

Tesis de Posgrado

Análisis químico de plomo puro : Separación de bismuto, plata y cobre por electrólisis interna y determinación colorimétrica de los mismos

Bigerna, Dionisio

1957

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:

Bigerna, Dionisio. (1957). Análisis químico de plomo puro : Separación de bismuto, plata y cobre por electrólisis interna y determinación colorimétrica de los mismos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0919_Bigerna.pdf

Cita tipo Chicago:

Bigerna, Dionisio. "Análisis químico de plomo puro : Separación de bismuto, plata y cobre por electrólisis interna y determinación colorimétrica de los mismos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0919_Bigerna.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

1. 19. 3

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ANALISIS QUIMICO DE PLOMO PURO

Separación de bismuto, plata y cobre por electrólisis
interna y determinación colorimétrica de los mismos

por

DIONISIO BIGERNA

~~Resumen de Tesis~~

Para optar al título de Doctor en Química (Orientación Química Analítica)

1957

Res de Tesis! 919

I.- Consideraciones generales.

Se dan las especificaciones para plomo puro y los métodos para su análisis químico utilizado en los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, traducción del B.S.I. Nº 334, con modificaciones de forma que facilitan su aplicación (esquema) y las Normas A.S.T.M. - Chemical Analysis of Pig Lead - Designación E-37-50-T (Methods for Chemical Analysis of Metals).

II.- Parte Experimental.-

- a) Electrólisis Interna: Se estudió la separación de bismuto, plata y cobre de plomo puro por electrólisis interna, haciéndose mediciones de intensidad de corriente, fuerza electromotriz y tiempos necesarios para un depósito completo de las impurezas antes señaladas. De acuerdo con las experiencias realizadas, se pudo establecer que en condiciones dadas, es posible tener un depósito completo después de 10 minutos de comenzar a electrolizar la solución.
- b) Espectrofotometría: Se dan las características principales del espectrofotómetro "JOUAN" utilizado en el presente trabajo.
- c) Determinación espectrofotométrica de bismuto: como complejo coloreado bismuto-tiourea. Se estudiaron las condiciones óptimas para su realización; concentración de reactivos, longitud de onda, filtro y temperatura; se contruyó la curva de calibración y estudió las interferencias posibles.

Interferencia del ión plata: Concentración de ión plata hasta 100:1 con respecto al bismuto no interfiere.

Interferencia del ión cobre: concentraciones de ión cobre hasta 80:1 con respecto al bismuto no interfieren o sea éste interfiere en concentraciones superiores a 0,40% de cobre en plomo puro.

Influencia de la concentración de ácido nítrico: concentraciones

FOTOMETRÍA

de ácido nítrico superiores a 6 veces las indicadas recién influyen sobre la lectura espectrofotométrica.

Se propone la técnica para efectuar la determinación de bismuto en plomo puro, previa separación por electrólisis interna.

El método propuesto se aplicó en muestras de distintas procedencias cuyos valores figuran en la tabla N^o VIII.

d) Determinación turbidimétrica de plata: como cloruro de plata.

Se estudiaron las condiciones óptimas para su medición: concentración de reactivos, longitud de onda, filtro, temperatura, tiempo de agitación; se construyó la curva de calibración y estudiaron las interferencias posibles.

Interferencia del ión bismuto: las lecturas fotométricas son afectadas por concentraciones de bismuto superiores a 8 mgr de bismuto por 100 ml. de solución. Si la determinación se hace sobre 5 gr. de muestra, 8 mgr. de bismuto equivalen a 0,16 gr%gr de plomo.

Interferencia del ión cobre: concentraciones de ión cobre superiores a 8 mgr. de cobre por 100 ml. de solución afectan las lecturas. Si la determinación se hace sobre 5 gr. de muestra 8 mgr. de cobre equivalen a 0,16 gr%gr de plomo.

Influencia del ácido nítrico: concentraciones de ácido nítrico 10 veces superiores a las indicadas afectan las lecturas fotométricas. Se propone la técnica a seguir para efectuar la determinación de plata en plomo puro, previa separación por electrólisis interna. El método propuesto se aplicó en muestras de distintas procedencias cuyos valores figuran en la tabla N^o XV.

e) Determinación espectrofotométrica de cobre: como complejo coloreado en solución bromo-ácido bromhídrico. Se estudiaron las condiciones óptimas de concentración de reactivos, longitud de onda, filtro y temperatura; se construyó la curva de calibración y estudiaron

FORMA.

las interferencias posibles.

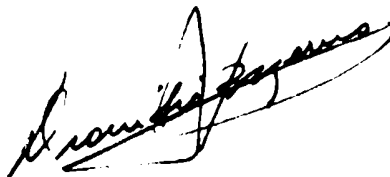
Interferencia del ión bismuto: las extinciones no varían por la presencia de hasta 2,5 mgr de ión bismuto en 25 ml de solución.

Interferencia del ión plata: Las extinciones no varían por la presencia de hasta 10,0 mg. de ión plata en 25 ml de solución.

Influencia de la concentración del ácido bromhídrico: de las experiencias realizadas se puede diluir el ácido bromhídrico con hasta 5 ml. de agua en 25 ml de solución.

Se propone la técnica a seguir para la determinación de cobre en plomo puro previa separación por electólisis interna.

El método propuesto se aplicó en muestras de plomos puros de distintas procedencias cuyos valores figuran en la tabla Nº XX.-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ANALISIS QUIMICO DE FLORES PIERA
Separación de Ni, Mn, Zn, Pb y Cd por electrolysis
interna y determinación calorimétrica de los níquel

por

RODRIGO RIGUERA

Tesis

Para optar al título de Doctor en Química (Orientación
Química Analítica).

TESIS: 919

1977

COPIA

A la memoria de Andrés V. Passadore.-

A MI MADRE

Al presentar éste, mi trabajo de Tesis, agradezco al doctor Elsiades Catalano la dirección e indicaciones que tan útiles me han resultado.

Asimismo agradezco al doctor José Bach la gentileza tenida al presentar este trabajo

Igualmente quiero hacer constar mi reconocimiento al señor - Director de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación doctor ROGELIO A. TRELLES por haberme permitido efectuar este trabajo en la Dirección a su cargo.-

I) CONSIDERACIONES GENERALES

Capítulo I

ESPECIFICACIONES PARA PLOMO PURO PARA OBRAS SANITARIAS DE LA NACION

T I P O	A (1)	B (2)	C (3)	(4)
U S O S	Cañerías de agua meollar de plomo, etc.	Lingotes para fund. chapas, etc.	Plomo Químico (Fab. Acido sulfúrico y coagulante.	Plomo para caños y accesorios.-
	g%g	g%g	g%g	g%g
Plomo (p.d.) mínimo	99,70	99,90	99,85	
<u>Impurezas admitidas</u>				
Antimonio máximo	0,20	0,02		0,025
Arsénico "	--	--	0,02	0,020
Estaño "	0,15	0,01	--	0,010
Cinc "	0,01	0,01	0,005	
Cobre "	0,18	0,05	0,09	0,030
Bismuto "	0,05	0,02	0,02	0,050
Hierro "	---	0,005	0,005	0,005
Cinc. "	---	--	--	0,005
Plata "	---	--	--	0,020
Otras impureza máx.	---	--	0,01	--
Total de impurezas máx.	0,30	0,10	0,15	--
Punto relámpago	---	--	310 °C	--

- (1) - Aprobada por resolución del H.D. el 2 de octubre de 1941.-
 (2) y (3) - Aprobadas por resolución del H.D. el 21 de enero de 1942
 (4) - Boletín O.S.N. N° 1506 - Año VIII - 1954.-

- 1.- Objeto del análisis: Determinar las impurezas del plomo.-
- 2.- Método de análisis químico de plomo utilizado en laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación: Traducción del B.S.I. N° 334-1934 con modificaciones de forma que facilitan su aplicación.-
- 3.- Fundamento del método: Se concentran las impurezas de 500 g de plomo disueltas con ácido nítrico, separando la mayor parte del plomo al estado de sulfato de plomo.-
- 4.- Impurezas a determinar: Arsénico, Antimonio, Bismuto, Cadmio, Cinc, Cobalto, Cobre, Estaño, Hierro y Níquel.-

ESQUEMA DEL METODO DE ANALISIS

Ataque de la muestra:

Se ataca la muestra (500g) con ácido nítrico (2.000 ml de HNO₃ (1+3) , en un vaso de precipitación (capacidad 3.000 ml)]. Terminado el ataque, se precipita el plomo al estado de sulfato de plomo con ácido sulfúrico (700 ml de H₂SO₄ (1 +3)]. Se filtra, desecha el precipitado y el filtrado se evapora hasta un volumen de aproximadamente 5 ml, se diluye y filtra.-

(1) El precipitado se disuelve con ácido clorhídrico concentrado y se vuelve a precipitar el plomo al estado de sulfato de plomo. Se filtra. El precipitado se desecha. El filtrado se reúne con (2).	(2) A. la solución así obtenida se lleva hasta un pH 0,5-0,6 con hidróxido de amonio y luego en frío se satura la solución con hidrógeno sulfurado. Se filtra.-
	(3) El precipitado se hierve con hidróxido de potasio al 10%. Se filtra.
(5) El precipitado contiene: Bismuto, Cobre, Cadmio y (Plomo)	(6) El filtrado contiene: Arsénico, Antimonio y Estaño.

Separación y determinación cuantitativa de Bismuto, Cobre y Cadmio

El precipitado (5) que contiene: bismuto, cobre, cadmio y -- plomo se disuelve con ácido nítrico. Se filtra. Se desecha el insoluble. En el filtrado se precipita bismuto como oxi-cloruro de bismuto. Se filtra.-

El precipitado de oxi-cloruro de bismuto se disuelve y determina el bismuto colorimétricamente con solución de ioduro de potasio.-	Se satura el filtrado con una corriente de hidrógeno sulfurado. Se filtra. El filtrado se desecha.-
	El precipitado se disuelve con ácido nítrico. Se precipita el resto del plomo, si lo hubiera, al estado de sulfato de plomo. Se filtra. El precipitado se desecha.-
	Al filtrado se agrega ácido sulfúrico hasta tener una concentración del 20% y se hace pasar una corriente de hidrógeno sulfurado. Se filtra.
El precipitado es sulfuro de cobre. Se calcina. Se disuelve en ácido nítrico y determina cobre colorimétricamente con hidróxido de amonio.	Al filtrado se le regula la acidez. Se trata con hidrógeno sulfurado. Se filtra. El filtrado se desecha.-
	El precipitado es sulfuro de cadmio. Se disuelve con ácido nítrico y determina el -- cadmio gravimétricamente al estado de sulfato de cadmio.

Separación y determinación de Arsénico, Antimonio y Estaño.

Al filtrado (6) que contiene: arsénico, antimonio y estaño, se le concentra y agrega ácido clorhídrico concentrado. Se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra.-

El precipitado es sulfuro de arsénico. Se disuelve con hidróxido de potasio. Se agrega ácido sulfúrico y lleva a vapores blancos. Se diluye. Se elimina anhídrido sulfuroso por ebullición. Se agrega solución de ioduro de potasio. Se determina el arsénico volumétricamente titulando con solución valorada de iodo, utilizando almidón como indicador.

El filtrado que contiene antimonio y estaño se neutraliza y satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra. El filtrado se desecha.-

El precipitado de los sulfuros de antimonio y estaño, se disuelve con ácido clorhídrico saturado de bromo. Se elimina el exceso de bromo con anhídrido sulfuroso. Se neutraliza con hidróxido de amonio. Se agrega ácido oxálico y se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra.

El precipitado es sulfuro de antimonio. Se disuelve con ácido clorhídrico saturado de bromo. El antimonio se determina volumétricamente con solución valorada de bromato de potasio, empleando como indicador heliantina.

El filtrado que contiene estaño se alcaliza con hidróxido de amonio. Se agrega cianuro de potasio, sulfuro de amonio e hidrosulfuro de sodio. Se filtra. Se desecha el filtrado

El precipitado es sulfuro de estaño. Se calcina. El estaño se determina gravimétricamente como bióxido de estaño.

Separación y determinación de Hierro, Cinc, Níquel y Cobalto.

El filtrado (4) contiene: hierro, níquel, cobalto y cinc; se elimina por ebullición el hidrógeno sulfurado (x). Se oxida con bromo y precipita el hierro con hidróxido ^{de amonio} en presencia de cloruro de amonio. Se filtra.-

El precipitado es hidróxido de hierro. Se disuelve con ácido clorhídrico y el hierro se determina colorimétricamente con solución de sulfocianuro de potasio.

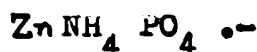
El filtrado que contiene níquel, cobalto y cinc, se neutraliza y luego acidifica con ácido acético. Se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra. El filtrado se desecha.-

El precipitado está formado por los sulfuros de níquel, cobalto y cinc; se disuelven con ácido clorhídrico saturado de bromo. Se alcaliza con hidróxido de potasio. Se hierve. Se filtra.-

El precipitado está formado por los sulfuros de níquel y cobalto. Se calcina y pesa como óxidos. Se disuelve con agua regia. El níquel se determina con dimetilglioxima gravimétricamente y el cobalto se determina gravimétricamente por diferencia.

El filtrado que contiene cinc se acidifica con ácido acético y se agrega solución de bicloruro de mercurio. Se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra. Se calcina. El cinc se determina gravimétricamente al estado de óxido de cinc.-

(x) - El cinc puede ser precipitado como sulfuro de cinc, antes de hacer el agregado de hidróxido de amonio para separar hierro manteniendo el pH de la solución entre 2,6 - 2,7; éste se consigue con mezclar buffer como formiato/ácido fórmico o sulfato de amonio/hidrosulfato de amonio en presencia de acroleína (para reducir la coprecipitación del cobalto. El precipitado de sulfuro de cinc puede ser pesado como tal o también como



Inconvenientes que se presentan al realizar el análisis químico de plomos puros siguiendo el método B.S.I. N° 334-1934.-

- 1.- Debido a la elevada cantidad de muestras (500 g) y reactivos necesarios para su ataque (2.000 ml de HNO_3 (1+3)] y 800 ml de H_2SO_4 (1+3) hay que utilizar material de vidrio (vasos de precipitación de 3.000 ml) de gran tamaño, lo que es poco manual y antieconómico para análisis de rutina.-
- 2.- El ácido nítrico que se utiliza para análisis corrientes, contiene generalmente pequeñas cantidades de hierro, el cual debido al gran volumen utilizado altera apreciablemente el resultado del hierro en el análisis de un plomo puro.-
- 3.- Coprecipitación de una parte de las impurezas, en particular el bismuto, con el sulfato de plomo.-
- 4.- Se requiere mucho tiempo para efectuar un análisis completo de un plomo puro.-

METODOS PARA EL ANALISIS QUIMICO DE PLOMO EN LINGOTE DE ACUERDO A LAS
NORMAS A.S.T.M. DESIGNACION E 37-50 T.

1.- Alcance:

Estos métodos se pueden emplear para análisis químico de plomo en lingote, cuya composición esté comprendida dentro de los siguientes límites:

Plomo (Pb). (p.d.).....	g/g	99,5	a	99,99
Plata (Ag)	"	0,001	a	0,05
Bismuto (Bi)	"	0,001	a	0,3
Cobre (Cu)	"	0,001	a	0,1
Arsénico (As)	"	0,0005	a	0,02
Antimonio (Sb)	"	0,001	a	0,02
Estaño (Sn)	"	0,001	a	0,02
Cinc (Zn)	"	0,0005	a	0,005
Hierro (Fe)	"	0,0005	a	0,005

DETERMINACION DE BISMUTO, PLATA Y COBRE POR EL METODO DE ELECTROLISIS INTERNA.-

Separación de Bismuto, Plata y Cobre.

2.- Aparatos:

Aparato para electrólisis interna (fíg. 1; descripción pág. 25)

3.- Reactivos:

- a) Acido Tartárico.-
- b) Solución de Permanganato de Potasio (10 g/l)
- c) Urea.

4.- Técnica:

- a) Se pesa 20,0 g de la muestra y pasan a un vaso de precipitados de 400 ml y se agrega 1 g de ácido tartárico y 100 ml de HNO₃

(1+3). Se calienta suavemente hasta disolución total y luego se hierve para eliminar vapores nitrosos. Se diluye a 350 ml, se enfría a 40° C y, mientras se agita, se agrega, gota a gota, solución de $KMnO_4$ hasta que el color rosado persista 1-2 minutos.-

- b) Se calienta a 65-70°C, para destruir el exceso de permanganato y se agrega aproximadamente 0,05 g de urea. Se efectúa la electrólisis por electrólisis interna a esta temperatura, con agitación rápida (800 a 1000 rpm), usando HNO_3 (3+97) como anolito. Dos veces durante la electrólisis se cambia el anolito, se lavan las paredes del compartimento anódico y del vaso, se agrega aproximadamente 0,05 g de urea. Cuando el depósito de bismuto, plata y cobre es total, lo que se reconoce porque no se forma una nueva superficie de depósito, cuando se eleva el nivel de la solución, se separa el electrolito con un sifón, mientras se agrega lentamente 1 litro de agua destilada. Se retira el vaso de precipitados y se lo reemplaza rápidamente por otro que contiene agua destilada. Se retira nuevamente el vaso, se desconecta el electrodo (cátodo) y se lo lava.-
- c) Se coloca el electrodo (cátodo) en un vaso de precipitados de boca angosta de 250 ml y se disuelve el depósito con 5 ml de HNO_3 (1+3) en caliente. Se lava el electrodo con agua destilada mientras se lo retira del vaso. Se hierve la solución para eliminar los vapores nitrosos. Se enfría a temperatura ambiente, se diluye a 100 ml en matraz aforado y se homogeneiza. La solución se emplea para la determinación de bismuto, plata y cobre.-

DETERMINACION FOTOMETRICA DE BISMUTO CON TIOUREA.-

5.- Fundamento:

La solución de bismuto, obtenida previa separación del mismo por electrólisis interna es tratada con una solución de tiourea, formándose un complejo de color amarillo, el cual puede ser medido espectrofotométricamente utilizando una longitud de onda de aproximadamente 440 m μ .

6.- Rangos de concentración:

Las concentraciones de bismuto aconsejables están comprendidas entre 0,1 a 2,0 mg de bismuto en 100 ml de solución, utilizando una celda de 2 cm de espesor (1)

7.- Estabilidad del compuesto coloreado:

El complejo bismuto-tiourea es estable por lo menos durante 1 hora.-

8.- Influencia de la temperatura:

La intensidad del color del complejo bismuto-tiourea varía apreciablemente con la temperatura; por tal motivo ~~es~~ necesario efectuar las lecturas espectrofotométricas de las muestras y patrones a temperaturas que difieran en $\pm 1^{\circ}\text{C}.$ -

9.- Interferencias:

Los elementos que frecuentemente se encuentran en la solución obtenida previa separación por electrólisis interna no interfieren.-

10.- Reactivos:

a) Solución patrón de Bismuto (1 ml = 0,1 mg Bi) :

Se pesa 1 g de bismuto. Se pasa a un vaso de precipitados de 150 ml, se agrega 10 ml de HNO₃ (1+3). Se calienta suavemente hasta disolución total y eliminación de vapores nitrosos. Se en-

fría y se diluye en un matraz aforado hasta 1 litro con HNO_3 (1+9).

b) Solución de Tiourea (50 g/l)

Se disuelve 10,0 g de tiourea en 175 ml de agua. Se filtra y se lava recogiendo en un matraz aforado de 200 ml. Se diluye hasta el enrase y se homogeneiza. Esta solución debe ser preparada en el momento de usarse. (2)

11.- Preparación de la curva de calibración:

a) Soluciones Tipos.-

Se coloca 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 y 20,0 ml de la solución patrón de bismuto (1 ml = 0,1 mg) en siete vasos de precipitados de 150 ml y se evapora a sequedad a baja temperatura sobre plancha. Se agrega 5 ml de HNO_3 (1+9) a cada vaso, se calienta suavemente y se agita para disolver el residuo. Se pasan las soluciones a matraces aforados de 100 ml y se diluye a unos 40 ml. Se continua de acuerdo con lo indicado en el párrafo c).-

b) Ensayo en blanco.-

Se toma 5 ml de HNO_3 (1+9), se pasa a un matraz aforado de 100 ml; se diluye a unos 40 ml. Se continua de acuerdo con lo indicado en el párrafo c).-

c) Agregado del reactivo.-

Se agrega 50 ml de la solución de tiourea, se diluye hasta el enrase y se homogeneiza. (2)

d) Medición espectrofotométrica.-

Se coloca la solución de referencia en la cubeta, se ajusta el fotómetro a cero empleando luz monocromática de longitud de

onda de 440 m μ . Se efectúan las mediciones de las distintas -
soluciones tipos. (3)

e) Curva de calibración.-

Se representan las mediciones espectrofotométricas de las -
soluciones tipos en función de mg de bismuto por 100 ml de solu-
ción.-

12.- Técnica:

a) Solución de la muestra.-

Según sea el contenido de bismuto, se pasa de 2 a 10 ml de
la solución reservada de acuerdo con el párrafo 4 c) a un matraz
aforado de 100 ml. Se agrega 5 ml de HNO₃ (1+9) y se diluye a -
aproximadamente 40 ml. Se continúa de acuerdo con lo indicado -
en el párrafo 12 c).-

b) Ensayo en blanco.-

Se toma 5 ml de HNO₃ (1+9) se pasa a un matraz aforado de
100 ml; se diluye a unos 40 ml. Se continúa de acuerdo con lo -
indicado en el párrafo 12 c).-

c) Agregado del reactivo.-

Se agrega 50 ml de la solución de tiourea, se diluye hasta
el enrase y se homogeneiza. (2)

d) Medición espectrofotométrica.-

De acuerdo con lo indicado en la sección 11 d)

e) Cálculos.-

De los valores obtenidos con las mediciones espectrofotomé-
tricas pasar a mg de bismuto por medio de la curva de calibra-
ción. Se calcula el tanto por ciento de bismuto mediante la ex-
presión:

$$\text{Bismuto (Bi), g\%g} = \frac{A}{B \times 10}$$

donde:

A = miligramos de bismuto en la parte alícuota de la solución -
de la muestra utilizada y

B = gramos de muestra que corresponde a la parte alícuota de la
muestra utilizada.-

NOTAS:

- (1) - La técnica dada es para cubetas que tengan 2 cm de espesor. Para cubetas de otras dimensiones debe modificarse convenientemente la cantidad de muestra y de reactivos a emplear.-
- (2) - En el presente método las medidas fotométricas se hacen utilizando una longitud de onda donde la absorción de la luz por el complejo bismuto-tiourea es independiente de la concentración de tiourea.-
- (3) - La longitud de onda empleada es la que corresponde a máxima absorción por el complejo bismuto-tiourea.-

DETERMINACION DE PLATA POR TURBIDIMETRIA

13.- Aparatos:

Tubos de Nessler de 100 ml de capacidad.-

14.- Reactivos:

Solución patrón de Plata (1 ml = 0,2 mg Ag).

Se disuelve 0,3150 g de AgNO₃ en agua y se diluye a 1 litro en matraz aforado.-

15.- Preparación de los tipos turbidimétricos:

Se toman volúmenes de solución patrón de plata (1 ml = 0,2 mgAg) que corresponden a 0,2-2,0 mg de plata a incrementos en -

0,2 mg, en los 10 tubos Nessler de 100 ml. Se agrega 5 ml de HNO_3 (1+3) y se diluye a 98 ml. Se agrega 1 ml de HCl (1+9) se diluye hasta el enrase y se homogeneiza. El HCl se agrega a las soluciones tipos y a la solución de la muestra simultáneamente.

16.- Técnica:

a) Se toma 50 ml de la solución reservada de acuerdo con la sección 4 c) o un volumen que no contenga más de 2 mg de plata. Se pasa a un tubo Nessler de 100 ml, se diluye hasta 98 ml y se agrega 1 ml de HCl (1+9). Se diluye hasta el enrase y se homogeneiza. Se compara dentro de los 5 minutos con las soluciones tipos preparadas de acuerdo con la sección 15. Se reserva la solución para determinar cobre.-

b) Cálculos:

Se calcula el tanto por ciento de plata mediante la expresión:

$$\text{Plata (Ag), } g\%g = \frac{A}{B \times 10}$$

donde:

A = miligramos de plata en la parte alícuota de la solución de la muestra utilizada y

B = gramos de muestra que corresponde a la parte alícuota de la solución de la muestra utilizada.-

DETERMINACION DE COBRE POR VOLUMETRIA.-

17).- Reactivos:

a) Solución de Yoduro de Potasio (KI 400 g/l).-

Se disuelve 40 g de KI en agua y se diluye a 100 ml. Esta solución debe prepararse poco antes de usarse.

b) Solución de Sulfocianuro de Sodio (NaCNS 200 g/l).-

c) Solución patrón de Cobre (1 ml = 0,001 g Cu).-

Se disuelve en un vaso de precipitados 1,0000 g de cobre en 15 ml de HNO_3 (1+3). Se agrega 5 ml de H_2SO_4 , se cubre con un vidrio de reloj y se evapora hasta vapores blancos. Se enfría, se lava el vidrio de reloj y paredes del vaso con 20 ml de agua y luego se evapora hasta vapores blancos. Se agrega - 200 ml de H_2SO_4 (1+1), se enfría y se diluye a 1 litro en un matraz aforado. Se homogeneiza.-

d) Solución valorada de Tiosulfato de Sodio (1 ml = 0,0006 g Cu)

Esta solución es aproximadamente 0,01 N. Se disuelve 24,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en agua fría recién hervida y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1 litro, esterilizado.-

Valoración: Se toman mediante pipeta aforada 10 ml de la solución patrón de cobre (c), se pasa a un frasco de erlenmeyer de 125 ml y se continúa como se describe en la sección 18 b).

e) Solución de almidón (10 g/l).-

Se hace una papilla con 1 g de almidón soluble y 5 ml de agua; se agrega 100 ml de agua hirviente. Se enfría, se agrega 5 g de KI y se agita hasta disolver el yoduro de potasio.-

18.- Técnica.-

a) Se pasa la solución reservada de acuerdo a la sección 16 a) o lo que reste de la solución reservada de acuerdo con la sección 4 c) a un vaso de precipitados de 250 ml. Se agrega 2 ml de H_2SO_4 y se evapora hasta densos vapores blancos. Se enfría, se lava las paredes del vaso con 5 ml de agua y se evapora nuevamente hasta densos vapores blancos.-

b) Se enfría, se agrega 50 ml de agua, se neutraliza con NH_4OH gota a gota, se vuelve a acidificar con H_2SO_4 y se agrega 2 gota de en exceso. Se enfría a temperatura ambiente. Se agrega 5 ml

de solución KI, se agita, se agrega 5 ml de solución de NaCNS. Si la muestra contiene bismuto, se agrega 1 ml de solución de almidón antes de comenzar la titulación, si no hay bismuto se agrega la solución de almidón cerca del punto final. Se titula con solución de Na₂S₂O₃ hasta desaparición del color Almidón Yodo.-

c) Cálculos

Se calcula el tanto por ciento de cobre mediante la expresión:

$$\text{Cobre (Cu), \%} = \frac{A \times B \times 100}{C}$$

donde:

A = mililitros de solución Na₂S₂O₃, empleados en la titulación.

B = equivalente en cobre de la solución Na₂S₂O₃, en gramos por mililitros.

C = gramos de muestra que corresponde a la parte alícuota de la solución de la muestra utilizada.-

DETERMINACION DE ARSENICO, ANTIMONIO Y ESTAÑO POR EL METODO DE COPRECIPITACION CON MnO₂ XH₂O.-

Separación de Arsénico, Antimonio y Estaño.-

Se disuelve 50 g de la muestra en ácido nítrico. Terminado el ataque se agrega permanganato de potasio y luego para precipitar MnO₂XH₂O. Se filtra.-

<p>(1) El precipitado se disuelve con ácido nítrico y ácido sulfúrico. La solución contiene: arsénico, antimonio, estaño, manganeso, plomo, etc. Se lleva a vapores blancos. Se agrega ácido clorhídrico y cloruro de sodio y se destila 115° C recogiendo sobre agua.</p>	<p>(2) Al filtrado se agrega ácido sulfúrico. Se filtra. El precipitado se desecha.-</p>
<p>(5) Determinación de Arsenico.- El destilado contiene el arsénico que se determina volumétricamente con bromato de potasio usando naranja de metilo como indicador o fotométricamente por el método del azul de molibdeno.-</p>	<p>(6) Determinación del antimonio.- La solución que queda en el balón contiene antimonio y estaño. El antimonio se determina volumétricamente con bromato de potasio usando naranja de metilo como indicador.</p>
<p>(3) El filtrado se neutraliza y alcaliza con amoníaco. Se agrega per sulfato de amonio. Se filtra. El filtrado se desecha.</p>	<p>(4) El precipitado obtenido se reúne con el (1)</p>
<p>(7) Determinación de estaño. Después de haber valorado antimonio, el estaño se reduce con plomo y se titula con yodato de potasio, empleando almidón como indicador.-</p>	

Determinación fotométrica de Hierro por el método de la ortofenantrolina.-

Fundamento:

Después de haber eliminado los elementos que interfieren, el hierro se determina fotométricamente como el complejo de color rojo-anaranjado ortofenantrolina-hierro ferroso, en una solución reguladora de pH 4,0.-

Técnica:

Se disuelve 2,00 g de la muestra con ácido nítrico (13). Se oxida con ácido perclórico. Se separa cobre con plomo p.a. Se filtra. En la solución filtrada se determina hierro colorimétricamente.-

Determinación fotométrica de Níquel por el método de la dimetilgloxima.-

Fundamento:

Después de haber eliminado los elementos que interfieren, - el níquel se determina fotométricamente como el complejo soluble de color rojo, de dimetilgloxima níquelica.-

Técnica:

Se disuelve 2,00 g de la muestra con ácido nítrico (1+3). - Se oxida con ácido perclórico. Se agrega plomo p.a. para separar el cobre. Se filtra. En la solución filtrada se determina níquel colorimétricamente.-

Determinación de Cinc por turbidimetría.-

Separación de Cinc:

Se disuelve 50,0 g de la muestra con ácido nítrico, se precipita el plomo con ácido sulfúrico. Se evapora hasta unos 2 ml, se diluye y se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra. Se desecha el precipitado. Se elimina el hidrógeno sulfurado del filtrado, se oxida el hierro con bromo, se neutraliza, se agrega ácido cítrico y mezcla fórnica, se calienta y se satura con hidrógeno sulfurado. Se filtra.

El precipitado es sulfuro de cinc, se disuelve con ácido clorhídrico y se determina Cinc turbidimétricamente con $K_4 Fe(CN)_6$.-

VENTAJAS DE LOS METODOS PROPUESTOS POR A.S.T.M.

CON RESPECTO AL METODO DE LA B.S.I.

- 1.- Se emplean cantidades menores de reactivos.-
- 2.- El tiempo empleado en la aplicación del método según A.S.T.M. es mucho más breve.-
- 3.- Es más exacto pues se evita la coprecipitación de impurezas, con el sulfato de plomo.
- 4.- Las operaciones analíticas son más sencillas y de fácil realización.-

II) ELECTROLYSIS INTERNA

LA ELECTROLISIS INTERNA COMO METODO SEPARATIVO

Reseña histórica

El término electrólisis interna, fué usado en métodos de galvanoplastia y electrodeposiciones desde el año 1840.-

En este método, la corriente eléctrica necesaria para efectuar el depósito de un metal sobre el electrodo es generada por el mismo sistema, sin ser necesario una fuente externa de corriente eléctrica.-

La aplicación de este método en el análisis químico, se debe a C. Ullgren (Z. Anal. Chem., 1868, 7, 442) quién determinó cuantitativamente cobre de una solución de sulfato de cobre.-

Los principios generales de este método de análisis para la separación de metales más nobles en solución de otros menos nobles fué enunciado por Hollard y Bertiaux (Bull.Soc.Chim., 1903, 29 116 y 1904, 31 102; y Analyse des Metaux par Electrolyse, París, 1906, pág. 24 y 99).-

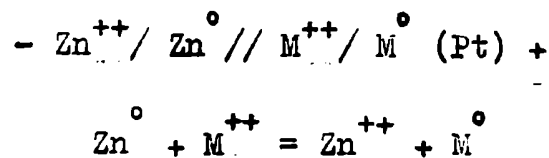
La aplicación de este método, para la separación rápida de un metal noble en pequeña cantidad de otro menos noble en gran cantidad, fué descripto por J.S.Sand en 1930 (Analyst, 1930, 55, 309).-

Consideraciones teóricas

El hecho de poder separar un metal noble de otro metal menos noble por electrólisis interna, se debe a que el potencial del cátodo se controla automáticamente, es un caso especial de electrólisis a potencial regulado, dependiendo del material utilizado como ánodo.-

La cantidad de electricidad utilizable en la electrólisis interna es pequeña, por lo que este método sólo es utilizable para la separación de pequeñas cantidades de metales, en caso contrario demandaría un tiempo muy prolongado.-

Tenemos por ejemplo una solución de una sal de cinc en gran cantidad y un metal M más noble en pequeña cantidad y queremos separar este último por electrólisis interna:



el cátodo es el electrodo positivo.

La diferencia de potencial entre ambos electrodos está dada por:

$$E = E^{\circ}_{\text{Zn}, \text{Zn}^{++}} + E^{\circ}_{\text{M}^{++}, \text{M}} = \frac{0,059}{2} \log. \frac{C_{\text{Zn}^{++}}}{C_{\text{M}}}$$

con el transcurso del tiempo la concentración $C_{\text{Zn}^{++}}$ aumenta, mientras que la concentración del metal M (C_{M}) disminuye luego la f.e.m. también disminuye.-

La intensidad de la corriente está dada por

$$i = n F V \frac{d C_{\text{M}}}{dt}$$

siendo V el volumen del catolito, luego la intensidad también es función de la concentración de M, y ésta también disminuye con el tiempo.-

De lo que antecede resulta, que el método es aplicable para la separación de pequeñas cantidades de metal más noble de uno en cantidad menos noble, en caso de tener que separar una cantidad grande el tiempo necesario para realizarla sería demasiado largo.-

Consideraciones prácticas

- 1.- La no utilización de una fuente externa de corriente eléctrica.
- 2.- Debido a que la f.e.m. producida por el método de electrolisis-interna es pequeña, hay que prevenir en el cátodo la acción del aire y oxidantes sobre el depósito, agentes éstos que originarían polarización de la pila y por lo tanto un aumento del tiempo necesario para obtener un depósito total sobre el cátodo; es por esta razón que se recomienda utilizar el agregado de agentes reductores tales como: hidrazina, hidróxilamina, urea, etc.
- 3.- Trabajar a temperaturas cerca de los 70°C, con agitación vigorosa para mejorar la calidad del depósito y conductividad del electrolito debido al peligro de la polarización del cátodo.-

III) PARTIE EXPERIMENTAL

Separación de Bismuto, Plata y Cobre, por electrólisis interna.-

Aparato: (fig. 1)

Constituído por dos electrodos ánodos de plomo colocados dentro de una bujía de alundun (19 x 90 mm; R.A. N° 84 o R.A. N° 360; bujía Norton Co. o equivalente) que puede ser doble y un cátodo de - malla de platino de 25 x 30 mm de diámetro y 40 x 50 mm de longitud. Los electrodos están conectados con un buen conductor.

Los ánodos están hechos de alambre de plomo puro (2,5 mm de diámetro por 70 cm de longitud) enrollados sobre un tubo de vidrio - (5 mm de diámetro) en forma de hélice compacta.

Una hélice de vidrio movida por un motor capaz de alcanzar 1000 rpm. agita el catolito.

El ánodo y el cátodo están colocados sobre una plancha de bakelita o goma dura que se mantiene apoyada sobre los bordes del vaso de precipitados durante la electrólisis.

Un recipiente para el anolito, con un dispositivo que permita conducir el líquido a las cámaras anódicas durante la electrólisis (fig. N° 1).-

Antes de utilizar el aparato se hizo un lavado ácido de las bujías como sigue:

- a) - Se hizo pasar 400 ml de ácido clorhídrico caliente a través de la bujía por succión,
- b) - 400 ml de una mezcla ácida caliente preparada de la siguiente forma: 40 ml de HNO₃ concentrado se agregaron a una solución que contenía 20 g de ácido tartárico en 360 ml de agua,
- c) - agua tibia hasta eliminar el ácido clorhídrico.

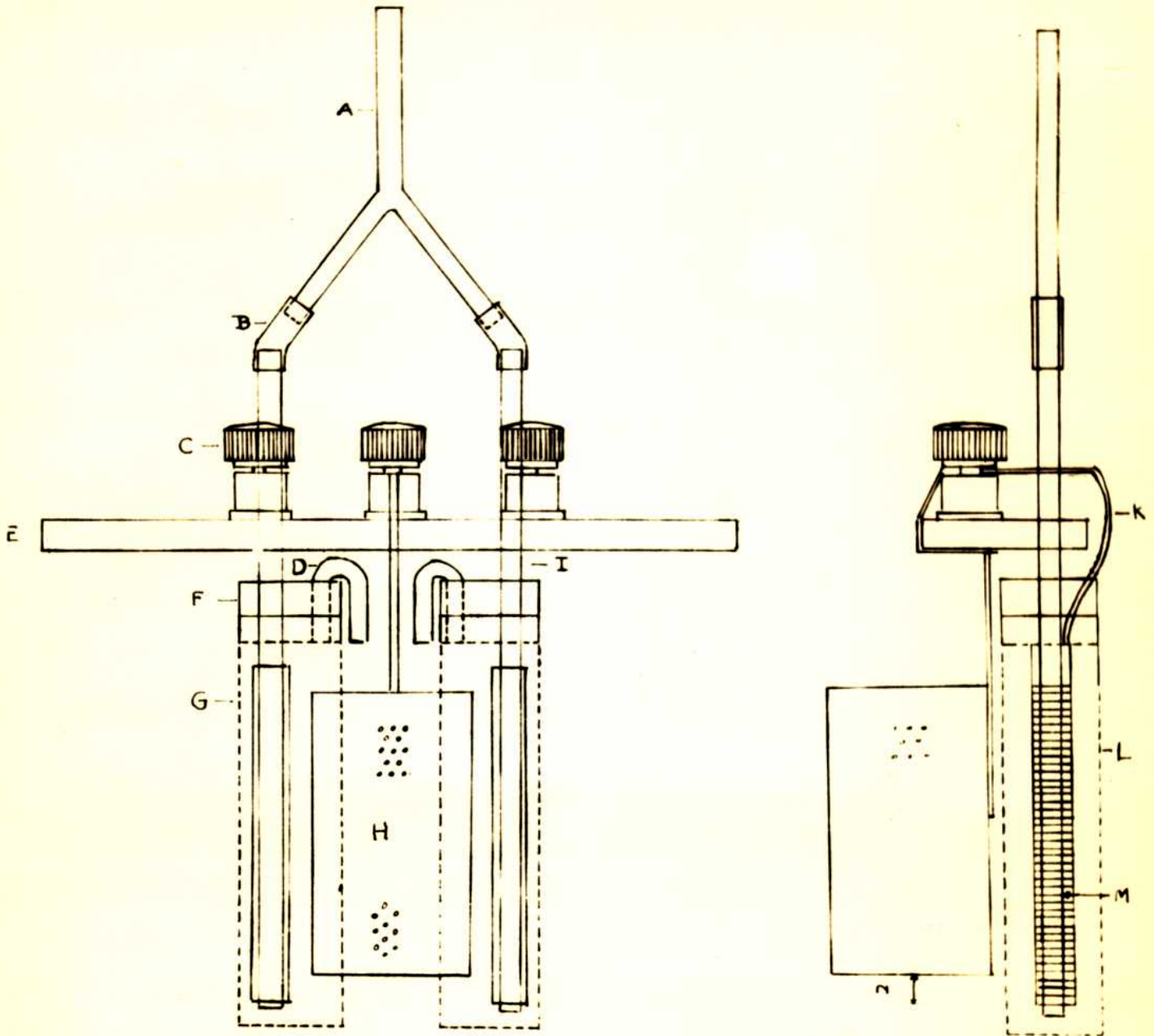


Fig 1

Aparato de electrólisis interna

- A.- Tubo de vidrio en forma de Y de 6,3 mm de diámetro.
- B.- Tubo de goma de 6-7 cm de longitud, conectado a los extremos del tubo anterior.-
- C.- 3 bornes, uno en el centro y los otros dos colocados a 2,5 cm del borne central en línea recta.-
- D.- Tubo en forma de U invertido de 6,3 mm de diámetro exterior para renovar el anolito.-
- E.- Placa soporte de: goma dura, bakelita u otro material similar de 13 cm de longitud, 0,7 a 1,0 cm de espesor y 3 cm de ancho.-
- F.- Tapón de goma con 2 agujeros de 4-5 mm de diámetro y otro más pequeño que permita pasar el alambre de plomo (ánodo).-
- G.- Bujías de alundun (Norton Co. R.A. 360 o equivalente) de 2 cm de diámetro por 9 cm de longitud.-
- H.- Cátodo de platino de 5,5 cm de longitud por 3 cm de diámetro.
- I.- Tubo de vidrio de 4-5 mm de diámetro para enrollar el alambre de plomo.-
- J.- Conexión de cobre de 6,5 x 1,0 cm conecta los tres bornes entre sí. Después de colocado deberá ser engrasado para evitar la corrosión.-
- K.- Alambre de plomo de alta pureza Nos. 12-16 B.S.
- L.- Cámara anódica.-
- M.- Tubo de vidrio con el enrollamiento de alambre de plomo.-
- N.- Posición relativa del cátodo y ánodo (Esto es importante para asegurar la continuidad de la fuerza electromotriz cuando se retira el cátodo del electrolito.-



Fig. 2- Fotografía del aparato utilizado en el presente trabajo.

Reactivos:

- a) Acido tartárico P.A.
- b) Solución de permanganato de potasio (10 g de $KMnO_4$ por litro.
- c) Urea.

Técnica:

- a) Se pesó 20,0 g de muestra que se pasó a un vaso de precipitados de 600 ml, se agregó 1 g de ácido tartárico y 100 ml de HNO_3 (1+3). Se calentó suavemente hasta disolución total y luego se hiervió para eliminar vapores nitrosos, se diluyó hasta 350 ml, se enfrió a $40^\circ C$ y con agitación se agregó gota a gota solución de permanganato de potasio hasta que la coloración rosada persistiera 1-2 minutos.-
- b) Se calentó la solución hasta $65^\circ C$, para eliminar el exceso de permanganato, se agregó luego aproximadamente 0,05 g de urea. Se introdujo el vaso con la solución así obtenida dentro de un termotato para mantener constante la temperatura a $65^\circ C \pm 1^\circ$ y mientras se agitaba a 800 rpm. se electrolizó para separar bismuto, plata y cobre. Como anolito se utilizó HNO_3 (3+97). Durante la electrólisis el anolito drenó continuamente de la celda anódica al exterior del vaso de precipitados; cada 5 minutos se agregó 0,05 g de urea.-
- c) Terminado el depósito de bismuto, plata y cobre, lo que se reconoció midiendo las intensidades de corriente que circulaba en función del tiempo, se retiró la mayor parte del electrolito sifonando, mientras se lo reemplazaba por 1 litro de agua destilada, luego se sacó el vaso de precipitados y se reemplazó por otro que contenía agua destilada, luego se lavó el electrodo con agua, éter y finalmente se secó en estufa a $105^\circ C$, pesándose el depósito formado.-

d) Se colocó el cátodo en un vaso de 150 ml de forma alargada y se disolvió el depósito con 5 ml de HNO_3 (1+3) en caliente. Se lavó el electrodo con agua destilada mientras se lo retiraba del vaso. Se hirvió la solución para eliminar vapores nitrosos, se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó a 100 ml en un matraz aforado y se homogeneizó. Porciones de la solución así obtenida se emplearon para determinar fotométricamente bismuto, plata y cobre.-

Determinación del tiempo necesario para obtener un depósito cuantitativo de bismuto, plata y cobre.-

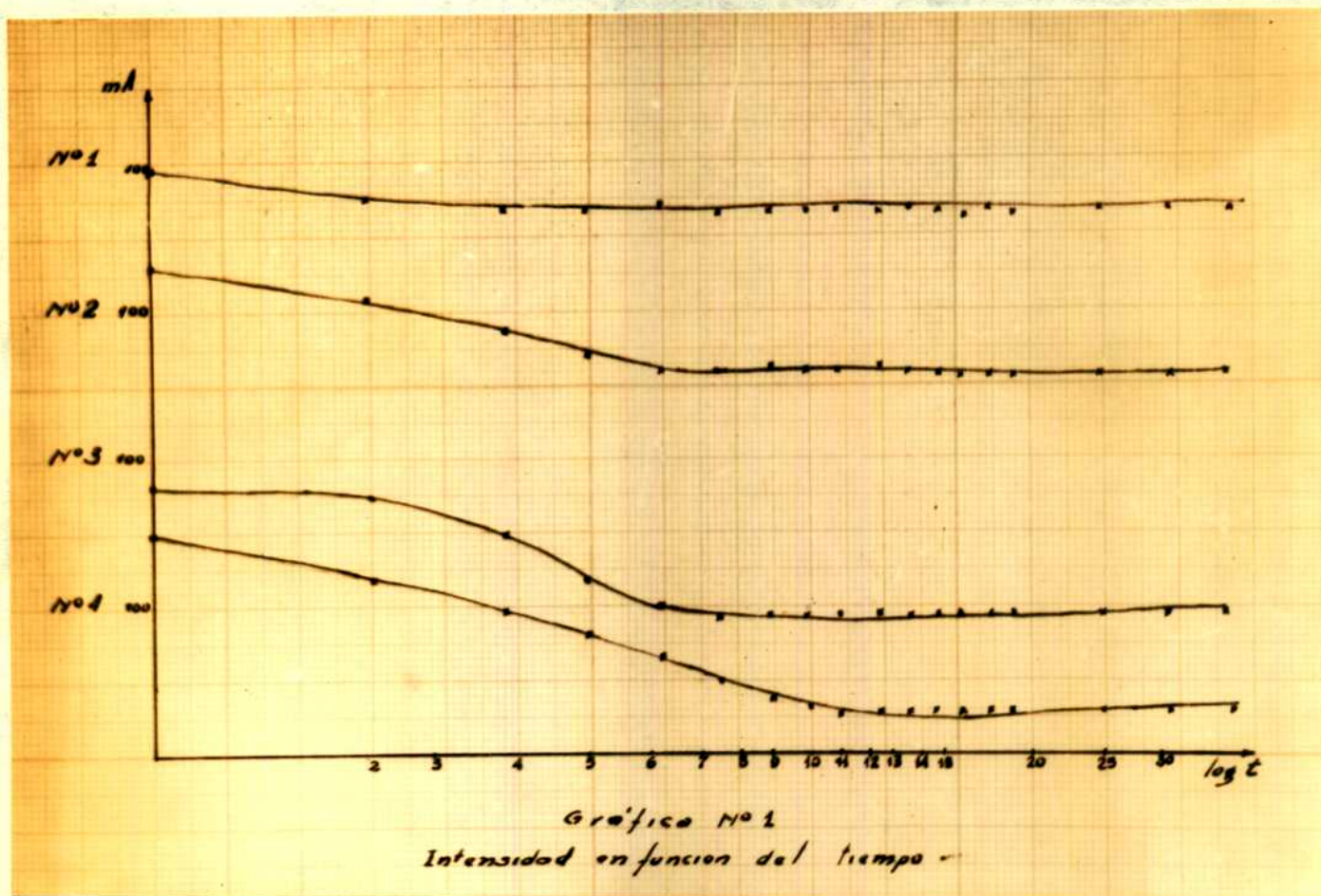
1.- Medición de la intensidad de corriente que circula por la pila en función del tiempo.-

Para ello se colocó en serie, con los electrodos un miliamperímetro. Todas las experiencias que a continuación se detallan se efectuaron sobre 4 plomos puros denominados **ASARCO**, **TRESCA**, **PLOMET** e **IRAM** respectivamente. (1)

Tabla I.- Intensidad en mA en función del tiempo.

Tiempo en minutos	INTENSIDAD DE CORRIENTE EN mA.			
	Plomo Nº 1	Plomo Nº 2	Plomo Nº 3	Plomo Nº 4
1	98	112	93	120
2	90	104	91	108
3	88	96	80	100
4	87	89	68	93
5	89	85	61	88
6	87	84	58	81
7	88	84	59	76
8	87	85	59	74
9	87	84	59	72
10	87	83	59	73
11	87	82	59	73
12	88	84	58	73
13	86	83	59	73
14	87	83	59	73
15	87	84	59	73
20	87	82	59	73
25	87	82	59	73
30	87	82	59	73

Los valores de la Tabla I. se representan en la gráfica, N° 1.-



2.- Medición de la variación del potencial de la pila en función del tiempo.-

Para ello se determinó la caída de potencial del cátodo con respecto a un electrodo de calomel utilizando para las mediciones un potenciómetro Leed Nortrop como se ve en fig. 3.-

Tabla II.- Potencial catódico con respecto al electrodo de calomel.

Tiempo en minutos	DIFERENCIA DE POTENCIAL EN MV			
	Plomo N° 1	Plomo N° 2	Plomo N° 3	Plomo N° 4
1	---	0,17516	0,28996	0,27870
2	0,08340	0,19672	0,30020	0,30115
3	0,17150	0,22963	0,32430	0,29985
4	0,21836	0,25550	0,33161	0,30918
5	0,25285	0,26765	0,33529	0,31165
7	0,30563	0,26815	0,34119	0,32796
8	0,31260	0,27300	0,34420	0,32475
10	0,32852	0,27430	0,34491	0,33080
13	0,32809	0,27330	0,34480	0,33173
15	0,33450	0,27730	0,34562	0,33200
20	0,33200	0,27790	0,34500	0,33105
25	0,33814	0,27685	0,34422	0,33350
30	0,33652	0,27720	0,34451	0,33421

Los valores de la Tabla II se representan en la gráfica N°2.

Representando los valores de las Tablas Nos. I y II correspondientes a una misma muestra; la N° 3 en la gráfica N° 3, se comprueba que tanto el potencial anódico como la intensidad de corriente de la pila alcanzan valores límites a un mismo tiempo.-

(1) - Los tres primeros fueron facilitados por el Ing° Dr.

Thumel y el último por el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.-

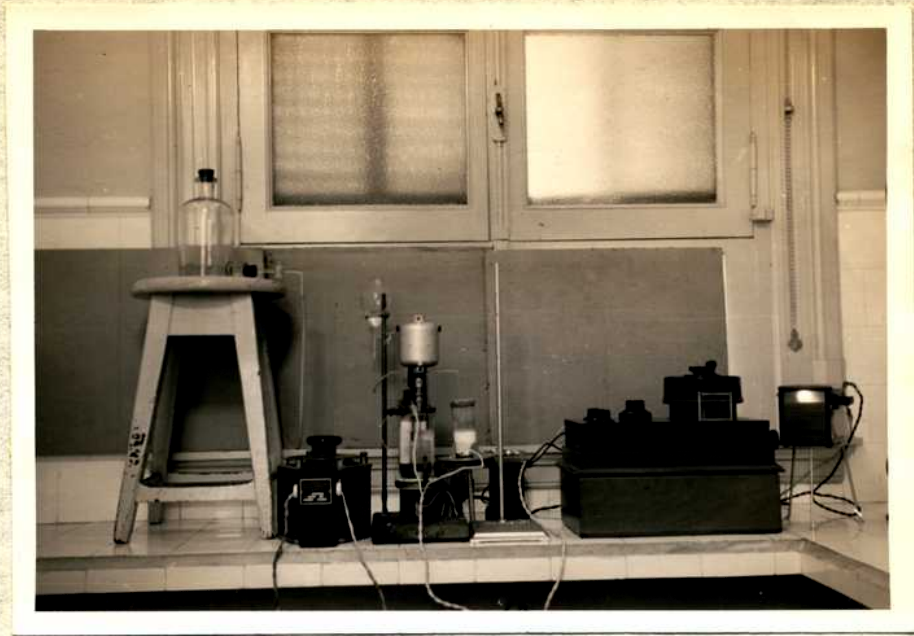
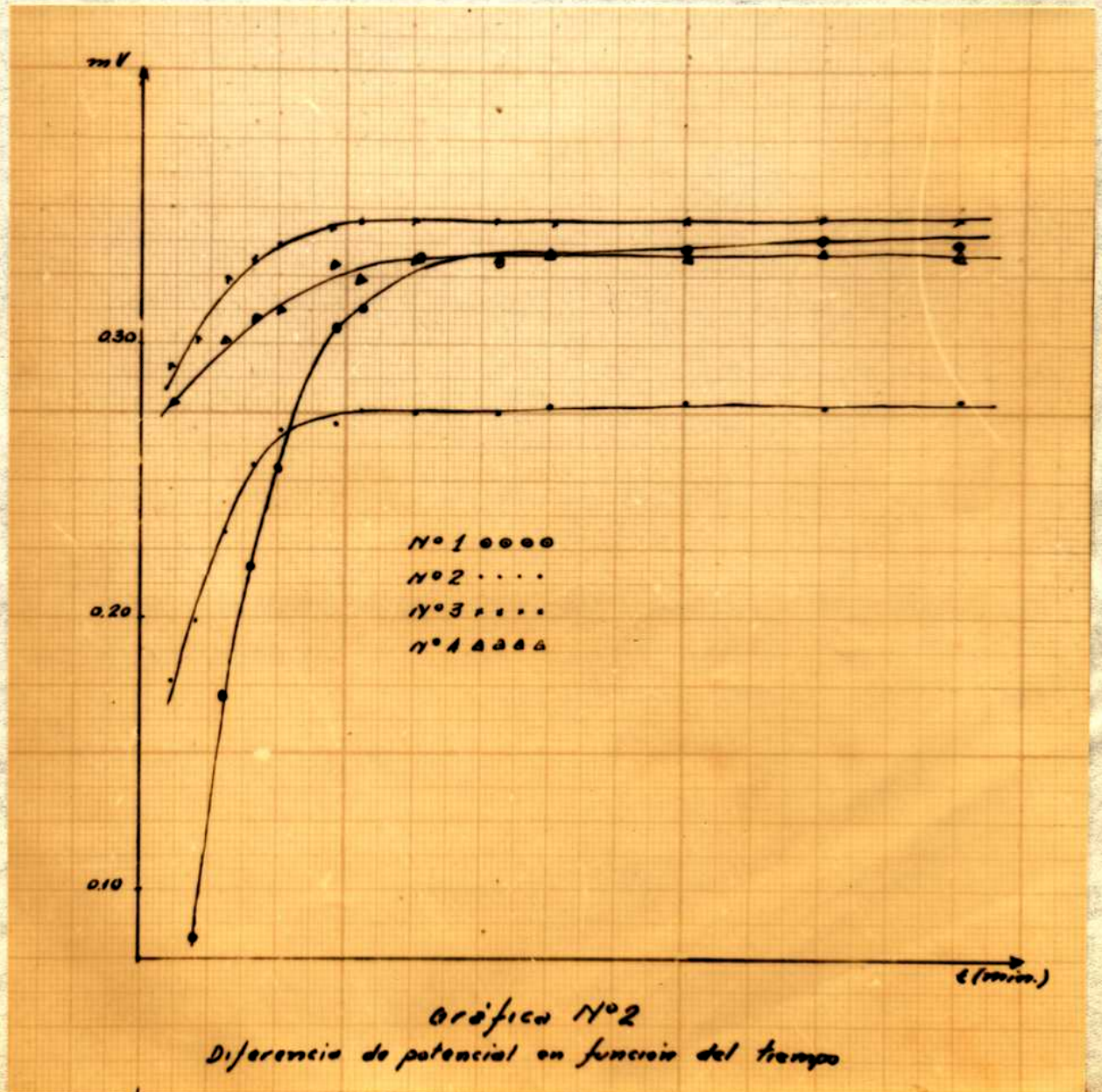
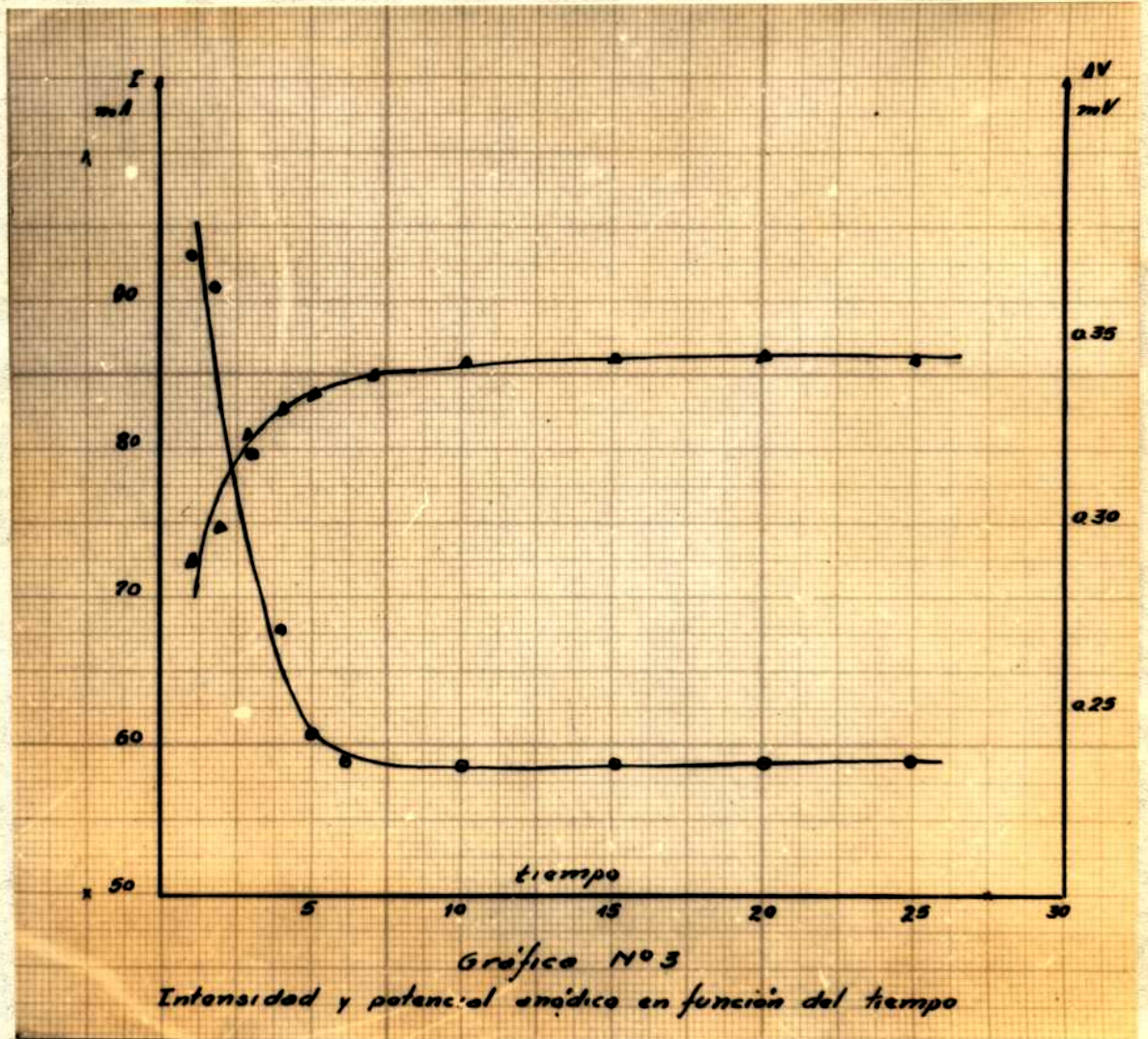


Fig. 3





Espectrofotómetro

Se utilizó un fotocolorímetro Jouan y como aparato de cero un galvanómetro marca "Norma" de sensibilidad $1,8 \times 10^{-9}$ A.

El fotocolorímetro utilizado posee una célula fotoeléctrica con un monocromatizador a red y un juego de tres filtros correctores (verde, azul y rojo) permite obtener luz monocromática de 400 a 700 m de longitud de onda (). Las medidas se efectúan directamente en -- extinciones (E) por compensación óptica mediante un sector rotatorio logarítmico que se desplaza llevando consigo una escala graduada en $E \times 100$, que se proyecta convenientemente ampliada mediante -- un haz de luz sobre una pantalla de vidrio despulido. El haz de luz monocromático se regula por intermedio de una regla, corrediza con -- tres ventanas que permiten obtener un ancho de banda de 15, 19 y -- 23 m *mp* .-

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE BISMUTO

Fundamento del método:

El ión bismuto (Bi^{+++}) da con la tiourea un complejo de color amarillo. Esta reacción muy específica y suficientemente sensible se puede emplear para su determinación colorimétrica o espectrofotométrica de bismuto.-

Concentración:

Las concentraciones de bismuto empleadas en el presente trabajo están comprendidas entre 0,1 y 2,0 mg de bismuto en 100 ml de solución.-

Estabilidad del color:

El complejo coloreado bismuto-tiourea es estable por lo menos 1 hora en las condiciones indicadas en el presente trabajo.-

Influencia de la temperatura:

La intensidad del color del complejo coloreado bismuto-tiourea varía apreciablemente con la temperatura. Es necesario efectuar las lecturas fotométricas a temperaturas que no difieran en $\pm 1^\circ \text{C}$.

Interferencias:

Por electrólisis interna se separan bismuto, plata y cobre, salvo concentraciones elevadas de cobre, que colorean la solución; los elementos antes citados no interfieren.-

CURVA DE CALIBRACION.-

Reactivos:

a) Solución patrón de bismuto: (1 ml = 0,1 mg de Bi)

Se pesó 0,1 g de bismuto p.a y se lo pasó a un vaso de precipitados de 150 ml, se agregó 10 ml de HNO₃ (1+3). Se calentó suavemente hasta disolverlo y eliminar los vapores nitrosos. Se enfrió y diluyó en un matraz aforado hasta 1 litro con HNO₃ (1+9).

b) Solución de tiourea: (50 g por litro)

Se disolvió 10,0 g de tiourea en 175 ml de agua destilada. Se filtró y lavó recogiendo en un matraz aforado de 200 ml. Se diluyó y homogeneizó. Para cada serie de determinaciones se preparó una nueva solución.-

Técnica:

a) Tipos: Se colocaron 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 y 10,0 ml de la solución patrón de bismuto en siete vasos de precipitados de 100 ml y se evaporaron hasta sequedad en baño maría. Se agregaron, a cada vaso, 2,5 ml de HNO₃ (1+9) para disolver los residuos; se traspasaron a matraces aforados de 50 ml y se diluyeron hasta unos 20 ml, colocándose luego en un termostato a 20°C por espacio de una hora, continuándose luego según c).-

b) Solución de referencia: Se introdujo en un matraz de 50 ml, 2,5 ml de HNO₃ (1+9), se diluyó hasta 20 ml aproximadamente y se colocó en el termostato. Se continuó según c).-

c) Agregado del reactivo: Después de 1 hora se agregó a cada matraz 25 ml de la solución de tiourea, se diluyó hasta el enrase y se homogeneizó agitando por espacio de 1 minuto.-

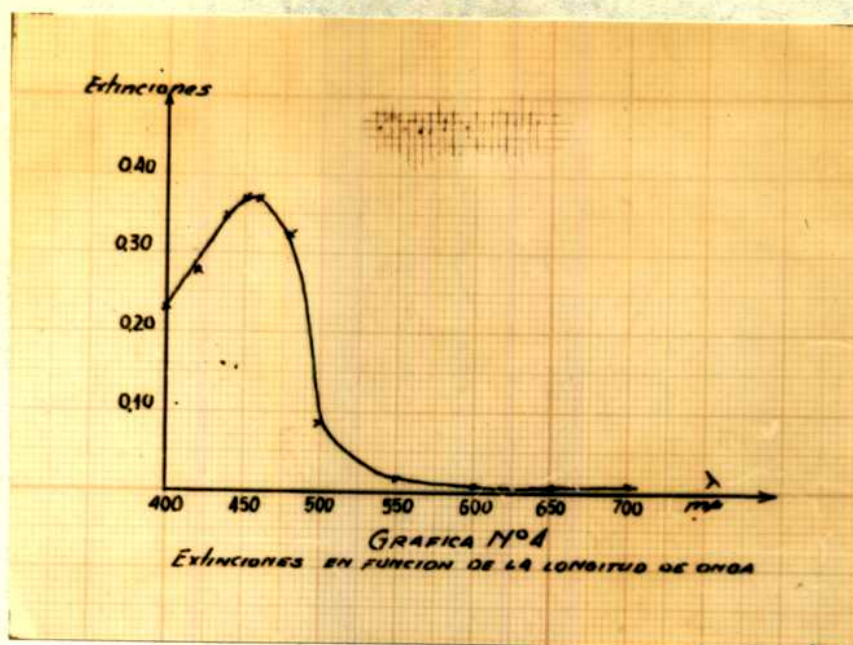
1.- Elección de la longitud de onda para las mediciones espectrofotométricas.-

La concentración de bismuto utilizada fue de 0,8 mg / ml (0,4 mg de Bi en 50 ml de solución) empleándose una celda de 2 cm de espesor. Medici3nense las lecturas fotométricas a 20°C de $\lambda = 400, 420, 440, 450, 460, 480, 500, 550, 600, 650, 700$, los valores obtenidos figuran en la Tabla III y se representan en la gráfica N° 4.-

Tabla III.- Extinciones en función de la longitud de onda.-

Filtro	Long. de onda m μ .	Extinciones
Azul	400	0,226
"	420	0,279
"	440	0,349
"	450	0,373
"	460	0,369
"	480	0,316
Verde	500	0,084
"	550	0,015
Rojo	600	0,007
"	650	0,007
"	700	0,007

De acuerdo a los valores obtenidos se eligió como longitud de onda más conveniente $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul).



2.- Curva de calibración.

Condiciones experimentales: Temperatura 20°C

Las lecturas se efectuaron después de 15 minutos de agregado el reactivo.-

Longitud de onda en el espectrofotómetro $\lambda = 450 \text{ m}\mu$.

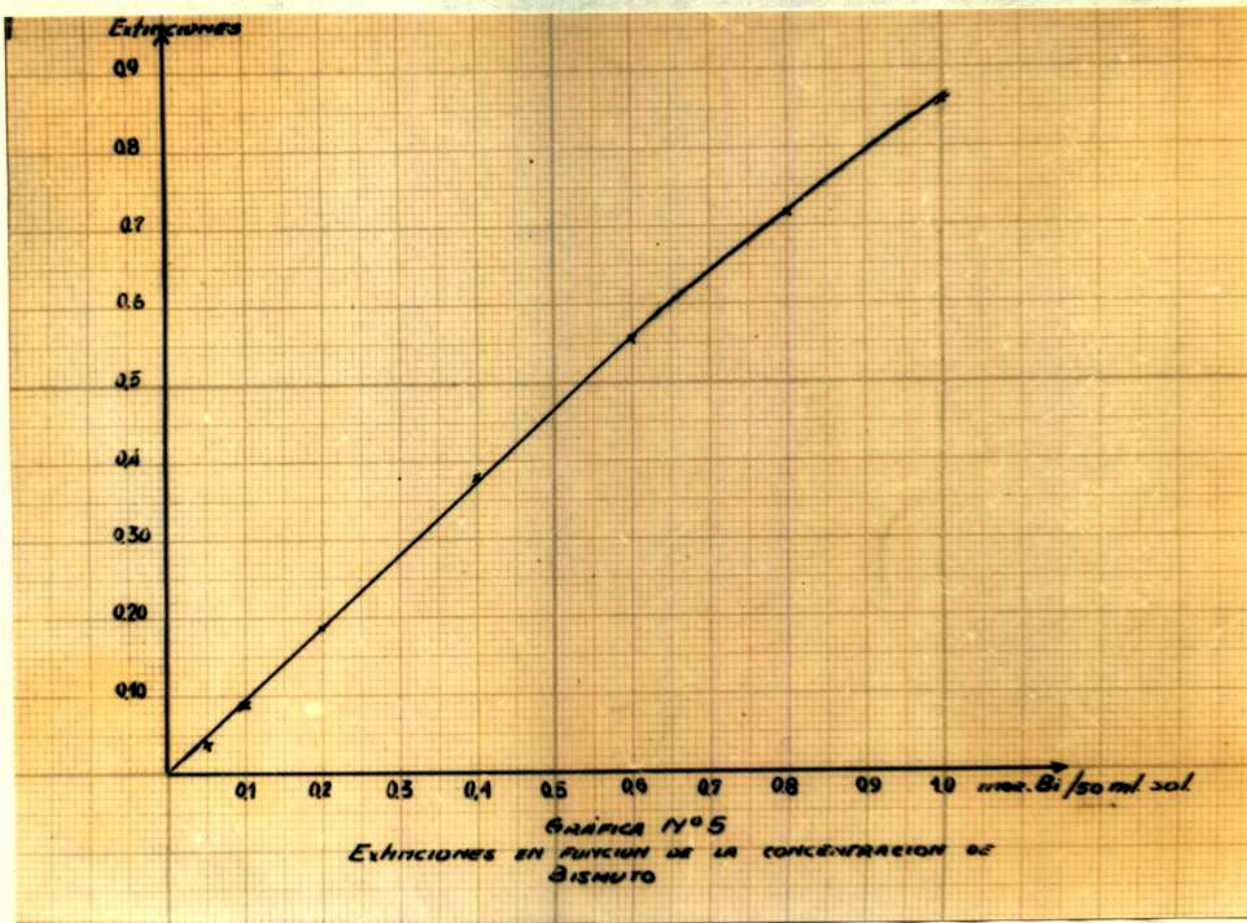
Filtro azul

Cubeta de 2 cm de espesor.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla IV y se representan en la gráfica N° 5.-

Tabla IV.- Extinciones en función de la concentración de bismuto.

Bismuto mg	mg % ml	Extinciones
0,05	0,1	0,036
0,1	0,2	0,088
0,2	0,4	0,188
0,4	0,8	0,378
0,6	1,2	0,556
0,8	1,6	0,717
1,0	2,0	0,855



INTERFERENCIAS

Dado que se efectúa por electrólisis interna la separación de bismuto, plata y cobre se estudió la interferencia de estos dos últimos elementos como así también la influencia de la concentración del ácido nítrico.-

1.- Interferencia del ión Plata.-

Condiciones experimentales: Concentración de bismuto 0,4 mg % ml (0,2 mg de bismuto en 50 ml de solución).-

Concentraciones de plata desde 0,5 - hasta 20 mg en 50 ml de solución.-

Temperatura 20°C.

Las lecturas fueron hechas 15 minutos - después de agregado el reactivo.-

Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul)

Cubeta de 2 cm de espesor.

Concentraciones de ácido nítrico y reactivos iguales a los indicados para la curva de calibración.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla V y se representan en la gráfica N° 6 (a).-

Tabla V.- Determinación de bismuto: Interferencia del ión Plata

Ag mg/50 ml	Extinciones
-	0,190
0,5	0,191
1,0	0,190
2,0	0,189
4,0	0,188
8,0	0,187
16,0	0,187
20,0	0,186

Conclusiones: de los valores obtenidos se deduce que la plata no interfiere en concentraciones de hasta 100: 1 con respecto al bismuto.

La diferencia entre las extinciones correspondientes a las concentraciones de plata comprendidas entre 0,5 y 20 mg en 50 ml es menor que el 3% y esta diferencia está dentro de los errores de lectura que corresponden al aparato utilizado en la medición.-

Concentraciones de plata mayores no se han estudiado porque ya no interesan para el análisis químico de los plomos puros pues -- corresponden a contenidos mayores que 0,5 % de plata.--

2.- Interferencia del ión Cobre.--

Condiciones experimentales: Concentración de bismuto 0,4 mg % ml (0,2 mg de bismuto en 50 ml de solución).--

Concentraciones crecientes de ión cobre, expresado en mg de cobre en 50 ml de solución desde 0,5 hasta 25 mg de cobre.--

Temperatura 20°C.--

Las lecturas fueron hechas 15 minutos después de agregado el reactivo.

Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul).--

Cubeta de 2 cm de espesor.--

Concentraciones de reactivo y ácido nítrico iguales a las indicadas para la curva de calibración.--

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla VI y se representan en la gráfica 6 b).--

Tabla VI.- Determinación de bismuto: Interferencia del ión Cobre.

Cu mg/50 ml	Extinciones
-	0,190
0,5	0,189
1,0	0,189
2,0	0,188
4,0	0,186
6,0	0,187
16,0	0,186
20,0	0,170
22,5	0,157
25,0	0,155

Conclusiones: De los valores obtenidos se deduce que el cobre no interfiere en concentraciones de hasta 80: 1 con respecto al bisnato; así como el cobre interfiere en concentraciones mayores que las indicadas con un contenido de 0,40 g/g de cobre en el lomo.-

3.- Influencia de la concentración de ácido nítrico.-

Condiciones experimentales: Concentración de bisnato 0,4 mg/l
(0,2 mg de bisnato en 50 ml de solución).-

Concentraciones crecientes de ácido nítrico expresado en ml de ácido nítrico concentrado.-

Temperatura 20°C.

Las lecturas fueron hechas 15 minutos después de agregado el reactivo.-

Longitud de onda $\lambda = 450 m\mu$ (filtro azul).-

Cubeta de 2 cm de espesor.-

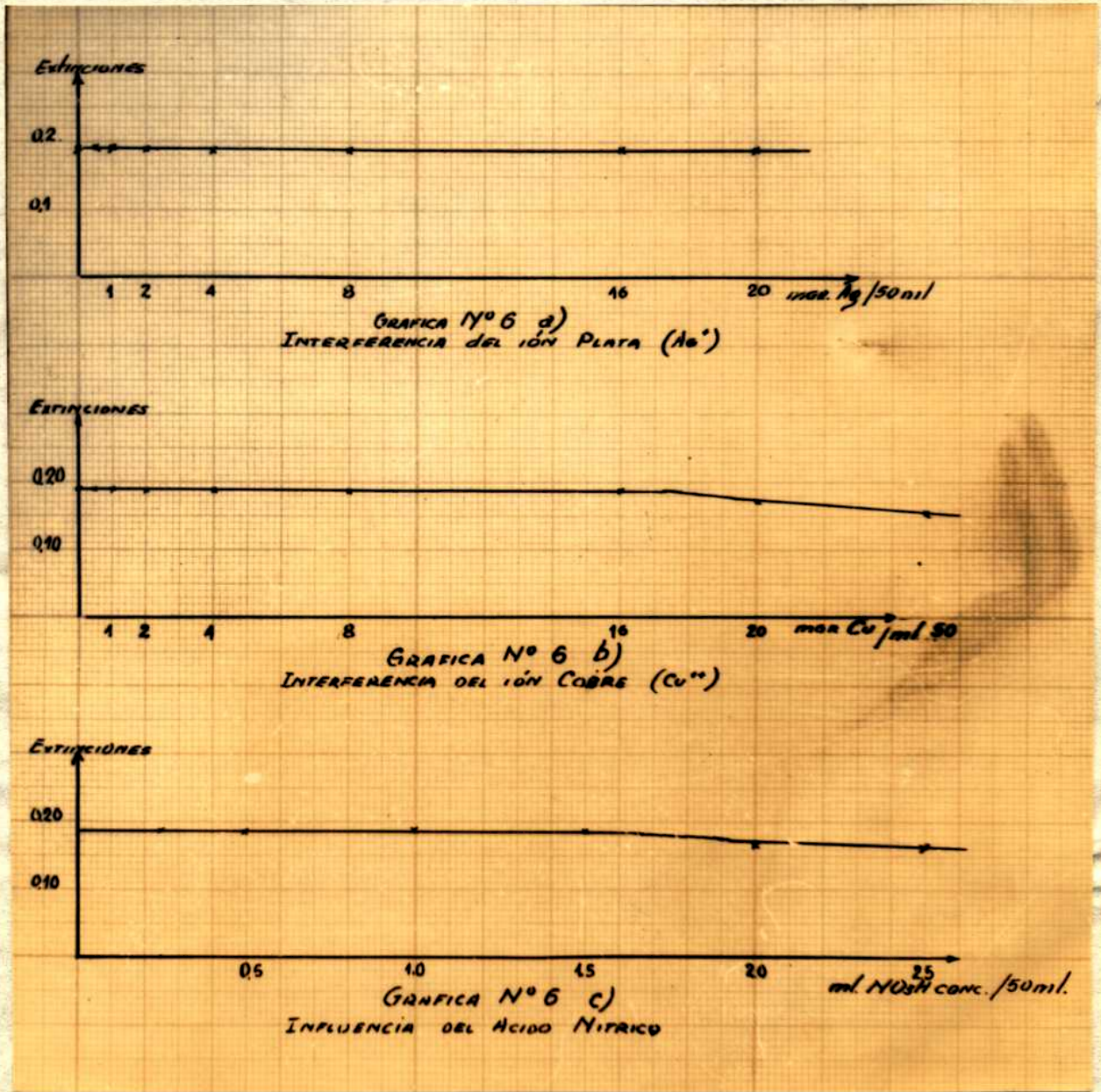
Concentración de reactivos igual a la indicada para la curva de calibración.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla VII y se representan en la gráfica N° 6 (c).-

Tabla VII.- Determinación de bisnato: Influencia del ácido nítrico.-

NO ₃ H conc. ml	Extinciones
0,25	0,189
0,50	0,189
1,0	0,190
1,5	0,189
2,0	0,165
2,5	0,165

Conclusiones: Concentraciones de ácido nítrico hasta 6 veces mayores que la empleada en la curva de calibración no tienen influencia en las lecturas fotométricas.-



Técnica propuesta:

- a) De la solución obtenida por disolución del depósito separado por electrólisis interna se toma 20 ml (4 g) y se pasa a un matraz aforado de 50 ml, se agrega 5 ml de HNO₃ (1+9) y se coloca en un termostato a 20° C durante 1 hora.-
- b) Solución de referencia: Se coloca 5 ml de HNO₃ (1+9) en un matraz aforado de 50 ml, se diluye hasta 20 ml y se coloca en un termostato a 20°C durante 1 hora.-
- c) Agregado del reactivo: Se agrega a cada matraz 25 ml de una solución de tiourea previamente termostatizada a 20°C, se diluye hasta el menbruce y se homogeneiza.-
- d) Lecturas espectrofotométricas: Después de 15 minutos de agregado el reactivo se colocaron porciones de ambas soluciones, de referencia y en análisis, en sendas cubetas de 2 cm de espesor y se efectuó la determinación espectrofotométrica a una longitud de onda de 450 m μ (filtro azul).-
- e) Cálculo: Se pasa de la lectura fotométrica a mg de bismuto mediante la curva de calibración (gráfica N° 5) y se calcula la cantidad de bismuto contenido en 100 g de muestra con la fórmula.

$$\text{Si, por ciento} = \frac{A}{B \times 10}$$

Siendo: A.- mg de bismuto encontrado en la parte alícuota usada y
B.- gramos de muestra que corresponde a la parte alícuota usada.-

Determinación de bismuto en muestras de plomos comerciales.-

Se aplicó el método propuesto para la determinación de bismuto en algunas muestras de plomos puros comerciales; los resultados obtenidos figuran en la Tabla VIII; las desviaciones promedio están comprendidas entre \pm 0,0002 y las desviaciones porcentuales entre 0,1 a 0,8 %.

Tabla VIII.- Bismuto en Plomos Comerciales

Designación	Ensayo N°	Extinciones	Bismuto mg	Bismuto g/g	Desviación Promedio
IRAN	1	0,473	0,510	0,0128	0,0000
	2	0,475	0,510	0,0128	0,0000
	3	0,467	0,505	0,0126	0,0002
	4	0,478	0,515	0,0129	0,0001
		Prom. 0,474	0,510	0,0128	0,0001
FIOMET	1	0,612	0,665	0,0166	0,0000
	2	0,612	0,665	0,0166	0,0000
	3	0,609	0,660	0,0165	0,0001
	4	0,610	0,660	0,0165	0,0001
		Prom. 0,611	0,663	0,0166	0,00005
EMERSON	1	0,781	0,895	0,0224	0,0002
	2	0,777	0,885	0,0221	0,0001
	3	0,779	0,890	0,0223	0,0001
	4	0,778	0,885	0,0221	0,0001
		Prom. 0,779	0,889	0,0222	0,0001
MORISON	1	0,676	0,745	0,0186	0,0000
	2	0,672	0,740	0,0185	0,0001
	3	0,675	0,745	0,0186	0,0000
	4	0,674	0,745	0,0186	0,0000
		Prom. 0,674	0,744	0,0186	0,0000

DETERMINACION TURBIDIMETRICA DE PLATA

Fundamento del método:

El ión plata (Ag^+) da con el ión cloruro (Cl^-) una turbidez que puede ser empleada para su determinación cuantitativa.-

Concentración:

Las concentraciones de plata utilizadas en el presente trabajo están comprendidas entre 0,2 mg a 2,0 mg de plata por 100 ml de solución.-

Estabilidad de la turbidez:

El tamaño de las partículas varía con el tiempo y temperatura, en el presente trabajo las lecturas fueron hechas después de 10 minutos de agregado el reactivo y a $20^{\circ}C$ de temperatura en las condiciones indicadas en la técnica.-

PARTE EXPERIMENTAL

CURVA DE CALIBRACION.-

Aparato: Espectrofotómetro

Reactivos:

a) Solución patrón de plata: (1 ml = 0,2 mg Ag).-

Se disuelve 0,3150 g de $AgNO_3$ en agua destilada y se diluye a un litro en matraz aforado.-

b) Solución de ácido clorhídrico (1+9)

Técnica:

a) Tipos: Se tomaron porciones de solución patrón de plata (1 ml 0,2 mg de Ag) hasta 2,0 mg de plata, con incrementos de 0,2 mg, en matraces aforados de 100 ml. Se agregó luego 5 ml de HNO_3 (1+3) y se diluyó hasta 98 ml con agua destilada, luego termostatóizó 2 --

horas a 20°C y se agregó 1 ml HCl (1+9) se diluyó hasta enrazar y se agitó durante 30 segundos. Se colocaron nuevamente en el termobato y después de 10 minutos se efectuó la medición.-

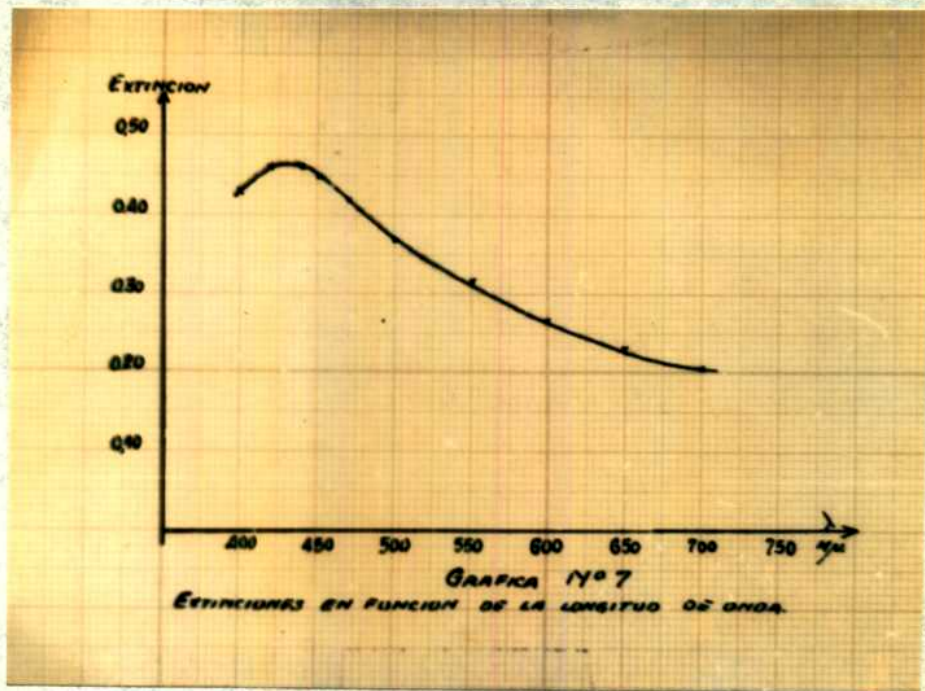
b) Solución de referencia: Iguales concentraciones de ácido nítrico que las indicadas para la preparación de los tipos.-

1.- Elección de la longitud de onda para las mediciones espectrofotométricas.-

La concentración de plata utilizada fué de 1,2 mg de plata en 100 ml de solución, empleando una cubeta de 3 cm de espesor. Temperatura 20°C. Las lecturas fueron hechas después de 10 minutos de agregados el ácido clorhídrico (1+9). Los resultados obtenidos figuran en la Tabla IX y se representan en la gráfica N° 7.⊙

Tabla IX.- Elección de la longitud de Onda.

Filtro	Longitud de Onda en m μ	Extinciones
Azul	400	0,420
"	420	0,460
"	440	0,460
"	450	0,450
"	470	0,420
Verde	500	0,370
"	550	0,315
Rojo	600	0,265
"	650	0,230
"	700	0,203



De acuerdo con la gráfica anterior, se eligió como longitud de onda más conveniente $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ porque la sensibilidad del espectofotómetro es mayor que para $\lambda = 430 \text{ m}\mu$.

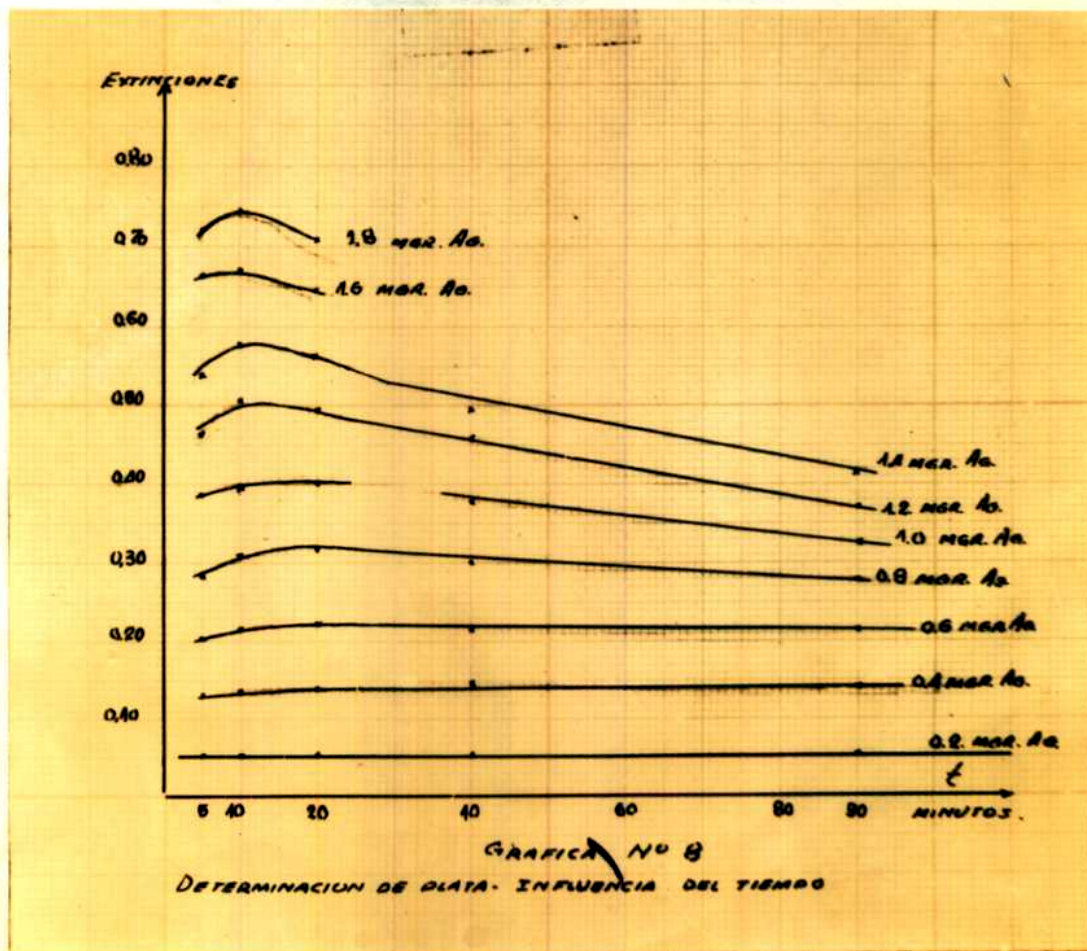
2.- Influencia del tiempo:

Condiciones: Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul).-
Temperatura 20°C .
Cubierta de 3 cm de espesor.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla X y se representan en la gráfica N° 8.-

Tabla X.- Determinación de plata: Influencia del tiempo.

Concentración de plata mg % ml	EXTINCCIONES				
	Tiempo en minutos				
	5	10	20	40	90
0,2	0,054	0,054	0,055	0,056	0,057
0,4	0,132	0,136	0,141	0,148	0,142
0,6	0,202	0,216	0,223	0,216	0,217
0,8	0,284	0,307	0,317	0,301	0,278
1,0	0,386	0,398	0,400	0,377	0,325
1,2	0,467	0,503	0,492	0,460	0,368
1,4	0,536	0,575	0,561	0,494	0,415
1,6	0,663	0,670	0,645	-	-
1,8	0,719	0,744	0,709	-	-



3.- Curva de calibración:

Condiciones experimentales: Temperatura 20°C.

Las lecturas se efectuaron después de 10 minutos del agregado de HCl (1+9).

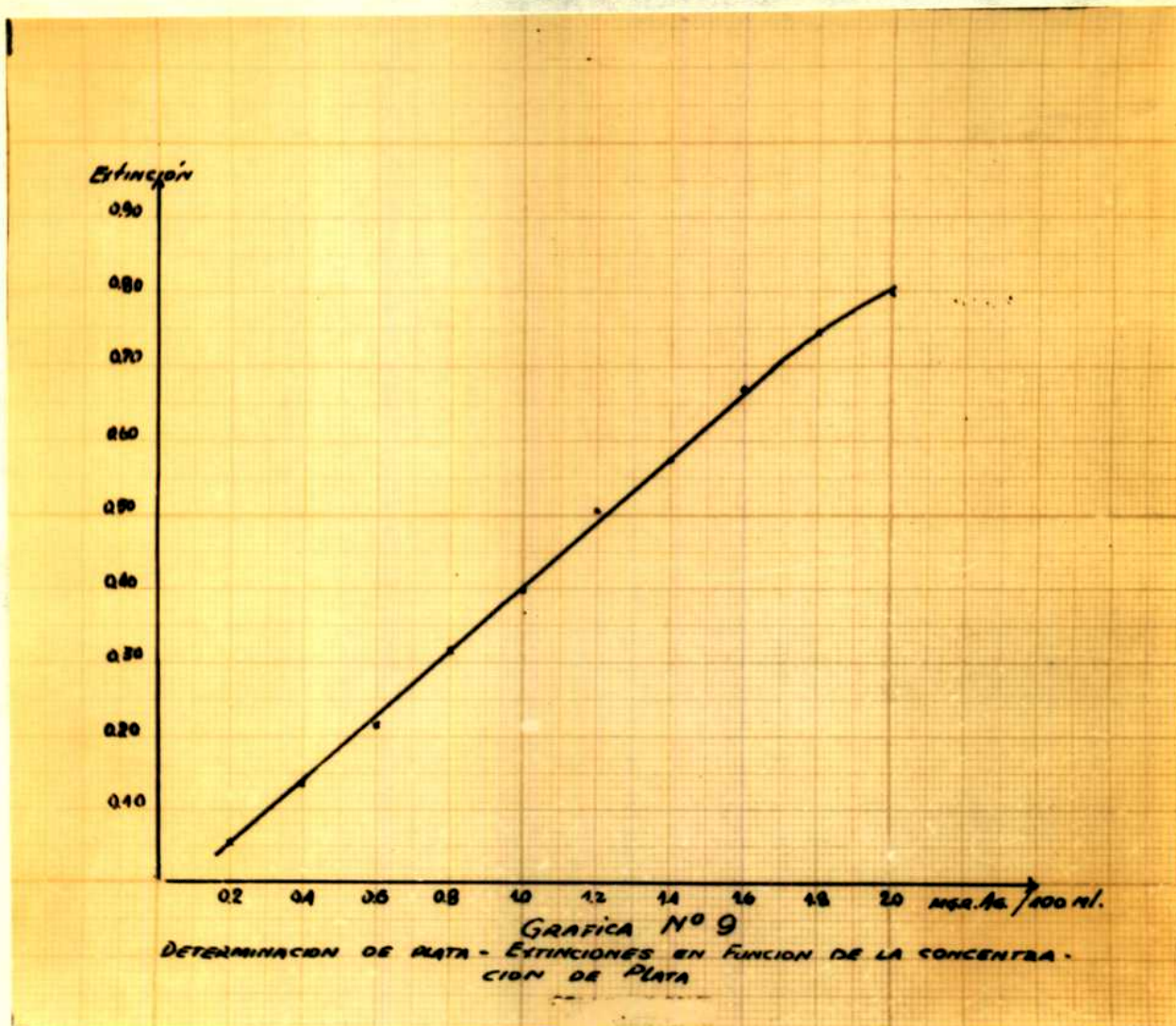
Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul).-

Cubeta de 3 cm de espesor.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XI y se representan en la gráfica N° 9.

Tabla XI.- Determinación de plata: Extinciones en función de la concentración de plata

Conc. de plata (Ag^+) mg % ml	Extinciones
0,2	0,054
0,4	0,136
0,6	0,216
0,8	0,307
1,0	0,398
1,2	0,503
1,4	0,575
1,6	0,670
1,8	0,744
2,0	0,799



Interferencia del ión Bismuto.-

Condiciones experimentales: Concentración de plata: 0,8 mg de Ag % ml de solución.-

Concentración de Bi⁺⁺⁺ desde 2 a 80 mg - por 100 ml.-

Temperatura 20°C.-

Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtro azul)

Las lecturas fueron hechas después de 10 minutos de agregado el HCl (1+9).-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XII y se representan en la gráfica N° 10.-

Tabla XII.- Determinación de Ag: Interferencia del ión bismuto.-

Conc. de bismuto (Bi ⁺⁺⁺) mg % ml	Extinciones
2	0,306
4	0,307
8	0,305
20	0,334
40	0,365
80	0,405

Conclusiones: Concentraciones de bismuto superiores a 8 mg de Bi⁺⁺⁺ por 100 ml de solución afectan las lecturas fotométricas. Si la determinación de plata se efectúa con 25 ml de la solución, que corresponden a 5 g de la muestra de plomo los 8 mg de Bi equivalen a 0,16 % de bismuto con la muestra de plomo, valor que está muy por encima del contenido de bismuto de los plomos puros comerciales.-

Interferencia del ión Cobre.-

Condiciones experimentales: Concentración de plata: 0,8 mg de Ag⁺ -- por 100 ml de solución.-

Concentración de Cu⁺⁺ desde 2 a 80 mg por 100 ml.-

Temperatura 20°C.-

Longitud de onda $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (filtrado azul)

Las lecturas se efectuaron después de 10 minutos del agregado del HCl (1+9).

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIII y se representan en la gráfica N° 10 b).-

Tabla XIII.- Determinación de plata: Interferencia de cobre.-

Conc. de cobre (Cu ⁺⁺) mg % ml	Extinciones
2	0,305
4	0,307
8	0,304
20	0,292
40	0,288
80	0,275

Conclusiones: Concentraciones de ión Cu⁺⁺ superiores a 8 mg de Cu por 100 ml de solución afectan las lecturas fotométricas. **Silla** determinación de plata se efectúa con 25 ml de la solución, que corresponden a 5 g de la muestra de plomo, los 8 mg de Cu equivalen a 0,16 % de cobre en la muestra de plomo, valor que está muy por encima del contenido de cobre de los plomos puros comerciales.

Influencia de la concentración de ácido nítrico.-

Condiciones experimentales: Concentración de plata: 0,8 mg de Ag⁺ por 100 ml de solución.-

Acido nítrico (1+3) ml % ml desde 2,5 hasta 60,0.-

Temperatura 20°C.-

Longitud de onda λ 450 m μ (filtro azul).

Las lecturas se efectuaron después de 10 minutos del agregado de HCl (1+9).

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIV y se representan en la gráfica N° 10 c).-

Tabla XIV.- Determinación de plata: Influencia de la concentración de ácido nítrico.

HNO ₃ (1+3) ml % ml	Extinciones
2,5	0,306
5,0	0,310
10,0	0,307
15,0	0,310
30,0	0,310
60,0	0,330

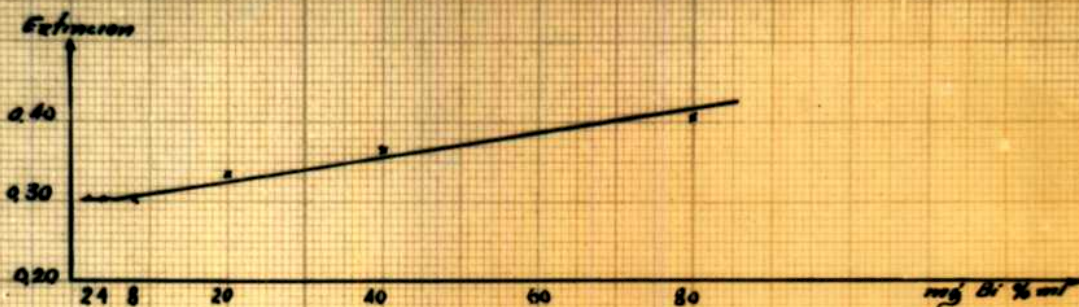


Gráfico N° 10 a)
Determinación de Plata - Interferencia del ión Bismuto

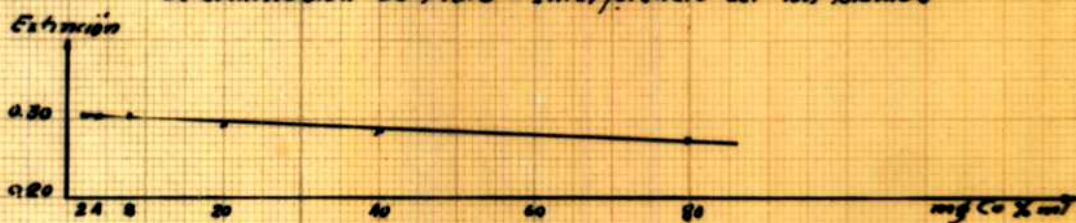


Gráfico N° 10 b)
Determinación de Plata - Interferencia del ión Cobre

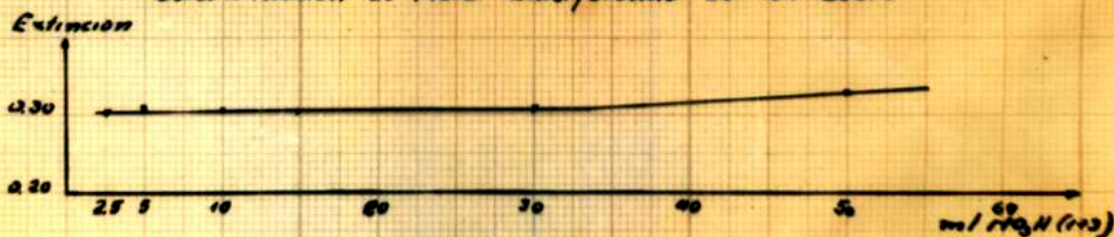


Gráfico N° 10 c)
Determinación de Plata - Influencia del ácido nítrico

Conclusiones: Concentraciones de ácido nítrico superiores a 10 - veces la indicada en la técnica no afectan las lecturas fotométricas.-

Técnica propuesta:

- a) De la solución obtenida por disolución del depósito separado -- por electrolisis interna se toman 25 ml (5 g) y se pasa a un matraz aforado de 100 ml. Se diluye a 98 ml, con agua y se coloca en un termostato a 20°C durante 1 hora.-
- b) Solución de referencia: En un matraz de 100 ml se coloca 5 ml de HNO₃ (1+3), se diluye a 98 ml con agua destilada y se coloca en un termostato a 20°C durante 1 hora.-
- c) Agregado del reactivo: Se agrega a cada matraz 1 ml de ClH (1+9) se diluye hasta el enrase, se agita por espacio de 30 segundos y se vuelve a termostatar.-
- d) Lecturas espectrofotométricas: Después de 10 minutos de agregado el reactivo se efectúa la medición espectrofotométrica en sendas cubetas de 3 cm de espesor, a una longitud de onda de $\lambda = 450 \text{ m}\mu$.-
- e) Cálculos: Se pasa de la lectura espectrofotométrica a mg de plata mediante la curva de calibración, gráfica N° 9 y se calcula la -- cantidad de plata contenida en 100 g de muestra con la fórmula.-

$$\text{Ag, por ciento} = \frac{A}{B \times 10}$$

siendo: A.- miligramos de plata encontrados en la parte alícuota usada; y
B.- gramos de muestra que corresponde a la parte alícuota usada.-

Determinación de plata en muestras de plomos comerciales.-

Se aplicó el método propuesto para la determinación de plata en plomos de plomos comerciales. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XV. Las desviaciones promedio están comprendidas entre $\pm 0,0002$ y las desviaciones porcentuales están comprendidas entre 0% y 6%.-

Tabla XV.- Determinación de plata en plomos comerciales.

Designación	Ensayo No	Extinciones	Plata mg	Plata g/g	Desviación promedio
INAM	1	0,017	0,066	0,0013	0,00005
	2	0,016	0,060	0,0012	0,00005
	3	0,017	0,066	0,0013	0,00005
	4	0,016	0,060	0,0012	0,00005
		Prom.	0,0165	0,063	0,00125
PLOMET(1)	1	0,195	0,543	0,0109	0,0000
	2	0,201	0,546	0,0109	0,0000
	3	0,201	0,546	0,0109	0,0000
	4	0,199	0,543	0,0109	0,0000
		Prom.	0,199	0,546	0,0109
PLAC	1	0,059	0,193	0,0039	0,0003
	2	0,051	0,166	0,0033	0,0003
	3	0,053	0,173	0,0035	0,0001
	4	0,055	0,180	0,0036	0,0000
		Prom.	0,054	0,178	0,0036
ASALGO	1	0,028	0,093	0,0019	0,0001
	2	0,028	0,093	0,0019	0,0001
	3	0,029	0,100	0,0020	0,0000
	4	0,030	0,100	0,0020	0,0000
		Prom.	0,029	0,096	0,0020

(1) - Se efectuó la determinación con una cantidad de solución -- equivalente a 0,2 g de muestra.-

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBRE

Fundamento del método:

El cobre al estado cúprico en solución de ácido bromhídrico forma un complejo de color rojo-violáceo que puede ser empleado para la determinación colorimétrica o espectrofotométrica de cobre.

Concentración:

Se puede determinar desde 0,005 hasta 0,8 μ g de cobre en 25 ml de solución.-

Estabilidad del color: La coloración es estable durante varios días

Interferencias:

Se estudió las interferencias del bismuto y la plata y la influencia de la concentración de ácido bromhídrico.-

PARTE EXPERIMENTAL

Curva de Calibración.-

Reactivos:

- a) Mezcla ácido bromhídrico-bromo: Se mezcla 20 ml de bromo con -- 180 ml de ácido bromhídrico. Nota: El ácido bromhídrico deberá ser preferiblemente incoloro. Es necesario destilarlo en un --- aparato de vidrio, con esto se elimina el bromo y metales que - quedan en el residuo. En el punto de ebullición constante el - peso específico del ácido es 1,48 , conteniendo aproximadamente 48% de HBr. Los envases deberán ser tratados previamente con -- HCl ó HClO₄ para eliminar trazas de hierro. El ácido bromhídrico deberá ser guardado en lugar oscuro o frasco color negro.-
- b) Solución patrón de cobre: (1 ml = 0,1 mg de Cu)

Se disuelve 0,1000 g de cobre en 25 ml de HBr y 2 ml de la - mezcla HBr-Br₂, calentando suavemente, en un vaso de 100 ml.

Se hierve para eliminar el exceso de Br₂, se enfría y se pasa a un matraz aforado de 100 ml, se lava y diluye hasta el enrase con HBr; 10 ml de esta solución se pasa a un matraz de 100 ml seco, se agrega 1 gota de mezcla HBr-Br₂ y se diluye hasta el enrase con HBr.-

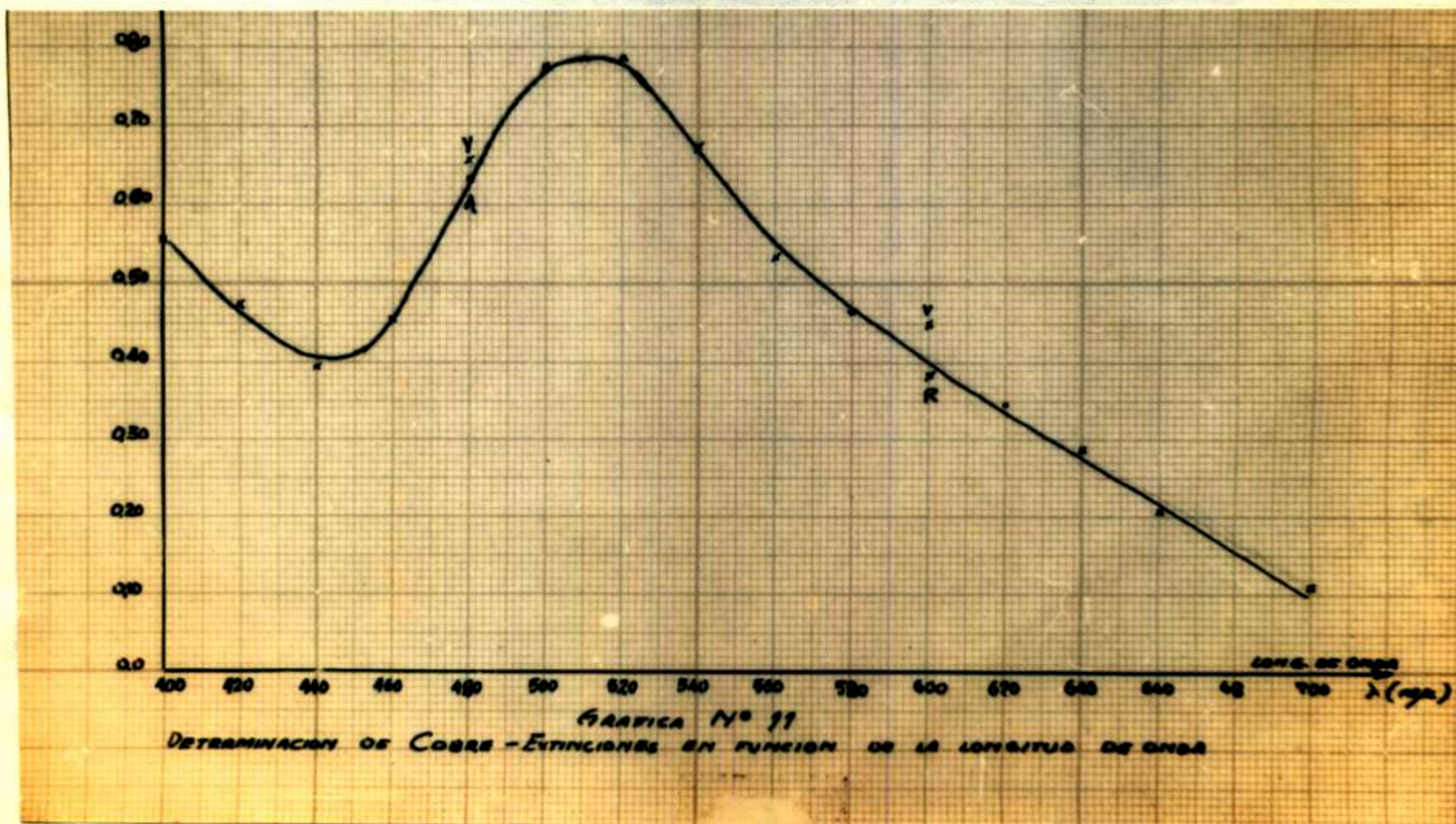
NOTA: Durante la eliminación del exceso de bromo puede haber una reducción del cobre, por esta razón es necesario el agregado de una pequeña cantidad de bromo para oxidar el cobre cuproso antes de la medición fotométrica.-

Técnica:

- a) Tipos I: Se coloca 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; y 24,0 ml de la solución de cobre (1 ml = 0,01 mg Cu) en matraces de 25 ml de capacidad, se diluye hasta el enrase con HBr y se homogeneiza.-
 - b) Tipos II: Se coloca 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; y 8,0 ml de solución de cobre (1 ml = 0,1 mg de Cu) en matraces de 25 ml de capacidad, se diluye con HBr hasta el enrase y se homogeneiza.
 - c) Solución de referencia: ácido bromhídrico (d = 1,48) el mismo que se utilizó para diluir las soluciones tipo y una gota de mezcla ácido bromhídrico-bromo.-
 - d) Temperatura: Todas las experiencias se efectuaron con soluciones termostatzadas durante 1 hora a 20°C.-
- 1.- Elección de la longitud de onda para las mediciones fotométricas.
La concentración de cobre utilizada fué de 0,2 mg por 25 ml de solución empleando una cubeta de 3 cm de espesor. Temperatura - 20°C. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XVI y se representan en la gráfica N° 11.-

Tabla XVI.- Extinciones en función de la longitud de onda.-

Filtro	Long. de onda en $m\mu$	Extinciones
Azul	400	0,557
"	420	0,474
"	440	0,395
"	460	0,452
"	480	0,632
Verde	480	0,654
"	500	0,777
"	520	0,785
"	540	0,670
"	560	0,533
"	580	0,467
"	600	0,450
Rojo	600	0,383
"	620	0,348
"	640	0,289
"	660	0,209
"	700	0,110



De acuerdo con la Gráfica N° 11 se eligió como longitud de onda más conveniente $\lambda = 520 \text{ m}\mu$.

2.- Curvas de calibración.

Condiciones experimentales: Temperatura 20°C

Longitud de onda $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ (filtro verde).

Cubetas de 3 y 1 cm de espesor.

Los resultados obtenidos figuran en las Tablas XVII y XVIII y se representan en las Gráficas Nos. 12 y 13 respectivamente.

Tabla XVII.- Extinción en función de la concentración de cobre.

Cubeta de 3 cm

Cobre mg en 25 ml de solución	Extinciones
0,005	0,02
0,01	0,04
0,02	0,08
0,04	0,14
0,12	0,45
0,16	0,58
0,20	0,75
0,24	0,88

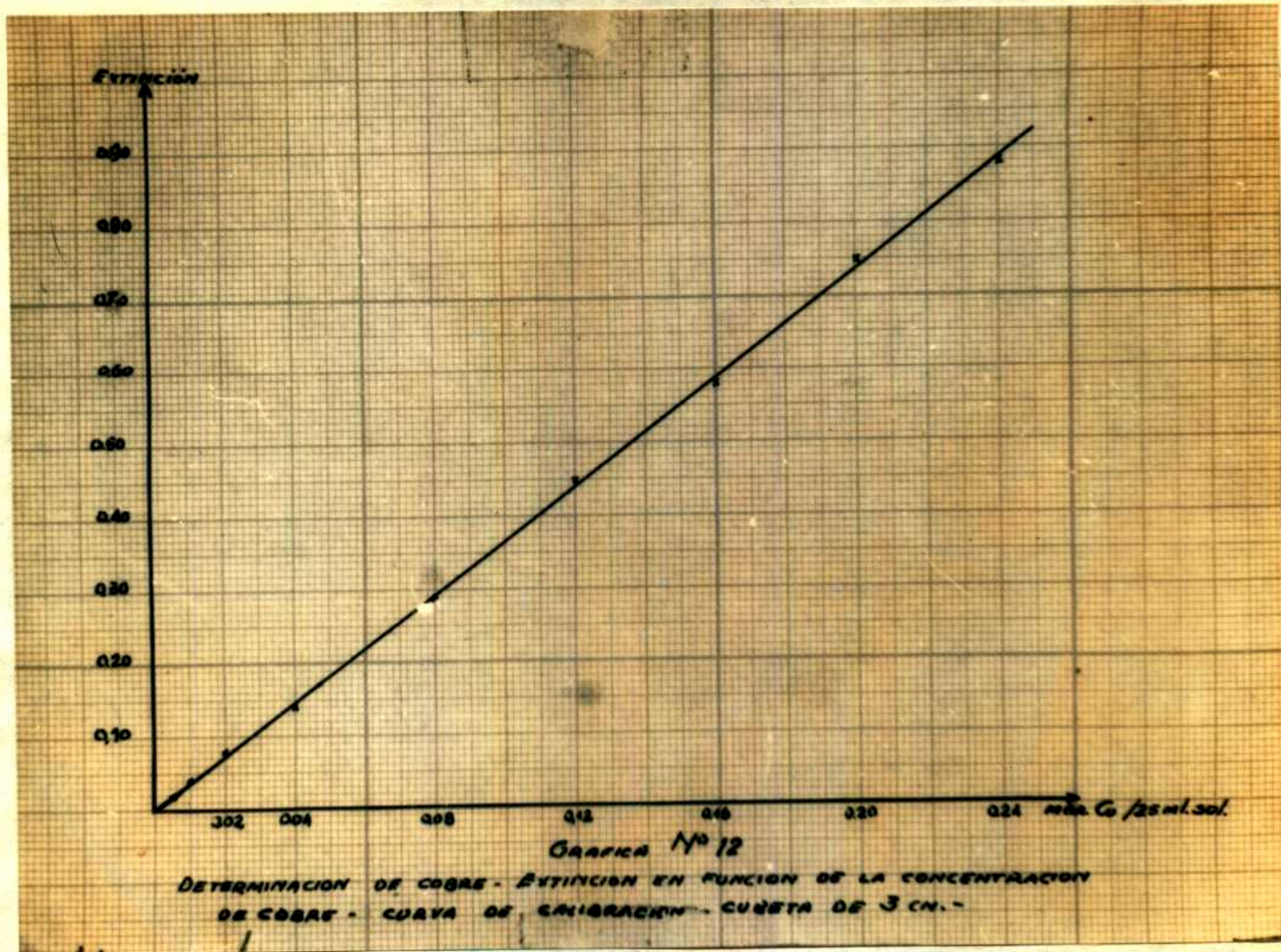
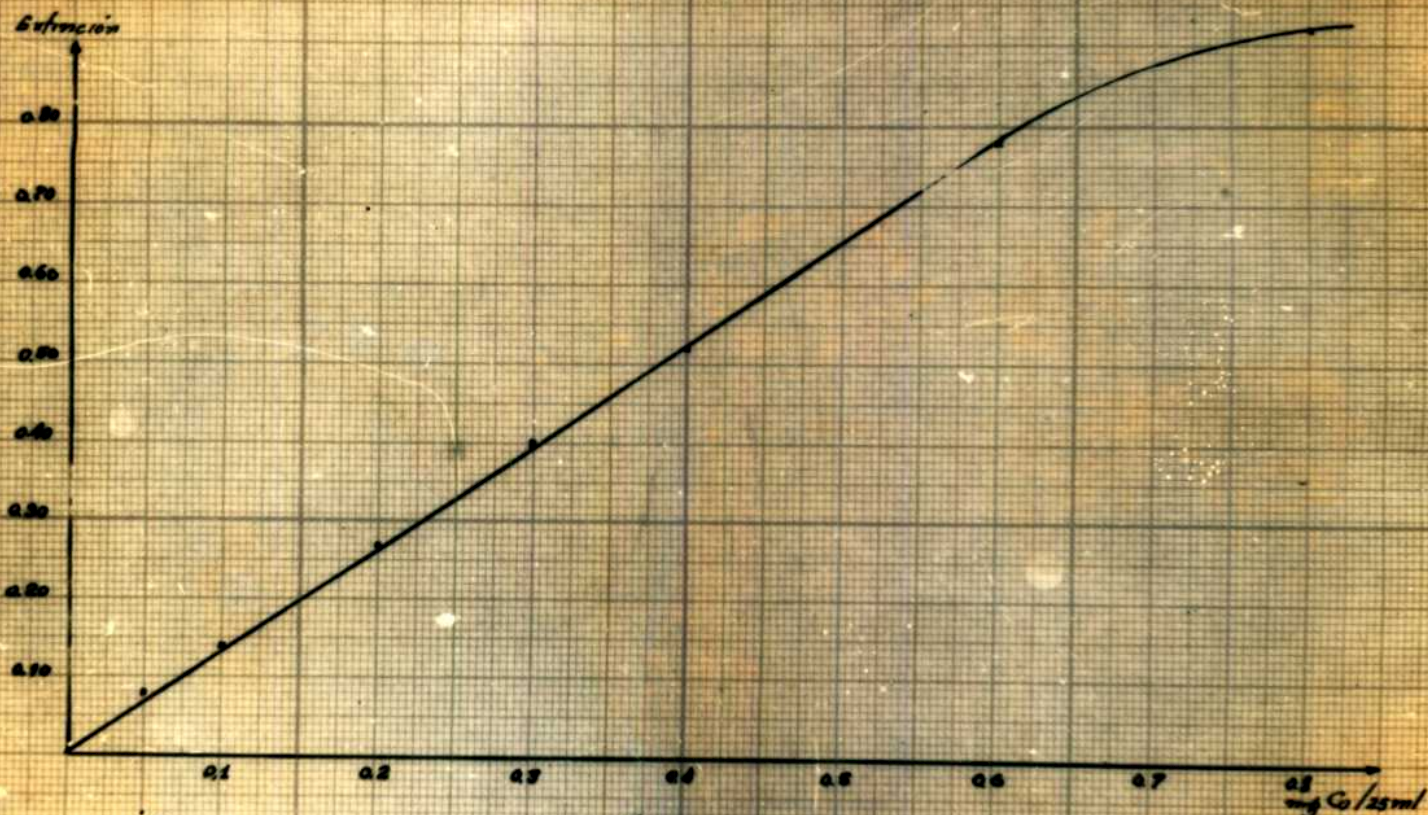


Tabla XVIII.- Extinción en función de la concentración de cobre
Cubeta de 1 cm

Cobre mg en 25 ml de solución	Extinciones
0,05	0,08
0,10	0,14
0,20	0,27
0,30	0,40
0,40	0,52
0,60	0,78
0,80	0,92



Da *Gráfica N° 13*
Determinación de Cobre - Extinción en función de la concentración de Cobre
Curva de calibración: Cubeta 1 cm

Interferencia del ión Bismuto.-

Condiciones experimentales: Concentración de cobre: 0,5 mg de Cu^{++} en 25 ml de solución.-

Concentración de bismuto hasta 2,5 mg en 25 ml.-

Temperatura 20°C.-

Longitud de onda $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ (filtro verde)

Conclusiones: Se comprobó que las extinciones no varían por la presencia de hasta 2,5 mg de bismuto en 25 ml de solución.-

Interferencia del ión Plata:

Condiciones experimentales: Concentración de cobre: 0,5 mg de Cu^{++} en 25 ml de solución.-

Concentración de plata hasta 10,0 mg en 25 ml.-

Temperatura 20°C.-

Longitud de onda $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ (filtro verde)

Conclusiones: Se comprobó que las extinciones no varía por la presencia de hasta 10,0 mg de plata en 25 ml de la solución.

Influencia de la concentración del ácido bromhídrico.

Condiciones experimentales: Concentración de cobre: 0,5 mg de cobre en 25 ml de solución.-

Concentraciones crecientes de ácido bromhídrico desde 0,087 a 0,219 moles en 25 ml (1 ml de ácido bromhídrico (d = 1,48) 0,00877 moles.-

Temperatura 20°C.-

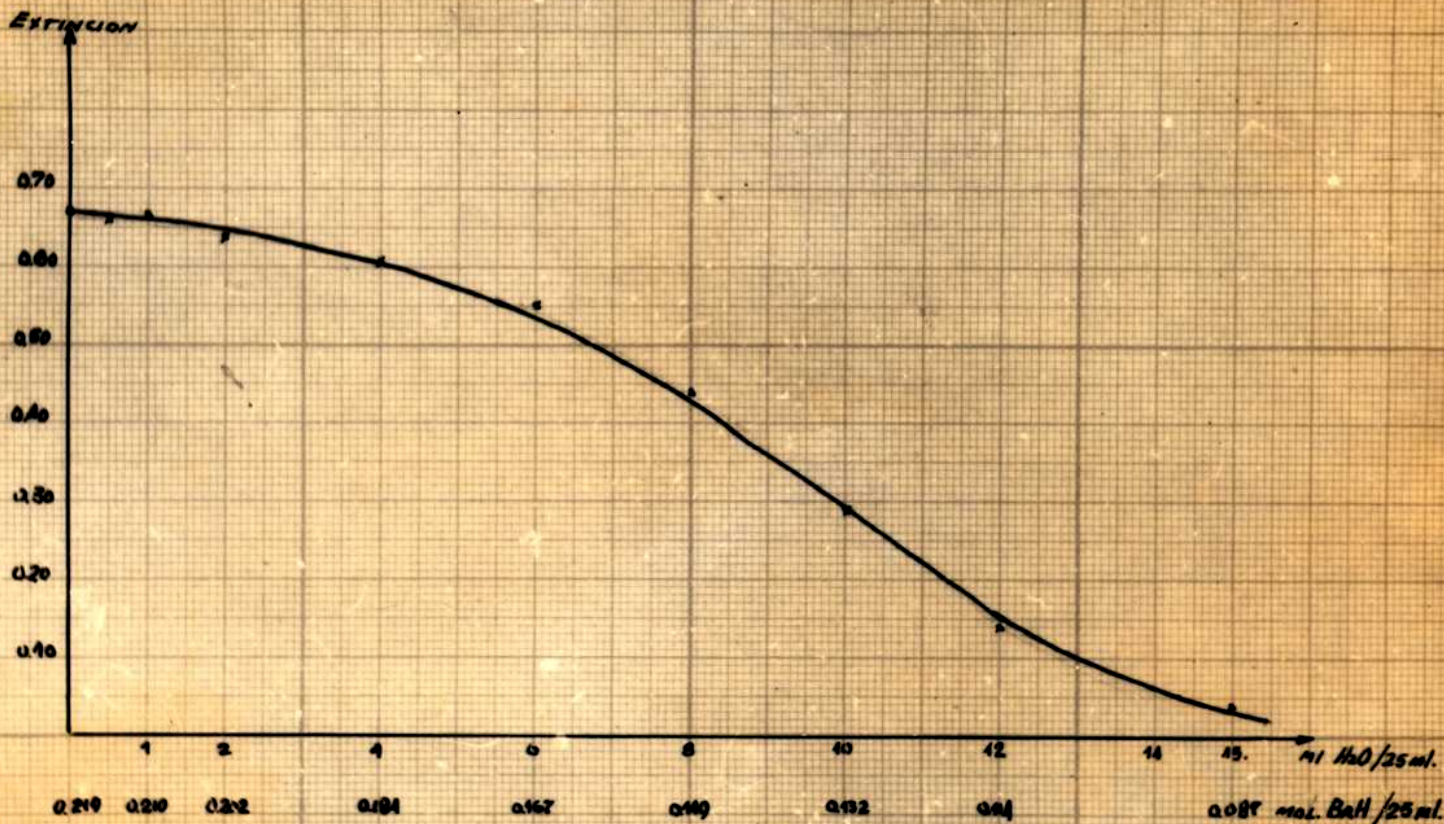
Longitud de onda $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ (filtro verde)
Cubeta de 1 cm de espesor.-

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIX y se representan en la gráfica N° 14.-

Tabla XIX.- Influencia de la concentración de ácido bromhídrico.

Agua en ml por 25 ml de solución	Concentración de HBr en moles por 25 ml de solución	Extinciones
-	0,219	0,67
0,5	0,215	0,66
1,0	0,210	0,67
2,0	0,202	0,64
4,0	0,184	0,61
6,0	0,166	0,55
8,0	0,149	0,44
10,0	0,132	0,29
12,0	0,114	0,14
15,0	0,087	0,04

Conclusiones: De los resultados obtenidos resulta que se puede diluir el ácido bromhídrico con hasta 5 ml de agua en 25 ml de solución.-



GRAFICA N° 1A

DETERMINACION DE COBRE - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO BROMHIDRICO.

Técnica propuesta:

- a) De la solución obtenida por disolución del depósito separado por electrólisis interna se toma 25 ml (5 g) y se pasa a un vaso de precipitados de 50 ml. Se seca sobre plancha caliente, se agrega 10 ml de la mezcla HBr-Br₂, se cubre y calienta para disolver el residuo. Se hierve para eliminar el exceso de bromo y se lleva la concentración del ácido a punto de ebullición constante. Se enfría y pasa a un matraz aforado de 25 ml y se lava con algunos ml de HBr. Se agrega 1 gota de mezcla HBr-Br₂, se diluye hasta el enrarece con HBr, se homogeneiza y termostatiza durante 1 hora a 20°C.-
- b) Solución de referencia: En un matraz de 25 ml se agrega HBr y una gota de mezcla HBr-Br₂ y se termostatiza durante 1 hora a 20°C.-