

## Tesis de Posgrado

# Determinación cuali y cuantitativa de microcantidades de antimonio

Roig, Antonio Miguel

1963

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:**

Roig, Antonio Miguel. (1963). Determinación cuali y cuantitativa de microcantidades de antimonio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1222\\_Roig.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1222_Roig.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Roig, Antonio Miguel. "Determinación cuali y cuantitativa de microcantidades de antimonio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1222\\_Roig.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1222_Roig.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Determinación cuali y cuantitativa  
de microcantidades de antimonio

Antonio Miguel Roig

Resumen de Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química

Año 1963

*R de Tiss: 1272*

Se han revisado las técnicas de Eegrive, Feigl, Charlot y West para la identificación del antimonio.

Se señalan en cada caso las condiciones para obtener el máximo de sensibilidad y especificidad.

Se observan las limitaciones de los dos primeros métodos en los casos en que existan Tl, Au o Ga, así como cantidades mayores de Bi, molibdato o wolframato. Se indica la conveniencia de utilizar urea para eliminar el exceso de ácido nitroso y se estudia la influencia de la acidez en la sensibilidad, disminuyendo ésta con el aumento de la concentración de ClH.

Se obtiene mayor especificidad con la técnica de Charlot aunque no se indica la forma de eliminar el oro. Se indica en este caso la forma de mejorar la sensibilidad por el ajuste de la acidez a 4 N en la etapa de extracción.

Se ha estudiado con mayor detenimiento la técnica de West que consiste en extraer el ioduro de antimonio con benceno en medio sulfúrico, haciendo reaccionar el extracto con rodamina-B con lo que se desarrolla una coloración violeta característica. Se indica la inseguridad de esta reacción cuando no se elimina cuidadosamente el ioduro utilizado para la extracción, ya que este ión produce también coloración púrpura con la rodamina-B; aunque la reacción con el ioduro es mucho ~~menos~~ sensible, puede producir falsos ensayos positivos, hecho no observado por West en su trabajo original.

Se propone un método cualitativo basado en la técnica de West, que consiste en tratar el extracto bencénico del ioduro de antimonio con ClH 7 N y sulfato cérico, reextrayendo de esta forma el antimonio a la fase ácida, donde por agregado de un volumen adecuado de solución de rodamina-B se obtiene el compuesto violeta, que se extrae con el mismo benceno presente.

Del estudio cuantitativo de la influencia de la acidez

se deduce que la ideal es aprox. 3 N, lo que se tiene en cuenta en el agregado de los reactivos, obteniéndose así el máximo de sensibilidad en las condiciones señaladas.

El estudio de las interferencias indica que el oro es el más tenaz, pese a la opinión de West que señala al bismuto como el único ión que perturba. Se han extremado las precauciones para evitar la interferencia del ioduro y del oro, optando preferentemente por el centrifugado cuidadoso del extracto bencénico del ioduro de antimonio.

Se ajusta la acidez entre 3,5 y 4 N para impedir la interferencia del oro a límites razonables. Valores obtenidos:

L.I.:  $1 \mu\text{g}$

L.C.: 1:100.000

L.R.Au: 1:2.000

L.R.Ga: 1:5.000

L.R.Tl: 1:6.000

L.R.MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> y otros: 1:10.000

Se observa que la coloración obtenida es proporcional a la cantidad de antimonio presente.

Se propone un método cuantitativo basado en la técnica cualitativa anterior:

En tubo de centrifuga se colocan 5 ml de la solución que contiene el Sb en ácido sulfúrico aprox. 30%. Se le agrega sulfito sódico para eliminar cualquier oxidante y reducir el antimonio al trivalente; luego de agregar ioduro de potasio se extrae con un volumen medido de benceno, centrifugando luego el extracto durante 2 minutos.

Del extracto se toma una alícuota de 10 ml que se pasa a un cilindro de extracción, donde se trata con ClH 7 N y sulfato cérico, reextrayendo así el antimonio; el exceso de oxidante se elimina con hidroxilamina, se termostatiza a 20°C y se agrega un volumen igual de soluc. de rodamina-B, con lo que se obtie-

ne simultáneamente con la reacción un ajuste de la acidez a 3,5 N que satisface las mejores condiciones de sensibilidad y especificidad. Con el mismo benceno presente se extrae el color violetáceo de compuesto de antimonio. De esta manera se evitan las pérdidas posibles en el transvase de solventes.

El color se mide a 560  $m\mu$ , región máxima absorción. Se estudia la influencia de la temperatura, la acidez, la concentración de los reactivos y el tiempo, observándose que a mayor temperatura, menor absorción; que la acidez mínima para la oxidación completa con sulfato cérico es 6 N en ClH y para la extracción el valor ideal es 3 N.

Dentro de límites razonables: 0,1% a 0,02% la concentración de la rodamina-B no tiene influencia en la determinación final y el color permanece estable por lo menos 2 horas. Dentro del ámbito de 5 a 25  $\mu$ g se cumple la ley de Beer, teniendo la técnica la ventaja de su especificidad.

Se ha observado que los espectros en el visible de los compuestos Sb-rodamina-B, Sb-I-rodamina-B y I-rodamina-B son idénticos aunque esta reacción sea mucho menos sensible. Siendo incolora la rodamina-B en solución bencénica, puede explicarse la coloración común de los tres compuestos señalados como debida a la deformación del catión de la rodamina-B por el anión, siendo bien conocida, por ejemplo, la capacidad polarizante y polarizable del ión yoduro. Así, los cloruros de plata, estaño y mercurio son incoloros, mientras que sus respectivos yoduros son fuertemente coloreados. Por otra parte, la molécula de la rodamina-B presenta muchas posibilidades de resonancia.

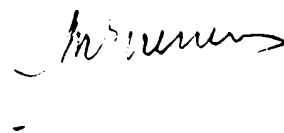
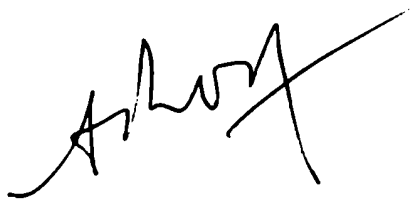
Al ensayar otros compuestos de antimonio factibles de ser extraídos por el benceno, se observó que el tiocianato producía ensayos en blanco fuertemente positivos, lo que indicaba

una reacción entre el ácido tiociánico extraído y la rodamina-B, siendo el color similar a los otros compuestos estudiados, lo que se comprobó por el espectro correspondiente. Haciendo reaccionar la solución bencénica que contiene el ácido tiociánico con solución bencénica de rodamina-B se obtiene una reacción sensible para el anión tiocianato, siendo la técnica utilizada la siguiente: dos gotas del problema se tratan en un tubo de ensayo pequeño con 5 gotas de ácido sulfúrico al 30% y se extrae con un ml de benceno; se centrifuga y el extracto se trata en un tubo seco con dos gotas de solución bencénica de rodamina-B. L.I.:

2  $\mu$ g

L.C.: 1:50.000

En las condiciones señaladas la reacción parece específica para el ión tiocianato.



FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Determinación cuali y cuantitativa  
de microcantidades de antimonio

Antonio Miguel Roig

Tesis presentada para optar al  
Título de Doctor en Química

TESIS 1222

Año 1963

POEYWA.

**El autor expresa su agradecimiento al  
Dr. Ariel H. Guerrero por la sugeren-  
cia y dirección del presente trabajo.**



## INDICE

	<u>Pág.</u>
<b>A) Introducción</b>	
1. Reseña histórica y revisión bibliográfica . . .	4
2. Reacciones utilizadas para la identificación del antimonio: Rodamina-B . . . . .	13
<b>B) Estudio experimental y crítica de las reacciones    propuestas por Feigl, Charlot y West. . . . .</b>	<b>18</b>
1. Técnica de Hegrive modificada por Feigl . . . .	21
a) Influencia del exceso de ácido nítrico . . .	22
b) Influencia de la acidez. . . . .	23
2. Técnica de Charlot. . . . .	24
3. Técnica de West-Hamilton. . . . .	25
4. Discusión de los resultados . . . . .	27
<b>C) Reacción cualitativa recomendada . . . . .</b>	<b>30</b>
a) Elección del oxidante. . . . .	32
b) Ajuste de la acidez. . . . .	33
c) Sensibilidad . . . . .	34
d) Especificidad. . . . .	35
e) Ensayo de extracción del antimonio con tiocianato . . . . .	37
f) Reacción del ión ioduro con rodamina-B . . .	40
<b>D) Determinación cuantitativa del antimonio . . . . .</b>	<b>41</b>
a) Influencia de la temperatura . . . . .	43
b) Concentración del oxidante . . . . .	44
c) Influencia de la acidez en la oxidación. . .	44
d) Influencia de la acidez en la extracción . .	45
e) Concentración del reactivo . . . . .	46
f) Estabilidad del color. . . . .	46
g) Precisión de los resultados. . . . .	47
h) Determinación en presencia de otros cationes	48

<b>E) Espectros de absorción de los compuestos utilizados</b>	<b>53</b>
<b>F) Conclusiones. . . . .</b>	<b>54</b>
<b>G) Bibliografía. . . . .</b>	<b>58</b>

## **A.- INTRODUCCION**

### **1.- RESEÑA HISTORICA Y REVISION BIBLIOGRAFICA**

Dentro de los esquemas tradicionales del análisis químico, iniciados por Fresenius alrededor de 1840, la identificación del antimonio estaba afectada de todos los inconvenientes propios de esos sistemas, caracterizados por largas y laboriosas separaciones, precipitaciones, etc (1), (2):

El antimonio se separaba para su identificación mediante la eliminación del llamado 1er. grupo de cationes, por precipitación con ácido clorhídrico; separados los cloruros seguía una nueva precipitación, esta vez con ácido sulfúrico en medio ácido, que incluía al antimonio junto con cobre, plomo, mercurio, bismuto, cadmio, estaño y arsénico; este 2do. grupo se subdividía a su vez disolviendo los sulfuros de antimonio, estaño y arsénico al estado de sulfosales. Sobre esta solución debía trabajarse luego para identificar el antimonio, lo que podía hacerse precipitándolo sobre lámina de platino con zinc metálico en medio ácido, dando una mancha gris; previamente debía reprecipitarse los sulfuros por agregado de ácido clorhídrico, disolviendo los sulfuros de estaño y antimonio en exceso del mismo ácido. Si en la primera división se usa clorhídrico diluido como precipitante puede hidrolizarse el antimonio y precipitar allí, con las dificultades consiguientes.

Otra forma de identificación consistía en precipitarlo al estado de sulfuro, evitando la interferencia del estaño con ácido oxálico; el color anaranjado de la suspensión del trisulfuro revelaba la presencia del antimonio.

Estos métodos que poseen indudable valor formativo por obligar a manejar varios recursos analíticos y mostrar la relación

y semejanza de comportamiento de diversos elementos, aprovechando pequeñas pero decisivas diferencias para su identificación final, están unidas, sin embargo, a inconvenientes de orden práctico, a menudo insalvables:

a) Una de estas desventajas, muchas veces decisivas, es la necesidad de disponer de una cantidad de muestra relativamente grande, lo que no siempre se puede satisfacer, por el valor de la misma o por ser única, como sucede en química legal.

b) Deben realizarse también numerosos pasos separativos, especialmente en el caso que nos ocupa, lo que consume mucho tiempo para resolver el problema.

c) Las operaciones más comunes en estos esquemas son: precipitaciones, filtraciones, lavados, evaporaciones, etc., que se cuentan entre las más lentas y engorrosas de la química analítica.

d) Las precipitaciones están afectadas en muchos casos por fenómenos de adsorción y coprecipitación, que arrastran cantidades importantes de otros elementos y producen pérdidas que hacen pasar inadvertidos a los componentes menores. Por otra parte, la adsorción de elementos extraños a la operación resta seguridad a la identificación, tal el caso del sulfuro de antimonio, que muchas veces no presenta su color anaranjado característico, por haber adsorbido pequeñas cantidades de otros elementos cuyos sulfuros, negros e pardos, enmascaran al de antimonio.

e) Faltaban además reactivos de mayor sensibilidad y especificidad que dieran mayor seguridad en los ensayos finales para la identificación de los cationes.

f) Se ha señalado también la inconveniencia del uso del ácido sulfhídrico. Varios autores han buscado reemplazantes: el sulfuro de sodio, la tiosulfamida y otros derivados orgánicos

del azufre fueron ensayados con éxito variado para ese fin.

g) Los elementos "raros" son ignorados o ubicados con dificultad dentro de las marchas clásicas.

El primer intento de incluir a los elementos menos comunes y al mismo tiempo alejarse de las separaciones llamadas "clásicas", parece ser el de Heyes y Bray (3) quienes en 1927 condensaron su esquema aprovechando la volatilidad de los haluros de ciertos elementos separando por destilación a algunos de ellos, reduciendo otros al estado metálico, tal el caso del oro, y seguían con una precipitación con ácido bromhídrico, lo que constituye un grupo equivalente al 1er. grupo de la separación clásica. Luego separaron otros grupos con ácido sulfhídrico, sulfuro de amonio en medio regulado con acético y acetato de amonio. Finalmente utilizaron la separación con carbonato de amonio para los álcalino-térreos, dejando en solución los alcalinos.

Este sistema involucra un indudable progreso respecto del clásico, pero conserva muchas de sus defectos: la cantidad de muestra, la separación en grupos con sulfhídrico y sulfuros y otros inconvenientes de orden operativo.

Varossi (4) ha tomado algunas ideas de la marcha de Heyes, tal la separación de los elementos destilables con ácidos y la reducción con ácido fórmico, pero ha evitado en lo posible las separaciones generales por precipitación, utilizando en cambio, la extracción selectiva con la ayuda de complejantes y algunos reactivos orgánicos más modernos para la identificación final. El uso de poca muestra, la rapidez y elegancia de muchas de las operaciones, el haber incluido a los elementos menos comunes y la introducción de reactivos orgánicos en condiciones específicas e muy selectivas, se encuentran entre las ventajas de este sistema.

Muchos investigadores, sin embargo, han dirigido sus

trabajos en el sentido de simplificar al máximo las operaciones y utilizar pequeña cantidad de muestra, lo que excluía la técnica tradicional por los defectos ya señalados.

Gutzeit, Feigl (5) y otros, desarrollaron ampliamente los métodos llamados "a la gota", tanto en el campo inorgánico como en el orgánico; la economía de muestra, tiempo y reactivos junto a la sencillez de las operaciones, que excluyen prácticamente las filtraciones, precipitaciones, lavados, etc, conforman un progreso indudable. Cuando aquellas operaciones son inevitables, el uso de una o de unas pocas gotas del problema, simplifica mucho la técnica.

La inclusión sistemática de reactivos orgánicos y a menudo específicos por acondicionamiento adecuado permitió el desarrollo amplio de estos métodos. Pero el uso de estos reactivos debe ser cuidadoso, sobre todo en el estudio de interferencias, ya que algunos reactivos clasificados como específicos, mostraron en la práctica un comportamiento más bien selectivo.

Estas técnicas parecen estar dirigidas a la investigación preferente de un caso particular o a la confirmación de la presencia de un ión o compuesto sospechado. No reemplazan todavía a las posibilidades de las marchas clásicas, que permiten, con las limitaciones señaladas, la identificación de todos los elementos presentes (7).

La tendencia moderna del análisis cualitativo parece orientarse hacia los ensayos directos, prescindiendo de las separaciones en grupos y aprovechando las propiedades de varios reactivos orgánicos y agentes complejantes como el cianuro, fluoruro y EDTA entre otros, junto a solventes selectivos, lo que disminuye el tiempo y los riesgos de las marchas, sobre te-

de si se trata de investigar rastros de algunos elementos.

Si bien el uso de una o varias gotas de problema para investigar cada elemento indica la necesidad de contar con varias al de la misma, en la práctica este inconveniente se atanda, ya que pueden investigarse varias iones sobre la misma gota, mas a continuación de otro.

Este ha sido el criterio sustentado por Charlot (8), (9) en sus trabajos recientes, ya que se ha valido de todos esos recursos en los ensayos directos para los elementos comunes y algunos de los "raros". Ha eliminado el uso del ácido sulfúrico y la mayor parte de las precipitaciones, ensayando aisladamente cada ión, lo que le permite repetir los ensayos dudosos y evitar rehacer todo el trabajo de separación.

El presente trabajo pretende identificar el antimonio en forma absolutamente especifica y directa, para encuadrarlo así dentro de los sistemas modernos, haciendo extensiva la técnica a la determinación cuantitativa del antimonio, para cantidades inferiores a 30 <sup>u</sup>g, aún en presencia de cantidades muy superiores de los demás cationes.

Como ya se ha señalado, el antimonio se identificaba como sulfuro al estado metálico y aún como estibina, muy sensible. El primer progreso importante lo introdujo H. Nagriva (10) en 1927, utilizando la rodamina-B, colorante derivado de la xantina que se mostró como reactivo muy eficaz para el estado pentavalente del antimonio.

La técnica consistía en oxidar con nitrito de sodio en medio ácido y en presencia de ácido clorhídrico se agregaba solución acuosa del reactivo, que cambia su color anaranjado o rojo en ese medio por el violeta, precipitando un compuesto del mismo color con sólo varios <sup>u</sup>g de antimonio. El ensayo era especí-

fise aún en presencia de mucho estafío y se efectuaba en placa.

El método fue aprovechado por W.G. Fredrick (11) que en 1941 propuso una técnica para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de antimonio. El método era, sin embargo, dificultoso, pues luego de agregar el reactivo, destruía el exceso del mismo con agua de bromo, solubilizando el compuesto violeta con alcohol, para medir finalmente la absorbancia. La poca seguridad que ofrecía el agregado del agua de bromo, que aún usado a baja temperatura, como señala el autor, podía destruir parte del compuesto violeta del antimonio, no permitió el desarrollo amplio de esta técnica.

En 1945, S.H. Wester y G.Z. Fairhall (12) introducen una modificación cuyas ventajas le han permitido subsistir; extrajeron el compuesto violáceo con benceno, que tiene la particularidad de no extraer el exceso de la reducida-B. Utilizaron el sulfato cármico como oxidante y la hidroxilamina para eliminar el exceso de éste. Estudiaron también el comportamiento de otros solventes, observando que el cloroformo extrae con fuerte fluorescencia, el éter y el tetracloreuro de carbono no extraen nada, mientras que el alcohol isocámlico extrae el reactivo; el benceno, tolueno, xileno y etil-benceno parecían los mejores. Al estudiar detenidamente la reacción señalan la necesidad de seguir estrictamente las condiciones experimentales, ya que los valores obtenidos dependen del orden, cantidad y tiempo de agregado de los reactivos. También señalaron la influencia decisiva de la concentración del ácido clorhídrico en las etapas de oxidación y extracción.

En 1947, T.H. Maren (13) estudia detenidamente la determinación en material biológico, y señala por estudios comparativos la presencia de estados tetraivalentes del antimonio, por exi-



dación incompleta con el ataque sulfanítrico utilizado para la destrucción de la materia orgánica. Estos compuestos tetravalentes no pueden ser oxidados por el sulfato cátrico ni por el nitrito de sodio, proponiendo el ataque sulfo-nítrico-perclórico que oxidaba totalmente a pentavalente aún al antimonio tetravalente.

La primera dificultad podía eludirse en parte, reduciendo el antimonio tetravalente a trivalente mediante el sulfite, para oxidar luego totalmente con sales cátricas. Señaló la interferencia notable del hierro, que produce también coloraciones violáceas extraíbles por el benzeno, y propuso utilizar un gran exceso de ácido fosfórico para eliminarlo. Aplicó la técnica con buenos resultados a muestras de orina y tejidos biológicos, no así para sangre debido a su alto contenido en hierro. Modifica entonces la técnica extrayendo el antimonio pentavalente en medio clorhídrico con éter isopropílico. Cuando la acidez es de aproximadamente 5% sólo se extrae el 10% del hierro presente. Luego agitaba el extracto etéreo con solución acuosa de rodamina-B lo que producía una fina suspensión del compuesto violeta en el éter isopropílico, que Maren midió fotométricamente como si se tratara de una solución. Indicaba también que no debía demorarse el agregado del reactivo luego del ácido fosfórico, por obtenerse resultados bajos.

En el mismo año Kutnetzov (14) recomienda el violeta de metilo para la identificación del antimonio pentavalente. Rehabilita al nitrito de sodio como oxidante, por lo menos para fines cualitativos, pero utiliza urea para eliminar el exceso de ácido nítrico que podía perjudicar el ensayo por destrucción del reactivo.

En medio fuertemente clorhídrico el violeta de metilo cambia el color amarillo por el azul. Interfieren el estafío, tung-

tano, oro, mercurio, vanadio y talio. Posteriormente varios autores utilizaron este ensayo con fines cuantitativos.

C. Luke y H. Campbell (15) indicaron que la oxidación con ácido perclórico recomendada por Maren, era incompleta y aconsejaron finalizar la oxidación con sulfato cálcico, que parecía ser el único oxidante total para el antimonio. Utilizaron además el butil-celcosolve para clarificar el extracto benedíco.

(16) F.H. Ward y H.T. Lakin, determinaron el antimonio en suelos con la técnica de Maren, mientras que T.Nielsen y O.Muults señalaron la influencia de la acidez, cantidad de rodamina-B y de la temperatura en la extracción con éter isopropílico.

H.Onishi y E.Sandell (17) y E.J.McMulty (18) recomiendan al bióxido de manganeso obtenido "in situ" como colector, prosiguiendo con la técnica de Maren. Este eliminaba la interferencia del oro, que produce una reacción de color similar y muy sensible.

En 1952 Ph. West y Hamilton (19) señalaron que no era necesario oxidar el antimonio con la técnica propuesta por ellos, que consiste en extraer con benceno al ioduro de antimonio o al tetraiodoantimonato obtenido por agregado de ioduro de potasio a la solución sulfúrica del antimonio. El extracto benedíco se separa y se hace reaccionar en placa con solución acuosa de rodamina-B con lo que difunde el compuesto violeta. Molestan, pero sólo en concentraciones apreciables el bismuto, oro, mercurio, molibdato y tungstato. Esta reacción con la variante de utilizar solución benedíca de la rodamina-B ha sido señalada como la mejor para el antimonio por F. Feigl (op.cit.) en las últimas ediciones de su obra.

Sin embargo, G. Charlet (op.cit.) no la ha tenido en cuenta, indicando como ensayo cualitativo directo la reacción del

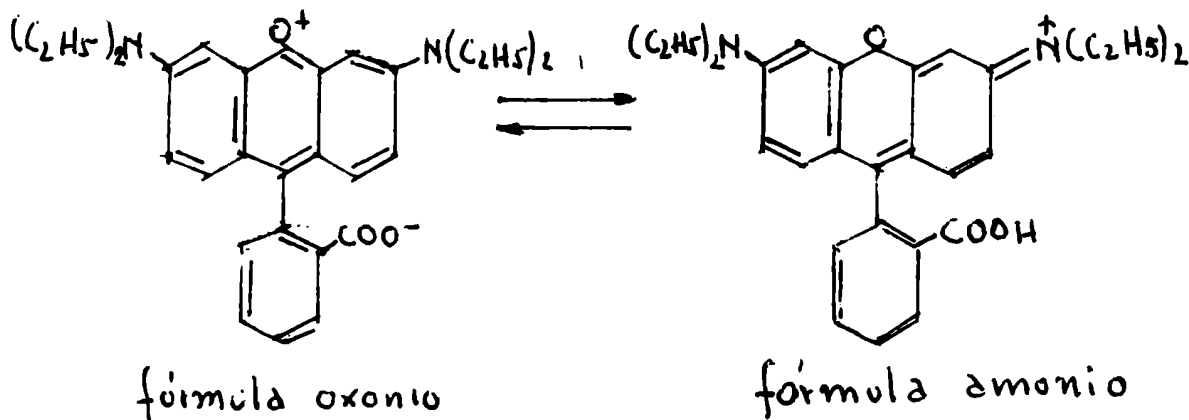
antimonio pentavalente con la rodamina en medio fuertemente clorhídrico, extrayendo el color con benceno, técnica tomada de la primera extracción cuantitativa y más segura que la realizada en placa. Oxida con sulfato córico o permanganato y señala las interferencias: galio, oro, talio y hierro. Utiliza el éter isopropílico para eliminar hierro y galio; elimina también, variando la técnica, la interferencia del talio pero no señala la forma de eludir la presencia del oro. Agrega gran exceso de hierro como otra alternativa para eliminar el hierro.

Mientras que las sales córicas parecen ser las más seguras para la oxidación, varios autores europeos utilizan aún el nitrito con el agregado posterior de urea para eliminar ácido nitroso.

Cabe señalar finalmente el éxito de los colorantes del trifenilastano que, como el violeta de metilo, el verde malaquita y el verde brillante se están utilizando en lugar de la rodamina-B con resultado parecido para el antimonio pentavalente (22) (23)(24)(25)(26)(27) y (28).

## 2.- REACCIONES UTILIZADAS PARA LA IDENTIFICACION DEL ANTIMONIO.

### Rodamina-B (tetraetil-rodamina)



La rodamina-B es una sustancia derivada de la xantena; se presenta como un polvo cristalino verdoso con reflejos azulados, muy soluble en agua, dando una solución roja con fluorescencia fuerte.

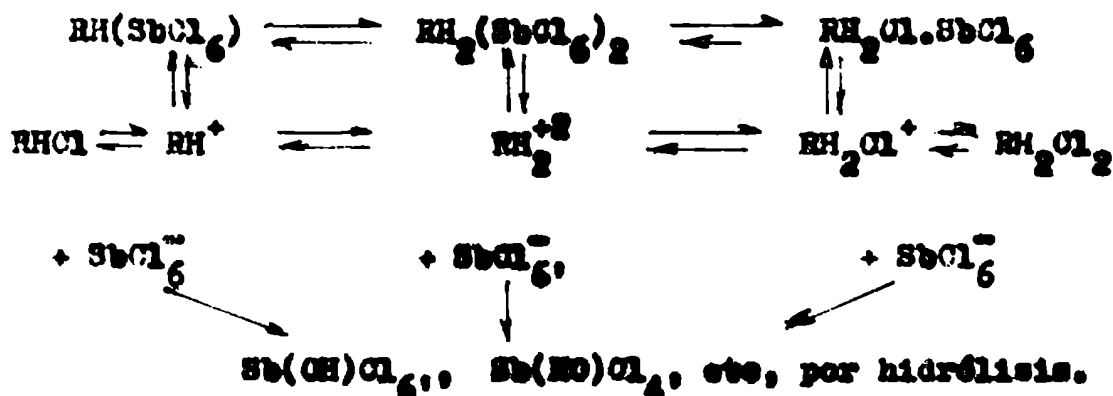
Se disuelve bien en el alcohol y también en el benceno, resultando en este último caso una solución incolora. Su solución acuosa se torna anaranjada por agregado de ácidos.

A pesar de reaccionar con varios cationes sólo ha sido utilizada extensamente para la identificación del antimonio. El talio y el oro reaccionan con sensibilidad parecida y en las mismas condiciones reacciona el galio. Se han desarrollado buenos métodos para la determinación colorimétrica de estos cationes, que dan coloraciones parecidas a la del antimonio, también solubles en benceno, aunque en el caso del talio, acompañada de fuerte fluorescencia.

La reacción de la rodamina-B con el antimonio en medio ácido, procede luego de oxidarlo a pentavalente; en medio clorhídrico fuerte se nota un cambio de la tonalidad anaranjada del reactivo en ese medio por el violeta. La estructura del compues-

te coloreado permaneció desconocida por varios años, atribuyéndose a un compuesto de adición, mientras que otros insinuaron la formación de compuestos de oxidación del colorante. La cuestión parece resuelta por Kutnetzov (op.cit.) que aisló por precipitación en medio clorhídrico 6 N, el compuesto violeta  $RH(SbCl_6)$ , llamando R a la rodamina-B. Este compuesto es el responsable de la reacción.

El mecanismo parece más complicado. H.W. <sup>Hamette</sup> y H.B. Sandell (21) han señalado la complejidad del sistema antimonio-rodamina-b-ClH, indicando la formación de diversos compuestos, tanto en medio acuoso como en solución benoénica:



La hidrólisis produce varios derivados del ión  $SbCl_6^-$  que han sido estudiados exhaustivamente por Neumann (22) indicando este autor que a partir de soluciones puras de  $SbCl_6^-$  se obtenían los derivados: pentaclorohidroxiantimoniato en medio ClH 6N, tetraclorodihidroxiantimoniato en medio 5N, siendo estable el  $SbCl_6^-$  en concentraciones de ClH entre 10 y 12N. La concentración del ácido parece entonces ser decisiva y además el reactivo debería agregarse inmediatamente después de la oxidación, ya que el producto de hidrólisis no reacciona. A pesar de estas observaciones sobre la hidrólisis del ión  $SbCl_6^-$ , no parece aún muy bien dilucidada la influencia del tiempo transcurrido antes del agregado del reactivo. Hamette y Sandell (op.cit.) señalan una vale-

ciudad de hidrólisis de 1% por minuto, pero Neumann (op.cit.) indica que el equilibrio sólo se alcanza después de 48 horas. Se ha estudiado (23) la influencia de esta variable, pero no se observaron resultados bajos luego de dejar transcurrir un tiempo razonable antes de agregar la retamina-B a la solución del antimonio pentavalente.

El coeficiente de extracción del  $SbCl_5$  es función de la acidez, disminuyendo en concentraciones bajas de  $ClH$ . Este factor es mucho más decisivo que el tiempo.

Razette y Sandell (op.cit.) indican también que la extracción es función de la concentración del reactivo, sin que se intentara una explicación de esta observación. Tal como se indica más adelante se ha notado la influencia casi nula de esta variable, utilizando concentraciones de reactivo de 0,02% a 0,1% que son las más usuales en la literatura. El hecho de no existir una concentración crítica del reactivo parece aceptado en la práctica, ya que distintos autores utilizan diferentes concentraciones del colorante con éxito similar.

La concentración de  $ClH$  ideal para la extracción parece estar comprendida entre 2,8 y 3,0 N; por encima de este valor la extracción disminuye rápidamente y para valores inferiores a 2,8 se ha señalado que el benceno se colorea por extracción de la forma lactona del colorante.

Una etapa muy importante de este método es la oxidación del antimonio a pentavalente; el primer reactivo utilizado para ese fin fué el nitrito de sodio, que en medio ácido oxidaba rápidamente al antimonio; esta reacción no estaba exenta de inconvenientes ya que el ácido nitroso en exceso podía destruir algo del color y del reactivo. Algunos autores han indicado la conveniencia de hervir la solución para expulsar el ácido nitroso an-

tes de agregar la rodamina-B, pero no es fácil evitar sobrecalentamientos en un pequeño tubo de ensayos, con el consiguiente peligro de la pérdida de antimonio. El uso de urea, que destruye rápidamente el exceso de ácido nitroso sin afectar la reacción, resolvió el problema en forma segura.

El nitrito tiene la ventaja de ser menos influenciado por la acidez del medio. Los valores obtenidos utilizando para la oxidación medios con acidez clorhídrica entre 2 y 8N, son idénticos.

El sulfato cédrico, utilizado para el mismo fin, necesita una acidez clorhídrica por lo menos 6N, para lograr la oxidación total del antimonio, obteniéndose resultados bajos con acidez 5N.

Con fines cualitativos, sin embargo, este factor no es tan importante, siempre que la acidez no se aleje demasiado de aquel valor.

Menos estudiada es la reacción de Ph. West (op.cit.). Está basada en la extracción por el benceno del  $I_3Sb$  ó  $SbI_4.H$ , haciendo reaccionar este extracto en otro tubo o en placa con solución acuosa o benecónica de la rodamina-B. El color obtenido es similar al que resulta de utilizar antimonio pentavalente. La reacción fué señalada por P. Feigl (op.cit.) como la mejor para el antimonio, ya que sólo perturban el Bi, Hg, Au,  $MoO_4^{2-}$  y  $WO_4^{2-}$  pero cuando se encuentran en proporción muy superior. El compuesto formado no ha sido identificado. La reacción es más sensible cuando se utiliza solución benecónica del reactivo, siendo según Feigl, su L.I.  $0,05 \mu g$ .

Charlot (op.cit.) con su técnica en microtubo encuentra una concentración límite de 1 : 100.000 equivalentes a  $1 \mu g$  en

las dos gotas que utiliza para el ensayo. Este autor extrae con benceno el compuesto violeta obtenido luego de agregar rodamina-B al antimonio oxidado con sulfato cérico o permanganato 0,1N.



**B.- ESTUDIO EXPERIMENTAL Y CRITICA DE LAS REACCIONES PROPUESTAS**  
**POR FEIGL, CHARLOT Y WEST.**

Se revisaron las técnicas indicadas en el título con el objeto de mejorar sus posibilidades y señalar sus limitaciones.

**REACTIVOS:** 1) Solución tipo de Sp: preparada a partir de tartrato de antimonio y potasio p.a. (Merck) y valorada por titulación con bromato de potasio 0,05N utilizando anaranjada de metilo como indicador con las consiguientes correcciones por ensayo en blanco. Se ajustó la concentración de manera que la solución contuviera 0,5 mg/ml de antimonio. Se prepararon 2 (dos) soluciones; una disolviendo la sal en ClH 6N y otra en agua.

2) Solución tipo de antimonio en ácido sulfúrico: Se disuelven calentando fuertemente sobre tela 0,5000 g de antimonio purísimo (Merck) en 20 ml de ácido sulfúrico conc. Se enfría y diluye a 1 litro con ácido sulfúrico aprox. 30%.

3) Acido clorhídrico aprox. 6N: 500 ml de ácido clorhídrico concentrado p.a. de densidad 1,18 se diluyeron a un litro con agua destilada.

4) Nitrito de sodio al 10%: 10 g de nitrito de sodio p.a. (B.D.H.) se disolvieron en 90 ml de agua destilada.

5) Urea al 10%: 10 g de urea recristalizada se disolvieron en 90 ml de agua destilada.

6) Sulfato cérico aprox. 0,1N: 33 g de sulfato cérico p.a. se disolvieron en 1 litro de ácido sulfúrico 3N, luego se filtró por placa de vidrio filtrante.

7) Clorhidrato de hidroxilamina al 1%: 10 g de clorhi-

drato de hidroxilamina p.a. (Marok) se disolvieron en un litro de agua destilada.

8) Rodamina-B al 0,02%: 0,200 g de rodamina-B p.a. (Marok) se disolvieron en un litro de agua destilada y se filtró, guardándose el reactivo en frasco oscuro.

9) Rodamina-B en OH 6N: Se disuelven 0,500 g de rodamina-B p.a. en un litro de ácido clorhídrico 6N y se filtra.

10) Rodamina-B en ácido fosfórico 3N: Se disolvieron 0,500 g de rodamina-B p.a. en 500 ml de agua destilada, se agregaron 115 g de ácido fosfórico de 85% y se completó a un l.

11) Ácido sulfúrico a 10%: 100 g de ácido sulfúrico p.a. destilado se disolvieron en 700 ml de agua destilada.

12) Ioduro de potasio al 10%: 100 g de ioduro de potasio p.a. se disolvieron en 900 ml de agua destilada.

13) Sulfito de sodio al 10%: 100 g de sulfito de sodio p.a. se disolvieron en 900 ml de agua destilada.

14) Benceno: Se utilizó benceno purísimo, rectificándolo en un aparato de destilación construido totalmente de vidrio.

Para el estudio de las diversas interferencias se utilizaron soluciones que contenían 100 mg/ml de catión, diluyéndose para los ensayos de cada grupo de manera que contuvieran 5 ó 1 mg/ml. Se prepararon siguiendo las instrucciones de L.J. Curtman (24), con algunas variaciones: se utilizó arsenito de sodio en lugar de  $As_2O_3$ , disuelto en OH, nitrato de aluminio en lugar de cloruro, nitrato de bario en lugar de cloruro y se agregaron las interferencias conocidas: cromo, talio, molibdato y tungstato.

<u>Cation</u>	<u>Sol. utilizada</u>	<u>g/100 ml</u>
Ag	$\text{NO}_3\text{Ag}$	15,7
$\text{Hg}_2$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,0
Pb	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	16,0
Hg	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,7
Bi	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23,3
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,0
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27,8
As	$\text{Na}_2\text{HASO}_3$	22,6
Sn	$\text{Sn}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,8
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	140
Cr	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51,0
Fe	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48,2
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,0
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,0
Mn	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36,0
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45,5
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	19,0
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	32,4
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59,0
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	106/200 ml
Na	$\text{NaNO}_3$	37,1
K	$\text{KNO}_3$	25,7
$\text{NH}_4$	$\text{ClNH}_4$	29,4

Para molibdato se utilizó 23,3 g de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; para tungstato 18,0 g de  $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; para oro 17,2 g de  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y para galio una solución de  $\text{Cl}_3\text{Ga}$  de 1 mg/ml debido a la dificultad de obtener compuestos de este catión; finalmente se utilizó una solución de 10 mg/ml de Tl a partir de 1,3 g de  $\text{NO}_3\text{Tl}$  en 100 ml.

### 1 - TECNICA DE REGRIVE MODIFICADA POR FEIGL

F. Feigl utilizó la técnica original de E. Regrivo adaptándola a su sistema de ensayos "a la gota": 1 ml de refinina-B al 0,01% se trata en placa de porcelana con una gota del problema, previamente oxidada con nitrito en medio fuertemente clorhídrico:

L.I. : 0,5  $\mu\text{g}$  de Sb

L.C. : 1:100.000

Estos valores se obtienen aún en presencia de 12.500 partes de Sb. Pequeñas cantidades de hierro no interfieren. Mercurio, oro, talio, galio y algún cloruro básico de bismuto dan coloraciones parecidas.

Se ensayó esta técnica, comparando en placa con un blanco, luego de oxidar 1 ml de muestra con una gota de nitrito de sodio al 10%. Se utilizó la solución de Sb en  $\text{ClH 6N}$  y las gotas se midieron con pipetas-gotero que emiten 0,05 ml por gota.

Debido a que en ensayos preliminares se notó que el agregado de una sola gota de  $\text{ClH 6N}$  al blanco todavía dejaba una tonalidad rojiza demasiado pronunciada, se utilizaron dos gotas de ácido con lo que se obtuvo un contraste más marcado entre el ensayo en blanco y las muestras.

Técnica: En una serie de tubos que contenían 4 ml de  $\text{ClH 6N}$  se mezcló en el primero 1 ml de la solución de 500  $\mu\text{g/ml}$ ,

se tomó 1 ml de esta solución y se pasó al segundo tubo y se mezcló; de este tubo se tomó un ml y se pasó al tercer tubo. Se tomó un ml de cada dilución y se oxidó con una gota de nitrito de sodio al 10%; luego de un minuto se agregó una gota de la solución oxidada a 1 ml de rodamina-B al 0,01% en la depresión de una placa. Se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>concentración</u>	<u>resultado</u>
300 $\mu$ g/ml	positivo
100 $\mu$ g/ml	positivo
20 $\mu$ g/ml	positivo
4 $\mu$ g/ml	negativo

Se procedió entonces a ajustar el L.I. entre 20 y 4  $\mu$ g/ml. En una serie de tubos se colocaron respectivamente 1, 2, 3, 4 ml de la solución de 20  $\mu$ g/ml y se completó a 5 ml con agua destilada resultando entonces, soluciones que contienen 4, 8, 12 y 16  $\mu$ g/ml de Sb. Efectuada la oxidación y la reacción como antes, se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>concentración</u>	<u>resultado</u>
20 $\mu$ g/ml	positivo
16 $\mu$ g/ml	positivo
12 $\mu$ g/ml	negativo

La concentración límite resulta entonces de 16  $\mu$ g/ml con un L.I. de 1,6  $\mu$ g de Sb.

#### a) INFLUENCIA DEL EXCESO DE ACIDO NITROSO

Teniendo en cuenta nuestra experiencia y a pesar de lo indicado por Charlet (op.cit.) se ensayó la eliminación del ácido nitroso en exceso. Para ello se oxidó como antes un ml de la sus-

tra problema con una gota de nitrito al 10% y luego de un minuto se agregó una gota de urea al 10%, se agitó un minuto para favorecer la reacción y se efectuó un ensayo como antes, agregando dos gotas del problema oxidado a un ml de rodamina-B en placa. Se obtuvieron entonces los siguientes resultados:

<u>concentración</u>	<u>resultado</u>
20 $\mu$ g/ml	positivo
16 $\mu$ g/ml	positivo
12 $\mu$ g/ml	positivo
8 $\mu$ g/ml	positivo
6 $\mu$ g/ml	positivo débil
4 $\mu$ g/ml	negativo

La concentración límite puede tomarse para mayor seguridad como 7  $\mu$  g/ml con un L.I. de 0,7  $\mu$  g, mucho más favorable que sin eliminar el ácido nitroso.

b) INFLUENCIA DE LA ACIDIDAD

Para estudiar esta variable se prepararon soluciones de rodamina-B 0,01% en ClH 0,5N; 1,0N; 2,0N y 3,0N y se efectuó la reacción como antes. Los valores fueron los siguientes:

<u>ácidos ClH</u>	<u>L.I.</u>
0,5 N	0,7 $\mu$ g
1,0 N	5,0 $\mu$ g
2,0 N	10,0 $\mu$ g
3,0 N	16,0 $\mu$ g

## 2 - TECNICA DE CHARLOT

En un microtubo, a dos gotas de la solución problema, previamente oxidada con sulfato cérico e permanganato de potasio, se le agregaron dos gotas de rodamina-B al 0,05% disuelta en  $\text{OH}^-$  6 N. Se extrae con benceno; la coloración violácea del solvente indica uno de los siguientes cationes: 250 ppm de hierro, 40 ppm de galio, 10 ppm de talio u oro, así como 10 ppm de antimonio.

Se ensayó esta técnica para soluciones puras de antimonio, con el siguiente resultado:

<u>concentraciones</u>	<u>resultados</u>
100 $\mu\text{g/ml}$	positivo
75 $\mu\text{g/ml}$	positivo
50 $\mu\text{g/ml}$	positivo
25 $\mu\text{g/ml}$	positivo
15 $\mu\text{g/ml}$	positivo débil
10 $\mu\text{g/ml}$	negativo

El L.I. es entonces 1,5  $\mu\text{g}$  y L.C. 1:66.000

Teniendo en cuenta las condiciones ideales de extracción que señalan una acidez clorhídrica de 3 N como la mejor, se trató de conciliar esta idealidad con las observaciones de R.W.Ramette y otros autores (op.cit.) que señalan que el mercurio produce reacciones débilmente positivas con acidez 3 N cuando se encuentra presente en cantidades moderadas. La acidez final se fijó en aprox. 4 N. Considerando que para su mejor oxidación con cérico el antimonio debe estar disuelto en clorhídrico 6 N, utilizando un volumen igual de rodamina-B disuelta en  $\text{OH}^-$  2N, la acidez final previa a la extracción alcanzaría a 4 N aprox.

Con esta acidez se extrae el 90% del compuesto coloreado-

de, mientras que en medio 6 N sólo se extrae al 40% (esto se verá en detalle en la parte cuantitativa).

Repetiendo el ensayo con rodamina-B al 0,03% en CLH 2 N que contiene además 20% de ácido fosfórico para eliminar cualquier interferencia de hierro, se obtuvieron los siguientes valores:

<u>concentración</u>	<u>Resultado</u>
100 $\mu$ g/ml	positivo
50 $\mu$ g/ml	positivo
25 $\mu$ g/ml	positivo
15 $\mu$ g/ml	positivo
10 $\mu$ g/ml	positivo
5 $\mu$ g/ml	negativo

Luego se ajustó el L.I. entre 5 y 10  $\mu$ g/ml, obteniéndose 0,7  $\mu$ g con L.C. 1:140.000.

Los ensayos se repitieron 3 veces, oxidando 1 ml de la solución en CLH 6N; se extrae como indica Charlot con 10 gotas de benceno luego de eliminar el exceso de sulfato cálcico con dos gotas de  $\text{Cl}(\text{NH}_3\text{OH})$  al 1%; de la solución así preparada se toman dos gotas para el ensayo.

### 3 - TECNICA DE WEST-HAMILTON

En un microtubo, a una gota de la solución problema se le agregan 5 gotas de ácido sulfúrico 1:3 y una gota de IK al 10%; para evitar oxidación del IK o del antimonio, se agrega una gota de sulfito de sodio al 10%. Se extrae con 1 ml de benceno durante treinta segundos. La fase bencénica se retira con una pipeta y se deposita en la depresión de una placa de porcelana; se agrega una gota de rodamina-B al 0,03% con lo que difunde al co-



lor violeta semejante al obtenido con antimonio pentavalente. Sólo molestan en concentraciones elevadas el bismuto, oro, mercurio, molibdato y tungstato. La técnica está basada en la extracción del  $I_3Sb$  por el benceno, siendo prácticamente cuantitativa.

Se ensayó esta técnica con solución de antimonio en ácido sulfúrico de aprox. 30% con el siguiente resultado:

<u>concentración</u>	<u>resultado</u>
500 $\mu g/ml$	positivo
100 $\mu g/ml$	positivo
20 $\mu g/ml$	positivo
4 $\mu g/ml$	positivo débil
2 $\mu g/ml$	negativo

Resultaría así un L.I. de 0,4  $\mu g$  con L.C. 1:250.000

Aunque las dos últimas reacciones eran francamente más débiles, no se notó una secuencia de tonos de acuerdo con la disminución creciente de la concentración, por este motivo se prestó mayor atención al ensayo en blanco.

### INTERFERENCIAS

En una publicación posterior a su trabajo, West señaló que la única interferencia tenaz era el bismuto; pose a esta observación se realizaron ensayos con las interferencias conocidas, repitiendo la técnica de West pero en presencia de 1  $\mu g$  en cada caso de bismuto, mercurio, oro, galio, talio, hierro, molibdato y wolframato. Los resultados fueron los siguientes:

1) Bismuto.- En 10 ensayos se observaron coloraciones débiles algo más acentuadas en tres de los ensayos.

2) Mercurio.- Como en el caso del bismuto, se obtuvieron coloraciones débiles, con dos ensayos más intensos.

3) Org.- En este caso se obtiene coloración algo más intensa en todos los ensayos. Repitiendo la experiencia, centrifugando después de extraer las coloraciones con algo más débiles pero claramente perceptibles.

4) Galio.- Se observan coloraciones débiles, casi idénticas a los ensayos en blanco.

5) Talio.- Como en el caso anterior, los ensayos son muy débilmente positivos.

6) Hierro.- También en este caso los ensayos son algo colorados.

7) Molibdato.- Se observa un precipitado en la interfase luego de extraer con benceno; centrifugando este precipitado, los ensayos, luego de agregar la rotamina-B resultan débilmente violáceos.

8) Volframato.- Los resultados son similares al molibdato.

De acuerdo a estos ensayos el oro sería la única interferencia seria para el método. L.A. Mennuci (25) llega a conclusiones similares, en discrepancia con West que señaló al bismuto como la interferencia más toxica.

#### 4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La técnica de Egriva-Feigl resulta muy sensible pero su especificidad no es suficiente para ensayos directos. Dentro del segundo grupo ya molesta el mercurio debido a la baja acidez utilizada en el ensayo en placa. Son suficientes 50  $\mu$ g de mercurio para dar una reacción positiva. Asimismo interfieren el oro, talio y galio con sensibilidad similar al antimonio.

Las reacciones realizadas con cantidades de antimonio cercanas al L.I. no son muy seguras, ya que el color anaranjado

del ensayo en blanco paralelo no difiere mucho del de la muestra.

Charlot introduce para fines cualitativos la extracción con benceno del complejo antimonio-redamina-B. La extracción para determinaciones cuantitativas fue utilizada con anterioridad.

Esta técnica mejora en algunos aspectos la tradicional en placa. Si bien el L.I. es prácticamente el mismo, los ensayos efectuados con pequeñas cantidades de antimonio, cercanas al L. I., son más seguros que con la técnica de Feigl. El color del extracto bencénico en esta zona se distingue bien de un ensayo en blanco, que es casi incoloro, aunque la fase acuosa que contiene el reactivo transmite algunos reflejos violáceos al benceno.

Extrayendo con una pipeta-gotero el benceno, puede observarse en otro tubo, distinguiéndose así sin dificultad del ensayo en blanco.

Otra ventaja de la técnica de Charlot es la eliminación de la interferencia del mercurio, ya que la elevada acidez del medio impide su reacción con la redamina-B. El hierro se compleja con gran exceso de ácido fosfórico, mientras que la extracción con éter isopropílico permite eliminar el talio y el galio que se disuelven en la fase orgánica en presencia de ácido clorhídrico 1,5 N; el antimonio trivalente permanece en solución acuosa, para lo que es reducido previamente con  $\text{Cl}_2\text{Ti}$ . Subsiste, sin embargo, la interferencia del oro, siendo inaplicable esta técnica en presencia del mismo, aunque cabe el recurso de eliminarlo previamente, por ejemplo, reduciéndolo con ácido fórmico.

La técnica de West-Hatilton fue señalada por Feigl como la mejor para el antimonio. Introduce la novedad de utilizar el antimonio trivalente ya que la reacción con redamina-B en medio acuoso sólo era posible con el estado pentavalente. West me-

Nota que no es necesario oxidarlo cuando ha sido previamente extraído como complejo yodurado. Precisamente en esta extracción se encuentra el aspecto crítico del método. Una serie de 10 ensayos en blanco con la técnica de West dieron todos resultados positivos, aunque algunos muy débiles, pero con marcada diferencia entre sí. Estas observaciones fueron relacionadas con otras, debidas a ensayos previos realizados utilizando  $I_2$  para oxidar al antimonio en medio regulado con bicarbonato; se observó entonces que la intensidad del color obtenida posteriormente con la rodamina-B no guardaba relación con la cantidad de antimonio presente. El color era mucho más intenso que el obtenido al utilizar otros oxidantes reconocidamente eficaces, como el sulfato cérico y el nitrito. Se repitieron los ensayos en blanco, agregando bisulfito para eliminar el exceso de  $I_2$ , pero se obtuvieron entonces coloraciones igualmente intensas. Estos hechos unidos a los ensayos en blanco realizados con la técnica de West, hicieron pensar en una reacción entre el ión yoduro y la rodamina-B. Se efectuó entonces un ensayo en blanco pero agregando la rodamina-B antes de extraer con benceno. Al agitar se obtuvo una fuerte coloración violeta en el solvente, semejante a la obtenida con antimonio. Efectuando el ensayo agregando la rodamina-B en ausencia de yoduro, el resultado es negativo, ya que el reactivo es incoloro en benceno. Teniendo en cuenta estas experiencias se atribuyó la inseguridad de los ensayos en blanco con la técnica de West a la presencia de HI en la fase benodánica, por solución o por mala separación de las fases. Este inconveniente que no fue señalado por West en su trabajo original, puede dar con frecuencia resultados falsamente positivos; deben extremarse entonces, las precauciones para lograr una eficaz separación del extracto benodánico antes de agregar el reactivo.

Cuidando esta etapa como se señala más adelante, esta reacción está muy cerca de la especificidad, ya que sólo interfieren, en el caso de estar presentes en cantidades muy elevadas, el bismuto según West y especialmente el oro, según nuestras observaciones.

Finalmente cabe señalar que el uso de algunos colorantes del trifenil-actano como el violeta de metilo, el verde malaquita y el verde brillante, a pesar de ser sensibles, no aportan mayores ventajas ya que carecen de especificidad suficiente para el ensayo directo; interfieren el estaño (muy importante en el caso del antimonio), el oro, el mercurio, el talio y el tungsteno.

#### •) REACCIÓN QUALITATIVA RECOMENDADA

Para la identificación del antimonio se trató de aprovechar las ventajas de las técnicas combinadas de Egrive y West, basándose en las experiencias comentadas.

La técnica de West tiene el inconveniente de la falta de seguridad de las reacciones débilmente positivas, por las causas ya comentadas. Se obtuvieron resultados ligeramente positivos en una serie de 10 ensayos en blancos en los que se tomó la precaución de centrifugar durante dos minutos a 1.500 rpm, buscando una mejor separación de las fases y secando con un papel de filtro la pipeta utilizada para extraer el benceno luego de agitar.

Para aludir estos inconvenientes se propone extraer el ioduro de antimonio con benceno según la técnica de West, tomando todas las precauciones anotadas y tratar de efectuar luego la reacción de rodamina-B con Sb pentavalente en medio ácido. De esta manera se separa el Sb del galio y del talio, cuyos ioduros no son solubles en benceno; el mercurio aunque estuviera presente en

cantidades importantes tampoco perturbaría, ya que el medio clorhídrico fuerte que utilizamos impide la reacción con el colorante. Bismuto, Tungstato y molibdato, tampoco reaccionan con esta técnica. Quedaría la duda del oro, que se dilucidará en el estudio de interferencias.

La idea, en resumen, consiste en extraer el antimonio según la técnica de West, tratando luego de recuperarlo en una fase clorhídrica, para finalmente identificarlo oxidándolo a pentavalente y haciéndolo reaccionar con la rodamina-B, con el ajuste de acidez ya discutido.

Deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

a) Es necesario destruir el  $SbI_4H$  y el  $I_3Sb$  por oxidación para luego pasar el antimonio a la fase clorhídrica.

b) El oxidante empleado no debía interferir en las operaciones siguientes.

c) El extracto ácido del antimonio debía servir para la inmediata determinación del mismo, sin nuevas y engorrosas operaciones.

La técnica recomendada para la reacción cualitativa, como se dirá a continuación, ha superado, de acuerdo a lo previsible, las dificultades señaladas.

## ESTUDIO EXPERIMENTAL

### a - ELECCION DEL OXIDANTE

Se ensayaron los oxidantes considerados más eficaces, teniendo en cuenta las consideraciones del capítulo anterior.

1. - Nitrito de sodio: La técnica utilizada fue la siguiente: a dos gotas de solución que contienen  $10 \mu\text{g}$  de antimonio se le agregan 5 gotas de ácido sulfúrico de 10%, una gota de ioduro de potasio al 10%, una pequeña gota de sulfito de sodio al 10% y se extrae con 1 ml de benceno durante 30 seg. Luego de centrifugar 2 minutos a 1.500 rpm se retira la fase bencénica con una pipeta-gotero, se seca la parte exterior de la misma con papel de filtro y se transvasa a otro microtubo; se agrega 0,25 ml de  $\text{ClH}$  6 N (5 gotas) y una gota de nitrito de sodio al 10% y se agitó 30 seg. Luego de centrifugar como antes se observa que la fase bencénica presenta una coloración pardo amarillenta, debido a compuestos oxigenados de nitrógeno. El agregado de una gota de urea al 10% después del nitrito no elimina esta coloración. Sin embargo, para comprobar la eficacia de la recuperación, se extrae la capa acuosa y se pasó a otro tubo, haciéndola reaccionar con una gota de solución de rodamina-B al 0,05%; agitando con 0,5 ml de benceno se observa fuerte coloración violácea en el solvente. Se efectuaron además 10 ensayos en blanco, con resultado negativo.

2. - Permanganato de potasio: Se efectúa la extracción como antes y luego de pasar el solvente a otro tubo se agrega 0,5 ml de  $\text{ClH}$  6 N y dos gotas de permanganato de potasio 0,1 N; luego de agitar 30 seg. se observa coloración pardusca en la fase acuosa, posiblemente debido a  $\text{Cl}_4\text{Mn}$ ; agregando luego la roda-

mina-B se observa decoloración de la primera gota del reactivo, siendo necesario un exceso del mismo. Extrayendo con el mismo solvente presente se observa la coloración roja en el benceno.

3. - Sulfato cérico: Se extrae como antes y luego de pasar el benceno a otro tubo se agrega 0,25 ml de ClH 6 N y una gota de sulfato cérico 0,1 N. El oxidante se decolora por estacionamiento, siendo necesaria una segunda gota para asegurar la oxidación. Se decolora con una gota de  $Cl(NH_2OH)$  al 1% y se agregan 5 gotas de rodamina-B al 0,05%. Se agita 30 seg. y se centrifuga; la fase bencénica que permanecía incolora aparece ahora fuertemente coloreada de púrpura violácea. El ensayo en blanco correspondiente resulta totalmente incoloro.

De los tres oxidantes ensayados se eligió el sulfato cérico, ya que produce las reacciones más perfectas; el nitrito de sodio queda descartado, ya que la fase bencénica queda coloreada de pardo; el permanganato produce con facilidad  $Cl_4Mn$  y  $Cl_2$  que destruyen parte del reactivo; el ensayo en blanco resulta algo coloreado, debido posiblemente a productos de oxidación de la rodamina-B.

### b) AJUSTE DE LA ACIDEZ

De acuerdo con lo expuesto en la crítica de la reacción de Charlet, se ajustó la acidez de manera de alcanzar una concentración de ClH aprox. 6 N para la oxidación y 3,5 a 4 N para la etapa de extracción para asegurar un máximo de especificidad y sensibilidad.

Al extracto bencénico ya transvasado a otro tubo, se le agrega 0,25 ml de ClH 7 N y una gota de sulfato cérico 0,1 N; en caso de no quedar coloreada en amarillo la fase clorhídrica después de agitar, se agrega una segunda gota del oxidante, siendo



este agregado suficiente en todos los casos. Se agita ahora para pasar el antimonio a la fase ácida y oxidarlo simultáneamente. El exceso de oxidante se destruye ahora por agregado de una gota de  $\text{Cl}(\text{NH}_3\text{OH})$  al 1% que resultó también suficiente en todos los casos. Luego de agitar, las dos fases quedan perfectamente incoloras. La reacción se efectúa con 0,25 ml de reduxina-B al 0,05% en  $\text{ClH}$  2 N, con lo que la acidez alcanza a 3,5-4,0 N ideal para extracción y evitando las interferencias anotadas. Agitando se observa luego de centrifugar o por reposo, la coloración del compuesto del antimonio.

e) SENSIBILIDAD

Con la técnica anterior, diluyendo a 10 ml resp.: 1,0 - 0,8 - 0,6 - 0,4 - 0,2 - 0,1 - 0,05 ml de la solución tipo de 500  $\mu\text{g/ml}$ , se efectúa una serie de reacciones con este resultado:

<u>concentración</u>	<u>resultado</u>
50 $\mu\text{g/ml}$	positivo
40 $\mu\text{g/ml}$	positivo
30 $\mu\text{g/ml}$	positivo
20 $\mu\text{g/ml}$	positivo
10 $\mu\text{g/ml}$	negativo en dos casos
5 $\mu\text{g/ml}$	negativo

Se realizaron 10 ensayos a partir de 20  $\mu\text{g/ml}$  obteniéndose con 10  $\mu\text{g/ml}$  8 ensayos débilmente positivos y 2 negativos; efectuadas 10 reacciones con 1,2  $\mu\text{g}$  de antimonio en las dos gotas de muestra, se obtuvieron todas las reacciones positivas, aunque débiles. Se toma entonces como L.I.: 1,0  $\mu\text{g}$  de Sb. La L.O. : 1:100.000

a) ESPECIFICIDAD

Obtenida una técnica capaz de detectar el antimonio dentro de las reacciones sensibles, se pasa a estudiar las posibles interferencias. Se efectuaron series de 5 ensayos que contenían 1 mg de cada catión, agrupados según los esquemas clásicos:

1er. grupo: Ag, Hg, Pb, Tl y  $W_4^{VI}$

2do. grupo: Bi, Cu, Cd, Hg, Sn, As, Au y  $MoO_4^{VI}$

3er. grupo: Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Al y Ga

4to. grupo: Ca, Ba y Sr

5to. grupo: Mg, Na, K y  $NH_4^+$

Se efectuaron los ensayos de esta forma con el criterio de analizar por separado cualquier grupo que mostrara interferencias. Se adoptó como cantidad constante de antimonio 10  $\mu$ g.

El orden de los ensayos fue el siguiente:

- a) Un determinado grupo de cationes.
- b) El mismo grupo más 10  $\mu$ g de Sb.
- c) 10  $\mu$ g de Sb solamente.
- d) Ensayo en blanco con dos gotas de ácido sulfúrico de 30% en lugar de la muestra.

Esta serie se repitió para todos los grupos de cationes con el siguiente resultado:

Todos los ensayos en blanco fueron negativos.

Todos los ensayos con antimonio fueron fuertemente positivos.

1er. grupo: negativo

2do. grupo: débilmente positivo

3er. grupo: negativo

4to. grupo: negativo

5to. grupo: negativo

Debido a la débil reacción positiva con los cationes del 2do. grupo, se ensayaron aisladamente sus componentes, efectuándose 5 ensayos en cada caso con 1 mg del catión. Todos los ensayos fueron negativos, con excepción del oro, que produjo tres resultados ligeramente positivos y dos negativos. Siendo la reacción del oro con la rodamina-B muy sensible, se deduce que pequeñas cantidades presentes en la fase benodéica, por solución o por mala separación, pueden interferir.

Se procedió a mejorar la centrifugación, haciéndole a 2.000 rpm durante 5 min. De esta forma todos los ensayos resultaron negativos.

La técnica recomendada definitiva es entonces:

En un microtubo se depositan dos gotas de la solución problema preferiblemente sulfúrica, cinco gotas de ácido sulfúrico al 30%, una gota de sulfito de sodio al 10% y una gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10%; se extrae con 1 ml de benceno durante 30 seg. y luego se centrifuga 5 min. a 2.000 rpm. Se extrae la fase benodéica con una pipeta-gotero y se seca la parte exterior del vástago con un poco de papel de filtro y se pasa el extracto a otro tubo. Se agrega 0,25 ml de ClH 7 N y una gota de sulfato cálcico 0,1 N; se agita 30 seg. y si la fase ácida resulta incolora se agrega una segunda gota de oxidante y se vuelve a agitar. Se elimina ahora el exceso de oxidante con una gota de Cl(NH<sub>2</sub>OH) al 1%. La reacción se desarrolla por agregado de 0,25 ml de rodamina-B al 0,05% en ClH 2 N, que contiene 20% de ácido fosfórico; agitando en presencia del mismo benceno presente se observa la coloración violácea del complejo de antimonio-rodamina-B. De acuerdo con los

ensayos ya comentados la sensibilidad resultó:

Límite de identificación:  $1\mu\text{g}$  de Sb

Concentración límite: 1 : 100.000

Se determinó posteriormente la relación límite frente a las interferencias Tl, Ga y Au, con el siguiente resultado:

L.R. frente al Tl: 1:5.000

L.R. frente al Ga: 1:6.000

L.R. frente al Au: 1:2.000

Nuevamente el oro se muestra como la interferencia más tenaz de esta reacción.

#### e) ENSAYO DE EXTRACCIÓN DEL ANTIMONIO CON TIOCIANATO

Buscando otros compuestos de antimonio factibles de ser extraídos por el benceno en forma específica se ensayó el tiocianato de potasio al 10% en lugar del ioduro, ya que otros tiocianatos de metales pesados son fácilmente extraídos por los solventes comunes como el éter y el acetato de etilo.

Al realizar el ensayo con la técnica de West, haciendo reaccionar el extracto benecónico del antimonio en presencia de tiocianato, con rodamina en solución acuosa y benecónica, se observó una fuerte reacción positiva. Esto hizo pensar que el tiocianato de antimonio era fácilmente extraído por el benceno, pero al efectuar el ensayo en blanco con la misma cantidad de tiocianato, la reacción resultó también marcadamente positiva. Esto señala que el ácido tiocianico se extrae en apreciable cantidad por el benceno, reaccionando fácilmente con la rodamina, con color similar al obtenido con el ioduro de antimonio. Las posibilidades de utilizar el tiocianato para extraer el antimonio quedan limitadas, por este

hecho, pero en otro trabajo se estudiarán en detalle, ya que de ser extraído en cantidades apreciables el antimonio en presencia de tiocianato, es muy probable que al tratar el extracto benzoico con sales óxicas como se indica en la técnica propuesta para la extracción con ioduro, se destruya por oxidación el tiocianato, quedando el antimonio en condiciones adecuadas para su identificación.

Basándose en estas observaciones se ha intentado una técnica que permite la identificación del tiocianato, ya que su reacción con la rodamina-B en las condiciones señaladas es notablemente sensible, así como aparentemente específica dentro de los esquemas clásicos para aniones.

La técnica utilizada, similar a las anteriores, fue la siguiente: En un tubo de ensayos de 5 ml se tratan 2 gotas de la muestra con 5 gotas de ácido sulfúrico al 30% y una gota pequeña de sulfito de sodio al 10%, se extrae con 1 ml de benceno, agitando durante 30 seg. y luego de centrifugar 2 min. a 2.000 rpm se separa el benceno con una pipeta-gotero, pasando el extracto a otro tubo seco. Se agregan dos gotas de rodamina-B al 0,05% en benceno; se desarrolla una coloración violácea semejante a las anteriores con antimonio y ioduro.

La sensibilidad se determina como de costumbre, por diluciones sucesivas y se obtienen los siguientes valores: L.I.: 2,0  $\mu$ g. La L.C.: 1:50.000

La especificidad se ensayó frente a los aniones comunes especialmente dentro del 3er. grupo, de halógenos y "halogenuros", incluyéndose: nitritos, cianuros, sulfuros, sulfitos, carbonatos, bicarbonatos, boratos, silicatos, arseniatos, sulfatos, fosfatos, tartratos, oxalatos, fluoruros, ioduros, cloruros, bromuros, ferro y ferricianuros, acetato, perclorato, nitratos de sodio en la con-

contracción de un mg en las dos gotas de muestra.

Ningunos de estos <sup>aniones</sup> catienes mostró reacción frente a la rodamina-B, con estas observaciones: en ausencia de sulfito los nitritos comunican color pardo al benceno, antes del agregado de la rodamina-B, por lo que se hace indispensable el agregado del reductor en su presencia. Además el nitrito ejerce acción oxidante sobre el tiocianato. Lo mismo puede decirse de los hipocloritos, que destruyen al tiocianato en ausencia del sulfito, y de los cloratos.

La especificidad de la reacción es particularmente útil dentro del 3er. grupo de aniones, ya que la reacción con sales férricas se interfiere por ferrocianuro y ioduro.

La técnica propuesta para la identificación del tiocianato dentro de este grupo consiste en la separación de sus sales de plata en medio nítrico, se pasa el precipitado a una pequeña cápsula o mejor aún, se elimina el líquido sobrenadante y se trata con 1 ml de ácido sulfúrico al 30% y dos o tres pequeños gránulos de zinc metálico; se separa así plata metálica y queda una solución que contiene los ácidos ClH, BrH, IH, ferro y tiocianico. Se toman dos gotas de esta solución, se pasan a un tubo de 5 ml como se dijo anteriormente, se agregan dos gotas de sulfito (suele bastar una sola gota) y 5 gotas de ácido sulfúrico al 30%, un ml de benceno y se agita 30 seg. Se pasa el extracto a otro tubo y se desarrolla la reacción por agregado de dos o tres gotas de rodamina benecónica.

En otro trabajo se estudiará con más detalle la sensibilidad frente a otros aniones, habiéndose llegado a determinar con facilidad una R.L. de 1:5.000 frente a los demás integrantes del grupo de halógenos y halógenuros. Es muy posible que variables como la acidez y la concentración salina en la etapa de ex-

tracción, mejoren el L.I.

**f) REACCION DEL ION YODURO CON LA RODAMINA-B**

Como se señalara en otra parte de este trabajo, el yoduro reacciona en medio ácido con la rodamina-B, produciendo un compuesto cuyo extracto benecénico es de color similar al del antimonio-rodamina-B. La reacción es mucho menos sensible que la del Sb.

La técnica utilizada para los ensayos es similar a la de West, como ya se ha descrito: en un tubo se colocan 5 gotas de ácido sulfúrico 10%, una gota de sulfite al 10% y una gota de la solución de yoduro; se agregan 4 gotas de rodamina-B al 0,05% y se extrae con 0,5 ml de benceno. Se efectuaron ensayos en blanco con normalidad decreciente del ácido, notándose que por debajo de 1,5 N se obtienen ensayos en blanco ligeramente positivos.

Simultáneamente se ensayó la concentración de ácido que permite la identificación del yoduro (se utilizó 1 mg del ión). De los valores obtenidos en estos dos ensayos se deduce que la acidez 2 N concilia los ensayos en blanco con una buena sensibilidad.

La técnica utilizada finalmente fue: 0,2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a 10 N, 0,5 ml de agua destilada, una gota de sulfite al 10% y dos gotas de la solución de yoduro se mezclan con 0,2 ml de la rodamina; se extrae con 0,5 ml de benceno. L.I. 40  $\mu\text{g}$ . L.C. 1:250.

## D.- DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ANTIMONIO

La determinación cuantitativa del antimonio se efectúa por lo general por medición de la intensidad del color obtenido en la reacción con rodamina-B, siendo los solventes más comunes, el benceno y el éter isopropílico. Las posibilidades del método están limitadas a los casos en que no existan las interferencias conocidas: oro, talio y galio, siendo el hierro de fácil eliminación. Se han utilizado diversos artificios para aislar al antimonio en el caso de existir interferencias importantes, especialmente el uso de los llamados "colectores" que, como el hidruro de manganeso y el sulfato de bario, coprecipitan el antimonio, facilitando su separación.

Basándose en la técnica propuesta para el aspecto cualitativo, se ensayó la posibilidad de adaptarla a la determinación de pequeñas cantidades de antimonio. Deben tenerse en cuenta varios factores, por ejemplo:

- a) La recuperación del antimonio del extracto benecénico debía ser total, o por lo menos proporcional a la cantidad presente.
- b) No deben formarse o agregarse sustancias capaces de perjudicar el cumplimiento de la ley de Beer.
- c) Desde el punto de vista de las operaciones a realizar debían evitarse en lo posible los trasvases, por las inevitables pérdidas que sucedan en el manejo de solventes volátiles.
- d) Debía utilizarse para recuperar el antimonio de la fase benecénica, una solución ácida tal, que permitiera llevar la acidez clorhídrica a 6 N, para la oxidación con sales céricas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó para las mediciones un fotocolerímetro "Spee-



trenio<sup>o</sup> modelo 20.

Siendo el volumen ideal para la medición en el aparato utilizado de 10 ml, se ensayó para la extracción del ioduro de antimonio con 15 ml de benceno, tomando 10 ml de este extracto para la determinación final.

El oxidante elegido fue, necesariamente, el sulfato córico 0,1 N, ya que el nitrito produce color pardo en el benceno y el permanganato produce color con facilidad, destruyendo parte del reactivo.

La técnica inicial fue la siguiente:

En un tubo de centrifuga de 25 ml se colocan 5 ml exactos de la solución sulfúrica de antimonio que contiene entre 5 y 40  $\mu$ g de Sb, se le agrega una gota de sulfite de sodio al 10% y un ml de ioduro de potasio al 10%; se agregó con bureta 15 ml de benceno y se agitó durante 30 seg. y se centrifugó 5 min. a 2.000 rpm. Se tomaron 10 ml exactos del extracto con una pipeta seca y se transfirió a una ampolla de 125 ml. Se agregó 10 ml de ClH 7 N y gotas de sulfato córico 0,1 N hasta persistencia del color amarillo; se agitó y se volvió a agregar más gotas del oxidante hasta que se aseguró el exceso del mismo; se dejó reposar un minuto y se decoloró con gotas de solución al 1% de  $Cl(NH_3)OH$ . Luego de agitar las dos fases deben permanecer incoloras. Se agregan ahora 10 ml de rotamina-B al 0,05% que contiene 20% de ácido fosfórico; se agitó 30 seg. y luego se centrifugó 2 min. a 2.000 rpm. Se extrae la fase bencénica con una pipeta seca y se mide la absorbancia.

Paralelamente se midió la absorbancia para la misma cantidad de antimonio, pero sin pasar por la extracción del ioduro; se colocaron en una ampolla 5 ml de la solución de antimo-

nio, se le agregaron 10 ml de O.H. 6 N, se oxidó como antes y se extrajo en la misma forma.

Se midió la absorbancia a distintas longitudes de onda, según el gráfico Nro. 1. Se eligió para todas las mediciones posteriores 560  $m\mu$  por tener a con longitud de onda el máximo de absorción.

Se obtuvieron los siguientes valores comparativos:

$\mu g$ de Sb	:	<u>1</u>	<u>22</u>	<u>15</u>	<u>22</u>	<u>25</u>
Absorb. método directo	:	0,122	0,290	0,420	0,650	0,85
Absorb. método propuesto	:	0,123	0,294	0,440	0,640	0,83

Se observa una recuperación muy aceptable.

#### a) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Ha sido señalado por la mayoría de los autores la marcada influencia de la temperatura en la coloración final, observándose la disminución de la absorbancia con el aumento de esta variable. Las determinaciones se efectuaron termostatisando en baño de agua antes de la oxidación, antes de agitar con la feldajina-B y antes de medir la absorbancia. El tiempo utilizado en termostatar fue de 30 min. en cada caso. No siendo fácil en nuestro medio trabajar con temperaturas inferiores a 20°C se efectuaron mediciones a 20, 25 y 30°C. Se obtuvieron los siguientes resultados, que confirman lo anteriormente dicho:

$\mu g$ de Sb	:	<u>10</u>	<u>22</u>	<u>25</u>	<u>32</u>
Absorbancia a 20°C	:	0,296	0,450	0,640	0,850
Absorbancia a 25°C	:	0,215	0,360	0,510	0,580
Absorbancia a 30°C	:	0,175	0,270	0,380	0,520

La temperatura elegida para el resto del trabajo fue de 20°C.

b) CONCENTRACION DEL OXIDANTE

La concentración del sulfato cérico 0,1 N para obtener exceso de oxidante persistente durante 30 seg. varía en las distintas determinaciones por la presencia de cantidades variables de  $\text{SO}_2$ . Este proviene del sulfite agregado para prevenir la presencia de oxidantes o de iodo libre.

Se estandarizó al agregado del oxidante en 0,5 ml, ya que esta cantidad resultó suficiente en todos los casos ensayados y no produce cantidades apreciables de cloro libre, por lo menos en el tiempo de reacción establecido.

El volumen de  $\text{Cl}(\text{NH}_2\text{OH})$  al 1% para eliminar el exceso de oxidante se determinó agregando una cantidad medida del reductor luego de haber obtenido coloración amarilla persistente con el sulfato cérico. Se tuvo en cuenta de no agregar más de una gota de exceso de reductor, ya que tiene tendencia de reducir al antimonio pentavalente luego de actuar algunos minutos. En todos los casos fué suficiente el agregado de 0,2 ml de la solución al 1%.

c) INFLUENCIA DE LA ACIDES EN LA OXIDACION

Contrariamente al nitrito, el cérico requiere una elevada acides clorhídrica, que debe ser controlada, según se deduce de las experiencias realizadas con  $20 \mu\text{g}$  de Sb. En todos los casos la acides final antes de la extracción fué de 3 N, por agregado de agua o de  $\text{ClH}$  concentrado, según los casos. La longitud de onda para la medición fué  $560 \text{ m}\mu$ . Se siguió la técnica señalada en la técnica inicial, agregando rodamina-B al 0,05% y termostatisando a  $20^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

<u>Normalidad del ClH</u>	<u>Absorbancia</u>
1	0,217
2	0,365
3	0,435
4	0,560
5	0,590
6	0,650
7	0,650
8	0,650

Según deducciones de estos valores la concentración ideal para la oxidación es 6 N

#### 4) INFLUENCIA DE LA ACIDEZ EN LA EXTRACCION

Se ha señalado la influencia de la concentración del ClH en la etapa de extracción del compuesto Sb-rpánina.

Se estudió esta variable con 20  $\mu$ g de Sb oxidados en ClH 6 N. Se diluyó o agregó ClH concentrado, según los casos.

Los resultados fueron los siguientes:

<u>Normalidad del ClH</u>	<u>Absorbancia</u>
1	0,305
2	0,590
3	0,650
4	0,585
5	0,410
6	0,290
7	0,090
8	0,036

Con la concentración creciente del ClH disminuye la ex-

tracción debido posiblemente a la disminución de la concentración de la forma catiónica libre del reactivo, que es la que reacciona con el  $SbCl_6^-$

e) CONCENTRACION DEL REACTIVO

Debido a lo señalado por Kamotte y otros, se ensayó la influencia de la concentración de la rodamina-B en la extracción del antimonio pentavalente. Estos autores señalan un aumento lineal de la absorbancia con la concentración del reactivo, dentro de un rango amplio.

Se ensayó esta variable dentro de las concentraciones inusuales, es decir, entre 0,01% y 0,1%, con los resultados siguientes:

<u>Concentración de la rodamina</u>	<u>Absorbancia</u>
0,01%	0,445
0,025%	0,450
0,05%	0,450
0,075%	0,440
0,10%	0,460

Las determinaciones fueron realizadas con  $15 \mu g$  de Sb. Como se deduce de estos valores, no existe influencia apreciable sobre la absorbancia con concentraciones habituales del reactivo.

f) ESTABILIDAD DEL COLOR

La estabilidad del color se ensayó midiendo la absorbancia obtenida con  $20 \mu g$  de Sb, tapando el tubo y guardándolo en la oscuridad entre cada determinación. Se determinó la absorbancia a los 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos, oscilando los valores entre 0,630 y 0,640, es decir, la coloración es muy estable.

**g) PRECISION DE LOS RESULTADOS**

La precisión de los resultados se determinó en base a la desviación media y a la desviación tipo. La técnica definitiva adoptada fue la indicada en la parte experimental al principio de esta sección, con las volúmenes de reactivo indicados en el estudio respectivo: La solución del Sb (aprox. 5 ml) en ácido sulfúrico al 30% se coloca en un tubo de centrifuga de 25 ml, se le agrega una gota de sulfite de sodio al 10% y 1 ml de H<sub>2</sub> al 10%. Se agregan desde una bureta 15 ml de benceno, se tapa y se agita 30 seg.; se centrifuga 5 min. a 2.000 rpm y luego se toman con una pipeta seca 10 ml exactos del extracto, volcándolos en un cilindro de extracción de 125 ml. Se agregan 10 ml de OIK 7 H y 0,5 ml de sulfato cítrico 0,1 N. Se agita 30 seg. y luego se agrega 0,2 ml de Cl(NH<sub>2</sub>OH) al 1%, agitando nuevamente 30 seg. Las dos fases deben permanecer incoloras. Se agrega 10 ml de la solución 0,05% de rodaminato con 20% de ácido fosfórico y se agita 30 seg., luego de termostatar 30 min. a 20°C. Se centrifuga 2 min. a 2.000 rpm y se mide la absorbancia a 560  $\mu$ m luego de asegurar la temperatura señalada.

Se efectuaron en cada caso 6 determinaciones, con cantidades comprendidas entre 5 y 30  $\mu$ g de antimoni. El mismo criterio se siguió para el estudio en presencia de otros cationes, notándose una apreciable desviación de la ley de Beer por encima de los 25  $\mu$ g.

Los valores obtenidos y los correspondientes cálculos de la desviación tipo y media se tabulan a continuación:

$\mu\text{g}$ de antimonio		2	10	15	22	32
Absorb. det. nro. 1	:	0,120	0,292	0,448	0,640	0,870
" " " 2	:	0,128	0,296	0,450	0,660	0,850
" " " 3	:	0,123	0,290	0,453	0,650	0,870
" " " 4	:	0,116	0,291	0,443	0,640	0,880
" " " 5	:	0,116	0,287	0,447	0,650	0,870
" " " 6	:	0,120	0,288	0,456	0,650	0,870
Valor medio	:	0,121	0,291	0,449	0,648	0,879
Desviación media	:	0,003	0,002	0,003	0,004	0,006
Desviación media %	:	2,9	0,8	0,8	0,9	1,0
Desviación tipo	:	0,005	0,003	0,005	0,006	0,010
Desviación tipo %	:	4,1	1,1	1,1	0,9	1,2

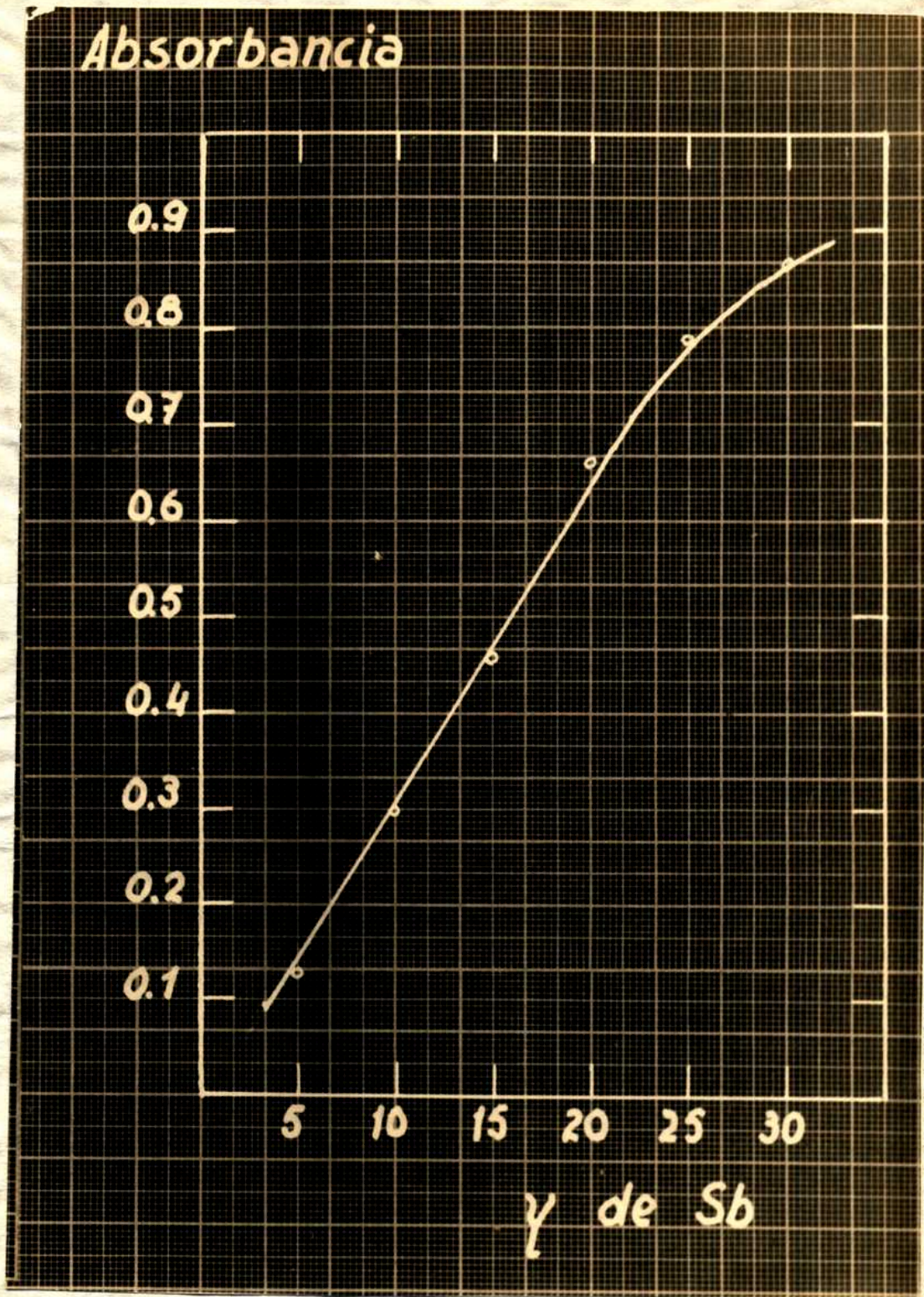
Como surge de estos valores, el método es reproducible, con buena precisión, pero más allá de los  $20\mu\text{g}$  comienza a desviarse de la ley de Beer, según se observa en el gráfico correspondiente. N° 2

#### b) DETERMINACION EN PRESENCIA DE OTROS CATIONES

El ensayo para la determinación en presencia de otros cationes se realizó con cantidades conocidas de antimonio y 5  $\mu\text{g}$  de cada uno de los otros elementos agrupados según los esquemas clásicos. La técnica seguida es similar a la anterior, pero con esta variante: en un vaso de 50 ml se mezclaban la solución que contiene las interferencias (1 ml) y 5 ml de la solución que contiene el antimonio en ácido sulfúrico al 30%; se evapora en plancha hasta vapores de  $\text{SO}_3$ , se enfría y se diluye con 5 ml de agua; se transvasa al tubo de centrifuga y se lava 3 veces con 1 ml de agua, luego se prosigue como antes.

Se efectuaron en todos los casos ensayos en blanco que

Nº 2





se descontaron de las muestras. Se utilizó 1 ml de IK al 20% para compensar el mayor consumo de ión yoduro por los varios mg de cationes presentes. Los valores obtenidos con la 1era. división fueron los siguientes:

$\mu\text{g}$ de antimonio :	5	10	15	20	25	30
Abs. det. nro. 1 :	0,127	0,293	0,462	0,670	0,790	0,850
" " " 2 :	0,130	0,298	0,472	0,655	0,810	0,870
" " " 3 :	0,133	0,304	0,456	0,680	0,790	0,870
" " " 4 :	0,136	0,306	0,458	0,660	0,790	0,840
" " " 5 :	0,127	0,292	0,476	0,660	0,820	0,840
" " " 6 :	0,136	0,290	0,460	0,650	0,790	0,880
valor medio :	0,131	0,297	0,467	0,662	0,797	0,858
Desv. media :	0,003	0,006	0,008	0,009	0,012	0,015
Desv. media % :	2,7	2,0	1,65	1,3	1,5	1,7
Desv. tipo :	0,004	0,007	0,009	0,011	0,014	0,017
Desv. tipo % :	3,1	2,4	1,9	1,7	1,8	2,0

En presencia de los cationes de la 2da. división, incluyendo oro y molibdato, se obtuvieron los siguientes:

$\mu\text{g}$ de antimonio :	5	10	15	20	25	30
Abs. det. nro 1 :	0,133	0,300	0,463	0,660	0,820	0,880
" " " 2 :	0,138	0,311	0,480	0,680	0,810	0,890
" " " 3 :	0,136	0,306	0,460	0,660	0,820	0,890
" " " 4 :	0,132	0,300	0,460	0,680	0,790	0,880
" " " 5 :	0,136	0,315	0,482	0,670	0,830	0,890
" " " 6 :	0,134	0,315	0,483	0,680	0,790	0,860
valor medio :	0,133	0,307	0,471	0,670	0,810	0,870
Desv. media :	0,003	0,007	0,010	0,008	0,013	0,015
Desv. media % :	2,2	2,3	2,1	1,2	1,6	1,7
Desv. tipo :	0,003	0,007	0,011	0,010	0,013	0,017
Desv. tipo % :	2,3	2,3	2,3	1,5	1,6	2,0

El valor medio del ensayo en blanco fue 0,023 atribuible a la influencia del oro.

En presencia de los estiones de la bra. división, incluyendo el galio, se obtuvieron los siguientes valores:

µg de antimonio	1	10	11	22	23	32
Abs. Det. nro. 1	0,128	0,293	0,462	0,670	0,800	0,850
" " " 2	0,130	0,298	0,472	0,650	0,810	0,860
" " " 3	0,132	0,291	0,456	0,675	0,790	0,870
" " " 4	0,127	0,304	0,458	0,690	0,790	0,840
" " " 5	0,136	0,290	0,476	0,650	0,830	0,840
" " " 6	0,133	0,306	0,460	0,680	0,790	0,870
valor medio	0,131	0,297	0,467	0,660	0,800	0,853
desv. media	0,003	0,006	0,008	0,012	0,010	0,013
desv. media %	2,1	1,9	1,6	1,8	1,2	1,5
desv. tipo	0,003	0,006	0,008	0,013	0,012	0,015
desv. tipo %	2,1	2,0	1,7	2,0	1,5	1,8

El valor medio del ensayo en blanco fue 0,015.

En presencia de los cationes de las divisiones 4ta. y 5ta. se obtuvieron los valores siguientes:

$\mu$ g de antimonio :	5	10	15	20	25	30
Abs. det. nro. 1 :	0,128	0,300	0,450	0,670	0,760	0,860
" " " 2 :	0,130	0,302	0,462	0,670	0,780	0,870
" " " 3 :	0,130	0,293	0,466	0,680	0,800	0,850
" " " 4 :	0,136	0,306	0,458	0,650	0,780	0,870
" " " 5 :	0,127	0,304	0,450	0,680	0,820	0,850
" " " 6 :	0,128	0,294	0,468	0,660	0,820	0,870
valor medio :	0,131	0,300	0,459	0,665	0,797	0,861
desv. media :	0,003	0,004	0,006	0,012	0,017	0,008
desv. media % :	2,4	1,4	1,4	1,8	2,1	0,9
desv. tipo :	0,003	0,005	0,007	0,014	0,020	0,010
desv. tipo % :	2,3	1,7	1,5	2,1	2,5	1,2

El valor medio del ensayo en blanco fué 0,016.

En presencia simultánea de todos los cationes de las divisiones Ira. a 5ta. ya estudiadas separadamente, se obtuvieron los siguientes valores con 1 mg de cada uno de ellos:

mg de antimonio :	1	10	15	20	25	30
Abs. det. nro. 1:	0,140	0,310	0,472	0,670	0,790	0,860
" " " 2 :	0,130	0,312	0,490	0,690	0,830	0,890
" " " 3 :	0,138	0,320	0,488	0,690	0,840	0,900
" " " 4 :	0,137	0,318	0,470	0,670	0,810	0,900
" " " 5 :	0,141	0,302	0,496	0,670	0,830	0,870
" " " 6 :	0,132	0,319	0,472	0,700	0,810	0,860
valor medio :	0,135	0,313	0,481	0,682	0,819	0,880
desv. media :	0,004	0,006	0,010	0,012	0,015	0,017
desv. media % :	2,7	2,5	2,1	1,9	1,8	1,9
desv. tipo :	0,005	0,007	0,011	0,013	0,018	0,019
desv. tipo % :	3,9	2,3	2,3	1,9	2,2	2,2

El valor medio del ensayo en blanco fué 0,024.

De la comparación de los valores de las absorbcancias para las distintas cantidades de antimonio en presencia y en ausencia de otros elementos, se deduce que los resultados son ligeramente elevados en el Ier. caso. Comparando los valores obtenidos para el antimonio frente al Ier. grupo, podemos observar un aumento relativo de 7 a 8%, siendo éste el caso más desfavorable.

**E. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS EN EL  
PRESENTE TRABAJO**

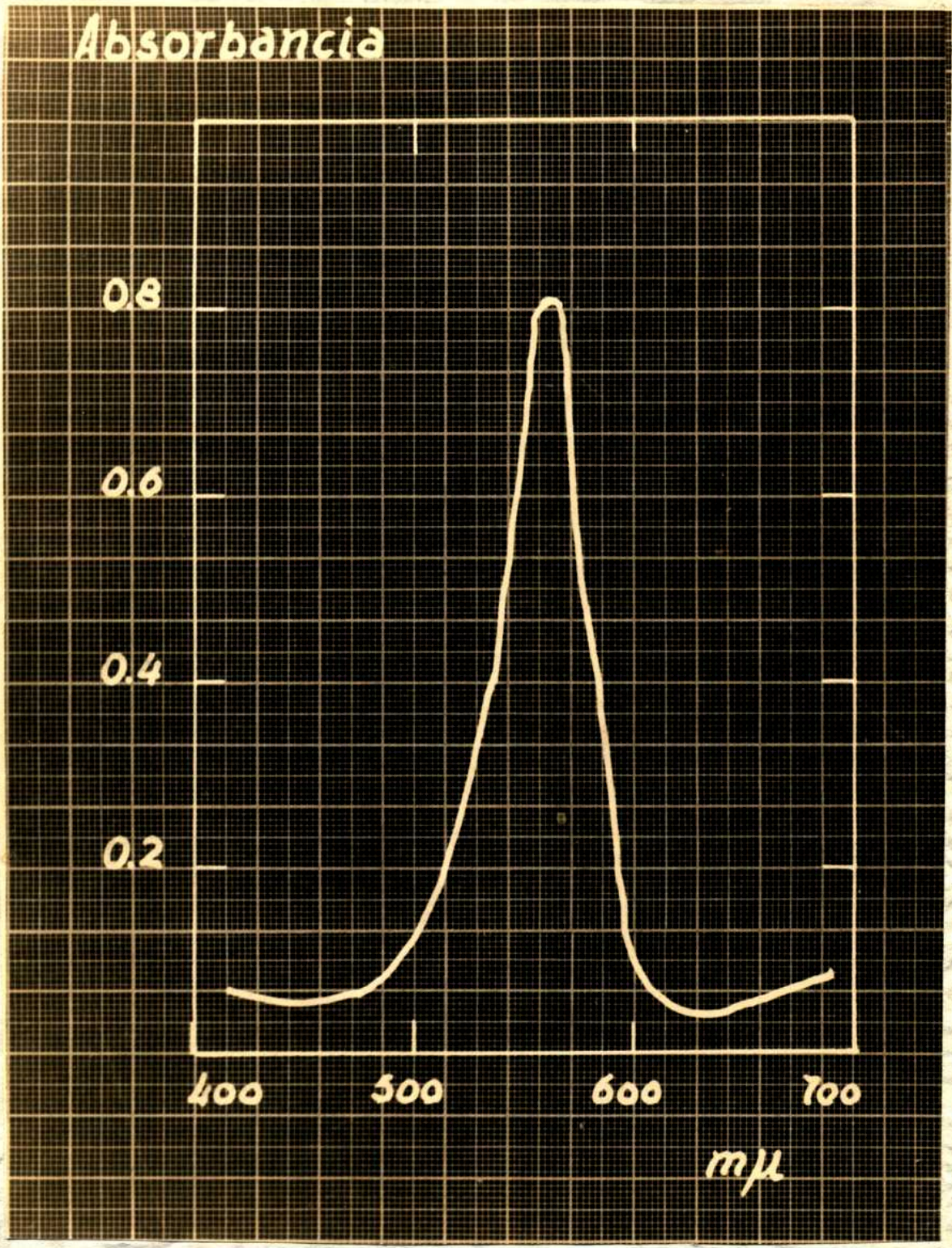
Ya se ha señalado la similitud de los colores obtenidos con los diversos compuestos utilizados en este trabajo; la confirmación de sus estructuras semejantes surge de la observación de los espectros en el visible, obtenidos todos en las mismas condiciones ya señaladas en la parte experimental.

Se trabajó con  $10\mu$  g de Sb para los compuestos Sb-rodamina-B, y Sb-ioduro-rodamina-B. Para el ioduro se utilizó 1 mg del ión y para el tiocianato-rodamina-B se utilizó  $30\mu$  g. En todos los casos el solvente utilizado fué el benceno.

La máxima absorción se produce a  $560\mu$  para los cuatro compuestos, siendo el resto del espectro de forma casi idéntica.

Siendo incolora la rodamina-B en solución benecénica, puede explicarse la coloración común a los cuatro compuestos estudiados como debida a la deformación del catión de la rodamina-B por el anión, siendo bien conocida, por ejemplo, la capacidad polarizante y polarizable del anión ioduro. Por otra parte, la molécula de rodamina-B ofrece muchas posibilidades de resonancia, como fuera señalado por W.K.Razette en su tesis.

Nº 1



## **F. CONCLUSIONES**

1.- En el presente trabajo se han revisado las técnicas de McGrive, Feigl, Charlot y West para la identificación del antimonio.

Se señalan en cada caso las condiciones para obtener el máximo de sensibilidad y especificidad. Se observan las limitaciones de los dos primeros métodos para los casos en que existan el talio, oro y galio así como cantidades mayores de bismuto, molibdato y wolframato. Con la técnica de Charlot se obtiene mayor especificidad aunque no se indica la forma de eliminar la interferencia del oro. Se indica en este caso la forma de mejorar la sensibilidad por el ajuste adecuado de la acidez en la etapa de extracción.

Se ha estudiado con mayor detenimiento la técnica de West que consiste en extraer el ioduro de antimonio con benceno en medio sulfúrico, haciendo reaccionar el extracto con rodamina-B con lo que se desarrolla el compuesto violeta característico. Se señala la inseguridad de esta reacción cuando no se elimina cuidadosamente el ioduro presente en el sistema, ya que este ión produce también coloración púrpura con la rodamina-B; aunque mucho menos sensible, esta reacción puede producir falsos ensayos positivos, hecho no observado por West en su trabajo original.

2.- Se propone un método cualitativo basado en la técnica de West que consiste en tratar el extracto benecónico del ioduro de antimonio con  $0.1\text{N}$  y sulfato cítrico, reextrayendo así el antimonio a la fase ácida donde el agregado de un volumen adecuado de rodamina-B produce el compuesto violeta que se extrae con el mismo benceno presente.

Del estudio cuantitativo de la acidez se deduce que lo ideal para la extracción es aprox.  $3\text{N}$  lo que se tiene en cuenta

en el agregado de los reactivos, obteniéndose así el máximo de sensibilidad en las condiciones señaladas. El estudio de las interferencias indica al oro como la más tenaz, pese a la indicación de West que encuentra al bismuto como el único ión que perturba.

Se han extremado las precauciones para evitar la interferencia del ión ioduro y del oro, optándose por un centrifugado del extracto benedíctico del ioduro de antimonio. El ajuste de la acidez alrededor de 3,5 a 4 N impide la interferencia del mercurio, molibdato y tungstato y posiblemente del bismuto, reduciéndose además la interferencia del oro a límites razonables. Los valores obtenidos fueron : L.I.:  $1 \mu\text{g}$  L.O.: 1:100.000  
L.R. Au 1:2.000 L.R. Sn 1:5.000 L.R. Tl 1:6.000  
L.R. Bi,  $\text{MnO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  y otros superiores a 1:10.000

Además el color obtenido es proporcional a la cantidad de antimonio presente.

3.- La determinación cuantitativa se efectúa en forma analítica: En tubo de centrifuga se colocan 5 ml de la solución que contiene el antimonio en ácido sulfúrico de aprox. 10% se le agrega un poco de sulfite de sodio para eliminar cualquier oxidante y reducir al antimonio a trivalente; luego de agregar solución de ioduro de potasio se extrae con un volumen medido de benceno, centrifugando el extracto durante dos minutos. De éste se toma una alícuota que se pasa a un cilindro de extracción donde se trata con ácido clorhídrico 7 N y se oxida con sulfato cármico eliminando el exceso de éste con  $\text{Cl}(\text{NH}_2\text{OH})$ . Se termometaliza a  $20^\circ\text{C}$  y se agrega un volumen igual de solución de rodamina-B; por agitación con el mismo benceno presente se extrae el color violáceo del compuesto de antimonio. De esta forma se eliminan las



pérdidas inevitables por excesivos transvases de solventes.

El color se mide a 560  $m\mu$ , región de máxima absorción.

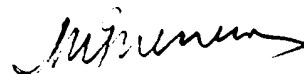
Se estudia la influencia de la temperatura, la acidez, la concentración de los reactivos y el tiempo, observándose que a mayor temperatura menor absorción, que la acidez mínima para la observación es aprox. 6 N y para la etapa de extracción al valor ideal es 3 N; dentro de límites razonables: 0,1% a 0,02% la concentración de la rodamina no tiene mayor influencia en la determinación final y el color se presenta estable por lo menos 2 horas. Dentro del ámbito de 5 a 25  $\mu$ g se cumple la ley de Beer, teniendo la técnica la ventaja de su especificidad como se ha señalado en la parte cualitativa.

4.- Se ha observado que los espectros de los compuestos  $Sb^V$ -Rod<sub>b</sub>,  $Sb^{III}$ -I-Rod<sub>b</sub> y I-Rod<sub>b</sub> son idénticos, aunque la última reacción sea menos sensible.

Siendo incolora la rodamina-B en solución benedicta, puede explicarse la coloración común a los tres compuestos señalados, como debida a la deformación del catión de la rodamina b por el anión, ya que es bien conocida la capacidad polarizante y polarizable del ión ioduro; los cloruros de estaño, plata y mercurio, por ejemplo, son incoloros o blancos mientras que sus respectivos ioduros son fuertemente coloreados (31)(33)(34). Por otra parte, la molécula de la rodamina b, ofrece muchas posibilidades de resonancia, como fué señalado por Kamette en su tesis. Este autor critica la idea de West que atribuye al complejo  $(I_4Sb)H$  la reacción con la rodamina en su técnica. Kamette analizó el extracto obtenido agitando iones ioduro y antimonio en medio sulfúrico utilizando benceno, encontrando que la relación I/Sb correspondía al  $SbI_3$  y no al complejo, argumentando además que se obtiene la misma coloración cuando se hace reaccionar el

extracto benecónico de Sb en presencia de ioduro, que cuando se disuelve directamente ioduro de antimonió en benceno y se agrega en ambos casos solución de rodamina-B. Esta parte de la argumentación no contempla el hecho observado, en nuestros ensayos, de que hay otros compuestos que producen reacción similar; así, al ensayar otros compuestos de antimonió factibles de ser extraídos por el benceno, se observó que el  $SbH^+$  producía ensayos en blanco fuertemente positivos, lo que indicaba una inequívoca reacción entre los iones  $SbH^+$  y rodamina-B, siendo el color similar a los otros compuestos estudiados, lo que se comprobó por el respectivo espectro. Haciendo reaccionar al extracto que contiene  $SbH^+$  con solución benecónica de rodamina-B se obtiene una reacción sensible para el ión  $SbH^+$ . La técnica fue la siguiente: se agita 2 gotas del problema con 5 gotas de ácido sulfúrico de 30% y 1 ml de benceno; se centrifuga y se pasa el extracto a un tubo seco; agregando 2 gotas de solución benecónica al 0,02% de rodamina-B se obtiene la coloración violácea con un L.I. de  $2\mu g$  y L.C. 1:50.000.

En las condiciones señaladas la reacción parece específica para el  $SbH^+$ . En otro trabajo se estudiará la eficacia de dicho ión para extraer el antimonió.



BIBLIOGRAFIA

- (1) - F.P.Freadwall - Tratado de química analítica cualitativa.
- (2) - L.J.Curtman - Analisis químico cualitativo.
- (3) - A.A.Noyes y W.C.Bray - A system of qualitative analysis for the rare elements (1927).
- (4) - R.Vancossi - Anales Asoc. Cientif. Argentina, 145, 305 (1945).
- (5) - F.Feigl - Analisis a la gota (1949) y Spot test in inorganic analysis (1958).
- (6) - F.J.Welcher - Organic analytical reagents (1947).
- (7) - A.H.Guerrero - Químia, 16, 8 (1950)
- (8) - G.Charlet y D.Bézier - Analyse rapide qualitative des anions et cations (1955).
- (9) - G.Charlet - Theorie et méthodes nouvelles d'analyse qualitative (1942)
- (10) - E.Egrive - Z.anal.Chem., 70, 400-3 (1927).
- (11) - W.Fredrick - Ind.Eng.Chem.Anal.Edit., 13, 922 (1941).
- (12) - T.Maren - Anal.Chem., 19, 487 (1947).
- (13) - S.Wester y T.Fairhall - J.Ind.Hygien.Toxic., 27, 1846 (1945)
- (14) - G.Kutnetsov - J.Anal.Chem.Russ., 2, 179 (1947).
- (15) - O.L.Luke y M.Campbell - Anal.Chem., 25, 1588 (1957).
- (16) - F.W.Ward y H.T.Lakin - Anal.Chem., 26, 1168 (1954).
- (17) - H.Onishi y E.Sandell - Anal.Chim.Acta, 11, 444 (1954).
- (18) - O.J.McNulty - Anal.Chim.Acta, 11, 64 (1955).
- (19) - Ph.West y Hamilton - Anal.Chem., 24, 1025 (1952).
- (20) - F.Nielsen - Anal.Chem., 14, 81-93 (1944).
- (21) - R.W.Ranette y E.Sandell - Anal.Chim.Acta, 11, 455 (1956)
- (22) - L.B.Kustalova - Zdobov.Lab., 25, 1296 (1959).
- (23) - R.B.Van Aman - Anal.Chem., 31, 1783 (1959).
- (24) - J.NoJoon - Anal.Chim.Acta, 11, 83 (1954)
- (25) - O.L.Luke - Anal.Chem., 25, 674 (1953)

- (26) - G.E. White y H. Rose - Anal. Chem., 25, 351 (1953)
- (27) - J. Mejean - Anal. Chim. Acta, 12, 271 (1949)
- (28) - P. Devillard - Comp. Rendus, 236, 711 (1953)
- (29) y (30) - Fac. Ciencias Exactas y Nat. Tesis Nro. 988
- (31) - T. Moeller - Química Inorgánica (1955)
- (32) - H. Onishi y E. Sandell - Anal. Chim. Acta, 13, 159 (1955)
- (33) - T. Moeller - Análisis Cualitativo (1961)
- (34) - A.F. Clifford - Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis (1961)
- (35) - R.W. Rasette y E. Sandell - J. Am. Chem. Soc., 78, 483 (1956)