Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de bismuto en cobre

Puntel, Arturo Juan

1956

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Puntel, Arturo Juan. (1956). Determinación colorimétrica de bismuto en cobre. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0879_Puntel.pdf

Cita tipo Chicago:
Puntel, Arturo Juan. "Determinación colorimétrica de bismuto en cobre". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0879_Puntel.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

FCEFN-BA.

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD NACIONAL

DE

BUENOS AIRES

FACULTAD

DE

CIENCIAS EXACTAS

Y NATURALES

Resumen de tesis para optar al título de :

DOCTOR EN QUIMICA

TEMA : DETERMINACION

COLORIMETRICA

DE

BISMUTO EN COBRE

Presentado por:

ARTURO JUAN PUNTEL

BUENOS AIRES

1956

T. de Tesis 879

El bismuto cuando está presenten en cantidades mayores al 0,001% aumenta la fragilidad del cobre, además en cantidades mayores al 0,015% disminuye su conductividad. De ahí la importancia de su determinación. De entre los metodos colorimetricos que permiten su determinación, el metodo que emplea ioduro de potasio como complejante del bismuto fue elegido por su especificidad y sensibilidad. Este metodo se basa en la coloración amarilla anaranjada que produce el agregado de un exceso de ioduro de potasio a una solución ácida de bismuto. Esta coloración es debida a la formación de un complejo iodurado del bismuto que puede ser extraído por los alcoholes más altos y los ésteres.

La técnica empleada para la separación del bismuto , utiliza en medio ácido, ioduro de potasio para precipitar el cobre. El exceso de éste reactivo compleja al bismuto.

La acción combinada del hipofosfito de sodio y del ácido tioglicolico reducen el ioduro cúprico y el iodo formados a ioduro cuproso blanco que precipita.

El bismuto queda en solución al estado de complejo iodo bismútico y es extraído por una mezcla disolvente de alcohol butílico y acetato de etilo en partes iguales. El extracto es separado por decantación y trasvasado a las cubetas del fotocolorímetro para su lectura.

Se comenzó por estudiar la reacción con soluciones puras de bismuto, determinando la longitud de onda más conveniente y comprobando que la solución del complejo iodurado cumple la ley de Beer. Luego se determinaron las condiciones óptimas en que debe efectuarse la reacción, variando las concentraciones de los reactivos (Ácido sulfúrico, ácido tioglicolico, hipofosfito de sodio ioduro de potasio.) .

También se realizó un estudio de las interferencias, compro-

bando que el hierro, arsénico, antimonio, plomo y plata en las cantidades máximas que pueden encontrarse en cobres refinados no interfieren en los resultados obtenidos.

Por último se realizaron ensayos de recuperación sobre un cobre tipo con resultados satisfactorios.

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD NACIONAL

DE

BUENOS AIRES

FACULTAD

DE

CIENCIAS EXACTAS

Y NATURALES

Tesis 873

BUENOSAIRES

-. 1956.-

D E T E R M I N A C I O N

C O L O R I M E T R I C A

D E

B I S M U T O E N C O B R E

-•T E S I S•-

Para optar al título de:

D O C T O R E N Q U I M I C A

Presentada por:

ARTURO JUAN PUNTEL.-

PADRINO DE TESIS:

Dr. JOSE BACH.-

Profesor adjunto de Química Analítica Cuantitativa.-

A quien testimonio el más sincero reconocimiento por la elección del tema, indicaciones científicas y dirección.-

AGRADEZCO AL Sr. DIRECTOR PRINCIPAL DE LABORATORIOS DE OBRAS SANITARIAS DE LA NACION Dr. ROGELIO A. TRELLES, EL HABERME FACILITADO LUGAR Y MEDIOS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

ASIMISMO HAGO EXTENSIVO MI RECONOCIMIENTO A TODOS AQUELLOS QUE EN UNA U OTRA FORMA COLABORARON PARA SU FELIZ CONCLUSION.-

A MI ESPOSA.-

A MIS PADRES.-

•-PARTE•-
•-TEORICA•-

METODOS PARA LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE BISMUTO

Se han estudiadonumerosos metodos que permiten la determinacion cuantitativa de bismuto con miras a su aplicacion al analisis de metales (Sb,Hg,Ag,Fe,Pb,Cu) y de materiales biologicos. A continuacion se reseñan varios de estos metodos, indicando sus caracteristicas fundamentales.-

METODOS GRAVIMETRICOS (1)

a) Determinacion como ClBiO .- Cuando una solucion clorhidrica de bismuto esta suficientemente diluida en agua tiene lugar la siguiente reaccion: $Cl_3Bi + H_2O = ClBiO + 2ClH$
Cantidades pequeñas de bismuto (por debajo de 10 mg.)se determinan por pesada del ClBiO precipitado.-
Se recomienda el procedimiento para la determinacion de bismuto en plomo refinado, metales que lo contengan y aleaciones de bismuto. El Cu, Cd, y Pb no interfieren, cantidades apreciables de Sb y Sn deben eliminarse por precipitacion con SH_2. La Ag, Hg_2^+ Tl, y Zr deben estar ausentes.-

b) Determinacion como Bi_2O_3 .- Cuando la cantidad de bismuto exede de 5 mg. es mejor pesarlo como oxido, Bi_2O_3, previa precipitacion como carbonato basico con solucion de carbonato de amonio. En esta precipitacion deben estar ausentes cloruros y sulfatos que formen tambien, compuestos basicos insolubles y tambien aquellos elementos o compuestos que precipitarian o producirian precipitacion del bismuto en una solucion conteniendo carbonato de amonio.-

c) Determinación como S_3Bi_2 .- El procedimiento es aplicable a la determinación de bismuto, en una solución clorhídrica o sulfúrica, libre de otros miembros de este grupo. También puede ser precipitado rápida y completamente de una solución nítrica, clorhídrica o amoniacal, como S_3Bi_2, mediante la tioacetamida.-(2)

d) Determinación como metal.- El bismuto es precipitado como carbonato y calcinado a óxido. Este se reduce con cianuro de potasio a bismuto metálico que se lava, seca y pesa.-

e) Determinación con ácido bencene arsonico.-(3) Este ácido puede usarse para precipitar bismuto en presencia de muchos otros elementos. En medio nítrico a pH 2-3 el bismuto puede ser precipitado y separado del cinc, manganeso, níquel, cobalto, metales alcalinos y alcalinos térreos. En solución buffer con acetato de amonio y ácido acético el bismuto puede ser separado de metales alcalinos, alcalinos térreos, Pb, Hg, Mn, y Tl.

f) Deposición electrolítica de bismuto .- Con muestras que contengan menos de 0,03 g. de bismuto, el metal puede depositarse por electrólisis de su solución sulfúrica.-
El Pb. debe ser eliminado previamente por ácido sulfúrico según el procedimiento común. La solución debe contener alrededor de 6 ml. de ácidosulfúrico por cien mililitros.-
Se electroliza con una corriente de 0,6 a 0,7 amperes y alrededor de 2,7 a 3 voltios.

g) Otros metodos.- El bismuto puede precipitarse cuantitativamente añadiendo una solución de $(SCN)_6CrK_3$ (azul violaceo) a una solución 0,3-1 N de bismuto en ácido nítrico.-
El precipitado es rojo ladrillo y tiene la fórmula $BiCr(SCN)_6$ después de secado a 120-130 °C. El método se aplica mejor a cantidades de bismuto que fluctuán entre 50 y 125 mg.-
Sirve para separar bismuto de Cr, Mo, Al, Fe^{++}, Zn, Mn, Ni, Co, alcalino terreos, Mg, y alcalinos.-
El bismuto puede transformarse en ioduro complejo o iones bromuro como BiI_4^-, $BiBr_6^{=}$ y este último puede transformarse en precipitado con aminas apropiadas de Co o de Cr, con ciertas sustancias básicas orgánicas.-

METODO VOLUMETRICO

Por precipitación con oxalato y titulación con permanganato de potasio.- El método es rápido y suficientemente apropiado para el trabajo comercial.-
El oxalato de bismuto normal producido por adición de ácido oxálico a una solución nítrica del elemento hervido con cantidades sucesivas de agua se transforma en oxalato básico.-
Este puede titularse con permanganato de potasio en presencia de ácido sulfúrico.-

METODOS COLORIMETRICOS

a) Con ioduro de potasio.- Cuando una solución de nitrato o sulfato de bismuto es adicionada con un exceso de ioduro de potasio adquiere una coloración amarillenta que llega a anaranjado cuando crece la concentración de bismuto. Por este método pueden ser detectados 0,01 mg. de bismuto.-

b) Con tiourea.- En soluciones ácidas la tiourea formacomplejos solubles de color amarillo con el bismuto. Esta reacción cualitativa se ha desarrollado en método cuantitativo. (4) Debe realizarse en presencia de suficiente ácido nítrico para evitar los efectos de la hidrólisis de la sal de bismuto sobre el color producido. En altas concentraciones la Ag, Hg, Pb, Cu, Cd y Sn dan precipitados blancos. En soluciones más diluídas no dan color ni precipitado. El antimonio da un color semejante al que se forma por el bismuto. Esta interferencia puede eliminarse por adición de ácido fluorhídrico que forma un complejo con el antimonio.
La interferencia por ión Fe^{+++} se evita por reducción a ión Fe^{++}.
Altas concentraciones de Cr, Ni y Co dan iones coloreados. En su presencia, el bismuto se separa por reducción, por precipitación con SH_2 o por adsorción con un colector apropiado. El método es muy satisfactorio en una concentración de 0,2 a 0,4 mg. de Bi % cc. de solución. Se puede detectar un mínimo de 0,01 % de Bi. La aproximación es de 1 a 4 %.

c) Con 8-hidroxiquinoleína .- Entre el bismuto y la 8-hidroxiquinoleína se forma un compuesto insoluble anaranjado rojizo. En condiciones apropiadas puede usarse para estimación colorimétrica.(5) La precipitación puede evitarse añadiendo acetona o extrayendo el color con acetona y acetato de amilo. El ciclohexanol también es un extractor apropiado.
La extracción con solvente no es necesaria si están presentes 0,25 mg. de bismuto.-

d) Con tiocianato de potasio.- Al añadir tiocianato de potasio a una solución ácida de bismuto aparece un color amarillo (6) Heinrichs y Hertrich relatan un error en la determinación colorimetrica de Fe debida a la presencia de bismuto. El bismuto puede eliminarse y determinarse colorimetricamente antes de determinar Fe.-

e) Con estannito de sodio.- El agregado de estannito de sodio a una solución diluida de bismuto da una dispersión apropiada para la estimación nefelometrica.(7)

f) Con ioduro de potasio y cinconina.- Cuando ioduro de potasio y cinconina y una solución de sal de bismuto se mezclan se produce una coloración naranja proporcional en intensidad a la cantidad de bismuto presente.(8) La solución de bismuto debe añadirse al reactivo. Forma un complejo ($C_{19}H_{22}N_2OKBiI_3$)que es coloidalmente dispersado,. Si la solución es demasiado diluida el color desaparecera. El metodo es aplicable a cantidades que oscilen entre 0,03 y 0,15 mg. de bismuto.

g) Con ácido sulfhídrico.- Cuando una solución de una sal de bismutode acidez apropiada se trata con SH_2 en presencia de un coloide protector como gelatina, el color amarillo del sulfuro puede usarse para la estimación colorimetrica.(9) En el desarrollo experimental con sales puras de bismuto se encontro que el color es proporcional a la cantidad presente de bismuto. El metodo es apropiado para cantidades que están entre0,002 y 0,1 mg. por ml. en la muestra final. Para 0,2 a 0,8 mg. en la muestra usada la aproximación es de alrededor de 5 por ciento.-

h) Con ditizona.- Este procedimiento es esencialmente el que describe Hubber para determinación de bismuto en materia biológica después de aislarlo como sulfuro. Este método requiere la separación previa del bismuto de otros metales, especialmente del Pb que reacciona de la misma manera que el bismuto. Se recomienda emplear este método cuando se deban determinar menos de 10 γ de bismuto.-

i) Con dimercaptotiodiazol .- (10) El dimercaptotiodiazol da un precipitado rojo con bismuto. Ray y Gupta con posterior peptización del precipitado con goma de acacia(coloide protector) obtuvieron una solución conveniente para la determinación colorimétrica de bismuto.-
Cantidades tan pequeñas como 3 γ de bismuto en 20 ml. de solución pueden ser determinadas por este método.

j) Con ácido fosfomolibdotungstico.- Como micrométodo pueden estimarse 0,05 a 0,5 mg. de bismuto en presencia de 80 mg. Cd. o Zn por reacción con el reactivo de Folin (11) (ácido fosfomolibdotúngstico)

SELECCION DE METODOS

La determinación de bismuto en cobre presenta algunos inconvenientes debido a las interferencias que ofrecen los demás elementos presentes y a la cantidad generalmente pequeña en que se encuentra este elemento.

Debe aplicarse por lo tanto un método de análisis que contemple estas condiciones. En ese sentido la técnica basada en la determinación colorimétrica de bismuto con ioduro de potasio parece ser la más indicada por su especificidad, sensibilidad y sencillez.

DETERMINACION COLORIMETRICA DE BISMUTO CON IODURO DE POTASIO

La adición de un exceso de ioduro soluble a una solución ácida de bismuto produce un color de amarillo a anaranjado. La intensidad del color aumenta con la concentración del ioduro hasta alrededor de 1% de IK. y entonces permanece prácticamente constante (12). Esta coloración es susceptible de ser comparada colorimétricamente con la producida por una solución standard de bismuto (13). El bismuto está probablemente presente como un complejo iodurado de fórmula I_3BI_3IK o $I_3BI_2IK\ 4H_2O$ (14). La reacción es sensible pero está sujeta a interferencias de parte de una cantidad de sustancias. La solución de bismuto debe estar libre de grandes cantidades de Pb, Cu, Sn, Sb y Ag. (15)

El Pt y el Pd, y en menor extensión el Sb y el Sn dan compuestos coloreados con el ioduro. Los metales que dan ioduros insolubles deben estar ausentes, o presentes en cantidades que no produzcan precipitado. Los ioduros de Pb y de Tl arrastran grandes cantidades de bismuto, pero los ioduros de Ag y Cu^+ muestran una tendencia mucho menor de ocluir bismuto.

Los agentes oxidantes como hierro férrico, que liberan iodo, deben reducirse, o destruirse el iodo formado por ellos. El ácido sulfuroso o los sulfitos se usan frecuentemente para este propósito, pero debe tenerse el cuidado de evitar el exceso, porque en concentración suficiente, el sulfito solo produce un color amarillo con el ioduro, probablemente debido a la formación de un ácido iodosulfínico $IS(OH)_2$. Solamente se necesita una pequeña cantidad de ácido sulfuroso si se añade también ácido hipofosforoso.

Altas concentraciones de ácido (más de 50% de SO_4H_2 o ClH) producen un color amarillo débil en la ausencia de bismuto, debido a la formación de complejos iodo ácidos, pero los ácidos diluidos (menos de 1 a 2 N) no (16). En una solución 2N de SO_4H_2 el color es muy levemente más fuerte que en una solución de 0,2N. El ión cloruro reduce la intensidad del color que produce el bismuto. El fluoruro en altas concentraciones también reduce la intensidad de color. El ión sulfato en cantidades moderadas no tiene efecto y por eso el sulfato se usa ordinariamente para acidificación, pero el nítrico también puede usarse si su concentración en la solución no es demasiado alta. El Cd en cantidades grandes empalidece el color del bismuto (formación del complejo iodo cádmico), pero el efecto puede anularse por añadido de más ioduro.

Una cantidad de otros elementos como el As y las tierras raras en altas concentraciones reducen la intensidad del color. El producto coloreado puede extraerse, por los alcoholes más altos y los ésteres. Se ha recomendado una mezcla de alcohol amílico y acetato de etilo para eso.

El procedimiento de extracción permite que se determine el bismuto en presencia de iones coloreados como el Ni, Co, Cr y U. La solución de solvente orgánico del compuesto iodo bismútico obedece la ley de Beer.

PRINCIPALES METODOS DE SEPARACION DE BISMUTO

Los principales métodos por considerar para la aislación de pequeñas cantidades de bismuto son las que comprenden el uso de ácido sulfhídrico y de ditizona.

La precipitación con ácido sulfhídrico puede aplicarse a materias biológicas y otras muestras que no contengan grandes cantidades de metales que den sulfuros insolubles en medio ácido mineral diluido.

Puede añadirse Cu como colector si se ha de determinar el bismuto por el método de la ditizona.

Hay alguna duda sobre si puede extraerse completamente el bismuto con ditizona de soluciones básicas de citrato que contentan altas concentraciones de sales. Algunos autores informan extracción incompleta de bismuto en esas condiciones (17 y 18). Por otra parte Haddock da resultados que muestran aparentemente la extracción completa de bismuto en presencia de abundante citrato y aun de cianuro.

Fischer (19) recomienda un pH de 7 a 8 para la extracción con una solución de ditizona en tetracloruro de carbono. En presencia de cianuro se reduce mucho el número de metales que reacciona con ditizona y de esta manera el bismuto puede separarse del Cu, Ag, Cd, Zn, etc. El Pb, Tl y Sn también reaccionan con ditizona en solución básica de cianuro.

En casos especiales puede ser de valor la separación previa del bismuto por extracción del complejo ioduro con una mezcla de acetato de etilo y alcohol amílico.

El bismuto puede coprecipitarse como sal básica con el dióxido de manganeso obtenido de MnO_4K o una solución caliente muy levemente ácida que contenga una sal manganosa (20 y 21). Park (22) hace la precipitación en presencia de bromuro (0,2%) en solución nítrica

aproximadamente 0,015N, el pH de la solución después de la precipitación es de 2 a 2,6. Prácticamente todo el bismuto junto con el Sn, Sb y Mo se encuentran en el MnO_2 precipitado. Una segunda precipitación se puede llevar a cabo en el filtrado para recobrar el remanente de bismuto.

Con 0,1 mg. de bismuto en un litro de solución que contenía 100 g. de Cu se encontró todo el metal en el primer precipitado de MnO_2, con 2 mg. en el mismo volumen se encontró espectroscópicamente algún bismuto en el segundo precipitado, pero ninguno en el tercero. Este método permite la separación de una p.p.m. de bismuto en cobre como cantidad mínima.

También puede coprecipitarse el bismuto con hidróxido férrico. La semejanza entre los radios iónicos de bismuto trivalente y los de calcio se puede aplicar en la separación de vestigios de bismuto por coprecipitación con sales de Ca levemente solubles. El bismuto puede serararse del Pb y del Sn por electrólisis interna (23 y 24). El bismuto puede separarse del Cu metálico por volatilización en una corriente de H_2O de N_2 a alrededor de 1.000° C (25 y 26).

BISMUTO EN COBRE

A) Importancia de su determinación.

El bismuto se encuentra raramente en cantidades detectables en cobres americanos. Sin embargo, cuando está presente en cantidades mayores al 0,001%, aumenta la fragilidad del metal. El bismuto no se elimina por refinación a fuego solamente, sino que debe separarse por electrolisis (27).

El bismuto, que es prácticamente insoluble en cobre, no tiene efecto sobre la conductividad de éste en cantidades de hasta 0,05%, pero en cantidades mayores la conductividad cae rápidamente en proporción al aumento de bismuto. Esto se debe a que los granos de cobre quedan completamente rodeados por películas de bismuto (28).

B) METODOS USADOS.

No faltan procedimientos para determinar cantidades pequeñas de bismuto en cobre metálico, pero hay alguna duda sobre la exactitud de una cantidad de esos procedimientos, especialemente cuante el porcentaje de bismuto es menor de 0,001%.

La mayor parte de los métodos exigen la determinación final de bismuto por el método del ioduro después de aislar el bismuto por coprecipitación por colectores como el biósido de manganeso hidratado o el hidróxido férrico (26 y 29) o por extracción con ditizona en medio cianurado. Existe también un procedimiento en que el cobre se precipita como ioduro cuproso (30).

ANALISIS FOTOCOLORIMETRICO

a) Generalidades.

El análisis químico fotocolorimétrico, del cual el colorimétrico es un caso particular, está basado en la medida de la cantidad de luz absorbida por una solución coloreada (colorimetría, espectrofotometría); por una suspensión (turbidimetría); o por la cantidad de luz reflejada por una suspensión (nefelometría). En colorimetría se emplea generalmente luz blanca natural o artificial, efectuándose las determinaciones con un aparato simple denominado colorímetro. En espectrofotometría, en cambio, se emplea luz de longitud de onda definida, que se extiende desde la región infrarroja hasta la ultravioleta del espectro, debiéndose utilizar por consiguiente aparatos más complecados como son los espectrofotómetros.

Cuando un haz de luz monocromática de intensidad Io atraviesa una capa homogénea de una solución, parte de la luz es reflejada (Ir), parte absorbida (Ia), y parte trasmitida (It). Entre las respectivas intensidades se cumple la siguiente relación

$$Io = Ir + Ia + It$$

La generalidad de las veces Ir puede ser desechado y la relación anterior se transforma en

$$Io = Ia + It$$

Lambert investigó en 1760 la relación existente entre la intensidad incidente (Io) y la trasmitida (It).

Leyes de Lambert

1) La cantidad delluz monocromática absorbida por un cuerpo es proporcional a la intensidad de luz incidente. O sea, la relación entre It e Io es constante

$$It = Io \times a$$

El factor a es llamado coeficiente de trasmisión y da la fracción de luz incidente que es trasmitida por una capa de 1 cm. de espesor.

2) La intensidad de la luz trasmitida disminuye en progresión geométrica a medida que el espesor de la capa atravesada aumenta en progresión aritmética. De acuerdo con esta ley

$$It = Io\, a^{l}$$

l: espesor de la capa.

Si I es la intensidad de la luz incidente que atraviesa una capa infinitamente delgada dl, la disminución de intensidad dI de la luz incidente es proporcional a I y dl.

$$dI = -K_1 I dl \quad (a)$$

K_1: factor de proporcionalidad.

La integración de (a) da la siguiente relación los límites de integración para las dos variables son Io a It y o a l).

$$It = Io\, e^{-K_1 l}$$

La constante K_1 suele llamarse "índice de absorción".

Pasando a logaritmos en base 10 queda

$$It = Io\, 10^{-0,4343\, K_1 l} = Io\, 10^{-\varepsilon l} \quad (c)$$

Ley de Beer

Beer en 1852 estudió la aplicación de las leyes de Lambert a las soluciones, en particular la influencia de la concentración de la sustancia coloreada en la solución sobre la luz trasmitida o absorbida. Estableció que existe entre la trasmisión y la concentración la misma relación que Lambert ya había hallado entre la trasmisión y el espesor. Matemáticamente la ley de Beer puede escribirse:

$$It = Io\, a^{-c}$$

donde c indica concentración.

Llamando dI a la disminución de intensidad producida por una concentración infinitamente pequeña dc podemos escribir en forma semejante a (a)

$$dI = -K_2 I dc \quad (6)$$

siendo I la intensidad de luz incidente sobre el elemento infinitésimo de volumen que contiene dc.

Integrando b resulta

$$It = Io\, e^{-K_2 c}$$

siendo It e Io y o y c los límites entre los que se integró ambas variables. Pasando a logaritmos decimales queda:

$$It = Io\, 10^{-0,4343\, K_2 c} \quad (d)$$

De la combinación de c y d resulta:

$$It = Io\, 10^{-\varepsilon c}$$

que constituye la ecuación fundamental de la colorimetría y espectrofotometría conocida con el nombre de ley de Lambert y Beer.

DESCRIPCIÓN DEL ESPECTROFOTOCOLORÍMETRO UTILIZADO

Para obtener resultados exactos el aparato empleado debe cumplir dos requisitos:

1°) La muestra debe estar iluminada con luz de tal pureza que la absorción medida por el dispositivo fotoeléctrico corresponda sensiblemente con la que se obtendría si se tratara de una luz monocromática ideal.

2°) Esa luz monocromática debe conseguirse con suficiente intensidad como para permitir una medición exacta por medio del sistema fotoeléctrico empleado.

El aparato usado fue un Espectrofotómetro Universal Coleman Modelo 14.

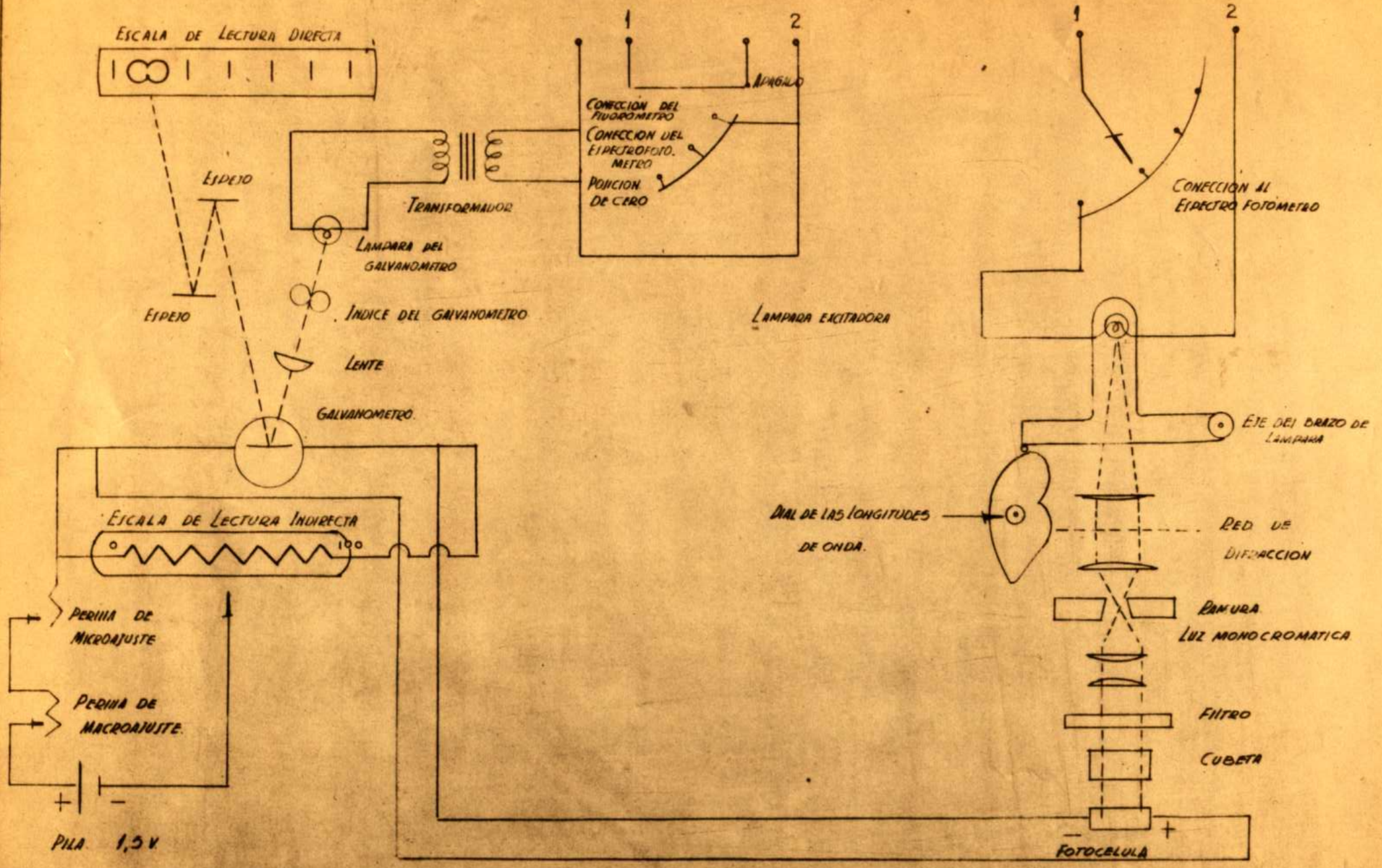
Este aparato puede ser usado co o espectrofotómetro, fotofluorómetro o como fotonefelómetro.

Cada una de estas operaciones requiere diferentes circuitos característicos y el instrumento es convenientemente conectado para un uso determinado rotando el interruptor de que viene provisto. El aparato opera únicamente con corriente alternada con una tensión de 115 volts y para un funcionamiento satisfactorio a una frecuencia entre 25 y 60 ciclos.

Un espectrofotómetro, como su nombre lo indica, consta en realidad de dos instrumentos, un espectrómetro y un fotómetro: el primero permite producir luz de un determinado color y cuando es usado co-

mo parte de un espectrofotómetro se llama comúnmente "monocromador" y está calibrado de una manera tal que expresa el color de la luz monocromática que produce en términos de longitud de onda.
Un fotómetro, como es sabido, permite la medida de la intensidad de una luz y cuando se asocia a un monocromador permite la medida de la luz producida por el monocromador.
Usualmente las medidas fotométricas se hacen con un testigo y luego con una muestra coloreada interpuesta en el haz luminoso.
La relación entre las medidas de las dos intensidades de la luz emergente es la medida de la trasmisión de la muestra a la longitud de onda de la prueba.
El monocromador es iluminado por una lámpara.
La luz proveniente de la lámpara de exitación entra al doble sistema de lentes del monocromador y siendo este un sistema óptico ordinario podría causar la formación de una nítida imagen blanca en el plano de la ranura de salida del monocromador.
Pero interpuesta entre las dos lentes condensadoras hay una red de difracción que tiene por objeto la dispersión de la luz trasmitida. Como resultado de la existencia de esta red de difracción, en lugar de la imagen blanca antes mencionada, aparece en el plano de la ranura de salida, un espectro.
La mayor parte de este espectro luminoso, es interceptada por las paredes de la ranura y solamente una pequeña porción la atraviesa, emergiendo del lado opuesto como un rayo monocromático.
La posición del filamento de la lámpara puede ser alterada moviendo el brazo de la lámpara por medio de un dispositivo que está rígidamente fijado al dial de las longitudes de onda.
El diseño del aparato es tal que la porción del espectro que pasa a través de la ranura tiene el valor de la longitud de onda indicada en el dial. La posición y curvatura del arco que el filamento describe es tal que la banda luminosa que pasa a través de la ranura está siempre en foco.

DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL SISTEMA OPTICO Y ELECTRICO DEL ESPECTROFOTOCOLORIMETRO COLEMAN.



La parte fotométrica de este instrumento consiste en una fotocélula conectada por un circuito de control al galvanómetro, iluminado por una lámpara que proyecta la imagen de su índice sobre la escala de la cual está provisto el instrumento (escala del galvanómetro).

Cuando la cubeta conteniendo la muestra es interpuesta en el camino del rayo de luz, la absorción que se produce, disminuye la intensidad de la luz que llega a la fotocélula y provoca un desplazamiento proporcional a dicha disminución en la posición del índice.

El aparato posee una serie de controles, agrupados en forma tal que permiten el máximo de comodidad en las operaciones.

En la parte superior posee la escala del galvanómetro y el dial de las longitudes de ondas a la izquierda el interruptor selectivo por medio del cual el aparato se ajusta a cada una de sus funciones; inmediatamente debajo del anterior aparecen dos perillas para macro y micro ajuste, que sirven para ajustar la sensibilidad del instrumento y mantener el indicador del galvanómetro en la escala.

El aparato posee además un sistema de lectura indirecta (por oposición) que permite medidas más precisas, sea en porcentaje de trasmisión o en extensiones.

El circuito eléctrico simplificado se muestra en la figura.

El aparato viene provisto de 3 filtros para trabajar con distintas longitudes de onda: 1) de 350 a 400 mμ, 2) de 400 a 650 mμ y 3) de 650 a 825 mμ.

Uso del espectrofotocolorímetro

En este aparato las lecturas de las trasmisiones o de las extensiones pueden ser hechas de dos maneras distintas:

a) Por lectura directa en la escala del galvanómetro.

b) Por lectura utilizando el métodoode oposición del galvanómetro.

El primer método es rápido, sus resultados reproducibles y su seguridad limitada principalmente por la exactitud del galvanómetro.

Cuando es suficiente 0,5 a 1 % de precisión este método es satisfactorio. El segundo método tiene una exactitud mayor (± 0,1 %)

Método 1. Lecturas directas en la escala del galvanómetro.

1) Girar todas las perillas del instrumento completamente en sentido contrario a las agujas del reloj.

2) Colocar el filtro correspondiente a la longitud de onda que se utilizará.

3) Con la perilla correspondiente llevar el galvanómetro a cero.

4) Girar el contacto selector hacia "espectro" y permitir al instrumento calentarse aproximadamente cinco minutos, antes de hacer las lecturas.

5) Colocar el dial de las longitudes de onda en el valor deseado.

6) Colocar la escala de lecturas indirectas en cero.

7) Llenar las cubetas: una con la solución de referencia y la otra con la solución muestra; colocarlas en el soporte del aparato. Correr el soporte hasta introducir la primera en el haz luminoso.

8) En esta posición llevar la lectura de la escala del galvanómetro a 100 por medio de la perilla de macro ajuste y llevar exactamente a 100 por medio de la de micro ajuste.

9) Introducir la muestra a ser medida en el haz luminoso monocromático. Leer en la escala del galvanómetro la trasmisión o la extinsión correspondiente. Puesto que la lectura 100 % cambia muy lentamente después que el instrumento fue calentado pueden efectuarse varias medidas sin reajustar dicha posición.

Método 2. Utilizando el sistema de lectura indirecta. (por oposición)

1) Girar todas las perillas del instrumento, completamente en sentido contrario a las agujas del reloj.

2) Colocar el filtro correspondiente a la longitud de onda que se utilize.

3) Con la perilla correspondiente llevar el galvanómetro a cero.

4) Girar el contacto selector hacia "espectro" y permitir al instrumento calentarse aproximadamente cinco minutos antes de hacer las lecturas.

5) Indicar con el dial de las longitudes de onda el valor deseado.
6) Llenar las cubetas, una con la solución dereferencia y la otra con la solución muestra; colocarlas en el soporte del aparato. Correr el soporte hasta introducir la primera en el haz luminoso.
7) En esa posición llevar la lectura de la escala indirecta (lecturas por oposición) a 100 %.
8) Con la perilla de macro ajuste primero y luego la de micro ajuste llevar el galvanómetro a cero.
9) Introducir la muestra a ser medida en el haz luminoso monocromático y llevar a cero la lectura en la escala del galvanómetro moviendo la perilla correspondiente a la escala indirecta. Esta perilla tiene el efecto de modificar la longitud utilizada de un reostato lineal hasta que la intensidad que pasa por el galvanómetro, proveniente de la pila de 1.5 volts, sea igual (pero de sentido contrario) a la que atraviesa proveniente de la fotocelula.
10) Hacer la lectura de la trasmisión o la extinsión correspondiente en la escala indirecta.

PARTE EXPERIMENTAL

Como primera orientación se trató de seguir la técnica aconsejada por H.R.Fitter (30) quien emplea el método del ioduro de potasio, utilizando un gran exceso de este reactivo con el doble objeto de separar el cobre al estado de ioduro cuproso y de complejar el bismuto.

Se disolvieron 2 g. de cobre en una mezcla de 14 ml. de ClH (1+1) y 6 ml. de NO_3H (d:1,20) en un erlenmeyer con tapa de 250 ml. calentando suavemente al baño maría.

Una vez disuelto se enfrió y agregó $OH.NH_4$ hasta obtener una solución francamente alcalina. Luego se agregó SO_4H_2 (1+3) hasta obtener una solución clara y un exceso de 10 ml.

Una vez frío la solución se agregó un exceso de solución de IK al 60% para precipitar el cobre(aproximadamente se necesitan 6g. de IK por gramo de cobre). Inmediatamente se agregaron 5g. de hipofosfito de sodio disueltos en 20ml. de agua. Se agitó bien el conjunto y después de aproximadamente 10 minutos se observó la reducción total del ioduro cúprico y del iodo a un precipitado blanco de ioduro cuproso. El exceso de solución de IK compleja al bismuto presente que queda en solución. Fitter hace colorimetría directa sobre una parte alícuota del filtrado. Se encaró de inmediato el problema de la extracción del complejo iodurado de bismuto con miras a la aplicación de la técnica fotocolorimétrica. Este complejo es extraído con facilidad, de soluciones puras, por medio del alcohol amílico y butílico, acetato de etilo y amilo y mezclas de composición variable de los citados disolventes.

Al aplicar la técnica descripta y tratar de extraer el complejo iodo bismútico en presencia del precipitado de ioduro cuproso se comprobó que la extracción era incompleta para los disolventes citados y algunas de sus mezclas. Se encontró que empleando partes iguales de alcohol butílico y acetato de etilo se obtenían buenos resultados y se resolvió adoptar esta mezcla en lo sucesivo

Dado el volumen de solución empleado en la comparación colorimétrica (10-15ml.) y teniendo en cuenta que es necesario un exceso para el enjuague de las cubetas utilizadas, se empleó en cada extracción 25 ml. de mezcla disolvente.

La separación del disolvente del conjunto se logra volcando el contenido del erlenmeyer en un tubo de Nessler de 100cc. y dejando decantar.

La capa extractora no tarda en separarse y por medio de una pipeta puede colocarse en las cubetas del fotocolorímetro.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

a) Reactivos y soluciones empleados

1.) Acido sulfúrico p.a. (d:1,84)

2.) Solución de ioduro de potasio al 5%. Se prepara disolviendo 50 g. de ioduro de potasio en una cantidad conveniente de agua destilada y llevando a un litro con la misma.

3.) Solución de ácido tioglicolico al 5%. 5 ml. de ácido tioglicolico p.a. se llevan a 100 ml. con agua destilada.

4.) Solución de hipofosfito de sodio al 25%. Se pesan 25 g. de hipofosfito de sodio p.a. y se llevan a 100ml. con agua destilada.

5.) Acetato de etilo p.a.

6.) Alcohol butílico p.a.

7.) Solución patrón de bismuto. Se preparó a partir de $NO_3OBi.HH_2O$ previa determinación gravimetrica por triplicado de su contenido de bismuto. Se preparó a partir de este compuesto una solución que por mililitro contuviera 0,10 mg. de bismuto pesando la cantidad necesaria, agregando 5 ml. de NO_3H (d:1,40) y llevando a un litro con agua destilada.

8.) Solución patrón diluida de bismuto. Se midieron 10 ml. de la solución anterior y se completó el volumen a 100 ml. con agua destilada.- (1 ml. = 10 γBi)

9.) Acido nítrico p.a. (d:1,40)

b) Preparación de los patrones

A una serie de matraces aforados de 100 ml. se agregan cantidades crecientes de la solución de bismuto (8), (ver tabla y gráfico N°2), se diluye con agua destilada y añaden 6ml. de SO_4H_2 concentrado. Se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se agregan 20 ml. de solución de hipofosfito de sodio y 2 ml. de solución de ácido tioglicolico y se agita. Por último se agregan 6 ml. de solución de ioduro de potasio, se agita y lleva a volumen.

Inmediatamente se pasa el contenido de los matraces a sendos erlenmeyers con tapa de 250cc. y se agitan intensamente durante 4 o 5 minutos. A continuación se agregan 25 ml. medidos con bureta de una mezcla de partes iguales de acetato de etilo y alcohol butílico . Se agitan fuertemente, en agitador mecánico , durante 5 o 10 minutos y se hacen las lecturas en el fotocolorímetro después de 30 minutos de preparados los patrones. En ese intervalo es conveniente agitar con frecuencia. Para la separación del extracto coloreado del seno de la solución, es conveniente pasar el contenido de los,erlenmeyers a tubos Nessler de 100 ml. y 20 mm de diámetro aproximado. Luego con una pipeta apropiada se toma el extracto y pasa a las cubetas del fotocolorímetro que habrán sido previamente desengrasadas y lavadas.
Una vez realizado esto se procede a la lectura de la trasmisión en el espectrofotocolorímetro Coleman. Los valores obtenidos figuran en la tabla N°2.

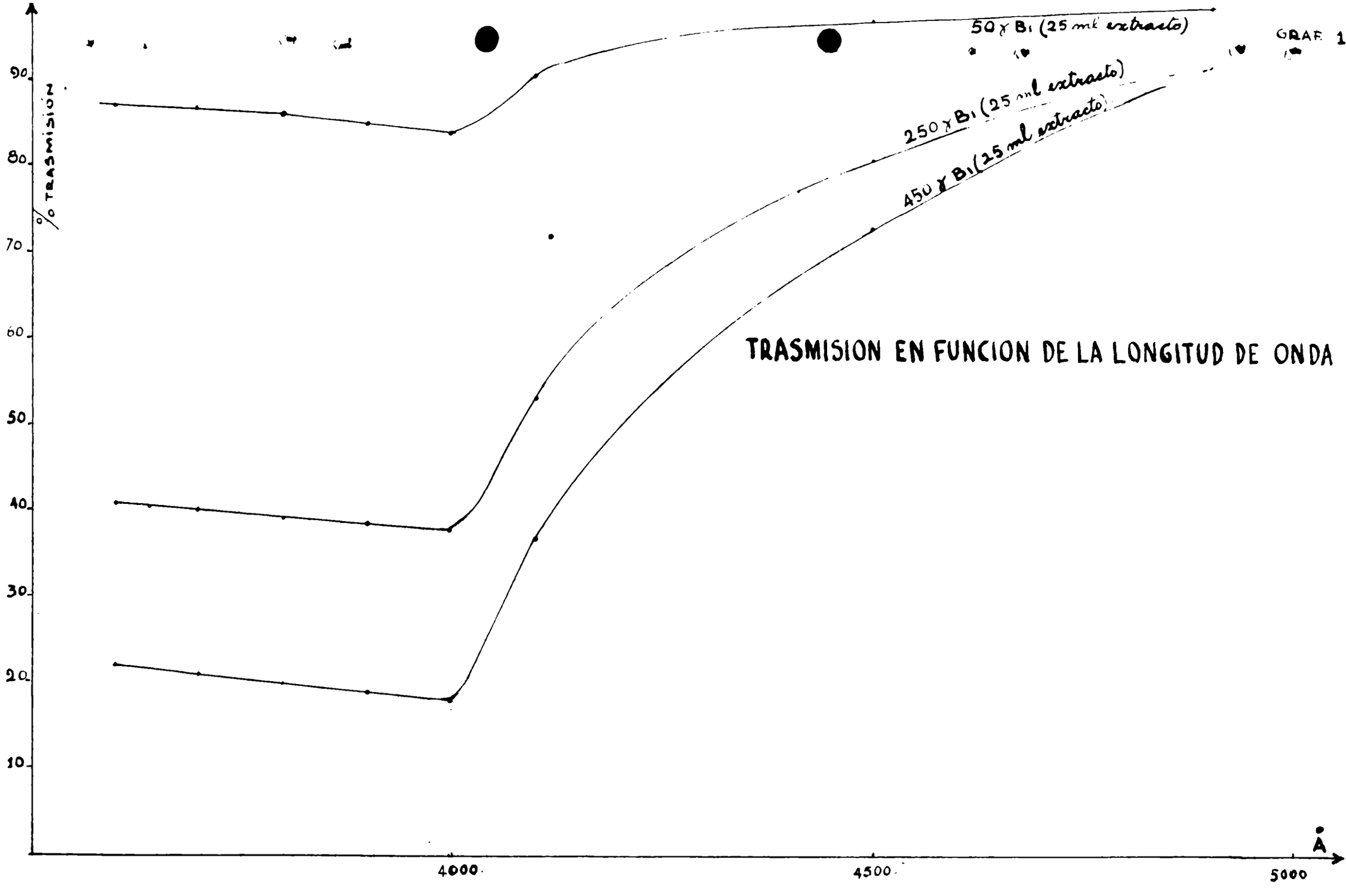
c) <u>Elección del filtro más conveniente.</u> (Tabla N°1)

Para establecer la longitud de onda óptima de mayor absorción se emplearon algunos de los patrones citados en la tabla N°2 y se procedió a la determinación del % de trasmisión, en cada caso para longitudes de onda de 3.600 a 5.000 Å.

TABLA N°1

3.600Å	3.800Å	3.900Å	4.000Å	4.100Å	4.500Å	5.000Å	Bl/25ml. ext.
100	100	100	100	100	100	100	0
87,0	86,0	85,0	84,0	91,0	97,0	99,0	50
41,0	39,0	38,5	38,0	54,0	81,0	92,0	250
22,0	20,0	19,0	18,5	37,5	73,0	92,0	450

Se observa en el gráfico N°1 que la longitud de onda más conveniente es de 4.000 Å.



TRASMISION EN FUNCION DE LA LONGITUD DE ONDA

d) Curva de calibración

Siguiendo la técnica descripta se prepararon los patrones que indica la tabla N°2 y con los valores de las extinsiones obtenidos se construyó la curva del gráfico N°2, que representa las extinsiones en función de las concentraciones de bismuto, siendo la longitud de onda empleada de 4.000 Å. La representación gráfica de los logaritmos de las trasmisiones por ciento en función de la concentración de bismuto resulta ser una recta.
La curva obtenida muestra que se cumple la ley de Beer para las concentraciones de bismuto que se indican en la tabla N°2.

TABLA N°2

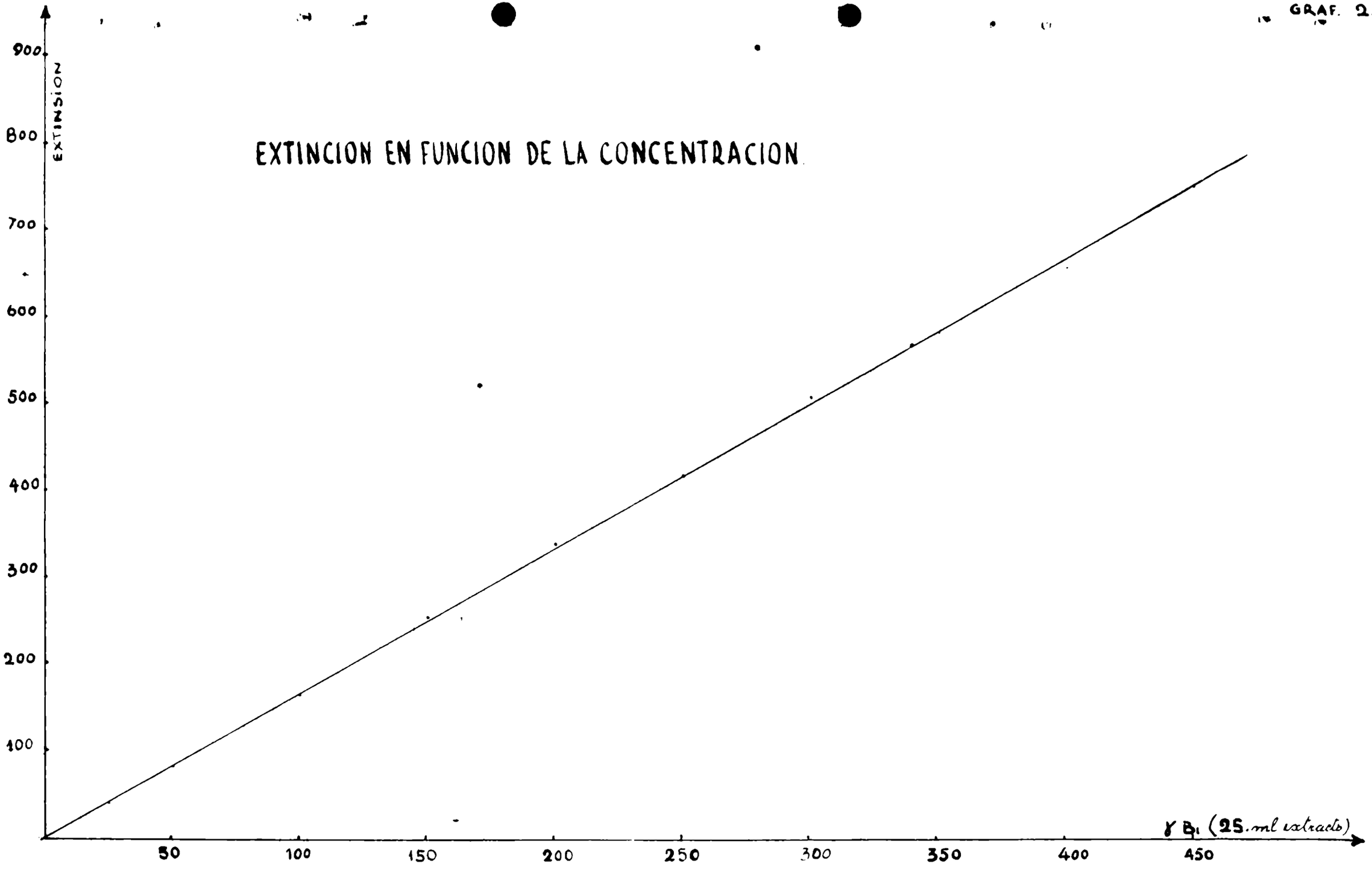
EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE BISMUTO

Bi/25ml.ext. γ	Extinsión	K = log I/It / concent.	Bi/25ml.ext. γ	Extinsión	K = log I/It / concent.
0	0		200	336	1,68
25	41	1,64	250	426	1,70
25	42	1,68	250	420	1,68
50	84	1,68	250	422	1,68
50	83	1,66	300	515	1,71
50	85	1,70	350	585	1,67
100	164	1,64	400	642	1,68
100	165	1,65	450	750	1,66
150	256	1,70	450	753	1,67
150	260	1,70	450	752	1,67
200	342	1,71			

Se obtiene para K un valor promedio de 1,67. Este valor difiere en menos de un 5 % de los valores obtenidos en la serie de determinaciones, lo cual constituye una aproximación suficiente para un micrométodo colorimétrico.

GRAF. 2.

EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION



e) Estudio de la reacción

Comunmente en el estudio de un método analítico se aplica una investigación somera e independiente a cada uno de los factores que puedan tener influencia en el resultado de la determinación. Se toma así primeramente como variable independiente y fundamental aquella que se supone más importante y se investiga el efecto de su variación, manteniendo mientras tanto los otros factores en sus valores constantes. En esta forma se halla el valor óptimo de la variable en estudio. Se procede con las demás variables en igual forma, hasta obtener el valor más conveniente para cada una de ellas. Este método de estudio se basa en la suposición de que la la forma en que varía el factor estudiado no se altera fundamentalmente si se modifican los restantes factores, mantenidos constantes durante esa parte del estudio.

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ACIDO TIOGLICOLICO EMPLEADA

Con la misma longitud de onde (4.000Å), se trató de encontrar la cantidad óptima de ácido tioglicolico que debe emplearse. En el gráfico N°3 se representan las trasmisiones en función de la cantidad de ácido tioglicolico empleada, comprobándose que en el segundo ensayo hay una disminución de la trasmisión (formación de lodo libre). Como medida de precaución se consideró conveniente emplear una cantidad de 100 mg. de ácido tioglicolico por 100 ml. de solución acuosa.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Para estudiar la influencia de la cantidad de ácido tioglicolico empleado, se trabajó con una concentración media de bismuto, 300 γ /25ml ext., por ejemplo, y se fijaron todas las condiciones excepto la cantidad de ácido tioglicolico.
Se realizaron seis ensayos según la técnica indicada, empleando los reactivos en las cantidades que figuran en la tabla N°3.

GRAF. 3

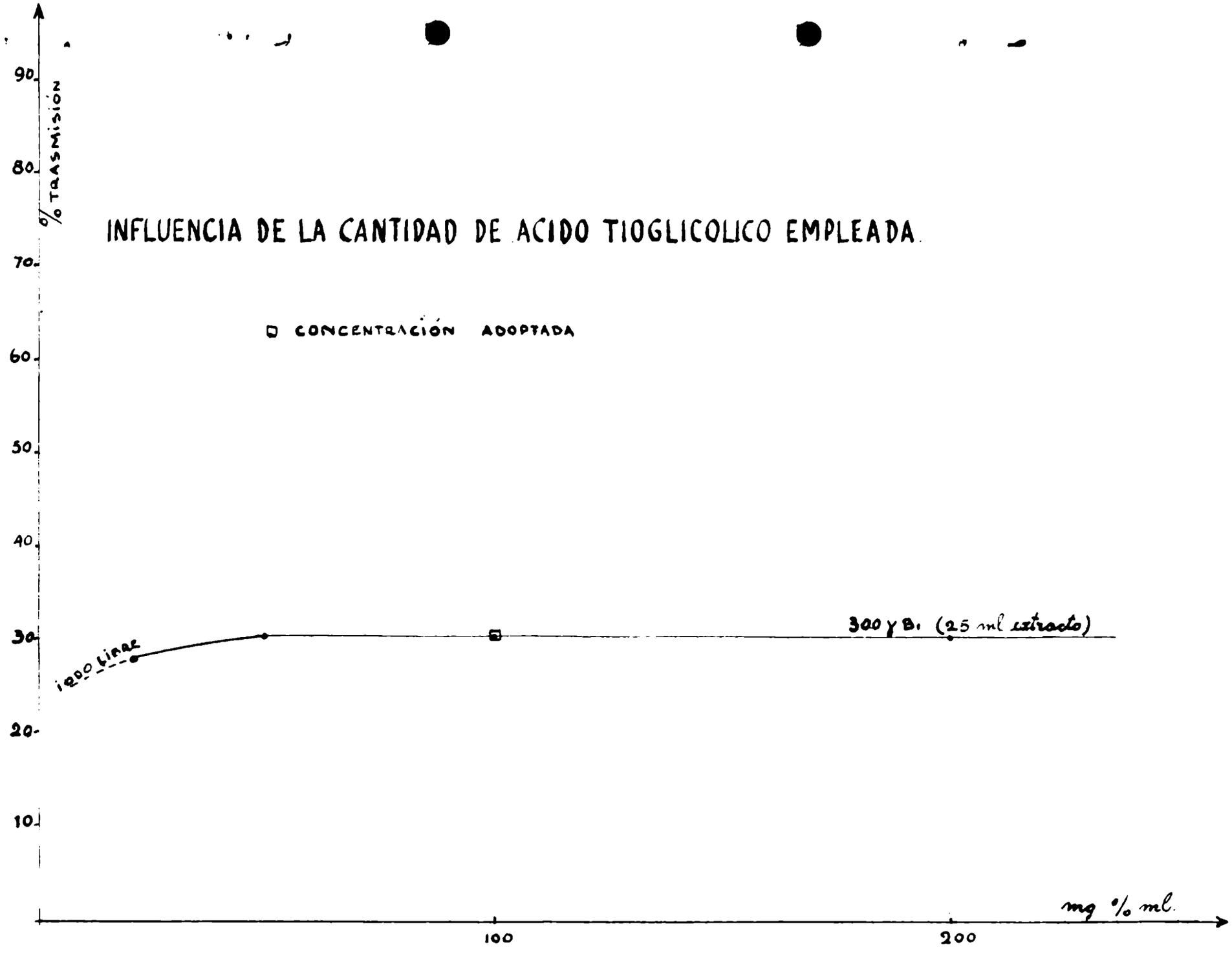

% TRASMISIÓN
90
80
70
60
50
40
30
20
10
INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ACIDO TIOGLICOLICO EMPLEADA
CONCENTRACIÓN ADOPTADA
300 y B. (25 ml extracto)
100 Lineal
mg % ml.
100
200

TABLA N°3

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ACIDO TIOGLICOLICO EMPLEADA

N°	Trasmición	Bi/25ml.ext. γ	SO_4H_2 d;1,84 ml.	IK mg.%ml	Hipost.de Na g.%ml.	Ac. tioglic. mg. %ml.
1	100	0	6	300	2,5	200
2	28	300	6	300	2,5	20
3	28,5	300	6	300	2,5	25
4	30,5	300	6	300	2,5	50
5	30,6	300	6	300	2,5	100
6	30,8	300	6	300	2,5	200

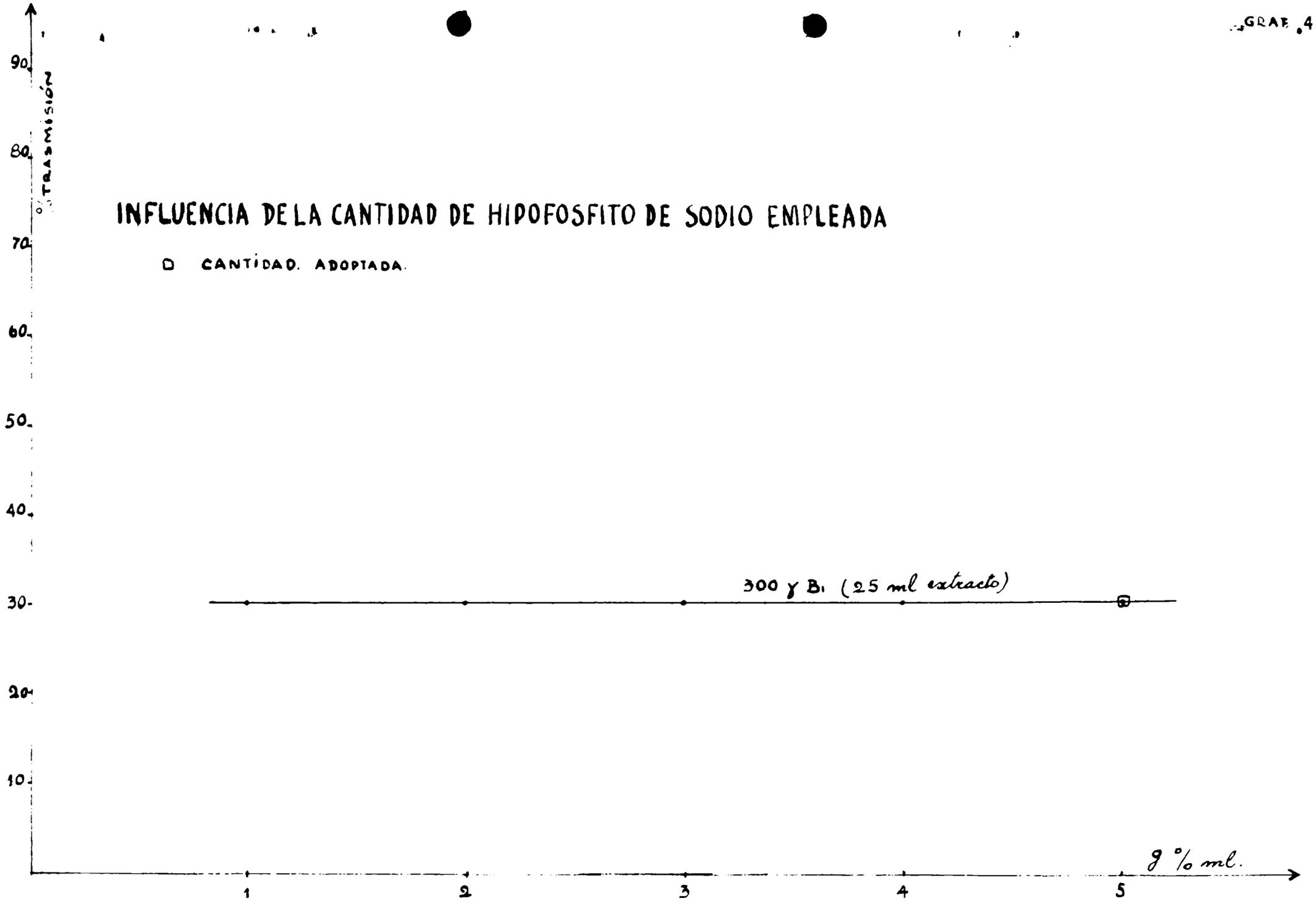
INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE HIPOFOSFITO DE SODIO EMPLEADA

Como en el caso anterior se trabajo con una concentración media de bismuto, 300 γ, y se fijaron todas las condiciones excepto la cantidad de hipofosfito de sodio. Los ensayos realizados figuran en la tabla N°4 y el grafico N°4.

Tabla N°4

N°	Trasmisión	Bi/25ml.ext. γ	SO_4H_2 d;1,84 ml.	IK mg.%ml	Ac tioglic. mg.%ml.	Hipofosf. de Na. g.%ml.
1	100	0	6	300	100	5
2	30,4	300	6	300	100	1
3	30,6	300	6	300	100	2
4	30,8	300	6	300	100	3
5	31,0	300	6	300	100	4
6	30,3	300	6	300	100	5

GRAF. 4.


% TRASMISIÓN
90
80
70
60
50
40
30
20
10
INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE HIPOFOSFITO DE SODIO EMPLEADA
□ CANTIDAD. ADOPTADA.
300 γ B1 (25 ml extracto)
g % ml.
1
2
3
4
5

La trasmisión es independiente de la concentración de hipofosfito de sodio. Se adopta como cantidad óptima la requerida en la técnica de separación del cobre y complejamiento del bismuto que es 5 g. % ml de solución. El uso del hipofosfito de sodio de justifica por lo siguiente:

1) El ácido tioglicolico puede sustituir al hipofosfito de sodio como reductor del ioduro cúprico y todo a ioduro cuproso, pero su elevado costo no aconseja su reemplazo, sobre todo teniendo en cuenta que son necesarias cantidades grandes.

2) El hipofosfito de sodio en las condiciones de la experiencia (elevada concentración de ioduro y acidez fuerte), no elíminatotalmente la interferencia del oxígeno del aire. Los ensayos realizados probaron la formación de iodo libre por oxidación del ioduro de potasio y su interferencia en el complejo iodurado de bismuto. El ácido tioglicolico es un excelente reductor del hierro y su uso es aconsejado por Bach (31).

Como consecuencia de lo dicho es preferible complicar la técnica con el agregado de una nueva sustancia y no realizar una técnica antieconómica.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO

Como condiciones experimentales se fijaron 100 mg.de ácido tioglicolico, 5 g. de hipofosfito de sodio y 300 mg de ioduro de potasio por cien ml. de solución acuosa.

Se trabajo con tres concentraciones de bismuto, 50, 300 y 400 representandose luego las trasmisiones en función de la cantidad de ácido sulfúrico (grafico N°5).

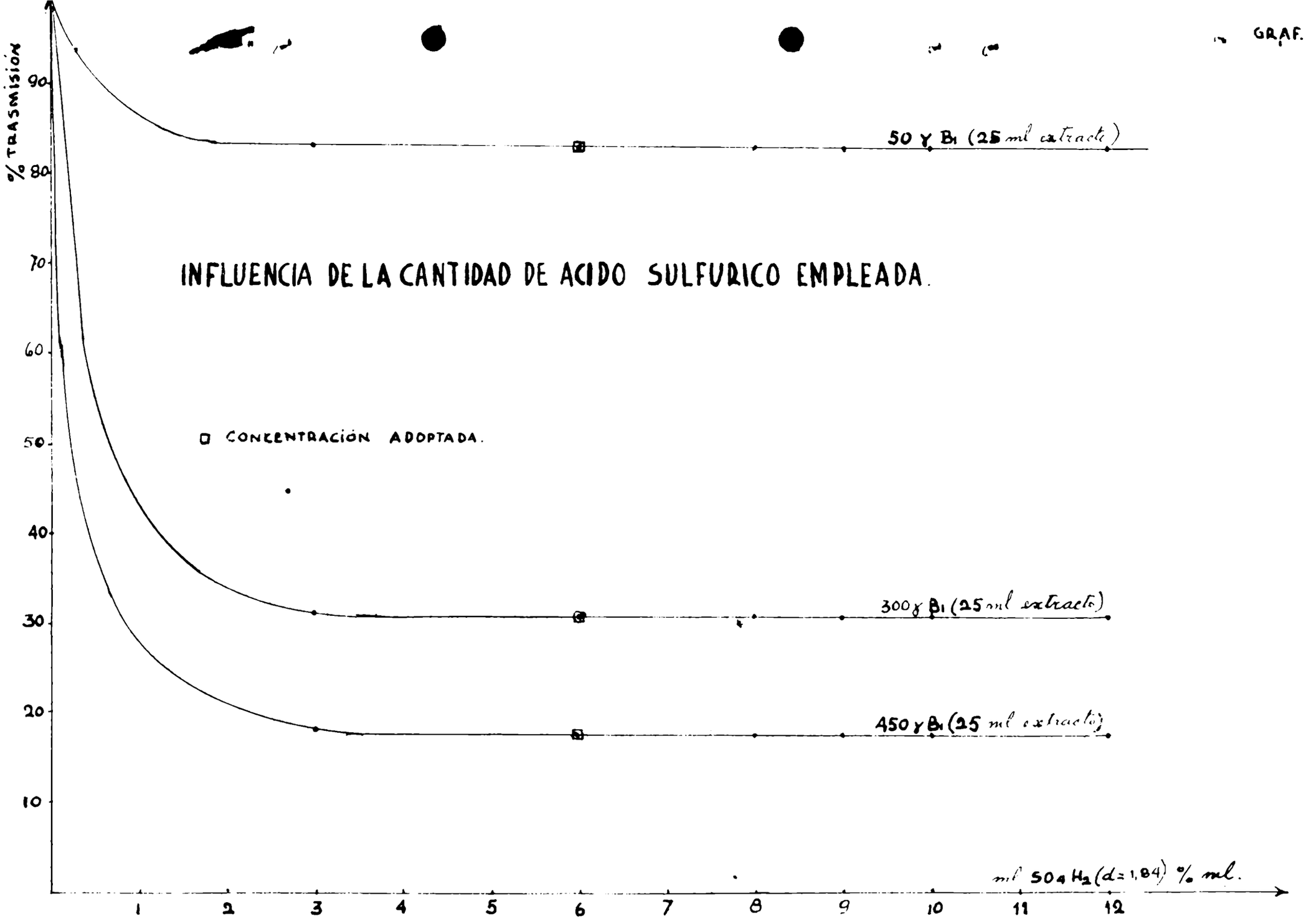
De las experiencias anteriores (tabla N°5), se deduce que modificaciones de las concentraciones de ácido, relativamente altas, tienen poca influencia. Se fija como concentración conveniente 6 % de ácido sulfúrico (d:1,84) ml. % ml. de solución acuosa.

TABLA N°5

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ACIDO SULFURICO EMPLEADA

N°	Trasmisión 50γB1/25ml.ext	SO_4H_2 (d)1,84) ml. % ml.
1	99,8	0
2	84,0	1,5
3	83,0	3,0
4	82,5	6,0
5	82,8	8,0
6	82,6	9,0
7	83,0	10,0
8	82,8	12,0
	300γB1/25ml.ext.	
1	99,8	0
2	37	1,5
3	30,8	3
4	30,7	6
5	31,0	8
6	30,6	9.
7	30,9	10
8	30,7	12
	450γB1/25ml.ext.	
1	98,6	0
2	23,0	1,5
3	19,0	3,0
4	17,6	6
5	17,8	8
6	18,2	9
7	17,5	10
8	17,9	12

GRAF. 5.



INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ACIDO SULFURICO EMPLEADA.

□ CONCENTRACIÓN ADOPTADA.

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE IODURO DE POTASIO EMPLEADA

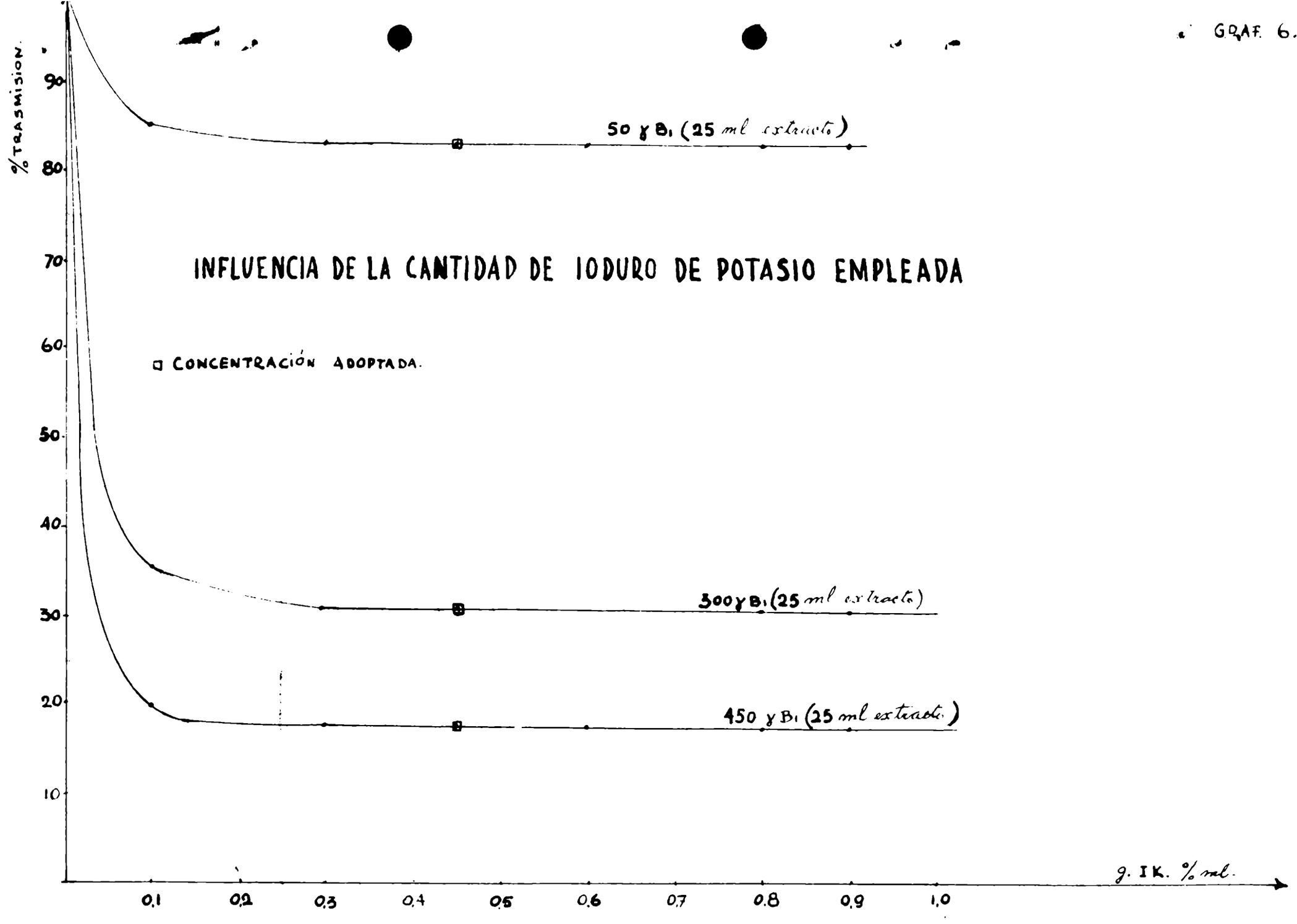
Se realizaron tres series de determinaciones para tres concentraciones distintas de bismuto, fijando como condiciones experimentales; 100 mg. de ácido tioglicolico, 6 ml. de ácido sulfúrico (d:1,84), y 5 g. de hipofosfito de sodio por cien ml. de solución acuosa (tabla N°6). En el grafico N°6 se representan las trasmisiones en función de la cantidad de ioduro de potasio empleada. Se deduce del mismo que una concentración conveniente es de 450 mg. % ml. de solución acuosa.

TABLA N°6

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE IODURO DE POTASIO EMPLEADA

N°	Trasmisión	IK mg%ml
	50γBi/25ml.ext.	
1	85	100
2	84,3	150
3	83	300
4	82,8	600
5	83,2	800
6	82,6	900
	300γBi/25ml.ext.	
1	35,5	100
2	34	150
3	31	300
4	30,8	600
5	30,6	800
6	30,4	900
	450γBi/25ml.ext.	
1	19,8	100
2	18,2	150
3	17,6	300
4	17,8	600
5	18,0	800
6	17,4	900

GRAF. 6.



INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE IODURO DE POTASIO EMPLEADA

□ CONCENTRACIÓN ADOPTADA.

El conjunto de experiencias citadas ha servido para establecer condiciones óptimas en que se debe efectuar la reacción. Pasaremos ahora, a estudiar las posibles interferencias.

INTERFERENCIA DEL HIERRO

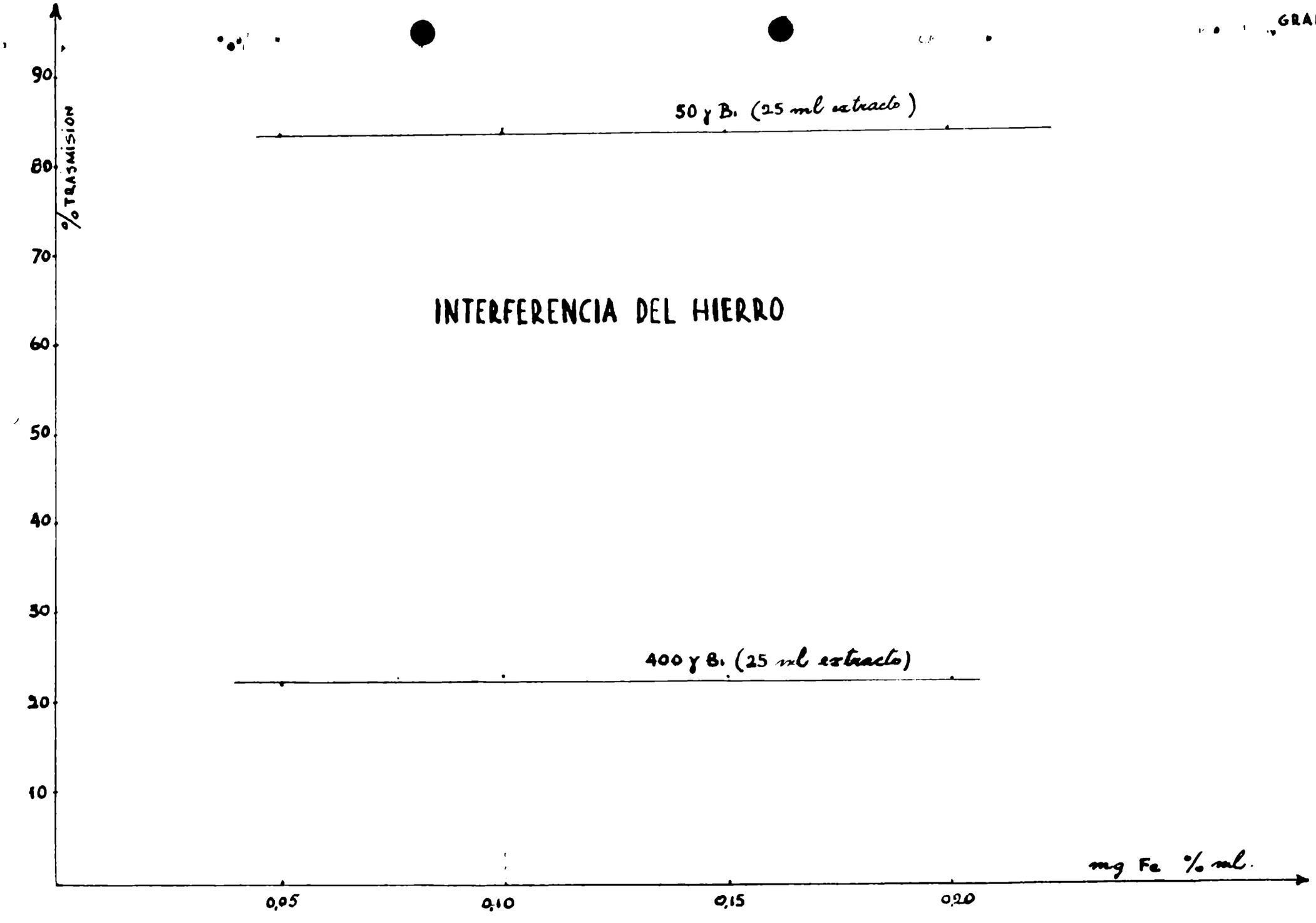
El hierro se encuentra en cobres refinados, en cantidades de hasta 0,0100 %. Se trata de probar si en las condiciones óptimas establecidas, esa cantidad de hierro produce variaciones apreciables en los resultados obtenidos. Se realizaron dos series de determinaciones acordes a dos concentraciones distintas de bismuto con 480 mg. de ioduro de potasio, 6 ml. de ácido sulfúrico (d:1,84), 100 mg. de ácido tioglicolico y 5 g. de hipofosfito de sodio por cien ml. de solución acuosa (tabla N°7).

Se de duce en consecuencia (gráfico N°7), que trabajando en las condiciones indicadas, cantidadess de hasta aproximadamente 0,2 mg de Fe^{+++} por cien ml. de solución no producen variaciones apreciables en los resultados, debidas a la interferencia de ese ión.

TABLA N°7

INTERFERENCIA DEL HIERRO

N°	Trasmisión	Fe mg. % ml.
	50 γ Bi/25 ml. ext.	
1	83,2	0,05
2	84	0,10
3	83,8	0,15
4	84,3	0,20
	400 γ Bi/25 ml. ext.	
1	22,2	0,05
2	23	0,10
3	23,5	0,15
4	22,6	0,20



INTERFERENCIA DEL HIERRO

Tratándose de cobres puros es muy improbable encontrar cantidades superiores a 0,01 g g de muestra. De tener que encarar este problema, se resolverá aumentando convenientemente la cantidad de ácido tioglicolico a agregar.

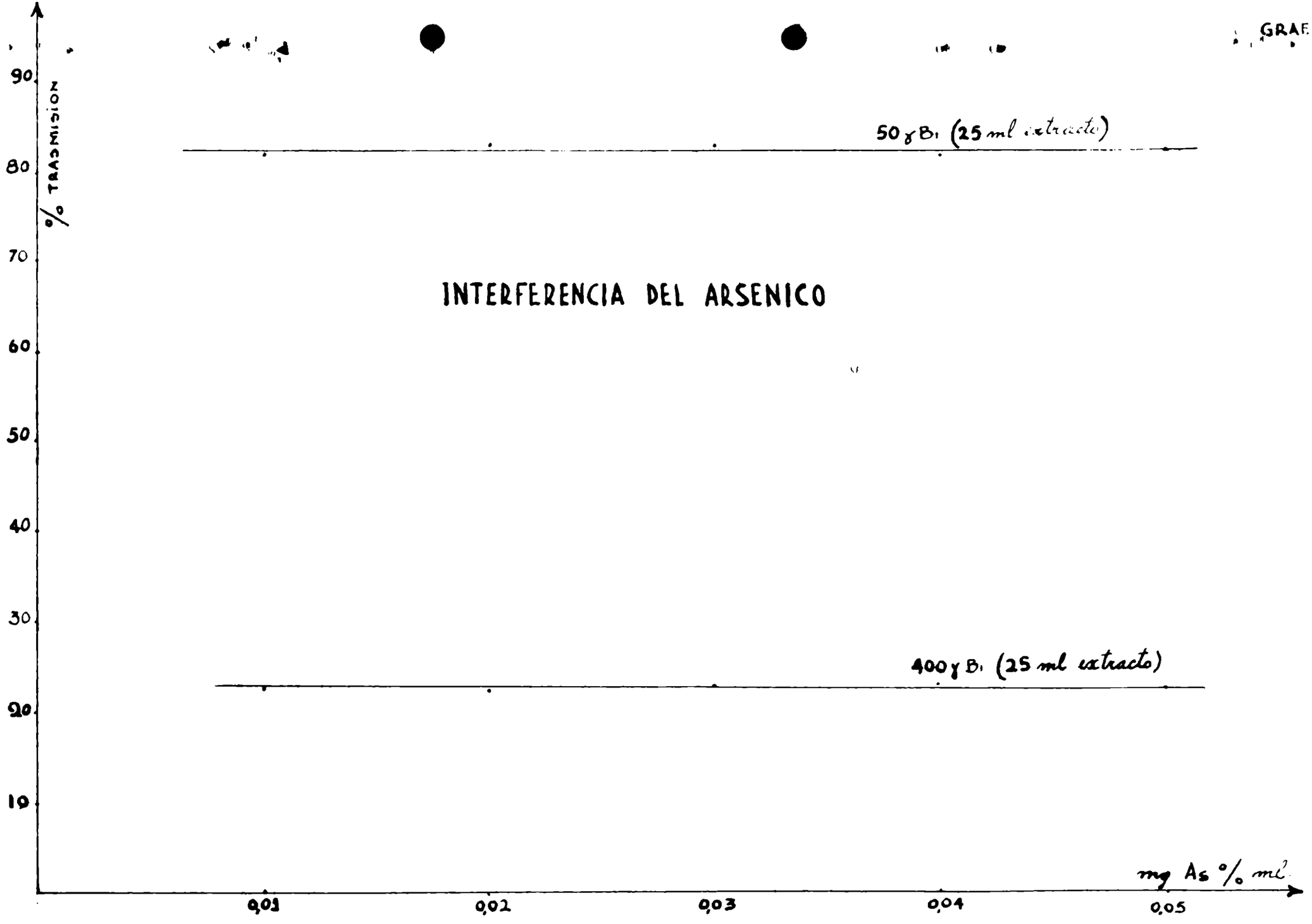
INTERFERENCIA DEL ARSENICO

Se realizaron experiencias suponiendo que el contenido en arsénico de la mayoría de los cobres puros no sobrepasa los 0,0025 g% g de muestra. Se efectuaron dos series de determinaciones para 50 y 400 γ de bismuto y cantidades crecientes de arsénico hasta llegar al máximo admitido de 0,05 mg, empleando dos gramos de muestra, trabajando en las condiciones anteriormente establecidas. (tabla N°8). Del gráfico N°8 se deduce que el arsénico hasta el valor de 0,0025 g% g de muestra no interfiere en la reacción estudiada.

TABLA N°8

INTERFERENCIA DE ARSENICO

N°	Trasmisión	As mg % ml
	50 γ Bi/25 ml. ext.	
1	82,0	0,01
2	82,8	0,02
3	83,0	0,03
4	81,8	0,04
5	82,5	0,05
	400 γ Bi/25 ml. ext.	
1	22,6	0,01
2	22,4	0,02
3	22,8	0,03
4	23,0	0,04
5	22,6	0,05


% TRASMISION
90
80
70
60
50
40
30
20
10
50 γ B1 (25 ml extracto)
INTERFERENCIA DEL ARSENICO
400 γ B1 (25 ml extracto)
mg As % ml
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Se estudió la influencia que tienen en la reacción, algunos metales que comunmente se encuentran en los cobres, con el objeto de determinar su posible interferencia, y en caso de ser necesario la forma de eliminarlos. Así el Sn, Ag y Pb se encuentran en cobres refinados en valores que oscilan entre:

Sn	0,0006 - 0,0011	g. %g.
Ag	0,0010 - 0,0034	g. %g.
Pb	0,0003 - 0,0016	g. %g.

Se efectuaron determinaciones con tipos de cobre que contuvieran estos elementos en sus cantidades máximas encontradas en cobres refinados, empleando la técnica fotométrica, con resultados satisfactorios.

TECNICA ADOPTADA PARA LA DETERMINACION DE BISMUTO EN COBRE

Se pesan unos 2 g. de muestra con aproximación al miligramo (según sea su contenido en bismuto, apreciado previamente mediante un ensayo semicuantitativo) y se disuelven en una mezcla de 14 ml. de ácido clorhídrico (1+1) y 6 ml. de ácido nítrico (d:1,20) en un erlenmeyer con tapa de 250 cc., calentando suavemente a baño maría. Se enfría y agrega hidróxido de amonio (1+1) hasta obtener una solución francamente alcalina. Luego se agrega ácido sulfúrico (1+3) hasta neutralidad y 6 ml. de ácido sulfúrico (d:1,84) Se enfría y agrega solución de ioduro de potasio al 60 % en cantidad suficiente para precipitar el cobre (6g. de ioduro de potasio por cada g. de cobre) y un exceso de 0,5 ml. sobre esa cantidad. Inmediatamente se agregan 20 ml. desolución de hipofosfito de sodio al 25 %, y 2 ml. de solución de ácido tioglicolico al 5%. Se tapa el erlenmeyer y se agita el conjunto. Aproximadamente 10 minutos son necesarios para la formación del precipita-

do blanco de ioduro cuproso. Lobrado éste se agregan 25 ml. de extractor, constituido por partes iguales de acetato de etilo y alcohol butílico y se agita periodicamente durante 5 ó 6 minutos. Se deja en reposo y después de media hora aproximadamente se agita y pasa su contenido a un tubo Nessler de 100 ml., se decanta y miden 10 a 15 ml. que se pasan a la cubeta de medición colorimetrica. Se limpia ésta cuidadosamente y se hace la lectura.
La extinsión correspondiente a la trasmisión leída, dividida por 1,67 dará la concentración de bismuto con aproximación del 5%.

APLICACIONES DE LA TECNICA ANTERIOR

Se tomó como muestra tipo, cobre ANALAR p.a. con el siguiente certificado de análisis:

Insoluble en ácido	nada
Sn	0,001 %
Ag	0,001 %
Fe	0,005 %
Bi	0,0004 %
Pb.	0,002 %
As (As_2O_3)	0,0002 %

ENSAYO DE RECUPERACION

g.muestra empleados	Extinsión	Bi contenido g.%g.	Bi agregado g.%g.	Bi hallado g.%g.	e %
2,20	407	0,0004	0,0115	0,0111	-6,7
2,00	578	0,0004	0,0180	0,0173	-5,9
2,38	536	0,0004	0,0126	0,0135	+3,8
1,00	345	0,0004	0,0206	0,0207	-1,0

CONCLUSIONES

1º) Se estudió la aplicación de la reacción entre el ioduro de potasio y las soluciones de bismuto para la valoración de bismuto en cobres refinados.-

2º) Se encontró que la extracción del complejo iodurado de bismuto, del seno de la mezcla reaccionante, con una solución de partes iguales de alcohol butílico y acetato de etilo resultaba la más eficiente.-

3º) Comprobóse que la solución del complejo iodurado de bismuto cumple la ley de Beer y permite el dosaje col rimefrico de bismuto en concentraciones de hasta 450γ/25 ml. extracto.-

4º) Se adoptó el uso del hipofosfito de sodio y del ácido tioglicolico como reductores, señalándose los inconvenientes presentados al utilizar uno solo de ellos.-

5º) Se variaron las concentraciones de los reactivos (ácido sulfúrico, ácido tioglicolico, hipofosfito de sodio, ioduro de potasio) para establecer experimentalmente las condiciones óptimas en que debe efectuarse la reacción ya citada.-

6º) Se realizó un estudio de las interferencias, sobre todo de las de presencia más común en cobres refinados. Comprobóse que el hierro, arsénico, estaño, plomo y plata en las concentraciones máximas en que pueden encontrarse en dichos cobres, no producen variaciones apreciables en los resultados obtenidos.-

BIBLIOGRAFIA

1) SCOTT W. Standard Methods of Chemical Analysis Vol. I pag.1534 ed.

2) H. FLASCHKA y H.KOBLJEVICH , Anal. Chim. Acta 4, 351 (1950)

3) ANIL MAJUMDAR , J. Indian Chem Soc. 26,477-82 (1949)

4) C. MAHR , Z. Anal. Chem.,94,161-6 (1933)

5) R.ZAZERAG y J.FOUZERGUES, Comp. Rend. Soc. Biol. 109,79-82, 370-1 (1932)

6) H. HEINRICHS y HERTRICH , Chimie e Industrie 14,696 (1925)

7) L.MALOSSI , Rend. Accad. Sci. (Napoli) 2,85-90 (1932)

8) W.FERGUSON y W. SCOTT, Standard Methods of Chemical Analysis 4 ed. Vol. I pag. 77 ,

9) F.MALENGREAU y G.DELRUE , Arch. Internat. exptl.i, 35-46 (1924)

10) ANIL K. MAJUMDAR , Science and Culture 7,458-9 (1942)

11) M.TEITELBAUM , Z.Anal. Chem. 82,366-74 (1930)

12) C.J.W.WIEGAND,G.H.LAND y F.W.KALICH , Ind. Eng. Chem, Anal ed.3, 912 (1941)

13) F.B.STONE , J.Soc. Chem. Ind. 6,416 (1887)

14) J.A. SULTZABERGER , J. Am. Pharm. Assoc. 16,218-21 (1927)

15) H.W.ROWELL , J.Soc. Chem.Ind. 27,103 (1908)

16) L.A.HADDOCK , Analyst, 59,163 (1934)

17) D.M.HUBBARD , Ind.Eng. Chem. Anal. Ed. 11,343 (1939)

18) J.F.REITH y C.P. VAN DIJK , Chem.WEEKBLAD, 36,343 (1939)

19) H.FISCHER Y G.LEOPOLDI , Z. Anal. Chem. 119,182,184 (1940)

20) H.BLUMENTHAL , Z. Anal. Chem. 74,33 (1928)

21) S. KALLMAN y F.FRISTERA , Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13,8 (1941)

22) D.PARK Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6,188 (1934)

23) B.L.CLARKE, L.A.WOOTEN y C.L.LUKE , Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.8, 411 (1936)

24) E.M.COLLIN , Analyst 55, 312,680 (1930)

25) E.W.COLBECK, S.W.CRAVEN y W.MURRAY , Analyst 59, 395 (1934)

26) C.O.BANNISTER y W.M.DOYLE , Analyst 60,33 (1935)

27) NEWTON y WILSON , Metallurgy of Copper pag. 392 (1942)

[illegible] J. [illegible], Impurities in [illegible]etals [illegible]. 151 ([illegible])

[illegible] .J.C. S[illegible] y J.L. [illegible]ITH , Analyst 58,475 (193[illegible])

30) H.R.FITTER , Analyst 63, 107 (1938)

31) J.BACH , Revista C.S.M. N° 133 (1949) pag 118.

I N D I C E

Parte teórica ..... pág. 8

Métodos para la determinación cuantitativa de bismuto ..... " 9

Métodos gravimétricos ..... " 9

Método volumétrico ..... " 11

Metodos colorimétricos ..... " 11

Selección de métodos ..... " 15

Determinación colorimétrica de bismuto con ioduro de potasio ..... " 16

Principales métodos de separación de bismuto .... " 18

Importancia de la determinación de bismuto en cobre ..... " 20

Análisis fotocolorimétrico ..... " 21

Ley de Lambert ..... " 21

Ley de Beer ..... " 22

Despripción del espectrofotocolorímetro utilizado ..... " 23

Diagrama esquemático del sistema óptico y eléctrico del espectrofotocolorímetro Coleman ..... " 25

Uso del espectrofotocolorímetro ..... " 25

Parte experimental ..... " 28

Experiencias realizadas. a) reactivos y soluciones empleadas ..... " 31

b) Preparación de patrones ..... " 31

c) Elección del filtro más conveniente ..... " 32

Tabla Nº 1 ..... " 32

Gráfico Nº 1 ..... " 33

d) Curva de calibración ..... " 34

Tabla Nº 2 ..... " 34

Gráfico Nº 2 ..... " 35

e) Estudio de la reacción ..... " 36

Influencia de la cantidad de ácido tioglicólico empleada ..... " 36

I N D I C E

Grafico Nº 3 ..... pág. 37

Tabla Nº 3 ..... " 38

Influencia de la cantidad de hipofosfito de sodio empleada ..... " 38

Tabla Nº 4 ..... " 38

Grafico Nº 4 ..... " 39

Influencia de la concentración de ácido sulfúrico ..... " 40

Tabla Nº 5 ..... " 41

Grafico Nº 5 ..... " 42

Influencia de la cantidad de ioduro de potasio empleada ..... " 43

Tabla Nº 6 ..... " 43

Grafico Nº 6 ..... " 44

Interferencia del hierro ..... " 45

Tabla Nº 7 ..... " 45

Grafico Nº 7 ..... " 46

Interferencia del arsénico ..... " 47

Tabla Nº 8 ..... " 47

Grafico Nº 8 ..... " 48

Estudio de otras interferencias ..... " 49

Técnica adoptada para la determinación de bismuto en cobre ..... " 49

Aplicaciones de la técnica anterior ..... " 50

Conclusiones ..... " 51

Bibliografía ..... " 52