

Tesis de Posgrado

Colorimetría de berilio con p-nitrobenceno-azo-orcinol : Purificación del colorante y determinación de la relación molar del complejo formado

Huguet, Juan Luis

1955

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. 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:

Huguet, Juan Luis. (1955). Colorimetría de berilio con p-nitrobenceno-azo-orcinol : Purificación del colorante y determinación de la relación molar del complejo formado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0836_Huguet.pdf

Cita tipo Chicago:

Huguet, Juan Luis. "Colorimetría de berilio con p-nitrobenceno-azo-orcinol : Purificación del colorante y determinación de la relación molar del complejo formado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0836_Huguet.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

La purificación del colorante permite simplificar la preparación de soluciones de reactivo de concentración constante.-Además a igual sensibilidad los blancos son menos coloreados lo que disminuye la magnitud de los errores en el método colorimétrico.-

Con el reactivo purificado se establece, utilizando el método de Job, aplicado a la espectrofotometría por Vosburgh y Cooper, que en las condiciones del método colorimétrico, se forma un solo complejo muy disociado en el que la relación molar berilio/colorante es 1:1.-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

COLORIMETRIA DE BERILIO CON p-NITROBENCENO-AZO-ORCINOL
PURIFICACION DEL COLORANTE Y DETERMINACION DE LA
RELACION MOLAR DEL COMPLEJO FORMADO

TESIS.º '836

Trabajo de Tesis presentado
para optar al título de
Doctor en Química, por:

JUAN LUIS HUGUET

- 1955 -

Agradezco al Señor Secretario General de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, Capitán de Navío Don Pedro E. Iraolagoitia, el apoyo prestado a este trabajo el cual fué realizado en el Laboratorio de Química General y Analítica de la Comisión.

Es un grato deber para mí expresar mi reconocimiento al Dr. Arturo E. Cairo, padrino de esta Tesis, por el interés demostrado en la realización de este trabajo.

INTRODUCCION

Entre los reactivos colorimétricos usados para la determinación de microcantidades de berilio (1,3,5,6,14,18,20) se destaca el p-nitrobenceno-azo-ercinol, por su especificidad y alta sensibilidad.

Este compuesto fué sintetizado y usado por primera vez en la identificación de berilio en el año 1934 (11).- Posteriormente se lo aplicó a la investigación (9,10) y determinación fotométrica (13, 17) de berilio en minerales y aleaciones.- La determinación se realiza agregando el colorante disuelto en hidróxido de sodio N/10 a una solución de berilio en un buffer de hidróxido de sodio y ácido bórico y midiendo la densidad óptica de la solución, respecto de un blanco - en los alrededores de $514 \text{ m}\mu$ de longitud de onda.-

Durante la aplicación del método se encontró que la pendiente de las curvas de calibración variaba al cambiar de lote de colorante y al modificar la técnica de preparación de las soluciones de reactivo a partir del mismo lote de colorante. Este se debe a que los colorantes no son puros y en las condiciones usuales de la colorimetría

el exceso de reactivo (debido a que forma con el berilio un complejo muy disociado como se demuestra posteriormente) no es suficiente para alcanzar la zona en que la densidad óptica se hace independiente del mismo; de utilizarse en esa zona, la extinción de los blancos sería demasiado elevada.-

Se encontró que los colorantes utilizados tenían una pureza de 31 y 60% respectivamente, y que una parte de las impurezas era insoluble en hidróxido de sodio N/10 por lo que se aisló la fracción del colorante soluble en dicho medio.- A partir de esta fracción cuya pureza era de 70% pudo obtenerse el colorante puro por recristalización en alcohol metílico eliminando previamente algunas impurezas por adsorción sobre alúmina activada.-

Se establecieron como criterios de pureza la cromatografía sobre alúmina y la espectrofotometría del complejo formado con berilio.-

Con el colorante purificado se determinó la relación molar berilio/colorante, en el complejo formado en las condiciones del método colorimétrico, aplicando el método de Job de la variación continua extendido a la espectrofotometría por Vosburgh y Cooper (7,8,22) se verificó que en dichas condiciones se forma un solo complejo muy disociado en el que la relación molar berilio colorante es 1:1

PARTE EXPERIMENTAL

I - Aparatos y Reactivos.-

Espectrofotómetro.- Todas las determinaciones espectrofotométricas

fueron hechas con un espectrofotómetro Unicam S.P. 500.-

Alúmina.- En los ensayos cromatográficos se utilizó alúmina - Merck para análisis de adsorción cuantitativa según Wislicenus y Merck para análisis de adsorción según Brockmann.-

Solventes.- Todos los solventes usados en la cromatografía y la cristalización fueron purificados según técnicas clásicas (21)

p-Nitrobenceno-azo-orceinol.- B.D.H. "Spot test reagent" y Hopkin and Williams "organic reagent for metals".-

Solución tipo de berilio I.- (400 γ de berilio por ml).1,108 g de óxido de berilio espectrográficamente puro y previamente calcinado hasta constancia de peso a 1.000^o C se pasan a un vaso, agregan 5 ml de ácido sulfúrico p.a. ($\delta = 1,84$) y se calienta en baño de arena, cubriendo el vaso con un vidrio de reloj, hasta total eliminación del exceso de ácido. Se deja enfriar, se agregan 100 ml de agua destilada y 5 ml de ácido sulfúrico p.a. ($\delta = 1,84$), se calienta hasta total disolución y lleva a un litro con agua destilada.-

Solución tipo de berilio II (100 γ de berilio por ml) 0,277 g. de óxido de berilio se tratan de igual manera que en el caso anterior y se lleva al mismo volumen final.-

Solución tipo de berilio III (10 γ de berilio por ml.) Se prepara en el momento por dilución de la solución anterior.-

Aclaraciones:

Todas las soluciones de colorantes utilizadas para las determinaciones espectrofotométricas salvo en los casos en que se indi

ca su preparación, fueron obtenidos por agitación del colorante finamente molido, en hidróxido de sodio N/10 durante tres horas, llevando a volumen con hidróxido de sodio N/10 y filtrando luego por embudo de Büchner con papel de filtro doble, uno SS 589³ y otro Wathman 54.-

Los colorantes puros y "solubles en hidróxido de sodio" se disolvieron en hidróxido de sodio N/10 y se llevaron a volumen con la misma solución. -

Cuando se da el peso de colorante impuro utilizado en las determinaciones espectrofotométricas, este se refiere a la cantidad que se tendría en los ml de solución agregados, si el colorante fuera totalmente soluble.-

En todas las determinaciones, el orden de agregado de reactivo fué: 1) hidróxido de sodio 2 N; 2) solución tipo de berilio; 3) ácido bórico 0.64 M; 4) solución de colorante; 5) agua hasta el volumen final.-

El hidróxido de sodio indicado incluye el que se agrega con la solución de colorante, y a las soluciones a que se agregó solución tipo berilio se añadió además el hidróxido necesario para neutralizar el ácido sulfúrico de la misma.-

II - Influencia de la concentración de reactivo en la espectrofotometría.-

Se prepararon soluciones con un volumen final de 25 ml que contenían 3,00 ml de hidróxido de sodio 2 N, 5 ml de ácido bórico 0,64 M, 1,00 ó 0,50 ml de la solución tipo sulfato de berilio

(10 γ de berilio por ml) y cantidades variables de solución de colorante B.D.H. (0,25 mg por ml).

Se determinó; la densidad óptica de las soluciones anteriores a 525 $m\mu$ de longitud de onda, en cubetas de 2 cm y respecto de blancos idénticos a las soluciones pero sin berilio.-

Los resultados se representan en la Figura 1.-

III - Fracción "soluble en hidróxido de sodio N/10"

a) Extracción

Un gramo de colorante Hopkin and Williams, finamente molido, se pasó a un vaso de dos litros, se agregó un litro de solución de hidróxido de sodio N/10 y se mantuvo en agitación. A intervalos de 10 minutos se sacaron muestras de 20 ml, se filtraron y de los filtrados se tomaron 10,0 ml que se diluyeron a 50,0 ml con hidróxido de sodio N/10.-

Se hicieron determinaciones de la densidad óptica del complejo de berilio respecto de los blancos y de los blancos respecto del agua, en cubetas de 1 cm, a 514 $m\mu$ de longitud de onda.

Las soluciones contenían, en un volumen final de 25,0 ml, 3,00 m. de hidróxido de sodio 2 N, 5,00 ml de ácido bórico 0,64 M, 2,5 ml de solución tipo de berilio (400 γ de berilio por ml) y 3,75 ml de las soluciones del colorante anteriormente preparado.-

Los resultados representados en la Figura 2, indican que la fracción sensible al berilio pasa totalmente a solución a los treinta minutos y un tiempo mayor de agitación sólo aumenta la extracción

de impurezas, como lo demuestra el mayor valor de los blancos.-

b) Preparación

El colorante finamente molido se pasó a un vase y se agregó hidróxido de sodio N/10 (1 litro de solución por gramo de colorante). Se agitó durante 30 minutos y se filtró por papel de filtro doble, uno S.S. 589³ y otro Wathman N° 54. El filtrado se neutralizó con ácido clorhídrico N, agregándose 2 ml en exceso.

El colorante precipita en forma de copos rojizos que se filtran con por placa Jena 25 G.4 ó por embudo de Büchner utilizando papel S.S. 589³. Las aguas madres son de color ligerante amarillento que no se intensifica mayormente por alcalinización, lo que demuestra que la precipitación es casi completa.-

Se lavó el precipitado tres veces con agua destilada, y la placa o papel se colocó en estufa a 80°C. Al cabo de aproximadamente una hora el precipitado pudo desprenderse fácilmente y se pasó a un pesafiltro donde se molió parcialmente, y se llevó a estufa a 80°C hasta constancia de peso.-

El porcentaje de soluble así obtenido (sin contar las pérdidas mecánicas) varió de 33 a 35% para el Hopkin and Williams y de 70 á 83% para el B.D.H.-

IV - Criterios de Pureza.

a) Cromatografía.

Experiencias preliminares realizadas sobre papel demostraron que el "soluble en hidróxido de sodio" podía ser separado en dos fracciones, lo que se consiguió con una columna de celulosa activada.

De estas dos fracciones, solo una es sensible al berilio, y se demostró que aun podía ser revuelta por adsorción sobre alúmina activada (4,19), lo que descartó la cromatografía sobre papel como criterio de pureza.-

Los cromatogramas desarrollados en columna de alúmina según Wislicenus y alúmina según Brockmann mostraron cuatro bandas perfectamente diferenciadas, que se denominaron A, B, C y D a partir de la base de la columna.-

De las dos alúminas ensayadas se prefirió la primera, puesto que la fracción sensible al berilio exhibe en la otra un molesto efecto de doble zona (15,16) y es afectada por la alcalinidad de este tipo de alúmina.-

Se usaron en estas experiencias columnas de 1,5 cm de diámetro por 30 cm de altura. La alúmina se agregó en suspensión en una mezcla de partes iguales de acetona y benceno, en porciones de 0,5 g compactando cada una de ellas con ayuda de una suave presión de aire; la altura de la alúmina fué de 15 cm.-

Cada cromatograma se desarrolló con 25 mg de colorante disueltos en 10 ml de una mezcla de acetona y benceno de igual composición que la anterior, y el desarrollo se completó con 10 ml de una mezcla de acetona y metanol en partes iguales.-

La incorporación del colorante y su posterior desarrollo se realizaron con ayuda de una suave presión de aire.-

Se analizaron muestras de colorantes B.D.H. y Hopkin and Williams y las fracciones de los mismos "solubles en hidróxido de sodio".-

Las bandas A, B, C y D aparecen en todas las muestras ensayadas ..
tanto en presencia de aire cuanto en atmósfera de nitrógeno.-
Se nota que la banda D es mayor en el colorante Hopkin and Williams
mientras que la A y la C, son mayores en el B.D.H.-
La misma relación se observa en los "solubles en hidróxido de so-
dio" correspondientes.-

En la figura 5, pueden verse cromatogramas desarrollados con 25
mg de la fracción "soluble en hidróxido de sodio" del colorante
Hopkin and Williams sobre alúmina según Brockmann (I y II) y so-
bre alúmina según Wislicenus (III y IV).-

I y III muestran el aspecto de la columna inmediatamente después
de incorporado el colorante, y II y IV luego del desarrollo.-

Se obtuvieron las fracciones correspondientes a las bandas A, B y
C, por secado al vacío de los eluatos respectivos.-

Para obtener la fracción D, se extruyó la columna separándose la
alúmina ocupada por dicha banda. Esta alúmina se agitó con 20 ml
de hidróxido de sodio N/10, se filtró y el filtrado se neutrali-
zó con ácido clorhídrico N; el precipitado obtenido se centrifugó
lavó y secó al vacío a 70°C.-

Con las cuatro fracciones resultantes, se ensayó la sensibilidad
al berilio en las condiciones del método colorimétrico utilizando
1 mg de berilio.-

Solamente la fracción C resultó sensible, y cuando se desarrolló
un cromatograma con la misma, en las condiciones anteriores, se
obtuvo una sola banda de aspecto y comportamiento idénticos a la C
original.-

La fracción A es completamente insoluble en hidróxido de sodio N/10, pese a lo cual acompaña al colorante "soluble" en dicho medio (del cual fué obtenido) y a sus soluciones en hidróxido de sodio, lo que se comprobó estrayéndola de las mismas con benceno. Este se debe probablemente a la propiedad de formar suspensiones muy finas, difíciles de filtrar.-

De acuerdo con las experiencias anteriores, se deduce que la cromatografía en columna con alúmina activada como adsorbente puede usarse como criterio de pureza. En cambio no resulta adecuada como método de preparación del colorante puro, a causa de que la fracción sensible al berilio se adsorbe muy fuertemente y las cantidades recuperadas son muy pequeñas, pero puede usarse para eliminar la fracción D en una etapa intermedia de la purificación. Algunas de las fracciones no sensibles al berilio están formadas por más de una sustancia, pero su separación no se consideró de interés para el presente trabajo.-

b) Espectrofotometría.-

Se prepararon cuatro series de cuatro soluciones cada una.

Las soluciones de cada serie tenían en un volumen final de 25,0 ml 3,0 ml de hidróxido de sodio 2 N, 5 ml de ácido bórico 0,64 N y cantidades variables de colorante Hopkin and Williams (0,250; 0,500, 0,750 y 1,000 mg). Cada serie llevaba respectivamente 0,100, 0,200, 0,500 y 1,00 mg de berilio.-

Se leyó la densidad óptica de las soluciones, respecto de blancos idénticos a ellas pero sin berilio en cubetas de 1 cm y a 514 $m\mu$ de longitud de onda.-

El colorante se agregó en solución de 0,25 mg por ml . En las series con 0,100, 0,200 y 0,500 mg de berilio este se agregó en solución de 100 γ por ml y en las con 1,00 mg en solución de 400 γ por ml .-

Se comprobó que, con cantidades de berilio superiores a 200 γ en 25,0 la densidad óptica del complejo formado con el colorante es función lineal de la concentración de éste y que cuando las cantidades son del orden de 1,00 mg en 25,0 ml la densidad óptica del complejo es casi independiente de la concentración de berilio.- En estas condiciones, la espectrofotometría del complejo, puede usarse como criterio cuantitativo de comparación de las distintas purezas de los colorantes.-

Se prepararon dos soluciones en hidróxido de sodio N/10 de cada uno de los colorantes originales y dos de cada uno de los "solubles en hidróxido de sodio" correspondientes.-

Estas últimas fueron obtenidas a partir de solubles preparados independientemente.

De cada una de las soluciones se tomaron tres fracciones iguales y se hizo la determinación espectrofotométrica en condiciones análogas a las anteriores, con 1 mg de berilio.

Los resultados se dan en la Tabla 1.-

De las densidades ópticas referidas a 0,500 mg de colorante (columna 6, Tabla 1), se deduce: 1) el contenido en principio activo del colorante B.D.H. es aproximadamente el doble, -que el del Hopkin and Williams; 2) los solubles en hidróxido de sodio son más puros que los colorantes respectivos, en especial en el colo

rante Hopkin and Williams, en el que el "soluble en hidróxido de sodio tiene 2,4 veces más principio activo que el colorante original; 3) la reproducibilidad de los "solubles en hidróxido de sodio" es mayor en el colorante Hopkin and Williams que en el B.D.H. debido a que en este último el insoluble forma suspensiones difíciles de filtrar que lo impurifican en proporción variable.- Este último se confirma por el hecho de que la fracción "soluble del colorante B.D.H." mostró en los cromatogramas mayor proporción de la fracción A insoluble en hidróxido de sodio N/10.-

TABLA 1

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA PUREZA DE DIVERSOS COLORANTES

Colorante	Concen- tración mg/ml	Volumen Tomado ml	mg de coloran te en el volu men tomado mg	Densi- dad Optica (a)	Densidad Optica Promedio	Densidad óptica referida a 0,500 mg de colorante
Hopkin & williams Original	0,25	3,00	0,75	0,515 0,530 0,525	0,523	0,349
Hopkin & Williams Original	0,25	3,00	0,75	0,540 0,544 0,532	0,539	0,359
B.D.H. Original	0,11	4,00	0,44	0,597 0,600 0,605	0,601	0,683
B.D.H. Original	0,11	4,00	0,44	0,595 0,597 0,600	0,597	0,679
Kopkin & williams Soluble 1	0,09	4,00	0,36	0,621 0,618 0,630	0,623	0,865
Hopkin & williams Soluble 2	0,09	4,00	0,36	0,627 0,622 0,630	0,626	0,869
B.D.H. Soluble 1	0,065	4,00	0,26	0,390 0,389 0,391	0,390	0,750
B.D.H. Soluble 2	0,065	4,00	0,26	0,429 0,429 0,432	0,430	0,827

(a) Las densidades ópticas de la columna 5 se ha determinado tomando distintas fracciones de igual volumen de la solución de cada colorante; cada una es el promedio de tres lecturas en el espectro fotómetro.-

V - Cristalización

Se ensayaron los solventes acetona, éter de petróleo y alcohol metílico, habiéndose adoptado este último por razones de solubilidad y facilidad de cristalización.-

Se probó la cristalización a partir de los colorantes originales y "solubles en hidróxido de sodio" correspondientes, comprobándose que con los primeros es muy difícil la obtención de cristales.-

Con uno de los "solubles en hidróxido de sodio" (el correspondiente al colorante B.D.H.), es posible obtener cristales y por lo tanto a partir de dicho soluble, se obtuvieron 250 mg de colorante cristalizado, con los que se trazó la curva de calibración (Sección VI).-

Esta curva permitió conocer la pureza de los colorantes, determinar en forma aproximada la solubilidad de los cristales, y seguir cuantitativamente, las cristalizaciones posteriores.-

a) Solubilidad aproximada de los cristales.-

Se colocaron 150 mg de cristales en un erlenmeyer de 50 ml, se agregaron 20 ml de alcohol metílico, adaptó un refrigerante a reflujo y se agitó mediante un agitador magnético. Se tomaron dos muestras de 0,10 ml una a los diez y otra a los treinta minutos de agitación, mediante una pipeta con filtro de papel S.S. 589³.-

Se determinó la densidad óptica del complejo formado con berilio, usando 1 mg de berilio y la muestra de colorante tomada.-

Se repitió la operación manteniendo la solución a ebullición. Los datos se dan en la Tabla 2.-

TABLA 2

SOLUBILIDAD APROXIMADA DEL COLORANTE

Tiempo en minutos	Temperatura aproximada °C	Densidad óptica	mg de colorante en la muestra	Concentración mg/ml
10	20	0,22	0,10	1,0
30	20	0,22	0,10	1,0
10	65	1,14	0,50	5,0
30	65	1,10	0,48	4,8

b) Cristalización del colorante B.D.H.

Se colocaron 400 mg del "soluble en hidróxido de sodio" del colorante B.D.H., cuya pureza es de aproximadamente 70% (Sección VI) en un erlenmeyer de 100 ml. Se agregaron 55 ml de alcohol metílico, se adaptó un refrigerante a reflujo y se calentó a ebullición, con agitación durante diez minutos.- Se filtró a través de doble papel S.S. 589³ y se enfrió gradualmente la solución hasta -20°C en un baño de alcohol metílico enfriado con nieve carbónica. Se retiró luego del baño, manteniendo la agitación hasta llegar a 0°C. Se centrifugaron los cristales obtenidos y con una muestra de 0,10 ml de las aguas madres determinose, como en la experiencia anterior, la concentración de principio activo, que resultó de 1,2 mg por ml.-

El rendimiento de la cristalización fue, por lo tanto, aproximadamente de 70%.-

Los cristales obtenidos se recrystalizaron en 40 ml de alcohol metí

lice siguiendo la técnica anterior. La concentración de principio activo en las aguas madres fué de 1,1 mg/ml y el rendimiento de la cristalización de 80% .- Los cristales se secaron al vacío, obteniéndose 140 mg.

e) Cristalización del colorante Hopkin and Williams

Con el "soluble en hidróxido de sodio" del colorante Hopkin and Williams de aproximadamente 75% de pureza (Sección VI) no se pudo obtener cristales directamente debido a la tendencia del colorante a precipitar en forma amorfa y dar soluciones sobresaturadas.-

Este inconveniente fué obviado por adsorción de algunas impurezas (fracción D) en alúmina activada, antes de la cristalización.- Para ello 400 mg del soluble en hidróxido de sodio del colorante Hopkin and Williams se disolvieron en 30 ml de acetona y se pasó la solución a través de una columna de 1,5 por 30 cm que contenía 3 g de alúmina activada según Wislicenus. El percolado se secó al vacío, y la fracción así obtenida, se recristalizó en alcohol metílico siguiendo la técnica anterior. Se obtuvieron 135 mg de cristales.-

Los cristales obtenidos por esta última técnica resultaron cromatográficamente puros, mientras que los obtenidos por cristalización directa, a partir de los "solubles en hidróxido de sodio" del colorante B. D.H., mostraron aún algo de fracción D. Sin embargo, los impurezas deben estar en proporción menos del 2%, puesto que ambos cristales dieron iguales resultados, al ser analizados por el método espectrofotométrico, cuya aproximación es de ese orden.-

En la figura 6 a pueden verse los cristales obtenidos por enfriamiento

lento de la solución y en la 6 b los obtenidos por enfriamiento brusco, siendo estos últimos más claros y de menor densidad aparente.- Los cristales se disuelven instantáneamente en solución de hidróxido de sodio N/10, y no dejan residuo insoluble, de manera que se hace innecesaria la filtración. El color de los blancos preparados a partir de dichas soluciones, es menor que con las soluciones de colorante impuro, a pesar de que la sensibilidad al berilio es mayor. Este hecho permite predecir que los errores debidos a diferencias de concentración entre blanco y solución con berilio en el método colorimétrico serán menores. (2)

VI - Dosaje de colorante

Se disolvieron 50,0 mg de cristales obtenidos a partir del "soluble" del colorante B.D.M. en 500 ml de hidróxido de sodio N/10.

Se preparó una serie de soluciones que contenían en un volumen final de 25,0 ml, 3,0 ml de hidróxido de sodio 2 N, 2,50 ml de berilio, - (400 γ /ml), 5,0 ml de solución de ácido bórico 0,64 M. y cantidades variables de la solución de colorante.- Se determinó la densidad óptica respecto de blancos iguales a las soluciones anterior pero sin berilio, en cubetas de 1 cm y a 514 m μ de longitud de onda. Con los valores obtenidos se trazó la curva de calibración (figura 4). Se procedió exactamente igual con los cristales obtenidos a partir del colorante Hopkin and Williams, pero sólo se prepararon tres soluciones iguales a las anteriores, con 2,60 ml de colorante (0,26 mg).-

Con los valores obtenidos, los promedios de la Tabla 1, y la curva de calibración, se calculó el porcentaje de principio activo de los

colorantes originales y de los obtenidos a partir de éstos.-

Los resultados se dan en la Tabla 3.-

TABLA 3

DOSAJE DE COLORANTE

Colorante	mg en el volumen tomado	Densidad óptica	Principio activo en mg (De la curva de calibración)	Principio Activo %
Hopkin y Williams Original	0,75	0,823	0,230	31
Hopkin y Williams Original	0,75	0,539	0,237	32
B.D.H. Original	0,44	0,601	0,265	60
B.D.H. Original	0,44	0,597	0,263	60
Hopkin y Williams Soluble 1	0,36	0,623	0,275	76
Hopkin y Williams Soluble 2	0,36	0,626	0,274	76
B.D.H. Soluble 1	0,26	0,390	0,175	67
B.D.H. Soluble 2	0,26	0,430	0,190	73
Hopkin y Williams Cristales	0,26	$\frac{0,589(b)}{0,590(b)} = 0,591(b)$	0,260	100

(b) Estas densidades ópticas se determinaron tomando distintas fracciones de igual volumen de la solución del colorante; cada una es el promedio de tres lecturas en el espectrofotómetro.-

VII - Relación molar colorante/berilio en el complejo formado

Con el colorante purificado se procedió a determinar la relación

molar del complejo formado en las condiciones del método colorimétrico aplicando el método de Job de la variación continua (7,8,22).

a) Curvas espectrofotométricas del complejo de berilio.

A fin de seleccionar las distintas longitudes de onda a usar, se construyeron las curvas espectrofotométricas del complejo de berilio, a distintas relaciones molares.-

Se prepararon cuatro soluciones de volumen final 25,0 ml que contenían 2,80 ml de solución de hidróxido de sodio 2 N, 5,0 ml de ácido bórico 0,64 M, 0,50 mg de colorante y 35 γ , 16,5 γ , 8,2 γ y 5,5 γ de berilio respectivamente. La relación molar colorante/berilio en estas soluciones es de 0,5:1, 1:1, 2:1 y 3:1 para un peso molecular del colorante de 273.-

Se determinó la densidad óptica de las soluciones anteriores respecto de un blanco idéntico a ellas pero sin berilio, a distintas longitudes de onda. Los resultados se representan en la Figura 7-a.

b) Determinación de la relación molar.

Se preparó una serie de soluciones de volumen final 25,0 ml que contenían 5,0 ml de ácido bórico 0,64 M, 2,25 ml de hidróxido de sodio 2 N y cantidades de colorante y berilio tales que la suma de sus molaridades era constante e igual a $1,6 \times 10^{-4}$ en todas las soluciones y la fracción molar $m_{Be} / m_{col} + m_{Be}$ variaba entre 0,1 y 0,9.

Se preparó una serie de blancos idénticos a las soluciones anteriores pero sin berilio.

Como las curvas espectrofotométricas a distintas relaciones molares (figura 7-a) no se cortan, se eligieron arbitrariamente para la determinación las longitudes de onda 500, 510, 525 y 540 m μ

Se determinó la densidad óptica de las soluciones respecto de los blancos a las longitudes de onda elegidas. Los resultados se representan en la Figura 7-b.

Las lecturas a 500 m μ fueron realizadas en cubetas de 1 cm para evitar valores muy grandes de ranura (slit) pero para mayor claridad de la figura los resultados obtenidos fueron multiplicados por cuatro.

La experiencia demuestra que el color desarrollado es debido a la formación de un solo complejo (no hay desplazamiento del máximo al variar la longitud de onda) muy disociado (forma de las curvas) en el que la relación molar colorante/berilio es 1:1 (ubicación del máximo.-

CONCLUSIONES

En la determinación espectrofotométrica de berilio, la densidad óptica del complejo formado es función de la concentración de colorante, aún cuando este se encuentra en las cantidades máximas compatibles con las condiciones experimentales.-

Los reactivos obtenibles en el comercio son impuros, habiéndose encontrado en los dos analizados, contenidos de 31 y 60% respectivamente de principio activo.-

Las impurezas no son sensibles al berilio, lo que permite establecer un método de dosaje de colorante, basado en la determinación espe-

trofotométrica del complejo formado con dicho elemento.-

El colorante puro puede obtenerse a partir de la fracción "soluble en hidróxido de sodio" de estos reactivos por cristalización en alcohol metílico previa adsorción de algunas impurezas con alúmina activada.-

Se establecen como criterios de pureza la cromatografía en alúmina activada, y la espectrofotometría del complejo con berilio.-

La purificación del colorante, permite obtener curvas de calibración constantes, y simplificar la preparación del reactivo. Además los blancos son menos coloreados lo que disminuye la magnitud de los errores en el método colorimétrico.-

La determinación de la relación molar del complejo formado con el berilio, permite demostrar que en las condiciones del método colorimétrico, se forma un solo complejo muy disociado en el que la relación molar berilio/colorante es 1:1.-

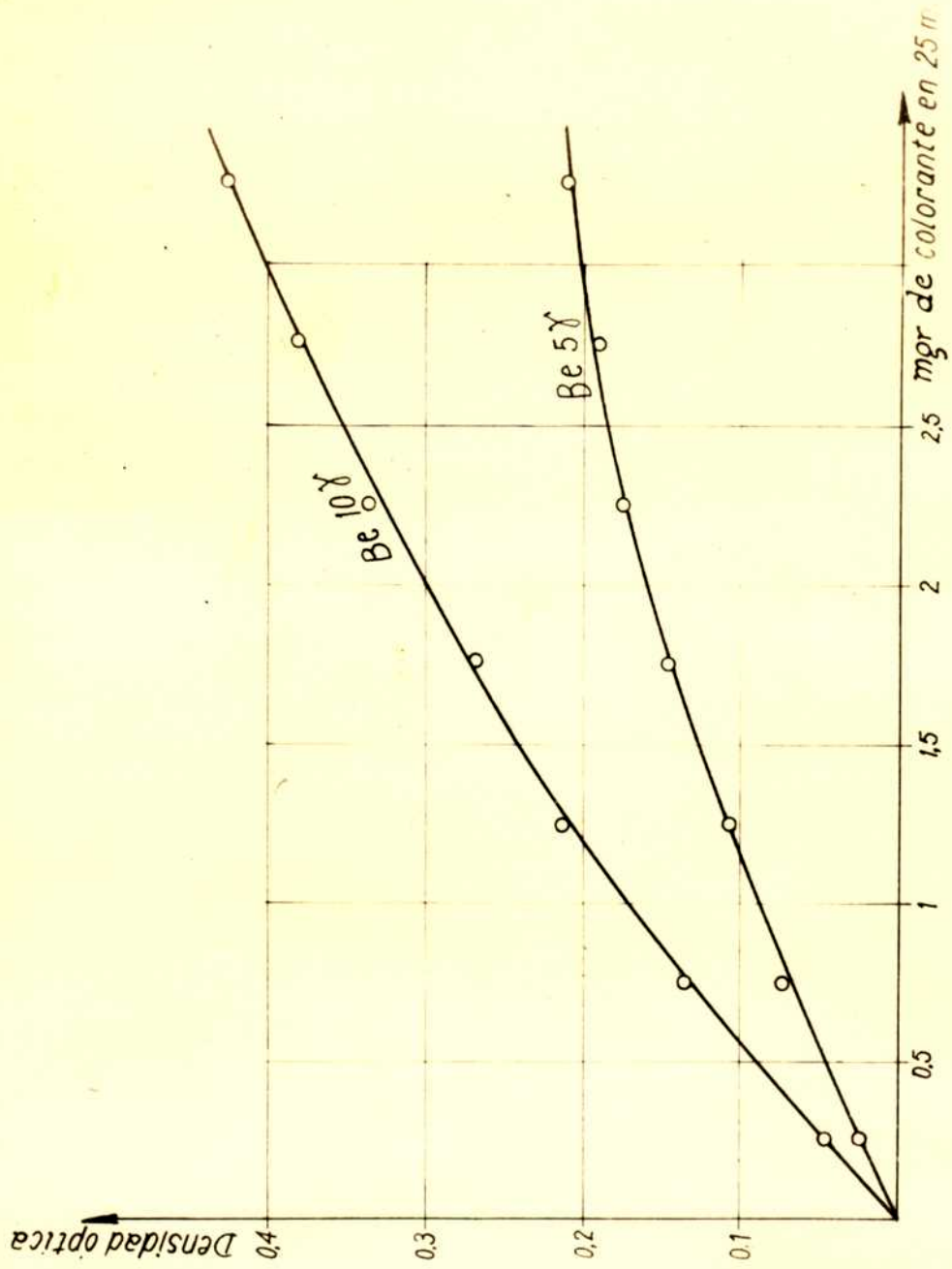


Figura 1

Influencia de la cantidad de reactivo en la colorimetría -

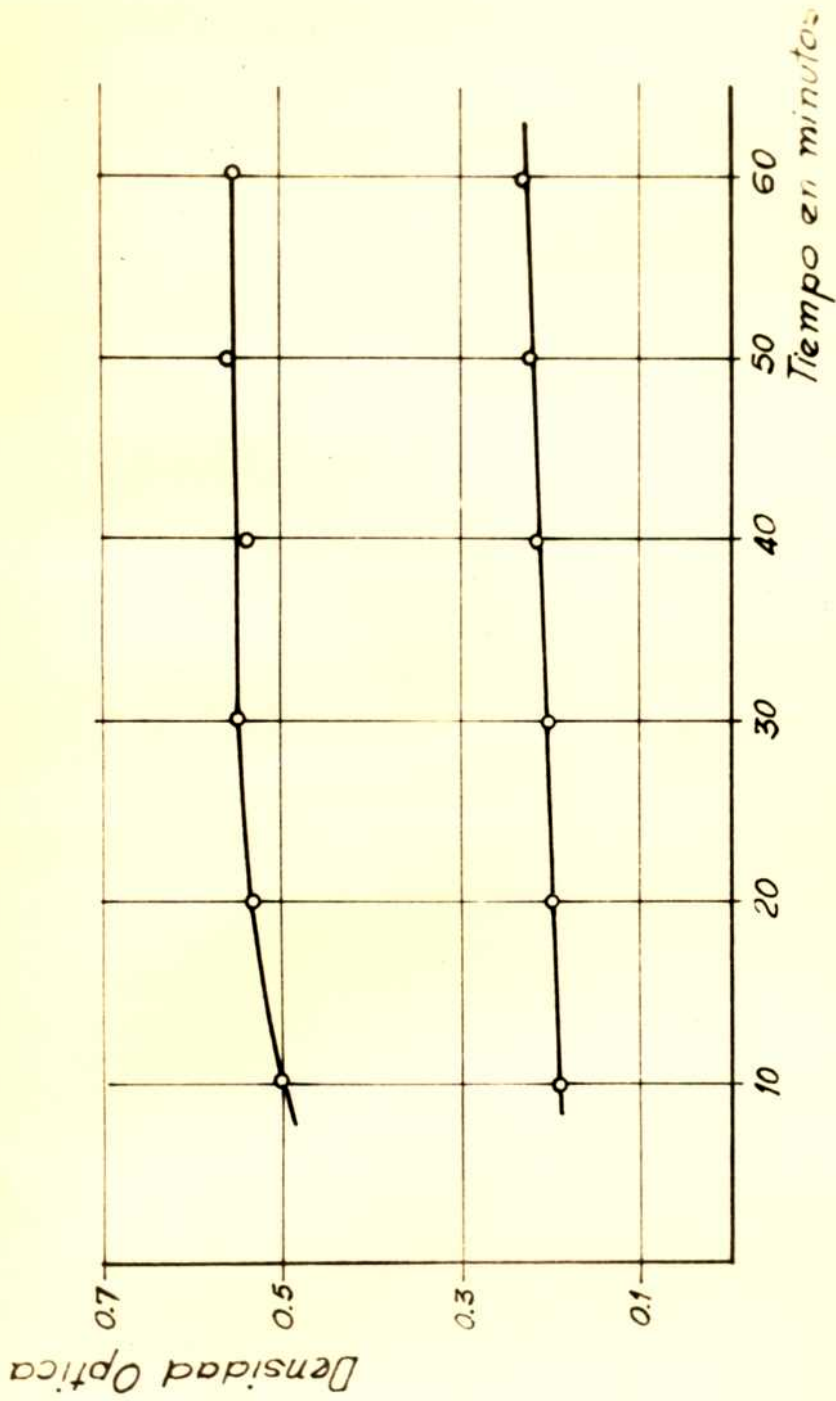


Figura 2

Extracción del colorante con $HONaO.1N$

Curva I: Complejo de Berilio respecto al blanco

Curva II: Colorante respecto al agua

Figura 3-a

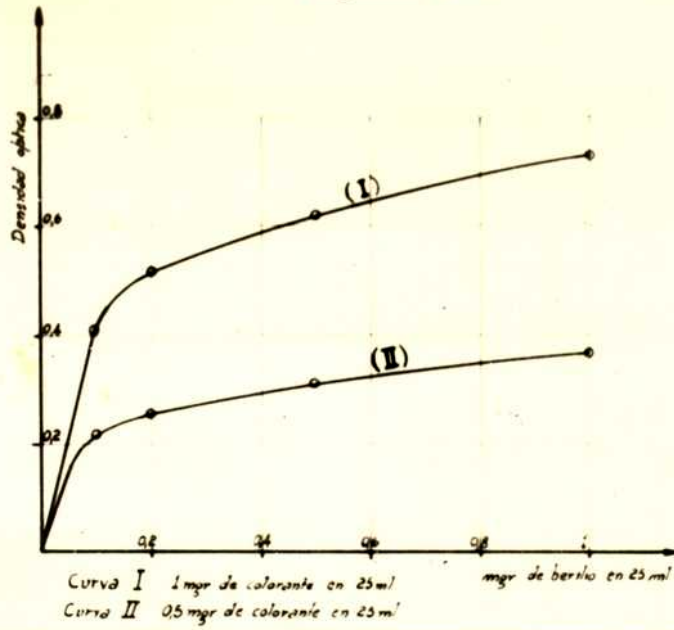


Figura 3-b

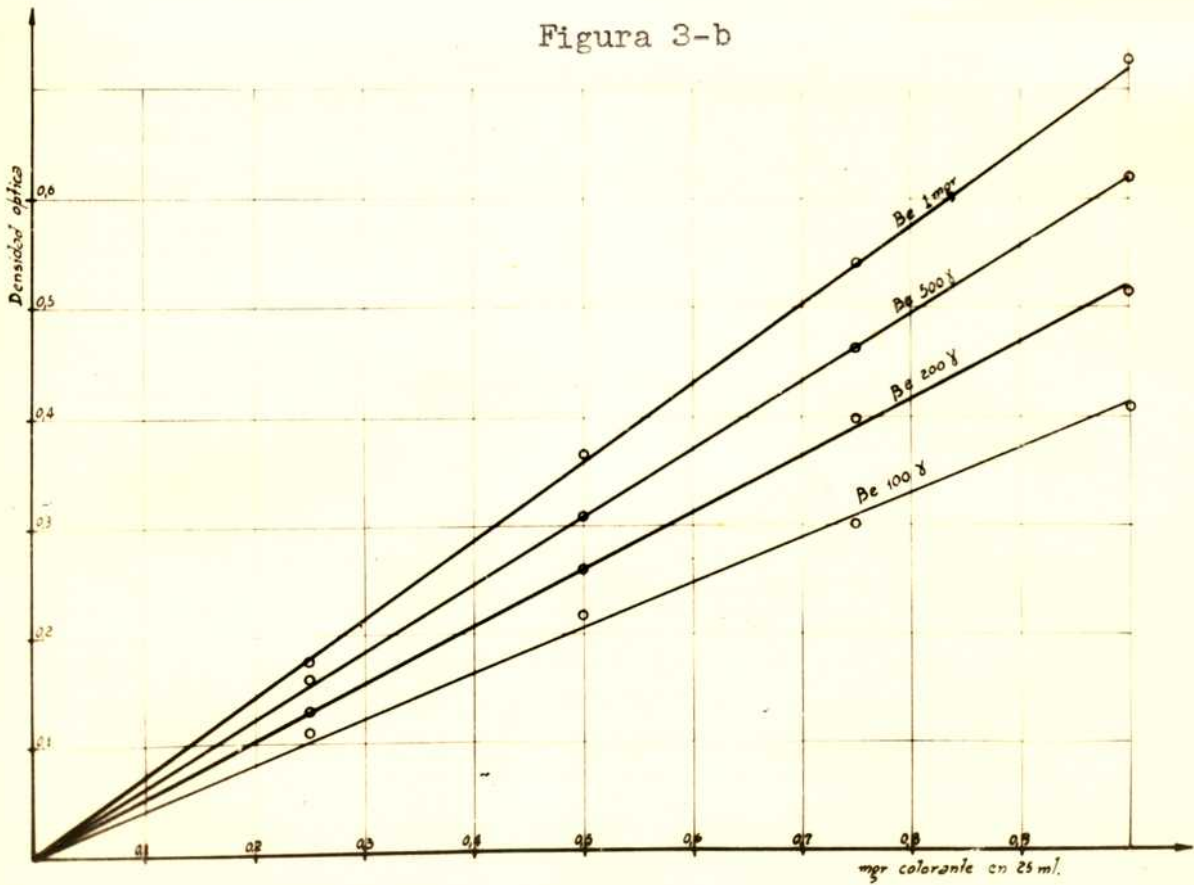


Figura 3

Dosaje de Colorante - Eleccion de la concentracion de Berilio.

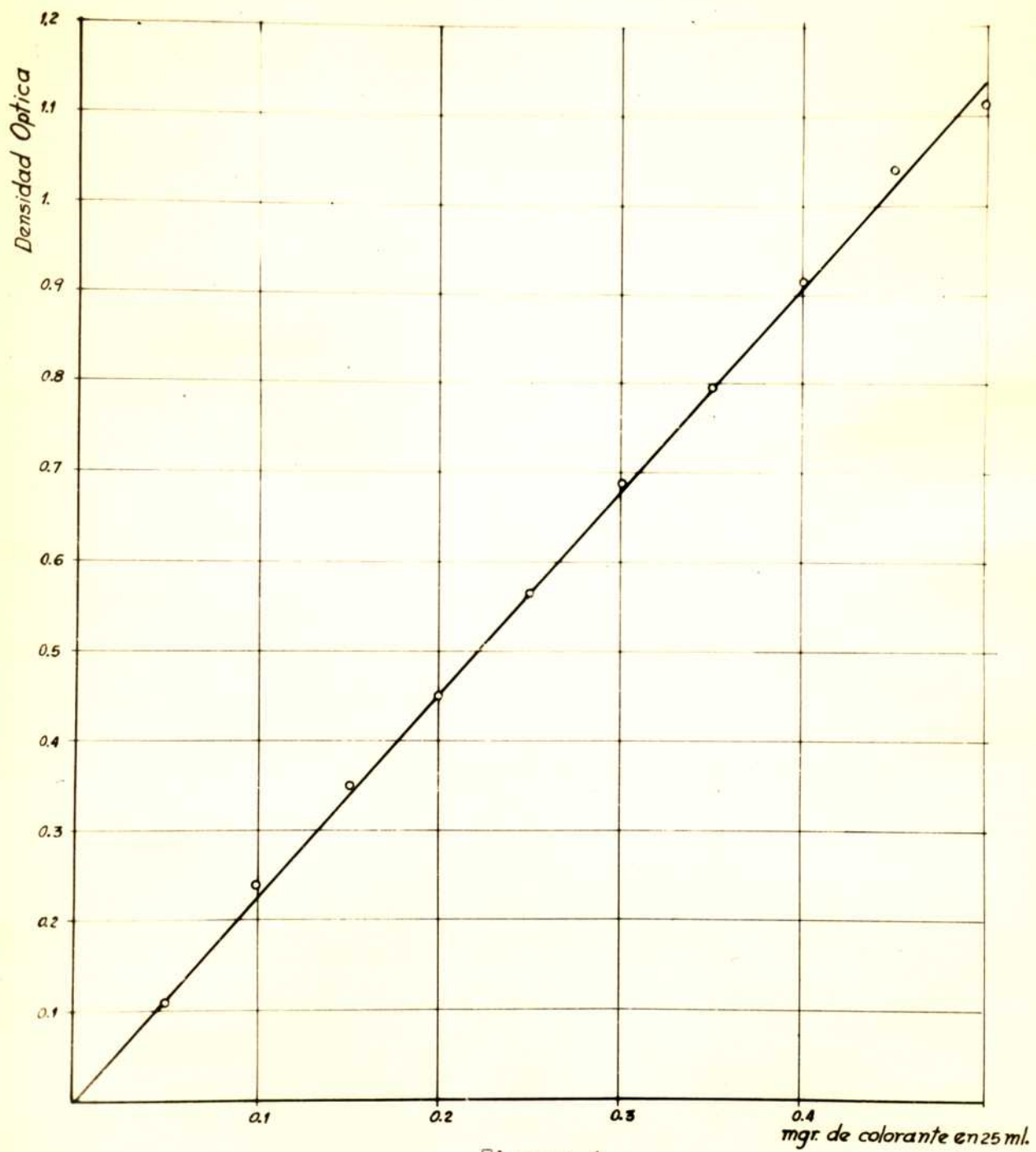


Figura 4

Dosaje de colorante.- Curva de calibración con colorante puro.



FIGURA 5 - Adsorción de la fracción "soluble en hidróxido de sodio" del colorante Hopkin and Williams.

I y III : Incorporado en solución acetona-benceno 50%; II y IV: desarrollado con solución acetona-metanol 50%
Adsorbente: alúmina; I y II: según Brockman; III y IV: según Wislicenus.

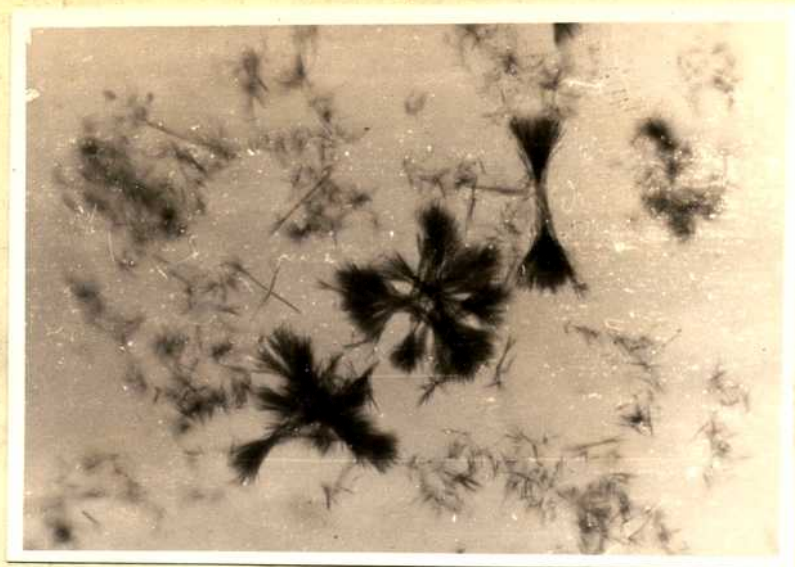


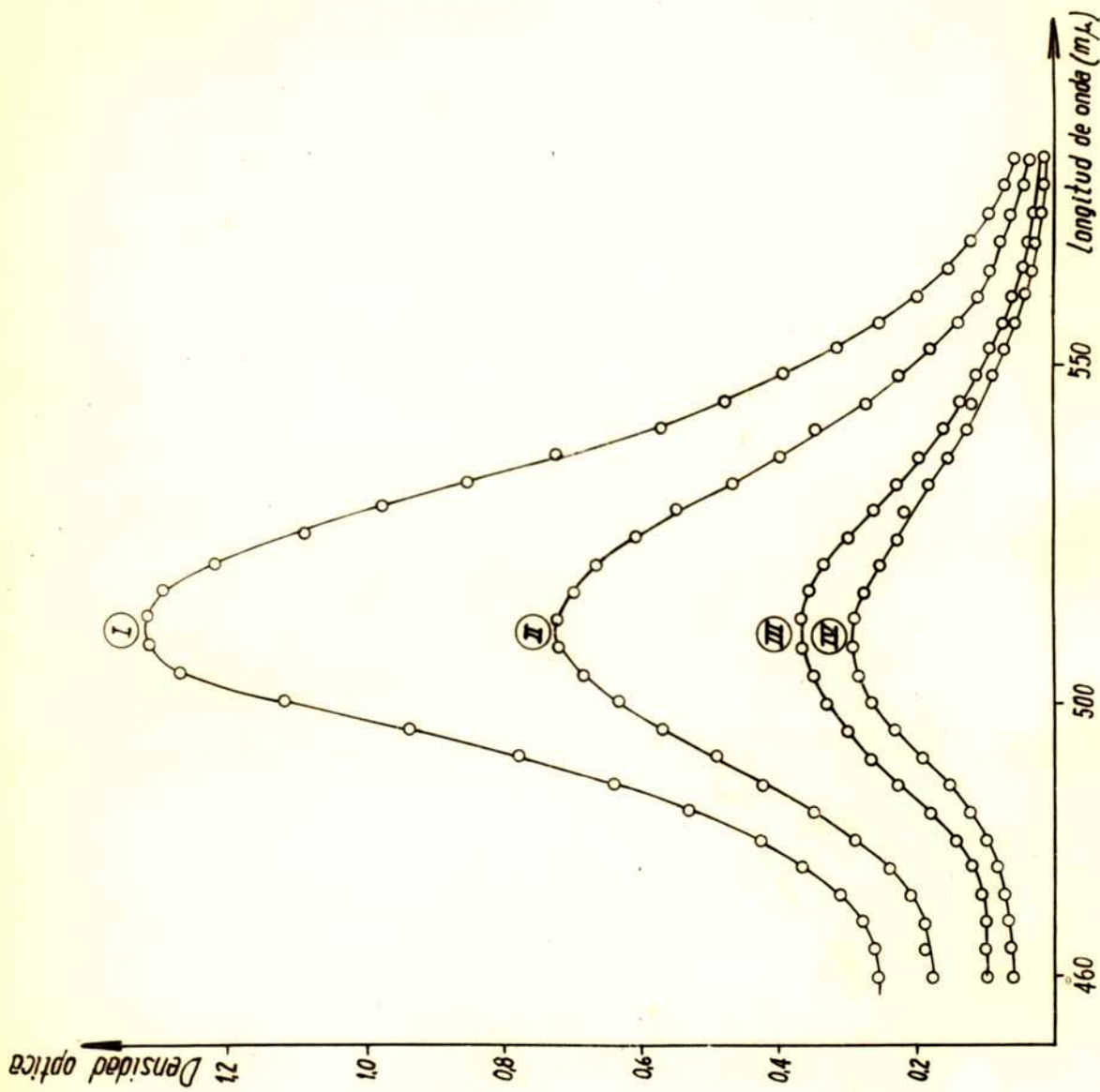
FIGURA 6 (a) - Cristales de p-nitrobenceno-azo-orceinol

Enfriamiento lento de una sol. saturada
a 65°C en alcohol metílico (150 x)



FIGURA 6 (b) - Cristales de p-nitrobenceno-azo-orceinol

Enfriamiento brusco de una sol. saturada
a 65°C en alcohol metílico (300 x).



Curvas espectrofotométricas

Figura 7-a

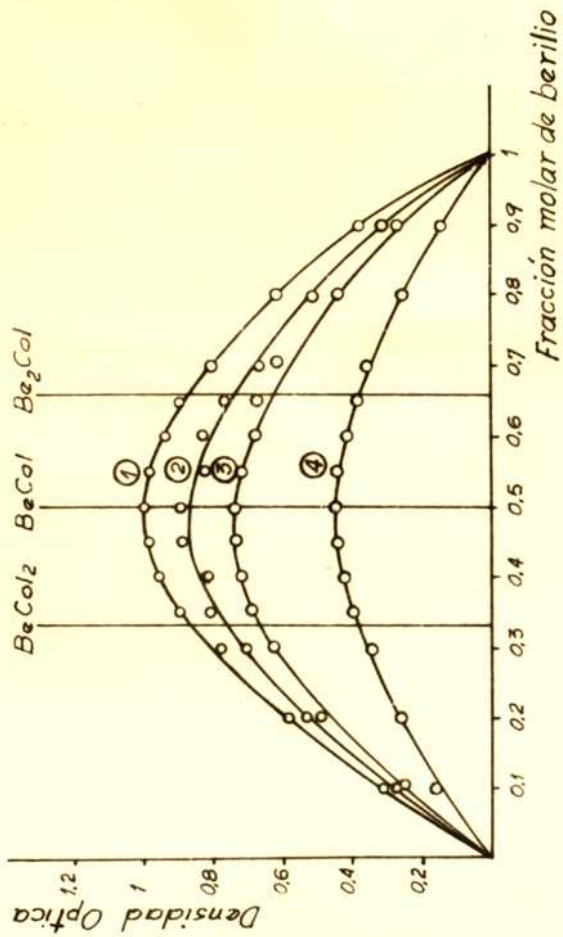


Figura 7-Relación Molar colorante/berilio en el complejo
 Longitudes de onda: ① 510 mμ ② 500 mμ ③ 525 mμ ④ 540 mμ
 Las densidades ópticas están determinadas respecto de los
 blancos correspondientes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Adam, J.A., Booth, E. y Strickland, J.D.H., The Determination of Microgram Amounts of Beryllium using Acetylacetone, Anal. Chim. Acta, 6: 462-71 (1952)
- (2) Aguiló Ferrer, A., Determinación Espectrofotométrica de microcantidades de berilio con p-nitrobenceno-azo-orcinol- Tesis Universidad de Es.As. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (1955)
- (3) Aldridge, W.N. y Liddell, H.F., A new Method for the Microdetermination of Beryllium with Reference to the Determination in Biological Materials, Analyst, 73: 607-13 (1948)
- (4) Cook, A.H., The Preparation of some Cis Azo Compounds, J.Chem. Soc. 1: 876-81 (1938)
- (5) Cucci, W.M., Neuman, W.F. y Mulryan, B.J., Quantitative Study of Reaction between Beryllium and Quinizarin-2-Sulfonic Acid, Anal. Chem., 21: 1356-60 (1949)
- (6) Fisher, W. y Wernet, J., Chemical Determination of Small Quantities of Beryllium, Angew. Chem. A 60: 729-30 (1948)
- (7) Gould, R.K. y Vosburgh, W.C., Complex Ions III A Study of Some Complex Ions in Solution by means of the Spectrophotometer, J. Am. Chem. Soc., 64: 1630-4 (1942)
- (8) Job, P., Formation et Stabilité des Complex Inorganique en Solution, Ann. Chim., 9: 113-203 (1928)
- (9) Kulcsar, F., How Prospectors can Detect Beryllium in Ores, Eng. Mining J., 144: 103 (1943)
- (10) Kulcsar, F., Detection of Beryllium in Copper Base Alloys,- Chemist Analyst, 34: 28-30 (1945)
- (11) Komarovskü, A.S. y Poluektov, N.S., Uber Eine Neue Sulfidreaktion des Beryllium, Mikrochemie, 14: 315 (1934)
- (12) Mellon, M.G., Analytical Absorption Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1950)
- (13) Osborn, G.H. y Stross, W., Rapid Photometric Determination of Beryllium in Beryllium Containing Minerals and Rocks, Metallurgia, 30: 3 (1944)
- (14) Setterlind, A.N. y Geishecker, D., Determination of Beryllium in Air, What's New in Ind. Hyg., 6: 4 (1949)
- (15) Schroeder, W., Some Experiments in Systematic Quantitative Chromatography, Am. N.Y. Acad. Sciences, 49: 204 (1948)
- (16) Strain, H., Distribution in Adsorption Columns, Ind. Eng. Chem., 42: 1307 (1950)

FOFNA

- (17) Stross, W. y Osborn, G.H., The Photometric Determination of Beryllium in Presence of Alumina with p-Nitrobenzene-Azo-Orcinol, with Particular Reference to the Determination of Beryllium in Aluminium and its Alloys, J.Soc. Chem. Ind., 63: 249-51 (1944)
- (18) Underwood, A.L. y Neuman, W.F., Color Reaction of Beryllium with Alkannin and Naphtazarin, Anal. Chem., 21: 1348-52 (1949)
- (19) Venkataraman, K., Chemistry of the Synthetic Dyes, Academic Press Ind., N.Y., (1952)
- (20) Vinci, F., Analytical Chemistry of Beryllium, Anal. Chem., 25: 1580-5 (1953)
- (21) Vogel, A.I., A Text-Book of Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 2a. Ed., 161-82 (1951)
- (22) Vosburgh, W.C y Copper, G.R., Complex Ions I. The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements, J. Am. Chem. Soc., 63: 437 (1941)

