "Determinación de cobre por el método del dietilditiocarbamato de sodio en aluminios y algunas aleaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0787_izzo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



Resumen de la tesis :

Determinación de cobre por el método del dietil-
ditiocarbamato de sodio en aluminios y algunas
aleaciones.-

Presentada por :Gabriel Julio Izze para optar al título
de Doctor en Ciencias Químicas .-

Padrino de tesis :Doctor Reinaldo Vanossi .-

En este trabajo se estudia la determinación del cobre
utilizando el reactivo orgánico dietilditiocarbamato
de sodio, aplicándolo a su determinación en aluminios y
algunas aleaciones.-

F.W.Haywood y A.R.Wood lo utilizan en la determinación
de cobre en aleaciones ferrosas, en aleaciones a base de
aluminio y de magnesio, en su libro Metallurgical Analy-
sis, utilizando el Spekker Photo-electric Absorptionmeter.
En el presente trabajo se utiliza el fotómetro gradúal
de Pulfrich y se estudia :

La influencia que ejerce el agregado de distintas canti-
dades de dietilditiocarbamato de sodio en los resultados,
determinando cual debe ser la cantidad a agregar.-La va-
riación en función del tiempo de la intensidad de la luz
transmitida y se calculan los errores que se cometen al
efectuar las lecturas en diversos tiempos.-Se halla la
curva de calibración y se calculan los errores cometi-
dos en su determinación y por último se estudian las in-

Res. de Tesis 187

187

terferencias de algunos elementos, hasta ciertas concentraciones que puedan estar presentes en los aluminios; ellos son ; manganeso; titano; magnesio; manganeso y titanio en presencia; aluminio; manganeso, titanio y aluminio en presencia; hierro; cinc y níquel .-

De todas estas experiencias se sacan las siguientes conclusiones :

Acerca de la influencia de la cantidad de dietilditiocarbamato de sodio, determinando cual debe ser la cantidad a agregar, podemos decir que cuando la reacción se realiza con el cobre procedente de la aleación, el cual puede llegar a tener un valor de $5 \cdot 10^{-4}$ gr., siguiendo el método mencionado se debiera utilizar 10 ml. de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 0,2 por ciento.-

Acerca de la variación en función del tiempo de la intensidad de la luz transmitida, no encontramos una variación neta a la sensibilidad del Pulfrich, correspondiendo la mayor diferencia encontrada entre el promedio final y el promedio de las lecturas a una hora dada, al 4,8 por ciento de error respecto del cobre que se estaba determinando.-

Con respecto a la curva de calibración y su error, ésta es una recta bien compensada y su error cae perfectamente dentro del error colorimétrico, siendo el máximo error encontrado del 4 por ciento respecto del cobre.-

En cuanto a la interferencia de otros elementos, podemos decir que en las condiciones de la experiencia: el Mn estudiado hasta el 6 % respecto de la aleacion no interfiere; el Ti estudiado hasta el 0,3 % tampoco, lo mismo que el Mg estudiado hasta el 2 %. En las experiencias realizadas con manganeso y titanio en conjunto tampoco se observa interferencia. El aluminio considerándolo 100 por ciento, no interfiere. El Mn, el Ti y el Al en conjunto tampoco. El Fe al 0,02 por ciento ya nos empieza a interferir; el Zn al 1 por ciento, respecto de la aleacion, también, lo mismo que el Ni al 0.4 por ciento .-

R. L. L. L.

(F. L. L. L. 7/7)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FCEN-BA.

DETERMINACION DE COBRE POR EL METODO
DEL DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO EN
ALUMINIOS Y ALGUNAS ALEACIONES.

Tesis presentada por Gabriel Julio Izzo
para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

TESIS! 787

Padrino de tesis: Doctor Reinaldo Vanossi

1954

tesis 787

FOFNA

quiero hacer notar mi agradecimiento al Profesor Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuya autorizada dirección he realizado este trabajo de tesis, como así también al Ing. L. Grattarola, Director de los Laboratorios de Ensayos de Materiales del F.N.G. Belga por haberme facilitado el acceso a estos laboratorios para su realización.-

via padre

Introducción

En el presente trabajo se estudiará la determinación del cobre utilizando el reactivo orgánico dietilditio-carbamato de sodio, aplicándolo a su determinación en aluminios y algunas aleaciones.

La ventaja que pudiera presentar este método, como la generalidad de los métodos colorimétricos, sería su aplicación a pequeñas cantidades de cobre y la rapidez de las determinaciones.

F.W. Haywood y A.R. Wood la utilizan en la determinación de cobre en aleaciones ferrosas, en aleaciones a base de aluminio y de magnesio, en su libro Metallurgical Analysis, utilizando el Spekker Photo-electric Absorptionmeter.

En este trabajo se utilizará el fotómetro gradual Pulfrich, y se estudiará: La influencia de la cantidad de dietilditio-carbamato en los resultados, determinando cual debe ser la cantidad a agregar. La variación en función del tiempo de la intensidad de la luz transmitida. La curva de calibración con los errores cometidos en su determinación, y la interferencia de algunos elementos, que pueden estar presentes en los aluminios.-

Colorimetría

La medida de la intensidad del color de una solución coloreada ha sido utilizada en análisis durante mas de una centuria.

Uno de los métodos mas simples ha sido el aplicado por Nessler en 1856 en la estimación del amoniaco, utilizando una solución alcalina de yoduro mercurico, en yoduro de potasio. Sin embargo este ejemplo , no ha sido el primero, pues ya en 1830 Keates produjo un método para la estimación del cobre, y en 1837 Ossian un método para hierro utilizando tiocianato.-

Desde este tiempo, muchos son los métodos colorimetricos que se han realizado, pero siempre utilizando nuestros ojos en la comparación de la intensidad del color.-

Los analisis colorimetricos se basan en la variación de un color en un sistema debido al cambio de concentración de algún componente. Este color se debe generalmente ya sea a la producción de un compuesto coloreado por la adición de un reactivo específico químico, o también, propiedad del mismo radical.-

Los analisis químicos fotometricos, de los cuales los analisis colorimétricos forman una rama especial, siendo otras dos la espectrofotometría y la nefelometría, abarcan todos los métodos

de análisis basados en la medida de la cantidad de luz absorbida por la solución coloreada.

Para las determinaciones colrimétricas utilizamos luz blanca, ya sea natural o artificial, si no hechas visualmente o utilizando un colorímetro.-

En espectrofotometría se emite luz de una definida longitud de onda, o una banda restringida que puede ser extendida hasta la región ultravioleta del espectro, y las determinaciones realizadas con un espectrofotómetro.

Es posible obtener con luz blanca, mediante el empleo de filtros adecuados, luz de un color definido, que presente un estrecho ámbito de longitudes de onda. Estos filtros se aplican en varios colorímetros y espectrofotómetros condensados.-

Frecuentemente el producto de la reacción precipita, por encima de una definida concentración, lo que nos determina un límite.

El límite inferior es usualmente aquel en que el color es visible. En muchos casos, en el curso de la precipitación, mientras ésta es alcanzada, encontramos a la sustancia mas en estado coloidal que de solución verdadera y algunas veces, aunque no siempre, los métodos se vuelven nefelométricos.

En algunos casos de formación de partículas bastante grandes, la adición de un coloidal protector, tal como goma soluble en agua, permite que el método nefelométrico pueda seguir siendo aplicado.-

Una de las ventajas principales de los métodos colorimétricos es el que se pueden determinar de una manera simple vestigios de sustancia, mientras que los procedimientos gravimétricos y volumétricos, siendo las cantidades absolutas que van a determinar, muy pequeñas, nos dan errores relativamente grandes.-

Teniendo en cuenta el rápido desarrollo de los métodos de análisis ópticos, tales como usos de células fotoeléctricas y fototrenicas, es posible esperar que los aparatos empleados en fotometría lleguen a un grado tal de perfección, que compitan con los métodos gravimétricos y volumétricos en lo referente a la exactitud.-Además los primeros tienen, en general la ventaja de ser más simples y de involucrar menos tiempo.

Teoría en que se funda la colorimetría.-

Leyes de Lambert:

La luz que pasa a través de un medio es en parte absorbida.

La variación con los diferentes medios es muy grande.

A través del agua la absorción es muy pequeña y por esto la diferencia de absorción por dos columnas de agua, una de 30mm.

y otra de 40mm. es inapreciable en los fines colorimétricos.

Para estos podemos decir, que la absorción es debida enteramente a la sustancia disuelta.-

La primera ley de Lambert nos dice que la cantidad de luz monocromática absorbida por un cuerpo es proporcional a la

intensidad de la luz incidente.

$$I_t = I_0 \cdot a \quad \text{o sea} \quad \frac{I_t}{I_0} = a$$

siendo a , coeficiente de transmisión, la fracción de luz incidente que es transmitida por una capa de un cm. de espesor. Capas del mismo espesor de la misma sustancia, absorben la misma fracción de luz incidente.-

Tenemos que :

$$I_t = I_0 \cdot a^{-l}$$

siendo l la longitud o espesor de la capa.-

Si la luz de intensidad I_0 incide sobre una capa de espesor dl la disminución dI será proporcional a I_0 y a dl ; es decir :

$$dI = -kI_0 dl \quad \text{siendo } k \text{ un factor de proporcio-}$$

nalidad.-

Integrando tenemos :

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k \int_0^l dl \quad ; \quad \ln \frac{I_t}{I_0} = -kl$$

$$I_t = I_0 e^{-kl}$$

llamándose k coeficiente de absorción.

$$I_t = I_0 10^{-0,4343kl} = I_0 10^{-E'l}$$

siendo E' coeficiente de extinción. Cuando $I_t = \frac{1}{10} I_0$ tenemos

$$E'I = 1 \quad \therefore E' = \frac{1}{I}$$

Ley de Beer : Beer simultaneamente con Bernard, hallaron la

relación entre la transmisión y concentración, siendo esta relación igual a la que Lambert había hallado entre la transmisión y espesor .

$$I_t = I_0 e^{-c} \quad \text{siendo } c \text{ la concentración.}$$

Para una variación de de la concentración, tenemos:

$$dI = -k_1 I_0 dc \quad \text{e integrando :}$$

$$I_t = I_0 e^{-k_1 c} \quad ; \text{ y pasando a logaritmos decimales}$$

$$I_t = I_0 10^{-0.4343 k_1 c}$$

Combinando la ley de Lambert y la Beer tenemos :

$$I_t = I_0 10^{-E l c}$$

Si tenemos dos soluciones de distinta concentración y las colocamos en un colorímetro, pudiéndose variar el espesor de las capas a voluntad, cuando éstas tengan la misma intensidad de color tendremos:

$$I_{t1} = I_{t2} = I_0 10^{-E_1 l_1 c_1} = I_0 10^{-E_2 l_2 c_2}$$

Cumpliendo la ley de Beer se halla que :

$$l_1 c_1 = l_2 c_2 \quad c_1 = \frac{l_2 c_2}{l_1}$$

PRINCIPIO EN QUE SE FUNDA LA COLORIMETRÍA CON
EL FOTOMETRO GRADUAL DE PULFRICH

Para su estudio y descripción, nos basaremos exclusivamente en el folleto "Colorimetría de los líquidos coloreados orgánicos por medio del fotometro gradual de Pulfrich" por Ludwig Halmeyer, Jena (Traducción del trabajo alemán, publicado en el "Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden" Abt. 11, Teil 2/11, p. 2337-2366. 1929).-

Las colorimetrías realizadas con el fotometro gradual de Pulfrich, son sencillas debido a poseer una exacta disposición fotométrica, que permite medir la absorción luminosa en tres grandes regiones espectrales, que abarcan el centro y ambos extremos del espectro.-

Dichas tres regiones espectrales están elegidas de modo que la luz correspondientes a cada una de ellas resulta ser sensiblemente monocromática para el ojo y, además, entre las tres reunidas abarcan casi todo el espectro, de modo que su superposición nos reproduce la luz blanca.-

La luz de estas regiones espectrales es producida por tres filtros, denominándose estos L₁, L₂, y L₃.-

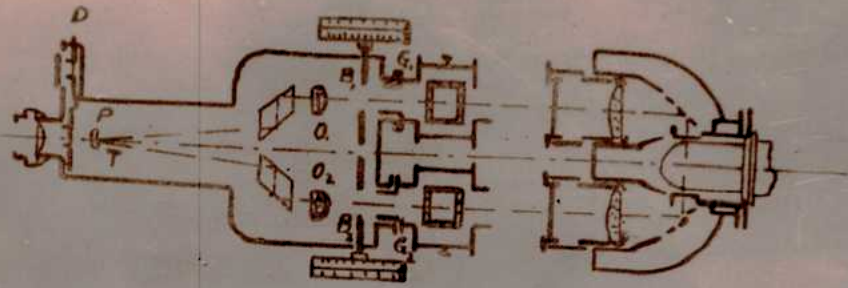
Podemos observar en la figura que los tres intervalos espectrales quedan muy cercanos, viendo también que las regiones espectrales de los filtros, azul y verde, son relativamente estrechos, mientras que, comparativamente, el abarcado por el rojo es mas considerable.-

Descripción del aparato:

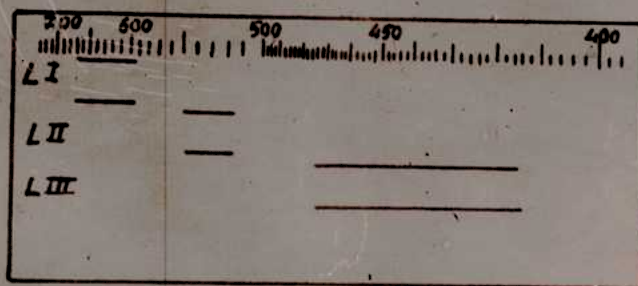
Este fotometro presenta una parte optica que consiste de dos anteojos enfocados al infinito, con ocular común, cuyos ejes distan entre si de 70 mm. (O_1 y O_2) y cuyo ocular, puede enfocarse sobre la linea divisoria T del prisma doble P.-

El ajuste de las distintas piezas está hecho de tal modo que los centros de las imagenes, que el ocular reproduce de ambos objetivos, las llamadas pupilas de salida, coinciden exactamente.-

Al mirar por el ocular ambas imagenes seran recogidas del mismo modo por la pupila del ojo y así se ven dos estacion-
pos yuxtapuestos, separados por la linea divisoria nitida, limitados por un diafragma circular y cuya claridad relativa, a igualdad de iluminación de ambos objetivos, solo dependiera de la relación de las aberturas de estos.-



Sección horizontal del fotómetro Pultrich



Regiones de transparencia de los filtros LI, LII y LIII en el espectro de difracción. -

Para que este aparato quede convertido en fotometro habrá que adaptarle algún mecanismo que permita variarle entre 1 y 0 la relación de las aberturas y de modo medible. Esto se ha realizado del siguiente modo: algo por debajo de los objetivos O_1 y O_2 existen dos diafragmas cuadrados B_1 y B_2 , centrados con relación al centro de los objetivos. El tamaño de los diafragmas se puede variar de una manera medible.

La abertura mayor de los diafragmas es tal que las diagonales de estos son algo menor que el diámetro de los objetivos y medidos en la pupila de salida no exceden de 2,5 mm. Como al mirar por el ocular, la pupila del ojo tiene un diámetro muy superior a 2,5 mm. es seguro que teniendo relativamente quieta la cabeza, penetra en el ojo del observador la totalidad de la imagen de las aberturas cuadradas cuya coincidencia perfecta tiene lugar en la pupila de salida.

La variación medible de un diafragma cuadrado se logra sin mas que dar vuelta a un tornillo micrometrico que mueve dos cremalleras en la dirección de la diagonal del cuadrado acercandolas o separandolas de modo que el centro del cuadrado permanezca fijo.

Además la mayor de las aberturas es exactamente igual a las aberturas cuadradas delante de O_1 y O_2 , y la mínima que es nula, se alcanza cuando los tambores han girado 360 grados

En consecuencia, el comienzo y el fin de la graduación de los tambores coinciden con un mismo trazo.

Inmediatamente detras del ocular encontramos un disco giratorio donde van colocados los filtros L1, L2, L3 ya mencionados.-

Para medir la absorción de luz en líquidos coloreados se usan dos recipientes cilindricos que se atornillan en las tuercas G1 y G2. Haciendo girar su mitad superior dichos recipientes quedan abiertos y se vuelven a cerrarlos al ser introducidos los vasos que contienen el líquido. Para la iluminación, se emplea, en vez de luz natural, una lampara especial que proporciona en la distancia axial de los objetivos del fotometro dos haces de luz homogeneos y paralelos.

Tenemos así que resumiendo el principio en que se funda el aparato es el siguiente: esta lampara envia una intensidad luminosa igual a ambos vasos de absorción.-Cuando la luz llega al ojo, a traves del ocular común después de haber atravesado los dos anteojos, se ve un campo dividido en dos partes por una raya finisima. Si se coloca agua opticamente vacia en uno de los vasos de absorción y en el otro el líquido coloreado que se ha de ensayar, el simicampo en que se halla el líquido coloreado aparecerá tanto mas oscuro en relación al otro cuanto mayor sea la absorción luminosa. Si se reduce la abertura del

objetivo correspondiente al agua hasta lograr que ambas mitades del campo visual aparezcan igualmente iluminadas, lo cual es facil de apreciar si se emplea un filtro monocromatico, la disminuci3n la abertura proporcionara una medida para la absorci3n experimentada por la luz en el liquido coloreado. Por tanto una vez obtenida la igualdad de iluminaci3n, la lectura efectuada en el tambor respectivo nos dara la absorci3n luminosa en tanto por ciento de la intensidad incidente.

Manejo del aparato y practica de una medida:

Para realizar el ajuste inicial del cero se procede asi: una vez atornillados los recipientes cilindricos en las tuercas correspondientes y encontrandose vacios y cerrados, se llevan los dos tambores de medida a la divisi3n cero y se da vueltas el disco donde se hallan colocados los filtros hasta que no haya ninguno en el camino de los rayos. Luego de esto se coloca en los tubos de la lampara, los vidrios mates que dispersan la luz, de un modo difuso, debiendo poder observarse uniformidad en los dos semicampos. Si llegaran a diferir en claridad se debe componer esto desplazando uno de los tubos de la lampara. Dando vueltas el ocular se enfoca con nitidez la linea de separaci3n de los dos semicampos.

Puede hacerse una comprobación, cuando se ha logrado la uniformidad luminosa del campo visual, consistente en cambiar de un modo arbitrario la posición de uno de los tambores y restablecer la igualdad de iluminación mirando por el ocular y dando vueltas a ese tambor. En caso de estar el ajuste correcto habremos vuelto con el tambor a la división cero.-

Para la practica de una medida se procede así: Ya con el aparato puesto en cero se llenan los vasos de absorción, estando estos impecablemente limpios. Se coloca cada vaso en su recipiente metálico y luego se insertan en los recipientes cilindricos del fotometro que se cierran.-

Con el ojo lo mas cerca posible del ocular, se procede a enroscar la línea de separación de las dos mitades del campo, se colocan los filtros, y girando lentamente el tambor que se encuentra del lado opuesto a la cubeta con el líquido problema, se procura dar igual claridad a las dos porciones del campo.-

Cálculo de los resultados:

Al realizar las operaciones con los tres filtros, L_1 , L_2 o L_3 , los números obtenidos dan directamente la intensidad de la luz roja, verde o azul, que pasa por el líquido, estando

expresada en tanto por ciento de la luz incidente.

Es decir caracterizan, con una precisión equivalente a lo que el ojo es capaz de discernir, el color de una solución para un espesor igual a la longitud del vaso empleado.

Para poder comparar entre sí las medidas realizadas con distintos espesores, conviene reducir las todas al mismo espesor de un cm. La relación entre el espesor y la absorción está dada por una ley que dice que la intensidad luminosa, I , cuando el rayo ha atravesado un espesor de n cm. está dada por:

$(\frac{I}{J_0})^n$ siendo J lo que valdría la intensidad para un espesor de un centímetro, y J_0 la intensidad incidente.

Como se ve entre los números leídos en el tambor y los espesores absorbentes no existe una relación lineal, ni no logarítmica.

Es por esto que en la práctica, no se opera, con las intensidades porcentuales de la luz transmitida, sino con sus logaritmos cambiados de signo, que son directamente proporcionales a los espesores. Estos logaritmos, reciben, según Bunsen, el nombre de coeficientes de extinción y se designan con las letras K, K' o ξ .

Relación entre el color y la concentración de la sustancia absorbente:

Como hemos visto como mediante números expresamos la impresión que

en nuestra retina produce la contemplación de un líquido coloreado, pero también podemos determinar la concentración de la materia colorante contenida en la solución.

Vimos que entre las concentraciones y las intensidades existen una relación dada por la ley de Lambert y Beer. Teniendo en cuenta que llamamos coeficiente de extinción al logaritmo cambiado de signo de la luz transmitida, podemos decir que para una región espectral cualquiera, el coeficiente de extinción es proporcional a la concentración de materia colorante

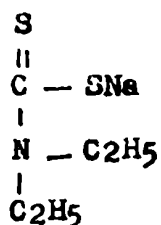
$$E_1 \therefore E_2 \therefore C_1 : C_2 \quad \text{o sea } E_1 = E_2 \frac{C_1}{C_2}$$

Es decir que conociéndose el coeficiente de extinción para una concentración cualquiera se puede calcular la concentración de otra solución midiendo su coeficiente de extinción.

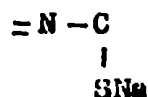
Dietilditiocarbamato de sodio.-

Este reactivo se puede preparar de una manera relativamente facil por la acción del sulfuro de carbono, sobre dietilamina, presentándose como un polvo blanco, cristalino, soluble en agua.-

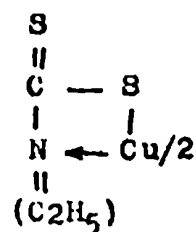
Mellan da para el complejo con el cobre la siguiente constitución:



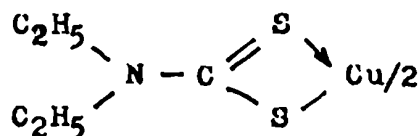
Dietilditiocarbamato de sodio



Grupo reactivo



Mientras que Yoe y Sarver citan la siguiente posible constitución :



DETERMINACION DE COBRE EN ALEACIONES
DE ALUMINIOS

Fundamento del método:

La aleación se solubiliza con solución de hidróxido de sodio seguida de una acidificación con ácido nítrico. Con grandes cantidades de sílice, es aconsejable, filtrar la sílice y proceder con el filtrado de la manera normal.

El cobre es determinado por formación de un complejo con el dietilditiocarbamato en solución amoniacal.-

Los metales insolubles en amoniacal son mantenidos en solución por el uso del ácido cítrico.

El método utilizado para cobre entre porcentajes de 0 a 1 % y de 0 a 5 % es el siguiente:

Para aleaciones que contienen hasta uno por ciento de cobre se toma medio gramo de aleación, y para concentraciones mas altas de cobre, se toman proporcionalmente menores cantidades de aleación.

Se colocan en un erlenmeyer de 250 ml. y agregar 20 ml. de solución de hidróxido de sodio al 10%. Calentar hasta completar el ataque y acidificar después con 10 ml. de ácido nítrico y hervir luego la solución, eliminando vapores nitrosos.

Enfriar a la temperatura ambiente y llevar a 100 ml. con agua.-De esta dilución se tomaran dos veces porciones alícuotas de 10 ml. y se procede así:

Solución para el blanco: a los 10 ml. anteriores, se le agregan 10 ml. de solución de citrato de amonio, 10 ml. de solución de hidróxido de amonio, 10 ml. de goma acacia y se llevan a 100 ml. con agua destilada.-

Solución coloreada: a los otros 10 ml anteriores agregarles 10 ml. de citrato de amonio en solución, luego 10 ml. de solución de hidróxido de amonio, 10 ml. de solución de goma acacia, y luego 40 ml. de agua. Se agita bien y se agrega 10 ml. de solución de dietilditiocarbamato de sodio y finalmente llevar a un volumen de 100 ml. con agua.-

Llevar al colorímetro, colocando en una cuba la solución en blanco, y en la otra la solución coloreada, realizandose la medida, utilizandose el filtro I₃ y las cubas de 2 cm.

Luego se procede a interpolar la medida en la curva de calibración, que fué realizada de la siguiente manera:

Curva de calibración para el cobre, entre un porcentaje de 0 a 1% y 0 a 5%.-

Se toman 0,50 gramos de cobre H.N.P. y se disuelve en 10 ml. de ácido nítrico, y hervir hasta eliminación de vapores nitro-

ses, llevando luego a un litro con agua.-Se toman luego 50 ml. de esta solución y se llevan a 500 ml. con agua. De esta solución se toman porciones alicuotas de 1,2,3,4, y así hasta 10 ml. y con cada una de ellas se procede de la siguiente manera: se agregan 2 ml. de hidróxido de sodio al 10 por ciento y un ml. de ácido nítrico, y luego se colorea la solución como anteriormente fué dicho para la solución coloreada.

Al mismo tiempo se prepara una solución en blanco con los reactivos usados pero excluyendo la solución de cobre.

Reactivos utilizados:

Soda caustica.....Solución al 10 %.

Acido nítrico.....densidad 1,42,

Citrato de amonio.....a 500 gr. de acido cítrico se lo agregan 500 ml. de hidróxido de amonio (d:0,88) y se lleva, una vez solubilizado a un litro con agua.-

Hidróxido de amonio..... 200 ml. de hidróxido, de amonio (d: 0,88) se lleva a un litro con agua.-

Coloide..... 1 gramo de goma acacia es disuelto en 100 ml. de agua caliente, y la solución se lleva a 200 ml. con agua.-

**Diethylthiocarbamate..... 0,5 gramos se llevan a
de sodio
250 ml. con agua.-**

Cobre..... cobre H.H.P.

Notas:

**Para cantidades mas altas de cobre debe tomarse proporcio-
nalmente menores cantidades de aloación original y no
por dilución final de la solución.-**

**No es aconsejable dejar la solución mas tiempo del
necesario, en la cuba de viario, pues el citrato, tiende a
atacar el viario. Este puede ser removido, dejando la cuba
empobrecida durante la noche con ácido nítrico.**

Acerca de la cantidad mínima de solución de dietil-
ditiocarbamato de sodio que es necesario agregar .-

Antes de proceder a la realización de la curva de calibración se procedió a hacer una serie de determinaciones con el fin de estudiar la influencia de la concentración de reactivo en la solución. Para ello se siguió la misma técnica dada anteriormente, tomándose siempre 10 ml. de la solución de cobre, es decir su máxima concentración, y cantidades crecientes de reactivo, preparado al 0,2 %, en porciones 0,5 ; 1; 2; 3; 4 y 5 ml.-

Llevado al colorímetro, trabajando con el filtro L₃, del modo habitual, se observa que el color parece estabilizarse, entre los tres y los cinco ml. de reactivo, pues las diferencias de lecturas caen dentro del error experimental. Los 10 ml. de solución de cobre corresponden a una cantidad de 0,0005 gr. de cobre, y teniendo en cuenta, que en el método se trabaja sobre 0,5 gr. de aleación, y haciéndose la determinación sobre una parte alícuota que corresponde a 0,05 gr., nuestro cobre se hallaría en una concentración del 1 % respecto del aluminio. Como esta cantidad de 0,0005 gr. de cobre es la máxima que se va a determinar en el colorímetro parecería que con 5 ml. de solución de dietilditiocarbamato al 0,2 % se tendría suficiente cantidad.-

Para verificar si en la aleación, también eran suficientes los 5 ml. de la solución de dietilditiocarbamato de sodio, pues las determinaciones anteriores se hicieron sobre una solución de cobre puro, se procedió a atacar y colorear un aluminio por el método general.

Llevado al colorímetro, los datos fueron los siguientes:
0,24 - 0,257 - 0,25 - 0,268 - 0,259 - 0,245 - 0,24
cuyo promedio es: 0,25:

que llevado a la curva y interpolado nos da 0,000111 gr. de cobre.

Como se había atacado 1,2431 gr. de aluminio, llevándose a 250 ml. de los que se tomaron 10 ml. que llevaron al matraz de 100 ml. para colorearlo, se tiene:

250: 1,2431: : 10 : x es decir 0,0497 gr. de aluminio,
por lo tanto cobre se encuentra en un porcentaje de

$$0,0497: 0,00011: : 100 : x \quad x:0,22\%$$

Se tomó nuevamente otros 10 ml. de aluminio, pero esta vez se le agregó 4 ml. de la solución de cobre utilizada en la curva de calibración. Llevado al colorímetro, los datos fueron:

0,65 - 0,64 - 0,635 - 0,65 - 0,62 - 0,64 - 0,64 - 0,63
cuyo promedio es: 0,637

o sea interpolado 0,000289 gr. de cobre, que representan, con respecto al aluminio un por ciento de:

$$0,0497:0,00029 :: 100 : x \quad x: 0,58 \%$$

debiendo el dato, teniendo en cuenta que los cuatro ml. de la solución de cobre representan 0,00020 gr. de cobre, ser de:

$$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ gr.} + 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ gr.} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ gr.}$$

o sea un por ciento de:

$$497 \cdot 10^{-4} : 3,1 \cdot 10^{-4} :: 100 : x \quad x: 0,62 \%$$

Es decir el dato esta dando el cobre por defecto, en un 0,04 % respecto del aluminio y en 6,8 % respecto del cobre.-

Se volvió a realizar lo mismo, tomando siempre los 10 ml. de aluminio, pero esta vez elevando los cuatro ml. de la solución de cobre, que se habian agregado la vez anterior, a 6 ml.

Llevado al colorimetro los datos fueron:

$$0,81 - 0,79 - 0,78 - 0,80 - 0,80$$

cuyo promedio es 0,796

que interpolado en el grafico de calibración de $3,6 \cdot 10^{-4}$ gr. de cobre lo que representa con respecto al aluminio un por ciento de:

$$497,2 \cdot 10^{-4} : 3,6 \cdot 10^{-4} :: 100 : x \quad x: 0,72 \%$$

Teniendo en cuenta que los 6 ml. de la solución de cobre representan $3 \cdot 10^{-4}$ gr. de cobre, el dato debia ser:

$$1,1 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = 4,1 \cdot 10^{-4}$$

y por lo tanto un por ciento de :

$$497,2 \cdot 10^{-4} : 4,1 \cdot 10^{-4} :: 100 : x \quad x: 0,829 \%$$

Se ve que el dato por defecto se va haciendo mas visible pues ahora el error ya es del 0,1 % respecto del aluminio y del 12 % respecto del cobre.-

Para comprobar si esto es debido a falta de dietilditiocarbamato de sodio, se volvió a tomar 10 ml. de aluminio, incorporándole nuevamente los 6 ml. de solución de cobre pero esta vez agregándole 10 ml. de solución de dietilditiocarbamato de sodio, en vez de los 5 ml. anteriores.

Los datos fueron :

$$0,90 - 0,89 - 0,905 - \dots, \text{ cuyo promedio es } 0,898$$

o sea, interpolado $4,1 \cdot 10^{-4}$ gr. de cobre, que representan respecto del aluminio un porcentaje de :

$$497,2 \cdot 10^{-4} : 4,1 \cdot 10^{-4} :: 100 : x \quad x: 0,83$$

dato practicamente igual al que debiamos obtener.-

Por lo tanto vemos que los cinco ml. eran insuficientes para la muestra, debiendo agregarse 10 ml. de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 0,2 % para obtener datos correctos.-

Variación de la intensidad de luz transmi-
tida con el tiempo

Como las determinaciones abarcan un cierto período de tiempo, con el fin de conocer la exactitud del trabajo realizado, y por ser mucho mas comodo, tener toda la, serie de muestras preparadas antes de llevarlas a leer al colorimetro, se realizaron las siguientes experiencias.

Se tomaron tres distintas cantidades, de la solución de cobre utilizada, en la curva de calibración, tales que estuviesen comprendidas dentro de esta curva, y llevandolas a matraces de 100 ml. se procedió a colorearlas del modo habitual, llevando luego a volumen.

De estos matraces se iran tomando luego las distintas porciones necesarias para efectuar las medidas en el colorimetro en varios períodos de tiempo.

Con estas lecturas se calcularán sus promedios, y con estos se hallará luego un promedio final para cada dilución. Se calculará cuanto representa en gr.deCu las diferencias entre este promedio final y los promedios correspondientes a los distintos tiempos.-

Se calculará también que por ciento representa esta cantidad de Cu con respecto al Cu que se determinó.-

Muestra	Tiempo	Lecturas	Promedio Im
1	0°	59-57-58-59-59-56-58 58-57-60-58-60-58-	58,2
	15°	58-59-59-60-59-60-61 58-61-57-61-60-61-	59,5
	36°	58-56-57-60-57-59-57 57-58-58-56-56-	57,4
	52°	57-60-57-57-59-57-57 57-57-57-	57,5
	114°	60-55-55-57-61-56-60 55-55-60-55-54-	56,9
	17h.	58-58-59-58-59-	58,4
2	0°	25-23-23-25-23-22-22 20-23-23-25-24-24-	23,2
	22°	28-24-26-24-26-26-25 25-25-26-25	25,4
	45°	25-23-23-25-26-24-23 25-24-23-	24,1

Muestra	Tiempo	lecturas	Promedio I _m
	78'	24-26-23-24-23-26-26- 25-23-24-24-	24,3
	98'	24-27-25-25-24-25-26- 25-26-25-25-	25,1
	16h	24-23-24-25-	24,
3	0'	15-15-16-16-18-15-18- 16-16-17-15-	16,1
	25'	18-18-18-18-16-18-16- 16-16-17-15-	16,9
	48'	19-15-17-17-16-17-16- 17-18-17-	16,9
	78'	18-18-17-18-19-19-19- 18-18-16-18-	18
	16h	16-17-16-17-	16,5

Los promedios I fueron pasados a sus logaritmos cambiados de signo para obtener K.-

Muestra	Tiempo	Promedio K	Promedio	Error absolu- to en fr. de Cu	Error relati- vo con respec- to al Cu
1	0°	0,235	0,236	-0,0046.10 ⁻⁴	-0,4 %
	15°	0,225		-0,0511.10 ⁻⁴	-4,8 %
	35°	0,241		+0,0232.10 ⁻⁴	+2,2 %
	52	0,240		+0,0185.10 ⁻⁴	+1,7 %
	114	0,245		+0,0418.10 ⁻⁴	+3,9 %
	17h	0,233		-0,0139.10 ⁻⁴	-1,3 %
2	0°	0,633	0,612	+0,0975.10 ⁻⁴	+3,5 %
	22°	0,594		-0,0836.10 ⁻⁴	-3,0 %
	45°	0,618		+0,0278.10 ⁻⁴	+1,0 %
	78°	0,613		+0,0046.10 ⁻⁴	+0,16 %
	98°	0,599		-0,0604.10 ⁻⁴	-2,2 %
	16h	0,620		+0,0371.10 ⁻⁴	+1,3 %
3	0°	0,793	0,773	+0,0929.10 ⁻⁴	+2,6 %
	25°	0,772		-0,0046.10 ⁻⁴	-0,13 %
	48°	0,772		-0,0046.10 ⁻⁴	-0,13 %
	78°	0,744		-0,1347.10 ⁻⁴	-3,8 %
	16h	0,784		+0,0511.10 ⁻⁴	+1,4 %

_____ muestra 1
 - - - - - " 2
 - - - - - " 3



Diferencias en gr de Cu en diversos tiempos :-

Curva de calibración.-

Para la realización de la curva de calibración, su peso 0,5014 gr. de cobre H.H.P. y se ataca con 30 ml. de ácido nítrico uno en tres, llevando luego a ebullición, eliminando vapores nítricos, y luego a un 1000 ml. con agua. De aquí se toma 50 ml. y se lleva a matraz de 500 ml., tomando, luego de esta dilución 1,2, 3, 4,.....10 ml. y llevando a matraz de 100 ml. se le agrega 2 ml. de hidróxido de sodio al 10 %, 1 ml. de ácido nítrico, 10 ml. de cítrico de amonio, 10 ml. de hidróxido de amonio, 10 ml. de goma, y 40 ml. de agua. Se agitó en espiral para impedir la formación de espuma, que luego dificultaría el enrase, y se agregó 10 ml. de solución de dietiltiliocarbamato de sodio. Todos estos reactivos fueron preparados según ya se dijo anteriormente.- Las determinaciones fueron hechas contra un blanco preparado exactamente igual, pero excluyendo la solución de cobre. Se utilizó la cuba de dos cm. y el filtro 13.- Las cantidades de cobre colocadas en cada uno de los matraces son las siguientes:

0,5014 gr.: 1000 ml.:x : 50 ml.

x: 0,0250 gr. de cobre que son llevados a 500 ml.

$$500 \text{ ml.} : 0,0250 \text{ gr.} : : 1 \text{ ml.} : x$$

$x: 5,0.10^5$ que se encuentran en un ml. de nuestra dilución.

Es decir que en los matraces tendremos la siguientes cantidades de cobre:

1 ml.....	$0,5.10^{-4}$	6 ml.....	$3,0.10^{-4}$
2 ml.....	$1,0.10^{-4}$	7 ml.....	$3,5.10^{-4}$
3 ml.....	$1,5.10^{-4}$	8 ml.....	$4,0.10^{-4}$
4 ml.....	$2,0.10^{-4}$	9 ml.....	$4,5.10^{-4}$
5 ml.....	$2,5.10^{-4}$	10 ml.....	$5,0.10^{-4}$

Y teniendo en cuenta, que en el método general se parte de 0,5 gr. de muestra que se llevan a 100 ml. de los que luego se tomarán 10 ml. que son los que se procederán a colorear llevando nuevamente a volumen en matraz 100 ml., se tendría el Cu en los siguientes porcentajes.

1 ml.....	0,1 %	6 ml.....	0,6 %
2 ml.....	0,2 %	7 ml.....	0,7 %
3 ml.....	0,3 %	8 ml.....	0,8 %
4 ml.....	0,4 %	9 ml.....	0,9 %
5 ml.....	0,5 %	10 ml.....	1,0 %

Llevadas al colorímetro estas distintas diluciones, las medidas fueron:

Conc. de Cu en gr. por 100 ml.	Lecturas	Promedio de K
$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,101-0, 115-0, 116-0, 105 0,106-0, 101-0, 103-0, 101 0,115-0, 121-0, 131-0, 127	0,112
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,226-0, 186-0, 236-0, 256 0,249-0, 226-0, 246-0, 247	0,234
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,342-0, 322-0, 322-0, 330 0,332-0, 340-0, 340	0,332
$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,445-0, 403-0, 403-0, 433 0,450-0, 430-0, 433	0,432
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,585-0, 559-0, 570-0, 559 0,565-0, 565-	0,567
$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,668-0, 686-0, 688-0, 681 0,676-0, 684-	0,680

Conc. de Cu en gr. por 100 ml.	Lecturas	Promedio de K
3,510 ⁻⁴	0,804-0,754-0,763-0,774	0,780
	0,794-0,773-0,759-0,794	
	0,788-0,784-0,794	
4,0.10 ⁻⁴	0,890-0,890-0,900-0,890	0,893
	0,890-0,900-	
4,5.10 ⁻⁴	1,000-1,000-0,970-0,970	0,976
	0,975-0,960-0,980-0,980	
	0,970-0,960-	
5,0.10 ⁻⁴	1,070-1,075-1,080-1,080	1,076
	1,075-1,080-	

Y con estos datos promedios se procedió a trazar la curva de calibración, que como se puede ver nos dá una recta bastante bien compensada.-

Esc.: 0,1 div : 1,5 cm

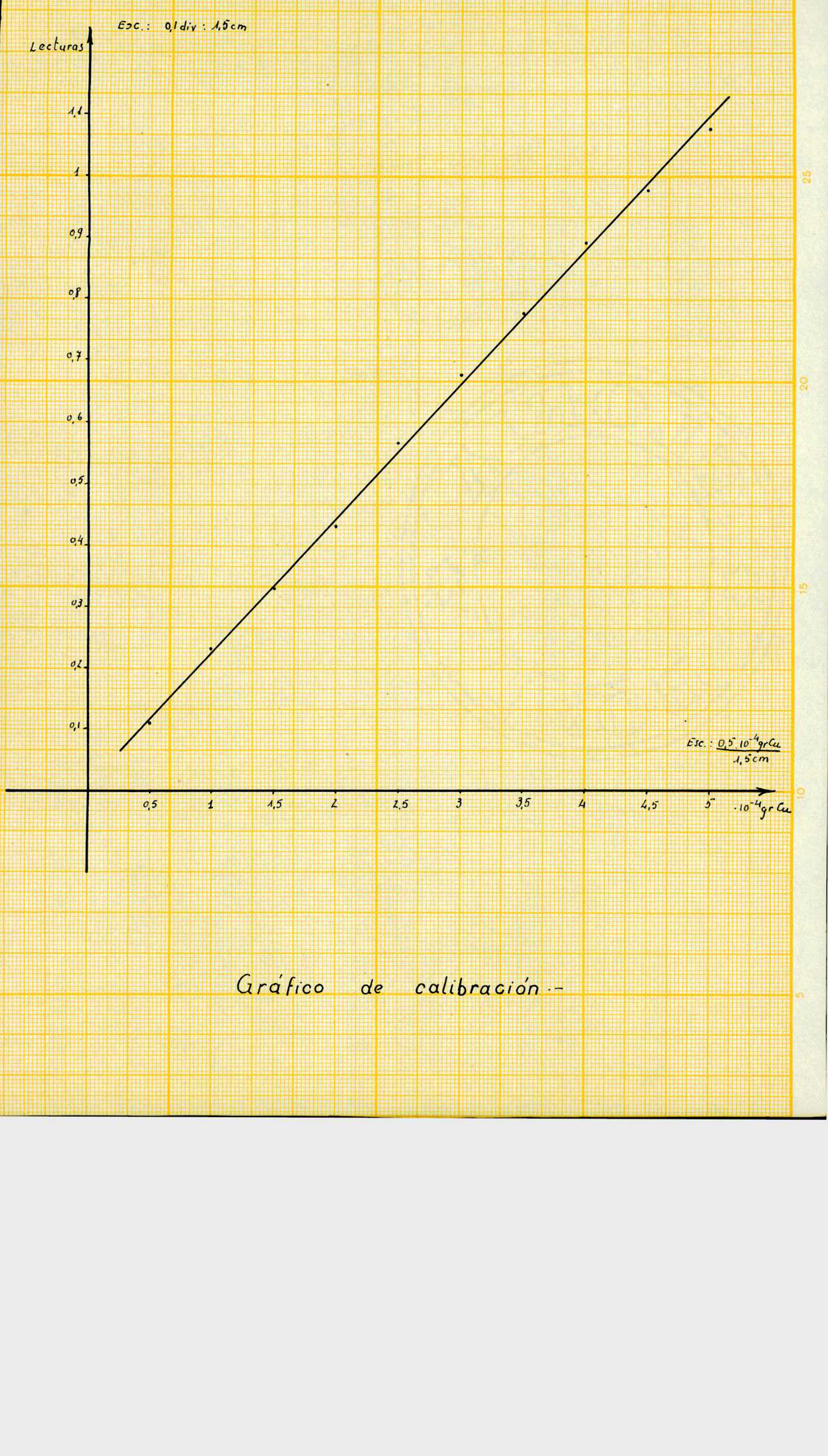
Lecturas

1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1

0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5 $\cdot 10^{-4}$ gr Cu

Esc.: $\frac{0,5 \cdot 10^{-4} \text{ gr Cu}}{1,5 \text{ cm}}$

Gráfico de calibración -



Vamos a calcular los errores cometidos en la determinación de la curva de calibración tomándolos entre los datos obtenidos a partir de la recta compensada y los datos promedios obtenidos de la experiencia.-

Estos son :

Conc. de Cu en gr. por 100 ml.	Dato promedio	Dato rec- ta	Error absoluto en gr. de Cu	Error relativo con respecto al Cu
$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,112	0,1166	$-0,021 \cdot 10^{-4}$	- 4,1 %
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,234	0,2266	$+0,034 \cdot 10^{-4}$	+ 3,3 %
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,332	0,3353	$-0,012 \cdot 10^{-4}$	- 0,85 %
$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,432	0,4410	$-0,040 \cdot 10^{-4}$	- 2,0 %
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,567	0,5533	$+0,061 \cdot 10^{-4}$	+ 2,4 %
$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,680	0,6633	$+0,089 \cdot 10^{-4}$	+ 2,9 %
$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,780	0,7700	$+0,045 \cdot 10^{-4}$	+ 1,3 %
$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,893	0,8800	$+0,060 \cdot 10^{-4}$	+ 1,5 %

Conc. de Cu en gr. por 100 ml.	Dato pro- medio	Dato reo- ta	Error absolu- to en gr. de Cu	Error relati- vo con respec- to del Cu
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,976	0,9880	$- 0,052 \cdot 10^{-4}$	$\approx 1,1 \%$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	1,076	1,0986	$- 0,100 \cdot 10^{-4}$	$\approx 2,0 \%$



Gráfico del error por ciento de Cu.-

Interferencias de algunos elementos.-

Se procedió a estudiar las reacciones que distintos elementos daban con la solución de dietilditioocarbamato de sodio.-

Para ello se utilizó el método general.-

Se tomarán tales cantidades del catión elegido que de haber estado contenidos en la alación original nos hubiese representado porcentajes adecuados.- Se procedió luego a incorporarles los reactivos del mismo modo que el utilizado en la realización de la curva de calibración.-

Con los elementos que no dan hasta cierto porcentaje, reacción coloreada, con la solución de dietilditioocarbamato, se procedió a colocarlos en presencia, uno de otros, para comprobar si seguían no dando la reacción.

Las experiencias fueron las siguientes:

Interferencia del manganeso

Para comprobar si el catión manganeso, nos acusaba reacción coloreada con el dietilditiocarbamato de sodio, se preparó una solución de manganeso, a partir de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pesando 1,3631 gr. y llevando a 1000 ml., es decir que un ml. de esta solución corresponde a $3,3 \cdot 10^{-4}$ gr. de manganeso.

Se trabajó con las siguientes cantidades :

1)	1ml.	"	"	$3,3 \cdot 10^{-4}$	gr.	de Mn
2)	2ml.	"	"	$6,7 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "
3)	3ml.	"	"	$10 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "
4)	4ml.	"	"	$13 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "
5)	5ml.	"	"	$16 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "
6)	6ml.	"	"	$20 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "
7)	10ml.	"	"	$33 \cdot 10^{-4}$	gr.	" "

Se realizaron las coloraciones del modo habitual, para todas estas diluciones. Teniendo en cuenta que en el método original se parte de 0,5 gr. de aluminio, para llevar a 100 ml. de donde luego se toman 10 ml., estas cantidades corresponden a los siguientes porcentajes de manganeso respecto del aluminio :

1)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	0,68%	2)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	1,34%
3)	$10 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	2,01%	4)	$13 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	2,68%
5)	$16 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	3,35%	6)	$20 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	4,03%
7)	$33 \cdot 10^{-4}$	gr.	. . .	6,8%					

Realizadas estas experiencias, podemos observar que no presentan coloraciones apreciables al Pulfrich todas estas concentraciones que abarcan desde el 0,6 al 6 % de manganeso respecto del aluminio.

Interferencia del titanio:

Para comprobar si el catión titanio, tampoco nos causa reacción con la solución de dietilditiocarbamato de sodio, se partió de una solución de SO_4Ti tal que 1 ml. de ella correspondía a $5 \cdot 10^{-4}$ gr. de TiO_2 o a $2,9 \cdot 10^{-4}$ gr. de Ti, de la que se tomó 10 ml. y se llevó a 100 ml. Es decir que 1 ml. de esta solución corresponde a $2,9 \cdot 10^{-5}$ gr. de Ti. Se trabajó con las siguientes cantidades:

- | | | | |
|----------|-------------------|--------------------|-----------|
| 1) 1 ml. | que corresponde a | $3 \cdot 10^{-5}$ | gr. de Ti |
| 2) 2 ml. | " " | $6 \cdot 10^{-5}$ | gr. " " |
| 3) 3 ml. | " " | $9 \cdot 10^{-5}$ | gr. " " |
| 4) 4 ml. | " " | $12 \cdot 10^{-5}$ | gr. " " |
| 5) 5 ml. | " " | $15 \cdot 10^{-5}$ | gr. " " |

Se realizaron las reacciones del modo habitual, para todas estas cantidades, que corresponderían, supuesto hallarse originalmente en la aleación, a los siguientes porcentajes con respecto al aluminio:

- | | | | |
|-------------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| 1) $3 \cdot 10^{-5}$ gr..... | 0,06 % | 2) $6 \cdot 10^{-5}$ gr... | 0,12 % |
| 3) $9 \cdot 10^{-5}$ gr..... | 0,18 % | 4) $12 \cdot 10^{-5}$ gr... | 0,24 % |
| 5) $15 \cdot 10^{-5}$ gr..... | 0,3 % | | |

Realizadas estas experiencias podemos comprobar que no presentan coloraciones apreciables al Pulfrich todas estas diluciones que como ya vimos abarcan hasta el 0,3 por ciento respecto del aluminio.- En la dilución cinco, podemos observar un muy ligero color amarillento.-

Interferencia del magnesio.-

Para investigar si el catión magnesio nos interfiere en la reacción con la solución de dietilditiocarbamato de sodio se preparó una solución de Mg. al 0,1 gr/l de la que se tomaron los siguientes ml.:

- 1) 1 ml. que corresponde a $1 \cdot 10^{-4}$ gr. de Mg.
- 2) 3 ml. " " " $3 \cdot 10^{-4}$ gr. " "
- 3) 5 ml. " " " $5 \cdot 10^{-4}$ gr. " "
- 4) 7 ml. " " " $7 \cdot 10^{-4}$ gr. " "
- 5) 10 ml. " " " $10 \cdot 10^{-4}$ gr. " "

Se realizaron las reacciones para todas estas cantidades, del modo habitual. Como en el caso de tratarse de la aleación se parte de 0,5 gr. para llevar a 100 ml. y luego tomar lo ml., estas cantidades de Mg. supuestas hallarse en presencia de la aleación, se encontraría en los siguientes porcentajes respecto del aluminio:

- | | | | |
|-------------------------------|-------|----------------------------|-------|
| 1) $1 \cdot 10^{-4}$ gr..... | 0,2 % | 2) $3 \cdot 10^{-4}$ gr... | 0,6 % |
| 3) $5 \cdot 10^{-4}$ gr..... | 1 % | 7) $7 \cdot 10^{-4}$ gr... | 1,4 % |
| 5) $10 \cdot 10^{-4}$ gr..... | 2 % | | |

Realizadas estas experiencias, podemos observar que no dan coloraciones, todas estas diluciones, que abarcan desde el 0,2 al 2 por ciento de magnesio respecto del aluminio.-

Interferencia de: Manganeso+titanio

Habiendo ya comprobado la no influencia del Mn y del Ti, aisladamente y hasta cierto porcentaje, con la solución de distilditiocarbamato de sodio, procederemos ahora a comprobarlo cuando se hallan en presencia.-

Para ello tomaremos dos veces 1,2,3,4,5, y 6 ml. de la solución de Mn mencionada anteriormente y le incorporaremos a una serie 1 ml. de nuestra solución de Ti, también ya mencionada, y a la otra serie 5 ml.-

1)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	gr. de Mn	+	$3 \cdot 10^{-5}$	gr. de Ti
2)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
3)	$10,0 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
4)	$13,4 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
5)	$16,7 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
6)	$20,1 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
7)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	$15 \cdot 10^{-5}$	gr. de Ti
8)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
9)	$10,0 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
10)	$13,4 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
11)	$16,7 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"
12)	$20,1 \cdot 10^{-4}$	gr. " "	+	"	"

Se realizaron las experiencias con estas doce distintas diluciones. Teniendo en cuenta que en el método general se parte de 0,5 gr. de aleación, para llevar a 100 ml. y luego tomar 10 ml. estas cantidades de manganeso y de titanio se encontrarían con respecto al supuesto aluminio en los siguientes porcentajes:

1) Mn.....0,68 % ; Ti0,06 %	7) Mn.....0,68 % ;Ti..0,3%
2) Mn.....1,34 % ; "	8) Mn.....1,34 % ; " "
3) Mn.....2,01 % ; "	9) Mn.....2,01 % ; " "
4) Mn.....2,68 % ; "	10) Mn.....2,68 % ; " "
5) Mn.....3,35 % ; "	11) Mn.....3,35 % ; " "
6) Mn.....4,03 % ; "	12) Mn.....4,03 % ; " "

Hasta estas concentraciones no se observaron coloraciones apreciables al Pulfrich.-

Interferencia del aluminio:

Se atacó un aluminio de buena pureza, según el método general, es decir 1,1050 gr. se atacaron con 45 ml. de hidróxido de sodio al 10 %, calentando para completar el ataque.- Una vez terminado éste y ya en frío, se le incorporó 45 ml. de ácido nítrico, diluyendo a 200 ml. e hirviendo para eliminar vapores nitrosos.-

De esta dilución se tomó 10 ml. y se procedió a agregarle los reactivos, según el método general, considerando tener el 100 % de concentración de Al.-

Da un tenue color apreciable apenas al Pulfrich, que lo consideró debido al Cu que pueda contener y otras impurezas, concluyendo que el aluminio no moleste en la determinación del Cu.-

Interferencia de: manganeso+titanio+aluminio:

Habiendo ya estudiado el efecto del Mn y del Ti aislada-
mente y juntos, vamos a hacerlo ahora en presencia de alu-
minio.-

Para ello se atacó un aluminio según el método general, y
utilizando las soluciones de Mn y Ti anteriormente mencio-
nadas se realizaron experiencias con diversas diluciones,
llegandose hasta la siguiente combinación:

10 ml. de Al	que corresponde a	$55,5 \cdot 10^{-3}$ gr. de Al
10 ml. de Mn	"	" $3,35 \cdot 10^{-3}$ gr. de Mn
3 ml. de Ti	"	" $9,0 \cdot 10^{-5}$ gr. de Ti

correspondiendo respecto del aluminio, el manganeso el 6,8 %
y el titanio el 0,18 %.-

Llevado al colorímetro su medida fué:

0,06 - 0,06 - 0,06 - 0,06

mientras que el aluminio sin haberle incorporado el manganeso
y el titanio, llevado al colorímetro dió de lecturas:

0,06 - 0,07 - 0,065 - 0,075 - 0,05

Es decir, hasta aquí, el efecto no es apreciable.-

Interferencia del cinc:

Para comprobar la influencia del cinc, se preparó a partir de $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, una solución que contiene 0,1 gr. por litro, de cinc.-

Después de probar con distintas diluciones, siempre coloreandolas del modo habitual, se comprobó que con seis ml. de esta dilución, nos daba un ligero precipitado blanco lechoso. Estos seis ml. corresponden a $6 \cdot 10^{-4}$ gr. de Zn.-

Suponiendo que en el análisis de la aleación se parte de 0,5 gr., los que se llevan a 100 ml. para luego tomar 10 ml. esta cantidad de cinc se hallaría con respecto al supuesto aluminio en un porcentaje del 1,1 %.-

Llevado al colorímetro su medida fue la siguiente:

0,07 - 0,06 - 0,075 - 0,07

Hacemos notar que en el matraz que contiene esta solución ya coloreada se siente olor a sulfuro, lo que nos podría estar indicando una descomposición del dietilditiocarbamato.-

Interferencia del níquel:

Para comprobar si el níquel interfiere en la reacción con el dietil itiocarbamato de sodio, se comenzó por preparar una solución de Ni puro.-

Para ello se partió de $\text{NO}_3 \text{Ni}$, higroscópico, que se disolvió en agua, agregando amoníaco y precipitando con dimetilglioxima, se redisolvió con agua y NO_3H y se volvió a precipitar. Calcinado, pesado como ONi , se tomó con NO_3H y diluyó. Se tiene así una solución de concentración de 0,005 gr. por litro, se tomaron las siguientes cantidades:

- 1) 10 ml que corresponde a $0,5 \cdot 10^{-4}$ gr. de Ni
- 2) 15 ml " " " $0,7 \cdot 10^{-4}$ gr. " "
- 3) 40 ml. " " " $2 \cdot 10^{-4}$ gr. " "

Se realizaron las coloraciones del modo habitual. Teniendo en cuenta que en el método general se parte de 0,5 gr. de alcañón, estas cantidades se encontrarían con respecto al aluminio en los siguientes porcentajes:

- 1) $0,5 \cdot 10^{-4}$ gr.....0,1 %
- 2) $0,7 \cdot 10^{-4}$ gr...0,14 %
- 3) $2 \cdot 10^{-4}$ gr.....0,4 %

Observamos que el níquel al 0,1 por ciento respecto del alumi-

nio nos produce un muy ligero color amarillo, pero no apreciable al Pulfrich.-

Al 0,4 por ciento respecto del aluminio, ya es mas perceptible y llevado al Pulfrich, su medida fué:

0,11 - 0,09 - 0,09 - 0,105 - 0,12

es decir que ya nos esta interfiriendo.-

Realizada una experiencia con $10,10^{-4}$ gr. de Ni, es decir el veinte por ciento, respecto del supuesto aluminio, nos dió un precipitado opalescente, color amarillo verdoso.-

Interferencia del hierro.-

Para comprobar si el hierro nos acusaba reacción coloreada con la solución de dietilditiocarbamato de sodio, se preparó una solución de hierro tal que un ml. correspondía a 0,001 gr. de hierro.-Se tomo de esta dilución y se llevó a 1000 ml.-

Los siguientes ml. corresponden a :

1) 30 ml. que corresponden a	0,3.	10^{-4}	gr. de Fe
2) 25 ml. " "	0,25.	10^{-4}	gr. " "
3) 13 ml. " "	0,13.	10^{-4}	gr. " "
4) 10 ml. " "	0,10.	10^{-4}	gr. " "
5) 0,5ml. sol. orig."	5	10^{-4}	gr. " "

Se realizaron las coloraciones del modo habitual para todas estas diluciones. Teniendo en cuenta que en el metodo original se parte de 0,5 gr. de muestra, estas cantidades de hierro corresponderian a los siguientes porcentajes con respecto al aluminio :

1) $0,3 \cdot 10^{-4}$ gr. . . .	0,06%	2) $0,25 \cdot 10^{-4}$ gr. . . .	0,05%
3) $0,13 \cdot 10^{-4}$ gr. . . .	0,02%	4) $0,10 \cdot 10^{-4}$ gr. . . .	0,02%
5) $5 \cdot 10^{-4}$ gr. . . .	1 %		

Observamos que ya al 0,02 por ciento del hierro respecto del aluminio comenzamos a notar una coloración amarilla algo marron, y que el color producido por el hierro al uno por ciento respecto del aluminio, varia desde un color amarillo fuerte con algo de marron, hasta un rojo vinoso al cabo de 20' y que se puede sentir un fuerte olor a sulfuro, lo que nos estaria indicando una descomposición del dietil-ditiocarbamato.-

Conclusiones.-

Después de haber realizado toda esta serie de experiencias, podemos sacar las siguientes conclusiones de todos los puntos que nos propusimos tratar :

Acerca de la influencia de la cantidad de dietilditiocarbamato de sodio, determinando cual debe ser la cantidad a agregar, podemos decir que cuando la reacción se realiza con el cobre procedente de la aleación, el cual puede llegar a tener un valor de $5 \cdot 10^{-4}$ gr., siguiendo el método mencionado se deberá utilizar 10 ml. de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 0,2 por ciento.-

Acerca de la variación en función del tiempo de la intensidad de la luz transmitida, no encontramos una variación neta a la sensibilidad del Pulfrich, correspondiendo la mayor diferencia encontrada entre el promedio final y el promedio de las lecturas a una hora dada, al 4,8 por ciento de error respecto del cobre que se estaba determinando.-

Con respecto a la curva de calibración y su error vemos que ésta es una recta bien compensada y que su error cae perfectamente dentro del error colorimétrico, siendo el máximo error encontrado del 4 por ciento con respecto al cobre.-

En cuanto a la interferencia de otros elementos, podemos decir que en las condiciones de la experiencia: el Mn estudiado hasta el 6% respecto de la aleación no interfiere; el Ti estudiado hasta el 0,3 % tampoco, lo mismo que el Mg estudiado hasta el 2 % .En las experiencias realizadas con manganeso y titanio en conjunto tampoco se observa interferencia. El aluminio, considerándolo 100 por ciento, no interfiere. El Mn, el Ti y el Al en conjunto tampoco. El Fe al 0,02 por ciento ya nos empieza a interferir; el Zn al 1 por ciento respecto de la aleación también , lo mismo que el Ni al 0,4 por ciento.-

Bibliografía .-

Haywood and Wood .- Metallurgical Analysis .-

Ludwig Heilmeyer ,Jena .- Colorimetría de los líquidos coloreados orgánicos por medio del fotómetro gradual de Pulfrich. (Traducción del trabajo alemán publicado en el "Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden" Abt.11, Teil 2/11,p.2337-2366.1929.)

Mellan .-organic reagents in inorganic analysis .-

Scott .-Standard Methods of Chemical Analysis .-

Snell .-Colorimetric methods of analysis .-

Yoe and Sarver .-Organic analytical reagents .-

R. L. Lamm

Jalvin P. Linn