

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de germanio

Jurich, Juan José

1965

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

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

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

Cita tipo APA:

Jurich, Juan José. (1965). Determinación colorimétrica de germanio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1247_Jurich.pdf

Cita tipo Chicago:

Jurich, Juan José. "Determinación colorimétrica de germanio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1247_Jurich.pdf

UNIVERSIDAD DE Bs. As.

FACULTAD DE Ciencias Exactas
y Naturales

DETERMINACIÓN CALORIMÉTRICA DE

GERMANIO

JUAN JOSE JURICH

1965

INTRODUCCION

Los métodos de determinación de germanio conocidos comprenden a los basados en los siguientes reactivos fundamentales : molibdato de amonio, fenilfluorona, hematoxilina, acetato de quinalizarina y quez cetina. Salvo el reactivo mencionado en primer término, los demás tienen en común el caracter de ser polifenoles, admitiéndose que el germanio (IV) reacciona con ellos por medio de la función fenólica. Los productos de la reacción son coloreados e insolubles en agua, de modo que para utilizarlos como base de métodos colorimétricos es necesario mantenerlos en estado de dispersión coloidal mediante el agregado de estabilizadores.

En cambio con el molibdato de amonio, el germanio (IV) produce un heteropoliácido amarillo, soluble en agua; de esta reacción se derivan dos métodos: el del germanomolibdato amarillo y el del heteropoliácido azul. El primer método consiste en utilizar directamente el complejo amarillo para la absorbimetría trabajando a 440 m μ y el segundo requiere la reducción previa del complejo germanomolibdico a heteropoliácido azul soluble para medir luego la absorbancia de éste a 830 m μ . Cabe destacar que la reducción afecta únicamente al molibdeno combinado en el complejo, siendo el cambio de coloración a azul debida a la reducción parcial del molibdeno de (VI) a (V).

Ninguno de los reactivos mencionados es específico para germanio; por tal motivo todos los métodos requieren la separación preliminar del germanio de las interferencias. Existen dos procedimientos que permiten aislarlo selectivamente basados en la destilación y en la extracción del tetracloruro de germanio; el segundo requiere el empleo de tetracloruro de carbono y la presencia de acidez clorhídrica 8 a 9 M en la fase acuosa. El procedimiento de extracción, creado recientemente está desplazando al de la destilación en las preferencias, por su sencillez; la única interferencia está dada por el arsénico (III), que oxidado previamente a arsénico (V) deja de interferir, mientras que en la destilación es indispensable, según

el método de análisis, evitaría codestilación de arsénico, estaño, antimonio y tetrafluoruro de silicio.

Actualmente tienen preferencia sobre los demás, el método de la fenilfluorona y el del germanomolibdato reducido. El primero tiene mayor sensibilidad y no interfieren arsénico y sílice soluble, los que afectan al método del germanomolibdato; en cambio estaño y antimonio, vinculados con el germanio en el procedimiento de destilación que no interfieren en el método del germanomolibdato afectan al método de la fenilfluorona.

PARTE EXPERIMENTAL

En el método del heteropolifido azul es necesario obtener primero el complejo germanomolibdico amarillo agregando para ese fin a la solución de germanio en condiciones de acidez apropiadas un exceso de solución de molibdato de amonio. Inmediatamente después se añade el reductor que en el método tradicional es una solución de sulfato ferroso amónico. Obtenido de este modo el germanomolibdato reducido azul se procede a la medición de la absorbancia.

Se determinó en esta parte experimental en primer término las condiciones de acidez óptimas para la formación del heteropolifido amarillo asociadas a la absorbancia máxima del complejo reducido. Empleando ácido sulfúrico se estableció que se requiere una normalidad comprendida entre 0,10 y 0,25 una vez agregado el molibdato de amonio para obtener luego de la reducción con la solución de sulfato ferroso amónico una absorbancia máxima y constante en el ámbito de acidez establecido. No es necesario el empleo de reguladores para fijar la acidez en el intervalo indicado.

Con respecto a la estabilidad del complejo amarillo, una vez formado no debe dejarse trascurrir más de dos minutos en el agregado de la solución reductora porque de lo contrario se obtienen absorbancias inferiores para el heteropolifido azul; en cambio éste es mucho más estable a las variaciones de pH que el germanomolibdato amarillo de partida; el decaimiento en el color del complejo amarillo con el

tiempo se atribuye a cambios estructurales producidos por reacciones lentas.

Se desconoce la composición tanto del heteropoliácido de partida como del reducido, aunque para el estado sólido del germanomolibdato amarillo ha sido establecida como $H_4 / Ge (Mo_3 O_{10})_4 \cdot xH_2O$.

Con el propósito de lograr un aumento en la sensibilidad del método del germanomolibdato azul, en que se emplea como reductor sulfato ferroso amónico, se estudiaron además del anterior los reactivos cloruro estannoso, sulfito de sodio y yoduro de potasio que no figuran en la bibliografía consultada, como reductores del heteropoliácido germanomolibdico.

Primero se determinó para cada reductor las concentraciones y acidez de la solución reductora óptimas para lograr la reducción selectiva del molibdeno combinado en el heteropoliácido sin afectar al molibdato en equilibrio, procurando lograr al mismo tiempo la absorbancia máxima del heteropoliácido reducido.

Una vez establecidas las concentraciones de las soluciones reductoras respectivas se desarrolló para cada reductor la técnica de análisis colorimétrico correspondiente. Se obtuvieron los valores de las absorbancias para distintas concentraciones de germanio.

Como droga patrón se utilizó dióxido de germanio 99,99% calcinado; con ella se preparó la solución patrón de germanio.

Con el sulfato ferroso amónico hexahidrato se adoptó una solución al 2% mezclada con ácido sulfúrico 4,0 N en relación de volumen 1:4.

Con cloruro estannoso se adoptó una solución al 0,05% en ácido sulfúrico 4,0 N.

Con sulfito de sodio se trabajó con una concentración 2 M (próxima a la saturación) en agua destilada.

Con el yoduro de potasio se empleó una concentración 1 M; por no haber resultado satisfactorio el comportamiento del yoduro de potasio no se desarrolló con él la correspondiente técnica de análisis.

Paralelamente se estudió el método de la fenilfluorona aplicando

la siguiente técnica: tomar en volumen de solución neutra correspondiente a una cantidad de germanio comprendida entre 3 y 20 μ de germanio, agregar 7 ml. de ácido sulfúrico 4 N, luego 5 ml. de solución de goma arábiga al 0,5% diluir a 30 ml con agua y agregar 10 ml. de solución de fenilfluorona al 0,03%, llevar exactamente a 50 ml. y dejar en reposo durante 30 min. Medir luego las absorbancias a 530 m μ , para distintas concentraciones de germanio.

La solución de fenilfluorona al 0,03% se preparó disolviendo 30 mg. del reactivo en una mezcla de 85 ml de etanol y 5 ml. de ácido sulfúrico diluido 1:7 en caliente, llevada a 100 ml con etanol.

La goma arábiga se agrega para mantener el compuesto $Ge(OH)_2(HPF)_2$ rojizo, en suspensión coloidal.

Se utilizó un espectrofotometro con filtros. No pudo trabajarse con él a la longitud de onda en que se tiene la banda de absorción máxima para el heteropoliácido azul. Siendo esta de 830 m μ debió trabajarse a 650 m μ , mientras que para el método de la fenilfluorona se trabajó a 530 m μ , longitud de onda muy próxima a la óptima de 510 m μ .

Discusión de los resultados:

De los tres métodos del heteropoliácido azul desarrollados: con cloruro estannoso, sulfato ferrosuamónico y sulfito de sodio, en calidad de reductores el método con cloruro estannoso ofrece claras ventajas; en cambio el del sulfito de sodio no representa respecto del método con sulfato ferroso amónico ninguna mejora que pueda justificar su reemplazo.

En la discusión de los resultados fueron tomadas en consideración las siguientes propiedades: sensibilidad, ley de Beer, estabilidad del color del complejo reducido, precisión y estabilidad de los reactivos.

Sensibilidad: Como medida de ella se adoptó la pendiente de la curva absorbancia-concentración de germanio, quedando de este modo establecido que el método con cloruro estannoso es tres veces más sensible que el del sulfato ferroso y éste casi dos veces más sensible que el del sulfito de sodio. La correspondencia relativa entre las

absorbancias y las concentraciones de germanio concuerdan con el resultado anterior.

Por su parte el método de la fenilfluorona aventaja en sensibilidad a los anteriores; es 2,2 veces más sensible que el del heteropoliácido reducido con cloruro estannoso.

Ley de Beer: La escala de transmitancias en que se cumple la ley de Beer es más amplia en el método con cloruro estannoso que en los métodos con sulfato ferroso amónico y sulfito de sodio en que es aproximadamente igual. Con cloruro estannoso se cumple la ley de Beer entre 92% y 5,6%; con sulfato ferroso amónico entre 90% y 37,6% y con sulfito de sodio entre 90% y 40,5%.

La del cloruro estannoso se adapta a la comprendida entre 15% y 80% definida por la precisión del espectrofotómetro.

Con el método de la fenilfluorona la escala útil es mucho más estrecha, entre 90% y 68% de transmisión; por debajo del 68% no sólo deja de cumplirse la ley de Beer sino que además se producen fenómenos de floculación del producto de la reacción.

Estabilidad del color : Con cloruro estannoso el color se desarrolla de inmediato y es estable durante horas; es suficiente una espesa de dos minutos para efectuar las mediciones de las absorbancias. Con sulfato ferroso amónico y sulfito de sodio el color varía sobre todo durante los primeros cinco minutos y se requieren quince minutos de espera antes de medir las transmitancias. Con sulfito las variaciones de intensidad son mayores que con sulfato ferroso.

En el método con fenilfluorona el desarrollo del color y la estabilidad del producto de reacción como suspensión coloidal es delicado; se requiere mantener una temperatura constante durante el período de espera de 30 min. para que el color se desarrolle satisfactoriamente.

Precisión: La precisión lograda con los distintos reductores en el método del heteropoliácido y con el método de la fenilfluorona es aproximadamente igual; se obtuvieron valores de $S = 0.9$.

Concentración y estabilidad de los reactivos: Una vez fijadas las concentraciones de las soluciones reductoras, son tolerables pequeñas variaciones en el volumen agregado sin que varíe el grado de reducción; en cambio las concentraciones tanto en el caso del cloruro estannoso como en el caso del sulfato ferroso amónico deben mantenerse constantes evitando su oxidación por el aire; con el sulfito de sodio no es necesario adoptar grandes precauciones pues el reactivo tolera variaciones de concentración sin afectar su poder reductor.

Las soluciones de cloruro estannoso y sulfato ferroso amónico deben ser preparadas inmediatamente antes de su empleo o conservarse al abrigo del aire.

Con la fenilfluorona debe medirse con exactitud el volumen la solución del reactivo para lograr luego valores concordantes de las absorbancias.

Conclusiones: El empleo de la solución reductora de cloruro estannoso representa una mejora efectiva en el método del heteropoliácido azul para el análisis de germanio. Se logra un desarrollo rápido del color; mayor estabilidad de éste, escala útil de transmitancias más amplia y mayor sensibilidad, que en el método corriente con sulfato ferroso amónico. El aumento de sensibilidad no iguala a la del método con fenilfluorona.

En cambio el método con sulfito de sodio es inferior al del sulfato ferroso amónico y no representa en definitiva respecto a él, ningún aporte positivo.

EXTRACCION CON BUTANOL-ACETATO DE ETILO DEL HETEROPOLIACIDO AZUL.

En la parte experimental se estudió la extracción desde la fase acuosa del heteropoliácido reducido mediante una mezcla de cuatro partes de butanol y una de acetato de etilo.

No se encontraron referencias bibliográficas directas que aludieran a la extracción del germanomolibdato amarillo o azul con solvente. En cambio para los molibdenoheteropoliácidos de arsénico,

fósforo, sílice, vanadio existen referencias que señalan su extracción por medio de solventes oxigenados: alcoholes, ésteres, éteres, aldehidos y cetonas; en cambio en general no extraen los solventes no oxigenados como v.g. sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno, tolueno, etc.

Se estudió la extracción del germanomolibdato reducido para aplicarla al método colorimétrico con la idea de concentrar el heteropoliácido en la fase orgánica, aumentando de tal modo la sensibilidad.

Se estudió la influencia del pH en la fase acuosa sobre la extracción. Empleando ácido sulfúrico se estableció que a partir de pH=1,5 hacia abajo en la escala, el germanomolibdato reducido predomina en la fase orgánica. Entre pH 2,0 a 2,5 el complejo se distribuye en forma equivalente entre ambas fases; a pH3 predomina netamente en la fase acuosa.

Se midió en forma aproximada el coeficiente de extracción a pH 1,0, elegido como pH de trabajo en la técnica posterior; se obtuvo un valor de 100 para el coeficiente, que define la bondad del procedimiento de extracción.

Se comprobó que el heteropoliácido reducido no es soluble en una mezcla de butanol-acetato de etilo-tetracloruro de carbono; este hecho permite transferir a pH 1,0 el germanomolibdato desde la fase butanol-acetato de etilo a la fase acuosa mediante agregado de tetracloruro de carbono.

Se estableció que las absorbancias del heteropoliácido azul en la fase butanol acetato de etilo coinciden, para las mismas concentraciones de germanio, con las de la fase acuosa.

En consecuencia ^{la extracción} del heteropoliácido azul, aporta un medio para concentrarlo por transferencia a un volumen menor de otra fase, permitiendo aumentar la sensibilidad del método colorimétrico en la misma proporción en que se disminuye el volumen.

Conclusiones:

Tomando como base la discusión de resultados de cada método, recomendamos el siguiente procedimiento de ensayo directo: aislar el germanio mediante destilación o extracción del tetracloruro de germanio

adoptando las precauciones pertinentes que aseguren la separación de arsénico y sílice soluble. Fijada la acidez apropiada obtener el complejo germanomolibdico amarillo; reducirlo con la solución propuesta de cloruro estamosoal 0,05%, extraer el complejo germanomolibdico azul con butanol-acetato de etilo; llevar a volumen la solución del heteropoliácido en el solvente orgánico y efectuar las lecturas de las absorbancias a 830 mμ.

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to a chemist or researcher, positioned in the lower right quadrant of the page.

INTRODUCCION DE METODOS

De los diversos colorimétricos de determinación de germanio se encuentran actualmente en uso el de la fenilfluorona y el del germanomolibdato reducido azul.

Ninguno de los reactivos en que se fundamentan los distintos métodos es específico para germanio; las interferencias son para cada caso numerosas, e incluso casi todos los reactivos sirven asimismo para determinar otros elementos.

La falta de especificidad no constituye sin embargo una objeción capital, toda vez que tanto la destilación del tetracloruro de germanio como la extracción del mismo proveen medios directos y seguros para aislar el germanio de sus interferencias. Es menester en ambas alternativas la adopción de ciertas precauciones según el método colorimétrico adoptado, para evitar la codestilación o la coextracción de elementos interferentes.

La propiedad del germanio (IV) de formar hidroxocomplejos con facilidad ha orientado la búsqueda de sus reactivos de identificación y determinación entre compuestos orgánicos aromáticos polifenólicos; se requieren en general dos grupos hidroxilo en orto siendo conveniente que la ionización prototrópica de por lo menos uno de ellos, tenga carácter de ácido relativamente fuerte; esto puede lograrse mediante la sustitución con un grupo apropiado en para respecto del fenol que se quiere activar; el carácter del núcleo aromático puede hacer innecesario dicha sustitución.

Entre los núcleos aromáticos figuran: xantonas, isoxantonas, alizarinas, flavoboles, hidroxiazobencenos, trifenilmetanos, oxazinas, bases de Schiff y los núcleos más complicados de numerosas colorantes vegetales ⁽¹⁾.

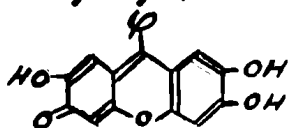
Estos reactivos dan con el germanio (IV) reacciones de precipitación y coloración (también en algunos casos de fluorescencia).

En análisis colorimétrico interesa la segunda siendo menester el mantenimiento del producto de la reacción en estado coloidal mediante el agregado de protectores: goma arábiga, gelatina, alcohol polivinílico, etc., en medios hidroalcohólicos.

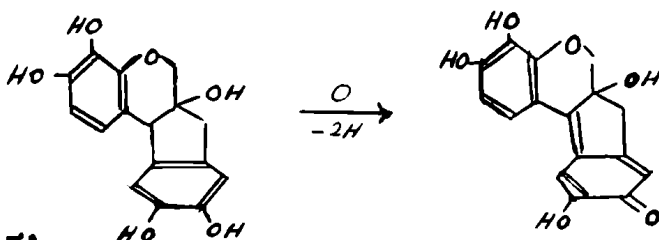
De los reactivos anteriores se señala a la resacetofenona⁽²⁾ como específico del germanio: en ácido sulfúrico o fosfórico concentrados produce una fluorescencia amarillo verdosa; reacción poco sensible: 0,1 mg, aunque en general la norma es el gran número de interferencias.

Exceptuado el molibdato de amonio, los demás reactivos de determinación pertenecen al grupo mencionado de polifenoles; de ellos sirven de base a los métodos colorimétricos más difundidos los que se indican seguidamente:

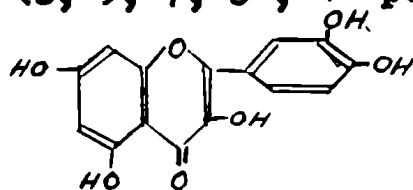
fenilfluorona⁽³⁾ (2, 3, 7-trihidroxi-9-fenil-6-fluorona)



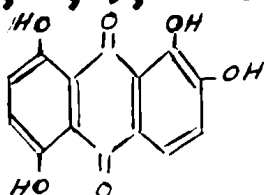
hematoxilina oxidada⁽⁴⁾ (probablemente hemateína)



quercetina⁽⁵⁾ (3, 5, 7, 3', 4'-pentahidroxiflavona)



quinalizarina⁽⁶⁾ (1, 2, 5, 8-tetrahidroxiantraquinona)



Otros reactivos polifenólicos propuestos con fines colorimétricos⁽¹⁾ son:

purpurina (1, 2, 4-trihidroxiantraquinona)

alizarina S (sal sódica del ácido alizarín -3-sulfónico)

cromotropo 2 B (ácido p-nitrobenceno-azo-cromotrópico)

dihidroxiazobenceno

dihidroxi -3, 4-fenil azotriphenilo

Fuera del grupo de los polifenoles ha sido propuesto como reactivo colorimétrico la difenilcarbazona.⁽⁷⁾

Basados en la reacción de precipitación y con carácter cualitativo (eventualmente turbidimetría) es muy conocido el reactivo polifenólico ácido tánico,⁽⁸⁾ usado también como tanato de quinina⁽⁹⁾ o tanato de cinconina.⁽¹⁰⁾

A continuación se describen los métodos colorimétricos principales, de los que en la parte experimental se han tomado en consideración los métodos de la fenilfluorona, del germanomolibdato amarillo y germanomolibdato reducido azul.

Se proponen como conclusión del trabajo experimental algunas mejoras para el método del germanomolibdato reducido.

METODO DE LA FENILFLUORONA

El empleo de la fenilfluorona (2, 6, 7-trihidroxí-9 fenil-3-isoxantona) o (2, 3, 7 trihidroxí -9- fenil -6- fluorona) como reactivo colorimétrico del germanio fué propuesto por Cluley⁽³⁾ anteriormente sólo era conocido como reactivo de identificación. Posteriormente se extendió su aplicación colorimétrica al análisis de estaño⁽¹²⁾ y zirconio,⁽¹³⁾ siendo promisoría la perspectiva de usar el mismo reactivo para otros elementos: antimonio, galio y molibdeno.

La fenilfluorona reacciona con germanio (IV) dando un producto rojo poco soluble; mediante el agregado de goma arábica (ha sido propuesto como mejora el alcohol polivinílico) se lo mantiene disperso para la medición de la absorbancia; esto es, interesa únicamente la reacción de color.

La fórmula de la fenilfluorona se expresa en forma abreviada $H_3 Pf$ pues a lo sumo solamente dos de sus grupos fenólicos son activos. En solución acuosa existen las especies $H_3 Pf$ + amarillo, $H_2 Pf$ amarillo anaranjado y HPf^- anaranjado rojizo vinculadas por los siguientes equilibrios:⁽¹⁴⁾



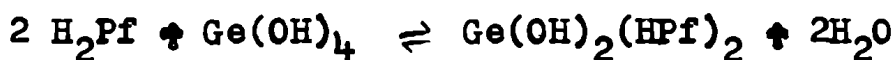
Los valores de las constantes de equilibrio son válidos para etanol al 20% a 25°C; en estas condiciones la solubilidad de $H_2 Pf$ es $3 \cdot 10^{-7} M$.

La reacción entre el germanio (IV) y la fenilfluorona es lenta y requiere para su aplicación como método cuantitativo el cumplimiento de algunas condiciones:⁽³⁾ acidez del medio 0,2 a 1,5 M. en ácido clorhídrico, concentración de fenilfluorona 0,01 a 0,03 % según la acidez (tanto mayor la concentración del reactivo cuando mayor la acidez), presencia de coloide protector, intervalo apropiado de concentraciones de germanio, excedido el cual se produce floculación. Satisfecha estas condiciones el color se desa --

rrolla durante minutos (v.g. 30 minutos) y queda estable durante horas.

Está demostrado que el germanio y la fenilfluorona reaccionan en relación molar 1:2

La reacción fundamental puede expresarse:



y la constante de equilibrio ha sido calculada

$$K = \frac{[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{HPf})_2]}{(\text{H}_2\text{Pf})^2(\text{Ge}(\text{OH})_4)} = (8 \pm 4) \cdot 10^{12}$$

a 25°C, fuerza iónica 5M, 20 por ciento de etanol.⁽¹⁴⁾

$[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{HPf})_2]$ es la "concentración" del producto coloidal de la reacción; (H_2Pf) expresa el total de la concentración del reactivo en sus diversas formas y $[\text{Ge}(\text{OH})_4]$ es la concentración total de los diversos complejos de germanio, exceptuado el producto de la reacción, en las condiciones de equilibrio.

Interferencias: Los siguientes elementos en las concentraciones indicadas entre paréntesis como múltiplos de la concentración de germanio interfieren dando reacción coloreada:⁽¹⁵⁾

Sn II (1), SnIV (1), Ga (1), Mo (1), SbIII (1), Ti (2), Bi (10), FeIII (10), AsIII (50), AsV (100).

Otras interferencias: Nb(V), Ta(V), Zr, W.

No deben estar presentes iones oxidantes capaces de actuar sobre la fenilfluorona: Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), V(V).

Previamente a la determinación colorimétrica, el germanio es aislado mediante destilación como tetracloruro de germanio o por extracción del mismo con tetracloruro de carbono.

En la destilación hay que tomar precauciones para que no acompañen al tetracloruro de germanio, los cloruros de estaño (IV), antimonio (III) y arsénico (III); los dos primeros interfieren seriamente mientras que el arsénico es tolerable en cantidades moderadas.

Es poco corriente el caso de tener que separar el germanio de los otros tres juntos; un método directo consiste en destilar el tetracloruro de germanio a partir de un medio sulfúrico clorhídrico en presencia de cobre finamente dividido que mantiene reducidos al arsénico y antimonio en estado de arseniuro y antimoniuro, y al estaño en estado estannoso; de este modo solamente destila germanio.⁽¹⁶⁾

Otro procedimiento consiste en destilar primero los cloruros de germanio (IV), arsénico (III) y antimonio (III) fijando el estaño, en medio sulfúrico, clorhídrico, fosfórico en presencia de sulfato de hidrazina como reductor; el destilado se vuelve a destilar en medio oxidante con cloro o en medio perclórico, fosfórico, clorhídrico y sólo destila germanio.

En la extracción del tetracloruro de germanio con tetracloruro de carbono a partir de una solución acuosa en presencia de ácido clorhídrico 8 a 10M el único elemento que se coextrae en porcentaje elevado es el arsénico (III) (70 por ciento); salvo que esté originalmente en gran cantidad no es necesario separarlo; de todos modos oxidándolo previamente a arsénico (V) con clorato de potasio no se coextrae. Los porcentajes de extracción para las siguientes interferencias, con volúmenes iguales de ambas fases proporciona una idea del elevado grado de selectividad de la extracción: arsénico (V) 0,2; antimonio (III) 0,3; antimonio (V) 1; estaño (IV) 0,1; lavando el extracto con ácido clorhídrico 9M se eliminan enteramente estos elementos.

Una vez extraído el tetracloruro de germanio se lo restituye, para continuar el análisis, a fase acuosa tratando al tetracloruro de carbono con agua destilada.

Aislado el germanio por cualquiera de los procedimientos indicados se toma una fracción del destilado o del extracto que corresponda entre 5 y 50 γ de germanio, se ajusta la acidez de modo que quede el equivalente a 5 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agregan 5 ml de solución de goma arábiga al 0,5%; se lleva el volumen a

30 ml con agua destilada; se añaden 15 ml de solución alcohólica de fenilfluorona al 0,03%, se diluye a 50 ml y se deja en reposo durante 30 min. a temperatura ambiente.

Se mide la absorbancia a 510 m μ usando un blanco llevado a través de las etapas del análisis.

En lo concerniente al ajuste de la acidez cabe consignar que el destilado original es aproximadamente 6M en ácido clorhídrico mientras que la fase tetracloruro de carbono carece virtualmente de acidez clorhídrica a los efectos del análisis.

La sensibilidad del método de la fenilfluorona es 0,00085 δ Ge por cm² para Δ = 0,001 a 510 m μ . Se cumple la ley de Beer.

Es el más sensible de todos los métodos conocidos de determinación de germanio por colorimetría.

La gran difusión alcanzada en los últimos años compitiendo con el método del germanomolibdato reducido se debe no sólo a su mayor sensibilidad sino también a que no interfiere el arsénico ni la sílice soluble que afectan al método del germanomolibdato. El inconveniente del método de la fenilfluorona radica en la lentitud con que se desarrolla la reacción y en la insolubilidad del producto. Ambos determinan que la precisión del método no sea alta; las absorbancias se expresan hasta la centésima, límite al que alcanza la reproductibilidad de las mediciones.

El método es susceptible de mejoras; los estudios realizados al respecto involucran el cambio del reactivo por otras fluoronas que den un producto más soluble v.g. la 2, 6, 7-trihidroxi-9-(4 dimetilaminofenil) fluorona⁽¹⁷⁾; reemplazo de la goma arábiga por alcohol polivinílico⁽¹⁸⁾ para mejorar el estado de dispersión coloidal del producto de la reacción y extracción del mismo por solvente⁽¹⁹⁾ para tener una solución en vez de una suspensión.

METODO DE LA HEMATOXILINA OXIDADA

La hematoxilina previamente oxidada con peróxido de hidrógeno probablemente a hemateína, forma con el germanio un compuesto púrpura insoluble. La relación molar de combinación entre hematoxilina oxidada y germanio es 2:1 por lo cual se expresa la fórmula del producto de la reacción en forma abreviada $Ge (Ht)_2$. El reactivo no es específico para germanio; aunque no se ha realizado un estudio sistemático al respecto cabe indicar que reacciona con aluminio (color verde violáceo), cobre (azul), cromo (azul negruzco), hierro (negro), estaño (rojo violeta). Se forman en todos los casos productos insolubles.

Se requiere en el caso del germanio un control estricto del pH; a tal fin la técnica impone el uso de un buffer para lograr el pH 3,2 óptimo. El desarrollo del color es lento y se debe agregar gelatina para lograr una suspensión estable.

Los reactivos se preparan del siguiente modo:

Solución de hematoxilina oxidada: disolver 3 g de hematoxilina en 500 ml de agua y 200 ml de alcohol etílico al 95%, añadir 20 ml de peróxido de hidrógeno al 5%, calentar la solución en baño de agua durante 15 min. Después diluir a 1 litro con agua. La solución se conserva indefinidamente.

Solución buffer: Mezclar 250 ml de ftalato ácido de potasio 0,1N y 73,5 ml de ácido clorhídrico 0,1N; llevar a 500 ml con agua.

Suspensión de gelatina: 1 g de gelatina disuelta en 100 ml de agua; agregar un cristal de timol como preservativo.

La técnica se desarrolla tomando 5 ml del extracto acuoso final proveniente de la extracción del tetracloruro de germanio con tetracloruro de carbono que contenga a lo sumo 50 % de germanio, agregar 5 ml de solución buffer, 1 ml de solución de gelatina y 10 ml de solución de hematoxilina oxidada; dejar en reposo durante 45 min. y llevar con agua a 25 ml.

Medir las absorbancias a $550 m\mu$ contra un blanco tomado como cero de absorbancia se cumple la ley de Beer. El método es inferior en sensibilidad al de la fenilfluorona y más *delicado*.

METODO DE LA QUERCETINA

La quercetina forma con el germanio (IV) un complejo amarillo verde con banda de absorción máxima en 410 $m\mu$. Para mantener disuelto el producto de la reacción se trabaja en etanol al 40%. Se requiere un intervalo de pH comprendido entre 6,4 y 7,1 fijado con buffer. Para concentraciones debajo de 0,54 $\%$ de germanio por ml se cumple la ley de Beer.

Conviene usar la extracción en vez de la destilación porque los cloruros interfieren en este método.

Si bien no molesta el arsénico por debajo de 500 $\%$ por ml, las interferencias son numerosas: estaño (IV), molibdeno (VI), tungsteno (VI), antimonio (III), zirconio (IV), niobio y tantalio principalmente y además hierro (III), galio, titanio, mercurio (I), thorio, hafnio, metales de la mina del platino.

METODO DE LA QUINALIZARINA

El acetato de quinalizarina produce con el germanio un compuesto rojizo insoluble. El intervalo de pH está comprendido entre 5 y 7. Son numerosas las interferencias; en el intervalo indicado reaccionan produciendo el mismo color rosado: estaño (II), antimonio (III), cobre (II), molibdeno (VI), vanadio (IV y V), indio (III) para los cuales al igual que el germanio no interfieren fluoruros y estaño (IV), berilio, aluminio, titanio, arsénico (III), antimonio (V), talio (III) que se inhiben con fluoruro; hierro (III) y plomo producen color azul sin que afecten fluoruros mientras que zirconio, thorio y tierras raras que dan también color azul no reaccionan en presencia de fluoruros.

• La quinalizarina es reactivo colorimétrico para berilio, galio, aluminio, magnesio, zirconio y boro.

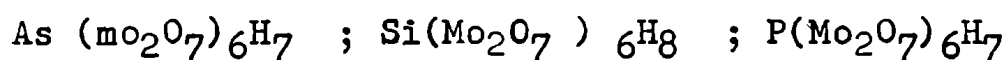
La facilidad con que puede aislarse previamente el germanio determina que las interferencias descritas no tengan importancia. Este método es recomendado por varios autores quienes le asignan mayor sensibilidad que el de la fenilfluorona.

No está difundido su uso.

METODO DEL GERMANOMOLIBDATO AMARILLO

El germanio (IV) reacciona con el molibdeno (VI) en medio ácido produciendo un heteropoliácido amarillo soluble cuya composición para el estado sólido es $H_4 [Ge(Mo_3O_{10})] \cdot xH_2O$.

De modo semejante reaccionan con el molibdeno (VI) arseniatos, silicatos y fosfatos produciendo complejos amarillos de estructura similar cuyas composiciones respectivas para el estado sólido se indican a continuación:



La coloración amarilla de los heteropoliácidos mencionados es suficientemente intensa, con excepción del fosfato, como para permitir la medición de las absorbancias con fines cuantitativos.

De acuerdo a lo anterior es inmediato que en el análisis de germanio por este método ⁽²⁰⁾ interfieren arsénico (V), sílice soluble y fósforo (V).

No existen fuera de las señaladas, otras interferencias salvo la de los iones capaces de reducir, previamente al agregado de molibdato, el germanio de IV a II en cuyo caso no se formará el complejo amarillo, la de los iones capaces de reducir el heteropoliácido y las incompatibilidades asociadas a fenómenos de precipitación con el molibdato o con el germanio.

Para aislar el germanio se puede optar, como se ha descrito en el método de la fenilfluorona, entre la destilación o la extracción de su tetracloruro. Es menester evitar la codestilación o coextracción del arsénico como tricloruro pues en este método la interferencia es mucho más grave que en aquel.

Asimismo es necesario precaverse de la eventual destilación del tetrafluoruro de silicio que aportará sílice soluble en el destilado.

Precisamente la sílice soluble plantea el problema más delicado al método del heteropoliácido; hay que impedir el contacto prolongado de las soluciones con el vidrio de los aparatos y conservar los reactivos en frascos parafinados o de politene. Adopta-

das estas medidas se puede realizar el análisis sin inconvenientes; el ensayo en blanco es particularmente importante pues denuncia la contaminación.

La reacción fundamental entre germanio y molibdato requiere condiciones de acidez bien definidas; ⁽²¹⁾ es preferible la acidez acética a la mineral: clorhídrico, nítrico o sulfúrico porque con la primera se consigue un color más estable, tanto cuanto mayor la concentración del ácido. Con el ácido acético se puede trabajar hasta acidez 5N sin que el molibdato no combinado desarrolle color; con acidez 6N se percibe el color directo del molibdato en exceso. La intensidad del color del complejo aumenta rápidamente con la acidez hasta 3,5N; luego lentamente.

En cambio con acidez mineral el color es poco estable y muy sensible a las variaciones de la concentración del ácido. En el caso del ácido clorhídrico es máxima la intensidad y buena la estabilidad en el ámbito 0,1 a 0,3 N de concentración final de ácido.

El desvanecimiento del color con el tiempo sugiere que la reacción química fundamental es complicada, produciéndose cambios estructurales del germanomolibdato como consecuencia de reacciones secundarias lentas.

No influyen en el ámbito de concentraciones de molibdato de amonio presente en las técnicas en exceso, las variaciones de concentración de este reactivo en la intensidad y estabilidad del color del complejo germanomolibdico.

La técnica ⁽²²⁾ consiste en tomar una fracción de solución neutra con 250 μ a 3 mg de germanio, agregar 30 ml de ácido acético glacial, diluir a 80 ml, agregar 10 ml de solución de molibdato de amonio al 2,5 por ciento y llevar finalmente a 100 ml.

Determinar las absorbancias a 440 $m\mu$ dentro de los 15 min. después de agregado el molibdato. Conviene hacer las lecturas tomando el mismo intervalo de tiempo.

La técnica anterior se modifica en caso de emplear ácido clorhídrico o nítrico en vez de ácido acético, añadiendo un volumen tal de ácido que la normalidad de la solución en ocasión de agregar el molibdato sea 0,1 a 0,2; las absorbancias deben medirse dentro

de los 5 min. de agregado el molibdato.- Se cumple la ley de Beer.

La sensibilidad es 0,03 γ de Ge por cm² a 440 m μ

Superior a este método por su mayor sensibilidad es el del germanomolibdato reducido azul, el que compete en aplicación práctica con el de la fenilfluorona.

METODO DEL GERMANOMOLIBDATO REDUCIDO AZUL

El molibdeno (VI) combinado en el heteropoliácido germanomolibdico es susceptible de reducción produciendo el heteropoliácido azul de composición variable según el tipo de reductor y las condiciones experimentales. No se conoce la composición particular de ninguno de estos complejos reducidos; se estima que el molibdeno (VI) se reduce a molibdeno (V) parcialmente, de acuerdo a lo cual se obtienen intensidades de coloración azul tanto mayores cuanto mayor la proporción de molibdeno reducido.

Este proceso de reducción puede hacerse selectivo fijando las condiciones experimentales apropiadas de modo tal que únicamente el molibdeno combinado en el heteropoliácido se reduzca sin afectar al molibdato en equilibrio, presente en exceso.

El comportamiento de los heteropoliácidos del molibdeno, correspondientes a arsénico (V), silicio y fósforo (V) es análogo, en todos los casos se producen heteropoliácidos reducidos azules con banda de absorción máxima entre 820 y 830 m μ

Esta reducción controlada del molibdeno (VI) del heteropoliácido sirve de base a métodos colorimétricos de análisis de germanio, arsénico, sílice y fósforo.

El reductor usual del germanomolibdato⁽²³⁾ es el sulfato ferroso; circunstancialmente se encuentran en bibliografía métodos que emplean hidroquinona,⁽²⁴⁾ bencidina⁽²⁵⁾ y ácido ascórbido.⁽²⁶⁾

El grado de reducción y por ende la sensibilidad del método, a mayor reducción mayor absorbancia, dependen del reductor utilizado.

Con sulfato ferroso la sensibilidad es 0,008 γ por cm². a 830 m μ
Comparado con el método directo del germanomolibdato amarillo se

advierte como ventaja su mayor sensibilidad.

Valen para el método las mismas consideraciones de base comentadas en el método del germanomolibdato amarillo, es decir hay que formar primero el germanomolibdato en las condiciones de acidez indicadas cuidando que no se desvanezca el color y luego reducirlo para proceder luego a la medición de las absorbancias.

Por lo tanto las interferencias son comunes con las del método directo: arsénico (V), sílice y fósforo (V), sólo que por ser más sensible el método del heteropoliácido azul es más importante como fuente de error el aporte de sílice soluble del vidrio; deben adoptarse los mismos cuidados que en el método del germanomolibdato amarillo.

(27)

La técnica consiste en medir 20 ml de solución neutra que contenga no más de 400 γ de germanio, añadir 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N seguido de 1 ml de solución de molibdato de amonio al diez por ciento; de inmediato se agregan 25 ml de solución reductora (sulfato ferroso amónico hexahidrato al 2% mezclado con ácido sulfúrico 4N en relación de volumen 1:4). Diluir a 50 ml, obtener las absorbancias a 830 $m\mu$

Se cumple la ley de Beer.

Sobre el método del heteropoliácido se ha introducido algunas mejoras en el trabajo experimental realizado para el presente estudio.

MÉTODOS DE SEPARACION

Como ya ha sido comentado existen dos procedimientos de separación principales, destilación del tetracloruro de germanio y extracción con tetracloruro de carbono del tetracloruro de germanio en presencia de ácido clorhídrico 8 a 10 M en la fase acuosa. Otros medios de separación incluyen:

Precipitación con ácido tánico en presencia de ácido clorhídrico diluido, usado eventualmente como método de determinación. Provee un medio para separar germanio de arsénico.

Coprecipitación del germanio con hidróxido férrico o hidróxido de aluminio en una precipitación amoniacal. Este procedimiento

dimiento no ha sido aún sometido a comprobación en cuanto a si es o no cuantitativo.

Precipitación del sulfuro de germanio (IV) en presencia de un colector. Este procedimiento llevado a cabo en acidez sulfúrica 6N por saturación con sulfuro de hidrógeno y con agregado previo de nitrato mercuríco, deja siempre algo de germanio en suspensión (alrededor de 4 % de GeO_2 por 100 ml de solución); desde luego pueden precipitar y coprecipitar otros iones como arsénico y antimonio.⁽²⁴⁾

Método de destilación:

El tetracloruro de germanio (P.E. 86°C) destila fácilmente a partir de una solución de ácido clorhídrico 1:1. Comúnmente se emplea una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, en este medio arsénico (III) y fluoruro de silicio acompañan al germanio en el destilado; aún cuando el arsénico está inicialmente en estado pentavalente, destila algo a menos que se mantengan condiciones oxidantes; a tal fin caben varias alternativas, una de ellas es destilar en corriente de cloro en cuyo caso el arsénico (V) queda fijado; también puede agregarse a la solución permanganato de potasio.

La reducción del arsénico a arseniuro agregando a la solución a destilar, cobre finamente dividido constituye un procedimiento muy difundido; también se retienen antimonio como antimoniuro y estaño al estado estannoso.

El fluor se elimina previamente volatilizándolo el tetrafluoruro de silicio de la solución sulfúrica.

Otros medios de destilación, como el que se describe en el presente trabajo para el método de la fenilfluorona, pueden ser usados.

Existe una gran variedad de aparatos de destilación: puede recomendarse entre otros el aparato de Scherrer⁽²⁸⁾ cuyo diseño funcional hace muy sencillas las operaciones en este procedimiento de separación.

Como modelo se describe seguidamente una destilación con el aparato mencionado.

(292)

Suponiendo que la muestra sea un silicato, se toma v.g. una muestra finamente molida de 1,00 g y se disgrega en cápsula de platino con 6 ml de ácido sulfúrico 1:1, 0,5 a 1 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido fluorhídrico. Se evapora lentamente hasta humos densos, se enfría, se agregan algunos mililitros de agua y se vuelve a evaporar a humos densos. Se repiten por lo menos dos veces las adiciones y evaporaciones sin permitir que la evolución de humos sea intensa en ningún momento.

Luego se transfiere la muestra disgregada al destilador de 100 ml de capacidad, con ayuda de ácido sulfúrico 1:1 (exento de cloruros) y agua. El volumen total de solución debe llegar a 50 ml de los cuales 35 ml son de ácido sulfúrico 1:1

Se calienta a 140°C haciendo pasar aire por la solución y agregando agua por el embudo del aparato gradualmente para mantener la temperatura más o menos constante; de este modo se destilan 150 ml que se desechan; la etapa corresponde a la eliminación del flúor.

Se deja enfriar el aparato, se agregan 15 ml de agua y se destila hasta 120°C. Se toma el destilado en un tubo parafinado con 1 ml de hidróxido de sodio al 25% y 1 ml de agua, se neutraliza y aplica el método del germanomolibdato. En caso en que el blanco no acuse reacción por ausencia de sílice se procede a la destilación del germanio. Se agregan 2 ml de ácido clorhídrico 1:1 y 2 ml de agua a la solución del aparato de destilación; de haber arsénico se agregan 3 g de cobre finamente dividido y se destila en corriente de aire hasta que la temperatura ascienda a 120°C; debe destilarse con una velocidad de 2 ml por minuto; se recibe el destilado en un tren de 3 tubos de absorción con 2,0 ml de solución de hidróxido de sodio el primero y 1 ml los restantes.

Se reúnen los dos primeros (el tercero no debe acusar germanio apreciablemente respecto de lo que den los dos primeros) se neutraliza y se continúa con el análisis colorimétrico.

METODO DE EXTRACCION

El germanio (IV) puede ser extraído de la fase acuosa por tratamiento con tetracloruro de carbono; ⁽³⁰⁾ el coeficiente de extracción depende de la concentración del ácido clorhídrico en la fase acuosa; en acidez 7M se distribuye en forma más o menos equivalente, a menor acidez prevalece la concentración en la fase acuosa, mientras que aumentándola el coeficiente alcanza valores entre 50 y 500.

Normalmente se trabaja con ácido clorhídrico 8 a 9 M, para este intervalo $E_{\text{(H}_2\text{O)}}^{\text{(C Cl}_4\text{)}}$ varía entre 200 y 300; no conviene exceder

las concentraciones indicadas por el riesgo de perder germanio por volatilización.

El equilibrio entre ambas fases se alcanza rápidamente, en 1 o 2 min; es suficiente en general una sola extracción. El arsénico(III) es el único elemento que acompaña al germanio (IV); se extrae tomando volúmenes iguales de ambas fases en un 70% de su cantidad original; oxidándolo a arsénico (V) se evita su interferencia pues en este estado no coextrae.

La extracción supera a la destilación en simplicidad proporcionando la ventaja de no aportar ácido clorhídrico en exceso en la solución final, toda vez que el ácido clorhídrico no pasa a la fase tetracloruro de carbono.

Puede reemplazarse el tetracloruro de carbono por cloroformo; en cambio no se recomienda el empleo de solventes oxigenados ⁽³¹⁾ por no ofrecer especificidad; entre estos últimos solventes pueden citarse: eter etílico, isopropílico, $\beta - \beta'$ dicloroetil eter, diisopropil cetona, metil amil cetona, n-butanol, diisopropil carbinol, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de n-butilo, etc.

Exceptuado el arsénico (III) se dá a continuación una nómina de elementos que coextraen en cantidades pequeñas en el método del tetracloruro de carbono; se indican los porcentajes que se extraen usando volúmenes iguales de ambas fases en acidez clorhídrica 8 a 9 M: As(V) 0,2; Hg (II); Sb (III) 0,3; Sb(V) 1 ; Sn (IV) 0,1; Se (IV) 1.

Lavando el extracto orgánico con ácido clorhídrico 9M pueden por lo tanto ser totalmente eliminadas las impurezas anteriores. (32)

La técnica de extracción se desarrolla tomando un volumen de 20 a 25 ml de solución 8 a 9 M en ácido clorhídrico, que contenga de 1 a 10 % de germanio, se lleva a una ampolla de decantación donde se añaden de 10 a 15 ml de tetracloruro de carbono. Se agita vigorosamente durante 2 minutos, luego de dejar en reposo se translada la fase orgánica a otra ampolla de decantación; puede optarse de acuerdo a la cantidad de germanio original, por una segunda extracción.

El tetracloruro de carbono separado es tratado luego con un volumen de 3 a 5 ml de ácido clorhídrico 9M; se desecha la fase acuosa ácida. Se agita finalmente el tetracloruro de carbono con 6 ml de agua durante 2 min.; dejadas separar las fases y se elimina la capa inferior continuando el análisis con la solución acuosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Introducción:

El método del heteropoliácido azul consiste en obtener en primer término el germanomolibdato amarillo y luego reducir selectivamente el molibdeno combinado en el complejo sin afectar al molibdato no combinado presente en exceso.

El reductor corriente es el sulfato ferroso amónico; cuentan con menor difusión bencidina, hidroquinona y ácido ascórbico.

Para los molibdeno-heteropoliácidos del arsénico (V), fósforo(V) y silicio se usan en las técnicas de análisis respectivas los reductores que se indican seguidamente:

Arsenomolibdato: sulfato de hidrazina, cloruro estannoso, benzidina, hidroquinona.
fosfomolibdato: benzidina, cloruro estannoso, hidroquinona, ácido 1 amino 2naftol, 4-sulfónico.
silicomolibdato: benzidina; cloruro estannoso, sulfito de sodio.

Teniendo en cuenta la analogía estructural de estos heteropoliácidos y que el reductor actúa sobre el molibdeno combinado es comprensible que se usen en los tres casos anteriores los mismos reductores.

Sin embargo en la bibliografía consultada no figura el cloruro estannoso como reductor para el germanomolibdato.

En un estudio de Woods y Mellon "The Molybdenum blue reaction.

A spectrophotometric Study" se comparan los poderes reductores de los siguientes reactivos para silicomolibdato y fosfomolibdato: cloruro estannoso, hidroquinona, bencidina, ácido iodhídrico, ácido gálico, ácido aminonaftolsulfónico, p-metilaminofenol, tiosulfato de sodio. Se miden las absorbancias de los complejos reducidos para cada concentración de silicato o fosfato, correspondientes a los distintos reductores. La conclusión más importante es que el cloruro estannoso en primer término y luego la hidroquinona reducen mucho más que los restantes reactivos.

De lo anterior se infiere que el cloruro estannoso se presenta a priori como un reductor muy promisorio para el germanomolibdato.

Con él puede aspirarse a lograr con una mayor reducción, un aumento en la sensibilidad del método del heteropoliácido azul para el análisis de germanio con respecto al caso del empleo de sulfato ferroso amónico como reductor.

Se incluyen en el presente estudio los reductores ioduro de potasio y sulfito de sodio, más débiles que el cloruro estannoso con los cuales si bien no es de esperar una reducción similar a la de aquél, en cambio ofrecen a priori la perspectiva de lograr mayor precisión en el método cuantitativo.

En el plan de trabajo para esta parte experimental se considera en primer término las condiciones bajo las cuales se forma el complejo germanomolibdico amarillo de partida.

Luego se estudian los siguientes reductores:

sulfato ferroso amónico

cloruro estannoso

ioduro de potasio

sulfito de sodio

Los dos últimos se ensayan en conjunto y por separado. Con todos los reductores se desarrollan las técnicas cuantitativas de análisis y luego en otra parte se comparan y discuten los resultados obtenidos.

Finalmente se estudia un método de extracción con butanol acetato de etilo del germanomolibdato reducido previamente. Concentrado en la fase orgánica el heteropoliácido azul se pretende lograr un aumento en la sensibilidad del método.

En forma complementaria se ensaya un procedimiento de extracción desde la base Butanol-acetato de etilo hacia la fase acuosa.

CONDICIONES PARA LA FORMACION DEL COMPLEJO

GERMANOMOLIBDICO AMARILLO

Se determinó la acidez óptima relativa a la formación del germa nomolibdato empleando ácido sulfúrico. No se midió directamente la absorbancia del complejo amarillo, sino que se redujo dicho complejo previamente a ella; la adopción de este camino se debe a la mayor sensibilidad del segundo método y a que la investigación se relaciona precisamente con el método del heteropoliácido azul.

Determinaciones:

Se midieron 3 ml de solución patrón correspondientes a 300 γ de germanio en un matraz aforado de 50 ml, se añadió 1 ml de solución de molibdato, luego de llevar con agua a un volumen medido de 20 ml se agregaron volúmenes variables de ácido sulfúrico 4,0 N valorado, finalmente se incorporó a la solución resultante en cada caso 25 ml de solución reductora de sulfato ferroso amónico, después de mezclar se llevó a 50 ml. Se midieron las transmitancias en espectrofotometro a 650 m μ

Los resultados se consignan en la siguiente tabla

<u>Volumen de</u> <u>SO₄H₂⁴N</u> <u>ml.</u>	<u>Normalidad</u> <u>para 20 ml</u>	<u>T %</u>	<u>Observaciones</u> <u>6</u>
0	(pH 2,5)	89,5	No hay color
0,20	0,04	29,0 - 31,0	color
0,25	0,05	23,5 - 24,0	color
0,50	0,10	23,0 - 23,5	color
0,75	0,15	23,5 - 23,5	color
1,00	0,20	23,5 - 24,0	color
1,25	0,25	24,0 - 25,0	color
1,50	0,30	67,5 - 69,0	color pálido

Se han hecho dos series de lecturas; en observaciones se indica la presencia o ausencia del color amarillo correspondiente

al germanomolibdato inmediatamente después de agregado el ácido. En la columna normalidad no se tiene en cuenta, por ser pequeño, el consumo de ácido por el anión molibdato. La normalidad se refiere a los 20 ml de solución antes de agregado el reductor. La solución standard de germanio tiene pH 2,5; no afecta por lo tanto a la normalidad final.

Reactivos:

Solución standard de germanio al 0,01%.

Solución de molibdato de amonio $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 10%.

Solución de ácido sulfúrico 4,0N

Solución reductora de sulfato ferroso amónico hexahidrato.

Obtenida mezclando una solución de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

al 2% con ácido sulfúrico 4N en proporción 1:4.

Materiales: Matraces aforados de 50 ml

Pipetas graduadas de 1ml y 25 ml.

Microbureta de 5 ml.

Colorímetro fotoeléctrico Lumetron modelo 401. Photovolt Corp.

N.Y. -U.S.A. con filtros. Sensibilidad 0,5 unidades de transmisión.

Conclusiones:

El control de la acidez es fundamental para la formación del heteropoliácido amarillo. Es necesario asegurar una normalidad entre 0,10 y 0,25, es decir agregar en las condiciones de la técnica entre 0,5 y 1,0 ml de ácido sulfúrico 4N. No es indispensable el empleo de regulador. Dentro de los límites indicados las variaciones de la normalidad no modifican las transmisiones.

Respecto del tiempo, se trabajó normalmente sin cronometrar en forma fina; una vez formado el complejo amarillo se incorporó la solución reductora con un lapso del minuto.

No debe hacerse esperas innecesarias, pues luego de 5 minutos se percibe claramente la pérdida del color amarillo obteniendo luego de la reducción errores apreciables por defecto.

Una vez formado el complejo germanomolibdico, aparentemente

es estable frente a un aumento ulterior de acidez, por ejemplo añadiendo un gran exceso de ácido sulfúrico 4N (5 ml), el color amarillo persiste mientras que si se agrega el exceso antes del molibdato, el complejo no se forma; sin embargo aún en aquel caso la reducción ulterior es defectuosa. Agregando a la solución del complejo amarillo correctamente obtenido en cuanto a acidez, un álcalí de modo de disminuirla por debajo del intervalo establecido el color amarillo desaparece, esto es se disocia reversiblemente el complejo.

En la técnica con sulfato ferroso amónico en calidad de reductor este reactivo contiene ácido sulfúrico aproximadamente 3 N; el agregado del reductor modifica por lo tanto la acidez del medio, sin embargo se produce simultáneamente la reducción del complejo con lo cual la acción disociante del ácido agregado no puede actuar sobre el complejo primitivo.

La acidez fijada para el reductor responde a la necesidad de no reducir el molibdato de amonio en exceso.

Estudio comparativo de los reductores en el método del heteropoliácido azul.

Se desarrollan las técnicas con los reductores elegidos en el plan de trabajo.

Con el sulfato ferroso amónico se sigue la técnica del método tomada de Sandell "Colorimetric determination of traces of metals" II edición. El objeto es tomar este método como término de comparación, en vista que se intenta en este estudio mejorar su sensibilidad.

Para todos los métodos se adopta una solución standard de germanio al 0,01% cuya preparación se describe seguidamente.

Solución standard de germanio al 0,01%: Pesar 0,1440 g de dióxido de germanio calcinado, disgregar con 1 g de carbonato de sodio disolver lamasa en agua destilada, agregar ácido clorhídrico (1:1) lentamente hasta reacción levemente ácida pH5; llevar a un volumen final de 1 litro con agua debilmente acidulada con ácido sulfúrico (pH de la solución final 2,5).

Conservar la solución en recipiente de polietene si

se emplea el método del heteropoliácido.

Si la droga fundamental, dióxido de germanio, no es sometida a calcinación previa, es soluble en hidróxido de sodio; la técnica consiste en disolver el peso anterior del dióxido de germanio en un volumen mínimo de hidróxido de sodio, 0,1N (libre de sulfatos), se acidifica la solución con ácido sulfúrico y diluye a volumen. La ventaja de este segundo procedimiento consiste en que no se introducen cloruros en la solución patrón; estos cloruros interfieren en algunos métodos colorimétricos.

Conviene tener presente que la droga sólida contiene humedad, la calcinación a 950°C la deshidrata y al mismo tiempo la hace refractaria a la disolución por vía húmeda.

Por lo tanto con el segundo procedimiento hay que corregir el peso del dióxido de germanio de acuerdo a la humedad determinada por calcinación.

Droga patrón: Dióxido de germanio 99,99% (Fischer Scientific Co. U.S.A.). Es necesario calcinar previamente a 950°C. En el caso del reactivo utilizado por nosotros el contenido de humedad fué 2,0% después de calcinado es un poco higroscópico. Se comprobó que la pérdida de peso es debida a la humedad; recibiendo en un pequeño tubo condensador la gota de agua que se volatiliza al calcinar en un tubo de ensayos un peso de 1g de la droga, el tamaño de la gota corresponde cualitativamente al contenido de humedad determinado por pesada. Este ensayo de comprobación responde a la necesidad de determinar que no haya monóxido de germanio, el que sublima durante la calcinación.

Para determinar la progresión del secado durante la calcinación se hizo un ensayo calcinando por etapas a temperaturas crecientes. Se da dicha progresión en la siguiente tabla:

	<u>Peso GeO₂</u>	<u>Δ p %</u>	<u>Tiempo</u>
inicial	0,4332	-	
140°C	0,4332	0	3 horas
300°C	0,4288	1,0	2 horas
600°C	0,4266	1,5	2 horas
750°C	0,4257	1,7	3 horas
850°C	0,4245	2,0	3 horas
950°C	0,4246	2,0	hasta constancia
1050°C	0,4245	2,0	hasta constancia
ambiente	0,4261	1,6	durante 1 día

Determinación de germanio por el método del molibdeno heteropoliácido azul con solución reductora de sulfato ferroso amónico.

Reactivos:

Solución standard de germanio al 0,01%

Solución de molibdato de amonio al 10%. Disolver $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua caliente. Desechar la solución si se vuelve turbia. Conservar la solución en recipiente de politene.

Solución de ácido sulfúrico 4,0N.

Solución reductora: mezclar 100 ml de solución de sulfato ferroso amónico hexahidrato con ácido sulfúrico 4N en relación de volumen 1:4. Conservarla fuera de contacto con el aire a menos que se la emplee de inmediato.

Técnica:

a 20 ml de solución neutra de germanio (no debe contener más de 200 γ) en un frasco volumétrico de 50 ml, agregar 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N, a continuación 1 ml de solución de molibdato de amonio e inmediatamente 25 ml de solución reductora.

Diluir luego de agitar, a la marca y hacer la lectura de la absorbancia a 830 $m\mu$. Construir la curva normal con la solución standard de germanio tomando desde 25 γ a 200 γ . Se han hecho mediciones a 650 $m\mu$ en vez de la óptima de 830 $m\mu$. Se detallan a continuación los valores obtenidos entre 25 y 400 γ ; se cumple la ley de Beer por debajo de 200 γ equivalentes a 4 ppm; a partir de esta concentración se obtienen absorbancias inferiores que las correspondientes a la función de Beer.

Se incluye un gráfico de las extinciones vs. concentración.

<u>l/50 ml</u>	<u>ppm</u>	<u>T %</u>	<u>1/T</u>	<u>A</u>
25	0.5	90,0	1.11	0.045
50	1	77,5	1.29	0.110
100	2	60,0	1.66	0.220
150	3	48,5	2.06	0.315
200	4	37,5	2.67	0.427
300	6	24,0	4.17	0.620
400	8	15,5	6.45	0.810

Reproductibilidad de las transmitancias

<u>25 l</u>	<u>50 l</u>	<u>100 l</u>	<u>150 l</u>	<u>200 l</u>	<u>300 l</u>	<u>400 l</u>
ppm 0.5	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm
90.0	77.0	58.0	47.0	38.5	24.0	16.0
90.0	78.5	60.5	48.0	37.5	25.5	17.0
89.0	77.5	61.0	49.5	36.0	23.0	15.0
90.0	77.0	61.0	49.5	38.5	23.0	14.5
90.5	77.5	59.0	48.5	37.5	24.0	15.0

Promedio $\frac{\sum x}{n} = \bar{x}$ y desviación tipo $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = s$

de las transmitancias

	<u>0,5 ppm</u>	<u>1 ppm</u>	<u>2 ppm</u>	<u>3 ppm</u>	<u>4 ppm</u>	<u>6 ppm</u>	<u>8 ppm</u>
X	90,0	77,5	60,0	48,5	37,5	24,0	15,5
S	0,56	0,61	1,3	1,1	1,0	1,0	1,0

Determinación de germanio por el método del molibdeno heteropolíacido azul con solución reductora de cloruro estannoso.

Previamente se buscó la concentración de cloruro estannoso y la acidez de la solución reductora necesarias para evitar la reducción directa del ión molibdato, que en las determinaciones de germanio se encuentra en exceso en la solución. Con ese fin se sometió 1 ml de solución de molibdato de amonio al 10% diluido a 20 ml, con 10 ml de solución reductora de composición variable; se disminuyó gradualmente la concentración de cloruro estannoso hasta 0,05% y se aumentó la acidez sulfúrica hasta 4N para lograr un blanco satisfactorio con una transmitancia de 97 a 100%. Se puede disminuir el volumen de solución reductora aumentando

la concentración del cloruro estannoso de modo de tener la misma concentración del reductor en la solución final luego de la mezcla; sin embargo existe el inconveniente de las concentraciones locales muy altas, en el momento de agregar la solución reductora, en la solución en estudio; esto determina que se reduzca algo de molibdato de amonio; por este motivo se prefirió trabajar con un volumen relativamente alto de solución reductora más diluída.

Es importante señalar que la solución reductora se oxida fácilmente por el aire; es suficiente la preparación inmediatamente antes de su empleo o mantener la solución al abrigo del aire en atmósfera de nitrógeno o hidrógeno.

Como resultado de esta investigación preliminar se adoptó como reactivo reductor la solución de cloruro estannoso al 0,05% en ácido sulfúrico 4N.

Con el fin de establecer si con este reactivo se puede desarrollar un método cuantitativo de análisis se midieron las absorbancias para distintas concentraciones de germanio, en series para determinar la reproductibilidad, precisión, de los valores particulares. La escala en que se produce reducción a los fines de la medición espectrofotométrica está comprendida entre 5% y 200% para 50 ml de solución final, es decir entre 0,1 ppm y 4 ppm. Conviene diluir la solución patrón de germanio a 0,001% para tomar comodamente por debajo de 50%. Se advierte ya que el cloruro estannoso reduce más que el sulfato ferroso amónico.

Las determinaciones experimentales se hicieron de acuerdo a la siguiente técnica: medir el volumen pertinente de solución standard en un matraz aforado de 50 ml, añadir 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N y 1 ml de solución de molibdato de amonio al 10%, llevar a 20 ml con agua destilada, homogeneizar, añadir 10 ml de la solución reductora de cloruro estannoso, mezclar, llevar a la marca con agua destilada.

Hacer un ensayo en blanco con los reactivos, efectuando luego las lecturas de las absorbancias en espectrofotómetro a 650 m μ

Cabe señalar que la longitud óptima es 820-840 m μ

Se cumple la ley de Beer.

A continuación se detallan los valores experimentales obtenidos y se da asimismo la representación gráfica de la extinción en función de la concentración de germanio.

<u>Concentración</u> <u>l/50ml</u>	<u>Concentración</u> <u>partes p/millón</u>	<u>T%</u>	<u>I₀/I</u>	<u>A</u>
200	4	5,6	17,8	1,253
150	3	11,0	9,09	0,959
100	2	23,8	4,20	0,623
75	1.5	33,2	3,01	0,478
50	1	47,7	2,10	0,322
30	0.6	63,5	1,57	0,196
10	0.2	84,8	1,18	0,072
5	0.1	92,0	1,09	0,037

Reproductibilidad de las transmitancias

<u>l/50ml</u>	<u>Partes</u> <u>p/millón</u>	<u>T R A N S M I T A N C I A S</u>								<u>PROM.</u>
200	4	5.5	5.5	5.0	6.0	5.5	5.5	6.0		5.6
150	3	10.5	10.0	11.0	11.0	11.5	12.0	11.5		11.0
100	2	22.5	25.0	23.5	24.5	24.0	24.5	23.0		23.8
75	1.5	32.0	32.5	34.0	34.0	34.0	33.5	33.0		33.2
50	1.0	48.5	47.5	47.5	47.0	47.0	48.5	48.0		47.7
30	0.6	63.0	63.5	62.0	65.5	63.5	64.0	63.5		63.5
10	0.2	85.5	83.0	84.5	85.5	84.5	85.5	85.0		84.8
5	0.1	93.5	93.5	93.5	92.5	91.5	91.0	91.0		92.0

Promedio \bar{X} y

desviación tipo S de las transmitancias $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

ppm	0.1	0.2	0.6	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
\bar{X}	92.0	84.8	63.5	47.7	33.2	23.8	11.0	5.6
S	1.1	0.9	1.0	0.6	0.8	0.9	0.7	0.4

Determinación de germanio por el método del molibdeno heteropoliácido azul con solución reductora de sulfito de sodio e ioduro de potasio.

En la investigación preliminar se proyectó trabajar con la pareja de reductores sulfito de sodio-ioduro de potasio usados conjuntamente. En general el ioduro actúa como regulador de oxidación moderando la acción reductora del sulfito.

Empero en el trabajo experimental se advirtió que la acción reductora del sulfito es muy moderada por sí y que cuando se agrega ioduro de potasio al sistema reductor no se advierte variación en la acción reductora de aquél. Por este motivo se optó por prescindir del ioduro de potasio como complemento del sulfito de sodio.

Hay una incompatibilidad de pH en el empleo de sulfito como reductor del heteropoliácido porque como quedó establecido a los efectos de su estabilidad el heteropoliácido requiere un intervalo de acidez previamente a la reducción 0,1 a 0,2 N, y no puede existir sulfito cualquiera sea su concentración en esas condiciones de medio; si se lo agrega como solución reductora consumirá totalmente dicha acidez convirtiéndose en bisulfito; el ascenso de pH puede provocar la disociación parcial o total del complejo amarillo substrayendo molibdeno a la acción reductora del sulfito.

Cabe plantear si la reacción proteolítica del sulfito es más veloz que la de reducción; de predominar podría impedir totalmente la reducción. Las determinaciones experimentales indican que el germanomolibdato se reduce con sulfito cumpliéndose además la ley de Beer; el grado de reducción obtenido es comparativamente inferior al que provee el sulfato ferroso amónico.

Con el sulfito de sodio no hay reducción directa del molibdato de amonio; debido a que el poder reductor aumenta con la concentración, se adaptó una concentración 2 M próxima a la saturación; en estas condiciones el ensayo en blanco con molibdato de amonio no acusa reducción o a lo sumo se advierte una coloración muy

tenue correspondiente a una transmisión de 96%.

Paralelamente se estudió el comportamiento del ioduro de potasio. Si bien no existe con él incompatibilidades de medio se presenta la dificultad del color amarillento del ioduro y en menor grado el del ión triioduro producto de la reducción del heteropoliácido y la de la oxidación por el aire; el color resultante es azul verdoso en vez de azul; mediante el agregado de un poco de solución de sulfito una ~~vez~~ terminada la reducción por el ioduro, se restituye el color azul puro.

Con el ioduro de potasio agregando ulteriormente sulfito de sodio como complemento se produce una reducción moderada del germanomolibdato; para una concentración 1M en ioduro de potasio se obtienen valores de absorbancia muy semejantes a los del sulfito.

Cabe destacar que midiendo las extinciones a 650 m μ no se advierte gran diferencia entre los valores usando ioduro sólo y ioduro más sulfito como complemento; la pequeña diferencia, significativa desde el punto de vista cuantitativo, es imputable a las circunstancias indicadas.

Tanto en el caso del sulfito de sodio como en el del ioduro de potasio, una vez adoptadas las concentraciones indicadas no se observan diferencias en el grado de reducción al variar el volumen de solución reductora entre límites amplios.

Tanto con sulfito como con ioduro las transmitancias del heteropoliácido azul varían con el tiempo durante los primeros minutos en las mediciones cuantitativas; es necesario esperar 15 minutos para que se estabilice el color.

Las variaciones consisten en general en un aumento de la transmitancia es decir, en una disminución en la intensidad del color. Todas las determinaciones descriptas se refieren a temperatura ambiente; el recurso de calentar con el objeto de lograr coloraciones más intensas no es viable toda vez que se produce, en las condiciones generales adoptadas, reducción directa del molibdato de amonio.

Por las razones expuestas se optó por prescindir del ioduro de potasio sea como reductor principal o como complemento del sul-

fito de sodio; adoptado el sulfito y fijada su concentración se determinó el comportamiento cuantitativo del reductor. Se midieron en consecuencia las extinciones para distintas concentraciones. Se cumple la ley de Beer en el intervalo 0,2 ppm a 6 ppm; mientras que para concentraciones mayores se obtienen absorbancias ligeramente inferiores a las correspondientes a dicha ley.

La técnica se desarrolló midiendo 10 ml de solución de germanio correspondientes a cantidades comprendidas entre 10 y 300 μ en un matraz aforado de 50 ml, se agregaron 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N, luego 1 ml de solución al 10% de molibdato de amonio, luego de lavar con agua y agitar se añadieron 20 ml de solución de sulfito de sodio 2M y se enrasó a 50 ml.

Las lecturas de las absorbancias fueron hechas a 650 $m\mu$ después de estabilizado el valor a los 15 min. de obtenida la solución. Con los valores obtenidos que se detallan a continuación se hizo la representación gráfica de la absorbancia vs. concentración.

Tabla de valores de la absorbancia en función de la concentración de germanio

<u>I</u>	<u>ppm.</u>	<u>$T\%$</u>	<u>$1/T$</u>	<u>$A: \log I_0/I$</u>
10	0.2	96.8	1.04	0.015
50	1.0	84.5	1.18	0.070
100	2.0	73.0	1.37	0.135
150	3.0	63.0	1.59	0.200
200	4.0	54.0	1.85	0.265
300	6.0	40.5	2.47	0.395
400	8.0	30.0	3.33	0.522
500	10.0	22.5	4.44	0.645

Filtro rojo de 650 $m\mu$

Reproductibilidad de las transmitancias

<u>10%</u>	<u>50%</u>	<u>100%</u>	<u>150%</u>	<u>200%</u>	<u>300%</u>	<u>400%</u>	<u>500%</u>
96.0	82.5	73.0	63.0	54.5	40.5	29.0	20.5
95.5	85.0	73.0	62.5	52.0	42.5	30.5	24.0
97.0	85.0	73.5	64.0	54.0	39.0	31.5	22.0
97.5	85.5	74.0	63.0	53.0	40.0	28.5	22.5
97.5	83.5	72.0	61.5	55.5	39.5	31.0	23.0
Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr
96.8	84.5	73.0	63.0	54.0	40.5	30.0	22.5

Promedio $\frac{\sum x_i}{n} = \bar{X}$ y desviación tipo $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = S$
 de las transmitancias

ppm	0.2	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0
\bar{X}	96.8	84.5	73.0	63.0	54.0 40.5	30.0	22.5	22.0
S	0.9	1.2	0.7	0.9	1.4	1.4	1.3	1.0

Determinación colorimétrica de germanio con fenilfluorona

Teniendo en cuenta que al método de la fenilfluorona se le asigna mayor sensibilidad que al del heteropoliácido azul con sulfato ferroso en calidad de reductor, se hicieron con el primero las determinaciones pertinentes con el objeto de cotejar los resultados y el comportamiento general del método con los del heteropoliácido azul.

Se adoptó para el método de la fenilfluorona la siguiente técnica:

Reactivos:

Solución standard de germanio 0,01%

Solución standad de germanio 0,0005%. Obtenida por dilución a partir de la anterior 1 ml: 5 μ de germanio.

Solución de ácido sulfúrico 4N.

Solución de fenilfluorona al 0,03%. Preparada por disolución de 30 mg del reactivo en una mezcla de 85 ml de etanol y 5 ml de ácido sulfúrico diluído 1:7, en caliente. Llevada a 100 ml con etanol.

Solución de goma arábica al 0,5%. Preparada disolviendo 1 g de goma arábica en 200 ml de agua caliente. Debe filtrarse luego de la preparación.

Recibir en un matraz aforado de 50 ml un volumen de solución de germanio que contenga entre 3 y 20 μ de germanio, agregar 7 ml de ácido sulfúrico 4N, luego 5 ml de solución de goma arábica, diluir a 30 ml con agua y agregar 10 ml de solución de fenilfluorona, enrasar y dejar en reposo durante 30 min.

Medir las absorbancias a 530 $m\mu$. La longitud de onda óptima es de 510 $m\mu$

Con los valores obtenidos que se detallan en la tabla siguiente se construyó la representación gráfica de la extinción en función de la concentración de germanio.

Se cumple la ley de Beer entre 0,06 y 0,24 ppm; a mayores concentraciones se obtienen transmitancias inferiores a las correspondientes a la ley, porque no se mantiene ya el estado disperso.

Tabla de valores

conc. /50 ml

<u>Conc.</u> <u>ppm.</u>	<u>l/50</u> <u>ml</u>	<u>T%</u>	<u>1/T</u>	<u>A:log I₀/I</u>
0,06	3	90,5	1.10	0.040
0,10	5	86,0	1.16	0.065
0,14	7	80.0	1.25	0.095
0,16	8	77,5	1.29	0.110
0,20	10	73,5	1.36	0.135
0,24	12	68,0	1.47	0.165
0,30	15	63,5	1.57	0.195
0,40	20	51,0	1.96	0.290

Reproductibilidad de las transmitancias

<u>Conc.</u> <u>ppm.</u>	<u>Transmitancias</u>			<u>Promedio</u>	<u>S</u>
0,06	90,0	92,0	90,0	90,5	1.1
0,10	86,5	85,0	86,5	86,0	0.9
0,14	78,5	80,5	80,5	80,0	1.1
0,16	77,5	77,5	77,0	77,5	0.3
0,20	72,5	74,0	74,0	73,5	0.8
0,24	69,0	69,0	67,0	68,0	1.2
0,30	61,5	64,0	65,0	63,5	1.8
0,40	48,5	52,0	52,5	51,0	2.2

Discusión de los resultados y conclusiones

Con el fin de cotejar los tres métodos del heteropoliácido azul investigados se consideran las siguientes propiedades:

Sensibilidad

Ley de Beer

Estabilidad del color del complejo reducido

Precisión

Estabilidad de los reactivos.

Sensibilidad

El método con cloruro estannoso es tres veces más sensible que el del sulfato ferroso amónico y éste casi dos veces más sensible que el del sulfito de sodio.

La pendiente de la curva normal absorbancia (extinción)-concentración tiene para cada caso los siguientes valores:

$$\text{Cloruro estannoso } \frac{d A}{d \text{ ppm}} = 0,315$$

$$\text{Sulfato ferroso amónico } \frac{d A}{d \text{ ppm}} = 0,109$$

$$\text{Sulfito de sodio } \frac{d A}{d \text{ ppm}} = 0,066$$

La pendiente es proporcional a la absorbitividad, la cual expresa una medida de la sensibilidad.

Por su parte el método de la fenilfluorona aventaja en sensibilidad a los anteriores; es 2,2 más sensible que el del heteropoliácido reducido con cloruro estannoso.

La pendiente de la curva es:

$$\frac{d A}{d \text{ ppm}} = 0,694$$

Es necesario destacar que en el caso de los heteropoliácido reducidos, las absorbancias fueron medidas a una longitud de onda que no coincide con la óptima; se trabajó a 650 $m\mu$ en vez de 830 $m\mu$

Con la fenilfluorona se trabajó a una longitud de onda 530 $m\mu$ muy próxima a la óptima 510 $m\mu$.

Ley de Beer

Las escalas de transmitancia s-concentraciones en que se cumple la ley de Beer son para los métodos del heteropoliácido reducido en estudio las siguientes:

Cloruro estannoso 92% (0,1 ppm) a 5,6% (4 ppm)

Sulfato ferrosoamónico 90% (0,5 ppm) a 37,6 % (4 ppm)

Sulfito de sodio 90 % (0,7 ppm) a 40,5 % (6 ppm)

En consecuencia la escala en el caso del cloruro estannoso es muy amplia y se adapta a la comprendida entre 15% y 80% definida por la precisión del espectrofotómetro. En cambio las escalas para los otros dos reductores es sensiblemente más estrecha; empero las desviaciones con respecto a la ley de Beer no son inmediatamente grandes al exceder las concentraciones indicadas y de acuerdo a la exactitud requerida es posible trabajar fuera del intervalo de cumplimiento de la ley de Beer.

Con el método de la fenilfluorona la escala útil es mucho más estrecha 90,5 % (0,06 ppm) a 68% (0,24 ppm); al exceder la concentración el valor 0,3 ppm no sólo deja de cumplirse la ley de Beer sino también la suspensión coloidal pierde estabilidad y comienza el fenómeno de floculación que invalida la posibilidad de trabajar fuera de la escala normal.

Estabilidad del color:

Con el cloruro estannoso el color se desarrolla de inmediato y es estable durante horas; es suficiente una espera muy breve de 2 minutos para que el color se estabilice y las variaciones son muy pequeñas; con sulfato ferroso amónico el color varía sobre todo durante los primeros cinco minutos contados a partir del agregado del reductor y llevada a volumen; aumenta primero la intensidad y luego disminuye, el resultado neto es una disminución de la coloración; el proceso completo hasta alcanzar la estabilidad comprende 15 minutos; luego el color permanece estable disminuyendo muy lentamente en el curso de horas.

Con el sulfito de sodio el color sufre las mismas variaciones que en el caso del sulfato ferroso; es importante señalar que mientras en los métodos del cloruro estannoso y sulfato ferroso el heteropoliácido reducido se encuentra en un medio francamente ácido, con el sulfito de sodio el complejo azul queda en medio alcalino a pH superior a 9; en estas condiciones el complejo germanomolibdico está más disociado que en medio ácido; el hecho que se siga cumpliendo la ley de Beer se debe a la relación estequiométrica establecida por el equilibrio de disociación.

Por lo tanto la menor sensibilidad que aporta el método del sulfito no sólo se debe a su relativo poder eductor sino también al pH que afecta la estabilidad del complejo reducido.

En el método de la fenilfluorona el desarrollo del color es muy lento y delicado; se requiere mantener una temperatura ambiente (20°C) constante durante el período de espera de 30 minutos; siempre que la concentración de germanio original esté comprendida entre los límites indicados anteriormente el color es luego estable durante horas.

Precisión

De las tablas de reproductibilidades se infiere que todos los métodos del heteropoliácido reducido estudiados y asimismo el de la fenilfluorona tiene una precisión inferior a la instrumental del fotocolorímetro utilizado; este provee una precisión de 0,5 unidad de transmisión en toda la escala; en cambio con cualquiera de los métodos investigados los valores de las transmitancias no se reproducen con dicha precisión. Se han adoptado los recaudos pertinentes: calibración del material volumétrico y control de las concentraciones de los reactivos a fin de no introducir errores que excedan el instrumental del espectrofotómetro.

Por lo tanto en lo concerniente a la ley de Beer y a la representación gráfica de las absorbancias (extinciones) en función de las concentraciones es suficiente expresar la función hasta la centésima de extinción.

Concentración y estabilidad de los reactivos

En los métodos del heteropoliácido reducido una vez fijadas las concentraciones son tolerables pequeñas variaciones en el volumen de las soluciones reductoras sin que varíe el grado de reducción; en cambio las variaciones de concentración son peligrosas en los casos del cloruro estannoso y sulfato ferroso amónico. Es necesario evitar su oxidación parcial por el aire dado que si esto ocurre se obtendrán absorbancias inferiores a las reales; con el sulfito de sodio en cambio no es necesario la adopción de precauciones especiales pues el reactivo tolera variaciones de concentración sin afectar su poder reductor máximo.

De los dos reactivos inestables por contacto con el aire el cloruro estannoso es más delicado porque se oxida con mayor facilidad que el ión ferroso circunstancia que se agrava por la pequeña concentración del reactivo. El control de la concentración es en ambos casos fundamental para la correcta ejecución del método.

Conclusiones:

El empleo de la solución reductora de cloruro estannoso representa una mejora efectiva en el método del heteropoliácido azul para el análisis de germanio. Se logra mayor sensibilidad, desarrollo rápido del color del complejo reducido y escala útil de transmitancias más amplia. El aumento de sensibilidad no iguala a la del método de la fenilfluorona; empero ambos métodos ofrecen ventajas e inconvenientes relativos que equilibran sus bondades para la aplicación práctica.

El método con sulfito de sodio en calidad de reductor es inferior en sensibilidad al tradicional con sulfato ferroso y no representa frente a él, en consecuencia, ningún aporte positivo.

Extracción con butanol-acetato de etilo del heteropoliácido germanomolibdico.

Introducción:

El plan de trabajo consiste en incorporar al método delorimétrico un procedimiento de extracción del complejo germanomolibdico con el fin de aumentar su sensibilidad.

Se adaptó como solvente una mezcla de 4 partes de butanol y 1 de acetato de etilo.

Es conocido el hecho de que los heteropoliácidos no reducidos son solubles en solventes orgánicos; los elementos capaces de formar dichos complejos y por ende de ser extraídos incluyen Mo, As, P, W, V y Si.

Incluso existen métodos de extracción selectiva eligiendo el solvente apropiado: por ejemplo una mezcla de butanol y cloroformo extrae selectivamente ácido molibdofosfórico en presencia de arsénico y silicio;⁽⁴¹⁾ luego puede extraerse el ácido molibdoarsénico con butanol-eter etílico y finalmente el ácido molibdosilícico con butanol;⁽⁴²⁾ usando acetoacetato de etilo es posible separar ácido molibdofosfórico de molibdosilícico.⁽⁴³⁾ Estas extracciones dependen del intervalo de pH.

En general los solventes usuales incluyen alcoholes: butanol⁽⁴⁴⁾ normal, pentanol, 2-metil-1propanol, 3-metil-1butanol, 1-octanol; ésteres: acetato de etilo, acetoacetato de etilo, acetato de butilo; eter etílico; aldehidos y cetonas. En cambio sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno,⁽⁴⁵⁾ tolueno y solventes no oxigenados no extraen.

La bibliografía para germanio es aún muy pobre en lo concerniente a extracción. Se ha tomado como referencia la información relativa a los heteropoliácidos indicados por su semejanza estructural con la del germanio.

Extracción con butanol acetato de etilo del complejo germanomolibdico reducido

Se adoptó una mezcla de cuatro partes de butanol normal y una de acetato de etilo.

Debe destilarse el alcohol butílico normal tomando la fracción entre 116°C y 118°C.

El acetato de etilo debe tener una pureza entre 99,7 a 100% y estar exento de alcohol etílico libre.

Tanto el butanol como el acetato de etilo son parcialmente solubles en el agua. Se produce por lo tanto un pequeño aumento de volumen en la fase acuosa en las operaciones de extracción.

El plan seguido en esta parte experimental consiste en fijar el pH correspondiente al pasaje del complejo reducido de la fase acuosa a la fase butanol-acetato de etilo; en determinar el coeficiente de partición, en hacer las mediciones de la extinción en la fase butanol-acetato de etilo para las distintas concentraciones de germanio originales en la fase acuosa y compararlas con las de esta fase y en hallar un medio para volver al complejo reducido a la fase acuosa.

Previamente se estudió el comportamiento del germanomolibdato no reducido frente al butanol acetato de etilo.

Se fijó para fase acuosa inicial el intervalo de acidez correspondiente a la estabilidad del complejo amarillo; en estas condiciones se advierte que aún para sucesivos tratamientos de la fase acuosa con el solvente orgánico no se logra una extracción completa; subsiste color amarillo en la fase acuosa. Teniendo presente además que la intensidad de la coloración varía con el tiempo no se insistió con este método de extracción directa.

Extracción del complejo previa reducción. Elección del pH.

Se usó un volumen inicial de 50 ml de fase acuosa con el complejo reducido con cloruro estannoso de acuerdo a las condiciones siguientes: en un matraz aforado de 50 ml se tomaron 200 μ de

germanio a partir de la solución patrón, luego de agregado un volumen de 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N y 1 ml de solución de molibdato de amonio al 10% se diluyó a 20 ml con agua destilada, se agitó y a continuación se agregaron 10 ml de solución reductora de cloruro estannoso al 0,05%. Se enrasó a 50 ml. Esta solución fué tratada en una ampolla de decantación de 100 ml con 10 ml de butanol-acetato de etilo; se obtienen dos capas: la superior, butanol acetato de etilo con el complejo azul disuelto y la capa acuosa con un color celeste claro. Separadas ambas fases, la acuosa ofrece una segregación que da una pequeña fase superior como menisco celeste y la inferior de la que se advierte la separación de gotitas celestes emulsionadas que van ingresando al menisco; el volumen total es 53,7 ml para esta fase acuosa.

La separación de la parte emulsionada es muy lenta y subsiste una pequeña tonalidad celeste en la fase acuosa aún separada la parte emulsionada en cuyo caso el volumen final de la fase acuosa es de 53,2 ml.

Se vuelve a tratar la fase acuosa con 10 ml de butanol-acetato de etilo; después de separadas queda la capa superior con un color celeste y la inferior acuosa incolora. El pH en la fase acuosa correspondiente a la primera extracción medido con electrodo de vidrio fué de 0,8.

Para determinar la influencia del pH en la primera extracción se dejan en contacto ambas fases; esta vez se hizo el tratamiento con 20 ml de butanol-acetato de etilo para 50 ml originales de solución acuosa del complejo reducido. Se agregaron después de la extracción, volúmenes medidos de solución valorada de hidróxido de sodio 2N hasta lograr el repasaje del complejo azul de la fase butanol-acetato de etilo a la fase acuosa. A pH 3,0 para la fase acuosa, queda todo el complejo germanomolibdico en fase acuosa en contacto con la fase butanol-acetato de etilo. Haciendo bajar el pH mediante agregado de ácido sulfúrico 4N, el heteropoliácido comienza a repartirse con predominio en la fase acuosa; cuando el pH queda comprendido entre 2,5 y 2,0 el

complejo se reparte en forma más o menos pareja entre ambas fases, y siguiendo en la escala descendente de pH comienza a predominar el complejo en fase butanol-acetato de etilo; a pH 1,5 queda totalmente en fase butanol-acetato de etilo sin considerar la pequeña tonalidad celeste aludida anteriormente; la permanencia en la fase butanol-acetato de etilo del heteropoliácido subsiste a pH menores; cambiando el reductor cloruro estannoso por la sal ferrosa se observa exactamente el mismo proceso. Debe destacarse que logrado el pasaje del complejo azul a la fase acuosa por aumento de pH el color azul se deteriora y en la medición de la extinción se obtienen valores bajos. Vale decir el heteropoliácido reducido si bien es más estable a los cambios de pH que el complejo amarillo no lo es a los fines de la determinación ulterior cuantitativa.

No puede usarse en carácter de reductor sulfito de sodio o sulfito de sodio-ioduro de potasio, con ellos no se logra extraer el complejo reducido. Existe una incompatibilidad respecto del pH asociado al pasaje a la fase butanol-acetato de etilo.

En conclusión para la extracción con butanol-acetato de etilo es necesario un pH inicial en la fase acuosa de 1,5 o menor; éste no es un límite estricto, significa que el coeficiente de partición disminuye a partir de ese pH rápidamente con el aumento de pH.

En las técnicas de reducción del heteropoliácido había quedado establecido que para la formación del complejo germanomolibdico, previa a la reducción se requería una acidez entre 0,1N y 0,2N; en las condiciones de la técnica con cloruro estannoso se agregan 10 ml de reductor cuya acidez es 4N; queda por lo tanto en la solución final del complejo reducido un pH próximo a 0. Una vez establecido el equilibrio entre ambas fases en la extracción el pH final hallado experimentalmente para 50 ml de solución acuosa contra 20 ml de butanol-acetato de etilo fué 0,8.

Sin modificar las condiciones de la técnica de reducción a heteropoliácido azul puede pues hacerse la extracción directamente sin necesidad de ajustes de pH.

Coefficiente de partición

Fijado el pH en 1,0 se hicieron las determinaciones del coeficiente de partición del heteropoliácido reducido entre las fases butanol-acetato de etilo y acuosa para el empleo de solución reductora de cloruro estannoso en la técnica directa.

Las mediciones se verificaron para diferentes concentraciones de germanio y de acuerdo al siguiente plan: Medir volúmenes adecuados del solvente y de la fase acuosa con el complejo inicialmente reducido, establecer el equilibrio entre ambas fases, determinar la transmitancia en la fase butanol-acetato etilo del heteropoliácido azul extraído, comparar la lectura obtenida con los valores pertinentes de la curva normal del heteropoliácido en la fase butanol-acetato de etilo. Hacer una segunda extracción, medir la transmitancia nuevamente, verificar la concordancia entre las dos mediciones puesto que en la segunda extracción pasa a la fase orgánica todo el germanio complejado que no fué extraído en la primera. Hacer una tercera extracción con un volumen pequeño de butanol-acetato de etilo e incorporar la a la segunda extracción para su medición.

Determinar la curva normal del heteropoliácido azul en fase butanol-acetato de etilo extrayendo en forma completa el complejo reducido de la fase acuosa; esto es, uniendo los dos, eventualmente tres, extractos en un volumen común. En esta forma se obtuvieron los valores de extinción que se indican en tabla y que coinciden para cada concentración de germanio con los valores de extinción en solución acuosa.

La medición del coeficiente de partición tiene poca precisión, los valores fluctúan entre 80 y 118 para las concentraciones de germanio consideradas, debido a las limitaciones del método colorimétrico y a las dificultades de segregar completamente el butanol acetato de etilo emulsionado en la fase acuosa y que contiene disuelto complejo germanomolibdico.

Finalmente se planeó un procedimiento para volver a la fase acuosa

sa desde la fase butanol-acetato de etilo al heteropoliácido reducido; queda a considerar la modificación de pH llevándolo a 3 o mayor, con ese fin. Sin embargo se advierte que el color como ya ha sido señalado decae y se obtuvieron en la medición de la absorbancia valores que correspondían a concentraciones de germanio inferiores a las tomadas. No se logra un comportamiento regular modificando el pH hasta el nivel original correspondiente a la técnica directa de reducción en la fase acuosa, ni siquiera agregando más molibdato y luego más solución reductora; se obtiene valores concordantes muy raramente, lo común es obtener agregando más molibdato y solución reductora valores correspondientes a una mayor concentración de germanio que la original. En vista de esta deficiencia se optó por otro procedimiento que no consistiera en variar el pH pues el origen de las dificultades se debe a la inestabilidad del complejo a pH alto. Se buscó para el propósito un solvente que fuese inmisible con el agua, que fuese miscible con el butanol-acetato de etilo, que no disolviera el complejo germanomolibdico reducido y que tuviese un peso específico apropiado. La idea consiste pues en incorporar el butanol-acetato de etilo al nuevo solvente en presencia de agua acidulada de modo tal que el heteropoliácido se incorpore nuevamente a la fase acuosa. El tetracloruro de carbono ofrece todas estas propiedades y la técnica usada consistió en establecer primero dos fases: agua acidulada a pH 1,0 con ácido sulfúrico (puede usarse ácido clorhídrico) en un volumen de 20 ml, butanolacetato de etilo con el heteropoliácido reducido disuelto, tomado en una operación anterior de otra fase acuosa, en un volumen de 20 ml, agregar al sistema 20 ml de tetracloruro de carbono y agitar todo en ampolla de decantación; quedan de las tres fases originales una capa inferior formada por la solución tetracloruro de carbono-butanol-acetato de etilo y la superior fase acuosa con el complejo germanomolibdico disuelto.

Las absorbancias en la fase acuosa del heteropoliácido coinciden prácticamente con las obtenidas en la solución original acuosa; pueden darse a lo sumo valores de transmitancias superiores en 1 a 2% respecto de las originales para la solución acuosa directa.

Determinación aproximada del coeficiente de partición.

Tomar un volumen correspondiente a 200% de germanio a partir de la solución patrón, medidos con microbureta, añadir 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N, agregar 1 ml. de solución al 10% de molibdato de amonio, lavar el matraz aforado con agua destilada hasta tener un volumen de aproximadamente 20 ml. agregar 10 ml de solución reductora de cloruro estannoso; enrasar a 50 ml con agua. Pasar la solución a una ampolla de decantación de 100 ml, agregar 15 ml de butanol-acetato de etilo (4 a 1) agitar, separar las dos capas, extraer la capa acuosa inferior llevándola a una ampolla de decantación, dejar en reposo hasta que se segreguen las gotitas emulsionadas, volver a separar la fase acuosa dejando una pequeña porción acuosa junto a la pequeña capa de butanol-acetato de etilo remanente (ésta tiene siempre un color celeste mucho más claro que el color azul de la fase butanol acetato de etilo separada en primer término).

Volver a tratar la fase acuosa que conserva un color celeste muy tenue con 10 ml de butanol acetato de etilo en ampolla de decantación, separar la fase acuosa y agregarle un pequeño volumen; 2 a 3 ml de butanol-acetato de etilo, verificar si queda color en este volumen de lavado; en caso positivo incorporarlo a los 10 ml de segunda extracción.

Quedan en definitiva dos soluciones del heteropoliácido azul en butanol-acetato de etilo. La primera contiene la concentración en equilibrio con la fase acuosa correspondiente a la extracción inicial. La segunda contiene todo el germanio presente en la fase acuosa en equilibrio con la primera solución butanol-acetato de etilo.

Además de la solución original con 200% fueron ensayadas otras concentraciones; sin embargo la que mejor se presta para una

tentativo de medición del coeficiente de partición es precisamente esta solución con 200% de germanio.

La fase butanol-acetato de etilo correspondiente a la primera extracción fué llevada a un volumen de 100 ml y medida la absorbancia a 650 m μ . El valor leído permite determinar la concentración de germanio en la curva normal extinción- concentración para el heteropoliácido azul en butanol-acetato de etilo.

La solución del heteropoliácido en butanol-acetato de etilo correspondiente a la segunda extracción se lleva a 25 ml (no conviene llevar a 50 ml por ser poco intensa la colaboración). Se mide la absorbancia y con ella se determina la cantidad de germanio presente en la fase acuosa para el equilibrio de la primera extracción.

Valores experimentales

Cantidad original de germanio presente en la fase acuosa: 200 %

Volumen inicial de solución acuosa del complejo germanomolibdico azul: 50 ml.

Volumen de butanol acetato de etilo usado en la primera extracción: 15 ml.

Volumen de la fase acuosa luego de la primera extracción y segregada la parte emulsionada que se une a la fase butanol acetato de etilo: 53,5 ml.

pH de la fase acuosa luego de la primera extracción: 0,8

Volumen de solución del complejo en butanol acetato de etilo (por cálculo): 11,5 ml.

Concentración de germanio en la fase butanol-acetato de etilo llevada a 100 ml por adición de más solvente: 1,90 ppm. Cantidad de germanio: 190%. Promedio de 5 determinaciones. $s = 0,9$

Volumen de butanol acetato de etilo para la segunda extracción: 10 ml. Volumen extra de lavado: 3 ml.

Concentración de germanio en la segunda fase butanol-acetato de etilo determinada midiendo la absorbancia en un volumen final de 25 ml.: 0,32 ppm.

Cantidad de germanio presente en solución acuosa en equilibrio: 8,0%. Promedio de cinco determinaciones.

Cálculo del coeficiente de partición: $K = \frac{M_b}{M_a} \frac{V_b}{V_a}$

$$K = \frac{M_b \times V_a}{M_a \times V_b}$$

M_b , cantidad de germanio en la fase butanol acetato de etilo.

V_b , volumen final del solvente orgánico en equilibrio con la fase acuosa.

M_a , cantidad de germanio determinada experimentalmente en la segunda extracción y presente en la fase acuosa en equilibrio con la fase butanol-acetato de etilo original.

V_a , volumen final de la fase acuosa en equilibrio con la fase orgánica (contiene un poco de butanol-acetato de etilo disuelto).

Primer cálculo

Tomando en consideración M_b determinado experimentalmente y M_a por diferencia dado que los valores experimentales M_a y M_b no dan sumados 200 γ

$$M_b = 190 \gamma \quad M_a = 200 \gamma - 190 \gamma = 10 \gamma$$

$$K = \frac{190 \gamma \cdot 53,5 \text{ ml}}{10 \gamma \cdot 11,5 \text{ ml}} \approx 88,4$$

Segundo cálculo

Tomando en consideración M_a determinado experimentalmente y M_b por diferencia.

$$M_a = 8,0 \gamma \quad M_b = 200 \gamma - 8,0 \gamma = 192,0 \gamma$$

$$K = \frac{192,0 \gamma \cdot 53,5 \text{ ml}}{8,0 \gamma \cdot 11,5 \text{ ml}} = 111,6$$

Con estos dos cálculos se advierte que el método usado no permite un cálculo preciso del coeficiente de partición por cuanto el error relativo asociado a la determinación colorimétrica de las concentraciones tiene una incertidumbre que excede del 1% ya en el caso más favorable. Para los volúmenes elegidos en este caso, las concentraciones están muy desproporcionadas; hay 10 γ en 50 ml de fase acuosa y 190 γ en 10 ml de solvente orgánico.

De todos modos queda establecido que el coeficiente de partición tiene un orden de magnitud de 100, valor que permite apreciar la bondad del método de extracción.

Determinación colorimétrica del germanio por el método del molibdeno-heteropoliácido reducido extraído con butanol acetato de etilo.

En este método el propósito es mejorar la sensibilidad de los métodos colorimétricos basados en la formación del heteropoliácido reducido en fase acuosa llevando el mencionado complejo azul a la fase butanol-acetato de etilo.

Conviene elegir el método de reducción del germanomolibdato en fase acuosa más sensible. En este trabajo se han estudiado los métodos de reducción con sulfato ferroso amónico conocido en bibliografía, el método del cloruro estannoso más sensible y apropiado que el anterior y los métodos del sulfito o sulfito-ioduro que no consienten la extracción. En cambio en los métodos con ión ferroso o estannoso es posible la extracción posterior.

La curva normal absorbancia-concentración de germanio en fase butanol es igual a la correspondiente en fase acuosa es decir, las extinciones se corresponden con las mismas concentraciones de germanio en ambas fases.

La ventaja consiste en que se puede extraer el heteropoliácido azul desde la fase acuosa con un volumen apropiadamente menor y con ello se puede aumentar la sensibilidad.

Se adoptó el método de reducción con cloruro estannoso y se determinó experimentalmente la curva normal del heteropoliácido reducido en la fase butanol-acetato de etilo luego de la extracción.

T E C N I C A

Reactivos:

Solución standard de germanio al 0,01 %.

Solución de molibdato de amonio al 10%.

Solución de ácido sulfúrico 4N.

Solución reductora de cloruro estannoso al 0,05% en ácido sulfúrico 4N. Prepararla inmediatamente antes de su empleo o conservarla en atmósfera de nitrógeno o hidrógeno.

Solución de butanol normal-acetato de etilo (4:1). El butanol debe purificarse por destilación formando la fracción entre 116° y 118°. El acetato de etilo 99,7 - 100% de pureza y li

bre de alcohol etílico.

Tomar en un matraz aforado de 50 ml, un volumen de solución que contenga entre 2,5% a 100% de germanio; el pH debe estar comprendido entre 3 y 5; añadir 1 ml de solución de molibdato de amonio al 10%; luego, 0,75 ml de ácido sulfúrico 4N, lavar con agua destilada, finalmente agregar 10 ml de solución reductora de cloruro estannoso, homogeneizar, diluir a la marca con agua destilada. Transferir esta solución a una ampolla de decantación de 100 ml, agregar un volumen apropiado de butanol-acetato de etilo v.g. 10 ml, agitar, separar la fase inferior acuosa, luego de un período de reposo, llevándola a otra ampolla de decantación, volver a extraer con 5 ml de butanol acetato de etilo, finalmente agregar a la fase acuosa resultante de esta segunda extracción otros 3 ml de butanol acetato de etilo; reunir todos los extractos que darán un volumen total de alrededor de 14 ml, completar a 25 ml y efectuar la lectura correspondiente en un colorímetro fotoeléctrico a 830 $m\mu$ o con filtro rojo.

Los volúmenes empleados de butanol-acetato de etilo pueden ser variados de acuerdo a las necesidades y posibilidades particulares.

Con la solución standard de germanio se construye la curva normal absorbancia concentración en la solución butanol-acetato de etilo.

Debe efectuarse un ensayo en blanco con los reactivos, hacer la extracción correspondiente adoptando la solución obtenida como referencia y asignándole el 100% de transmisión.

Los valores experimentales que se detallan a continuación fueron obtenidos llevando los extractos del complejo azul en butanol-acetato de etilo, a volúmenes de 25 ml y de 50 ml para compararlos con los de la fase acuosa.

VOLUMEN FINAL DE BUTANOL-ACETATO DE ETILO 25 ml

Mediciones a 650 $m\mu$

Conc.Ge en But.Ac.Et. ppm	γ	Conc.Ge en sol.acuosa ppm	T%	1/T	A=log.Io/I
0,10	2.5	0.05	92.5	1.092	0,038
0.20	5.0	0.10	84.0	1.190	0.076
0.60	15.0	0,30	63.0	1.587	0.206
1.00	25	0.50	48.0	2.083	0.319
2.00	50	1.00	23.5	4.255	0.629
3.00	75	1.50	10.8	9.260	0,967
4.00	100	2.00	6.0	16.66	1.221
Blanco			98.0		

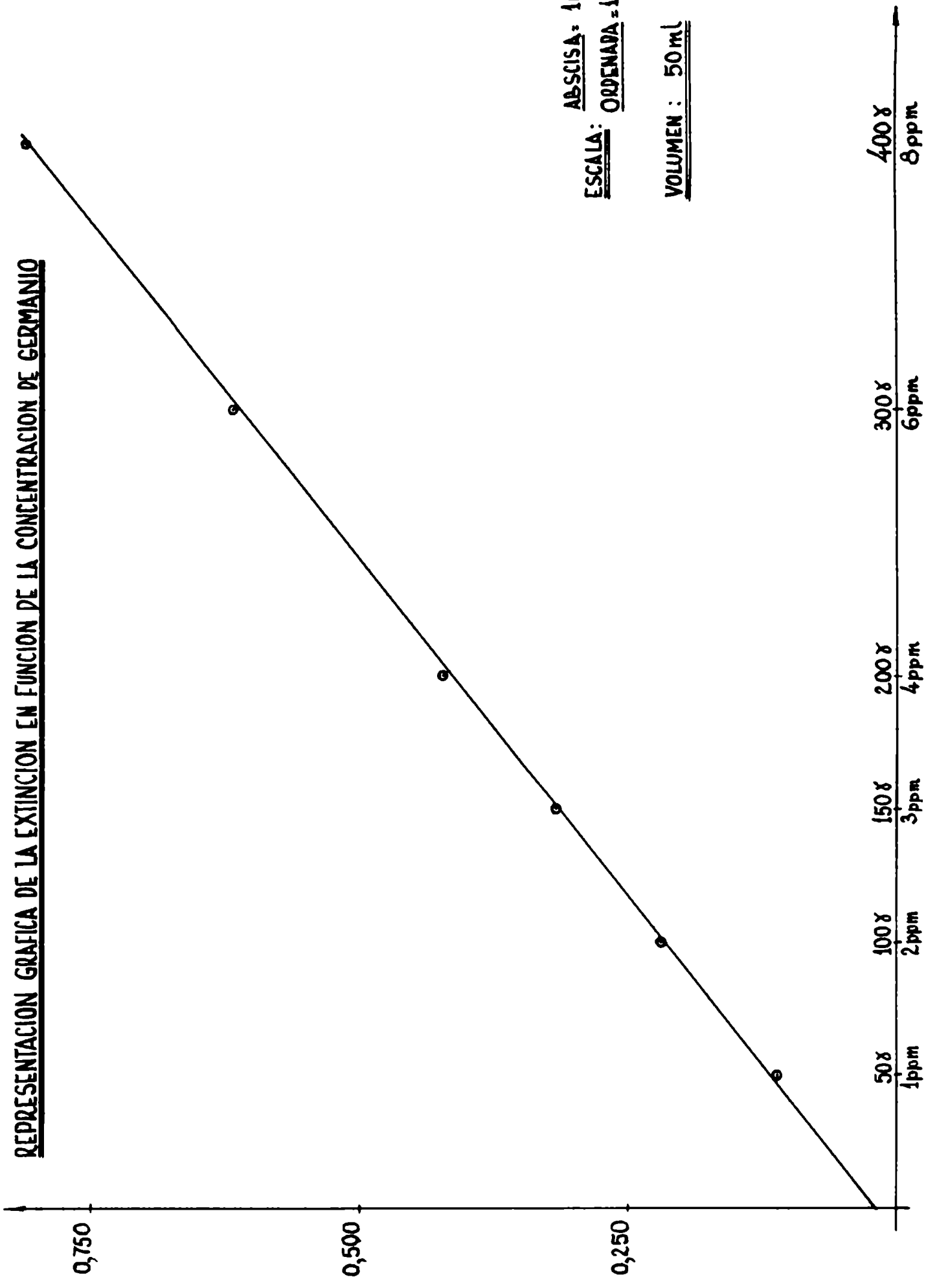
VOLUMEN FINAL BUTANOL-ACETATO DE ETILO: 50 ml

Conc.Ge en But.Ac.Et. ppm.	γ Ge	Conc.Ge en sol.acuosa ppm	En Butanol-Acet.Etilo			En sol Acuosa
			T %	1/T	A log.Io/I	A log.Io/I
0.1	5	0.1	91.5	1.093	0.039	0.037
0.2	10	0.2	84.5	1.183	0.073	0.072
0.6	30	0.6	62.5	1.600	0.204	0.196
1.0	50	1.0	48.5	2.062	0.314	0.322
1.5	75	1.5	34.5	2.898	0.462	0.478
2.0	100	2.0	23.8	4.201	0.623	0.623
4.0	200	4.0	5.8	17.24	1.237	1.253

REPRODUCTIBILIDAD BUTANOL-ACETATO DE ETILO							
25 ml				50 ml			
Conc. Ge ppm	TRANSMITANCIAS			Conc. Ge ppm	TRANSMITANCIAS		
0.1	91,5	90,5	92,0	0.1	90,5	92,0	91,5
0.2	84,5	84,5	83,0	0.2	85,5	84,0	84,0
0.6	62,5	63,5	63,0	0.6	62,5	61,5	63,5
1.0	47,0	48,5	48,0	1.0	48,5	48,5	48,5
2.0	24,0	23,0	23,5	1.5	34,0	34,0	35,5
3.0	11,0	10,5	10,5	2.0	24,0	24,0	23,5
4.0	6,5	5,0	7,0	4.0	6,0	6,0	5,5

DETERMINACION DEL GERMANIO POR EL METODO DEL MOLIBDENO HETEROPOLIACIDO AZUL - REDUCTOR: SULFATO FERROSO AMONICO

REPRESENTACION GRAFICA DE LA EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO

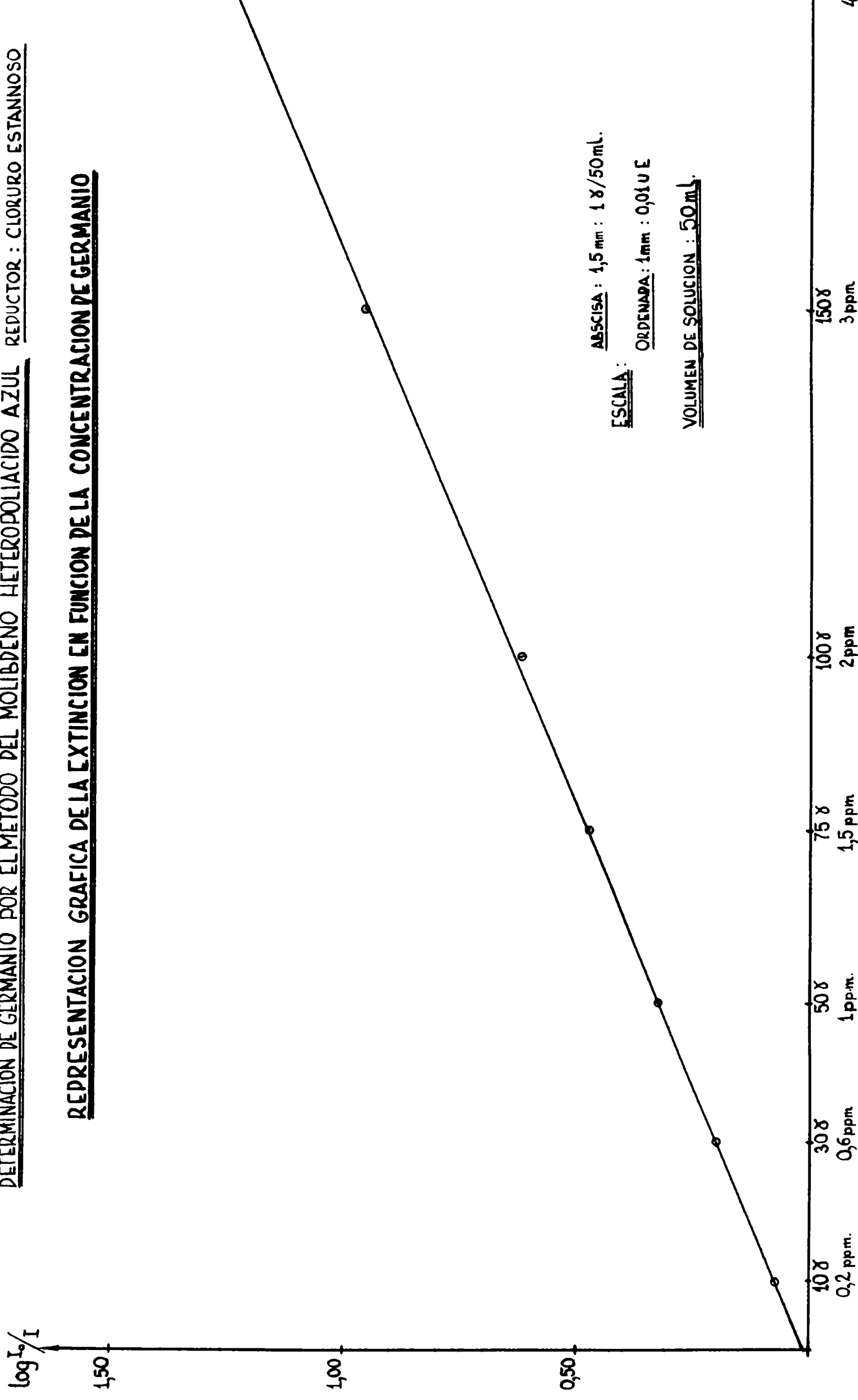


ABSCISA: 1mm : 2γ/50ml.

ESCALA: ORDENADA = 1mm : 0,005 u E

VOLUMEN: 50 ml

REPRESENTACION GRAFICA DE LA EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO



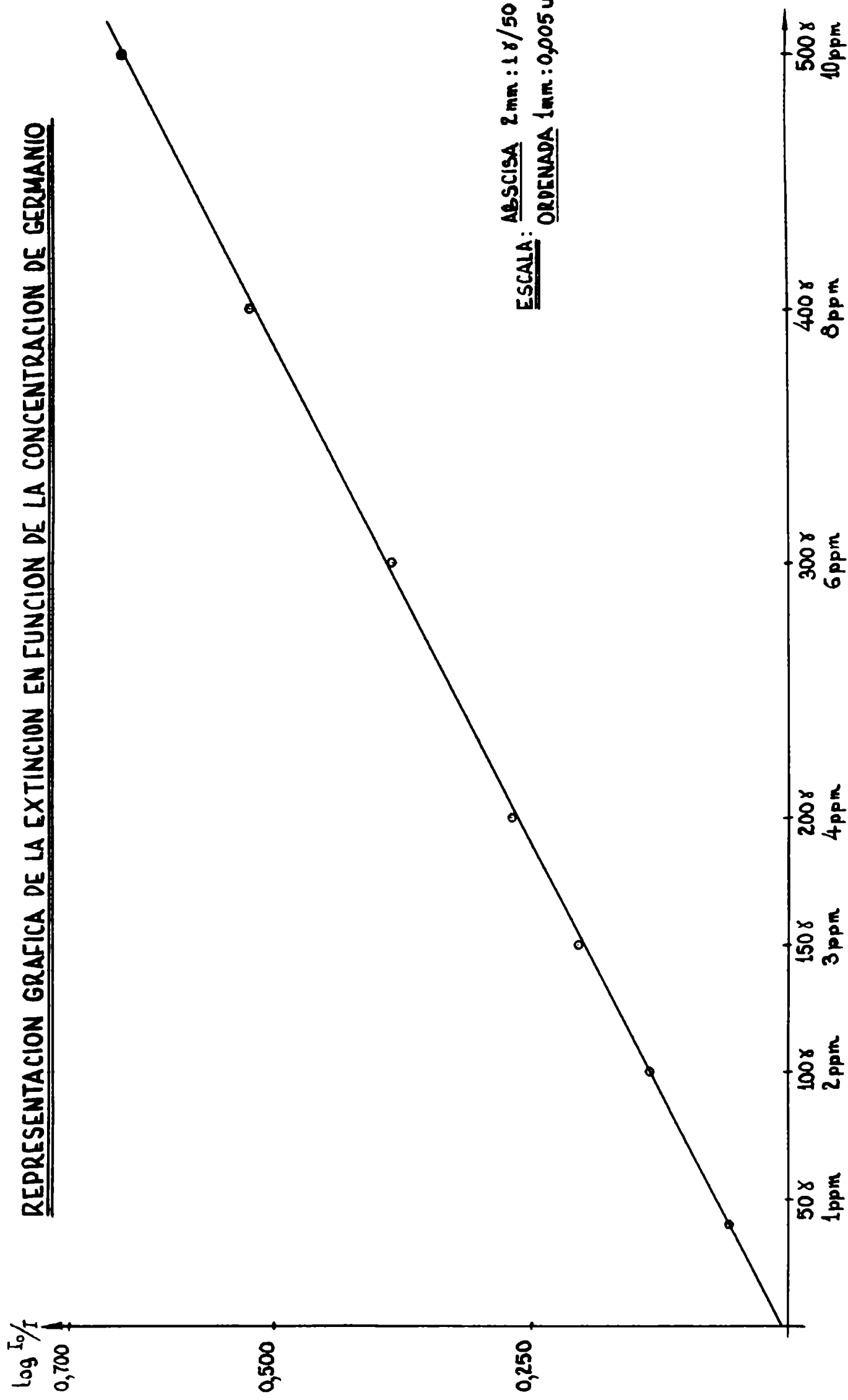
ABSCISA : 1,5 mm : 1 \times / 50 ml.

ORDENADA : 1 mm : 0,01 U E

VOLUMEN DE SOLUCION : 50 ml.

DETERMINACION DEL GERMANIO POR EL METODO DEL MOLIBDENO HETEROPOLIACIDO AZUL -REDUCTOR: SULFITO DE SODIO

REPRESENTACION GRAFICA DE LA EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO

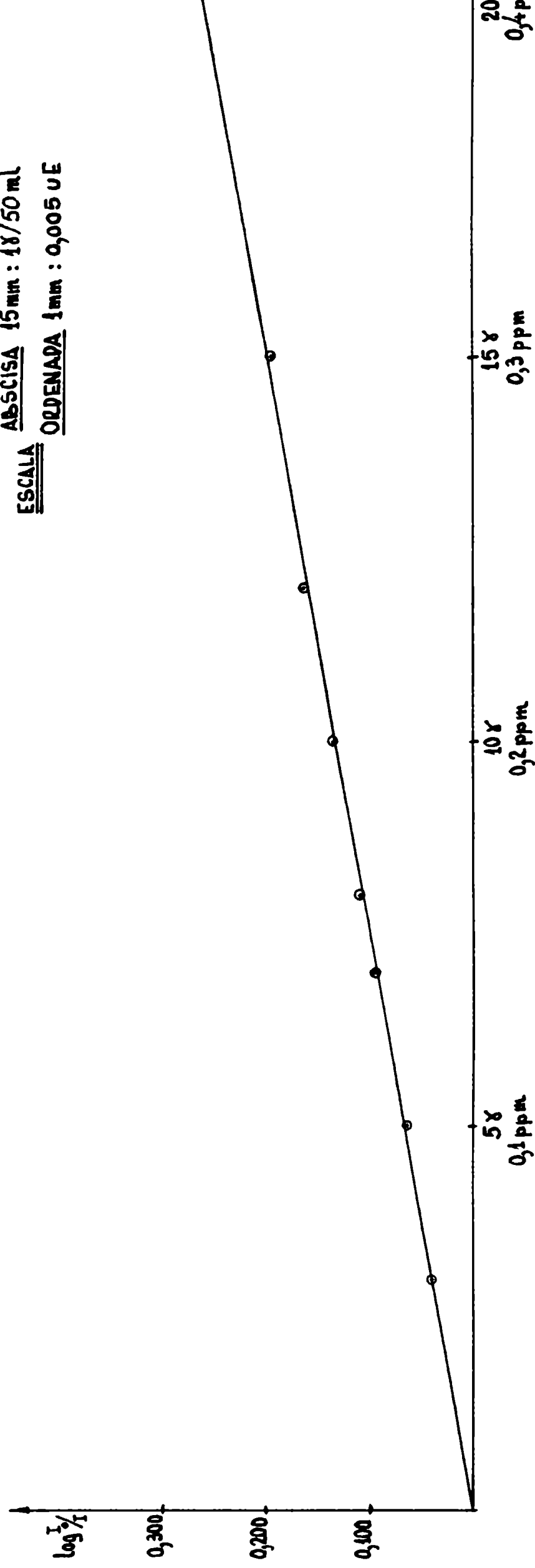


ESCALA: ABSCISA 2mm : 1 μ / 50 ml
ORDENADA 1mm : 0,005 uE

DETERMINACION DE GERMANIO POR EL METODO DE LA FENILFLUORONA

REPRESENTACION GRAFICA DE LA EXTINCION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO

ESCALA ABSCISA 15 mm : 1 μ /50 ml
ORDENADA 1 mm : 0,005 uE



CONCLUSIONES

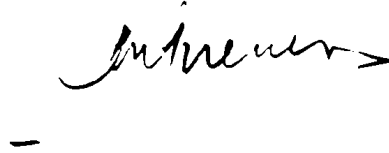
El método de extracción del complejo germanomolibdico azul con el sistema butanol-acetato de etilo permite aumentar la sensibilidad del método del heteropoliácido reducido disminuyendo el volumen de la solución final. En el ejemplo de la técnica desarrollada el volumen fué llevado a 25 ml. en la fase butanol-acetato de etilo en vez de los 50 ml. de la solución acuosa; partiendo de un volumen menor de esta puede lograrse una disminución aún mayor en la fase organica aumentando de ese modo corresponsientemente la sensibilidad.

El cambio de solvente, butanol-acetato de etilo en lugar de agua no modifica la absorbitividad del heteropoliácido azul.

En consecuencia tomando como base la discusión de resultados de cada método recomendamos el siguiente procedimiento como ensayo directo:

Aislar el germanio mediante destilación o extracción del tetracloruro de germanio adoptando las medidas pertinentes que aseguren la selectividad frente a la presencia de arsénico y sílice soluble; - tomar un volumen de solución neutra de germanio que contenga entre 2 y 100 μ g de éste (conviene que el volumen sea de aproximadamente 10 ml.) en un matraz aforado de 50 ml, añadir 0,75 ml. de ácido sulfúrico 4,0 N y a continuación 1 ml. de solución de molibdato de amonio al 10%, llevar a 20 ml. aproximadamente con agua, añadir 10 ml. de solución reductora de cloruro estannoso al 0,05% en ácido sulfúrico 4,0 N, mezclar, transferir la solución acuosa del complejo reducido a una ampolla de decantación de 100 ml., agregar 10,0 ml. de butanol-acetato de etilo, agitar durante 2 minutos, dejar en reposo hasta que se separen las fases, transferir la fase acuosa a otra ampolla de 100 ml, añadir a esta 5 ml. de butanol acetato de etilo, volver a extraer, reunir los dos extractos orgánicos lavar la fase acuosa con 3 ml. de butanol acetato de etilo, si a causa algún color tenue incorporar esta última porción a los dos ex

tractos reunidos. Llevar la solución del heteropoliácido azul en -
butanol acetato de etilo a 20 ml. en matraz aforado con el mismo -
solvente. Efectuar la medición de la absorbancia a 830 mμ. Con una
solución patrón de germanio preparar la curva normal absorbancia -
concentración. Realizar un ensayo en blanco tomándolo con 100% de
transmisión.

A handwritten signature in cursive script, appearing to be 'Juan José...'.A handwritten signature in cursive script, appearing to be 'Intreuer'.

B I B L I O G R A F I A

- 1) H. Krause y O. Johnson "An.Meth. of germanium" Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1953).
- 2) N. Raju y G. Rao; Nature, 174,400 (1954)
- 3) H.J.Cluley;"Analyst",76,523 (1951)
- 4) H. Newcomb, Mc. Bryde, Barlett y Beamish. Anal. Chem. 23,1023(951)
- 5) Oka y Matsuo, J. Chem. Soc. Japan (Pure Che. Sect) 74,931 (1953), 76,610 (1955), Chem. Abstr. 11163 (1956).
- 6) Nair y Gupta, J. Sci Ind Research 10B,300 (1951). Strikland Analyst 80,548 (1955).
- 7) G. Desmuk, J. An. Chem. USSR 10,61 (1955)
- 8) G. Davies y Morgan Analyst 63,388 (1938) A. Weissler Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16,311,523 (1944). H. Holness Anal. Chim. Acta 2,254 (1948).
- 9) R. Vanossi-Anales Soc. Cientf. Arg. 139,29-48 (1945) (Identificación de germanio mediante tanato de quinina).
- 10) Frederick, White y Biber "Det. de Germanio. en carbón y cenizas de carbón" An. Che. (1954).
- 11) Gillis, Hoste y. Claeys. An. Chim. Acta 1,302 (1947)
- 12) Sandell "Colorim. Det. of Traces of Mts" 3ª ed., 862,65 C.L. Luke An. Chem 28,1276 (1956).
- 13) F. Zharoviskii y Pilipenko Zavod. Lab. 23,1407 (1957). Sandell "Colorim Det. of Traces of Mts" 3ª edic. 981.
- 14) Schneider: Thesis Univ. of Minnesota (1953).
- 15) Sandell "Color..det. of traces of mets" 3ª edic. 487.
- 16) W. Aitkenhead y Middleton, Ind. Eng. Che., An Ed 10,633 (1938)
- 17) K. Kimusa y M. Asada, Bull. Che. Soc. Japan.
- 18) Y Oka y T. Kanno Sci. Repts Research Insts. Tohoku Univ. Ser A, 7,396 (1955). Che. Abstrs. 6249 (1956).
- 19) Che. Abstr. 3149 (1956). Hillebrand y Hoste, Anal. Chim. Acta 18,569 (1958)
- 20) I. Alimarin y B. Ivanov-Emin "Microchemic" 21,1 (1936)
- 21) Kitson y Mellon Ind. Eng. Che., Anal Ed. 16,128 (1944)
- 22) Sandell "Colorim. Det. of. Traces of Mts" 2 edic, 334.
- 23) N. Poluetkov, Z anal. Che. 105,23 (1936)
- 24) W. Fischer y Keim, Z. anal. chem. 128,443 (1948).
- 25) H. Krause y Jonhson An. Che. (1953)

- 54-
- 26) Sanise y L. San't Agostino, Mikrochim Acta 1445 (1956).
 - 27) Sandell "Colorim. det. of traces of Mts" 2ª edic., 336-340.
 - 28) Sandell Idem 2ª edic., 182.
 - 29) Sandell Idem 2ª edic., 338-340
 - 30) W. Fischer y Harre Anguo. Che. 66,165 (1954).
 - 31) Morrison y Freiser; "Solvent Extraction in Anal. Che." Wiley and Sons.
 - 32) Sandel "Colorim det. of tr. of mets" 3ª edic. 483-484.
 - 33) Morris y Calvery Ind. Eng. Che., Anal. Ed. 2,447 (1937)
 - 34) Deniges. Compt rend 171,802 (1920); Troug y Mayer Ind. Eng. And Edic. 1,136 (1929).
 - 35) Visintin y Gandolfo An. Chin. applicata. 33,111 (1943)
 - 36) Jr. Feigl, Zn Anal. Che. 61,454 (1922); 74,386 (1928); 77,299 (1929)
 - 37) Robinson y Wirth Ind. Eng. Chem., Anal edic. 7,147 (1935)
 - 38) Sandell "Col. det. of tr. of mets". 2ª edic. 134.
 - 39) H. Kahler Ind. Eng. Chem., Anal. edic. 1941.
 - 40) Woods y Mellon. Ind. Eng. Chem., Anal. edic. 13,760 (1941).
 - 41) K Farrer y Nuir. Australian Che. Ind. J. y Proc. 11,222 (1944)
R. Mervel. Zavodskaya Lab. 11,135 (1945)
 - 42) R. Akkseev, Zavodskaya Lab. 11,122 (1945)
N. Filipova y Kuznersova. Zovodskaya Lab. 16,536 (1950)
 - 43) H. Stoll Zn anal. Che. 112,81 (1938)
 - 44) Wadelin y Mellon. Analyst 77,708 (1952)
 - 45) Morrison y Freiser "Solvent extractron en analytical Chemistry" 1ª edic. (1957) J. Wiley.