

## Tesis de Posgrado

# Separación y determinación de microcantidades de bismuto : Determinación absorciométrica con Torín, previa separación de interferencias por destilación, resinas de intercambio iónico y extracción con ditizona

Mottola, Horacio Antonio

1962

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Mottola, Horacio Antonio. (1962). Separación y determinación de microcantidades de bismuto : Determinación absorciométrica con Torín, previa separación de interferencias por destilación, resinas de intercambio iónico y extracción con ditizona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1124\\_Mottola.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1124_Mottola.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Mottola, Horacio Antonio. "Separación y determinación de microcantidades de bismuto : Determinación absorciométrica con Torín, previa separación de interferencias por destilación, resinas de intercambio iónico y extracción con ditizona". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1124\\_Mottola.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1124_Mottola.pdf)

173

3 10 2 10

1 cult de Cienol 17 ctar 1a les

+

1001 10 10 10

1000/

1000 1000 1000 1000  
1000 1000 1000 1000  
1000 1000 1000 1000

10

+

1000 1000 1000

+

1000 1000 1000

+

1000

+

*R. de Terris*

El presente trabajo está destinado al estudio de la determinación absorciométrica (colorimétrica) del elemento bismuto en micro y semimicro-cantidades.

Luego de una revisión de los métodos absorciométricos existentes para la determinación de bismuto y de mencionar que el reactivo orgánico genéricamente conocido como Torin (TN) (ácido 2-(2-hidroxi-3,6-disulfol-naftilazo)benzenarsónico o su sal bisódica) ofrece conveniente sensibilidad en la identificación del elemento bismuto; se presenta una discusión sistemática, basada en resultados experimentales, de la reacción de color TN-bismuto y de su utilidad en el aspecto cuantitativo.

El color rojizo observado se desarrolla en medio perclórico o nítrico (libre de óxidos de nitrógeno) y con mucha menor intensidad en medio sulfúrico. No se observa desarrollo de color en medio clorhídrico. El color es estable a la luz y temperatura normal del laboratorio (20-25°C), al menos durante 40 horas. El compuesto coloreado no es extraíble por solventes orgánicos del tipo del tetracloruro de carbono, cloroformo, ésteres, alcoholes y cetonas de más de cuatro átomos de carbono. El estudio de la reacción de color comprendió la consideración del efecto individual de las variables que condicionan la reacción entre el TN y el bismuto, como ser: (a) concentración del reactivo (TN), (b) concentración del ácido perclórico (pH), (c) concentración del bismuto. De cada variable se estudió el correspondiente efecto sobre el espectro de absorción en la zona comprendida entre 500 y 600 m $\mu$ . El estudio se hace luego de haber determinado los espectros de absorción del reactivo y del compuesto coloreado usando agua destilada como líquido de referencia. El TN presenta, en esas condiciones, un máximo entre 455-475 m $\mu$  y el compuesto TN-Bi a 505 m $\mu$ . Usando el blanco (solución del reactivo) como líquido de referencia el compuesto TN-Bi presenta un máximo de absorción a ca. 535 m $\mu$ . A partir de estos resultados se adoptó el uso del blanco como referencia en el resto del trabajo.

El estudio del efecto de la concentración de TN sugirió que, con el ins-

trumento utilizado para las mediciones de absorción (espectrofotómetro "Spectronic 20"), y para los fines analíticos perseguidos, que el uso de una concentración de ca.  $1,5 \times 10^{-4}$  M aparece como conveniente. La concentración de ácido perclórico, apareció como relativamente crítica, pero entre 0,02 y 0,04 M la variación de la absorbancia no afecta los resultados en más de un 1%.

La dependencia lineal de la absorbancia con la concentración de bismuto (Ley de Lambert y Beer) se cumple entre 0,8 y 17 p.p.m. de Bi. La máxima exactitud del método en función del error fotométrico, utilizando el criterio de la representación de Bingham, comprende la zona entre 4,0 y 16,0 p.p.m. de bismuto.

De estos estudios se proponen dos métodos, simples y precisos, para la determinación absorciométrica de bismuto. El primero, con una sensibilidad de 0,022  $\mu\text{g Bi/cm}^2$  para  $A = 0,001$  es aplicable a soluciones conteniendo entre 30 y 500  $\mu\text{g}$  de Bi. El segundo, aplicable a soluciones conteniendo entre 5 y 30  $\mu\text{g}$  de Bi, tiene una sensibilidad de 0,011  $\mu\text{g Bi/cm}^2$  para  $A = 0,001$ . La precisión (reproducibilidad) de ambos métodos puede sintetizarse en los siguientes resultados de la desviación relativa promedio para 10 determinaciones individuales: 5  $\mu\text{g Bi}/10$  ml: 10%; 15  $\mu\text{g Bi}/10$  ml : 5%; 20  $\mu\text{g Bi}/25$  ml : 1%; 100  $\mu\text{g}/25$  ml : 0,3%; 500  $\mu\text{g}/25$  ml : 0,05%.

La relación molar TN/Bi se ha estudiado por medio de los métodos espectrofotométricos de las relaciones molares (J.H. YOE, A.L. JONES, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 16, 111 (1944)), de las variaciones continuas (P. JOB, Ann. Chim., (10) 9, 113 (1928); (11) 6, 97 (1936)) y de la relación de pendientes (A.E. HARVEY, Jr., D.L. MANNING, J. Am. Chem. Soc., 72, 4488 (1950)), concluyéndose que, en las condiciones particulares de análisis utilizadas en este trabajo, aquella sería de  $\text{TN/Bi} = 3/2$ , y que cuando esta relación alcanza el valor 1 aparece un precipitado flocculento.

En otro de los capítulos se registran los resultados del estudio de

la acción interferente de 75 elementos, todos ellos en los diferentes estados de valencia más importantes, sin y con evaporación ácida previa de la solución conteniendo el bismuto y el elemento extraño (el residuo perclórico neutralizado con  $\text{OHNa}$ , el pH ajustado con  $\text{HClO}_4$  y posterior aplicación del método del TN). Los metales alcalinos, manganeso(II), renio(VII), níquel, zinc, cadmio, talio(I) y germanio no interfieren en cantidades de 10 mg/25 ml. Los elementos alcalino-térreos no interfieren por debajo del miligramo, con excepción del magnesio que puede tolerarse en cantidades mayores (5 mg/25 ml). La mayoría de los elementos tri- y tetra-valentes producen serias interferencias. Algunos elementos bi o monovalentes (cobalto, cobre, mercurio, plomo y plata) comienzan a interferir en cantidades mayores al mg. Paladio(II) sólo puede tolerarse al nivel del micro-gramo. Los elementos presentes en forma aniónica muestran, en general, una marcada acción depresiva. El osmio y el rodio, como clorocomplejos; el germanio (como  $\text{GeO}_3^-$ ) y el selenio (como  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) son excepciones. Nitrateo y borato no interfieren.

En base al estudio de interferencias se proponen una serie de etapas separativas con el objeto de tener el bismuto en un estado de suficiente purificación como para aplicar el método del Torin en forma específica en presencia de por lo menos 10 mg de cualquier interferencia. La secuencia de las etapas separativas propuestas comprende: (a) destilación en medio ácido-oxidante con el fin de eliminar aquellos elementos capaces de formar compuestos volátiles en ese medio; (b) retención del bismuto y otros elementos en 0,24 M HCl en resina de intercambio iónico, Dowex 2K (Tipo 1, aniónica fuerte) y elución del bismuto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M; (c) eventual extracción con ditizona en medio básico (pH  $\approx$  10) conteniendo citrato y cianuro. Para diez determinaciones individuales se obtuvieron, aplicando la mencionada serie de operaciones y determinando bismuto por el método del TN, una recuperación promedio de bismuto de 98,3%.

Esta serie de etapas separativas tienen aplicación también en relación

con la determinación de bismuto por métodos como el del ioduro y de la ditizona (E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York 1959, pág. 332 y 347 respectivamente); demostrando ser de gran utilidad para la separación de las interferencias más serias de ambos métodos.

Una discusión crítico-comparativa de los métodos absorciométricos del ioduro, ditizona, Xylenol Orange, Tiourea, reducción catalítica del ácido molibdofosfórico en relación con el método propuesto del TORIN y la consideración de la serie de observaciones experimentales registradas en el curso de este trabajo permitió arribar a las siguientes conclusiones:

- 1) La separación de interferencias por medio de destilación ácido-oxidante y la posterior aplicación de resinas de intercambio aniónico fuerte, permiten una adecuada preparación de la muestra (con eventual extracción con ditizona en medio alcalino) para la determinación de bismuto con ditizona, ioduro o Torin como reactivo.
- 2) Por su sensibilidad el método del TN, propuesto y estudiado en este trabajo, se encuentra ubicado en un plano de igualdad con otros métodos absorciométricos para la determinación de Bi(III) (ioduro, Xylenol Orange). Por su sencillez y estabilidad supera al del ioduro y al de la reducción catalítica del ácido molibdofosfórico. Por su precisión y ambito de aplicación es más adecuado que el del Xylenol Orange. Por estas observaciones y el completo estudio de interferencias hecho para este método, aparece como recomendable para la determinación de micro y semimicro-cantidades de bismuto (entre 10 y 500  $\mu\text{g}$ ). La ditizona es recomendable para cantidades menores de 10 $\mu\text{g}$ .

*Honacio Amatoley*

UNIVERSIDAD DE BUENOS  
AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

SEPARACION Y DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE FENULO.

Determinación absorciométrica con Tolúin,  
previa separación de interferencias por  
destilación, resinas de intercambio ióni  
co y extracción con ditizona.

HORACIO ANTONIO NOTTOLA

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Química

AÑO 1962

1124

## A G R A D E C I M I E N T O S

AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA y QUIMICA FISICA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, en cuyos laboratorios se realizó la parte experimental de estos estudios.

AL CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS, República Argentina, por ayuda económica recibida a través del Subsidio N° 995.

Al Doctor REINALDO VANOSSI por el inestimable aliento y valioso consejo a lo largo del trabajo.



## INDICE

	pág.
Cap.I Importancia de la determinación del elemento bismuto	..1..
Cap.II Antecedentes de la determinación absorciónométrica de bismuto	..3..
Cap.III El Merín como reactivo analítico	..5..
Cap.IV Estudio experimental de la reacción Merín-Bismuto	..8..
(A) Detalles experimentales	..8..
(B) Efecto de las variables que condicionan la reacción de color	..8..
(C) Relación color en la reacción de color Merín-Bismuto	..14..
Cap.V Estudio del efecto interferente de elementos extraños en la determinación de bismuto con Merín.	..18..
Cap.VI Conclusiones comparativas entre algunos métodos aplicables a la determinación absorciónométrica de bismuto.	..40..
Cap.VII Métodos separativos para la determinación de trazas de bismuto	..44..
(A) Antecedentes existentes	..44..
(B) Métodos aplicados en el procedimiento actual	..45..
(a) Eliminación de interferencias por volatilización	..45..
(b) Eliminación de interferencias por resina aniónica fuerte Dowex 21K y ulterior extracción con ditizona	..51..

Op. VIII

encl

Op. 27

(5)

plm (12 1)

..54..

Op. IX

..53..

## - CAPITULO I -

## IMPORTANCIA DE LA DETERMINACION DEL ELEMENTO BISMUTO

El interés en la determinación del elemento bismuto como componente menor y particularmente al nivel de trazas, radica en la importancia de las funciones que desempeña en multitud de aspectos científicos o de aplicación.

De acuerdo con los conocimientos actuales el contenido de bismuto en meteoritos y rocas ígneas es muy bajo (aproximadamente 0,2 p.p.m.). La determinación en estos materiales y en rocas de sedimentación, por métodos químicos, resulta un campo casi virgen a pesar de la importancia geoquímica que tal dato reviste. Esta importancia se encuentra avalada, en el caso de meteoritos y minerales primarios (rocas ígneas), por la observación que para la mayoría de los elementos ese valor es el mismo que su contenido promedio en la corteza terrestre (litosfera). Además, y siguiendo caminos más o menos largos, es a través de las rocas ígneas, o de sedimentación, que los elementos más escasos (y el bismuto está entre ellos) pasan a plantas y animales. La importancia de trazas de esos elementos menos comunes en procesos vitales es de conocimiento creciente en el campo científico. Cabe mencionar, como ejemplo, observaciones recientes acerca del comportamiento de trazas de elementos metálicos en ciclos vitales (1); en ellas se sugiere que el bismuto juega un papel importante en la asimilación de calcio por el tejido óseo de los peces.

La importancia del contenido en rocas de sedimentación (minerales secundarios) resulta evidente al mencionar que estas rocas provienen de la acción de la atmósfera, hidrosfera y biosfera sobre los minerales primarios de las rocas ígneas.

En cuanto al rol desempeñado por el bismuto, relativo a su aplicación o importancia, puede mencionarse que se encuentra presente en una serie de aleaciones preferentemente utilizadas en la industria eléctrica (2). Entre tales aleaciones se encuentran la de Rose -- (50 Bi; 27,1 Pb y 22,9 Sn) y la de Wood (50 Bi; 25 Pb; 12,5 Sn y 12,5 Cd). Es constituyente menor de las aleaciones "Pewter (6,0% de Bi), del "Brittania metal, English" (0-2% Bi) y del "Brittania metal, spoons" (1-5% Bi). Alcanza el 1% en algunos bronceos (por ejemplo el llamado "Bronce de agua de mar") y constituye el 20% de

la amalgama de bismuto (80 Hg, 20 Bi).

Cabe, finalmente, mencionar que un buen número de productos farmacéuticos cuentan al bismuto entre sus componentes y que algunas sales de este elemento se emplean en el estamado de telas de origen indiano ( particularmente de Méjico) y en vidrios de alto poder refractivo.

La industria farmacéutica consume alrededor del 28% de la producción de bismuto, el resto es casi totalmente utilizado por la industria metalúrgica.

Los datos anteriores justifican la necesidad de disponer de métodos analíticos apropiados para la determinación de micro y semimicro-cantidades de bismuto. Gran parte de las investigaciones desarrolladas en este sentido se refieren a la aplicación de procedimientos colorimétricos (absorcionétricos) de medición final, con el empleo previo de métodos separativos de purificación fundados especialmente en extracciones de sistemas líquido-líquido.

El presente trabajo pretende ser una contribución adicional a esos fines, con miras a que el procedimiento estudiado pueda tener aplicación en cualquier tipo de muestra.

Los resultados del estudio han conducido, después de una discusión crítico-comparativa de algunos métodos absorcionétricos clásicos y otros de reciente proposición, y en base a los resultados experimentales:

(1) al desarrollo de un nuevo método absorcionétrico para la determinación de micro y semimicro-cantidades de bismuto (con el reactivo orgánico genéricamente conocido como Forín); y (2) a la proposición de una serie de etapas separativas que conduzcan al aislamiento de bismuto, en condiciones tales que permita la aplicación específica del reactivo considerado.

## - CAPITULO II -

## ANTECEDENTES DE LA DETERMINACION ABSORCIOMETRICA DE BISMUTO

Dentro de los varios métodos propuestos para la determinación de micro y semi-microcantidades de bismuto por absorciometría (colorimetría, espectrofotometría y nefelometría) merecen destacarse (3):

- (1) Los métodos fundados en la formación de yoduro y sus derivados por extracción con solventes no acuosos. La sensibilidad de estos métodos es relativamente aceptable, pero, en general, los complejos iodo-ácidos carecen de suficiente estabilidad lo cual perjudica la reproducibilidad de los resultados.
- (2) El uso de difeniltiocarbazona (ditizona) como reactivo de extracción-determinación. Es éste el reactivo más sensible para la determinación absorciométrica de bismuto; y su aplicación requiere extrenar los detalles operativos a lo largo del procedimiento. Cuando la cantidad de bismuto excede los 10  $\mu\text{g}$  el método puede ser ventajosamente sustituido por otros menos críticos.
- (3) El método de la Tiourea, método preciso (reproducible) pero poco sensible. La Selenourea (4) permite obtener mejor sensibilidad, pero reúne las desventajas de su toxicidad y dificultad de preparación, además de no haber sido suficientemente estudiada.
- (4) Otros métodos de menor importancia analítica son mencionados en forma sumaria por SANDELL (5). Recientemente CAMPBELL y MELLON (6) describieron un nuevo método basado en el acrecentamiento - (por probable acción catalítica) de la reacción de reducción del ácido molibdofosfórico por el ácido ascórbico. Una vez preparada la solución para el análisis debe esperarse una hora antes de realizar la medición espectrofotométrica. OMISHI y ISHIHARA (7) y CHENG (8) han propuesto el Xylenol Orange como reactivo espectrofotométrico, el cual ha sido utilizado también como indicador de color para la titulación fotométrica de plomo y bismuto (9). Otros métodos de base colorimétrica de proposición reciente hacen uso de los reactivos 5-anilino-2-mercapto-1,3,4 tri diazol (10), 4-hidroxi-3-nitrofenil ácido fosfónico (11) y bromuro de tetrafenilfosfonio (12).

La determinación espectrofotométrica en la región ultravioleta del espectro ha merecido la correspondiente atención. Determina

ciones en esas condiciones pueden ser llevadas a cabo en medio perclórico (13)(14), en medio sulfúrico (15). LISICKI y BOLTZ han propuesto la determinación con yoduro o tiourca en el ultravioleta; en esas condiciones la sensibilidad se ve aumentada en 2,5 veces pero el mayor efecto interferente de ciertos elementos y la falta de reproducibilidad del blanco disminuye tal ventaja. Las determinaciones en medio clorhídrico 6,7 M (17) a 330 m $\mu$ , o en bromhídrico 20% 375 m $\mu$  (18) (19) y con tiocianato (333 m $\mu$ )(20) revisten poco interés analítico.

En el terreno cualitativo, BISHOP (21) menciona el ensayo para ion bismuto con el derivado bromado del ácido tetraresorcinol-piromelítico, el cual forma una laca de color rojo escarlata vívido con  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Este reactivo no ha sido estudiado desde el punto de vista analítico cuantitativo. Igual observación puede aplicarse a la reacción de color desarrollada cuando una solución débilmente ácida de bismuto es tratada con gotas de rojo metilo y solución de Cloramina T (solución 0,1 N) (desarrollo de color lila) (22).

LILL (23), KOBRA y STEFAN (24), LADY y ERDEY (25) y VINCOSI (26) han mencionado el desarrollo de color que tiene lugar en distintos medios ácidos (excepto HCl) entre el bismuto y el reactivo orgánico conocido entre otros nombres genéricos por Torin (ácido 2-(2 hidroxil-3,6-disulfo-1-naftilazo) bencencarsónico, o su sal disódica). Al presentar tal reacción de color valores promisorios (en particular por su sensibilidad) se decidió incorporar entre los objetivos de este trabajo, el estudio absorcionétrico de la misma y su aplicación analítica a la determinación de microcantidades de bismuto. El resultado de esas investigaciones se presenta en los capítulos siguientes (§).

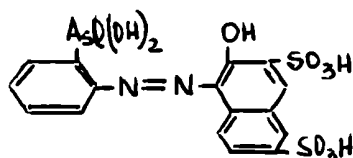
(§) Parte de esos resultados, y con autorización del Consejo Directivo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Resolución CD 527/61), Univ. de Buenos Aires, aparecerán publicados próximamente (27).

## - CAPITULO III -

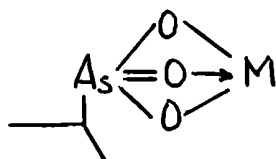
## EL TORIN COMO REACTIVO ANALITICO

HUZNETSOV (28) fue el primero en estudiar las características de los compuestos o-hidroxiazos conteniendo un grupo arsono en posición orto con respecto al azo grupo.

El ácido 2-(2-Hidroxi-3,6disulfo-1naftilazo) bencencarsónico (o su sal disódica), también conocido como ácido (1-o- arsonofenilazo)2-naftol-3,6-disulfónico, o por los nombres genéricos de Torin, Toronol, Torina, Toronol, Niftarsen y APAS, pertenece a la familia de los compuestos o-hidroxiazos conteniendo un grupo arsónico (29), citados como reactivos para la identificación analítica y determinación de niobio, tantalio, torio, uranio y zirconio, mencionándose originalmente que en medio ácido éstos son los únicos elementos capaces de formar productos coloreados con el Torin (de aquí en adelante designado como TN).



El TN pertenece a un grupo más amplio de reactivos orgánicos identificables con el nombre general de ácidos arsónicos (30), por contener en su molécula el grupo reactivo  $-AsO(OH)_2$  responsable de la reacción con iones metálicos aparentemente en la forma:



RICE, POGG y JAMES (31), fueron los primeros en establecer que los derivados orgánicos del ácido arsónico conservaban la propiedad de éste de precipitar, en medio ácido, el zirconio (el grupo  $-AsO(OH)_2$  fue originalmente propuesto como reactivo particular del zirconio). Mientras los ácidos arsónicos dan en general precipitados blancos, p. ej. con el zirconio, los azo derivados dan precipitados coloreados de color diferente al del reactivo en sí, aumentando la posibilidad de aplicación analítica (32).

Es interesante notar que los ácidos arsónicos sustituidos  $\text{H.AsO(OH)}_2$  que aparentemente forman complejos 1:2 con los metales tetravalentes, suelen clasificarse en el grupo de reactivos orgánicos (33) que reaccionan por desplazamiento de dos iones hidrógeno. Sin embargo, y para el caso de metales como  $\text{Ti(IV)}$  y  $\text{Zr(IV)}$  que se encuentran considerablemente hidrolizados (y presentes en gran proporción como  $\text{TiO}^{++}$  y  $\text{ZrO}^{++}$ ) parecería más factible el desplazamiento de sólo un hidrógeno de cada una de dos moléculas de reactivo (34). Como reactivos de precipitación para metales de valencia IV forman precipitados que no presentan composición definida después de secados y deben ser transformados en el óxido metálico a fin de ser pesados (35).

Desde el punto de vista analítico, TN y su sal disódica, han sido especialmente aplicados en la determinación espectrofotométrica de torio (36)(37)(38)(39).

Otro amplio campo de aplicación propuesto para el TN consiste en su uso como indicador quelato-cromo en la titulación por precipitación directa de ión sulfato con solución valorada de perchlorato o cloruro de bario (40)(41)(42)(43).

Recientemente, el TN, ha sido propuesto como reactivo colorimétrico para berilio en medio alcalino (44) y neptuno en medio ácido (45). Con anterioridad se lo utilizó en la colorimetría directa de plutonio (46), zirconio (47) y uranio (48), y la determinación indirecta de fluoruro (49).

Son varios los elementos que han sido mencionados como formando compuestos coloreados con TN, resultando así menor especificidad de la atribuida originalmente. Entre los distintos elementos que registra la bibliografía figuran los Lantánidos (50)(23), litio (51)(52)(53), bario (40)(41)(54)(53), cromo II (55), niobio y tantalio (47)(56), cromo y níquel a pH 3-5 (23), estaño IV (43)(50)-(56)(57), antimonio y hierro III (58), titanio IV (47)(36)(50)(54)(56).

Como explicación de la disminución de color observada cuando se añade cobre (II) a una solución conteniendo el complejo coloreado lantano-TN, a pH 5-6, se ha sugerido la posibilidad de formación de un complejo esencialmente incoloro entre  $\text{Cu(II)}$  y TN (23).



PAIETZ y YAMAMOTO (58) han indicado que los iones metálicos que no forman complejos colorados en solución acuosa pueden hacerse solubles en soluciones conteniendo un elevado porcentaje de alcohol etílico.

La ionización de un complejo de níquel al nitrato ha sido investigada por (23)(24)(25)(26) y los siguientes valores del coeficiente de absorción molar (longitud de onda  $\lambda_{max}$ ) de coloración de su solución en ácido nítrico y determinación de níquel, respecto a los datos obtenidos precedentemente en el espectrográfico consultado.

## - CAPITULO IV -

## ESTUDIO LA REACCION DE LA REACCION TORIN-BISMUTO

## (A) DETALLES EXPERIMENTALES:

Las medidas de absorción fueron obtenidas con un espectrofotómetro a red ("SP. CTRONIC 20") y cubetas cilíndricas del tipo comercialmente suministrado con el mismo aparato. Las medidas de pH se hicieron con un potenciómetro "ELECTROGLASS" (electrodo indicador de vidrio y electrodo calomel de referencia), controlado con un "buffer" de pH = 7,0 (Beckman Instruments Inc.) y solución ácida de pH = 2,08 a 25°C (59).

La solución madre de bismuto se preparó por disolución de la cantidad apropiada de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (B.D.H., para análisis) en gotas de  $\text{HClO}_4$  1 M y evaporando hasta abundantes humos  $\text{HClO}_4$ . La acidez final de la solución fue de aproximadamente 0,1 M. El contenido en bismuto de esta solución (aprox. 0,05%) fue determinado gravimétricamente (60) por pesada como óxido, previa precipitación como carbonato básico. Diariamente se prepararon diluciones de 0,01 ó 0,001 % en bismuto (dilución con agua destilada).

Las soluciones de Torin (Baker Analyzed Reagent) utilizadas, fueron soluciones acuosas del 0,1% peso/volumen. Las soluciones acuosas de TN a pH entre 1-6 son muy estables (61), por encima de pH 7 la absorbancia de esas soluciones disminuye con el tiempo. La preparación de la sal de sodio del TN y algunas propiedades de este reactivo pueden consultarse en el trabajo de MARGLIUM, BYRD y BANKS (62).

El resto de las soluciones fue preparado con reactivos químicos de calidad para-análisis; para las soluciones de los elementos menos comunes se utilizó metales, óxidos o sales de calidad "Spec-pure" (Johnson, Mathey & Co, London) sometidos a los tratamientos apropiados para tener soluciones de los correspondientes iones en medio nítrico o perclórico.

## (B) EFECTO DE LAS VARIABLES QUE CONDICIONAN LA REACCION DE COLOR:

Si TN es agregado a una solución conteniendo ión bismuto en medio perclórico o nítrico (y en condiciones más restringidas en medio sulfúrico), según la relación TN:Bi se obtiene un precipitado

o suspensión de color carmín, o una coloración cereza-naranja (exceso de TN). En medio clorhídrico, aún muy diluido, no se observa desarrollo de color; debido, evidentemente, a la gran estabilidad de los complejos cloro-ácidos de bismuto.

El color es de desarrollo inmediato y la estabilidad a temperatura ambiente (20-25°C) y condiciones normales de luz es de por lo menos 40 horas.

Tanto el TN como el compuesto coloreado TN-Bi no son extraídos por solventes orgánicos tales como el tetracloruro de carbono, cloroformo, alcoholes de más de 4 átomos de carbono, acetatos y cetonas. Cabe mencionar, a título informativo, que el TN ha sido extraído como complejo tipo nitrato empleando óxido de metilo (63), tri-n-butil fosfato (64), óxido de tri-n-octil fosfina (65), etil-aceto-acetona (66) y también en forma de quelato con tenoiltrifluor-acetona (67)(68) o cupferrón (69) en diluyentes apropiados.

#### (a) ESPECTRO DE ABSORCIÓN:

En la FIGURA 1 se muestran los espectros de absorción del reactivo (TN) y del compuesto TN-Bi usando agua destilada en la celda de referencia. Puede observarse que el TN presenta un máximo de absorción entre 455-475 m $\mu$  mientras que el compuesto TN-Bi alrededor de 505 m $\mu$ .

La FIGURA 2 muestra el espectro de absorción para el producto TN-Bi cuando se usa el blanco (solución de TN a igual pH y concentración) como referencia. El máximo de absorción para el compuesto TN-Bi aparece alrededor de 535m $\mu$  vs. TN. La curva obtenida en estas últimas condiciones concuerda con lo que predicen las curvas de la FIGURA 1, confirmando el cumplimiento de la regla de adición de las absorbancias. Los resultados de la FIGURA 2 sugieren como criterio para el estudio de la reacción de color y para la determinación de bismuto con TN, la utilización del blanco como solución de referencia. Las soluciones utilizadas para la obtención de los espectros representados en las FIGURAS 1 y 2 consentían la relación molar TN : Bi más favorable según lo sugerido por experiencias cuyos resultados se consignan más adelante (ver FIGURA 10). La elección de ácido perclórico para proporcionar la correspondiente con-

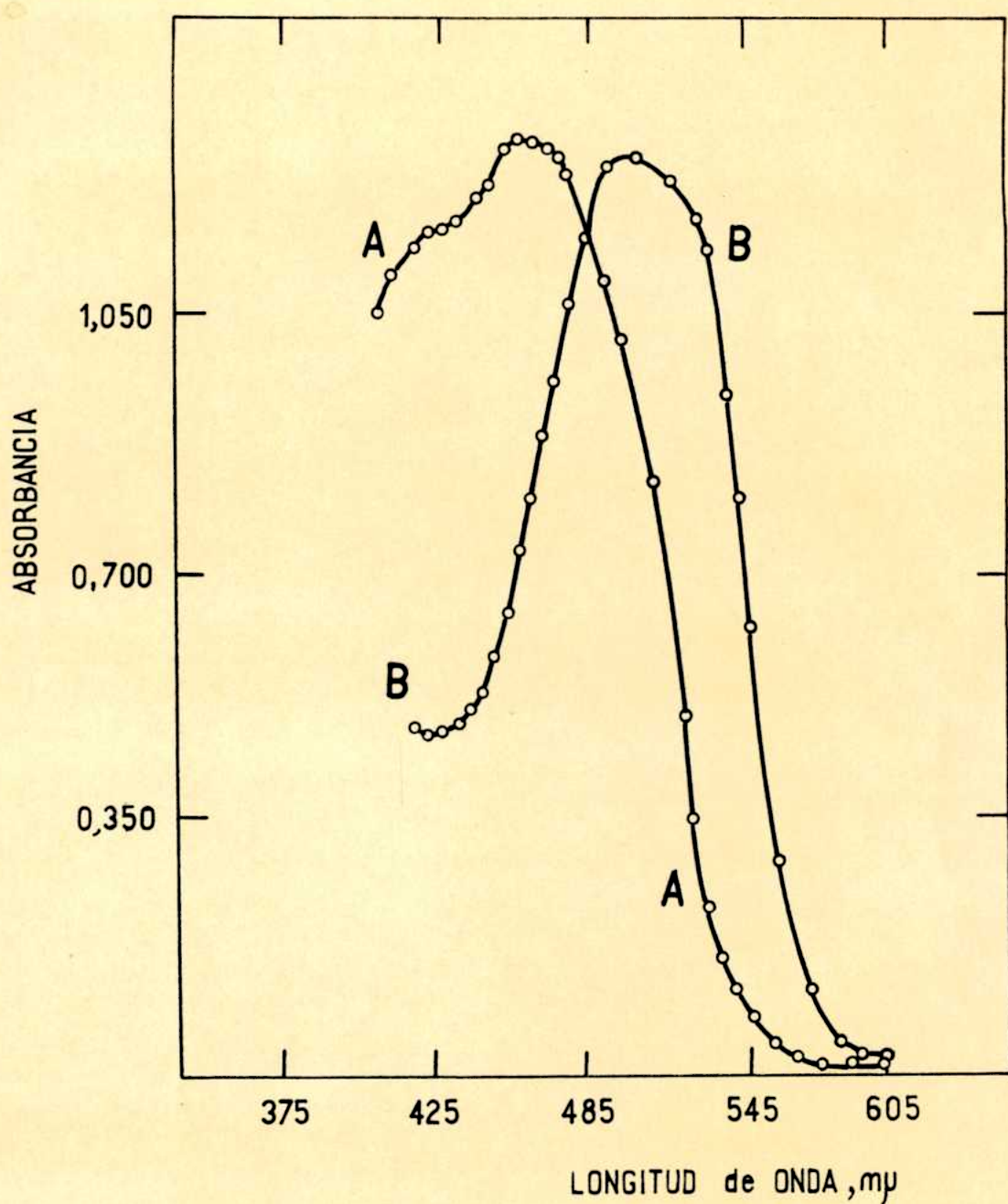


FIGURA 1. Espectros de Absorción: (A): Torín ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), agua como líquido de referencia. (B): Torín ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )-Bismuto ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), agua como líquido de referencia. Concentración de ácido perclórico: 0,02 N.

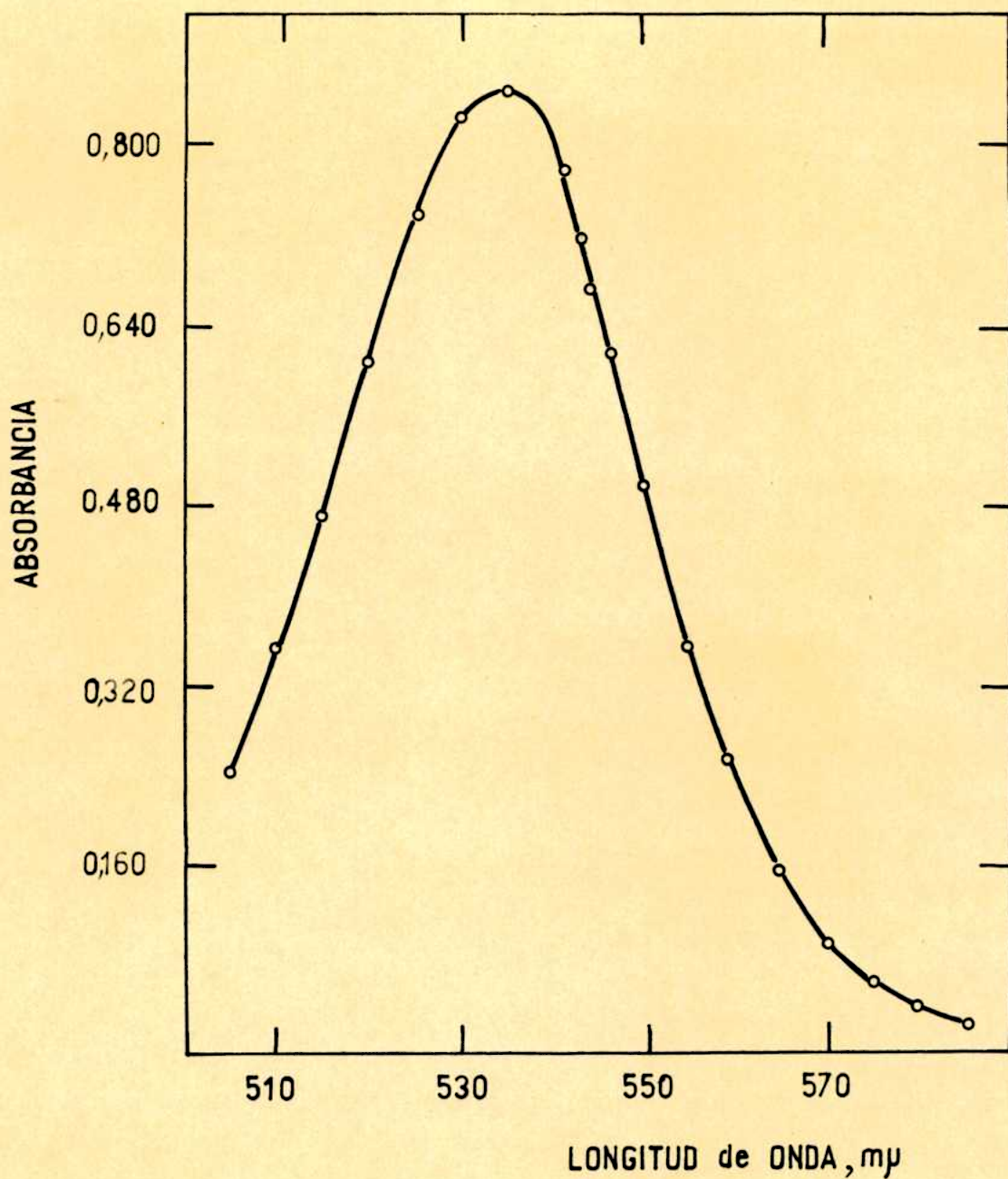


FIGURA 2. Espectro de absorción del compuesto coloreado TN-Bi (Torín:  $1,5 \times 10^{-4}$  M, Bismuto:  $1,0 \times 10^{-4}$  M). Referencia: blanco (Solución de Torín- $\text{HClO}_4$ ). Concentración de ácido perclórico: 0,02 M.

concentración de ión hidrógeno se debió, tal como se mencionara anteriormente, a que ni sulfúrico ni clorhídrico sirven para estos fines. El ácido nítrico puede utilizarse al igual que el perclórico siempre que esté libre de óxidos de nitrógeno. En medio  $\text{HNO}_3$  de esas condiciones se obtienen curvas similares a las mostradas en las FIGURAS 1 y 2.

(b) EFECTO DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO

Las FIGURAS 3 y 4 muestran el efecto de la concentración de TN sobre la absorbancia del compuesto coloreado TN-Bi. La FIGURA 3 da una idea del efecto de la variación de la concentración de reactivo sobre el espectro de absorción. Estos espectros fueron obtenidos manteniendo la concentración de ácido perclórico constante en un valor de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{pH} = 2,5 \pm 0,2$ ) y la concentración de bismuto también constante ( $0,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). La concentración de TN fue variada entre ca.  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  y  $4,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Los espectros fueron obtenidos utilizando el respectivo blanco como referencia.

A baja concentración de TN (curva 1, FIGURA 3), el espectro aparece sensiblemente igual al de Bi vs. TN de la FIGURA 2, como era de esperar debido a estar operando en una relación molar TN:Bi similar a la presente en el caso anterior.

A medida que se aumenta la concentración de reactivo hay un aumento sensible de la absorbancia en la zona de máxima absorción, observándose un ligero desplazamiento del pico de absorción máxima hacia menores longitudes de onda (efecto hipsocrómico, (70)).

Al aumentar la concentración de TN se tropieza con la limitación instrumental de no poder fijar la solución de referencia en 100% de transmisión, excepto a longitudes de onda cada vez mayores, lo que obligaría a trabajar en zonas cada vez más alejadas del pico de absorción máxima, con la consiguiente pérdida de precisión (reproducibilidad).

La FIGURA 4 muestra la variación de la absorbancia en función de la concentración de TN a tres longitudes de onda próximas a la zona de máxima absorción.

Desde una concentración de TN de  $3,75 \times 10^{-5}$  hasta  $2,3 \times 10^{-4}$  la absorbancia varía linealmente con la concentración de reactivo or

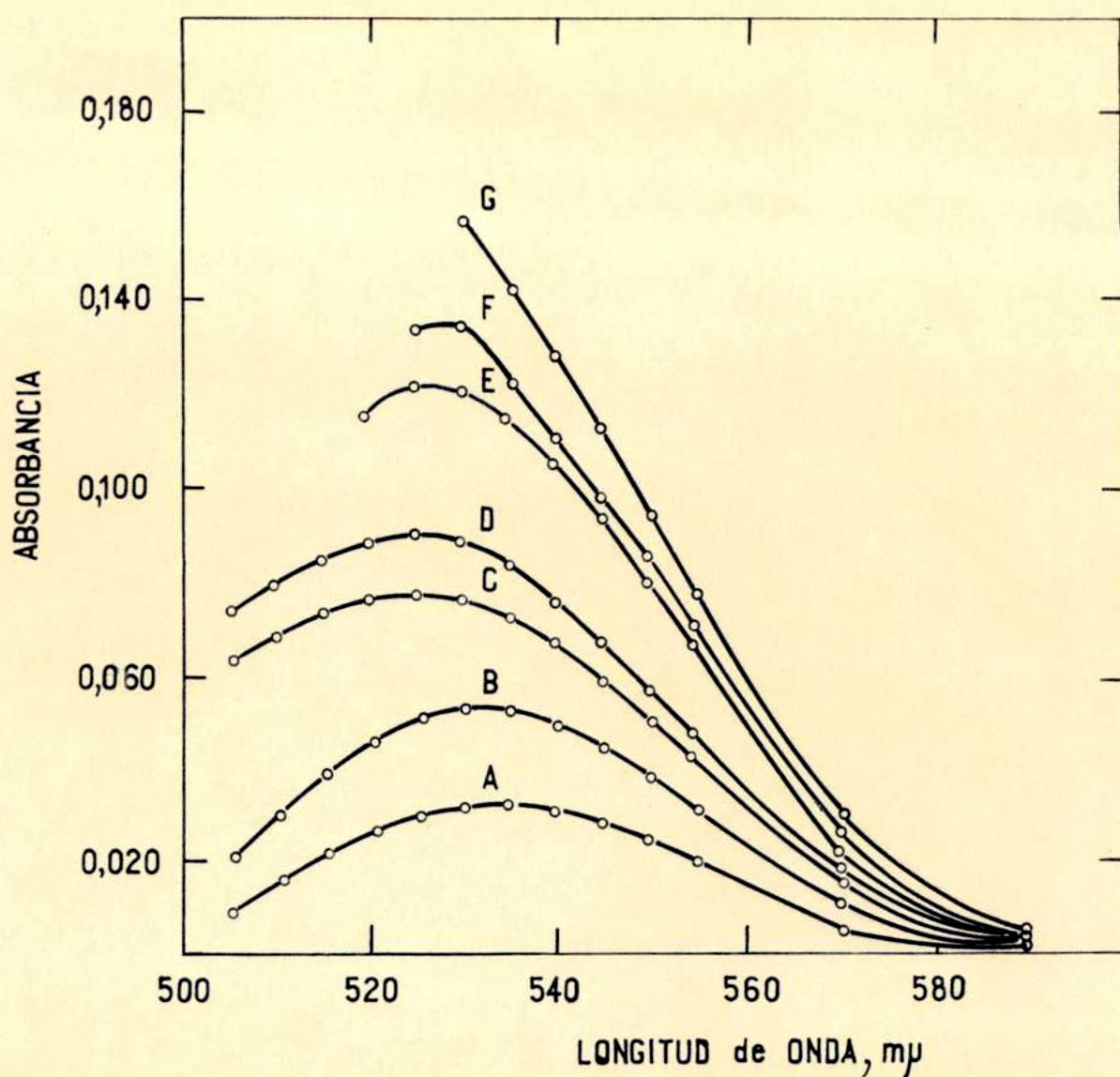


FIGURA 3. Espectro de absorción del compuesto TN-Bi a diferentes concentraciones de reactivo (TN) vs. los correspondientes blancos como referencia. (Bisnuto :  $0,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{HClO}_4$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  ). Las curvas B, F, G no pudieron ser extendidas hacia longitudes de onda menores debido a la imposibilidad de fijar el blanco en 100% T.  
 (A):  $3,75 \times 10^{-5} \text{ M}$  TN, (B):  $7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (C):  $1,13 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 (D):  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (E)  $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 (F):  $3,75 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (G):  $4,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

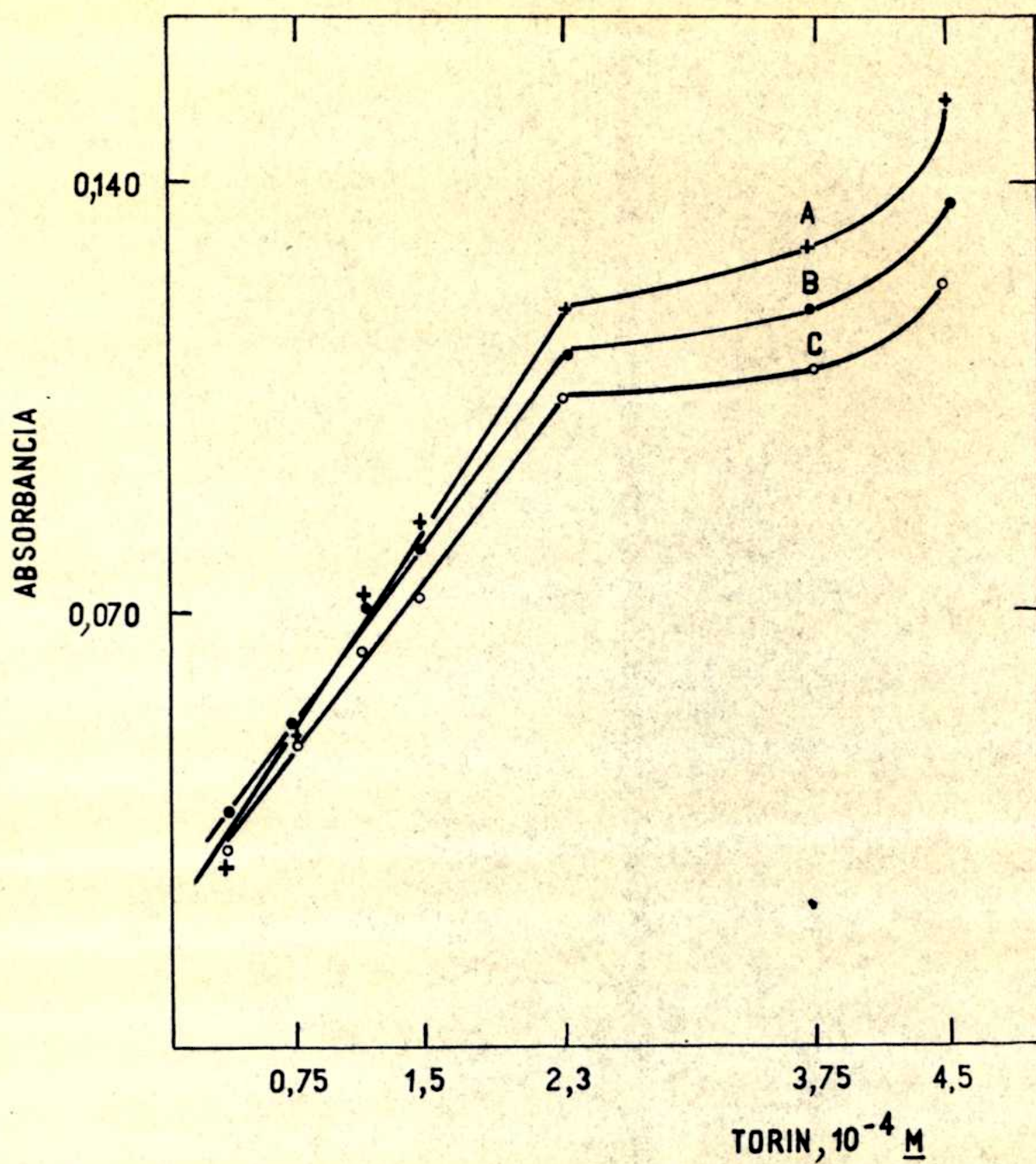


FIGURA 4. Efecto de la concentración de TN en la zona de absorción máxima ( $\text{HClO}_4$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , Bismuto:  $0,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Blancos como referencia. (A): 540  $\text{m}\mu$ , (C): 530  $\text{m}\mu$ .



génico y la relación  $\Delta A / \Delta \lambda$  es constante. A partir de  $2,3 \times 10^{-4}$  disminuye sensiblemente el valor de  $\Delta A / \Delta [\text{TN}]$  pero el  $\Delta A / \Delta \lambda$  sufre un incremento al aumentar la concentración de TN.

Por lo expuesto, y desde el punto de vista analítico, la zona de concentración de TN comprendida entre  $1,5 \times 10^{-4}$  a  $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$  (o bien la que vá de  $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$  a  $3,75 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) aparecen como más convenientes. Sacrificando algo de sensibilidad en favor de precisión y teniendo en cuenta las limitaciones instrumentales mencionadas (y debidas a las características del fototubo azul que constituye el elemento receptor del Spectronic 20, y la limitación mecánica del control de la ranura de entrada del mismo instrumento) se eligió una concentración de ca.  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  en TN para la prosecución del trabajo.

(c) EFECTO DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO PERCLORICO:

El efecto de variar la concentración de ácido se presenta en las FIGURAS 5 y 6. En la FIGURA 5 puede observarse un ligero desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción entre las curvas 1 y 2 (efecto hipsocrónico (70)).

En las curvas subsiguientes la longitud de máxima absorción se mantiene constante (ca. 535 m $\mu$ ). A concentraciones relativamente altas de ácido perclórico el color se atenúa, tanto que la absorbancia pierde significación analítica.

El valor de la absorbancia alcanza un máximo a la concentración  $0,02 \text{ M}$  en  $\text{HClO}_4$  (correspondiendo a un pH de  $1,9 \pm 0,2$ ) para luego decrecer sensiblemente con el aumento de la concentración de ácido (FIGURA 6). Sin embargo puede admitirse una variación entre  $0,02$  y  $0,04 \text{ M}$   $\text{HClO}_4$  ya que el valor de la absorbancia sufre una variación entre esas concentraciones que no afectaría mayormente el resultado experimental (el error introducido nunca excedería de 1% en las condiciones más desfavorables).

(d) EFECTO DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE BISMUTO:

La FIGURA 7 muestra el efecto de variar la concentración de Bi(III) sobre el espectro de absorción del compuesto TN-Bi. A baja concentración de bismuto (valores relativamente altos de la rela-

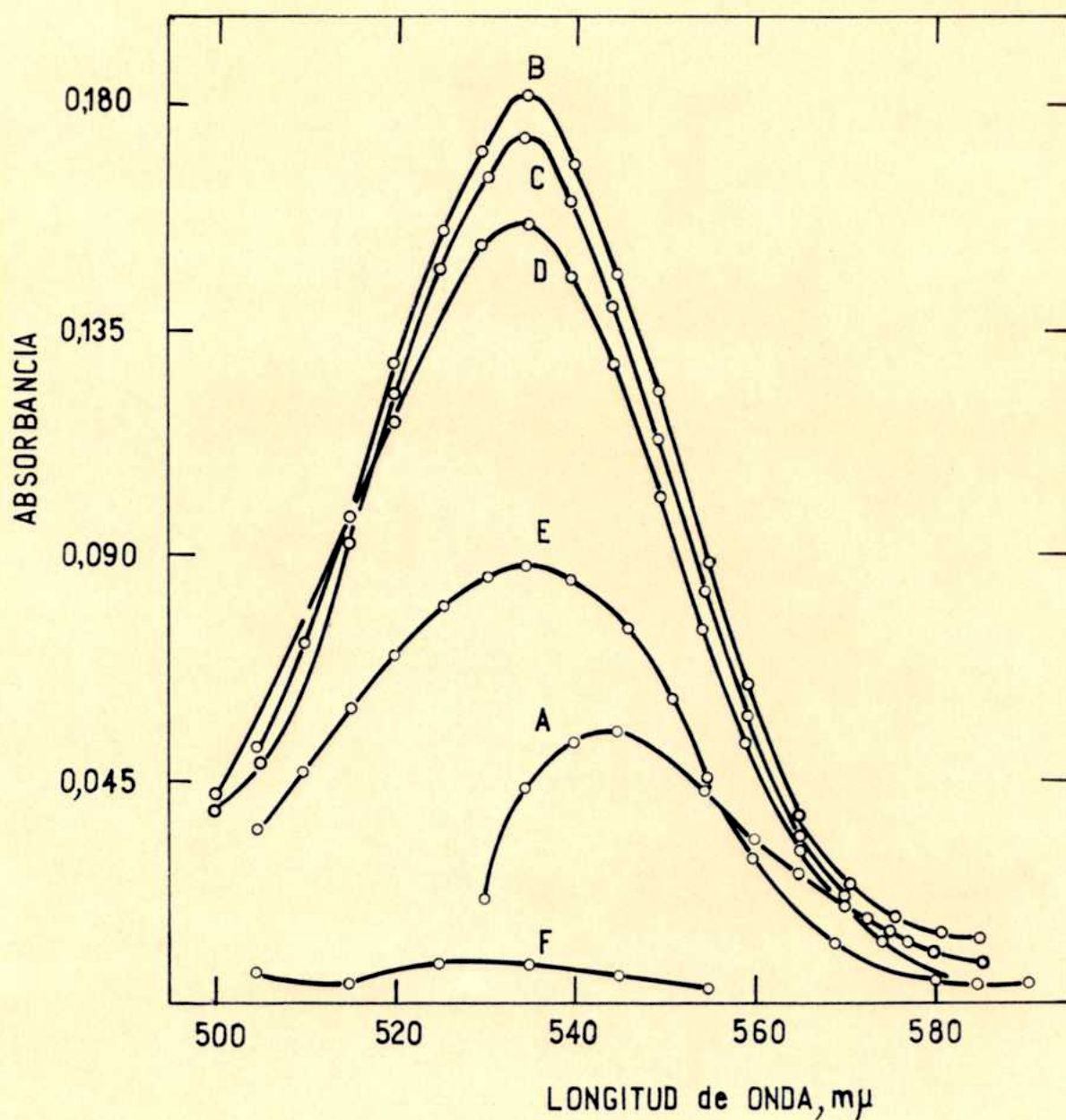


FIGURA 5. Espectro de absorción del compuesto TN-Bi a diferentes concentraciones de  $\text{HClO}_4$  vs. los correspondientes blancos como referencia

(Torín:  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , Bisauto:  $0,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

(A):  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M HClO}_4$ , (B): 0,02 (C): 0,04  $\text{M}$ , (D): 0,08  $\text{M}$ , (E): 0,12  $\text{M}$ , (F): 0,16  $\text{M}$ .

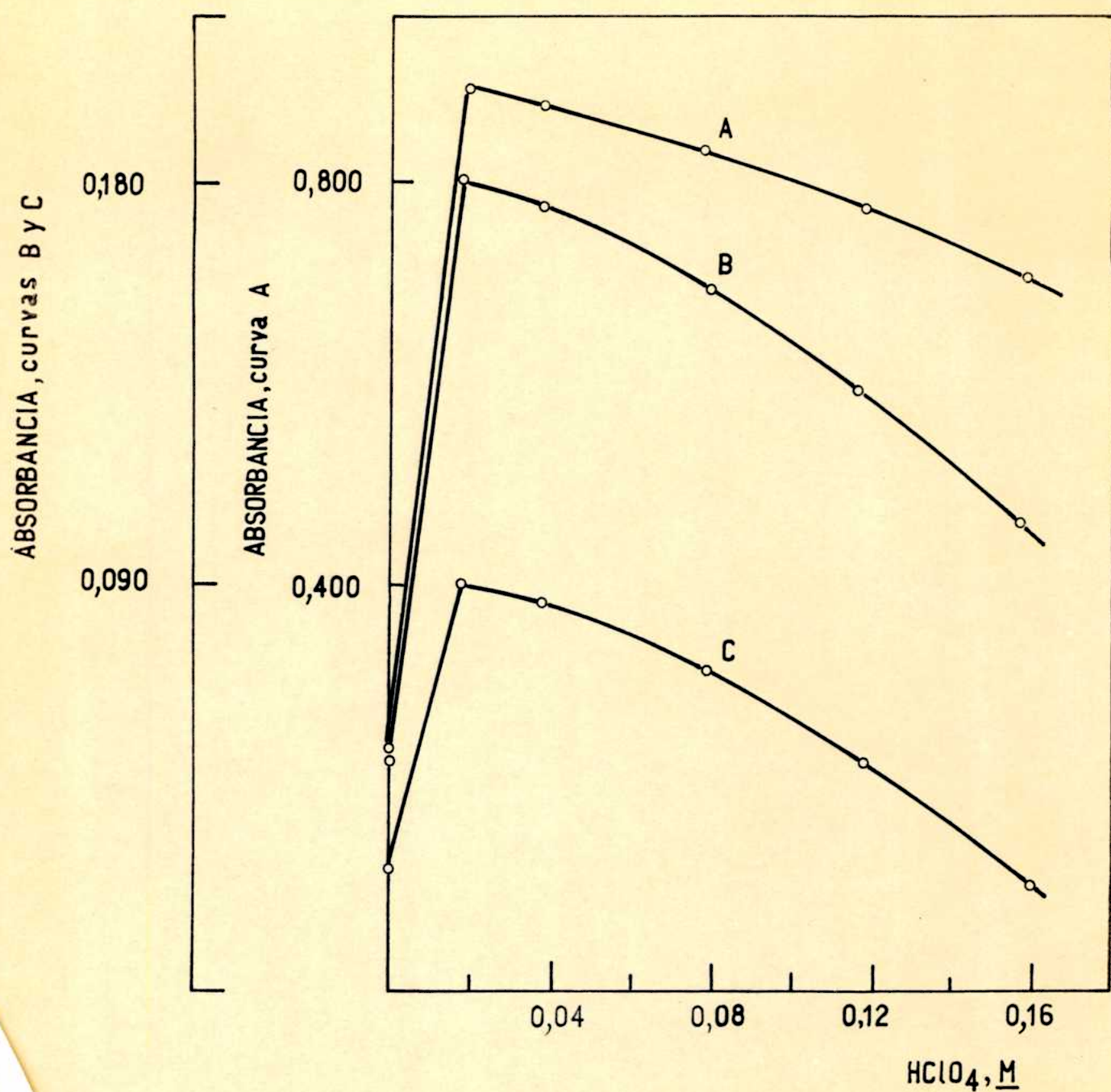


FIGURA 6. Efecto de la concentración de ácido perclórico a 535 m $\mu$ . Blanco como referencia (TN :  $1,5 \times 10^{-4}$  M). (A):  $1,0 \times 10^{-4}$  Bi, (B):  $0,2 \times 10^{-4}$  Bi, (C) :  $0,1 \times 10^{-4}$  Bi.

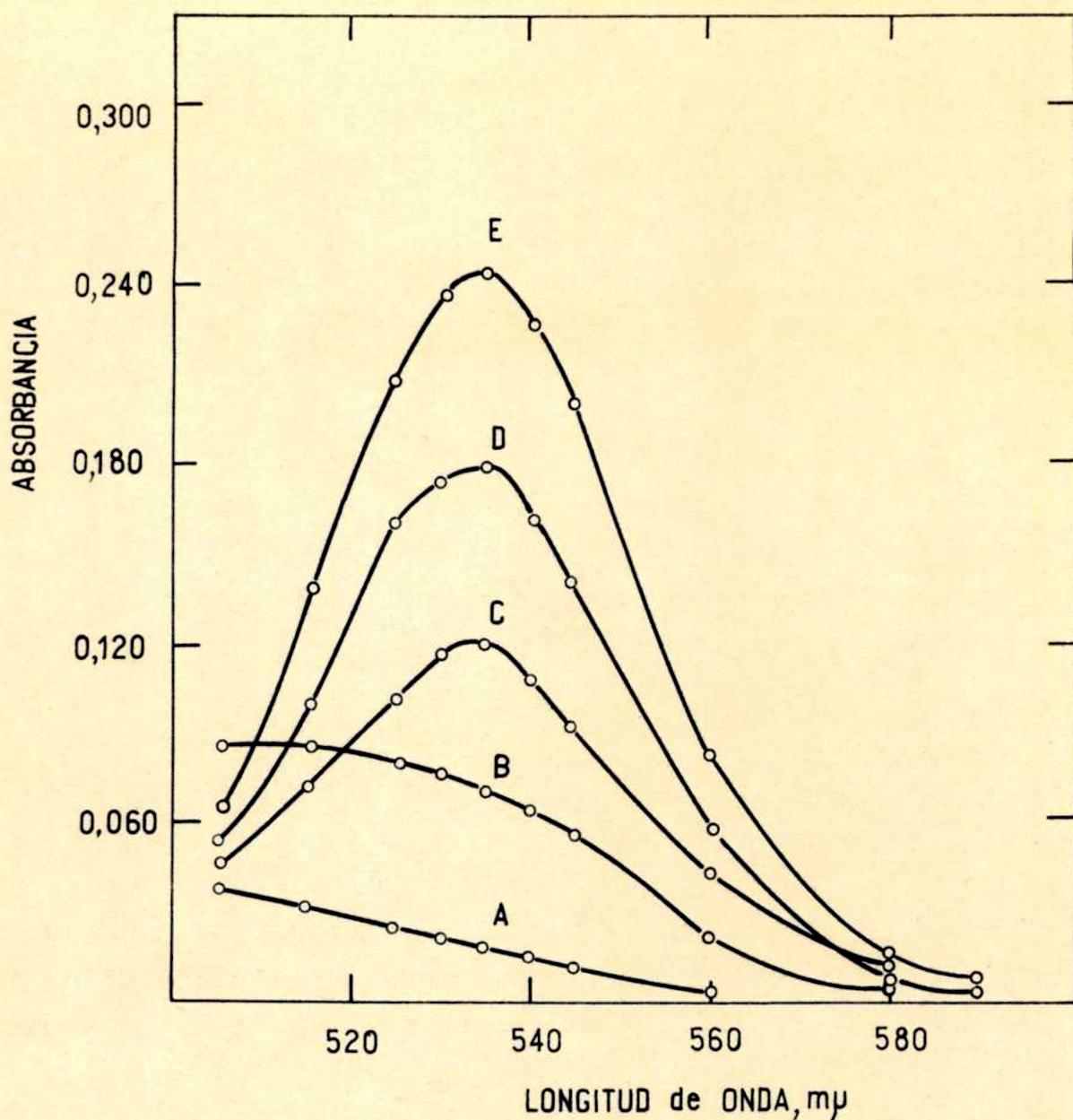


FIGURA 7. Espectro de absorción del compuesto TN-Bi a diferentes concentraciones de ión bismuto vs. Los correspondientes blancos como referencia.

(TN:  $1,5 \times 10^{-4}$  M,  $\text{HClO}_4$ : 0,02 M).

(A):  $4 \times 10^{-6}$  M Bi, (B):  $1 \times 10^{-5}$  M Bi,

(C):  $2 \times 10^{-5}$  M Bi, (D):  $3 \times 10^{-5}$  M Bi,

(E):  $4 \times 10^{-5}$  M Bi.

ción molar  $\text{TH:Bi}$ ) las curvas concuerdan con las obtenidas en los experimentos representados por la FIGURA 3 (variación de la concentración de reactivo). Se observa un efecto batocrómico relativo (70) cuando la concentración de bismuto aumenta.

La longitud de máxima absorción adquiere un valor constante (ca. 535  $\mu$ ) a partir de aproximadamente  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  (4,0 p.p.m.) de bismuto, lo que se ve confirmado analíticamente por la representación de Ringbom (FIGURA 9).

Si se representa la variación de los valores de la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (535  $\mu$ ) en función de la concentración de bismuto (curvas tipo de calibración) (FIGURA 8, curva 1) se observa cumplimiento de la ley combinada de Lambert (Bouger)-Beer(Bernard), dentro del error experimental, entre 0,8 y aproximadamente 17 p.p.m.. Analíticamente cabe inferir, por consiguiente, que bajo las condiciones experimentales dadas ( $\text{HClO}_4$  0,02 M,  $\text{Torin}$   $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) el ámbito de aplicación del método se extiende desde 0,8 a 17 p.p.m. de bismuto. Sin embargo, la máxima exactitud fotométrica (FIGURA 9) se obtendrá entre 4,0 y 16,0 p.p.m. de acuerdo al tratamiento y representación de los datos de la FIGURA 8, curva 1, en forma de la llamada "Representación de RINGBOM"(71). Esta representación está matemáticamente justificada por la relación de errores expresada en

$$Re = \frac{\text{error relativo de la concentración}}{\text{error fotométrico relativo}}$$

$$Re = \frac{dc/c}{dI_0/I} = \frac{2,303}{dT/d \log c} \frac{2,303}{\text{pendiente de la representación de RINGBOM}}$$

$Re$  será mínimo cuando  $dT/d \log c$  sea máxima, condición que se cumple para la porción recta de la representación con mayor pendiente.

#### (e) CONDICIONES PARA LA MEDICIÓN FINAL DE LAS ABSORBAENCIAS:

De acuerdo a los resultados experimentales expuestos más arriba en las FIGURAS 1 a 9, se propone al TH como reactivo absorciométrico para la determinación de micro y semi-micro cantidades de

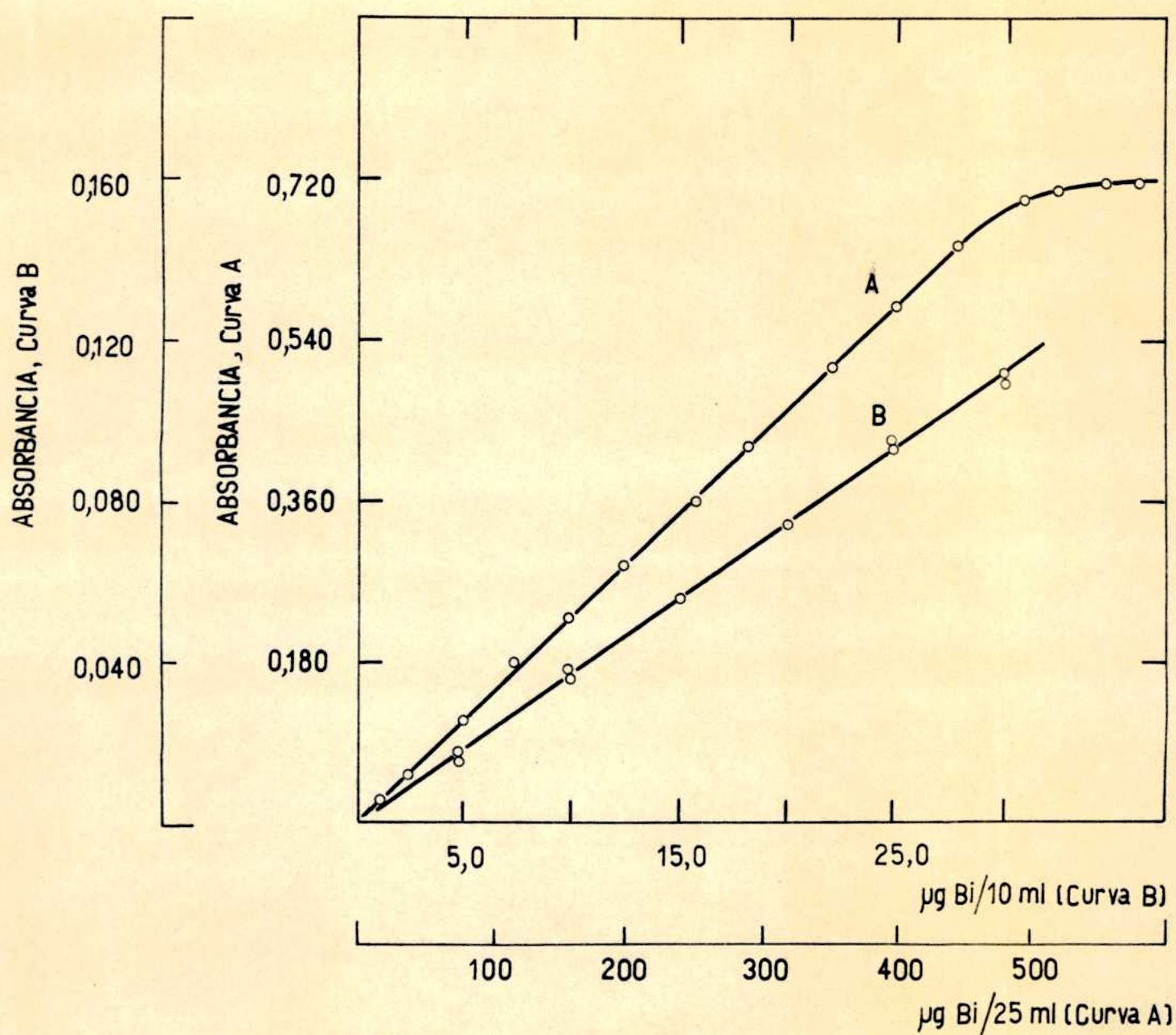


FIGURA 8. Curvas de calibración típicas para la determinación de bismuto con TN ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) en  $\text{HClO}_4$   $0,02 \text{ M}$  a  $535 \text{ m}\mu$ .  
 (A) Procedimiento A, (B) Procedimiento B.

FIGURE 9. Representation of the number of students  
in the class, in the year, and in the school.

bismuto recomendándose la aplicación de los dos métodos siguientes, para ajustar las condiciones a fin de la medición final:

Procedimiento A : (Para soluciones que contengan entre 30 y 500  $\mu\text{g}$  de bismuto). Pasar la solución conteniendo el bismuto (medio neutro o ligeramente ácido) a un matraz aforado de 25 ml de capacidad. Agregar el  $\text{HClO}_4$  necesario para obtener una acidez final de 0,02 - 0,04  $\text{M}$  y 2 ml de una solución acuosa 0,1% en  $\text{TN}$ ; llevar a volúmen con agua destilada y medir la absorbancia a ca. 535  $\text{m}\mu$  (ver FIGURA 2) utilizando una solución del blanco como referencia. Preparar una curva de calibración tipo, tomando cantidades conocidas de bismuto y siguiendo el procedimiento descrito (FIGURA 8, curva 1). La sensibilidad de este procedimiento, expresada en los términos introducidos por SANDLL (72), es 0,022  $\mu\text{g Bi/ cm}^2$  para  $A = 0,001$ .

Procedimiento B (Para soluciones conteniendo entre 5 y 30  $\mu\text{g}$  de bismuto) (FIGURA 8, curva 2). Proceder en forma similar a la señalada en el procedimiento A, pero en la dilución final llevar a un volúmen de 10 ml. La sensibilidad para este procedimiento es de 0,011  $\mu\text{g Bi/ cm}^2$  para  $A = 0,001$ .

Como lo muestra la representación de Ringbom (FIGURA 9) el ámbito de concentración afectado por el menor error fotométrico está entre 4 y 16 p.p.m. Resultados experimentales para 10 determinaciones en solución pura mostraron, además, que la desviación relativa promedio no excede de pocas unidades por ciento. Resultados para distintas concentraciones de bismuto son resumidos en la TABLA 1.

TABLA 1. Valor de las desviaciones relativas promedio para distintas concentraciones de bismuto, como resultado de 10 determinaciones individuales.

Concentración de Bi(III)	Desviación relativa promedio
5 $\mu\text{g}$ / 10 ml	10 %
15 $\mu\text{g}$ / 10 ml	5 %
20 $\mu\text{g}$ / 25 ml	1 %
100 $\mu\text{g}$ / 25 ml	0,3 %
500 $\mu\text{g}$ / 25 ml	0,05 %



### (C) RELACION MOLAR EN LA REACCION DEL COLOREO TN-Bi

Varios son los métodos espectrofotométricos que se han aplicado a la investigación de las fórmulas empíricas de complejos en solución. En el intento de establecer la relación molar en que bismuto y TN reaccionan en solución 0,02 M de  $\text{HClO}_4$ , se ensayaron tres de los criterios espectrofotométricos más importantes de los varios en uso: 1) Método de las relaciones molares de Yoe y Jones (73), 2) Método de las variaciones continuas (según proposición original de Job (74) y modificaciones de Vosburgh y Cooper (75); 3) Método de las pendientes (76).

#### 1) METODO DE LAS RELACIONES MOLARES:

YOE y JONES (73) encontraron que para complejos de relativa estabilidad, si se representa la absorbancia (A) en ordenadas, en función de la relación molar de uno a otro componente, en abscisas, con la concentración de uno de ellos constante, la línea recta que parte del origen cambia bruscamente su pendiente a partir del punto que corresponde a la formación de un complejo definido (el valor de la absorbancia se mantiene prácticamente constante).

Aplicado este criterio a la reacción  $\text{TN} + \text{Bi} \rightarrow \text{Complejo}$ , se observa un neta cambio en la pendiente de la representación de A vs.  $[\text{Bi}] / [\text{TN}]$  en las cercanías del valor 2.3 (Ver FIGURA 10).

Cabe mencionar que si el complejo sufre apreciable disociación en solución se obtiene una curva continua, la cual sólo cuando un exceso del componente variable está presente, es aproximadamente paralela al eje de las relaciones molares, en estos casos el valor hallado para la relación estequiométrica puede ser poco aproximado. La aparición de un precipitado cuando las relaciones molares son cercanas a 1,0 no permitió obtener suficientes resultados experimentales como para tener una indicación cualitativa de la extensión de la disociación en la cercanía de la relación estequiométrica. Aparentemente, por la curva obtenida, este fenómeno no afectaría en extensión considerable al complejo TN-Bi bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

#### 2) METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

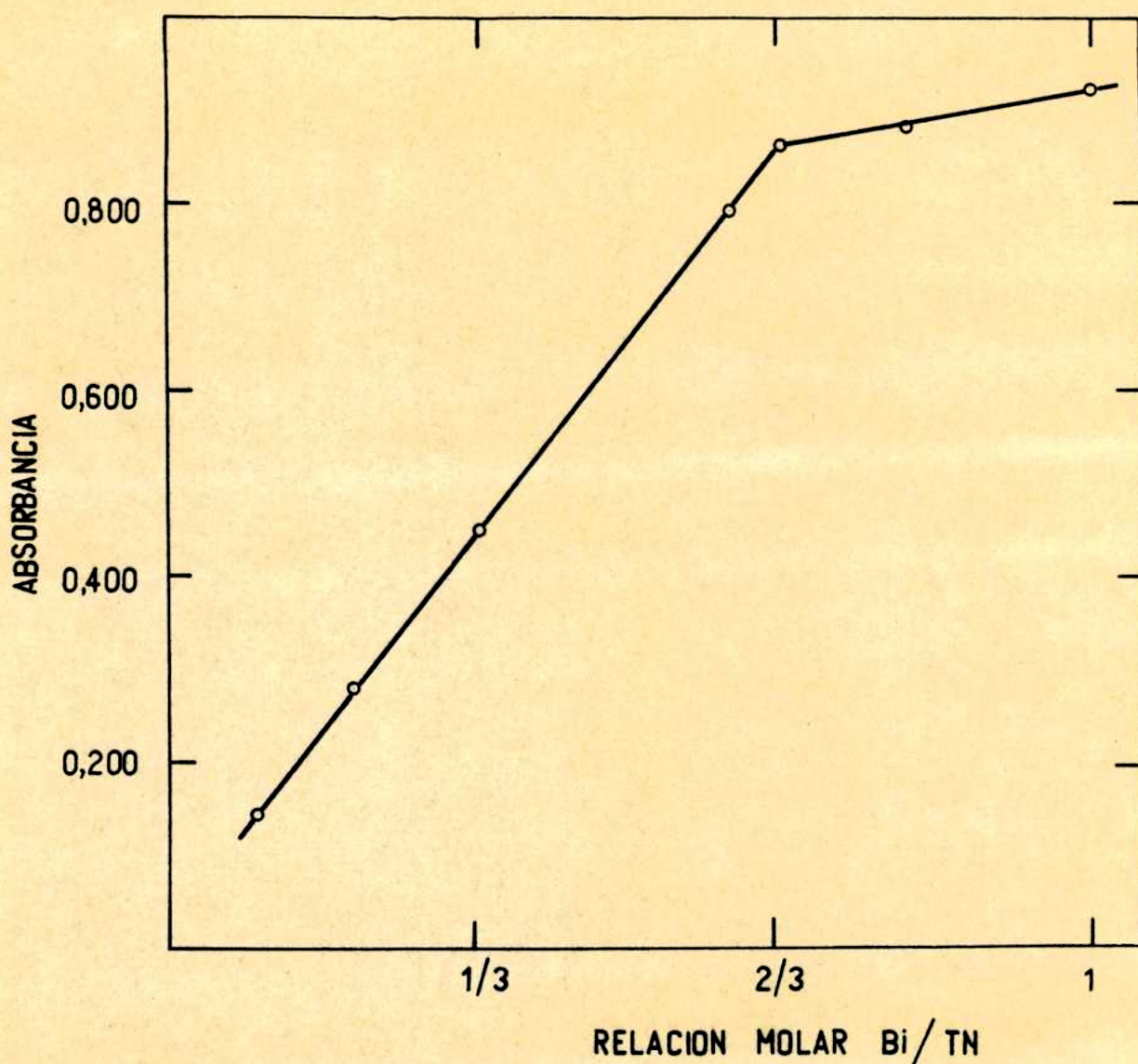


FIGURA 10. Aplicación del método de la relación molar a la reacción  $\text{TN} + \text{Bi}$  ( $\text{HClO}_4$ :  $0,02 \text{ M}$ ,  $\text{TN}$ :  $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Absorbancia medida a  $535 \text{ m}\mu$ .

El fundamento de este método propuesto por JOB (74) y modificado por VOSBURGH y COOPER (75), puede resumirse en forma simple diciendo que para la reacción  $A + B \rightarrow C$ , teniendo en cuenta sólo la formación de un complejo, tal que a la longitud de onda considerada sólo absorba C; si se preparan mezclas de A y B tal que  $[A] + [B]$  cte., como si la reacción no ocurriera y manteniendo la fuerza iónica constante, la representación de la absorbancia a longitud de onda constante en función de  $[A]/[A] + [B]$  o bien de  $[B]/[A] + [B]$ , mostrará que la absorbancia alcanza un valor máximo cuando la relación A:B es aquella del complejo en solución. Es decir igual a la relación estequiométrica, pues a cualquier otra relación se tendría exceso de uno de los componentes y defecto del otro y la concentración de C no sería la óptima. Igual resultado se obtendría para Absorbancia vs.  $[A]/[B]$  si A y B no absorben y sólo lo hace C.

La existencia de una sola especie predominante puede comprobarse por medio de mediciones hechas a distintas longitudes de onda. En el caso de una sola especie predominante el valor de máxima absorbancia corresponde a iguales relaciones molares.

WOLDBYE (77), VOSBURGH y COOPER (75) y JONES y INNES (78), han señalado la serie de restricciones y objeciones que pueden hacerse al método de las variaciones continuas de Job. JONES (79) ha tratado la aplicación del método a ciertos casos especiales, señalando que las fallas del método de Job se deben a dos factores: 1) debido a la aplicación del método en su forma simple a sistemas donde dos o más complejos se encuentran en equilibrio (como se verá más abajo aparentemente este no sería el caso para el Tl-Bi ya que un solo complejo predominaría en las condiciones particulares del análisis); 2) debido al hecho de que muchas constantes de estabilidad determinadas a partir de este método (80) no concuerdan con el valor obtenido para esas mismas constantes obtenidas por otros métodos (la razón se debe a la necesidad de considerar todos los equilibrios involucrados).

Para la aplicación de este método a la reacción Tl + Bi, se mezclaron soluciones de Tl ( $1,5 \times 10^{-4}M$ ) y bismuto ( $2,5 \times 10^{-3}M$ ) tal

que  $[TN] + [Bi] = 1 \times 10^{-4}M$  y a fuerza iónica constante (d. M  $NaClO_4$ ).

Las mediciones fueron hechas a tres longitudes de onda diferentes obteniéndose el mismo valor de  $[Bi] / [Bi] + [TN]$  para el máximo valor de la absorbancia (FIGURA 11). Este valor es 0,40, por lo que confirmaría la relación  $2 Bi : 3 TN$ , encontrada por aplicación del método de Yoe y Jones.

Otra observación interesante es que por debajo de  $[Bi] / [TN] = 1$  se produce un precipitado floculento. Este hecho, lamentablemente, no permitió la obtención de puntos experimentales más allá del valor 0,55 para  $[Bi] / [Bi] + [TN]$ . Además estos resultados indican que el compuesto coloreado soluble se obtiene en exceso de TN con respecto a Bi, y no en la relación inversa como aparentemente lo sugiere LANE (23). La relación Bi:TN para la aparición de precipitado, obtenida en este trabajo, concuerda con la observada por el propio LANE (23).

### 3) METODO DE LAS PENDIENTES DE HARVLY y MANNING (76):

Considerando una reacción:



si se mantiene constante la concentración de una de las especies reaccionantes, p.ej.  $Y$ , y en suficiente exceso como para hacer -- despreciable cualquier disociación, la concentración de equilibrio del complejo  $X_r Y_z$  será proporcional a la concentración analítica de  $X$  :

$$[X_r Y_z] = C_X / r \quad (1)$$

{ } : concentraciones en el equilibrio.

$C_i$  : concentraciones analíticas (o concentraciones totales).

La ley de Lambert (Bouguer)-Beer (Bernard), si sólo  $X_r Y_z$  contribuyen significativamente al valor actual de la absorbancia, estará dada por:

$$A = a.l. [X_r Y_z] \quad (2)$$

$a$  : coeficiente molecular de absorbancia.

$l$  : ancho del paso de luz en cm.

Sustituyendo el valor de  $[X_r Y_z]$  obtenido en (1), en la relación (2):

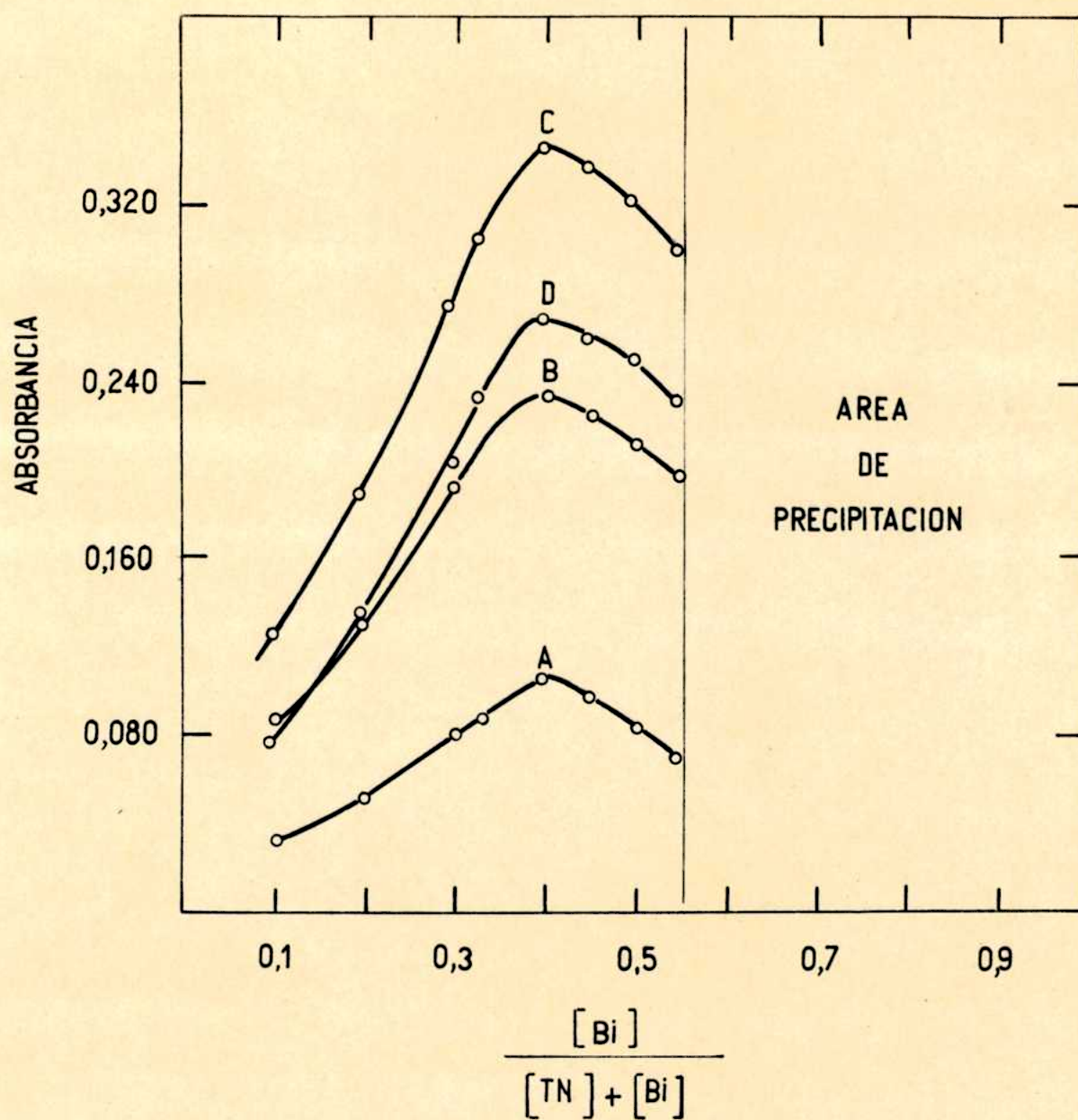


FIGURA 11. Aplicación del método de las variaciones continuas a la reacción  $TN + Bi$  en medio  $HClO_4$  0,02 M .  
 (A): 510 mμ, (B): 525 mμ, (C): 535 mμ, (D): 550 mμ

$$A = a.l.(C_X / r)$$

Representando la absorbancia en función de las concentraciones a nalíticas variables de X (Y  $\gg$  X, y constante). En la porción rec ta de la curva se cumple:

$$(\text{Pendiente})_1 = P_1 = a.l / r \quad (3)$$

En igual forma, si X es el componente en exceso y de concentración constante:

$$(X_r Y_z) = C_Y / z$$

y si la absorbancia es representada en función de  $C_Y$ , la pendiente de la porción recta de la curva será:

$$P_2 = a.l / z \quad (4)$$

Por lo que la relación  $r/z$  puede obtenerse por simple medición de pendientes, ya que de acuerdo a (3) y (4):

$$P_1 / P_2 = z / r$$

Este método, así como los anteriores, sirve sólo para establecer la relación molar de las especies reaccionantes.

La aplicación del método de las pendientes a la reacción  $TN + Bi$  en  $0,02 \text{ M HClO}_4$  presentó dificultades. La medición de la absorbancia y la representación de los datos según el criterio expresado más arriba se vió trabada por el hecho de que la serie en que  $C_{Bi}$  cte., sólo permitió obtener datos absorciométricos cuando es te valor fue menor a  $2 \times 10^{-4}$ , lo que no permitió relaciones (Especie constante / Especie variable) suficientemente altas como es lo aconsejable.

Preparando series en las cuales  $C_{Bi} = \text{cte} (2 \times 10^{-4})$  y  $C_{TN}$  variable; entre  $5$  y  $11,3 \times 10^{-5}$  apareció un precipitado rojizo, liviano, que no permitió la obtención de datos absorciométricos utilizables. Con sólo dos datos seguros y uno probable en la curva 2 (FIGURA 12) resulta difícil deducir cualquier conclusión. De todas maneras, el uso de estos datos dá una relación  $Bi / TN \sim 0,55$ , sugiriendo que la relación  $2/3$  podría obtenerse nuevamente de contarse con suficientes resultados experimentales.

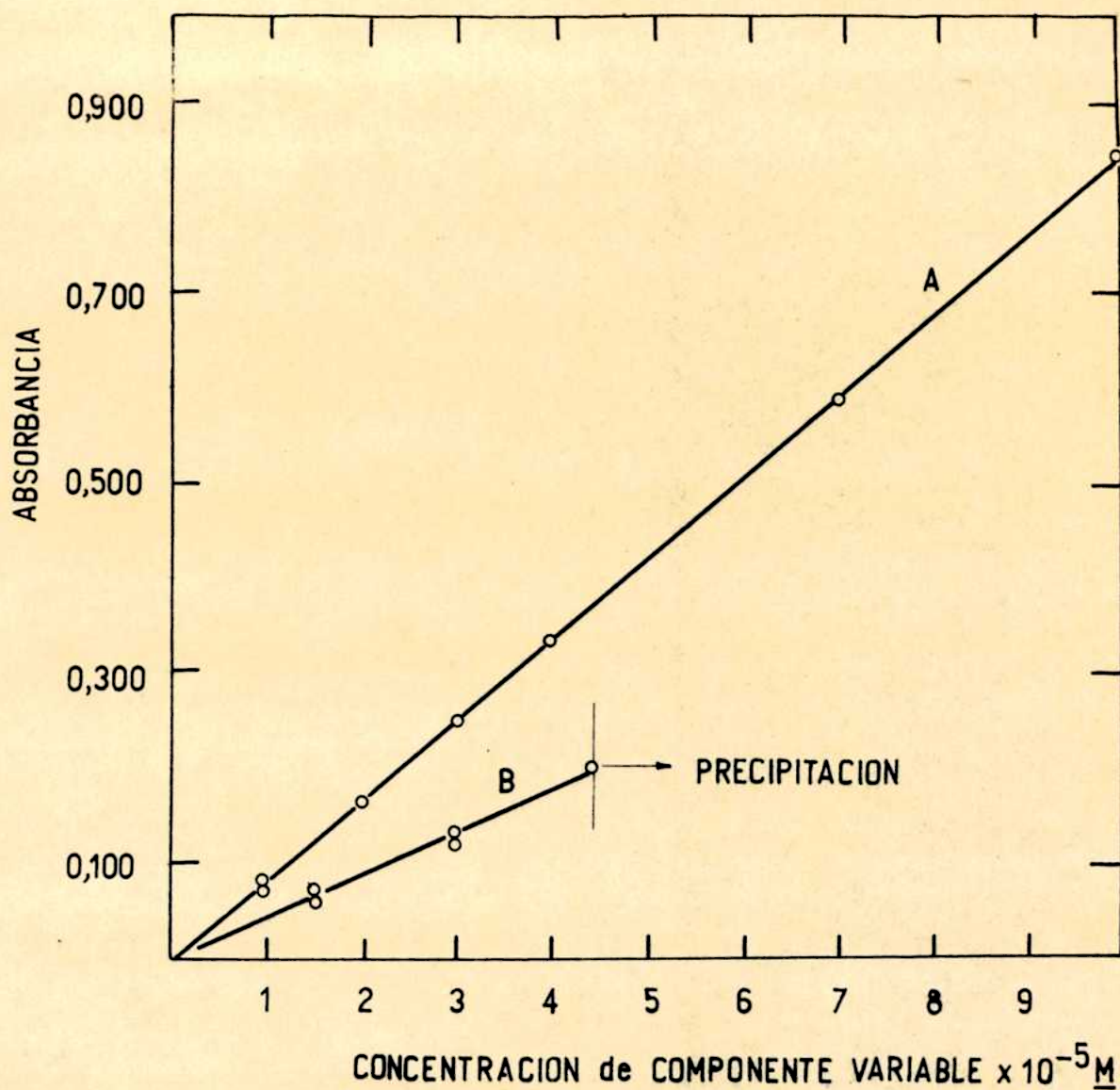


FIGURA 12. Aplicación del método de la relación de las pendientes a la reacción  $TN + Bi$  en  $HClO_4$   $0,02 M$  (Absorbancias medidas a  $535 m\mu$ ). (A): Concentración de  $TN$  constante  $2 \times 10^{-4} M$ . (B): Concentración de bismuto constante  $2 \times 10^{-4} M$ .

## - CAPITULO V -

## ESTUDIO DEL EFECTO INTERFERENTE DE ELEMENTOS EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION DE BISMUTO CON MOPRS.

El estudio de interferencias fue encarado teniendo en cuenta dos posibles condiciones de análisis:

(1) la acción interferente resultante de someter la solución en ensayo, conteniendo el elemento extraño y el bismuto, a un proceso de evaporación a residuo de ca. 0,05 ml. con ácido perclórico (y en ciertos casos, previo tratamiento con  $H_2O_2$  y eventualmente HCl y HBr). Tal tratamiento se justifica teniendo en cuenta las condiciones analíticas después de aplicar las correspondientes etapas separativas.

La evaporación de la muestra se llevó a cabo en tubo de vidrio Pyrex abierto y aplicando el método del soplado.

(2) la acción interferente sin el tratamiento anterior.

Los resultados experimentales obtenidos por el método del Ti detallado anteriormente (Procedimiento A), con el objeto de fijar la acción interferente directa y luego de evaporación con  $HClO_4$ , aparecen en la TABLA 2 (lecturas realizadas dentro de los 30 minutos de desarrollado el color, a temperatura ambiente-20-25°C). En la TABLA 3 se consignan los distintos tipos de interferencias y el límite de las mismas.

Observando las TABLAS 2 y 3 pueden deducirse ciertas observaciones de orden general. Particularmente, puede señalarse que los metales alcalinos, manganeso (II), renio (VII), níquel, zinc, cadmio, talio (I) y germanio no interfieren en cantidades de 10 mg/25 ml, aún sometiendo la muestra a evaporación con  $HClO_4$ . Los elementos alcalino térreos no interfieren por debajo del miligramo, con excepción del magnesio que puede tolerarse en cantidades mayores - ( 5 mg/25 ml). Los elementos tri y tetravalentes comunes producen serias interferencias y sólo pocas decenas, centenas y en ciertos casos aún pocos microgramos pueden estar presentes.

Algunos elementos bivalentes o monovalentes (p.ej.: cobalto, co--



bre, mercurio, plomo y plata) comienzan a interferir cuando están presentes en cantidades mayores que 1mg/ 25 ml. Paladio (II) representa una seria interferencia y sólo puede tolerarse su presencia en el nivel del microgramo.

En general los elementos presentes en forma aniónica muestran una marcada acción depresiva sobre el desarrollo de color, disminuyendo el valor normal de la absorbancia del compuesto coloreado TH-Bi. El osmio y el rodio, presentes como clorocomplejos; el germanio (como  $\text{GeO}_3^-$ ) y el selenio (como  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) son excepciones. Nitrato y borato no interfieren (al menos 10 mg) en las condiciones de análisis expuestas.

A menudo los aniones interferentes pueden ser tolerados en cantidades mayores, si la evaporación final llega sólo hasta un residuo de ca. 0,05 ml de  $\text{HClO}_4$ , el residuo es neutralizado con hidróxido de sodio y luego la acidez ajustada con  $\text{HClO}_4$ , a las condiciones requeridas por el procedimiento de determinación. La absorbancia del compuesto coloreado TH-Bi no se ve afectada por el proceso de neutralización y re-acidificación.

La FIGURA 13 da un panorama de la conducta de los elementos ensayados dentro del marco de la tabla periódica.



T A B L A 2

Estudio del efecto interferente de diversos elementos en la determinación de bismuto con Torín (Procedimiento A, página 13 ), (Todas las soluciones fueron ajustadas al pH conveniente, antes de aplicar el método del TH )

Elemento extraño	Solución empleada	Bismuto agregado	Elemento extraño	Bismuto encontrado ( $\mu\text{g}$ )	
-	-	$\mu\text{g}$	mg	sin evaporación previa	Previa evaporación a humos $\text{HClO}_4$
Osmio	$\text{OsO}_4$ , 20 mg de $\text{HClO}_4$ y dilución con $\text{H}_2\text{O}$	0,0	4,0	0,2	
		20,0	4,0	18,0	
		100,0	4,0	96,0	
		0,0	3,0	0,0	
		20,0	3,0	19,9	
		100,0	3,0	99,8	
Rutenio	$\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20 mg de $\text{HClO}_4$ y dilución con $\text{H}_2\text{O}$	0,0	0,1	64,5	
		100,0	0,1	152,0	
		0,0	0,01	0,3	
		20,0	0,01	20,2	
		100,0	0,01	100,4	
Germanio	$\text{GeO}_2$ , disuelto en soln. de $\text{NaOH}$	0,0	10,0	0,0	
		20,0	10,0	18,0	
		100,0	10,0	98,0	
Renio	Re (metal) disuelto en $\text{HNO}_3$	0,0	10,0	0,0	
		20,0	10,0	21,0	
		100,0	10,0	100,0	
Cromo(VI)	Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,0	2,6	(a)	
		100,0	2,6	72,3(b)	
		0,0	1,3	(a)	
		100,0	1,3	89,0(c)	
		0,0	0,03	99,2(d)	

TABLA 2 (Continuación)

Cromo(VI)	Solución de $K_2Cr_2O_7$	0,0	0,015	0,0	(e)
		20,0	0,015	20,0	
		100,0	0,015	100,0	
		0,0	0,2	(i)	
		100,0	0,13(f)	0,0	
		20,0	0,13(f)	100,0	
		0,0	0,13(f)	20,4	
		20,0	1,3 (f)	0,0	
		100,0	1,3 (f)	18,6	
		100,0	1,3 (f)	99,2 (g)	
0,0	0,26(f)	0,0			
100,0	0,26(f)	99,7 (h)			
Cromo(III)	Soln.de $K_2Cr_2O_7$ reducida con $HClO_4$ y alcohol etílico	0,0	1,3	39,0 (j)	15,3(g)(m)
		0,0	0,26	7,2 (k)	
		100,0	0,26	107,0 (k)	
		0,0	0,13	5,0	
		20,0	0,13	24,0	
		100,0	0,13	105,0	
		100,0	1,3	96,5(g)(l)	
		0,0	0,5	2,3	
		20,0	0,5	22,5	
		100,0	0,5	102,0	
Mercurio	Soln.de $Hg(NO_3)_2$ (valorada con tiocianato)	0,0	10,4	14,4	10,6(n)(o)
		100,0	10,4	111,2	
		0,0	5,2	7,4	
		100,0	5,2	106,0	
		0,0	2,6	2,3	
		20,0	2,6	20,5	
		100,0	2,6	101,2	
Arsénico	Solución de $As_2O_3$ en $NaOH^3$ diluido	0,0	10,0	0,0	0,0
		100,0	10,0	5,0	
		100,0	0,5	98,0	
		20,0	0,3	20,0	
		100,0	0,3	100,0	
		20,0	5,0	19,5	
		100,0	5,0	100,0	
Antimonio	(p)	0,0	0,96		1,0(q)
		100,0	0,96		
		0,0	0,10		

TABLA 2 (Continuación)

Antimonio	(p)	100,0	0,10		23,0 (q)	
		0,0	0,005		0,0 (q)	
		20,0	0,005		18,0 (q)	
		100,0	0,005		99,0 (q)	
Cadmio	Solución de $\text{SnCl}_2$ en $\text{HCl}$ .	0,0	0,84		26,3	
		100,0	0,84		83,6	
		0,0	0,10		7,2	
		100,0	0,10		94,0	
		0,0	0,04		2,3	
		100,0	0,04		98,0	
Selenio	Soln.de $\text{Na}_2\text{SeO}_3$	0,0	9,7	0,0		
		100,0	9,7	10,7		
		20,0	0,97	20,0		
		100,0	0,97	98,5		
		0,0	3,0		0,0	
		20,0	3,0		19,0	
		100,0	3,0		97,0	
		20,0	2,0		19,5	
	100,0	2,0		100,0		
	Soln.de $\text{Na}_2\text{SeO}_4$	0,0	10,6	0,0	0,0	
		20,0	10,6	19,4	20,0	
		100,0	10,6	100,0	100,0	
	Hierro (r)	Soln.de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	0,0	0,5	300,0	
			100,0	0,5	380,0	
0,0			0,05	40,0		
100,0			0,05	120,0		
0,0			0,005	2,0		
100,0			0,005	21,0		
Oro	Soln.de $\text{AuCl}_3$	0,0	5,0	11,8	(s)	
		0,0	1,0	0,0		
		20,0	1,0	23,0		
		100,0	1,0	100,0		
Iodio	Soln.de $\text{I}_2\text{SO}_4$	0,0	10,0	0,0		
		20,0	10,0	20,0		
		100,0	10,0	100,0		

TABLA 2 (Continuación)

Gelio (t)	Soln.de	0,0	5,0	190,0	184,0
	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	100,0	5,0	200,0	192,0
	$8 \text{H}_2\text{O}$	0,0	1,0	128,0	
		0,0	0,05	15,0	
		0,0	0,005	2,0	1,8
		20,0	0,005	21,0	22,0
	100,0	0,005	100,0	100,0	
Holibdeno	Solución	0,0	1,0	(a)	(.)
	de trióxido de	100,0	1,0	82,0	
	no alcalizada	0,0	0,3	0,0	
	con $\text{NH}_4\text{OH}$	20,0	0,3	17,0	
		100,0	0,3	98,0	
Telurio	Soln.de	0,0	10,0	0,0	0,0 (s)(o)
	$\text{Na}_2\text{TeO}_4$	100,0	10,0	92,5	34,0 (o)
		100,0	5,0	97,0	
		20,0	2,0	20,0	
		100,0	2,0	100,0	
		100,0	1,0		49,0 (o)
		100,0	0,01		98,0 (o)
		20,0	0,01		18,5 (o)
	Soln.de	0,0	13,0	0,0	
	$\text{K}_2\text{TeO}_3$	100,0	13,0	90,0	
		100,0	7,0	94,0	
		100,0	3,5	99,2	
		20,0	3,5	19,0	
		0,0	7,0		0,0
		100,0	7,0		80,0
	100,0	0,7		98,0	
	20,0	0,7		18,2	
Plomo	Soln.de	0,0	10,0		55,7
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100,0	10,0		150,0
		0,0	1,0		2,0
		20,0	1,0		22,0
		100,0	1,0		102,0
Plata	Soln.de	0,0	10,0		13,5
	$\text{Ag}(\text{NO}_3)$	100,0	10,0		107,0

TABLA 2 (Continuación)

Plata	Soln.de	20,0	10,0	25,0
	HNO <sub>3</sub> .	0,0	5,0	8,0
		20,0	5,0	24,0
		100,0	5,0	103,0
		0,0	2,0	3,4
		20,0	2,0	21,0
	100,0	2,0	100,0	
Platino	Soln.de	0,0	0,3	0,0
	Pt(metal)	100,0	0,3	100,0
	disuelto	20,0	1,0	19,8
	en mezcla	100,0	1,0	100,0
	HCl+HNO <sub>3</sub>	0,0	10,0	5,0
	y elimi-	100,0	10,0	50,0
	nación	100,0	1,0	60,0
	de res-	100,0	0,1	90,0
	tos ni-	100,0	0,05	92,0
	tricos	20,0	0,05	19,0
Ensayos para pro- bar efec- to Pt <sup>o</sup> en ensa- jos ante- riores		0,0	1,0	0,3 (o)
		100,0	1,0	80,0 (o)
		100,0	0,3	95,0 (o)
		100,0	0,1	101,0 (o)
Paladio	Soln.de	0,0	10,0	278,0
	Pd(metal)	100,0	0,015	123,0
	disuelto	20,0	0,016	42,0
	en HCl+	0,0	0,002	2,0
	HNO <sub>3</sub> .	20,0	0,002	21,0
	100,0	0,002	100,0	
Cobre	Cu(metal)	0,0	1,0	7,0
	disuel-	100,0	1,0	105,0
	to en	0,0	0,5	1,0
	HCl +	20,0	0,5	21,0
HNO <sub>3</sub> .	100,0	0,5	100,1	
Cadmio	Cd(metal)	0,0	10,0	0,0
	disuelto	20,0	10,0	20,0
	en HCl +	100,0	10,0	100,0
	HNO <sub>3</sub>			

TABLA 2 (Continuación.)

Indio	Soln. de $\text{InCl}_3$	0,0	10,0		100,0
		100,0	10,0		205,5
		0,0	1,0		50,0
		0,0	0,01		10,0
		0,0	0,001		0,0
		100,0	0,001		100,0
		20,0	0,005		23,0
100,0	0,005		102,0		
Berilio	Disolu- ción del corres- pondien- te hidró- xido en $\text{HClO}_4$	0,0	0,2		10,3
		100,0	0,2		100,0
		0,0	1,0		2,2
		20,0	1,0		21,5
		100,0	1,0		102,0
Aluminio	Soln. de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 9 $\text{H}_2\text{O}$	0,0	10,0	35,0	
		100,0	10,0	140,0	
		0,0	1,0	7,5	
		100,0	1,0	107,5	
		0,0	0,5	2,0	
		20,0	0,5	21,0	
		100,0	0,5	102,0	
Vanadio	Soln. de $\text{NaVO}_3$	0,0	10,0	5,0	
		20,0	10,0	6,1	
		100,0	10,0	7,0	
		0,0	1,0	0,0	0,0
		100,0	1,0	52,0	74,2
		20,0	0,4	20,0	19,5
		100,0	0,4	100,0	99,3
		20,0	1,0		0,7
	$\text{V}_2\text{O}_5$ di- suelto en $\text{NaOH}$	0,0	1,0	0,0	0,0 (u)
		100,0	1,0	44,7	40,0 (u)
		100,0	0,5	82,0	72,0 (u)
		100,0	0,3	98,0	
		20,0	0,3	18,5	
100,0	0,2		101,0 (u)		
20,0	0,2		19,0 (u)		
100,0	1,0		107,0 (v)		
100,0	0,5		109,0 (s)		



TABLA 2 (Continuación)

Wolframio	Soln.de NaWO <sub>4</sub>	0,0	10,0	0,0	
		20,0	10,0	0,0	
		20,0	1,0	0,0	
		100,0	1,0	0,0	
		100,0	0,1	66,0	40,0 (o)
		100,0	0,01	79,0	70,0 (o)
		100,0	0,001	99,0	99,2 (o)
		20,0	0,001	19,5	19,6 (o)
Titanio	(w)	0,0	0,037		12,7
		100,0	0,037		19,0
		0,0	0,074		20,7
		100,0	0,074		61,5
		0,0	0,094		0,1
		20,0	0,004		20,2
		100,0	0,004		100,0
Niobio	(w)	0,0	0,037		12,0
		100,0	0,037		108,0
		0,0	0,074		14,0 (x)
		100,0	0,074		110,0 (x)
		0,0	0,020		4,0
		20,0	0,020		22,0
		100,0	0,020		100,0
Tantalio	(w)	0,0	0,037		13,0
		100,0	0,037		109,0
		0,0	0,074		12,0 (x)
		100,0	0,074		104,0 (x)
		0,0	0,020		3,0
		20,0	0,020		21,2
		100,0	0,020		100,0
Uranio	Soln.de (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,0	0,5	237,0	
		100,0	0,5	300,0	
		0,0	0,05	33,9	27,6
		100,0	0,05	134,0	130,0
		0,0	0,005	2,3	0,0
		20,0	0,005	22,2	20,7
		100,0	0,005	101,5	100,0
Manganeso	Soln.de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	10,0	0,0	0,0
		20,0	10,0	18,6	20,0
		100,0	10,0	99,6	100,0

TABLA 2 (Continuación)

Níquel	Soln. de	0,0	10,0		0,0
	NiCl <sub>2</sub>	20,0	10,0		19,0
		100,0	10,0		100,0
Cobalto	Soln. de	0,0	2,0		0,0
	CoCl <sub>2</sub>	20,0	2,0		18,0
		100,0	2,0		97,0
		20,0	1,0		19,5
		100,0	1,0		100,0
Zinc	Zn(metal)	0,0	10,0		0,0
	disuelto	20,0	10,0		20,0
	en HCl+ HNO <sub>3</sub>	100,0	10,0		100,0
Magnesio	(y)	0,0	10,0	4,8	
		100,0	10,0	108,0	
		0,0	5,0	1,5	
		20,0	5,0	21,9	
		100,0	5,0	102,0	
Calcio	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	10,0	9,0	9,0
		100,0	10,0	111,0	109,0
		0,0	5,0	5,0	3,0
		100,0	5,0	105,0	104,1
		0,0	2,0	0,0	0,0
		20,0	2,0	20,0	19,8
	100,0	2,0	100,0	100,0	
Estroncio	Soln de	0,0	10,0	9,0	10,0
	SrCl <sub>2</sub>	100,0	10,0	113,0	110,2
		0,0	2,0	2,0	0,0
		20,0	2,0	21,0	20,6
		100,0	2,0	103,5	100,4
Bario	Soln. de	0,0	10,0	(z)	(z)
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	2,0	5,0	4,8
		100,0	2,0	106,0	105,0
		0,0	1,0	1,0	1,4
		20,0	1,0	20,0	21,0
		100,0	1,0	101,0	101,0

## TABLA 2 (Continuación)

Iridio	Soln. de	0,0	0,6	24,4	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ir	100,0	0,6	131,0	
	Cl <sub>6</sub> , en	0,0	0,00	3,3	
	HClO <sub>4</sub>	20,0	0,06	22,5	
	diluido.	100,0	0,06	104,0	
		0,0	0,3		67,0
		100,0	0,3		84,0
		0,0	0,03		8,0
		100,0	0,03		92,0
		0,0	0,006		0,0
	100,0	0,006		100,0	
	20,0	0,006		19,5	
<hr/>					
Rodio	Soln. de	0,0	1,7	2,3	
	RhCl <sub>3</sub> .	100,0	1,7	104,0	
	4H <sub>2</sub> O	0,0	8,5	14,0	
		0,0	1,5	1,0	
		20,0	1,5	21,0	
		100,0	1,5	101,0	
		0,0	3,4		34,5(o)(u)
		100,0	3,4		151,0(o)
		0,0	0,8		7,1(o)
		100,0	0,8		104,0(o)
	0,0	0,5		3,0(o)	
	20,0	0,5		21,4(o)	
	100,0	0,5		100,0(o)	
<hr/>					
Zirconio	Soln. de	0,0	0,10	45,0	
	ZrOCl <sub>2</sub>	100,0	0,010	115,5	
		0,0	0,010	2,3	
		20,0	0,010	21,0	
		100,0	0,010	100,0	
		0,0	0,10		20,4
		100,0	0,10		110,0
		0,0	0,01		2,0
		20,0	0,01		21,5
		100,0	0,01		102,8
<hr/>					
Hafnio	HfO <sub>2</sub> en	0,0	0,11	14,3	
	soln de	100,0	0,11	92,5	
	HClO <sub>4</sub> dil	100,0	0,24	20,5	
		0,0	0,06	0,9	
		100,0	0,06	100,0	
	20,0	0,06	22,0		

TABLA 2 (Continuación)

Ytrio	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en	0,0	0,5	23,6	
	HClO <sub>4</sub> dil.	100,0	0,5	120,0	
		0,0	0,1	3,0	
		100,0	0,1	104,0	
		20,0	0,1	23,4	
<hr/>					
Scandio	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en	0,0	0,9	(x)	
	HClO <sub>4</sub> dil.	0,0	0,5	98,6	
		100,0	0,5	198,6	
		0,0	0,01	12,6	
		100,0	0,01	111,2	
		0,0	0,005	4,2	
		20,0	0,005	23,0	
	100,0	0,005	102,0		
<hr/>					
Torio	ThO <sub>2</sub> fundido con bisulfato.	0,0	0,1	173,0	
	Disolución en HCl dil	100,0	0,1	273,0	
	Pptn. del hidróxido, lavado y disolución en HClO <sub>4</sub>	0,0	0,001	2,3	
		100,0	0,001	101,0	
		20,0	0,001	23,0	
<hr/>					
Cerio	Soln. de Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				
			Tiene efecto oxidante sobre el Mn, al cual decolora		
	Reducción de la soln de Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> por HCl a ebul., pptn. del hidróxido y disolución en HClO <sub>4</sub> .	0,0	10,0	(x)	
		0,0	1,0	60,0	
		100,0	1,0	190,0	
		0,0	0,01	30,0	
		0,0	0,001	2,0	(al)
		20,0	0,001	22,0	
		100,0	0,001	101,0	
<hr/>					
Lantano	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en HClO <sub>4</sub> dil	0,0	0,5	116,5	
		0,0	0,01	2,3	
		20,0	0,01	21,9	
		100,0	0,01	102,0	

TABLA 2 (Continuación)

Praseodimio	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,09	10,9
		100,0	0,18	117,1
		0,0	0,018	0,0
		20,0	0,018	20,1
		100,0	0,018	100,0
Necdinio	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,12	10,4
		100,0	0,24	115,0
		0,0	0,024	0,0
		20,0	0,024	20,0
		100,0	0,024	100,0
Samario	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,09	9,2
		100,0	0,18	111,0
		0,0	0,018	1,1
		20,0	0,018	20,0
		100,0	0,018	100,0
Europio	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,10	5,3
		100,0	0,20	108,5
		0,0	0,050	3,0
		20,0	0,050	21,0
		100,0	0,050	102,0
Gadolinio	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,11	5,2
		100,0	0,23	111,0
		0,0	0,046	1,4
		20,0	0,046	21,0
		100,0	0,046	100,0
Terbio	$\text{Tb}_4\text{O}_7$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,12	2,3
		100,0	0,24	111,0
		0,0	0,048	0,0
		20,0	0,048	20,5
		100,0	0,048	100,4
Disprosio	$\text{Dy}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,10	2,3
		100,0	0,20	106,8
		0,0	0,04	0,8
		20,0	0,04	20,5
		100,0	0,04	100,0
Erbio	$\text{Er}_2\text{O}_3$ en $\text{HClO}_4$ dil.	0,0	0,14	2,3
		20,0	0,14	24,0

TABLA 2 (Continuación)

Erbio	$\text{Er}_2\text{O}_3$ en	0,0	0,08	0,5
		20,0	0,08	21,0
		100,0	0,08	100,0
Eulio	$\text{Tm}_2\text{O}_3$ en	0,0	0,11	0,0
		20,0	0,22	21,0
		100,0	0,22	103,0
Yterbio	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ en	0,0	0,13	0,0
		0,0	0,26	0,5
		20,0	0,26	22,0
		100,0	0,26	103,2
Holmio	$\text{Ho}_2\text{O}_3$ en	0,0	0,83	5,8
		20,0	0,83	26,0
		0,0	0,25	0,0
		20,0	0,25	20,0
		100,0	0,25	100,0
Lutecio	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ en	0,0	0,09	2,3
		100,0	0,18	107,3
		0,0	0,05	0,5
		20,0	0,05	20,4
		100,0	0,05	100,0
Sodio	Soln. de	0,0	10,0	0,0
		20,0	10,0	19,7
		100,0	10,0	100,1
Potasio	Soln. de	0,0	10,0	0,0
		20,0	10,0	19,7
		100,0	10,0	99,9
Litio	Soln. de	0,0	10,0	0,1
		20,0	10,0	20,0
		100,0	10,0	100,0
Cesio	Soln. de	0,0	10,0	0,0
		20,0	10,0	19,2
		100,0	10,0	100,0

TABLA 2 (Continuación)

Rubidio	Soln.de	0,0	10,0		0,0
	KbCl	20,0	10,0		20,0
		100,0	10,0		100,5
Cloro	Soln.de	0,0	100,0		0,0
	KCl	100,0	100,0		90,0
		20,0	20,0		10,0
		100,0	20,0		100,0
Iodo (x)	Soln.de	0,0	10,0	0,0	0,0
	KI	20,0	10,0		19,5
		100,0	10,0	2,0	99,5
		20,0	1,0	20,0	
		100,0	1,0	100,0	
Bromo	Soln.de	0,0	10,0	0,0	0,0
	NH <sub>4</sub> Br	20,0	10,0		20,0
		100,0	10,0	1,7	100,4
		20,0	1,0	20,1	
		100,0	1,0	100,2	
Fluor	Soln.de	0,0	10,0	0,0	0,0
	NaF	20,0	10,0		20,0
		100,0	10,0	0,0	103,0
		100,0	2,0	02,0	
		100,0	0,5	05,0	
		100,0	0,2	98,0	
		20,0	0,2	18,0	
		Soln.de	0,0	100,0	0,0
	KNO <sub>3</sub>	20,0	100,0	20,0	
		100,0	100,0	100,0	
	Soln.de	0,0	100,0	0,0	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100,0	100,0	04,0	
		20,0	10,0	20,0	
		100,0	10,0	100,0	

TABLA 2 (Continuación)

	Soln. de				
	$\text{HClO}_4$ neu-	0,0	10,0	0,0	
	tralizado	20,0	10,0	20,0	
	en	100,0	10,0	99,2	
	$\text{NH}_4\text{OH}$				
<hr/>					
	Soln. de	0,0	10,0	0,0 (a)	
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	100,0	10,0	100,0 (a2)	2,0 (a3)
	$2\text{H}_2\text{O}$	100,0	10,0	0,0 (a3)	
		100,0	10,0	20,0 (a4)	
		20,0	0,5	19,0 (a3)	
		100,0	0,5	99,0 (a3)	
		20,0	0,02		20,0 (a3)
		100,0	0,02		100,0 (a3)
<hr/>					
Boro	Soln. de	0,0	10,0	0,0	0,0
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	20,0	10,0	19,0	19,8
		100,0	10,0	99,2	100,0
<hr/>					
Silicio	Soln. de	0,0	10,0	10,0	0,0
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	20,0	10,0	19,4	
	$9\text{H}_2\text{O}$	100,0	10,0	100,0	(a)
		0,0	2,0		0,0 (o)
		100,0	2,0		92,5 (o)
		20,0	1,0		18,5 (o)
		100,0	1,0		98,5 (o)
<hr/>					
	Soln. de	0,0	10,0	2,0	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	20,0	10,0	20,0	
		100,0	10,0	102,0	

Nota: Los resultados que preceden son promedio de tres determinaciones individuales. Excepto en los casos indicados, el valor de la absorbancia es constante dentro de la hora.

(a) Se obtiene más de 100% T.

(b) Después de 30 minutos T es mayor a 100%.



- (c) A los 15 minutos: bismuto encontrado = 65,8  $\mu\text{g}$ , a los 20 minutos: 54,0  $\mu\text{g}$ ; a los 35 minutos: 5,0  $\mu\text{g}$ , después de 60 minutos: 2 es mayor al 100%.
- (d) A los 15 minutos: bismuto encontrado = 98,5  $\mu\text{g}$  a los 30 minutos: 97,8  $\mu\text{g}$ , después de 60 minutos: 94,5  $\mu\text{g}$ .
- (e) Después de 1 hora se encuentra 99,5  $\mu\text{g}$  de bismuto.
- (f) Se efectuaron dos evaporaciones.
- (g) La absorbancia va disminuyendo con el tiempo.
- (h) Después de media hora: bismuto encontrado = 97,5  $\mu\text{g}$ .
- (i) Se observó acción interferente negativa después de 15 minutos de desarrollado el color.
- (j) A los 15 minutos: bismuto encontrado = 63,0  $\mu\text{g}$ , a la media hora: 65,0  $\mu\text{g}$ .
- (k) El valor permanece constante hasta los 15 minutos pero alrededor de la media hora la solución comienza a enturbiarse.
- (l) Con cantidades mayores a 0,5 mg se observa aumento de color con el tiempo.
- (m) Al evaporar con  $\text{HClO}_4$ , hay oxidación parcial y contaminación de errores.
- (n) Llevando a seco con  $\text{ClO}_4\text{H}$ , al menos dos o tres veces, se elimina la acción interferente de hasta 10 mg de Hg (II).
- (o) Resultados obtenidos evaporando a humos  $\text{HClO}_4$ , neutralizando con  $\text{NaOH}$  y ajustando el pH antes de aplicar el método de Torin.
- (p) Sb (metal) disuelto en caliente con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y manteniendo en solución fuertemente clorhídrica.
- (q) Evaporación a casi seco con  $\text{HClO}_4$  y centrifugación de eventuales residuos antes de aplicar el método del IN.
- (r) Fe (III) en cantidades mayores al mg. produce una opalescencia. La reducción Fe (III) a Fe (II) con ácido ascórbico dió resultados poco reproducibles. Otros agentes reductores como sulfito, clorhidrato o sulfato de hidroxilamina no pueden usarse por interferencia debida al anion. El Fe (II) a intervalos - re.
- (s) Al llevar a humos  $\text{HClO}_4$  aparece una suspensión. No se obtuvieron resultados reproducibles.

- (t) Cantidades mayores a 5 mg producen un precipitado. Los resultados fueron confirmados con una solución obtenida disolviendo Ga (metal) en una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ . El  $\text{Cl}^-$  fue eliminado por repetida evaporación en  $\text{HNO}_3$ .
- (u) Quedan compuestos adheridos a las paredes de vidrio del recipiente y se obtienen resultados poco reproducibles. Los valores mencionados en la Tabla serían los más probables.
- (v) Aparición de una coloración verdosa que produce interferencia positiva compensando en parte la acción depresiva.
- (w) Las soluciones de Ti, Pb, Ta para el ensayo de estos elementos, fueron preparadas por fusión del óxido respectivo con bisulfato, precipitación del hidróxido con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y redisolución de éste, previa purificación, con solución de oxalato de amonio-ácido oxálico. Como el ión oxalato compleja al bismuto en forma considerable, fue brevemente eliminado por evaporación repetida con  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ . El residuo fue tratado según (o).
- (x) Turbiedad.
- (y) Idénticos resultados se obtuvieron con dos soluciones distintas. Una de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  y otra de  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ .
- (z) Aparición de un precipitado.
- (a1) Hay una re-oxidación de Ce (III) a Ce (IV) con decoloración del reactivo al aplicar el método del III.
- (a2) Agregado directo de  $\text{M}$  antes del agregado de  $\text{PO}_4^{-3}$  e inmediata medición fotométrica.
- (a3) El desarrollo de color fue llevado a cabo después de 24 horas de estar en contacto bismuto y fosfato.
- (a4) Agregado de  $\text{M}$  después de agregar el fosfato, medida fotométrica inmediata.

TABLA 3

Tipo de interferencia y límite de interferencia en la determinación de bismuto con EN, según resultados de la Tabla 2.

(Interferencia positiva (+): desarrollo de color con Torin o aumento del valor normal de la absorbancia para el compuesto Bi-Bi.

Interferencia negativa (-) disminución del valor normal de la absorbancia del compuesto Bi-Bi)

Elemento	TIPO DE INTERFERENCIA		LÍMITE	
	Sin evap. HClO <sub>4</sub>	Con evap. HClO <sub>4</sub>	Sin evap. HClO <sub>4</sub>	Con evap. HClO <sub>4</sub>
OSMIO	(-)		3 ml.	
RUBENIO	(+)		10 µg	
ACRIDANIO			más de 10 mg.	
REFINIO			más de 10 mg.	
CROMIO (VI)	(-)	(-)	15 µg	0,2mg
CROMIO (III)	(+)	(+)	0,1 mg	0,4mg
MERCURIO (II)	(+)	(+)	2,5 mg	2,5mg
ANTIMONIO		(-)		5 µg
ESTADIO		(+)(-)		30 µg
ARSÉNICO	(-)	(-)	0,3 mg	5 mg
SULFURO (IV)	(-)	(-)	1 mg	2 mg
SELENIO (VI)			más de 10 mg	más de 10 mg.
TELURO (III)	(+)		5 mg	
ORO	(+)		1 mg.	

PLATINO (I)			más de 10mg	
ARGENTO	(+)	(+)	5 µg	5 µg
COBALTO	(-)		0,2 mg	
CELESTIO (VI)	(-)	(-)	2,0 mg	10 µg
TELURO (IV)	(-)	(-)	3 mg	0,5 mg
PLOMO		(+)		1 mg
PERMANGANATO		(+)		2 mg.
PLATINO (IV)		(-)	más de 1 mg	50 µg
PRASEODIMIO (II)		(-)		2 µg
COBALTO (II)		(+)		0,5 mg
CADMIANO				más de 10 mg.
INDIO		(+)		4 µg
ALUMINIO	(+)		0,5 mg	
BORONIO		(+)		1 mg
VANADIO (IV)	(-)	(-)	0,4 mg	0,5 mg
VANADIO (V)	(-)	(-)	0,3 mg	0,2 mg
WOLFRAMIO	(-)	(-)	1 µg	1 µg
TITANIO (IV)		(-)(-)		5 µg
NIÓBIO		(+)		20 µg
TANTALO		(+)		20 µg
URANIO (VI)	(-)	(+)	5 µg	5 µg
MANGANESO (II)				más de 10 mg
NIQUEL				más de 10 mg
COBALTO				2 mg

ZINC				ms de 10 mg.
ARGENTIO	(+)		5 mg	
CALCIO		(+)		2 mg
ESTRONCIO		(+)		2 mg
BERILIO		(+)		1 mg
INDIO (IV)	(+)	(+)	50 $\mu$ g	6 $\mu$ g
IOBIO (IV)	(+)	(+)	1,5 mg	0,5 mg
ZIRCONIO	(+)(-)	(+)(-)	10 $\mu$ g	10 $\mu$ g
HAFNIO	(-)(-)		50 $\mu$ g	
YTBIO	(+)		100 $\mu$ g	
SCANDIO	(+)(-)		4 $\mu$ g	
TORIO	(+)		1 $\mu$ g	
URanio (IV)	Hay efecto oxidante sobre el Torin			
CESEO (III)	(+)		1 $\mu$ g	
LANTANO	(+)(-)		10 $\mu$ g	
PRASEODIMIO	(+)		20 $\mu$ g	
NEODIMIO	(+)		20 $\mu$ g	
SAMARIO	(+)		20 $\mu$ g	
EUROPIO	(+)		50 $\mu$ g	
GADOLINIO	(+)		50 $\mu$ g	
TERBIO	(+)		50 $\mu$ g	
DISPROSIO	(+)		40 $\mu$ g	
ERBIO	(+)		80 $\mu$ g	
TULIO	(+)		200 $\mu$ g	
YTERBIO	(+)		250 $\mu$ g	
ROLANDIO	(+)		50 $\mu$ g	

LUTECIO	(+)	_____	50 µg	_____
SODIO	_____	_____	_____	10 mg
POTASSIO	_____	_____	_____	10 mg
LITIO	_____	_____	_____	10 mg
CESIO	_____	_____	_____	10 mg
RUBIDIO	_____	_____	_____	10 mg
AMONIO	_____	_____	_____	10 mg
CLORURO	(-)	_____	20 mg	_____
IODURO	(-)	_____	1 mg	10 mg
BROMURO	(-)	_____	1 mg	10 mg
FLUORURO	(-)	_____	0,2 mg	10 mg
NITRATO	_____	_____	100 mg	_____
SULFATO	(-)	_____	10 mg	_____
FOSFATO	(-)	(-)	0,5 mg	20 µg.
BORO(BORATO)	_____	_____	10 mg	10 mg
SILICIO (SILICATO)	_____	(-)	10 mg	1 mg
CARBONATO	_____	_____	10 mg	10 mg

## - CAPITULO VI -

## CONCLUSIONES COMPARATIVAS ENTRE ALGUNOS METODOS APLICABLES A LA DETERMINACION ABSORCIOMETRICA DEL BISMUTO.

Tal como ya se mencionara, la determinación absorciométrica de bismuto ha estado y está prácticamente circunscripta al uso de la ditizona o ioduro ( y en menor grado la tiourea) como reactivos de desarrollo de color. Desde el punto de vista analítico los factores a tener en cuenta en la comparación de reactivos son: la sensibilidad, reproducibilidad (precisión), exactitud, grado de especificidad, sencillez y ámbito de aplicación.

Con el objeto de comparar y ubicar el método de Torin estudiado en este trabajo, en la Tabla 4 se reúnen los datos referentes a las sensibilidades de varios métodos de determinación absorciométrica de bismuto.

En cuanto a sensibilidad se refiere y de acuerdo con la Tabla, el método del  $\text{Fe}$  se encuentra ubicado entre los del ioduro y tiourea y los métodos recientes del Xylenol Orange y de reducción catalítica de ácido fosfomolibdico. La ditizona es, y por mucho, el reactivo más sensible para la determinación absorciométrica de bismuto.

El estudio comparativo del grado de especificidad exigiría disponer de datos concretos y completos respecto de los demás métodos, lo cual parece no haberse publicado. Pero teniendo en cuenta el aspecto químico funcional de los otros reactivos, ninguno ha de estar eximido de numerosas interferencias. En consecuencia, más bien corresponde tener en cuenta, en forma global, un conjunto de otros factores.

Métodos como el del ioduro, fácilmente sensibles a la oxidación, presentan poca estabilidad; la tiourea presenta, además, la dificultad que la intensidad del color formado varía sensiblemente con la temperatura, en proporción aún mayor que la variación habitual en la mayoría de los sistemas coloreados. El método indirecto por catálisis de la reducción del ácido molibdofosfórico tiene la desventaja que debe aguardarse 1 hora para el desarrollo apropiado de color. Por estas razones, y teniendo en cuenta sencillez y re-

producibilidad (precisión) quedarían en condiciones de comparación el método del Xylenol Orange y el del TN.

El método del TN aquí propuesto, abarca un ámbito de aplicación mucho mayor que el del Xylenol Orange (5 a 500  $\mu\text{g}$ , en comparación con 10 a 80  $\mu\text{g}$ ) y aparece como relativamente superior en precisión (reproducibilidad) y exactitud.

Resumen: los datos experimentales aparecidos en la bibliografía (incompletos en el aspecto de las interferencias) permiten sugerir que la simplicidad, precisión, exactitud y ámbito de aplicación del método de Terán le presentan como preferible a otros métodos existentes de sensibilidad semejante.



TABLE 4. Datos comparativos de la sensibilidad, expresada según SANDALL (72), para diferentes métodos de determinación absorciónétrica de bismuto.

Método	Condiciones	$\lambda$ m $\mu$	Sensibilidad $\mu\text{g Bi/cm}^2$ para $A=0,001$	Instru- mento	Referen- cia
Ditizona- $\text{CCl}_4$	pH = 10,0 (a)	500	0,003	Beckman B	(81)
Ditizona- $\text{CCl}_4$	Solución básica	490	0,003		(82)
Ditizona-acetato de isoamilo	pH = 10,5 (citrate, cianuro, sulfito).	470- 490	0,003	Beckman B	(83)
Ioduro	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 N, hipofosfito de sodio.	445	0,030	Potón- etro Leitz- Rouy	(84)
Ioduro des- pués de ex- traer con al- cohol isoamí- lico	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 N (Siguiendo método des- cripto en (84)(b))	450	0,022	Potón- etro Leitz- Rouy	(84)
Xilanol- Orange	$\text{HNO}_3$ 0,08 N 0,12 N	530	0,014	Hitachi Modelo EPU2A	(7)
Acción cata- lítica del Bi sobre la reacción ác. molibdo-fosfórico- ác. ascórbico	$\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,22M	725	0,016	Beck- man DU	(5)
Figueras	$\text{HNO}_3$ ó $\text{HClO}_4$ 1 M	470	0,022		(82)
Torin	$\text{HClO}_4$ 0,02 M	535	0,022(c) 0,011(d)	Spec- tronic "20"	Este tra- bajo

- (a) Volumen fase acuosa / Volumen fase orgánica = 1  
 (0,1% KOK, 0,1%  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  2%), Solución de divizón  
 0,001% en  $\text{CCl}_4$ .
- (b) Volumen fase acuosa / Volumen fase orgánica =
- (c) Procedimiento A
- (d) Procedimiento B

## - CAPITULO VII -

## MÉTODOS SEPARATIVOS PARA LA DETERMINACION DE TRAZAS DE BISMUTO

## (A) ANTECEDENTES EXISTENTES:

Vista la necesidad de etapas separativas previas para la aplicación de cualquiera de los métodos absorciométricos en la región visible del espectro propuestos para la determinación de bismuto, se plantea la necesidad de aplicar una serie de etapas separativas (las menos posibles, compatibles con los propósitos perseguidos) que nos permitan la determinación específica frente a prácticamente cualquier interferencia.

En líneas generales puede decirse que la separación de micro y sub-micro cantidades de bismuto se ha circunscripto a técnicas de precipitación (incluyendo electrólisis), extracción con solventes no acuosos o intercambio iónico.

Los métodos de precipitación abarcan el clásico método del sulfuro (89), la precipitación con hidróxido usando el óxido hidratado de hierro o aluminio como coprecipitante (90), coprecipitación con hidróxido de amonio a  $\text{pH}=9$  (igual coprecipitante) (91); combinación de la coprecipitación con hidróxido y reducción con  $\text{Sn (II)}$  (92); coprecipitación como sal básica con dióxido de manganeso hidratado (93) (94, 95). Los métodos separativos de base eléctrica propuestos, comprenden electrólisis interna (96) (97), depósito sobre cobre metálico (98) y electrólisis a potencial controlado (99). Recientemente DESCHAMPS y BONNAIRE (100) han propuesto el uso de electrólisis interna para la separación específica de bismuto de antimonio y plomo.

Los métodos de extracción líquido-líquido han recibido aplicación preferente en la separación de micro y submicrocantidades de  $\text{Bi(III)}$ . Los más empleados comprenden el uso de ditizona (101)(102) o cupferron (103). Otros, de reciente proposición, extraen el  $\text{BiI}_3$  o los complejos iodo-ácidos con solventes oxigenados (104).

JACKWERTH y SPECKLER extraen los complejos iodo-ácidos en medio nítrico por medio de ciclohexano o TBP (105). RUSEV y BAZHANOVA proponen el uso de derivados de la ditizona para la extracción de bis

muta (106)

Los métodos de separación de bismuto por intercambio iónico comprenden el uso tanto de resinas catiónicas como aniónicas. La aplicación de las primeras (107) (108) es, aparentemente, menos promisoria que la aplicación de resinas intercambiadoras de aniones. El impulso experimentado por estas últimas se debe en gran parte a los exhaustivos trabajos de KILBIS y LINDSEY (109) sobre la absorción de complejos cloro-ácidos en resinas aniónicas fuertes tipo Dowex 1. Recientemente ha recibido preferente atención en el aspecto de aplicación (110) (111), ubicándose al bismuto entre los elementos con idénticos en ciertos esquemas separativos basados en intercambio aniónico en medio clorhídrico.

Los métodos de destilación para la eliminación de una serie de interferencias en la determinación de bismuto, no han merecido la atención amplia que su utilidad sugiere. BRIGHL y colaboradores (112) y COPPIN y PRICE (113) aprovechan la volatilización de los bromuros de arsénico, antimonio y estano en la determinación de bismuto en aleaciones con base de plomo o estano (tiourca como reactivo). VASSOSI (114) hace frecuente uso de destilaciones en medio ácido y ácido-oxidante en la secuencia de separaciones que imponen sus sistemas de análisis. Una amplia fuente de información disponible sobre la volatilización de elementos por mezclas de ácidos, está reunida en el trabajo de HOFFMAN y LUNDELL (115).

#### (B) MÉTODOS APLICADOS DE EL PROCEDIMIENTO ACTUAL:

##### (a) ELIMINACION DE INTERFERENCIAS POR VOLATILIZACION.

Estos métodos de volatilización dan resultados, en la mayoría de los casos, superiores a los de otros métodos de separación para los elementos que corresponden a esta categoría. Como regla puede decirse que grandes cantidades de elementos extraños no interfieren en la separación de trazas por volatilización. Estas virtudes, sumadas al hecho de la frecuente utilización del ataque ácido de la muestra en la iniciación de un análisis, decidió incluir la separación de elementos destilables en la serie de etapas separativas a estudiar.

El método de separación de elementos destilables por ácidos comprende, de acuerdo con el esquema propuesto por VINCOSI (114), las siguientes etapas:

- (1) una primera destilación separando totalmente osmio, rutenio y germanio (parte de selenio, mercurio, renio y pequeñas cantidades de otros) (116) (117) (118).
- (2) una segunda destilación en la que se elimina totalmente renio, selenio, mercurio, arsénico, antimonio y estaño (119)(120)(121) (122)(123)(124).

En (1) se emplea una mezcla de ácido nítrico, perclórico, sulfúrico y clorhídrico, permitiendo el ataque de la muestra y destrucción de materia orgánica a la vez que se descomplejan en gran parte, los posibles complejos presentes. En (2), etapa que consiste principalmente en la volatilización de los respectivos halogenuros, se utilizan ácidos clorhídrico y bromhídrico.

En la segunda separación o destilación se menciona la pérdida de "alijo de bisauto" (114). HOFFMAN y LUDWELL (115) indican los siguientes porcentajes de pérdida para 20-100 mg de bismuto a 200-220°C (°)

Mezcla ácida	Pérdida % de Bi (III)
HCl-HClO <sub>4</sub>	0,1
HBr-HClO <sub>4</sub>	1,0
HCl-HClO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0
HBr-HClO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0
HCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0
HBr-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0

De los resultados de HOFFMAN y LUDWELL cabe suponer que el bismuto forma un bromuro ligeramente volátil y que un error de 1% en la etapa de volatilización es completamente tolerable en el orden de concentración a trabajar. Tal error, además, se ve ampliamente compensado por la ventaja que reporta la remoción de serias interferencias.

Utilizando el método del PN para la determinación, se hicieron ensayos de destilación en tubo abierto (cuarzo) ayudando con soplado. Los ensayos se verificaron para distintas cantidades de

(\*) Las técnicas empleadas por VINCOSI (114) difieren, en detalle, de las empleadas por HOFFMAN y LUDWELL (115)

bismuto, diferentes mezclas de ácido (excepto  $H_2SO_4$ ) y en presencia de interferencias capaces de formar compuestos volátiles por destilación ácida. Los ensayos se hicieron llevando a humos perclóricos, enfriando y repitiendo la evaporación con la correspondiente mezcla ácida. Tal operación fue necesario repetirla al menos 3 o 4 veces para obtener resultados satisfactorios (Ver TABLA 5). El volumen de mezcla ácida utilizado en cada operación fue de aproximadamente 2 a 3 ml. Durante el calentamiento con semi-micro mechero se cuidó particularmente, evitar zonas de recalentamiento y al final de las evaporaciones se prefirió soplar fuera del mechero manteniendo la mezcla ácida a la temperatura conveniente por calentamiento intermitente. El residuo perclórico final (de aproximadamente 0,5 ml) una vez frío fué diluido a 2-3 ml con agua de-ionizada y neutralizado con gotas de una solución concentrada de hidróxido de sodio, ajustando finalmente el medio al pH adecuado para la determinación absorciométrica de bismuto por el método del Tñ. Los resultados de estos ensayos son resumidos en la TABLA 6.

El uso de  $H_2SO_4$  en las destilaciones permite obtener temperaturas más altas, facilitando el ataque y la eliminación más rápida de elementos destilables. Este ácido no fué utilizado por la seria interferencia que cantidades mayores a los 10 mg de  $SO_4^{2-}$  producen en el método del Tñ.

Los resultados de la TABLA 6 confirman que los errores introducidos por la etapa de evaporación caen dentro de la magnitud aceptable y compatible con los errores experimentales del método absorciométrico del Tñ. De los nueve elementos que se eliminan en la etapa descrita (destilación ácido-oxidante) 5 son interferencias de consideración en el método del Tñ y en especial el <sup>rutenio con un</sup> límite de tolerancia de 10  $\mu g/25$  ml. Antimonio y estañio le siguen en orden de efecto interferente. Arsénico con un límite de 0,3 mg y mercurio con 2,5 mg que evidencian una mayor tolerancia con los otros elementos eliminables por destilación ácida.

NO las mezclas de  $HNO_3-HCl-HClO_4-H_2SO_4 + Bi$  como primera etapa y ulterior destilación con  $HCl-H_2O$ , fueron ensayadas determinan-

di bismuto per 1 (25). Contratti  
se occorre di 99.0 r 1 c. 100. 100  
Bi.

Tabla 5.- Determinación de Bi(III) por el método del Porfirin después de someter la muestra a destilaciones según detalles descritos en el texto. Los resultados corresponden a promedio de tres determinaciones individuales.

Mezcla ácida	Bi agregado µg	Elemento extraño	Bi encontrado µg
HCl-HClO <sub>4</sub>	0,0	-	0,2
	20,0	-	19,1
	100,0	-	99,6
HBr-HClO <sub>4</sub>	0,0	-	0,0
	20,0	-	18,0
	100,0	-	98,3
HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	0,0	-	0,0
	20,0	-	19,8
	100,0	-	100,0
HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> (HCl, HBr) <sup>4</sup>	0,0	-	0,1
	20,0	-	18,7
	100,0	-	98,5
	0,0	0,3: 5 µg	0,3
	20,0	" "	20,2
	100,0	" "	100,1
	0,0	Ru: 10 µg	0,0
	20,0	" 10 µg	20,0
	100,0	" "	101,0
	0,0	Ge: 10 µg	0,0
	20,0	" "	18,2
	100,0	" "	98,4
	0,0	Te: 5 µg	0,3
	20,0	" "	18,9
	100,0	" "	97,9
	0,0	Se: 10 µg	0,0
	20,0	" "	19,0
	100,0	" "	98,0
	0,0	Hg: 10 µg	0,0
	20,0	" "	18,7
	100,0	" "	100,0



TABLA 5 (Continuación)

0,0	no, 10 mg	0,0
20,0	" "	17,9
100,0		98,4
<hr/>		
0,0	no 5 mg	0,5
20,0	" "	20,1
100,0	" "	100,3
<hr/>		
0,0	ob	0,0
20,0		19,0
100,0		99,0

(b) ELIMINACION DE INTERFERENCIAS POR ADSORCION-ELUCION CON RESINA ANIONICA PUL. TL (DOWEX 21K) Y ULTERIOR ELUCION CON DITIZONA.

Para la reducci3n de la concentraci3n de las interferencias restantes a niveles inferiores a los l3mites de sensibilidad indicados por la TABLA 3, posibilidades preliminares fueron surgidas por los trabajos de KRAMER y NELSON (109)(125)(126) sobre adsorci3n, en resinas an3nicas fuertes, de diversos elementos en soluciones de 3cido clorh3drico.

Asi, operando a baja concentraci3n de 3cido (0,24 M HCl) (109)(125)(126), Y, Sc, Lant3nidos, Bi (III) y Bi (IV), Zr, Hf, Th, V(IV) y V (V), U(VI) y U(IV), Fe (III), Ga e In, solo configurando serias interferencias en la determinaci3n de bismuto por TN, ser3an eliminados al pasar la soluci3n por una columna de caracter3sticas apropiadas, cargada con resina an3nica fuerte. Cobalto (II) y plomo, que interfieren por arriba del ng, Cu(II), y Al, con l3mites cercanos a los 0,5 ng, son eliminados en la misma operaci3n. Bismuto queda fuertemente adsorbido como clorocomplejo en esas condiciones. La adsorci3n de bismuto se hace m3xima a la menor diluci3n compatible con la hidr3lisis, mientras que la adsorci3n disminuye gradualmente al aumentar la concentraci3n de HCl. En cualquier concentraci3n de 3cido, el valor de D ( $\phi$ ) es suficientemente grande como para tener valor anal3tico.

Otros elementos, tales como Ir (IV), Pd(II), y Pt (IV) son retenidos fuertemente por la resina junto con el bismuto. Igual observaci3n puede hacerse para Ag y Au que interfieren por arriba del ng. Estos elementos han demostrado permanecer suficientemente retenidos en la resina como para permitir una separaci3n de bismuto en ellos, en condiciones que el Bi (III) es convenientemente eluido (ver TABLA 6).

La eluci3n con HCl del bismuto retenido como complejo cloro-3cido es impracticable, debido al valor de D para concentraciones entre 0,2 y 12 M HCl.

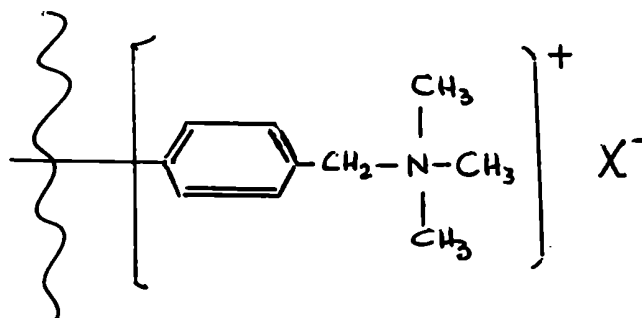
La eluci3n en una banda o tr3nficoriamente angosta puede lograrse ( $\phi$ ) D coeficiente de distribuci3n Bi (III) por Kg. de resina seca / Bi(III) por litro de soluci3n.

con ácido sulfúrico 1 M (126). Sin embargo el bismuto aparece recién después de haber pasado un volumen apreciable de eluyente; tal comportamiento puede atribuirse a la necesidad de convertir la columna a su forma bisulfato antes que el bismuto pueda pasar a solución. Un eluyente efectivo, a estranda banda angosta y rápida renovación, lo constituye una solución 1 M en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 1 M  $\text{NH}_4\text{F}$ . En este medio, el bismuto existe, aparentemente, como complejo fluorácido el cual no se adsorbe en forma significativa bajo las condiciones particulares de análisis (133).

En el presente trabajo se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M en la mayoría de los ensayos, pero conviene recalcar que todas las precauciones necesarias para el acondicionamiento de la solución, previa determinación absorciónística, la mezcla de cloruro y fluoruro de amonio aparecen como igualmente útil para los fines de elución. Se prefirió el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por ofrecer ciertos detalles prácticos (en la renovación) que facilita el análisis en las condiciones de trabajo aquí mencionadas.

La resina utilizada en estas experiencias fue DOWEX 21K (127), del tipo aniónico fuerte y grado de entrecruzamiento (% de divinilbenzeno) no definido. Su capacidad y cambio de volumen son comparables a una resina con un 6% de grado de entrecruzamiento. La forma física de estas resinas es de esferas con un tamaño ("mesh size") de malla ASTM 50-100. Presenta gran permeabilidad y las condiciones de equilibrio se logran con mayor rapidez que con otras resinas de igual tipo.

La Dowex 21K pertenece al llamado "Tipo I" de resinas aniónicas, en el cual los cuatro sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno son tres grupos metilo y un grupo polimérico bencilo:



La resina en su forma cloruro ( $X^- = Cl^-$ ) presenta buena estabilidad térmica hasta por lo menos  $150^\circ C$ , pero se destruye en presencia de agentes reductores conteniendo azufre. En solución caliente de nítrico 15% sufre oxidación, siendo perfectamente estable a la acción de solventes orgánicos comunes.

Previamente al cargado de las columnas, el producto comercial fué sometido a purificación por repetido lavado con agua destilada, alcohol etílico-acetona (1:1), tetracloruro de carbono, alcohol etílico-acetona (1:1), agua de-ionizada, solución de ácido nítrico al 10%, agua de-ionizada, solución de hidróxido de sodio al 10%, agua de-ionizada y finalmente con solución de HCl 0,24 N hasta total conversión de la resina a su forma cloruro. Con este tratamiento, de características similares al aplicado para la preparación de resinas del llamado "grado analítico" (128), se consideró a la resina en condiciones de uso.

Las columnas utilizadas fueron de las características ilustradas en la FIGURA 14. Ensayos de orientación demostraron que la cantidad total de resina necesaria para lograr los fines perseguidos es de 1,4 g aproximadamente (resina en su forma cloruro, secada a peso constante a  $110 \pm 5^\circ C$ ). La velocidad de pasaje de las soluciones por la resina fué de 1-2 ml por minuto.

Luego del pasaje por la resina se consueñó realizar una extracción con ditizona en medio básico ( $pH \sim 10$ ) conteniendo cianuro y citrato, con el objeto de obtener una mayor purificación del bismuto y eliminar, al mismo tiempo, la interferencia de iones sulfato en la determinación absorciónétrica con  $Mn$ . Ya se ha mencionado a la ditizona como agente quelatizante ampliamente utilizado en etapas de separación por extracción líquido-líquido, a un  $pH$  de 10 y en las condiciones discutidas por SANDALL, (17) (86), sólo acompañan al bismuto indio, estaño (II), plomo y talio (I). El Tl (I) no interfiere en la determinación con  $Mn$ ; plomo, estaño e indio son, a distintos límites de tolerancia, interferencias en ese método, pero la separación combinada de destilación-pasaje por resina y gelación, reduce a límites tolerables la presencia de por lo menos 10  $\mu g$  de cualquiera de los elementos interferentes nombrados.

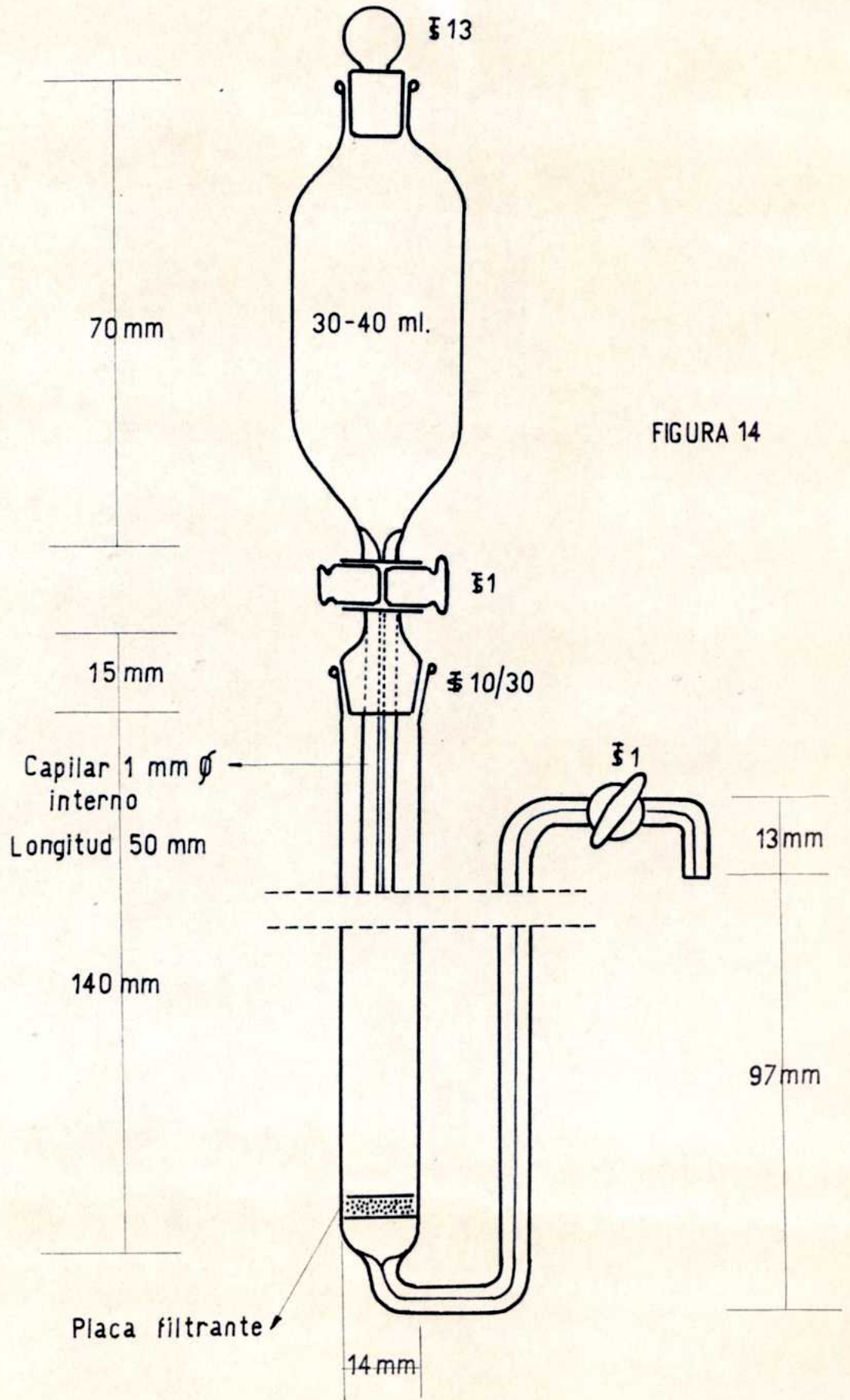


FIGURA 14

## - CAPITULO VIII -

PROCEDIMIENTO GENERAL PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE BISMUTO  
( Y NOTAS COMPLEMENTARIAS)

La serie de determinaciones, cuyo resumen se presenta en la TABLA 6, comprendió la siguiente secuencia de operaciones aplicadas a la muestra

1. Ataque y destilación ácido-oxidante según lo descrito anteriormente (a residuo perclórico húmedo).
2. Dilución del residuo a 15 ml haciéndolo a 0,24 M en HCl. Pasaje del residuo por la columna cargada con la resina de intercambio iónico.
3. Lavado de la columna con 30 ml de HCl 0,24 M .
4. Elución del bismuto, adsorbido en la etapa 2, con 40 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
5. Evaporación del líquido eluido a abundantes humos sulfúricos (residuo no mayor de 0,5 ml).
6. Neutralización del residuo ácido y extracción del bismuto por agregado de 25 ml de una solución acuosa básica de difeniltio-carbazona (ditizona) (4) y equilibración repetida ( 1 minuto de agitación) con 3 porciones de 5 ml c/una de tetracloruro de carbono (solvente de grado técnico lavado con agua de-ionizada y posteriormente destilado sobre OCa). Las porciones de solvente orgánico fueron reunidas y lavada con agua de-ionizada, descartando las aguas de lavado.
7. Evaporación del solvente y destrucción de materia orgánica por repetido tratamiento con HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>. El residuo perclórico fué neutralizado con hidróxido de sodio y se aplicó el método del TN para la determinación final de bismuto.

Alternativamente se retroextrajo el bismuto a la fase acuosa por equilibración (3-5 minutos de agitación) con 15 ml de HCl 2 M. La solución clorhídrica fue evaporada y el HCl expulsado por agregado de HClO<sub>4</sub> y evaporación a humos perclóricos (residuo no mayor de 0,5 ml).

Ambos procedimientos dieron resultados satisfactorios.

La serie de operaciones mencionadas condujo a una recuperación promedio para bismuto en solución pura (10 determinaciones individuales) de 98,8% y una desviación promedio de 1,3% (desviación "standard" = 1,6%).

(°) Una solución acuosa conteniendo por litro: 207 ml de hidróxido de amonio (densidad = 0,9g/cm<sup>3</sup>), 3 gramos de KCN, 3 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y 250 gramos de citrato de amonio, fue purificada de metales pesados por repetidos lavados con soluciones de ditizona (E. Merck, grado cromatográfico) en CCl<sub>4</sub> hasta que en la fase orgánica quedó ditizona en exceso. El pH de la solución fué de aproximadamente 10. La solución acuosa alcalina de ditizona obtenida de esa manera fué conservada en frasco de polietileno recubierto con papel de aluminio y en el refrigerador (temperatura: 4° C). Esta solución fue empleada para la extracción de bismuto.

#### NOTAS COMPLEMENTARIAS:

##### 1) EXTRACCIÓN DE INDIO COMO BROMURO:

Previo al empleo de resinas de intercambio, y siendo el indio seria interferencia tanto para la ditizona como para el TN, se intentó su extracción como bromuro de soluciones 4 M HCl-3 M HBr, utilizando acetato de etilo como solvente. El acetato de etilo fué previamente saturado en 4 M HCl- 3 M HBr (130)(131)(132). Los resultados mostraron una separación incompleta para 10 mg de indio y muy poca reproducibilidad en los resultados. Al incrementar la concentración de HBr en la fase acuosa se tropezó con inconvenientes de miscibilidad entre la fase acuosa y la orgánica.

Reemplazando el acetato de etilo por acetato de isoamilo se obtuvieron resultados bajos para la recuperación de bismuto, aunque mayor reproducibilidad. Con metil-isobutil-cetona (MIBK) como solvente se obtuvieron los mejores resultados de esta serie de ensayos. En todos los casos la cantidad de indio remanente en la fase acuosa correspondía a aproximadamente 10 µg de Bi según determinación con TN, las pérdidas de bismuto por extracción alcanzaron a un 10% y en las mejores condiciones hasta un 0,5% de indio permanecía en la fase acuosa. Estas observaciones, paralelas a las

hechas por OHTSHI y ISHIBATAHI (87) llevaron a la conclusión que sería prácticamente imposible la separación de 10 ng de In, por ejemplo, de 100 µg de Bi.

Los resultados con resinas mostraron una neta separación de esta interferencia.

2) APLICACION DEL METODO SEPARATIVO: DISTRIBUCION-INTERCAMBIO IONICO EXTRA ACCION, COMO ETAPA PREVIA A LA DETERMINACION DE BISMUTO CON IODURO (3) O CON DITIZONA (129).

En ciertos ensayos adicionales, el bismuto fue determinado por el método del yoduro (3) directamente después de la elución. Otros ensayos con igual criterio se realizaron empleando la ditizona como reactivo analítico (129). Por estas determinaciones se pudo inferir que la separación de plomo en 0,24 M HCl no es total y el resto de plomo (estimado en alrededor de 100 µg para un contenido original de 10 ng) produce seria interferencia en la determinación con ditizona. Un segundo pasaje de la solución por la columna elimina la interferencia de plomo en el método de la ditizona. Si en vez de operar en medio HCl 0,24 M se lo hace a concentración mayor a 8 M, un solo pasaje es suficiente para la remoción total de plomo. Indio y talio (I) que muestran adsorción despreciable en 0,24 M HCl, son reducidos, por pasaje por la columna, a niveles inferiores al límite de interferencia en la determinación absorción métrica de bismuto con ditizona.

Los resultados obtenidos aplicando la ditizona como reactivo, más los obtenidos aplicando el yoduro, muestran que la separación con resina, combinada con la evaporación ácida, permitirá la obtención de bismuto en el suficiente grado de purificación como para la determinación específica del mismo por los mencionados reactivos.

3) APLICACION DEL METODO SEPARATIVO PROPUESTO EN PRESENCIA DE ELEMENTOS HIDROLIZABLES EN 0,24 M HCl.

En el caso de elementos altamente hidrolizables como Nb y Ta, u otros no tan críticos como W y Mo, la separación en resina deberá llevarse a cabo en medio 0,24 M HCl-1M HF (133) (134) (135) y posible elución del bismuto con 1 M HF. La presencia de HF no afecta



considerablemente la adsorción de los complejos cloro-ácidos de bismuto (el valor de  $D$  es menor que para  $0,24 \text{ M HCl}$ , pero aun suficientemente grande como para permitir completa adsorción de bismuto). Los complejos fluor-niobio, -tantalio, -tungsteno y/o niolibdono presentan, en esas condiciones, un aumento considerable en la capacidad de adsorción con respecto a la retención indeterminada, debida al fenómeno de hidrólisis, en medio clorhídrico de baja concentración.

Para el proceso de elución, se recomienda como preferible el uso de ácido fluorhídrico, ya que el bismuto como fluor complejo parece presentar baja adsorción mientras que, a la vez que se superan problemas de hidrólisis, el Nb, Ta, W y Mo permanecerán retenidos en la resina.

La necesidad de trabajar con material especial, debido a la presencia de concentraciones considerables de HF, impidió la posibilidad de probar este sistema, por lo que queda pendiente de confirmación experimental para tener una idea definitiva respecto a la efectividad de esta variante.

#### 4) OBSERVACIONES SOBRE EL "LIMITE CAMBIO" DE TN- y TN-Bi EN RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.

Estudios con resinas de intercambio fueron también aprovechados para establecer si el compuesto coloreado TN-Bi es intercambiable en resinas catiónicas y aniónicas. Pasando la solución del compuesto coloreado a través de una columna cargada con resina Dowex 21K (aniónica fuerte), en su forma cloruro, el compuesto pasa sin ser retenido por la resina, mientras que, el TN en exceso queda adsorbido. Usando resina Amberlite IMA 120, resina catiónica fuerte en su forma hidrógeno, tanto el compuesto coloreado como el reactivo pasan sin observarse retención apreciable.

Si bien de estos ensayos no pueden extraerse conclusiones definitivas; aparentemente hay que descartar la formación de compuestos neutros, debido a la no extracción con solventes no polares tipo  $\text{CCl}_4$ . En caso de admitir la formación de un anión, de acuerdo al comportamiento frente a resinas, éste deberá ser suficientemente grande como para no ser retenido por la resina.

TABLA 6. Determinación absorciónétrica de bismuto por el método del TH, en presencia de elementos interferentes, previo sometimiento de la muestra a las etapas separativas enumeradas en la página 34.

Los ensayos se hicieron: a) por pasaje directo de la solución a través de la columna sin evaporación ácida previa; b) con previa evaporación con ácido sulfúrico (residuo final no mayor a 0,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado); c) con previa evaporación con ácido perclórico (residuo final no mayor de 0,5 ml).

Elemento	Agregado como	Determinaciones sin evaporación previa		Determinaciones con evaporación ácida previo al pasaje por la resina			
		Bi agregado (µg)	Bi encontrado (µg)	Residuo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Residuo HClO <sub>4</sub>	
				Bi	Ag. Ricnc.	Bi	Ag. Ricnc.
		0,0	0,2			0,0	0,0
			0,2				0,0
		50,0	49,5			100,0	99
			49,0				99,0
		100,0	99,8			50,0	48,0
			99,4				49,2
		5,0	4,9				
			5,1				
Indio (10 mg)	InCl <sub>3</sub>	0,0	0,2			0,0	0,4
			1,0				0,5
		50,0	51,0			50,0	48,0
			50,8				49,0
		5,0	4,9			100,0	99,0
			5,2				98,8
		100,0	99,4				
			99,0				
Plomo (10 µg) <sup>(a)</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	0,0	b	b	0,0	0,0
			0,2			50,0	50,0
		50,0	48,0				51,0
			48,0			100,0	99,0
			48,5				99,0
		100,0	97,5				
			99,0				

TABLA 6 (Continuación)

Hierro (III) (10 µg)	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	0,0			0,0	0,0
			0,2			50,0	48,1
		5,0	4,0				48,0
			4,0			100,0	98,3
		50,0	48,0				97,9
			48,0				
		100,0	97,0				
			98,5				
			98,0				
<hr/>							
Cromo (VI) (10 µg)	K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> (c)	0,0	0,0				
		50,0	50,0				
			50,0				
		100,0	98,0				
			96,0				
			99,0				
<hr/>							
Cromo (III)	Reducción de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> con HCl-al cohol etí lico	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
			1,0	50,0	49,0	50,0	50,0
		5,0	4,9		49,8		50,0
			5,0	100,0	101,0	100,0	102,0
		50,0	48,8		101,0		100,0
			49,5				
	100,0		102,0				
			101,0				
<hr/>							
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> (0,25 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado) (e)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1		
		50,0	49,5	50,0	50,0		
			50,2		49,0		
		100,0	99,5	100,0	99,0		
			99,0				
<hr/>							
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5ml solución concentrada) (e)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50,0	50,0	50,0	48,7		
			49,4	100,0	99,3		
		100,0	99,0				
			98,0				
<hr/>							
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (10,6 µg)	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0,0	1,0			0,0	2,0
		50,0	47,5				1,0
			48,2			50,0	47,4
		100,0	98,0				48,0
			97,5			100,0	97,5
					97,5		

TABLA 6 (Continuación)

Plata (d) 10 mg	AgNO <sub>3</sub>	0,0	0,8			0,0	0,4
			0,2				0,9
		50,0	45,5			50,0	48,0
			47,0				48,0
		100,0	97,0			100,0	96,0
			95,0			97,2	
			96,5				
<hr/>							
Platino (IV) 10 mg	PtCl <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	0,0	1,0	0,0	0,5	100,0	102,0
			0,7		1,0		103,0
		50,0	48,0	50,0	47,5		
			47,5		51,0		
		100,0	98,0	100,0	48,8		
			101,0				
			97,2		98,3		
<hr/>							
Oro (10 mg)	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0	1,0	0,0	2,0		
			1,0		1,0		
		100,0	99,0	50,0	45,0		
			99,0		50,0		
				100,0	47,0		
			95,0				
			97,0				
			99,0				
<hr/>							
Zr (5 mg) (f)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
			0,1		0,0		0,2
		100,0	98,0	100,0	41,0	50,0	48,0
			98,2		50,0		49,2
						100,0	99,0
					97,9		
<hr/>							
Zr (1 mg)(f)				100,0	46,8		
					43,0		
<hr/>							
Ce(IV) (10 mg)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	0,9	0,0	5,1	0,0	4,0
			2,0		4,0		3,0
		100,0	101,0	50,0	55,0	100,0	103,0
					52,0		101,0
				100,0	102,0		
			101,4				
<hr/>							
Ce(III)(10 mg)	Reducción de Ce(IV) por <u>bulli-</u> <u>ción</u> con HCl	0,0	0,4				
			0,5				
		50,0	49,2				
			51,0				
		100,0	100,0				
	101,3						

Iridio (IV)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	1,0
2 mg		100,0	98,0				2,0
			98,0	100,0	50,0	50,0	51,0
					52,0	100,0	102,0

---

Iridio (IV)		0,0	2,0
1 mg			1,0
		50,0	53,0
			51,0
		100,0	98,0
			100,0

TABLA 6 (Continuación)

Iridio (IV)						
2 mg				0,0	1,0	
					1,0	
				50,0	51,0	
					51,0	
				100,0	100,0	
					100,2	
<hr/>						
Paladio (II)	como complejo	0,0	0,0	0,0	0,0	
10 mg	clorofénico	100,0	97,0	50,0	46,0	
			98,0		45,0	
				100,0	95,0	
					95,0	
<hr/>						
Rodio (10 mg)	$RhCl_3 \cdot 4H_2O$	0,0	1,0		0,0	2,0
			0,7			1,4
		50,0	49,2		50,0	49,5
			50,1			50,2
		100,0	99,0		100,0	99,0
			100,0			98,6
<hr/>						
Torio (10 mg)	$Th(NO_3)_4$	0,0	0,0		0,0	0,0
			1,0			1,1
		50,0	50,0		50,0	48,2
			50,1			48,0
		100,0	99,0		100,0	96,5
			100,0			97,6
						98,5
<hr/>						
Telurio (VI)	$Na_2TeO_4$	0,0	0,0		0,0	2,0
10 mg			0,0			1,3
		100,0	100,0		50,0	50,0
			100,0			49,5
					100,0	103,0
						101,0
<hr/>						
Scandio (5 mg)	$Sc_2O_3$ disuelto en gotas de $HClO_4$	0,0	0,0		0,0	1,0
			1,0			1,5
		100,0	98,0		50,0	47,0
			98,2			46,8
					100,0	97,0
						98,0

TABLA 5 (Continuación)

Berilio (5 mg)+ Aluminio (5 mg)	Hidróxido de berilio disuel- to en HClO <sub>4</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,0 50,0 100,0	0,0 0,9 47,0 49,0 97,0 96,0 96,0
Magnesio (2 mg)+ Calcio (2 mg)+ Estroncio (2 mg)+ Bario (2 mg)	Como cloruros	0,0 50,0 100,0	0,0 1,0 49,0 49,5 99,0 99,0
Uranio (10 mg)	Como UO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0,0 100,0	0,0 0,0 101,0 50,0 100,0 3,0 2,0 54,0 50,0 102,0 103,0

- (a) Algo de Pb<sup>++</sup> pasa en la elución de Bi (III) con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M pero la cantidad es menor al mg. El plomo interfiere en el método todo del Torín por arriba del mg.
- (b) La formación de PbSO<sub>4</sub> provoca inconvenientes.
- (c) Con el tiempo hay reducción de Cr(VI) adsorbido en la resina a Cr(III) el cual es sólo muy ligeramente adsorbido. Si la determinación no se hace razonablemente rápido - dejando transcurrir más de 10 horas el Bi y el Cr(VI) adsorbidos - el Cr(III) aparece en la etapa de elución excepto que se prolonguen los lavados con HCl 0,24 M. Si Cr(III) acompaña al Bi en la elución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, al llevar a humos sulfúricos aparecen pp. de sulfatos de cromo, insolubles, que crean inconvenientes.
- (d) Hay pp. de AgCl el que queda retenido mecánicamente en la resina.
- (e) Estos ensayos se hicieron con el objeto de determinar cual sería la cantidad tolerable de sulfúrico en caso de llevarse a un residuo sulfúrico. Hasta 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado en el residuo, no molestan la recuperación de bismuto. Este resultado concuerda con la observación que una concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> menor a 1 M y dentro de un volumen menor a los 15 ml no afectaría la adsorción-elución propuesta.
- (f) La formación de sulfatos complejos de zirconio parecen complejar al Bi (III). Si complejamiento se produce al llevar a humos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estos resultados aconsejan adoptar la volatilización llevando a residuo perclórico, tratando de evitar sulfúrico en esta etapa.

## - CAPITULO IX -

## CONCLUSIONES

De lo expuesto en las páginas precedentes resultan las siguientes conclusiones:

- 1) La separación de interferencias por medio de destilación ácido-oxidante y la posterior aplicación de resinas de intercambio aniónico fuerte, permiten una adecuada preparación de la muestra (con eventual extracción con ditizona en medio alcalino) para la determinación de bismuto con yoduro o Torín como reactivo.
- 2) La ditizona, reactivo más sensible para la determinación absorciónétrica de bismuto en la región visible del espectro, es recomendable para la determinación de cantidades menores a los 10 ug de Bi. El uso de resinas aniónicas fuertes, tal como se discute en el texto, permite la eliminación de indio, talio (I) y plomo, que junto con estaño (II) son las interferencias más serias en la determinación con ditizona en medio básico conteniendo cianuro y citrato.

El estaño puede eliminarse satisfactoriamente por volatilización como bromuro en medio ácido. Es decir que la combinación de las etapas separativas discutidas en este trabajo permiten obtener bismuto en suficiente grado de purificación como para determinar específicamente con ditizona.

- 3) Por su sensibilidad el método del Tl, propuesto y estudiado en este trabajo, se encuentra ubicado en un plano de igualdad con otros métodos absorciónéricos (yoduro, Xylonal Orange, etc.) para la determinación de bismuto. Igual observación puede hacerse con respecto a las interferencias, con la salvedad de que el Torín (TN), de acuerdo con este trabajo, es el único método a una amplia investigación sistemática en este aspecto. Por su sencillez y la estabilidad de la absorbancia supera al del yoduro y al de la reducción catalítica del ácido fosfeno-





## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Serie de publicaciones aparecidas en "The Science Reports of the Tohoku University, Series 1, Vol. XLI and XLII, 1957, 1958", por S. Hakonou, K. Seto, H. Umebayashi, S. Tamura y H. Suzuki, con el título general "Analytical Chemistry of traces of elements and mineral constituents in biological materials".
2. Handbook of Chemistry and Physics, 41 Ed., 1959-1960, p. 1520.
3. E.B. SANDALL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, pág. 331 y subsiguientes.
4. A.T. PILLIPANKO, I.P. SEMEN, Zhur. anal. Khim. (USSR), 13, 1 (1958).
5. E.B. SANDALL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, págs. 339-340.
6. R.H. CAMPBELL, H.G. LAMBSON, Anal. Chem., 32, 54 (1960).
7. H. OHISHI, K. ISHIMIZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1581 (1960).
8. K.L. CHANG, Talanta, 5, 254 (1960).
9. S. DOTREY, J. VINCIGAS, Coll. Czech. Commun., 25, 1148 (1960).
10. E. POPOR, V. JUNIA, L. POPA, L. KOHAN, Rev. Chim. Bucarest, 6, 341 (1960).
11. M. I. MIKHAILENKO, Pam. KHIM. (Kiev), 15, 22 (1960).
12. K. MATANO, A. KAWASE, Trans. Natl. Research Inst. Metals (Tokio), 1, 69 (1959).
13. M. ISHIBASHI, Y. YAMAGUCHI, K. HIRAO, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 36, 24 (1958).
14. Y. YAMAMOTO, Bunsshi Kagaku, 8, 513 (1959).
15. Y. YAMAMOTO, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1256 (1959).
16. S. M. LISICKI, D. F. SOBIZ, Anal. Chem., 27, 1722 (1955).
17. E. B. SANDALL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd., Interscience Publishers, New York, 1959, pág. 332.
18. I. A. BOLEJKOVA, Zhur. anal. Khim. (USSR), 8, 270 (1953).
19. W. NIELSCH, G. SOBIZ, Anal. Chim. Acta, 11, 438 (1954).

20. E. B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd., Interscience Publishers, New York, 1959, págs. 196 y 330.
21. J. A. BISHOP, J. of Chem. Ed., 37, 411 (1960)
22. B.N. AFANAS'EV, A.V. URAL'SKAYA, Zavodskaya Lab., 15, 1177 (1949).
23. W. J. LANE, Tesis, Iowa State College (1957).
24. L. KOSTI, J. STLEPI, Inst. Repts. (Ljubljana) 3, 163 (1956); Actas d Congreso Internacional de Química Pura e Aplicada(Q. Analítica), Lisboa, 1, 174 (1957)
25. G. RADY, L. ERDEY, Z. anal. Chem., 152, 253 (1956).
26. R. VAIROSSI, Anales de quim. argentina, 47, 215 (1959)
27. H. A. HOFFOLA, Anal. Chem. Acta, en prensa (1962)
28. V. I. KUZNETSOV, Chem. rend. acad. sci. (USSR), 31, 898 (1941); C.A.B., 37, 845 (1943).
29. F.F. WELCHER, "Organic Analytical Reagents", Vol. IV, p. 73, D. VAN NOSTRAND Inc., New York, 1955.
30. Id. Id., Vol. IV, p. 49.
31. A. RICE, H. FOGG, C. J. HUB, J. Am. Chem. Soc., 48, 895 (1926)
32. F. FEIGL, P. KROMHOLZ, B. RAJHANI, Mikrochem., 2, 395 (1931).
33. H. A. LAITINEN, "Chemical Analysis", McGraw Hill, New York, 1960, p. 248.
34. J.F. FLAGG, "Organic Reagents", Interscience Publishers, New York, 1948, p. 108.
35. I.M. KOLTHOFF, E.B. SANDELL, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3rd Ed., The Macmillan Co, New York, 1952, p. 84.
36. V.I. KUSNETSOV, Zhur Obschei Khim (USSR), 14, 914 (1944).
37. E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, pág.844.
38. M.H. PERMY, W.H. BYERLY, P.F. THOMSON, Anal. Chem., 21, 1239 (1949)
39. L. FLYER, D. BRADSHAW, Analyst, 77, 154 (1952).
40. F.S. FRITZ, H.Q. FUELLER, Anal. Chem., 26, 1593 (1954).

41. H. WAGNER, *Mikrochim. Acta*, 1957, 19.
42. A.S. INGLIS, *Mikrochim. Acta*, 1956, 1834.
43. R. PUSCHEL, E. LASSNER, *Chemist-Analyst*, 49, 58 (1960); 49, 90 (1960).
44. V.T. ATHAVALE, G.S.P. IYER, M.M. TILLU, G.H. VAIDYA, *Anal. Chim. Acta* 24, 263 (1961).
45. H.D. BRITT, Jr., *Anal. Chem.*, 33, 969 (1961).
46. T.V. HEALY, P.L. BROWN, Atomic Energy Research Establishment (Gr. Brit.) Rept. AERE C/R 1277 (Novembre 1957).
47. A.D. HORTON, *Anal. Chem.*, 25, 1331 (1953).
48. J.K. FORMLER, G.J. RILEY, T.D. SMITH, *Analyst*, 82, 89 (1959).
49. A.D. HORTON, P.F. THOMPSON, F. J. MILLER, *Anal. Chem.*, 24, 548 (1952).
50. V.I. KUZNETSOV, *Zhur. Obshchei Khim.*, (USSR), 10, 1512 (1940).
51. V.I. KUZNETSOV, *Zhur. Anal. Khim.* (USSR), 3, 295 (1948).
52. L.P. ADAMOVIICH, E.T. ALEKSEVA, *Uchenye Zapiski, Kharkov. Gosudarst Univ. in. A.M. Ger'kogo*, 54 (1954); *Anal. Abstracts* 3, 2695 (1956).
53. P.F. THOMPSON, *Anal. Chem.*, 28, 1527 (1956).
54. J. CLINCH, *Anal. Chim. Acta*, 14, 162 (1956).
55. V.I. KUZNETSOV, *Doklady Akad. Nauk. (USSR)*, 95, 547 (1954); *C.A.* 48, 8629 (1954).
56. V.I. KUZNETSOV, *Zhur. Anal. Khim.*, (USSR), 14, 7 (1957).
57. P.G. LAUK, L. A. BROWN, U.S. At. Energy Comm., ERLCO-742, (Mayo 1958); *Nuclear Science Abstracts* 6, 886 (1959).
58. J.S. FRITZ, S.S. YAMMUR, *Anal. Chem.*, 27, 1461 (1955).
59. D.I. HITCHCOCK, A.C. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1812 (1937).
60. W.F. HILLEBRAND, G.E.F. LONBULL, H. A. BRIGHT, J.I. HOFFMAN, *Applied Inorganic Analysis*, 2nd. Ed., J. WILEY & Sons, New York, 1959, p. 237.
61. C.H. BYRD, C.V. BARNES, U.S. At. Energy Comm., ISC-456, June 1953; *Nuclear Sci. Abstracts* 8, 2772 (1954).

62. D.W. HARGERUM, C.H. BYRD, S.L. BLEED, C.V. BANKS, *Anal. Chem.*, 25, 1219 (1953).
63. H. LEVINE, F.S. GRIMALDI, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 14, 93 (1958).
64. D.L. DV REST, J.V. HANFEL, *Analyst*, 84, 312 (1959).
65. W.J. ROSS, J.C. WHELAN, *Anal. Chem.*, 31, 1847 (1959).
66. M. ANDJELKOVIC, D. RAJKOVIC, *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd., Geneva, 28, 210 (1958).
67. D. LEDENT, E. PICCIOTTO, G. POULART, *Bull. Soc. belge géol. paléontol., et hydrol.*, 65, 233 (1956).
68. J. KONKISH, P. ANTAL, *Z. anal. Chem.*, 173, 126 (1960).
69. E. JENNAIRE, H. JAMER, *Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, CEA-1227* (1959); *Nuclear Sci. Abstracts*, 14, 10438 (1960)
70. H.G. BELTON (Editor), "Analytical Absorption Spectroscopy", 3a. Impresión, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, págs. 314-315.
71. A. KINGDOM, *Z. anal. Chem.*, 115, 332 (1939).
72. E.B. SANDELLI, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" Interscience Publishers Inc., 3rd ed., New York, 1959, págs. 83-84.
73. J.H. YOE, A.L. JONES, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 111 (1944)
74. P. JOB, *Ann. Chim.*, (10) 9, 113 (1928); (11) 6, 97 (1936).
75. W.C. VOSBURGH, G.R. COOPER, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).
76. A.L. HARVEY, Jr., D.L. HANFEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4488 (1950).
77. F. MOELDBYE, *Acta Chim. Scand.*, 9, 299 (1955).
78. H.M. JONES, K.K. LINES, *J. Phys. Chem.*, 62, 1005 (1958).
79. H.M. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4485 (1959).
80. F.J.C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI, "The Determination of Stability Constants", McGraw Hill Book Company Inc., New York, 1961, págs. 47 u 53.
81. G.E. HICKENHIER, H. L. MOTPOLA, resultados no publicados. (1960).
82. E.B. SANDELLI, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, pág. 330.

83. H.A.MOTTOLA, E.B. SANDELL, Anal. Chim. Acta, 25, 520 (1961).
84. E. B. SANDELL, H.A. MOTTOLA, resultados no publicados (1959).
85. E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Interscience Publishers, New York, 1959, pág. 336 (Procedimiento B).
86. E. B. SANDELL, Ibid., pág. 162.
87. H. ONISHI, H. ISHIMIZU, Tal. Anal., 8, 753 (1961).
88. E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, págs., 337, 338 y 343.
89. E.B. SANDELL, Ibid, pág. 325.
90. A.I. KOROVIN, I.G. DEMLINOVA, Zavedskaya Lab., 12, 59 (1948); C.A.B., 40, 7050 (1948).
91. D.P. ENGLIS, B.B. SUMMERT, Anal. Chim. Acta, 13, 574 (1955).
92. H. J. TABOR, Analyst, 68, 305 (1943).
93. H. BLUMENTHAL, Z. anal. Chem., 74, 33 (1928).
94. S. KALITER, F. PRISSEBA, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 8 (1941).
95. B. PARK, Ind. Eng.Chem., Anal., Ed., 6, 188 (1934).
96. B.L. CLARKE, L.A. WOOTEN, C.L. LUKE, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 411 (1936).
97. E.M. COLLIN, Analyst, 55, 312 (1930), 55, 680 (1930).
98. S.KAYE, J.C. CASTILLO, Am. J.Clin. Path., Tech. Sec., 8, 81 (1944).
99. M. ISHIBASHI, T.FUJINAGA, H. SUTO, Japan Analyst, 5, 77 (1956).
100. P. DESCHAMPS, Y. BONNAIRE, Mikroschim. Acta, Nº3, 463 (1962).
101. E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., Interscience Publishers, New York, 1959, págs. 326 y 329.
102. A.I. BUSEV, L.A. FAZHANOVA, Zhur. Neorg. Khim. (USSR), 6, 2210 (1961).

103. A.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd. ed., Interscience Publishers, New York, 1959, págs. 329 y 330.
104. H.A. HOUSTON, A.B. SANDELL, Anal. Chim. Acta, 24, 301 (1961).
105. E. JACKWIRTH, H. SIECKE, Z. anal. Chem., 177, 327 (1960).
106. A.I. BUSEV, L. A. BAZIL'NOV, Zhur. Neorg. Khim. (USSR), 6, 2805 (1961).
107. O. S. HUSSEIN, "Ion Exchangers in Analytical Chemistry", J. Wiley & Sons Inc., New York, 1953, págs. 152 y 177.
108. J.S. FRETZ, S.K. KATZNER, Anal. Chem., 32, 957 (1960).
109. K.L. KRAUS, F. NELSON, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, Paper No 837 (1955).
110. M.K. ZVEREVA, N.I. VINOKUROVA, Vestnik Leningrad Univ., 16, No 10, Ser. Fiz. i Khim. (USSR), No 2, 142 (1961); C.A.B., 55, 21980d (1961).
111. V. SAMPIN, V.I. POPOV, M.V. SEL'EV, Khromografiya ee Teoriya i Primenenie Akad. Nauk. (USSR), Moscow, (1960) 230-235; analytical Abstracts, 8, 4473 (1961).
112. B. BARDINO, R.K. BELL, H.A. BRIGHT, J. Research Natl. Bur. Standards, 47, 252 (1951).
113. W.C. COPPINO, J. L. PRICE, Metallurgic, 48, 149 (1953).
114. R. VANOSSE, Anales Asoc. Quím. Argentina, 36, 155 (1948).
115. J.I. HOFFMAN, G.L.F. BUNDELL, J. Research Natl. Bur. Standards, 22, 465 (1939).
116. R. VANOSSE, Anales Soc. Científica Argentina, 139, 29 (1945).
117. R. VANOSSE, Anales Asoc. Quím. Argentina, 32, 164 (1944).
118. R. VANOSSE, Ibid., 35, 120 (1947).
119. R. VANOSSE, Anales Soc. Científica Argentina, 145, 207 (1948).
120. R. VANOSSE, Anales Asoc. Quím. Argentina, 36, 75 (1948).
121. R. VANOSSE, Ibid., 36, 93 (1948).
122. R. VANOSSE, Anales Soc. Científica Argentina, 146, 3 (1948).

123. R. VANOSSI, *Ibid.*, 146, 305 (1948).
124. R. VANOSSI, *Ibid.*, 146, 245 (1948).
125. K. A. KRAUS, en "Trace Analysis", J.H. Yee, H.J. Koch, eds., John Wiley & Sons Inc., New York, 1957.
126. F. NELSON, K. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5916 (1954)
127. DOWEX, "Ion Exchangers", The Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1959, p. 73.
128. BIO-RAD LABORATORIES, "Price List-C", Julio 1961, págs. 2-3.
129. E. B. SANDELL "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd Ed., Interscience Publishers, págs., 347-348.
130. R. BOCK, H. KUSCHE, E. BOSCK, *Z. anal. Chem.*, 138, 167 (1953).
131. R. VANOSSI, *Anales Soc. Quím. Argentina*, 38, 363 (1950).
132. J. E. HUDGINS, L.C. NELSON, *Anal. Chem.*, 24, 1472 (1952).
133. F. NELSON, R.M. RUSH, K.A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 339 (1960).
134. S. KALLMAN, H. OBERTHIN, R. LIU, *Anal. Chem.*, 34, 609 (1962).
135. J.B. HEADRIDGE, E.J. DIXON, *Analyst*, 87, 32 (1962).

Horacio A. Mittola

*R. Vano*