

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de las principales impurezas de estaño puro

Santillán, Carlos Claudio

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:

Santillán, Carlos Claudio. (1955). Determinación colorimétrica de las principales impurezas de estaño puro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0850_Santillan.pdf

Cita tipo Chicago:

Santillán, Carlos Claudio. "Determinación colorimétrica de las principales impurezas de estaño puro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0850_Santillan.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Presentada por:

CARLOS CLAUDIO SANTILLAN

Res. de Tesis 850

En este trabajo se estudió primeramente las condiciones de destilación del estaño por el método del ácido perclórico-ácido clorhídrico. Reformando la técnica de destilación se ha conseguido disminuir la cantidad de ácido clorhídrico necesario para destilar como tetracloruro una determinada cantidad de estaño.

Asimismo se comprobó que el rendimiento (% de estaño destilado) es proporcional a la cantidad de ácido clorhídrico agregado y temperatura de destilación e independiente de la cantidad de ácido perclórico presente.

El estudio siguiente fué la aplicación del dietilditio-carbamato de sodio para la determinación colorimétrica de bismuto en el residuo de destilación, previa complejación de los iones interferentes con Versenate (ácido etilendiaminotetraacético). Como conjuntamente con la formación del complejo de bismuto, se forma el de cobre, fué necesario agregar cianuro de sodio para destruir el complejo de dietilditio-carbamato de cobre y eliminar así esta interferencia, mientras que el complejo de dietilditio-carbamato de bismuto no es destruído y es posible, la extracción con tetracloruro de carbono.

Se observó que en las condiciones empleadas, cuando la cantidad de otros elementos presentes es grande en relación a la concentración de bismuto, es necesario agregar cantidades determinadas de ácido tartárico para asegurar la complejación de aquellos.

Se estudió la aplicación de la dimetilglioxima para la determinación colorimétrica de níquel en el residuo de destilación, previa separación del cobre, encontrándose muy buenos resultados, aún en presencia de otros elementos.

Se propone efectuar la lectura de la absorbancia del complejo a 445 milimicrones, pues a esta longitud de onda la sensibilidad y la absorbancia son mayores que a otra longitud de onda.

R. Vacuno

Carlos Santillana

DETERMINACION COLORIMETRICA DE LAS PRINCIPALES
IMPUREZAS DE ESTADO PURO

Tesis presentada para optar al
título de Doctor en Química,
Orientación Química Analítica por

CARLOS CLAUDIO MATELLAN

TESIS 850

Deseo expresar mi agradecimiento al DR. Reinaldo Vanossi por sus oportunas indicaciones en la dirección del trabajo, al Ing. R.T.Carpintieri por su gentileza al ofrecerme las instalaciones del Laboratorio de Ensayo de Materiales del Ministerio de Aeronáutica para realizar este trabajo y a mi esposa la Dra. María Magdalena Enriquez por su amplia ayuda, especialmente en las mediciones efectuadas con el espectrofotómetro Beckman.

I - CONSIDERACIONES GENERALES Y ANTECEDENTES

El año 1952 marcó la centuria de la publicación de la ley de Beer. Desde entonces se han venido citando innumerables procedimientos y aparatos para la determinación de numerosos elementos. Una mirada retrospectiva de estos cien años proporciona una mejor apreciación de la colorimetría moderna e ilustra grandemente acerca de como se desarrolló la actual química analítica.

En general, el análisis de un compuesto o de una muestra, consta de dos partes:

- 1) transformaciones químicas necesarias para llegar a aislar el elemento que interesa.
- 2) métodos físicos de medida, en nuestro caso, una colorimetría.

Definiciones

Primeramente hay que distinguir con claridad los términos: colorímetro, colorimetría y colorimétrico.

Es incierta la época en que comenzaron a usarse en la literatura química, pero hacia 1900 ya aparecen citados con cierta propiedad por varios químicos de nota.

La variación del color de un sistema acompañado de cambio en la concentración de algún componente básico se llama en análisis químico colorimetría. Colorímetro es el instrumento para la medida del análisis por el cual una solución coloreada de concentración desconocida es comparada visualmente con un standard de concentración conocida y colorimétrico es el adjetivo que califica al método.

Con la invención y posterior aplicación de otro tipo de instrumentos, especialmente fotómetros fotoeléctricos, la comparación visual es menos usada.

Para los físicos modernos, los términos colorimetría y colorímetro tienen una definición ligeramente distinta. Colorimetría es una rama de la óptica que se refiere a mediciones de color y colorímetro es el instrumento usado. Actualmente, el término usado para designaciones químicas es absorciometría.

Usando métodos absorciométricos, como se dijo anteriormente, el análisis puede considerarse formado por dos partes:

- 1) la parte química, que consiste en la preparación de la muestra y su transformación posterior a un estado tal que sea posible individualizar el elemento que interesa por una medición colorimétrica.
- 2) la medida de la absorción o medición del color, que generalmente es de tipo físico.

Algunos aniones o cationes son coloreados de por sí (Ej. MnO_4^- o los orgánicos) pero otros deben hacerse medibles mediante la combinación con reactivos orgánicos, capaces de dar color.

Esto trae como consecuencia un gran incremento en el descubrimiento de nuevos reactivos orgánicos.

Según Mierestein (4), Plinio cita el primer reactivo de ese tipo 60 años antes de Cristo. Era una solución de nuez de agalla usada para descubrir hierro en el vinagre. Desde entonces hasta nuestros días, estos tipos de reacciones han ido aumentando en número y calidad en tal forma que es posible decir que todos los elementos de la Tabla Periódica tienen su color específico.

TABLA 1. LISTA CRONOLOGICA DE REACCIONES COLORIMETRICAS

| Fecha | Autor | Constituyente | Reactivo |
|-------|------------------|----------------------------------|---|
| 1838 | Lampadins | Co | NH ₄ OH |
| 1841 | Harting | Fe | Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻⁻ |
| 1852 | Herapath | Fe | SCN ⁻ |
| 1856 | Nessler | NH ₃ | R. de Nessler |
| 1862 | Eggertz | C | Compuestos con color propio |
| 1863 | Kersting | NO ₃ ⁻ | Brucina |
| 1864 | Sprengel | NO ₃ ⁻ | Acido fenoldisulfónico |
| 1867 | Braun | Mo | SCN ⁻ |
| 1868 | Holland | NO ₂ ⁻ | I ⁻ más H ⁺ |
| 1869 | Struve | I ₂ | color propio en S ₂ C |
| 1870 | Schöm | Mo, Ti | H ₂ O ₂ |
| 1872 | Soustadt | Au | Cl ₄ Sn ⁻⁻⁻⁻ |
| 1876 | Muter | ácido salicílico | Cl ₃ Fe |
| 1880 | Monell | K | I ₆ Pt ⁻⁻⁻⁻ |
| 1881 | Schmidt | aldehidos | Reactivo de Schiff |
| 1883 | Johnson | albúmina | ácido pícrico |
| 1883 | Fischer | SH ₂ | azul de metileno |
| 1884 | Christel | ácido pícrico | CNK |
| 1886 | Jaffe | creatinina | ácido pícrico |
| 1890 | Hinsdale | tanino | Cl ₃ Fe |
| 1892 | Richards | Al | Ext. Logwood |
| 1892 | Vernon | SCN ⁻ | Fe ⁺⁺⁺ |
| 1898 | Jolles y Neurath | SiO ₃ ⁻⁻⁻⁻ | MoO ₄ ⁻⁻⁻⁻ + H ⁺ |

En 1852 Herapath propuso el uso de tiocianato (2) como reactivo para hierro y en 1955 sigue aún usándose por su eficacia. En importancia histórica le sigue, sin duda alguna, el reactivo de Nessler para amoníaco que no tiene competidor. Estos dos reactivos son los más familiares para todos.

Cuando aparece un nuevo reactivo pasa por las siguientes etapas:

- 1) proposición para cierto uso específico.
- 2) extensión del uso, y si es posible o no adaptarlo para otros elementos.
- 3) verificar su utilidad en mezclas.

Estudio de la naturaleza de los procesos colorimétricos.

Refiriéndonos de nuevo a la Tabla I, es evidente que cada reactivo incluye:

- 1) sistemas inorgánicos para constituyentes orgánicos e inorgánicos.
- 2) sistemas orgánicos para constituyentes orgánicos e inorgánicos.

Esta práctica ha continuado a través de los años y es difícil hacer actualmente un distinción del límite entre química orgánica e inorgánica en el terreno analítico. Así se tiene ácido fenoldisulfónico para nitratos, reactivo de Schiff para aldehídos y molibdato para sílice soluble (3).

Actualmente son tan numerosos los reactivos que están

clasificados en varias clases: aplicables a elementos, iones, radicales, complejos, etc.

Un grupo muy numeroso corresponde a los quelatos complejos. Al respecto de ellos hay trabajos muy interesantes, tal como el de Diehl (4) que hizo meticulosos estudios de los distintos tipos de quelatos. Mellan tiene una monografía (5) que ha sido completada por el trabajo de Yee y Sarver (6), habiendo usado ambos reactivos orgánicos. Welcher (7) tiene un tratado de cuatro volúmenes.

Actualmente, las investigaciones se orientan hacia los siguientes puntos:

- 1) encontrar nuevos reactivos que se acerquen al ideal del reactivo perfecto.
- 2) describir los factores que contribuyen a la variación de los resultados con los viejos y con los nuevos reactivos y determinar en lo posible las condiciones óptimas para operar.
- 3) dilucidar la naturaleza del color formado en el proceso.

Llegamos ahora a la medida del sistema coloreado. La operación tiene dos posibles objetivos:

- 1) determinación de la naturaleza y la cantidad de color presente.
- 2) determinación del color como tal.

Los métodos físicos miden el poder de reflexión de los cuerpos opacos y la transmisión o absorción en los sistemas transpa-

rentes. De aquí los términos colorimetría y absorciometría.

Análisis químico

Consideraremos solamente el aspecto cuantitativo. En general se consideran los fundamentos de la medición y la naturaleza del medio empleado. En el caso presente se incluyen las leyes de absorción y los principios del absorciómetro.

Leyes de la absorción

En el curso de la transmisión a través de los medios homogéneos, isótropos y no metálicos, la energía es reducida en intensidad por absorción.

Si el medio es una sustancia tal como vidrio, la magnitud de la reducción depende del espesor del vidrio. Si el medio es una solución, la reducción depende del espesor de la solución y de la concentración del soluto en el solvente. Los estudios experimentales llevaron a la formulación de dos leyes, ninguna de las cuales es reciente, pero que son muy valiosas en Química Analítica.

Una publicación de Bouguer en 1729 se refiere a los efectos del espesor del medio. Esta generalización se conoce como la Ley de Bouguer y no tiene excepción en su aplicación. Durante varias décadas esta Ley fué atribuída a Lambert. Aunque se descubrió antes, no se publicó hasta 1760. Beer, en su trabajo publicado hace más de cien años, relacionó el efecto de la concentración del soluto con la reducción de intensidad, cuando una cantidad de energía radiante atraviesa la solución. La generalización se conoce como Ley de Beer.

Cuando un haz de luz (monocromático o heterogéneo) incide en un medio homogéneo, una parte de la luz incidente se refleja, otra parte es absorbida y el resto es transmitida.

Si la intensidad de la luz incidente se denomina I_0 , la absorbida I_a , la transmitida I_t y la reflejada I_r , tenemos que:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

como I_r es pequeña, generalmente no se toma en cuenta, y luego queda

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1)$$

Lambert en 1760 investigó la relación entre I_0 e I_t ; Beer en 1852 extendió las experiencias a soluciones.

La ley de Lambert establece que cuando un haz de luz monocromática atraviesa un medio transparente, la relación entre la intensidad de la luz y el espesor del medio, es proporcional a la intensidad de la luz. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{dI}{dt} = KI \quad (2)$$

donde I es la intensidad de la luz incidente de longitud de onda λ , t es el espesor del medio y k es un factor de proporcionalidad.

Integrando (2) y haciendo I igual a I_0 para $t = 0$ se tiene:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = kt \quad \text{o sino} \quad I_t = I_0 \cdot e^{-kt} \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente sobre un medio de espesor t , I_t es la intensidad de la luz transmitida y k es una constante llamada coeficiente de absorción, para esa λ y ese medio.

Cambiando logaritmos naturales por logaritmos de Briggs se tiene:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0.4343 ht} = I_0 \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

donde $k = h/2.3206$ y se denomina coeficiente de extinción.

El coeficiente de extinción se define como el recíproco del espesor (t centímetros) requeridos para reducir la luz a $1/10$ de su intensidad.

De la ecuación (4) se tiene:

$$I_t/I_0 = 0.1 = 10^{-kt} \quad \text{o sino} \quad kt = 1 \quad \text{y} \quad k = 1/t$$

La relación I_t/I_0 es la fracción de luz incidente transmitida por un espesor t del medio y se llama transmisión. Su recíproco I_0/I_t se denomina opacidad y la densidad óptica D del medio o extinción D está dada por

$$D = \log I_0/I_t$$

Ley de Beer.

La luz absorbida y la luz transmitida (luz monocromática) son funciones del espesor del medio y de las leyes de absorción. En análisis cuantitativo Beer estudió el efecto de la concentración de un constituyente coloreado en la solución y sus relaciones con la transmisión y absorción de luz. Encontró la misma relación entre transmisión y concentración, que Lambert halló entre transmisión y espesor.

La intensidad de haz de luz monocromática decrece exponencialmente con el crecimiento aritmético de la concentración de la

sustancia absorbente.

Entonces se puede escribir:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k'c} = I_0 \cdot 10^{-0.4343 k'c} = I_0 \cdot 10^{-K'c} \quad (5)$$

donde

c = concentración y k' y K' = constantes

combinando (4) y (5) se tiene

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-Ect} \quad (6)$$

o sea:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = Ect \quad (6')$$

Esta es la ecuación fundamental de la colorimetría y espectrofotometría y se conoce con el nombre de ley de Beer-Lambert.

El valor de E depende del modo de expresar la concentración c . Si c se expresa en moles por litro y t en centímetros E es el coeficiente de extinción molecular.

El coeficiente de extinción específica E_s se define como el coeficiente de extinción por unidad de concentración.

Cuando el peso molecular no se conoce bien, no se puede definir bien el coeficiente de extinción molecular y en estos casos es lo mismo escribir la unidad de concentración arriba y la unidad de λ abajo, de la siguiente manera:

$$E \frac{\text{L}^2}{\text{l cm}} \quad 325 \mu = 30$$

La densidad óptica D , también llamada extinción E de un medio

es el logaritmo de la intensidad de la luz incidente y la luz emergente.

$$D = E = \log I_0/I_t \quad \text{o sino} \quad I_t = I_0 \cdot 10^{-D} \quad (7)$$

$$D = E \cdot c \cdot t$$

El coeficiente de extinción molecular ϵ es igual a la densidad óptica D cuando el espesor de la solución es 1 cm y la concentración de la sustancia absorbente es 1 g-mol/litro.

El término transmitancia T_c , muy usado en USA, se define como la relación de la transmisión de una célula conteniendo la solución coloreada a la de otra idéntica conteniendo agua o un blanco.

Las escalas del espectrofotómetro están calibradas para leer directamente la densidad y muchas veces también el porcentaje de transmitancia I_0 es generalmente la intensidad de la luz transmitida por el solvente puro e I_t es la intensidad de la luz que emerge de la solución.

Aplicación de la ley de Beer

Consideremos el caso de dos soluciones de una sustancia coloreada de concentración C_1 y C_2 . Se colocan en un instrumento en el cual los espesores pueden variarse fácilmente, lo mismo que la luz transmitida. Cuando los dos tubos muestran la misma intensidad de color tenemos:

$$I_{t1} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon t_1 C_1} = I_{t2} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon t_2 C_2} \quad (8)$$

Aquí t_1 y t_2 son las longitudes de las dos columnas de solución con concentración C_1 y C_2 respectivamente, cuando el sistema está ópticamente equilibrado. Bajo estas condiciones y cuando se cumple la ley de Beer se tiene:

$$t_1 C_1 = t_2 C_2 \quad (9)$$

Un colorímetro puede emplearse con dos fines:

- a) para investigar la validez de la ley de Beer, variando C_1 y C_2 y aplicando (9), y
- b) para la determinación de una concentración desconocida C_2 de una solución coloreada por comparación con una solución de concentración conocida C_1 .

Es obvio que la ley de Beer se cumple, siempre que el instrumento no tenga defectos ópticos.

Cuando se usa un espectrofotómetro, no es necesario hacer comparaciones con standards. Con ellos, la relación I_t/I_0 se halla directamente conociendo el espesor t . Variando t y c , la validez de la ley de Beer-Lambert (6) se atestigua, y E se puede valorar. Cuando todos los otros datos se conocen, C_x del desconocido se calcula como sigue:

$$c_x = \frac{\log I_0/I_t}{E_t}$$

E depende de la longitud de onda de la luz incidente, temperatura y solvente usado. En general, es mejor trabajar con luz de longitud de onda a la cual la solución muestra un máximo de absorción selec-

tiva (o mínimo de transmitancia selectiva) para tener el máximo de sensibilidad.

Para estos aparatos, la ley de Beer-Lambert se escribe como sigue:

$$\begin{aligned} C &= A \log I_0/I_t = A \log 1/T \\ C &= B \log T \end{aligned} \quad (11)$$

donde A y B son constantes. La concentración es proporcional al logaritmo de la transmitancia. En un gráfico se pone $\log T$ en ordenadas y la concentración en abscisas, y así se obtiene una recta que pasa por $C = 0$ y $T = 100\%$. Para hacer estas representaciones se usa papel semilogarítmico. Si la ley de Beer-Lambert es válida, a cada valor de C le debe corresponder uno solo de T .

Desviaciones de la ley de Beer

Generalmente es válida en una amplia gama de concentración, si la estructura del ión coloreado, o del electrolito no coloreado, no cambia con la concentración. Pequeñas cantidades de electrolitos que no reaccionan químicamente con el componente coloreado, no causan efectos en la absorción de la luz. Grandes cantidades de electrolitos, sobre todo en la absorción máxima, causan alteraciones del coeficiente de extinción. Las discrepancias son encontradas cuando los iones de soluto coloreado asociados o disociados en solución cambian su naturaleza con la concentración.

Esto ocurre cuando no se usa luz monocromática. Se verifica el dato construyendo un diagrama $\log I_0/I_t$ y E o seno

$\log T$ y C , una recta que pase por el origen indicará conformidad con la ley.

Para soluciones que no siguen la ley de Beer, lo mejor es calibrar el aparato mediante una serie de standards de concentración conocida.

Instrumentos

La medida del color constituye una operación física como son otras medidas similares en análisis químico cuantitativo.

Algunos autores los llaman fotómetros y se efectúa una comparación entre el desconocido y el standard. Pero fundamentalmente, fuera del nombre usado para la designación, consiste en la medición del poder de absorber la luz del sistema coloreado.

Respecto a técnicas e instrumentos se ha evolucionado mucho en estos años. Antes se usaba como principal fuente de radiaciones la luz del sol y el apreciador en las variaciones del color era el ojo humano. Hoy en día existen aparatos llamados colorímetros fotoeléctricos en donde el ojo humano está reemplazado por una célula fotoeléctrica.

TABLA 2

LISTA CRONOLOGICA DE LA APARICION DE ALGUNOS COMPARADORES

| Fecha | Autor | Principio |
|-------|----------------------|---------------------------------------|
| 1827 | Houton-Labillardière | dilución |
| 1852 | Herapath | serie de standard |
| 1853 | Müller | colorímetro complementario |
| 1864 | Siemens y Halske | standards de vidrio |
| 1870 | Morton | balancing de Duboseq |
| 1873 | Harvey | tubos de Nessler |
| 1873 | Davis | tubos de Nessler |
| 1876 | Hehner | cilindro con llave |
| 1878 | Leed | tubos de Nessler |
| 1879 | Wolff | tubos de Hehner |
| 1891 | Gallemanp | célula de Wedge |
| 1896 | Krüss | tubos de Hehner y prismas polarizados |

Comparadores o comparímetros

La parte esencial de estos aparatos es la célula de comparación o de absorción. En ellos se puede variar relativamente el espesor o la concentración cuando se tienen soluciones de diferentes concentraciones. Unas pocas décadas después de 1852, se trató de encaminar el instrumento hacia ese objetivo. Ultimamente hay cuatro variaciones posibles cuando se quiere comparar el desconocido y el standard: series de standards, dilución, duplicación y balan-

cing. Para las medidas con serie de standard se logró un desenvolvimiento rápido mediante los llamados tubos de Nessler, para observación vertical de una larga columna de líquido. En especial se usaron en análisis de aguas. La conservación permanente de los standard fué otro problema serio a resolver, cuando éstos no eran sales inorgánicas que se conservan mucho tiempo. El problema fué resuelto en parte cuando se adoptaron standard de vidrios coloreados.

El desenvolvimiento del método balancing tomó dos direcciones:

- 1) variación del espesor de la columna del standard y del desconocido por adición de solución a los tubos y
- 2) variación del espesor de la columna del standard y del desconocido, variando la altura del tubo o el prisma que penetra en las columnas de solución.

Fotómetros: Su diferencia fundamental con los comparímetros es que no necesitan la constante comparación con el standard. Este se usa únicamente para hacer la calibración de la escala.

Aquí el ojo humano es reemplazado por una fotocélula que mide directamente la intensidad de la luz, y por consiguiente, la absorción. No interesa el color de la sustancia; por esta razón el término colorímetro fotoeléctrico no es correcto, y lo mejor es llamarlo comparador fotoeléctrico, fotómetro o sino absorciómetro.

En esencia, están formados por una fuente de luz, un filtro para tener luz monocromática, una célula de vidrio para la solución, una célula fotoeléctrica para recibir la radiación transmi-

tida por la solución y un medidor de la respuesta de la fotocélula. El comparador se calibra primero con una serie de soluciones de concentración conocida y el resultado se lleva a un gráfico. Pueden tener una o dos fotocélulas.

En los de una célula, la luz absorbida por la solución usualmente es medida directamente por determinación de la corriente de la célula fotoeléctrica, en relación al valor obtenido por el solvente puro.

La luz debe tener intensidad constante, y si la célula muestra el efecto de fatiga, es necesario equilibrar la misma después de cada cambio de intensidad.

Los de dos fotocélulas no muestran fluctuaciones por variación de intensidad de luz. Iluminadas ambas por la misma fuente de luz se equilibran una a la otra a través de un galvanómetro: la solución testigo se coloca en una célula y el solvente puro en la otra.

Filtros fotómetros

La idea de filtrar los colores de la luz mediante vidrios o de seleccionar vidrios para transmisión de la luz, se debe a Leonardo da Vinci en el año 1519. En el libro de Krüss se deja constancia de que no es posible precisar la fecha en que apareció el primer filtro fotométrico.

Sin embargo, Pulfrich es el primero que lo usa en un trabajo publicado en 1894. Este fué perfeccionado por Zeiss, que lo usó en Europa. En América aparecieron los de las firmas American Instrument Co. y E. Leitz Inc. En 1926, Reiman describió un método

absorciométrico usando fotocélulas.

Es tal el grado de perfección alcanzado por estos instrumentos, que en los años siguientes ya no se usó más el ojo humano en estas mediciones. Algunos autores prefieren usar células fotoelectricas con amplificador de corriente, mientras otros usan las fotoemisoras, y las prefieren a las anteriores. Los primeros instrumentos fotoeléctricos usados no tenían filtros de luz; de allí a nosotros han aparecido de todo tipo, siendo los de vidrio los más comunes. Un problema muy interesante es la composición de filtros de varias clases de vidrio para estrechar aún más la banda a medir.

Espectrofotómetros

La distinción entre este aparato un fotómetro de filtro no es fácil. La diferencia esencial está en la forma utilizada para aislar la banda espectral de luz y la manera de estrecharla. Esta operación es realizada por el monocromador.

Los primeros intentos de realizar este aparato se remontan a 1870. En 1860 (8) describe rudimentariamente el aparato, pero en 1873 Vierordt propone la espectrofotometría como método de análisis cuantitativo. Desde entonces hasta nuestros días se han hecho numerosas modificaciones consistentes en células, receptores y accesorios de toda clase. La placa fotográfica se usa recientemente para fines cuantitativos. Pero esta técnica fué tediosa aún con el sector rotatorio de Spekker introducido por Hilger Co. en 1910, hasta que Berek Mulde lo perfeccionó. La introducción del analizador de color Kenffel y Essen fué importante. Con sus escalas de lectura directa para el sector rotatorio del fotómetro los valores de λ , transmisión y

reflexión son obtenidos rápidamente.

Alrededor de 1920 encontramos el agregado de fotocélulas como receptor en esta clase de instrumento. Alrededor del año 1935, la General Electric construyó el primer espectrofotómetro que aún hoy se usa. Luego se construyeron los de Beckman de prisma de cuarzo (modelo DU) el cual opera con una abertura de 1 m y los de prisma de vidrio (modelo B), siendo estos últimos los más populares. Pero no hay duda que el más espectacular de los progresos lo constituyó el instrumento de la American Optical Co. La curva espectrofotométrica de una muestra aparece instantáneamente en el tubo de rayos catódicos, y la fotografía está en menos de un minuto.

Aplicaciones analíticas

Haremos una comparación entre la colorimetría, la volumetría y la gravimetría en cuanto a sus aplicaciones pasadas y presentes. El perfeccionamiento de la balanza data de hace mucho tiempo, desde Lavoisier, y por lo tanto la gravimetría se desarrolló con bastante exactitud durante el siglo pasado. La volumetría se atribuye a Descroizilles en 1806 y se desarrolló rápidamente para culminar con Mohr en su famoso Titrirmethode que alcanzó seis ediciones de más de 800 páginas en 1886.

TABLA 3. % DE ANALISIS REALIZADOS POR DISTINTOS METODOS

| Clase de método | 1929-30 | 1950-51 |
|-----------------|---------|---------|
| Absorciometría | 11,1 | 24,4 |
| Gravimetría | 18,7 | 7,3 |
| Volumetría | 30,8 | 27,0 |

Volviendo ahora a la absorciometría, la aplicación de los métodos conocidos actualmente equipara a los métodos volumétricos. Hay referencias accidentales antes de 1900. Son ejemplos los métodos de Harapath y Nessler para hierro y amonio respectivamente, en análisis de aguas, y el de Eggertz para carbonos en aceros.

Muchos trabajos de autores famosos, consideran la colorimetría mucho menos importante que la gravimetría y la volumetría. Tales por ejemplo Fresenius, Rose y Wöhler, que ni la mencionan. La cuarta edición del famoso tratado de Lunge, contiene solamente un pequeño número de estos elementos. A partir de ese momento aumentó el uso de estas técnicas y tanto ellas como los instrumentos han progresado enormemente, y quizás lleguen pronto a ocupar el primer lugar en la química analítica.

El libro más antiguo que menciona métodos absorciométricos es el de Snell (9), publicado hace unos treinta años. Luego se han perfeccionado los métodos y se determinan los constituyentes de compuestos orgánicos e inorgánicos en gran variedad. El trabajo de Yoe de 1928 es de gran interés. La segunda edición del libro de Snell, junto con la Señora Snell, alcanzó a crecer hasta dos volúmenes en el año 1936 y en el año 1954 han llegado a publicar la colección que consta de tres volúmenes (10). Entre tanto, los métodos absorciométricos son cada vez más numerosos y figuran en mayor número en publicaciones de métodos oficiales como American Public Health Association y la American Society for Testing Materials (11).

Actualmente están surgiendo métodos especiales para ciertos materiales muy específicos. Por ejemplo, Haywood y Wood limitan el uso del fotómetro de filtro para determinar ciertos elementos

en aleaciones. En lo concerniente a la aplicación de los métodos absorciométricos, se presentan dos problemas específicos: el primero concierne el valor de concentración de constituyente deseado considerado medible por medios absorciométricos. Quizás desde los primeros tiempos estos métodos fueron pensados de existencia limitada para valores bajos de porcentaje, del orden de 1 mg por litro, como en análisis de agua. Esta idea persiste en el título del libro de Sandell "La determinación colorimétrica de trazas de metales".

Un desarrollo interesante durante la década pasada es la extensión de este rango a incluir ciertos constituyentes, los cuales son los componentes mayores en los materiales. Hace algunos años, prestando cuidado a los detalles de técnica, púdose manipular minerales conteniendo más de 50% de hierro, siendo los resultados iguales a los volumétricos. Entonces vemos que estos métodos, como aquellos de la gravimetría, están siendo adaptados a la determinación de constituyentes mayores.

El segundo problema concierne a los sistemas policomponentes. Los constituyentes interferentes han sido desde hace tiempo la pesadilla de los analistas. La adaptación de los medios absorciométricos para determinaciones simultáneas de dos o más constituyentes absorbentes es probablemente el signo prominente de la contribución de la espectrofotometría al análisis cuantitativo. Estas aplicaciones son más importantes en la región infrarroja del espectro, pero son también muy valiosas para ciertos sistemas coloreados de policomponentes.

La medida del color

La observación del color está sujeta a algunas variables, siendo probablemente las más importantes:

- 1) la distribución espectral del iluminante,
- 2) las condiciones de iluminación,
- 3) la naturaleza del objeto y
- 4) la normalidad del observador.

Numerosos libros modernos incluyen la descripción y medidas del color.

TABLA 4

LISTA CRONOLOGICA DE LOS PRIMEROS APARATOS DE MEDICION DEL COLOR

| Fecha | Autor | Principio |
|-------|----------|--|
| 1861 | Stammer | Cromoscopio |
| 1872 | Stammer | Standards de vidrio |
| 1875 | King | Solución de caramelo |
| 1881 | Crookes | Soluciones |
| 1886 | Lovibond | Standards de vidrio |
| 1892 | Hagen | Soluciones coloreadas de Cobalto y Platino |

El trabajo experimental no fué fácil de ningún modo. Surgieron problemas de control de iluminación, que en general adoptaron dos direcciones :

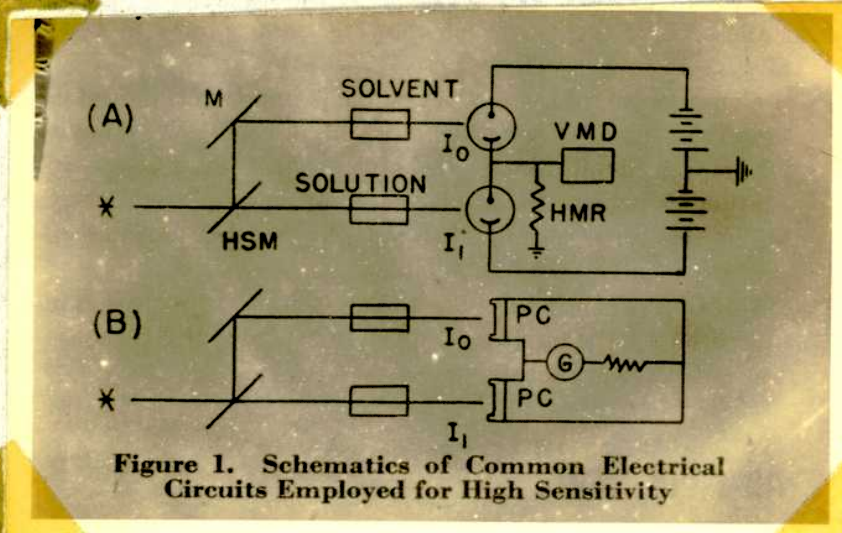
- 1) combinación aditiva de luces de fuentes de muy estrecha variación de sus frecuencias.
- 2) combinación sustractiva de elementos absorbidos selectiva pero diferentemente de una fuente continua.

Hoy aún se usan instrumentos colorimétricos como el Stammer, Union, Donaldson, el tintómetro de Lovibond y el cronómetro de Saybolt.

PRINCIPIOS DE PRECISION COLORIMETRICA

Examinando la literatura referente a colorimetría se observa que deben cumplirse dos factores esenciales para una buena medición: un instrumento fotoeléctrico de gran sensibilidad y el manejo del equipo con máxima precisión.

En lo referente al primer punto, se usa un instrumento constituido por un par de válvulas fototubos, conectados en serie como muestra el esquema siguiente.



G - galvanómetro muy sensible de 10^{-10} amperes por mm.

M - mira o espejo

HSM - espejo plateado por detrás

HMR - resistencia megaohm

PC - fotocélula tipo Barrier

VMD - medida de voltaje

Este es el tipo de instrumento de investigaciones como von Halban (12), Wien (13) y Zscheile, Hogness y Young (14), lo mismo que Kortüm (14-15) y Klotz y Dole (16).

Con circuitos de este tipo se ha encontrado que es posible determinar diferencias de transmitancias tan pequeñas como 0.001 % y mediciones de absorbancia de una solución con valores de 0,43 con una precisión de 0,000004.

Los términos usados en este trabajo, de conformidad con la lista publicada por la Society for Applied Spectroscopy son:

Transmitancia $\frac{I}{I_0} = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc} = 10^{-A}$ donde $\frac{I}{I_0}$ es la rela-

ción de la intensidad de luz transmitida por la muestra I a la intensidad de la luz incidente sobre la muestra I_0 ; $\frac{P}{P_0}$ es lo mismo, pero se refiere al poder radiante de la fuente luminosa.

a = absorción; b = longitud de onda; c = concentración y
 $a b c$ = A = $\log_{10} t$ = absorbancia.

La ley de Beer-Lambert-Bouguer $\frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$ se refiere a la ley de absorción.

Las fotocélulas del tipo Barrier en serie son usados por muchos experimentadores (17, 18-19) pero tienen menos precisión que el tipo de circuito de However, Rabinowitch (20-21) con un par de fotoelementos Barrier en serie (figura 1 B) y usando un galvanómetro muy sensible para determinar diferencias de corriente que permiten encontrar diferencias de hasta 0,002 %. La precisión en colorimetría es el resultado del estudio de los errores en esta técnica llevada a

cabo por van Halban (22), Troyman (23), Kortum (14-15), Ringbom (24-25), Hamilton (26), Ayres (27-28) y otros.

Relación de transmisión.

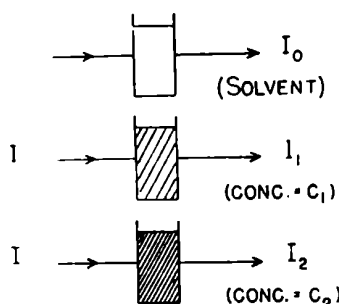


Figure 2. Transmittance Ratio of Three Beams of Light

Consideraremos el caso de tres rayos de luz de idéntica frecuencia e intensidad que inciden en tres células de absorción idénticas que contienen respectivamente: solvente puro, solución coloreada de concentración c_1 y solución coloreada de concentración c_2 .

Comparando las intensidades de la luz extinguida de la solución con la del solvente puro se tiene:

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0 \cdot 10^{-abc_1} \\ I_2 &= I_0 \cdot 10^{-abc_2} \end{aligned} \quad (1)$$

Las relaciones serían:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_0}{I_0} \cdot \frac{10^{-abc_2}}{10^{-abc_1}} = 10^{-ab(c_2-c_1)} ; \frac{I_2}{I_1} = 10^{-ab(\Delta c)} \quad (2)$$

esto aparentemente depende de la diferente concentración de ambas soluciones. Si la diferencia de concentración se expresa en términos de la relación de concentraciones α se tiene:

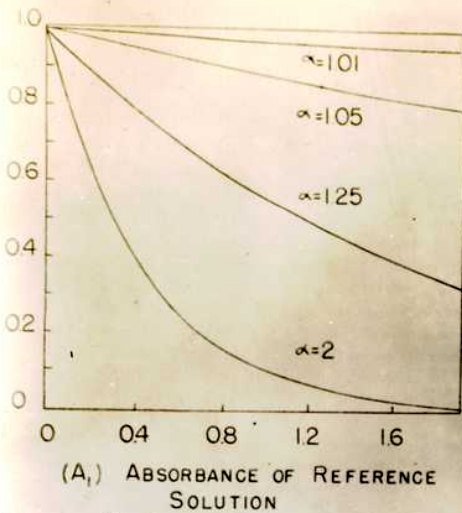


Figure 3. Absorbance of Reference Solution

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_1 + \Delta c}{c_1} = \alpha \quad (3)$$

$$\Delta c = c_1 (\alpha - 1) = c_2 \frac{(\alpha - 1)}{\alpha}$$

$$\frac{I_2}{I_1} = 10^{-abc_1 (\alpha - 1)} = 10^{-A_1 (\alpha - 1)} \quad (4)$$

La ecuación 4 indica la relación que prevalece si la transmisión de una solución desconocida se mide por comparación con una solución de la misma sustancia y de concentración conocida. Esto difiere de la práctica colorimétrica. Aquí se requiere que una solución standard se coloque en una célula con una luz de intensidad regulable que produzca cierta deflexión del galvanómetro y en la otra célula la solución desconocida y se opera con un sistema de equilibrio (circuito).

Examinando la ecuación 4, el importante rol que desempeña la absorbancia A_1 de la solución standard está demostrado en la relación I_2 / I_1 y A_1 de la figura 3. Es evidente que creciendo A_1 de la referencia standard, la relación de transmisión se hace nula. Para un standard de $A_1 : 1,7$ y $I_2 / I_1 : 0,96$ y si en la escala se puede leer $0,005$ se puede determinar hasta $1,0012$ de relación.

El significado físico de este tipo de medida es evidenciado enseguida por la figura 4. En A la relación de las intensidades I_0 , I_1 e I_2 se muestran en un caso particular. Esas relaciones

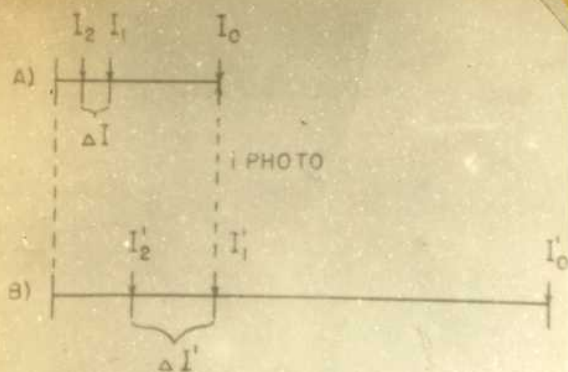


Figure 4. Light Intensity Relations

de intensidades de luz son idénticas con las relaciones de corrientes fotoeléctricas obtenidas como respuesta del fotoelemento. Cuando la solución standard se usa para determinar una solución desconocida, la intensidad I_0 debe ser proporcional a I'_0 lo mismo que I_1 e I_2 deben ser proporcionales a I'_1 e I'_2 .

Precisión de la colorimetría ordinaria.

En un trabajo corriente se comparan la luz transmitida por el solvente y transmitida por la solución desconocida. El error relativo está dado por $\frac{\Delta c}{c}$ el cual puede calcularse como sigue.

$$\log \frac{I}{I_0} = -abc \quad d(\log I/I_0) = \frac{0,04343 \, d(I/I_0)}{I/I_0} = -abdc$$

Luego:

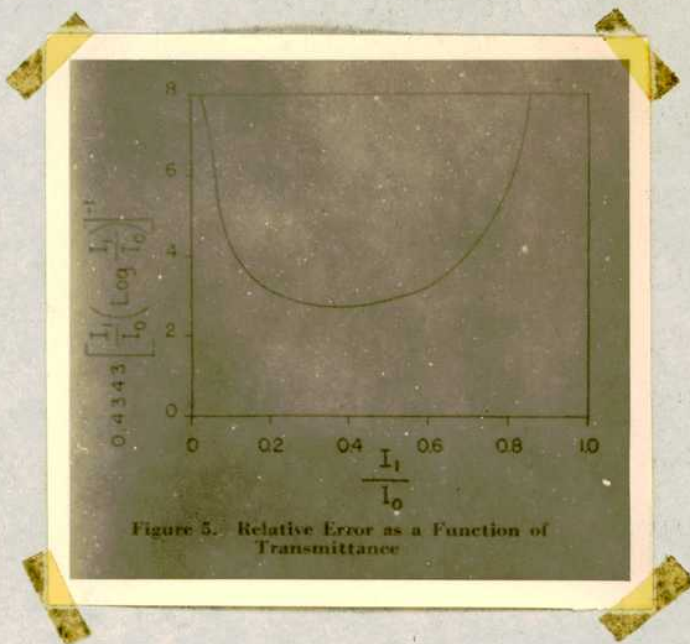
$$\frac{dc}{c} = \frac{0,4343 \, d(I/I_0)}{I/I_0 \log I/I_0} = \frac{-0,4343 \, d(I/I_0)}{A \times 10^{-A}} \quad (5)$$

Aproximando se tiene:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0,4343 \, \Delta(I/I_0)}{I/I_0 \log I/I_0} \quad (5 a)$$

$\Delta(I/I_0)$ es la incertidumbre de la lectura por el error de escala. Esta incertidumbre suele ser una cantidad constante que en los instrumentos comerciales es del orden de 0,01 a 0,002 del total de escala.

$\Delta(I/I_0)$ es cantidad constante para cada aparato. La relación $\frac{I}{I_0}$ $\log \frac{I}{I_0}$ está dada en la figura 5 como una función de la transmitancia relativa de la solución. El error relativo se puede ver aquí que es infinito para 0,0 y 100 % de transmitancia.



Diferenciando la ecuación 5a con respecto a I / I_0 e igualando a cero, el mínimo de error será:

$$\frac{d \left[\frac{0.4343 \Delta (I/I_0)}{I/I_0 \log I/I_0} \right]}{d I/I_0} = - \frac{0.4343 \Delta (I/I_0) (0.4343 \log I/I_0)}{(I/I_0 \log I/I_0)^2} \quad (6)$$

Se ve que el mínimo se alcanza cuando la absorbancia $-\log I/I_0$ es 0.4343 o cuando la transmitancia de la solución es 36,8%.

Precisión de las medidas de relaciones de transmitancias

Observaremos el error que se produce en la relación c_2/c_1 . Se sabe que:

$$\frac{d(\alpha - 1)}{(\alpha - 1)} = \frac{d(\Delta c)}{\Delta c} \quad (7); \quad \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{d(\alpha - 1)}{\alpha} = \frac{d\Delta c}{c_2} = \frac{dc_2}{c_2} \quad (8)$$

Comparando con la expresión (5) y reemplazando en función de I_2/I_1 se tiene:

$$\frac{d \frac{\Delta c}{\Delta c}}{\Delta c} = \frac{0.4343 d(I_2/I_1)}{I_2/I_1 \log I_2/I_1} \quad (9); \quad \frac{dc_2}{c_2} = \frac{0.4343 d(I_2/I_1)}{I_2/I_1 (\log \frac{I_1}{I_0} + \log \frac{I_2}{I_1})} \quad (10)$$

Esta se puede derivar fácilmente recordando que: $\alpha = \frac{c_2}{c_1}$

entonces: $d\alpha = \frac{1}{c_1} dc_2$ y $\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{dc_2}{c_2}$

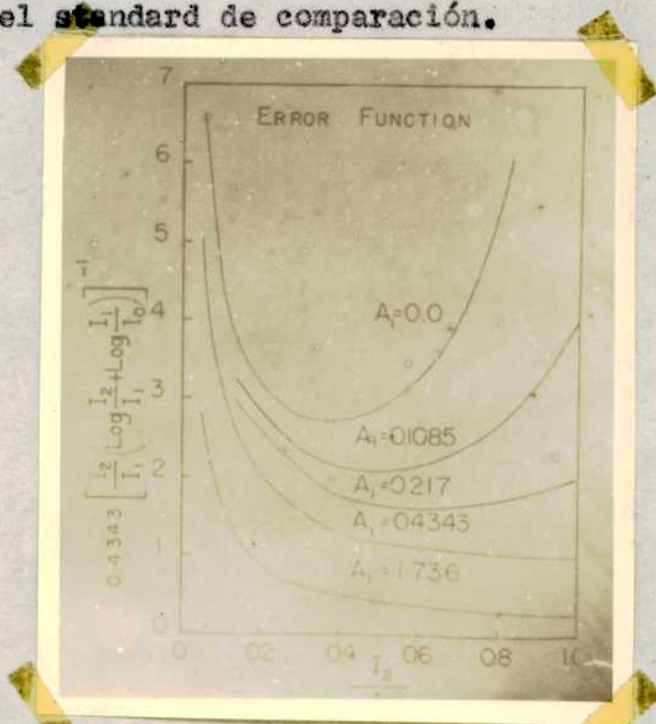
ahora: $\alpha = 1 - \frac{1}{abc_1} \log I_2/I_1$

Luego $d\alpha = -\frac{0.4343}{abc_1} \cdot \frac{d(I_2/I_1)}{I_2/I_1}$

y luego $\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{0.4343 d(I_2/I_1)}{I_2/I_1 (\log I_1/I_0 + \log I_2/I_1)} = \frac{0.4343 d(I_2/I_1)}{\alpha A 10^{-A} (\alpha - 1)}$

En la ecuación (9) se observa que el error relativo de medida $(\alpha - 1)$, o la diferencia de concentración entre dos soluciones, depende de I_2/I_1 en la misma forma que el error de la medida c_1 (ecuación 5) dependía de I_1/I_0 . Todo esto ha sido calculado considerando

el solvente como solución standard y valuando las diferencias de concentración entre ésta y la solución desconocida. Esto naturalmente no se hace en colorimetría ordinaria. Lo más importante en análisis químico es el valor de la concentración total y por lo tanto el error involucrado en esta medida. Este error se ve inspeccionando la ecuación 1 y el gráfico 6 depende en forma pronunciada del valor de la absorbancia del standard de comparación.



En este gráfico el error de c_2/c_1 no se halla directamente, pero si se halla en la ordenada 0,4343 veces la recíproca de

$\frac{I_2}{I_1} \left(\log \frac{I_2}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_0} \right)$ y la relación de transmitancia en la abscisa.

De esta manera el gráfico se generaliza para usarlo para cualquier fotómetro, aunque el término $\Delta (I_2/I_1)$ no esté especificado. Las curvas están dadas para un número de valores de la absorbancia de la solución standard en la cual A_1 tiene los siguientes valores obtenidos multiplicando 0,4343 por 0,0 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,0 y 4,0.

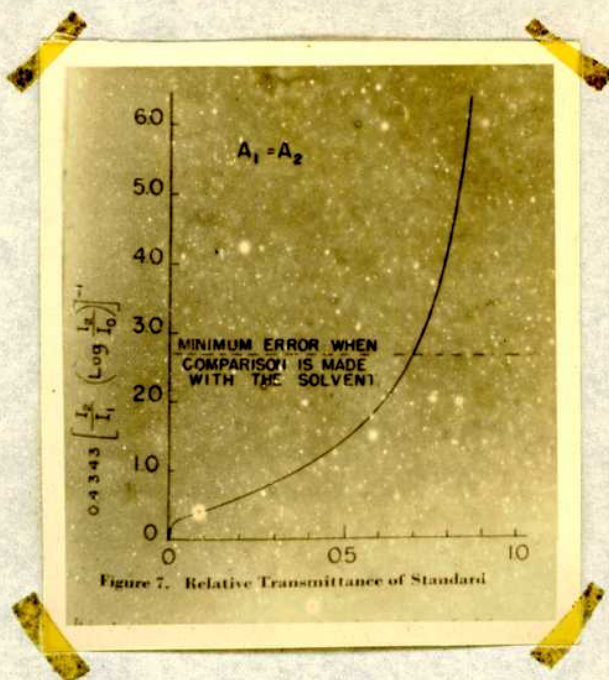
Se ve que la curva superior corresponde a un valor de

la absorbancia de cero en un colorímetro ordinario (caso figura 5). Tan pronto como el valor de A_1 excede de cero el valor del error relativo se hace finito y termina en el 100% al final de la escala. A los demás valores de la escala el error de una absorbancia dada del standard es menor que en el caso de comparación con el solvente. Cuando el valor de la relación de transmitancia se aproxima a cero el grupo de curvas tiende a infinito. Poca precisión hay en esta zona de la escala, pero afortunadamente no se usa mucho en operaciones analíticas. En la región del 100 % el decrecimiento del error es rápido con el incremento de la absorbancia del standard. En la figura 7 está indicado el error de la medida de la concentración de una solución desconocida cuando la concentración es idéntica a la del standard $A_1 : A_2$.

Este gráfico está hecho en función de la transmitancia relativa del standard. Aquí se ve que decrece rápidamente el error cuando la absorbancia crece. Cuando el standard tiene una transmitancia de 0,69, el error relativo de esta medida particular es idéntico al error mínimo en la colorimetría ordinaria, y para los demás valores de I_2/I_1 a la misma transmitancia para el standard el error es menor. Mientras I_2/I_1 decrece a 0,20 se tiene el punto que está en el mínimo de la colorimetría ordinaria. Se tiene más precisión trabajando con el standard que con el solvente.

Figura 7

Transmitancia relativa del standard



Observando la figura 6 es evidente que la posición del mínimo de error va desde 0,368 sobre la escala de transmitancia relativa a 1 cuando la absorbancia crece. La posición exacta de este error mínimo se obtiene diferenciando la función respecto de I_2/I_1

$$\frac{d \left(\frac{\Delta C_2}{C_2} \right)}{d \left(\frac{I_2}{I_1} \right)} = \frac{-0,4343 \Delta \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \left(\log \frac{I_2}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_0} + 0,4343 \right)}{\left(\frac{I_2}{I_1} \right)^2 \left(\log \frac{I_2}{I_0} \right)^2} \quad (11)$$

Haciendo igual a cero

$$\log \frac{I_2}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_0} + 0,4343 = 0 \quad (12)$$

también

$$\log I_2/I_0 + 0.4343 = 0$$

$$y \quad I_2/I_1 = 10^{(A_1 - 0.4343)} \quad (13)$$

es el valor de la transmitancia relativa cuando el error relativo es mínimo. Aquí se ve que cuando la absorbancia tiene el valor 0,4343, el mínimo de error se obtiene cuando I_2/I_1 es igual a uno a idéntica transmitancia.

A estos valores de A_1 el mínimo de error se obtiene cuando I_2/I_1 es mayor que uno. Examinando la figura 6 se ve que cuando A_1 es igual a cero el error mínimo es 2,72. Esto ocurre cuando la absorbancia del desconocido es 0,4343 o tiene una transmitancia de 36,8 %. En el caso que A_1 tenga un valor de 1,736 el error mínimo es 0,25.

Desviaciones de la ley de absorción.

Son de dos tipos:

1) desviación positiva característica de sistemas con formación de iones complejos. Por ejemplo $\log I_0/I_1$ como una función de la concentración de ión cobaltoso de ácido clorhídrico 4N da la curva de la figura 8 en la región de λ 650 milimicrones. La desviación es progresiva con el equilibrio: se desplaza de izquierda a derecha cuando crece la concentración

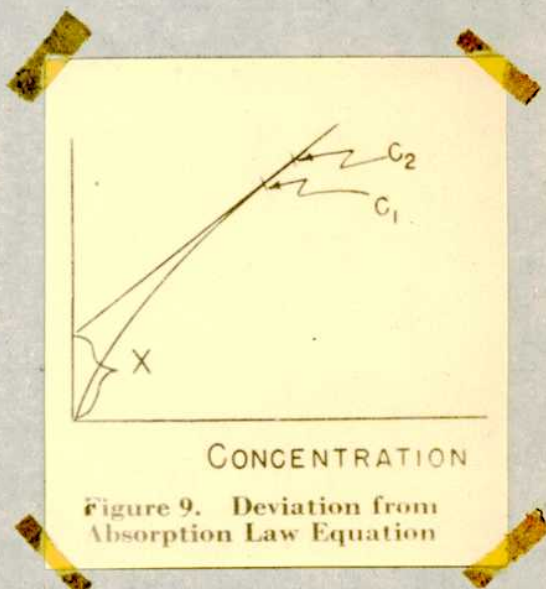
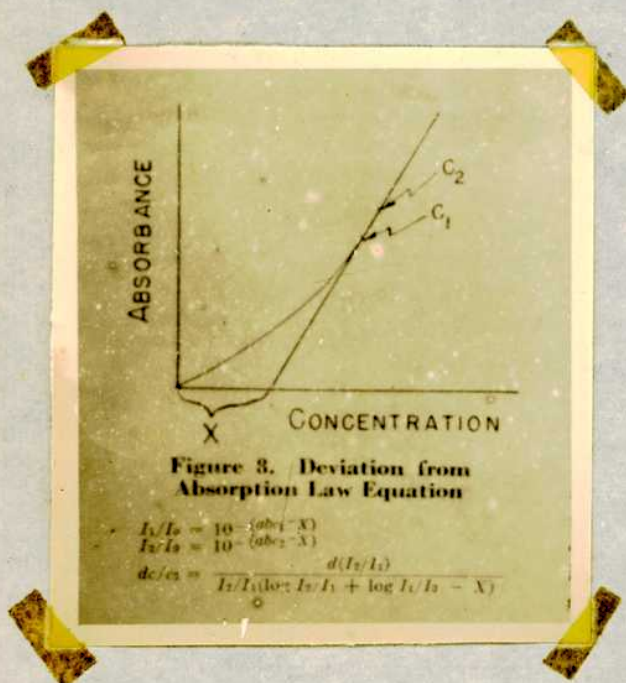


Por supuesto que la desviación se puede eliminar si

la relación de las concentraciones de las dos formas permanece constante, haciendo crecer la molaridad del cobalto en el sistema.

2) Desviación negativa. Figura 9.

Es causada por una impureza en la luz blanca de la fuente o por un salto en las longitudes de onda del rayo del monocromator. Aquí, la absorción observada en una solución diluida puede ser más elevada que el coeficiente observado en una solución más concentrada. En este caso, la curva de calibración dará una desviación negativa.



Considerando la curva de la figura 8 y el intervalo c_1 - c_2 se toma la tangente en el punto medio del intervalo. Si esta tangente se prolonga HASTA LA INTERSECCION con la abcisa, se observa que la relación entre la absorbancia y la concentración c_1 y c_2 está representada por la siguiente ecuación

$$\log \frac{I_0}{I_1} \approx abc_1 - x \quad \text{y} \quad \log \frac{I_0}{I_2} \approx abc_2 - x$$

x representa el producto de la distancia al eje de concentración (desde el punto de origen al de intersección con la tangente) y ab, de las cuales se puede derivar:

$$\frac{\Delta c_2}{c_2} = \frac{\Delta (I_2/I_1)}{I_2/I_1 (\log I_2/I_1 + \log I_1/I_0 - x)} \quad (14)$$

Este es el error de la función para la desviación positiva. En el caso de desviación negativa le corresponde las expresiones:

$$\log \frac{I_0}{I_2} \approx abc_2 + x \quad \text{y} \quad \frac{\Delta c_2}{c_2} = \frac{\Delta I_2/I_1}{\frac{I_2}{I_1} (\log I_2/I_1 + \log I_1/I_0 + x)} \quad (15)$$

Es evidente que la desviación positiva de la ecuación de la ley de absorción da mayor precisión que la desviación negativa. Solamente en casos raros es posible tener una alta desviación positiva. Cuando esto ocurre se espera gran precisión. Lo más común es tener desviación negativa. Si ella es pronunciada se puede anticipar la precisión.

Si $x = \log I_0/I_1$ se tiene en (15)

$$\frac{\Delta c_2}{c_2} = \frac{\Delta \frac{I_2}{I_1}}{\frac{I_2}{I_1} \log \frac{I_2}{I_1}}; \quad \frac{I_1}{I_0} = 10^{-(abc_1 + x)}$$

$$\frac{I_2}{I_0} = 10^{-(abc_2 + x)}$$

$$\frac{dc}{de_2} = \frac{d \left(\frac{I_2}{I_1} \right)}{\frac{I_2}{I_1} \left(\log \frac{I_2}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_0} + x \right)}$$

Aquí se ve que el error se aproxima a infinito para grandes valores, pero afortunadamente esto no ocurre con frecuencia.

Efectos de la temperatura y del índice de refracción.

Si el standard y la solución desconocida tienen diferente temperatura e índice de refracción, el error de la medida es proporcional a la diferencia. Si esta diferencia es constante y calculable, la precisión no se altera. La variación de temperatura trae como consecuencia variaciones de densidad en el solvente y alteraciones en el equilibrio iónico.

Para el agua a 25° C el coeficiente de densidad es 1,00026 por grado centígrado. Si la temperatura del standard y la del desconocido difieren en 2° C, hay una precisión de una parte en 2000.

El efecto del índice de refracción puede hallarse fácilmente. En la relación de Fresnel se ve que la cantidad de luz reflejada en la interferencia está dada por la ecuación:

$$I = I_0 \left[1 - \left(\frac{n - n_1}{n + n_1} \right)^2 \right]$$

donde n son los índices de refracción de dos fases, por ejemplo: la pared de una cubeta y la solución contenida en ella.

De ello puede inferirse que la relación de transmitancia I_2/I_1 se expresa:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{(n_2)^2}{n_1} \left(\frac{n + n_1}{n + n_2} \right)^4 10^{-A_1 (\alpha - 1)}$$

y como consecuencia deben valuar el efecto de pequeñas diferencias en el índice de refracción del standard y desconocido. Cuando las dos soluciones tienen igual concentración es $\alpha = 1$. En este caso $\frac{I_2}{I_1}$ será igual a la unidad bajo circunstancias ordinarias.

Métodos aplicados en colorímetros comerciales.

El instrumento a usar debe tener una escala óptica variable para poderle aplicar los principios aquí estudiados. El galvanómetro debe tener gran sensibilidad, dado que solamente una fracción de la corriente total es acusada por éste durante la medida en soluciones de baja absorción. Cuando los valores de absorción son altos, el shunt del galvanómetro debe ajustarse para que pase la fracción incrementada de corriente fotoeléctrica a través del galvanómetro y poder incrementar así en forma efectiva la escala óptica.

La medida de la relación de transmitancias se hace con las curvas de la solución y el standard. Colocando el standard en el haz monocromático, se ajusta la escala óptica para leer 100 % de transmitancia. Se pone luego el problema y si su absorbancia es mayor que la del standard, el valor ahora leído es menor que 100 y será igual a $100 (I_2 / I_1)$.

Siendo $\frac{I_2}{I_1} = 10^{-abc_1 (\beta - 1)}$ y $\beta = \frac{b_2}{b_1}$ este término de corrección una vez hallado se usa para todos los demás trabajos.

Es necesario determinar la absorbancia del standard y hacer una curva muy precisa para seguir los errores de la ley de absorción y sus desviaciones. Esto se hace de la siguiente manera:

Se prepara una serie de standards que cubran un amplio margen de absorbancias. Se llena la célula con solvente puro y se hacen sucesivas medidas de las transmitancias I_1/I_0 de las respectivas soluciones hasta que el valor de I_1/I_0 caiga cerca de 0.37. Luego se quita el solvente y se llena esa célula con solución de más o menos 0.37 de transmitancia. Se compara y se ve si I_2/I_1 es igual a uno. Por este camino preliminar se obtiene β .

Se continúan midiendo los valores I_2/I_1 para las soluciones más concentradas hasta que I_2/I_1 sea igual a 0.37. Cuando la transmitancia de la solución examinada sea 0,135 respecto del solvente, será 0,37 con respecto a la solución cuya propia transmitancia es 0,37 respecto del solvente.

Se valúa de nuevo β cambiando el standard por esta nueva solución y tomando a ésta como punto de referencia se mide I_2/I_1 para soluciones más concentradas, y siguiendo así, se puede aplicar la ley de absorción con un máximo de precisión en las medidas de A y c.

**II - ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DESTILACION
DEL ESTANO COMO CLORURO**

Estudio de los factores que influyen en la destilación del estaño como cloruro.

El perfeccionamiento de los métodos de destilación de estaño ha traído aparejado un adelanto en el análisis de aleaciones de base estaño y de estaños puros, ya que conjuntamente con la realización de reacciones colorimétricas de las impurezas con mediciones espectrofotométricas, no son necesarias grandes cantidades de muestra, del orden de 100 a 200 gramos, y puede efectuarse un análisis completo con una cantidad de muestra no mayor de 10 gramos.

Para poder efectuar la destilación del estaño como cloruro o bromuro, la casi totalidad de los autores se remiten a usar el aparato creado por Scherrer (29), que en nuestro caso ha sido ligeramente modificado para permitir extraer el líquido residual de la destilación, en el cual se encuentran concentradas las impurezas del estaño.

El aparato consta de un balón de destilación c de 150 mililitros de capacidad con tubuladura lateral, la cual está conectada al refrigerante por la junta esmerilada D.

La ampolla de 50 mililitros A es usada para introducir el ácido agregado durante el curso de la destilación. La larga medida del vástago (30-40 cm) es necesaria para contrarrestar la presión de anhídrido carbónico introducido por B. Este conjunto de ampolla y vástago se conecta a la tubuladura M por medio de una junta esmerilada. La tubuladura E, atravesando el cuerpo del balón, llega a la parte inferior del mismo y permite que el ácido agregado llegue al seno de la solución a destilar. El termómetro T se adapta al balón por medio de un tapón de goma, cuidando que el bulbo toque la solu-

ción a destilar.

Hoffmann y Lundell (30) realizan la destilación usando las siguientes mezclas de ácidos:

ácido perclórico y clorhídrico; perclórico y bromhídrico; perclórico, fosfórico y bromhídrico y sulfúrico y bromhídrico.

La imposibilidad de conseguir ácido bromhídrico a un precio accesible nos ha obligado a inclinarnos al uso del ácido perclórico y clorhídrico para efectuar nuestras investigaciones.

De la observación de los puntos de ebullición extraídos del Handbook de Hodgman, vemos que mientras el cloruro estannoso destila a 623° C, el cloruro estánnico lo hace a 114.1° C.

Esto nos está indicando que solamente será posible la destilación del estaño en estado de máxima oxidación, es decir, tetravalente. En nuestro caso, el estaño bivalente es oxidado por el ácido perclórico que agregamos al comienzo de la experiencia.

En el presente trabajo se investigó la influencia de la cantidad de ácido perclórico, ácido clorhídrico y temperatura de destilación en la destilación del estaño como tetracloruro.

Influencia de la temperatura de destilación.

En los ensayos preliminares se efectuaron destilaciones de estaño con agregado de 10 mililitros de ácido perclórico y 25 mililitros de ácido clorhídrico.

Para tener en todos los casos la misma cantidad de estaño a destilar a destilar, preparamos una solución de cloruro estannoso cristalizado purísimo, marca Merck, la que por determinación gravimétrica nos dió un contenido de 0.9625 gramos de estaño por 10

mililitros de solución.

Los primeros ensayos se efectuaron a las siguientes temperaturas: 150-160° C, 170° C y 180° C, obteniéndose los resultados indicados en la tabla siguiente:

Destilación de estaño como tetracloruro

Influencia de la temperatura

| Temperatura de destil. | perclórico agregado ml | clorhídrico agregado ml | Estaño agregado gramos | Estaño recogido gramos | Estaño destilado % |
|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| 150-160° C | 10 | 25 | 0.9625 | 0.8155 | 84.7 |
| 170° C | 10 | 25 | 0.9625 | 0.9164 | 95.2 |
| 180° C | 10 | 25 | 0.9625 | 0.9219 | 95.8 |

La destilación se llevó a cabo aplicando la técnica siguiente.

Medimos exactamente 10 mililitros de la solución de estaño en el balón de destilación y 10 mililitros de ácido perclórico. Luego calentamos el balón hasta que el termómetro marcara la temperatura deseada en cada caso: 150° C, 170° C y 180° C y procedimos a dejar gotear los 25 mililitros de ácido clorhídrico con una velocidad de 1-2 gotas por segundo, de manera que la temperatura permaneciera constante con el calentamiento proporcionado por el mechero bunsen. El líquido destilado se recogió en un vaso de 100 mililitros de capacidad conteniendo 20 mililitros de agua fría y sumergido en un baño refrigerante. Antes de comenzar a calentar el balón de destilación, comenzamos por pasar una corriente de anhídrido carbónico de 50-60 burbujas por minuto, que se mantuvo durante el desarrollo

de la destilación.

Como observamos en el cuadro anterior, la destilación fué más efectiva a la temperatura más alta indicada, es decir, 180° C y si bien el rendimiento de destilación no fué muy satisfactorio, con la corrección de la técnica que se detallará más adelante, pudo obtenerse un rendimiento de 99.75 % con la misma cantidad de ácido clorhídrico.

Influencia de la cantidad de ácido perclórico

En los ensayos efectuados se observó la influencia de la cantidad de ácido perclórico en la destilación de estaño como tetracloruro. Se llegó a la conclusión de que lo más importante durante el desarrollo de la destilación es que el tubo que permite la introducción de ácido clorhídrico permanezca sumergido en la solución perclórica. Se encontró que si el ácido clorhídrico es goteado sobre la superficie de la solución caliente, la mayor cantidad de ácido clorhídrico gaseoso escapa sin entrar en contacto íntimo con la solución de estaño y la destilación es menos eficiente.

Por lo tanto, la cantidad de ácido perclórico a agregar será suficiente para que permanezca sumergido el tubo que permite la introducción de ácido clorhídrico, además de tener en cuenta que durante el transcurso de la operación destilan alrededor de 3 mililitros de aquél.

En la tabla siguiente se encuentra resumido el trabajo efectuado.

Destilación de estaño como tetracloruro

Influencia de la cantidad de ácido perclórico

| Temperatura de destil. | clorhídrico agregado ml | perclórico agregado ml | Estaño agregado gramos | Estaño recogido gramos | Estaño destilado % |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 200° C | 60 | 3 | 0.9625 | 0.9535 | 99.06 (a) |
| 200° C | 60 | 7 | 0.9625 | 0.9625 | 100 (b) |
| 200° C | 60 | 10 | 0.9625 | 0.9625 | 100 (b) |

- (a) El fondo del tubo de goteo de ácido clorhídrico no quedó sumergido durante todo el desarrollo de la destilación.
- (b) El fondo del tubo de goteo de ácido clorhídrico quedó sumergido durante todo el desarrollo de la destilación.

Influencia de la cantidad de ácido clorhídrico

Se observó la influencia de la cantidad de ácido clorhídrico en la destilación de estaño como tetracloruro.

Se estudió la técnica más conveniente para conseguir la eliminación del estaño con la menor cantidad posible de ácido.

Se realizaron las observaciones agregando cantidades crecientes de ácido siguiendo distintas técnicas, encontrando que la más conveniente es la siguiente:

Una vez introducidos en el balón de destilación la cantidad conocida de sal de estaño y diez mililitros de ácido perclórico, se procedió a pasar una corriente de anhídrido carbónico de 50-60 burbujas por minuto, que se mantuvo durante el desarrollo de la desti-

lación.

La corriente de anhídrido carbónico cumple con tres funciones que son:

- 1) eliminar los productos gaseosos de destilación del balón,
- 2) impedir la absorción de líquido destilado por disminución de la temperatura del líquido contenido en el balón e
- 3) impedir los sobresaltos del líquido contenido en el balón durante la destilación.

Luego se procedió a elevar lentamente la temperatura de la solución hasta que llegara a 200° C. Esta temperatura se alcanza luego de que la solución se concentre en ácido perclórico por destilación del agua. Una vez alcanzada dicha temperatura, se dejó gotear lentamente ácido clorhídrico hasta que el termómetro marcara 170° C. En este punto se interrumpió el goteo de ácido y se continuó calentando hasta que la temperatura alcanzara nuevamente 200° C. Luego se dejó gotear ácido nuevamente hasta alcanzar 170° C y así sucesivamente hasta introducir los 60 mililitros de ácido que son necesarios para destilar alrededor de un gramo de estaño.

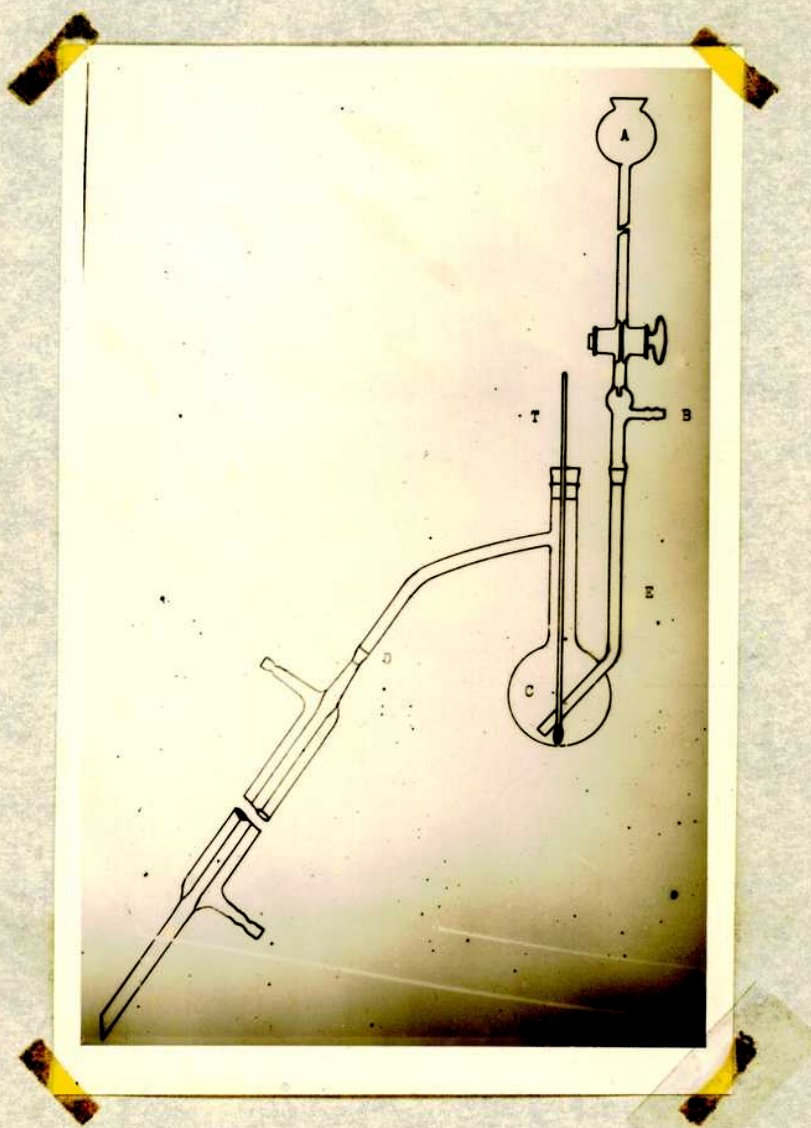
Con esta técnica se han obtenido resultados excelentes, y la principal ventaja reside en que al interrumpir la introducción de ácido, la corriente de anhídrido carbónico elimina el tetracloruro de estaño gaseoso de la solución y del balón con mayor efectividad.

El tetracloruro de estaño destilado se recoge en un vaso de 150 mililitros de capacidad que se encuentra sumergido en agua fría.

DESTILACION DE ESTAÑO COMO TETRACLORURO

Influencia de la cantidad de ácido clorhídrico

| Temp.de desti- lación | percló- rico a- gregado ml | clorhí- drico agrega- do ml | Estaño agrega- do gramos | Estaño recogi- do gramos | Estaño desti- lado % |
|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 200°C | 10 | 10 | 0,9625 | 0,9250 | 96,1 |
| 200°C | 10 | 15 | 0,9625 | 0,9452 | 98,2 |
| 200°C | 10 | 20 | 0,9625 | 0,9599 | 99,73 |
| 200°C | 10 | 30 | 0,9625 | 0,9607 | 99,81 |
| 200°C | 10 | 40 | 0,9625 | 0,9613 | 99,88 |
| 200°C | 10 | 50 | 0,9625 | 0,9619 | 99,94 |
| 200°C | 10 | 60 | 0,9625 | 0,9625 | 100,0 |



BISMUTO

Han sido propuestos muchos métodos colorimétricos para la determinación de cantidades pequeñas de bismuto, pero ninguno de ellos son satisfactorios sin la separación previa de los elementos interferentes. Tompsett (34) y Lacoste y colaboradores (31) determinaron que el dietil ditiocarbamato de bismuto puede ser extraído con cloroformo o éter etílico, pero interfieren muchos elementos en esta extracción.

Recientemente Cheng y Bray (32) han determinado que cuando son usados dietilditiocarbamato de sodio y ácido etilendiaminotetraacético (Versenate) para la determinación colorimétrica de cobre, solamente interfiere el bismuto y el complejo de dietilditiocarbamato de cobre es destruido por la adición de cianuro, mientras que el complejo de bismuto no se altera.

No se han encontrado aplicaciones prácticas del dietilditiocarbamato de sodio para la determinación cuantitativa de bismuto en presencia de otros iones interferentes anteriores al trabajo de Cheng, Bray y Melsted (33).

Publicaciones previas han indicado que en presencia de las sustancias indicadas anteriormente, solamente el bismuto forma una coloración amarillenta con dietilditiocarbamato de sodio, extraíble con ciertos solventes orgánicos.

Lacoste y colaboradores (31) han sugerido medir la intensidad del color del complejo a 370 milimicrones, la longitud de onda de absorción máxima del complejo, pero señalando que los iones interferentes deben ser eliminados previamente. Cheng, Bray y Melsted (33)

encontraron que si se agrega exceso de mezcla complejante, a una solución que contiene mercurio, plomo, plata y cobre, y que no contiene bismuto, no se encuentra coloración amarilla en el tetracloruro de carbono extraído. Desde luego que el mercurio y plomo no están imposibilitados de formar complejos incoloros con dietilditioicarbamato de sodio y la mezcla complejante, los cuales son extraídos con el solvente orgánico. Estos complejos tienen la particularidad de que a la longitud de onda de 400 milimicrones no presentan prácticamente absorción, mientras que a 370 milimicrones es muy apreciable.

En esta forma, la medición del color a la longitud de onda de 400 milimicrones es específica para bismuto, pero menos sensible que a 370 milimicrones.

Un detalle importante a cuidar es que el pH de la solución a extraer el bismuto se encuentre entre 7 y 10 para complejar efectivamente elementos interferentes, tales como hierro, níquel, cobre, cobalto y zinc.

Como solventes orgánicos pueden ser utilizados tetracloruro de carbono, cloroformo, acetato de etilo y alcohol isoamílico. El más indicado es el tetracloruro de carbono, el cual por cada 10 mililitros extrae una cantidad de complejo de dietilditioicarbamato que contiene 0,3 miligramos de bismuto.

Cheng y colaboradores (33) encontraron que el complejo extraído con tetracloruro de carbono no es estable a la acción de la luz por más de una hora, aconsejando, por lo tanto, que la medición sea efectuada tan rápidamente como sea posible y que la muestra desconocida sea determinada al mismo tiempo que la solución standard de bismuto.

En el presente trabajo nos proponemos adaptar este método para la determinación de Bismuto en el líquido residuo de destilación del estaño por el método del ácido perclórico-ácido clorhídrico.

Reactivos necesarios

- 1 - Solución de dietilditio-carbamato de sodio al 2 % en agua destilada.
Disolver 2 g de dietilditio-carbamato de sodio en un litro de agua destilada y guardar en botella color caramelo.
- 2 - Mezcla complejante.
Disolver 50 gramos de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (Versenate) y 50 gramos de cianuro de sodio en un litro de amoníaco 1,5 molar (1 parte por volumen de agua en 10 partes de hidróxido de amonio concentrado).
- 3 - Tetracloruro de carbono, de pureza analítica.
- 4 - Solución de ácido tartárico al 25% .
Disolver 250 gramos de ácido tartárico en agua destilada y llevar a un litro.
- 5 - Solución standard de bismuto, conteniendo 20 gamas (0,020 mg) de bismuto por mililitro en ácido nítrico al 1%. Se prepara por dilución de una solución de 1,000 gramo por litro, obtenida al disolver 1,000 gramos de bismuto metálico en 10 mililitros de ácido nítrico y diluída a un litro con agua.

partir de bismuto metálico.

Para efectuar las mediciones fotométricas se empleó un espectrofotómetro Beckman modelo DU, y dada la longitud de onda a la que se realiza la medición, se usó celdas con ventanas de cuarzo de 1 cm de espesor.

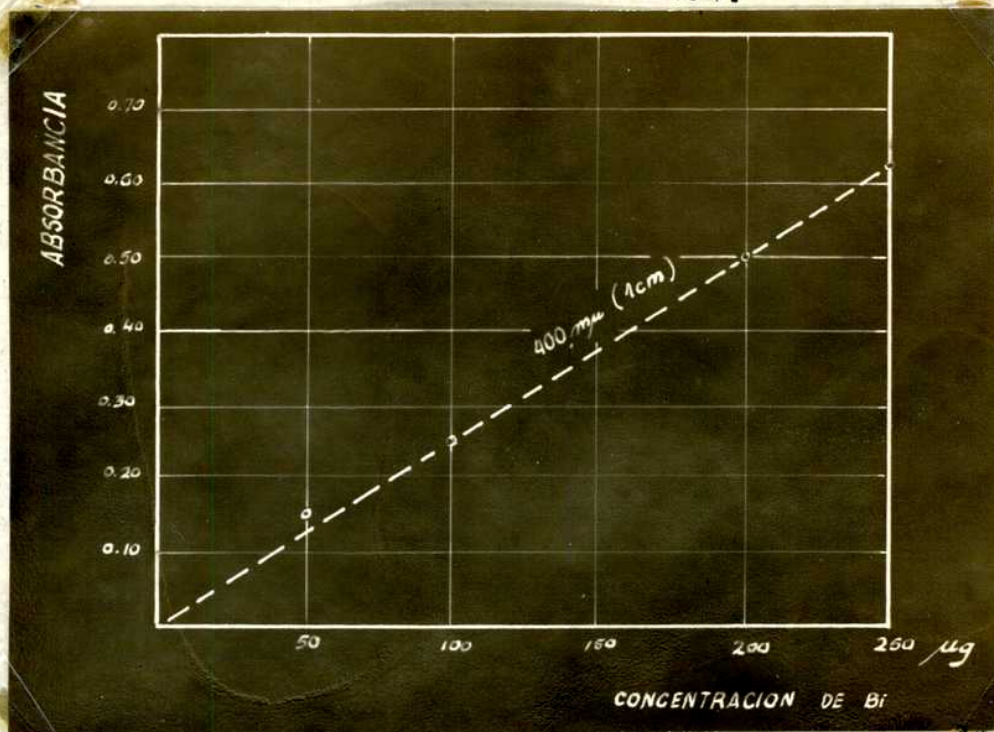
El primer trabajo fué determinar la curva de calibración, que se determinó de acuerdo a la técnica siguiente.

En una serie de ampollas de decantación de 250 mililitros se colocaron cantidades crecientes de solución standard de bismuto, 50, 100, 200 y 250 gamas. Luego se agregó 5 ml de solución complementante y se agitó la ampolla, durante 30 segundos. A continuación se agregó 1 mililitro de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 2 % y 10 mililitros de tetracloruro de carbono exactamente medidos. Luego se agitan durante 1 minuto. Se extrajo el tetracloruro de carbono, se filtró a través de papel Whatman N° 41 e inmediatamente se procedió a fotometrar, comparando con un blanco efectuado con los reactivos en las mismas condiciones, obteniéndose los resultados siguientes:

TABLA 1 - DETERMINACION DE BISMUTO

Calibración de la escala del espectrofotómetro - a 400 milimicrones (celda 1 cm)

| <u>Cantidad agregada</u> <u>gamas</u> | <u>Absorbancia</u> |
|--|--------------------|
| 50 | 0,150 |
| 100 | 0,250 |
| 200 | 0,500 |
| 250 | 0,625 |



De la representación gráfica de estos valores, se deduce que solamente el primer punto se desvía un poco de la línea recta que une los otros.

También se efectuó una extracción de 450 gamas de bismuto, que se llevó a cabo de tres formas distintas, a saber:

- 1^o - usando 1 mililitro de solución de dietilditiocarbamato de sodio y 10 mililitros de tetracloruro de carbono, como en los casos anteriores,
- 2^o - usando 1 mililitro de dietilditiocarbamato de sodio al 2 % y 20 ml de tetracloruro de carbono, haciendo dos extracciones sucesivas de 10 mililitros.

En el primer caso la absorbancia leída fué 1,050, inferior a la que teóricamente, según el gráfico, debería obtenerse (1,125).

En el segundo caso, el resultado leído fué 0,549, y como el volumen de solvente considerado es el doble, corresponde a una absorbancia de 1,098, todavía inferior a la teórica correspondiente a la cantidad de Bismuto con que estamos trabajando.

Por eso se ensayó un tercer método utilizando 2^o mililitros de tetracloruro de carbono, en dos extracciones sucesivas de 1^o mililitros y 3 mililitros de solución de dietilditiocarbamato, porque de lo anterior se sospechó que resultaba insuficiente el reactivo empleado.

Desarrollando el método en estas últimas condiciones se obtuvieron resultados satisfactorios. La absorbancia leída fué de 0.560 que corresponde a 1,120 en el orden anterior, con un error en menos de 0,005.

Estabilidad del color del complejo con el transcurso del tiempo.

Las lecturas anteriores se efectuaron inmediatamente de realizadas las extracciones. Cuando se volvieron a leer las absorbancias luego de transcurrida una hora, se obtuvieron resultados inferiores a los primeros, lo cual confirma la necesidad de fotometrar el complejo extraído sin pérdida de tiempo.

Influencia de otros cationes

Se usaron cobre, plomo, hierro, níquel y zinc en soluciones que contenían 10.000 gamas (10 mg) por mililitro, para observar la acción interferente de estos elementos en la determinación de Bismuto con dietilditiocarbamato de sodio. En todos los casos usamos la misma cantidad de Bismuto (100 gamas), variando la relación entre éste

y todos los otros elementos indicados precedentemente.

Se realizaron ensayos en los que la relación a cada uno de los elementos fué de 1 a 500, 1000 y 2000 veces la cantidad de Bismuto presente, obteniéndose los resultados que se indican a continuación:

- 1º - Teniendo conjuntamente 500 veces la cantidad de Bi presente de cada uno de los elementos (50 mg de cada catión) y usando 5 ml de complejante, 1 ml de dietilditiocarbamato y 10 ml de tetracloruro de carbono, se obtuvo una absorbancia de 0.485 (a 370 $m\mu$ y celda de ventanas de cuarzo de 1 cm).
- 2º - Siendo la relación de los cationes 100 veces la cantidad de bismuto presente y las mismas cantidades de reactivos se obtuvo una absorbancia de 0.850 (a 370 $m\mu$ y celda de ventanas de cuarzo de 1 cm).
- 3º - Siendo la relación de los cationes 2000 veces la cantidad de Bismuto presente y las mismas cantidades de reactivos se obtuvo una absorbancia de 0.950 (a 370 $m\mu$ y celda de ventanas de cuarzo de 1 cm).

De lo que antecede se deduce que el complejante agregado no es suficiente y que el tetracloruro de carbono extrae otros elementos que aumentan la absorbancia produciendo datos sumamente erróneos por exceso. Se decidió, entonces, agregar más complejante, pero se produjo un precipitado de hidróxido férrico que dificultaba completamente la operación. Se pensó entonces en usar, conjuntamente con la solución complejante, una solución de ácido tartárico y observar los resultados. La técnica se desarrolló agregando una cantidad determina-

da de solución de ácido tartárico, seguida de un ajuste con amoníaco a pH 7-8, y luego midiendo la cantidad indicada de mezcla complejante.

En todos los casos anteriores se repitió la extracción del complejo de Bismuto, previo agregado de 20 y 40 mililitros en solución de ácido tartárico al 25%, obteniendo resultados sumamente satisfactorios, según se puede observar en la tabla siguiente:

TABLA II. INFLUENCIA DEL ACIDO TARTARICO EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO DE Bi

| Cobre, Plomo, Hierro, Níquel y Zinc agregado de C/U Mg | Bismuto agrega- do mg | Relación Al, Pb, Fe, Ni, Zn: Bi | Acido tartá- rico al 25% agregado ml | Absorbancia 370 ; 1cm |
|---|--------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| 50 | 0,1 | 500 | - | 0.485 |
| 50 | 0,1 | 500 | 20 | 0,248 |
| 100 | 0,1 | 1000 | - | 0.850 |
| 100 | 0,1 | 1000 | 20 | 0.250 |
| 200 | 0,1 | 2000 | - | 0.950 |
| 200 | 0,1 | 2000 | 40 | 0.248 |

De la observación de la Tabla precedente se deduce que para aquellos casos en que están presentes alguno o varios de los cationes citados no resulta suficiente la mezcla complejante y es necesario agregar ácido tartárico para asegurar la complejación.

Por otra parte, cuando nos encontremos en presencia de cantidades mayores de 300 gamas de bismuto, resultará más conveniente trabajar sobre una cantidad alícuota que contenga menos de 300 gamas, ya que con una sola extracción con tetracloruro de carbono pasará la totalidad del complejo de bismuto a la capa orgánica y además la absorbanza caerá dentro de la zona de mayor precisión de la escala del espectrofotómetro.

NIQUEL

Feigl informó en 1924 que cuando una solución conteniendo níquel es oxidada con dióxido de plomo, luego alcalinizada con hidróxido de sodio y dejada reaccionar con solución de dimetilglioxima, desarrolla un color rojo intenso, apto para la determinación colorimétrica. El níquel está presente en el complejo con una valencia superior a 2, dado que puede liberar iodo de ioduro potásico en soluciones ácidas y no precipita como sulfuro (10). Para oxidar el níquel también han sido aplicados hipoclorito de sodio, agua de bromo, iodo y ácido perclórico, teniendo en cuenta que un exceso de agente oxidante en solución amoniacal es esencial para obtener una sensibilidad mayor.

Para llevar a cabo la colorimetría del níquel, según Snell y Snell (10) deben eliminarse o complejarse los siguientes elementos: ion cloroestannoso, ión cloroestánnico; I^- , MnO_4^- , SiO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, VO_4^{3-} , Al, Sb, Ba, Be, Bi, Ce, Cr, Cu, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Db, Mg, Mn, Hg^+ , Hg^{2+} , Pt, Ag, Sr, Th, Ti, U y Zr. También interfieren: el color de Au, Co^{2+} y $Cr_2O_7^{2-}$.

El procedimiento para la determinación colorimétrica de níquel difiere del método gravimétrico solamente en la oxidación a un estado de valencia superior por medio de alguno de los agentes oxidantes citados, antes de la adición de dimetilglioxima. En este estado, el compuesto formado es un complejo soluble rojo, el cual, de acuerdo con Feigl, tiene la siguiente estructura:



Dado que el método a aplicar, estudiado por Cooper (35) y por Coppins y Price (36), el color es formado en solución amoniacal,

usualmente son agregados ácido cítrico o tartárico para prevenir la precipitación de metales, tales como hierro y aluminio.

Mitchell y Mellon (37) realizaron un estudio espectrofotométrico de la reacción coloreada usando agua de bromo como agente oxidante, pero sin agregar cítrico o tartárico en las soluciones investigadas. Encontraron un máximo de absorción a 445 milimicrones con un segundo pico a 530-540 milimicrones, siendo investigada la estabilidad del complejo hasta un tiempo de 70 minutos. También encontraron que las curvas de absorción experimentan cambios complicados con el tiempo de estacionamiento, mostrando densidades mayores a algunas longitudes de onda y menores a otras.

En el trabajo de Coppins y Price (36) se observa un estudio similar de las curvas de absorción, usando una solución que contiene 1 gramo de ácido cítrico y iodo como agente oxidante. El máximo de absorción se encuentra a la misma longitud de onda que la encontrada por Mitchell y Mellon (445 milimicrones), pero bajo las condiciones observadas las curvas de absorción son más estables, y no se observa ningún cambio durante los primeros treinta minutos. Luego de una hora, la densidad a 445 milimicrones ha decrecido en un 1% y la densidad a 540 milimicrones ha aumentado en la misma cantidad.

Usando condiciones esencialmente similares a las anteriores, es decir, iodo y ácido cítrico para la determinación de níquel en aceros, Cooper (35) observó que la solución de níquel es estable a 540 milimicrones durante 20 minutos. Cuando el hierro está presente en grandes cantidades, como en los aceros, es necesario hacer la fotometría a alguna longitud de onda superior a 500 milimicrones, dado que el hierro en solución citrato amoniacal absorbe fuertemente a longitudes de ondas bajas.

El cobre presenta una curva de absorción que absorbe fuertemente en los extremos rojo y violeta del espectro, con un mínimo entre 440 y 520 milimicrones. A 445 milimicrones 10 miligramos de cobre presentan exactamente la misma absorción que 10 miligramos de hierro, pero el efecto más serio que ocasiona la presencia de cobre es que produce el empaldecimiento del color del complejo de níquel.

Cooper (35) determinó en su trabajo que solamente puede tolerarse un contenido de cobre 2,5 veces mayor que el de Níquel, si la medición de la absorbancia (a 540 milimicrones) y celda de 1 cm., se efectúa exactamente diez minutos después de desarrollado el color del complejo. Cuando las relaciones $\frac{A_{Cu}}{A_{Ni}}$ son mayores que 2,5, al efectuarse la medición en menor tiempo que el indicado pueden obtenerse resultados altos, mientras que si se efectúa luego de 10 minutos pueden ser seriamente bajos.

En un trabajo posterior al anterior, Cooper (38) aconseja la eliminación preliminar del cobre para obtener mayor exactitud en la de terminación colorimétrica de níquel. Para tal efecto recomienda eliminar el cobre precipitándolo como sulfuro o depositándolo electrofóticamente.

En el presente trabajo nos proponemos estudiar la aplicación de este método de determinación colorimétrica de níquel en el residuo de destilación de estaño, previa separación del cobre.

Reactivos necesarios

1 - Solución de ácido tartárico al 50 %.

Disolver 50 gramos de ácido tartárico y diluir a 100 mililitros.

2 - Solución de dimetilglioxima al 0,1 %

Disolver 1 gramo de dimetilglioxima en un litro de amoníaco 1:1

3c- Solución de iodo 0,1 N

4 - Amoníaco 1:1

Solución standard de Níquel.

Se preparó disolviendo 0,500 gramos de níquel espectrográfico Hilger en agua regia y diluyéndolo a 500 mililitros en matraz aforado. De esta solución (1 ml: 1 mg Ni) se tomaron 10 mililitros y se llevaron a 1000 mililitros en matraz aforado, obteniendo una solución que contiene 0,010 mg de níquel por mililitro.

Solución de Hierro. 1 ml: 10 mg Fe

SE preparó disolviendo 1,00 gramo de hierro espectrográfico Hilger en agua regia y llevándolo a 100 mililitros en matraz aforado con agua destilada.

Solución de plomo. 1 ml: 10 mg Pb

Se preparó disolviendo 1,6 gramos de nitrato de plomo cristalizado Merck en agua y diluyéndolo a 100 mililitros en matraz aforado con agua destilada.

Solución de Bismuto. 1 ml: 1 mg Bi

Se preparó disolviendo 1,00 gramo de Bismuto metálico puro en ácido nítrico al tercio y llevándolo a 1000 mililitros en matraz aforado con solución de ácido nítrico al 2%.

Procedimiento experimental

El trabajo experimental se realizó preparando soluciones que reunían las mismas condiciones de acidez que el residuo de destilación de estaño llevado a 100 mililitros de volumen en matraz aforado. La razón de llevar a volumen este residuo, reside en la necesidad de tener dos cantidades alícuotas iguales para afectar la colorimetría de níquel, en las cuales se encuentren presentes no menos de 50 microgramos ni más de 200 microgramos de éste.

Uno de los alícuotes se preparó de la siguiente forma:

1. Se introdujeron en un matraz aforado de 50 mililitros, 10 mililitros de solución standard de níquel (1 ml = 0,01 mg Ni) equivalentes a 100 microgramos de dicho elemento.
2. Un mililitro de solución de hierro, equivalente a 10000 microgramos de dicho elemento.
3. 1 mililitro de ácido perclórico puro (70%). A continuación se procedió a homogeneizar la solución agitando convenientemente el matraz aforado, procediendo a agregar luego:
4. 5 mililitros de solución de ácido tartárico al 50%. Se procedió a mezclar bien, agitando el matraz, para asegurar la complejación del

hierro y los otros elementos que precipitan en presencia de exceso de amoníaco. Luego se procedió a neutralizar la solución hasta viraje de papel tornasol, agregando amoníaco concentrado gota a gota. (Como al efectuar la neutralización se eleva la temperatura de la solución, es necesario introducir el matraz en un baño de agua refrigerante, hasta que adquiriera la temperatura normal). Luego se agregó :

- 5 - 1 mililitro de solución de iodo 0,1 normal agitando convenientemente el matraz para homogeneizar la solución. Luego:
- 6 - 10 mililitros de solución de dimetilglioxima. Luego se agitó el matraz, enrasó con agua destilada y homogeneizó nuevamente. Después de transcurrir 10 minutos desde el agregado de la solución de dimetilglioxima, se procedió a medir la absorbancia de la solución coloreada resultante a 445 $m\mu$ y 540 $m\mu$ con celda de 1 cm con ventana de corex, comparando con un blanco preparado en la siguiente forma:
En un matraz aforado de 50 mililitros se introdujeron:
 1. 10 mililitros de solución standard de níquel (1 ml = 0,01 mg Ni).
 2. 1 mililitro de solución de hierro, equivalente a 10000 microgramos de dicho elemento.
 3. 1 mililitro de ácido perclórico puro 70 % (homogeneizar).
 4. 5 mililitros de solución de ácido tartárico al 50 % (homogeneizar y neutralizar con amoníaco concentrado).
 5. 1 mililitro de solución de iodo 0,1 normal (homogeneizar).
 6. 10 mililitros de amoníaco 1:1. (enrasar con agua destilada y homo-

geneizar).

Procediendo de acuerdo con las indicaciones precedentes, se estudió el comportamiento del complejo de níquel-dimetilglioxima en presencia de hierro, plomo y bismuto separadamente en relación Níquel-elemento agregado 1:100 y 1:200; en presencia de plomo y bismuto en relación Níquel - cada elemento agregado 1:100 y 1:200 y en presencia de hierro, plomo y bismuto conjuntamente en relación níquel- cada elemento agregado 1:100 y 1:200. Los resultados de todos estos ensayos están indicados en la tabla III.

TABLA III - INFLUENCIA DEL HIERRO, PLOMO Y BISMUTO EN LA COLORIMETRIA DEL NIQUEL CON DIMETILGLIOXIMA

| Níquel agrega- do μg | Hierro agrega- do mg | Plomo agrega- do mg | Bismuto agrega- do mg | Relación | | | Absorbancia | |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------|--------|-------|------------------------|-------------------------|
| | | | | Ni:Fe; | Ni:Pb; | Ni:Bi | 445 mμ celda 1cm | 540 mμ celda 1 cm |
| 50 | - | - | - | - | - | - | 0,250 0.252 | 0.120 0.117 |
| 50 | 10 | - | - | 1:200 | - | - | 0.250 0.250 | 0.120 0.118 |
| 50 | - | 10 | - | - | 1:200 | - | 0.255 0.250 | 0.120 0.122 |
| 50 | - | - | 10 | - | - | 1:200 | 0.240 0.250 | 0.119 0.119 |
| 50 | - | 10 | 10 | - | 1:200 | 1:200 | 0.245 0.250 | 0.120 0.119 |
| 100 | - | - | - | - | - | - | 0.502 0.500 | 0.220 0.223 |

**TABLA III - INFLUENCIA DEL HIERRO, PLOMO Y BISMUTO EN LA
COLORIMETRIA DEL NIQUEL CON DIMETILGLOXIMA**

| Niquel agregado g | Hierro agregado mg | Plomo agregado mg | Bismuto agregado mg | Relación | | | Absorbancia | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|----------|--------|-------|----------------------|----------------------|
| | | | | Ni:Fe; | Ni:Pb; | Ni:Bi | 445 celda 1 cm | 540 celda 1 cm |
| 50 | - | - | - | - | - | - | 0.250 0.252 | 0.120 0.117 |
| 50 | 10 | - | - | 1:200 | - | - | 0.250 0.250 | 0.120 0.118 |
| 50 | - | 10 | - | - | 1:200 | - | 0.255 0.250 | 0.120 0.122 |
| 50 | - | - | 10 | - | - | 1:200 | 0.240 0.250 | 0.119 0.119 |
| 50 | - | 10 | 10 | - | 1:200 | 1:200 | 0.245 0.250 | 0.120 0.119 |
| 50 | 10 | 10 | 10 | 1:200 | 1:200 | 1:200 | 0.251 0.248 | 0.120 0.119 |
| 100 | 10 | - | - | 1:100 | - | - | 0.500 0.505 | 0.220 0.224 |
| 100 | - | 10 | - | - | 1:100 | - | 0.500 0.500 | 0.220 0.219 |
| 100 | - | - | 10 | - | - | 1:100 | 0.500 0.500 | 0.220 0.220 |
| 100 | 10 | - | 10 | 1:100 | - | 1:100 | 0.501 0.500 | 0.220 0.220 |
| 100 | 10 | 10 | 10 | 1:100 | 1:100 | 1:100 | 0.504 0.500 | 0.222 0.220 |

CONCLUSIONES

- 1 - Se estudiaron las condiciones de destilación del estaño por el método del ácido perclórico - ácido clorhídrico, comprobándose que el rendimiento (% de estaño destilado) es proporcional a la cantidad de ácido clorhídrico agregado e independiente de la cantidad de ácido perclórico presente.

- 2 - Se estudió la aplicación del dietilditioicarbamato de sodio para la determinación colorimétrica de Bismuto en el residuo de destilación, previa complejación de los iones interferentes con Verse-nate, y cianuro de sodio para destruir el complejo de cobre con el reactivo.
Se observó que en las condiciones empleadas es necesario agregar cantidades determinadas de ácido tartárico para asegurar la complejación de los iones interferentes.

- 3 - Se estudió la aplicación de la dimetilglioxima para la determinación colorimétrica de níquel en el residuo de destilación, previa separación del cobre, encontrándose muy buenos resultados, aún en presencia de otros elementos.
Se propone efectuar la lectura de la absorbancia del complejo a 445 milimicrones, pues a esta longitud de onda la sensibilidad y la absorbancia son mayores que a otra longitud de onda.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Nierenstein M., *Analyst*, 68, 212, (1943)
- 2 - Harapath T.J., *J. Chem. Soc.* 5,27, (1852)
- 3 - Mallon M.G., *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 44, 733, (1944)
- 4 - Diehl J.H., *Chem. Revs.*, 21,39 (1937)
- 5 - Mellan I. "Organic reagents in inorganic analysis". Phila 1941
- 6 - Yoe J.H. and Sarver L.A., "Organic analytical Reagents" N.Y. 1941.
- 7 - Welcher F.J., *Organic Analytical Reagents*, N. York 1947.
- 8 - Gori G., *Compt. Rend.*, 50, 156 (1860)
- 9 - Snell F.D., "Colorimetric Analysis", N. York 1921.
- 10 - Snell F.D. and Snell C.T., "Colorimetric Methods of Analysis", 1950.
- 11 - American Society for Testing Materials, A.S.T.M.. *Methods for chemical analysis of metals*. Philadelphia, 1950.
- 12 - Halban H. von und Ebert H., *Z. Physik. Chem.*, A112, 321, (1924)
- 13 - Winn A.G., *Trans Faraday Soc.*, 29, 689, (1933)
- 14 - Kortüm G., *Angew. Chem.* 50, 193
- 15 - Kortüm G., *Metalwirtschaft.*, 23, 350 (1944)
- 16 - Klotz I.M. and Dole M., *Anal. Chem.*, 18, 741 (1946)
- 17 - Withrow R.B., Schrensbury C.L. and Kraybill H.L., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8, 214 (1936)
- 18 - Yoe J.H. and Cumpler T.B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7, 281 (1935)
- 19 - Zinzadze C.H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 280 (1935)
- 20 - Rabinowitch E. und Sehrmann H.L., *Trans Faraday Soc.* 31,689 (1935)
- 21 - Rabinowitch E. und Wood W. C., *id.* 32, 547 (1936)
- 22 - Halban H. von und Eisenbrand J. *Z. Physik. Chem.* A 132, 401(1928)
A 170, 212(1934)

- 23 - Troyman F. and Lothian G.F., Proc. Phys. Sec. London, 45, 645 (1933)
- 24 - Ringbom A., Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939)
- 25 - Ringbom A. und Sundman A., id. 115, 402 (1939); 116, 104 (1939)
- 26 - Herapath T.J., J. Chem. Sec., 5, 27 (1852)
- 27 - Ayres G.H., Anal. Chem., 21, 652 (1949)
- 28 - Willard H.H. and Ayres G.H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 287 (1940)
- 29 - Scherrer J.A., J. Research Natl. Bureau Standards, 16, 253 (1936)
- 30 - Hoffman I.I. and Lindell G.B.F., Journal of Research Natl. Bur. Standards, 22, 465 (1939)
- 31 - La Coste R.J., Earing M.H. and Wiberley S.E., Anal. Chem., 23, 871, (1951)
- 32 - Cheng K.L. and Bray R.H., Anal. Chem., 25, 655 (1953)
- 33 - Cheng K.L. Bray R.H. and Melsted S.W. id., 27, 24 (1955)
- 34 - Tompsett S. L., Analyst, 63, 250 (1938)
- 35 - Cooper R., Anal. Chem., 23, 875 (1951)
- 36 - Coppins W.C. and Price J.W., Metallurgia, 48, 149 (1953)
- 37 - Mitchell A.M. y Mellon M.G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 380-2 (1945)
- 38 - Cooper R., Anal. Chem. 23, 880 (1951)

R. J. ...

Charles W. ...