

Tesis de Posgrado

Determinación de plata y mercurio por métodos directos

Melaj, José Ricardo

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:

Melaj, José Ricardo. (1965). Determinación de plata y mercurio por métodos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1251_Melaj.pdf

Cita tipo Chicago:

Melaj, José Ricardo. "Determinación de plata y mercurio por métodos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1251_Melaj.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T I T U L O

"DETERMINACION DE PLATA Y MERCURIO POR METODOS DIRECTOS"

AUTOR: JOSE RICARDO MELAJ

R E S U M E N

- AÑO 1965 -

Se realiza un estudio de la reacción del reactivo orgánico p-dianilindio benzilideno rodamina para plata y mercurio. Al destacar la importancia de los ensayos directos y la conveniencia de su aplicación, dan los antecedentes bibliográficos sobre el reactivo, sus características, acidos en que actúa y cationes que reaccionan en las condiciones de trabajo adoptadas.

Presentamos una breve exposición sobre los autores que se han dedicado a la extracción directa y de compuestos organometálicos con solventes orgánicos y su aplicación en el análisis químico inorgánico. Se tratan los cationes en estudio y los que interfieren en la reacción de p.d.a.b.r.

El trabajo experimental comprende determinaciones de sensibilidad de plata y mercurio. Los valores logrados coinciden, en general, con los datos en bibliografía. Se obtuvo para plata: LI: 0,03 μ g, LC: $2,5 \times 10^{-7}$ y para mercurio LI 0,32 μ g, LC: 5×10^{-7} . Un análisis de los datos hallados en distinta concentración de ácido nítrico, demuestra algunas diferencias en los valores de sensibilidad. Se realizan reacciones a la gota utilizando acetona y alcohol como solventes del reactivo y se observa variación en la intensidad de color del compuesto catión - reactivo empleando uno u otro solvente.

Para determinar la influencia de cationes extraños se agrupan en sus cinco divisiones ulónicas y observamos su comportamiento con el reactivo. Se determina que los cationes que dan reacción en medio

nítrico 0,05 N y por lo tanto actúan como interferencia con : Hg_2^{+2} , Hg^{+2} , Ag^+ , Cu^+ , As^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+4} .

La extracción de los cationes, que dan reacción con R.d. a.b.r., con solventes orgánicos constituye un nuevo capítulo. Esto se realiza para eliminar las interferencias del mercurio a fin de determinar este catión específicamente, teniendo pocos antecedentes bibliográficos ya que el reactivo fue estudiado, por diversos autores, para determinar plata.

El acetato de etilo es emplea en un primer intento no lográndose especificidad. Se incorpora un solvente inerte como hexano-n. en una proporción de 1/3 al acetato de etilo dando un carácter específico para la extracción del oro, permitiendo la eliminación de una de las interferencias.

El paladio en dimetilglicoxima producen un compuesto, extraíble en determinadas condiciones. Se intentó aplicar la extracción con cloroformo en medio nítrico 6N, obteniéndose buenos resultados.

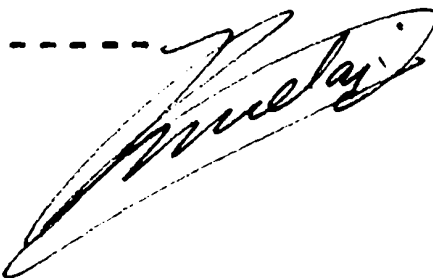
La extracción de mercurio (II) al estado de ieduro en medio nítrico de trabajo tuvo éxito, utilizando acetato de etilo. Se aprovecha que en esas condiciones no se extrae el platino (IV), para separar oro de los cationes que interfieren.

La oxidación de cobre (I) a cobre (II) se realiza con agua oxigenada, teniendo buenos resultados en los ensayos cualitativos.

El mercurio es determinado colorimétricamente en concentraciones de 0,5 a 10 ppm. con medidas de absorbancia. Se realizan ensayos en presencia de cationes de los 5 grupos no teniendo en general interferencias debido a su presencia.

En base a los resultados obtenidos en los ensayos de extracción, se elabora una marcha que permite determinar mercurio en presencia de oro, paladio y platino. Se obtienen valores concordantes hasta una relación 1:20, obteniéndose en 1:100 datos superiores de concentración. En la relación 1:1 se determina 81% del mercurio agregado y en 1:20, 82,5%. Se considera que se pueden mejorar estos resultados con un ajuste adecuado de la técnica empleada.

Se discuten los valores obtenidos, comparando algunos de ellos con los datos bibliográficos disponibles y extraen las conclusiones que se consideran de interés.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T. I T U L O:

"DETERMINACION DE PLATA Y MERCURIO POR METODOS DIRECTOS"

AUTOR: JOSE RICARDO MELAJ

Tesis presentada para optar al título de:

DOCTOR EN QUIMICA

ORIENTACION QUIMICA TECNOLÓGICA

- AÑO 1965 -

I. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

1. Objeto del trabajo.

Estudiaremos aquí la reacción del reactivo orgánico p-dimetil-amino benciliden rodanina con los cationes plata y mercurio éste en especial bajo su forma de ión mercúrico.

Constituye una reacción colorimétrica estudiada extensamente para plata, de manera que el trabajo se encará, principalmente en la parte cuantitativa teniendo como objetivo el mercurio en su forma oxidada, con menor número de antecedentes bibliográficos.

Se realiza un estudio de las cualidades y características del reactivo, interferencias, influencia de la acidez, relación de volúmenes, forma de sensibilizar la reacción y ensayos a la gota sobre papel.

Constituye un método directo de análisis pues se prescinde de separaciones no indispensables abocándose exclusivamente a la eliminación de las interferencias encontradas, seleccionando siempre el método más sencillo y rápido.

Es así que determinadas las interferencias se recurre a la extracción por solventes orgánicos, como método separativo.

Los ensayos de extracción específica de los cationes, en medio ácido, ya sea en forma directa o recurriendo previamente a compuestos extraíbles, forma otro capítulo del presente trabajo.

En esta parte se toma como objetivo el mercurio y la forma de separación por extracción de las interferencias, oro, platino y paladio.

Seleccionados los extractores y reacciones se elabora una marcha con estos cationes, finalizando luego de las sucesivas extracciones con la reacción colorimétrica seleccionada y mediciones de absorbancia.

Se estudia la eliminación del ion cuproso como interferencia empleando un oxidante adecuado.

La influencia de los cationes de los cinco grupos en la sensibilidad de la reacción colorimétrica para mercurio se estudia mediante mediciones de absorbancia.

2. Ensayos directos.

El ensayo directo proporciona al analista los medios necesarios para conocer si en una determinada muestra problema existe el elemento que le interesa con un mínimo de operaciones. No cabe duda, que si necesita conocer todos los elementos que posee una muestra de naturaleza compleja, deberá recurrir a las marchas clásicas del tipo de Fresenius o modificadas, como la de Noyes y Bray, Vanossi, etc.

Para el caso que primero enunciamos los intentos más completos tienen su mejor representante en Feigl (1).

Feigl (2), menciona en primer plano la reacción de I₂ Tschugaeff para níquel con dimetilglioxima, diciendo que puede considerarse una reacción ideal en un cierto sentido. Hace posible simplificar el dificultoso método analítico basado en separaciones, mediante el uso de un reactivo orgánico específico.

Como un nexo entre ambos sistemas de análisis tenemos a L. Smith y P. West (3) que propone un sistema separando los elementos en dos grandes grupos utilizando carbonato de sodio y peróxido de sodio. El ataque oxidante, por ejemplo, hace que un elemento se presente sólo en el estado de mayor grado de oxidación. Aplica el método directo en el ensayo de detección, y para el mercurio, el reactivo elegido en este trabajo, p-dimetilamino benciliden rodanina.

Entre los sistemas que tienden a evitar métodos extensos y tediosos como precipitaciones, debemos citar a R. Vanossi (4) que reconocen pequeños porcentajes de elementos, en presencia de un gran exceso de los demás, usando profusamente destilación y extracción. Charlot (5) realiza un estudio profundo de cada catión para seleccionar luego una reacción lo más específica posible, así estudia la plata en el grupo de cationes que dan cloruros poco solubles. En el caso del mercurio lo hace junto al plomo y bismuto.

De manera que según cual sea nuestro objetivo recurriremos a una marcha sistemática o a un ensayo directo (6).

Entre los ensayos directos destacados podemos mencionar al reactivo de Nesler para amonio, para cobre, dietilditio carbamato, el ensayo de Gutzeit para arsénico; para cobalto, molibdeno y hierro, el tiocianato de amonio; ataque de silicatos para fluor, etc.

Al hablar de ensayos directos no se pueden dejar de mencionar los reactivos orgánicos ya que estos constituyen la fuente acrecentada día a día de reactivos notables por su especificidad, selectividad y sensibilidad. Feigl (7) destaca que hasta el año 1905, se aplicaron muy limitadamente. Cronológicamente menciona a Tschugaeff (1905); Grossmann, (1907), con el nitrosifenilhidroxilamina (cupferrón) para cobre y hierro (Baudish, 1911) y la alizarina como un reactivo para aluminio (Attack, 1915).

En el año 1920 comienza la tendencia al empleo común

de reactivos orgánicos que producen complejos organo metálicos solubles e insolubles. El microanálisis recurre también a los ensayos directos.

Ya mencionamos a Feigl en sus reacciones a la gota. En este campo P. West (8) destaca a Lieb, Benedetti Pichler, A. Mc. Donnell y Wilson que discuten reactivos orgánicos y ensayos a la gota.

Cabe citar el trabajo de P. West (9) sobre reactivos orgánicos y las fuentes de error y de interferencias. Destaca como una de las características primordiales de los reactivos orgánicos el alto grado de selectividad y especificidad cuando se aplican en determinadas condiciones.

La pureza del reactivo orgánico es de fundamental importancia, así West y Hamilton en un estudio no publicado, citado por P. West (9) han demostrado que pequeñas impurezas en el resorcinol, que se utiliza para detección y determinación colorimétrica del zinc, producen serios inconvenientes.

El cambio de color en la variación de pH constituye otro factor que debe tenerse muy en cuenta en los ensayos colorimétricos con reactivos orgánicos.

3. Identificación de plata y mercurio.

- A) Reactivos Generales
- B) Reactivos Orgánicos
- C) p-dimetilamino benciliden rodanina
- D) Valores citados
- E) Influencia de la acidez
- F) Interferencias

A) Reactivos Generales.

En los libros clásicos de Análisis Cualitativo dedicados a la enseñanza como el texto de A.I.Vogel (10) encontramos como reactivos generales para el ión plata los siguientes:

- Reacción con ácido clorhídrico, formación del precipitado de cloruro de plata, su solubilización con hidróxido de amonio y reprecipitación con ioduro de potasio o con ácido nítrico.
- El precipitado amarillo producido por una solución de ioduro de potasio y su solubilización con cianuro de potasio y tiosulfato de sodio.
- La acción del cromato de potasio formando el precipitado rojo de cromato de plata, insoluble en ácido acético diluido pero solubilizado con ácido nítrico diluido y en solución de hidróxido de amonio. En la técnica a la gota de esta reacción elimina el ión mercurioso y plomo mediante precipitación con carbonato de amonio.

- Formación de sulfuro de plata negro; óxido de plata pardo con hidróxido de amonio y su resolubilización con exceso de este último reactivo.

Fritz Feigl en su "Spot Tests in Inorganic Analysis" (1) destaca:

- El ensayo con nitrato manganoso en medio alcalino formando MnO_2 y plata metálica precipitado de color negro, de mayor sensibilidad que al blanco obtenido en la reacción de cloruro.
- La reducción catalítica por manganoso III de Cerio IV producida por el cloruro de plata en presencia de iones cloruros.
- La reacción ya mencionada con cromato de potasio; acción de las sales de plata sobre el cloruro stannoso en presencia de ácido cromotrópico; reducción de las sales de plata con sulfato ferroso y acetato de sodio en presencia de EDTA, constituyen otras de las citas de este autor.

P. West (3) (11) da para plata la reacción del cromato de potasio en presencia de carbonato de amonio para eliminar interferencias.

G. Charlot (5) selecciona el ensayo de cloruro, la formación del complejo amoniacal y la reprecipitación con yoduro de potasio.

En el caso del mercurio mercurioso podemos citar a:

R. Vogel (10) con las siguientes reacciones:

- Acido clorhídrico diluído, formación del precipitado blanco de cloruro mercurioso, insoluble en agua caliente y en ácidos diluídos, solubilizado con agua regia.

- Solución de ioduro de potasio, con la producción del precipitado verde amarillento de ioduro mercurioso y la acción del exceso de reactivo para formar el complejo $K_2 (Hg I_4)$ y mercurio finamente dividido.
- La reacción similar a la plata con cromato de potasio de color pardo.
- La acción del sulfuro de hidrógeno, del hidróxido de sodio, del hidróxido de amonio, del cloruro stannoso y del nitrito de potasio constituyen otras citas que menciona.

M. Kolthoff y P. Elving (48) mencionan prácticamente las mismas reacciones para este catión en el estado reducido.

Charlot (5) realiza un estudio de los compuestos poco solubles y da valores de sus constantes de equilibrio. La reacción que cita es la clásica del cloruro mercurioso.

Las reacciones generales del ión mercurioso: Vogel A. (10) - Precipitado inicialmente blanco que luego se vuelve amarillo, pardo y negro, con sulfuro de hidrógeno.

- La reducción producida por el cloruro stannoso.
- La reacción con hidróxido de sodio y con hidróxido de amonio para dar óxido mercurioso y el cloruro amino mercurioso $Hg (NH_2)Cl$ respectivamente.
- La precipitación y redisolución con ioduro de potasio formando el complejo $K_2 (HgI_4)$.
- La reducción a mercurio elemental con cobre metálico.

- La producción de un precipitado cristalino, azul intenso de mercuritiocianato cobaltoso $\text{Co} [\text{Hg} (\text{CNS})_4]$ con acetato de cobalto y tiocianato de amonio como reactivos.

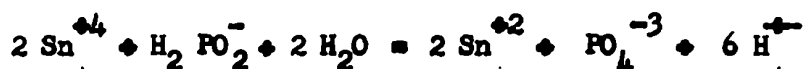
Charlot G. (5). Como reacción inorgánica menciona sólo, la reducción producida por una lámina de cobre.

West P. (3) (11) ya citamos que da como ensayo directo el reactivo estudiado en este trabajo.

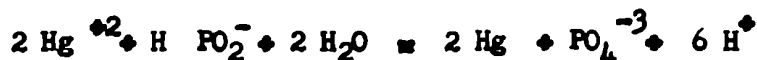
F. Feigl (1) da el ensayo con ioduro cuproso para sales mercurícas que reacciona para dar $\text{Cu}_2(\text{Hg I}_4) + \text{Cu}_2^{+2}$, - citando como interferencia las sales de paladio.

- Ensayo de cloruro stannoso y anilina, reduciendo a mercurio metálico.

- La presencia de sales mercurícas catalizan la reducción de las sales estannícas por acción de hipofosfitos



La reacción que se produce entre el mercuríco y el hipofosfito induce la reducción del estanníco.



La formación de Sn^{+2} se identifica con cacotelina.

- Otro ensayo es el de activación del aluminio.

La amalgama de aluminio, fácilmente obtenida por acción del mercurio o sales de mercurio sobre el aluminio, produce alúmina en contacto con aire húmedo. La alúmina puede identificarse con la reac-

alizarina.

J.M. Kolthoff y P. Elving (48) en una tabla cita los micro ensayos para la detección de mercurio.

- Ioduro cuproso en medio nítrico o clorhídrico.
- Cloruro stannoso más anilina.
- La reacción catalítica de estaño IV.
- La activación del aluminio. L.I: 0,001 µg.
- La reacción con el ión ferrocianuro más el α - α' dipiridilo, en medio amoniacal, para mercurio en materiales orgánicos. Se observa color rosado a rojo.

B) Reactivos Orgánicos

Prescindiremos de la p.d.a.b.r. que trataremos en particular en el capítulo siguiente.

F. Feigl (1) da para mercurio el ensayo con difenil carbazona, dependiendo la sensibilidad de la acidez de la solución a ensayar.

En medio nítrico 0,2N hace la reacción específica, manifestándose la presencia de mercurio con la aparición de una mancha violeta o azul.

Kolthoff y Elving (48) además de la difenilcarbazona cita a la ditizona para mercurio I y II, en medio nítrico 0,05 M, siendo extraíble con tetracloruro de carbono.

Se produce un color amarillo con mercurio (I) y naranja con (II) en la fase orgánica. Esta reacción tiene como límite de identificación 0,25 µg. y se presentan como interferencias varios

metales, como cobre, plata, oro, bismuto y paladio.

R. Vanossi (12) selecciona para plata a la ditizona en medio ácido, en presencia de tetracloruro de carbono.

F. Feigl (7) en un artículo titulado "The rolè of organic Reagents" menciona que el primer artículo escrito en Inglés sobre reactivo orgánico fué publicado por él en 1936 (2). Destaca a tres autores: J.F. Flagg (13), Welcher (14) y J.H. Yoe (15) con publicaciones importantes dentro de los reactivos orgánicos para análisis Inorgánico.

C. p. dimetilamino benciliden rodanina

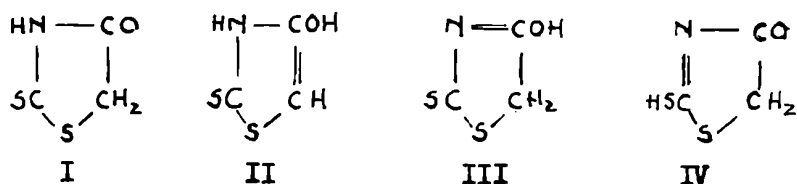
El grupo -NH posee una gran afinidad en solución acuosa con la plata, el cobre (I) y el mercurio (16).

Es así que numerosos compuestos orgánicos que poseen ese grupo reaccionan con estos cationes formando una fuerte unión entre el nitrógeno y el ión.

La rodanina forma un precipitado blanco amarillento con plata y mercurio en medio nítrico diluído. En estas condiciones interfieren paladio, oro, platino y cobre (I).

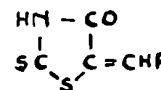
En medio alcalino casi todos los metales producen precipitados que se descomponen parcialmente, formando sulfuros.

Las distintas formas tautómeras de la rodamina con las siguientes (16):

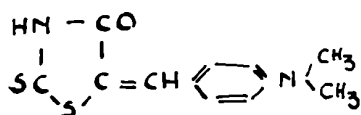
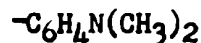


En el medio de trabajo para plata y mercurio (ácido) el equilibrio está desplazado hacia la forma I.

En el caso de sus derivados no puede existir la forma II ya que su estructura general es la siguiente:



En el derivado objeto de nuestro estudio R es

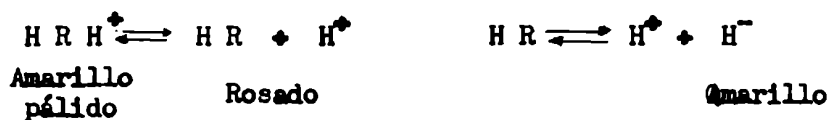


La p.d.a.b.r. tiene así un peso molecular 264,23 siendo sus características físicas las siguientes (17), polvo cristalino rojo brillante, de punto de fusión indefinido, a 200°C se descompone gradualmente.

Es ligeramente soluble en alcohol, un poco más en acetona, pero insoluble en agua.

Es ligeramente soluble en alcohol, un poco más en acetona, pero insoluble en agua.

E. Sandell y J.J. Neumayer (18) (19) publicaron trabajos sobre la constante de ionización del reactivo. Las ecuaciones de equilibrio son las siguientes:



y los valores de constante de equilibrio encontrados:

$$K_1 = \frac{(H^+) \cdot (HR)}{(HRH^+)} = 2 \cdot 10^{-4} ; K_2 = \frac{(H^+) (R^-)}{(HR)} = 7 \cdot 10^{-7}$$

determinados a 20° en 20% de alcohol etílico y con una fuerza iónica 0,05.

Según los distintos autores el reactivo se utiliza:

0,03% en acetona, o bien, 0,03 a 0,05% en alcohol.

D. Valores citados.

Cabe citar en primer lugar a F. Feigl (20) que en 1928 lo da como reactivo para plata.

Utiliza el reactivo en alcohol (0,03%) y en su técnica sobre papel obtiene un límite de identificación 0,02 g y una C.L: 1:2.500.000 y en macroescala puede determinar 1 mg. de plata en 5 ml. de solución (1:5.000.000) (1).

En lo que respecta a mercurio obtiene un valor 0,33 g. y una dilución límite 1:150.000.

Se menciona (21) al reactivo en acetona, destacando que para plata la reacción es 12 veces más sensible que la reacción de cloruro.

Para el caso mercuríco da una dilución límite 1:2.000.000.

También se ha confirmado la concentración límite para plata, que da Feigl 1:5.000.000, en técnica macro (17).

En cuanto a mercurio, tanto en la forma reducida como en la oxidada da 1 : 2.000.000.

West y Smith (11) obtienen para mercurio un límite 1 mg. y una CL 1 : 50.000.

Kolthoff (22) obtiene una débil coloración roja en el límite de 0,2 mg. de plata en un litro (1 : 5.000.000) luego de 10 minutos de reposo. Para mercurioso y mercúrico 0,2 mg/litro (1 : 5.000.000).

Walcher (14) indica sensibilizar la reacción extrayendo el exceso de reactivo con éter obteniendo para plata 0,02 µg como límite de identificación y una CL 1 : 2.500.000. Utiliza el reactivo en acetona.

En el Handbook of Chemistry de Lange (23) menciona la reacción para plata dando una sensibilidad 0,63/ml de solución (aproximadamente 1 : 1.600.000).

S. Banerji y A. Dey (24) realizan un estudio del reactivo con varios cationes pero no da valores de sensibilidad.

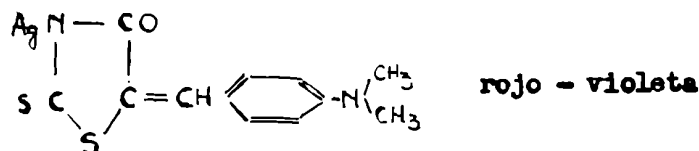
Cuadro de sensibilidad
p.d.a.b.r. (según bibliografía)

	<u>Límite de identificación</u>	<u>Límite de concentración</u>
Mercurio	1 µg. a0,33 µg	1:50.000 a 1:2.000.000
Plata	0.63 µg a0,02 µg	1:1.600.000 a 1:5.000.000

E. Influencia de la acidez.

Considerando que la variación de acidez influye en la especificidad y sensibilidad de reacción señalaremos en qué medio han trabajado los distintos autores que utilizaron esta reacción.

La formación del compuesto de plata se forma por reemplazo del H del grupo -NH.



cuando se trabaja en medio ácido.

En solución alcalina ya vimos los cambios tautoméricos que hacen posible la reacción de los grupos -OH y -SH con los metales pesados.

F. Feigl (1) trabaja en una acidez 0,2 N en ácido nítrico para plata. Otros (21) recomiendan para mercurio una acidez nítrica

0,05 N. También ha aconsejado (17) para plata aproximadamente 0,1 N. Kolthoff (22) tanto para plata como mercurioso la acidez nítrica 0,2 N. Obtiene además valores en medio amoniacal para plata. A 10 ml de solución incorpora 1 ml de hidróxido de amonio 6 N, obtiene una coloración roja - marrón y en soluciones diluidas anaranjada - marrón.

La sensibilidad en este caso; 2 mg de plata por litro de solución (1:500.000).

Welcher (14) da los valores de sensibilidad citados obtenidos en medio nítrico 0,2 N.

F. Interferencias.

Tomaremos exclusivamente los cationes que dan reacción en medio ácido. Este ámbito de acidez para los distintos autores es 0,2 N a 0,05 N en ácido nítrico.

F. Feigl (1) cita los siguientes cationes que dan reacción en esas condiciones: mercurio (I) y (II), cobre (I), oro, plata, paladio y platino.

En la determinación de plata, en presencia de mercurio (II) hace específica la reacción complejando con KCN de esta manera se forman $Hg(CN)_2$ y el $K [Ag (CN)_2]$ solubles ambos, pero el compuesto de mercurio no disociado no reacciona con p.d.a.b.r.

Como alternativa elimina el mercurio con HCl diluido o NH_4Cl que producen el $HgCl_2$ poco disociado que tampoco reacciona

con el reactivo. En presencia de cobre (I) y mercurio simultáneamente, recomienda esta última técnica.

Quando se encuentra la plata en la marcha sistemática como cloruro, junto con Pb y Hg_2^{+2} , agrega KCN detectando de esta manera 1 parte de plata en 1000 de Pb Cl_2 y Hg_2Cl_2 . La sensibilidad hallada fué $0,63 \mu\text{g}$ y la CL 1:80.000. El oro, paladio y platino elimina de la misma forma con KCN al 10%.

La sensibilidad dada para plata en presencia de 4.000 veces de oro es de $1 \mu\text{g}$, (CL 1:50.000) y con 300 partes de paladio $2,5 \mu\text{g}$, (CL 1:20.000) y con 300 partes de platino $2,5 \mu\text{g}$, (CL 1:20.000).

En lo que se refiere a mercurio destaca que la presencia de cloruros o ácido clorhídrico libre impiden la reacción por la baja disociación del Hg Cl_2 y $(\text{Hg Cl}_4)^=$.

En buffer de acetato, aún en presencia de cloruros se puede detectar mercurio, pero en esas condiciones no es cuantitativa, no cumpliendo la ley de Beer. La interferencia de cobre (I) en caso de identificar mercurio la eliminación fosfato trisódico. Los valores citados para 450 veces de cobre: LI: $1 \mu\text{g}$ de mercurio; CL 1:50.000.

En D.B.H (21) aparecen los datos de Feigl acerca de sales como CaCO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 en cantidades mayores de 1 mg/lit. incrementan la coloración y que el nitrito da color amarillo con el reactivo. El cloruro recomienda eliminarlo con ácido nítrico.

En (17) se elimina de igual forma que Feigl las interfe

rencias para detectar plata. En cuanto a mercurio cita el inconveniente de la presencia de cloruro y de cianuro.

Kolthoff (22) menciona que el ión mercurioso reacciona con p.d.a.b.r. aún en presencia de cloruros, de manera que el compuesto formado debe ser menos soluble que el Hg_2Cl_2 .

En el caso del mercuríco hace notar que la adición de cloruro o bromuro decrecen la sensibilidad de reacción.

Basado en esto señala que la reacción puede utilizarse para detectar $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en HgCl_2 .

El débil color del HgCl_2 se vuelve gradualmente fuerte con la adición de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o ClO_4^- .

4. Extracción con solventes orgánicos.

La extracción directa de compuestos inorgánicos, empleando solventes orgánicos en determinadas condiciones, fué objeto de estudio por muchos autores.

Resultan también de nuestro interés extracciones de compuestos organo-metálicos vinculados con los cationes que son motivo de este trabajo y sus interferencias en la reacción con p.d.a. b.r.

John H. Yoe (25) historia las influencias que desarrollaron el análisis colorimétrico. Entre los factores que destaca en cuanto a métodos separativos encontramos la extracción mediante líquidos orgánicos no miscibles. "Los solventes permiten la separación y o determinación de especies coloreadas en la fase orgánica eliminando interferencias."

Lyman Craig (26) publicó una serie de artículos básicos y también de aplicaciones por extracciones líquido - líquido al análisis inorgánico.

Destaca trabajos hechos por Mc. Bryde y E. Hecker, cita asimismo, autores japoneses, como E. Sudo (27) en determinaciones de cobalto, hierro, mercurio y bismuto por extracción de un complejo de antipirina con acetato de etilo y extracción de un complejo de tiocianato con butanol -2-. Goto, H. Suzuki (28) la extracción de ioduros de bismuto y mercurio.

Las extracciones de compuestos inorgánicos se realizan

generalmente en medio ácido, dependiendo muchas veces de la formación de ácidos complejos no disociados, solubles en solventes orgánicos (29).

En lo que se refiere a libros dedicados a extracción podemos citar G. Morrison y H. Freiser (30) que agrupan los cationes en distintos sistemas : fluoruro , cloruro, ioduro y nitrato, constituyendo una recopilación de trabajos realizados sobre el tema.

A continuación citaremos los antecedentes consultados sobre extracción líquido - líquido para los distintos cationes de nuestro interés.

Mercurio.

Según I.M.Kolthoff y P.J.Elving (48) la naturaleza covalente del Hg^{II} como halogenuro y como cianuro será también indicada por su solubilidad relativamente alta en algunos solventes orgánicos.

Es así que en medio clorhídrico 0.1M ,utilizando acetato de butilo y ácido tricloroacético se obtiene en capa orgánica 82-89% del catión (30).

En lo que respecta a extracción al estado de ioduro citaremos como extractor al éter etílico en medio HI 6.9 M,obteniéndose 100% en capa orgánica (11,30,31,36).

En medio clorhídrico con ioduro de potasio y antipirina el extractor es el cloroformo (31,32).

R. Vanossi (33) realiza la extracción en medio cítrico y trata con KI M, en presencia de iodo 0.1 M, extrae con acetato de etilo y reextrae en medio sulfúrico, elimina al iodo libre y determina mercurio con ditizona.

Oro.

Es conocida la facilidad de extracción del ácido cloroáurico por solventes orgánicos, tales como éteres y ésteres (30) (31) (34).

R. Belacher y C. Wilson (35) citan que ha sido utilizado como técnica separativa de oro de paladio. Se utiliza ácido clorhídrico 10%.

Mc Bryde (34) destaca que si el extracto orgánico conteniendo el catión es agitado con agua, este vuelve a la capa acuosa. Ocurre lo mismo con los bromuros. Se puede decir que las especies químicas son $H Au Cl_4$ y $H Au Br_4$.

En medio HI 6.9 M también se extrae el oro, como lo hace el Hg (II), pudiéndose utilizar como extractor el éter etílico (30) (31).

En medio nítrico 8 M el éter etílico también extrae al catión (31).

El compuesto que forma el oro con p.d.a.b.r. puede solubilizarse con benceno - cloroformo en relación 1 : 3, siendo esto utilizable en la determinación de este catión (30).

Paladio.

Wilson, Wilson (31) citan la extracción del paladio en medio clorhídrico con ioduro de potasio y antipirina utilizando como extractor el cloroformo.

R. Vanossi (12) extrae el paladio con acetato de etilo en forma de ioduro previa adición de bromo.

En lo que se refiere a compuestos orgánicos de paladio extraíbles por solventes el caso más destacado es el del Pd-dimetilglioxima, utilizando cloroformo como extractor. Lenher, V. y Kao C.H (37) y (30) (31) (34).

Morrison y Freiser (30) citan al medio sulfúrico M. como adecuado para realizar esa extracción.

Así el paladio mediante este complejo puede separarse de plata y otros metales del platino. Mc Bryde y Beamish han aplicado esta extracción para cantidades del orden de 2 μ g. Estos autores recomiendan evitar la interferencia del hierro (III) con EDTA.

Otra reacción específica para paladio es la del 1 nitroso 2 naftol. El compuesto Pd (C₁₀H₆ NO₂)₂ puede extraerse con tolueno, color anaranjado (34).

El compuesto obtenido con 2 nitroso 1 naftol también es extraíble con tolueno, produciendo un color violeta en la capa orgánica (31) (34).

La ditizona forma también un compuesto coloreado con el paladio siendo extraíble con cloroformo.

Plata.

En cuanto a extracciones de compuestos inorgánicos podemos citar a Vanossi R. (12) que extrae la plata en forma de ioduro con el mismo tratamiento que realiza para paladio.

En forma de compuestos orgánicos, la reacción con dietilditiocarbamato de sodio a pH 3, extrayendo con acetato de etilo y la ditizona en presencia de EDTA a pH 2 con tetracloruro de carbono (30) y (31) respectivamente.

Platino.

La reducción de Pt (IV) con cloruro stannoso para dar un color rojo sangre extraíble con acetato de etilo fué objeto de estudio de numerosos autores. Citaremos en primer lugar a Wöhler (38) que atribuye el hecho a la formación de platino coloidal similar a la "púrpura de Cassius" del oro.

Según Ayres Gilbert y Mayer (39), al comprobar que el material coloreado pasa a través de una membrana semipermeable y de acuerdo a la fácil extractabilidad del compuesto formado concluyen que no es debido al platino coloidal.

También encontraron que una solución de cloroplatinato de potasio en medio clorhídrico era incolora, de manera que no se podría atribuir el color al ácido cloroplatinoso, como lo hacen otros autores, ya que una solución conteniendo 1000 ppm. de cloroplatinato tiene color comparable al que producen 10 ppm. de

Pt (IV) con Sn (II).

De esta manera concluyen que el color no se debe solo a la acción del ácido reducido del platino sino a la acción del Sn (II).

A temperatura ambiente la hidrazina y el clorhidrato de hidroxilamina no tienen efecto reductor. (40)

El yoduro de potasio en medio ácido fuerte produce un inmediato color rosado con aparente liberación de I_2 .

Yoe y Kirkland (40) citan la probabilidad de que el ácido iodoplatinoso se forme en medio ácido fuerte.

Sandell E.B (41) mencionan que el yoduro reacciona lentamente en medio ácido, con el cloroplatinato para dar solución rosada de iodo platinato y que un pequeño exceso de iodo es aparentemente suficiente para mantener en solución el platino como Pt I_4 . Si se calienta se produce la reducción a iodo platinoso.

Vanossi E. (12) extrae también al platino con acetato de etilo haciendo el mismo tratamiento que se dió para paladio, ya que agrupa a los yoduros extraíbles Pt, Pd, Ag, Te, Pb, Iu, Cu, Bi, Cd.

5. Determinación de plata y mercurio.

En lo que se refiere a plata, los reactivos colorimétricos clásicos son la ditizona y la p.d.a.b.r.

La plata reacciona con la ditizona produciendo el ceto-ditizonato soluble en cloroformo o tetracloruro de carbono dando una solución amarilla. Se realiza en medio ácido para evitar la forma enólica que da un producto rojo - violeta que es prácticamente insoluble en los solventes mencionados (41).

En el caso del mercurio se menciona también a la ditizona constituyendo interferencias al cobre, plata, oro, paladio y platino (II).

La difenilcarbazona también da un producto ligeramente soluble azul - violeta que puede utilizarse para dacer determinaciones colorimétricas de mercurio (41).

Irill G. Schoonover (42) publicó en 1935 un trabajo de determinación de plata utilizando p.d.a.b.r.

Trabaja en un ámbito de concentración de 0,06 mg/litro de Ag a 9 mg /litro con una aproximación mínima del 3%.

Cita como inconvenientes graves la adsorción de plata en las paredes de vidrio y la interferencia de ciertos elementos, en particular cloruros. Manifiesta que procediendo con cuidado se pueden obtener buenos resultados.

El cloruro puede evitarse por sucesivas evaporaciones

de la solución con ácido nítrico concentrado.

Además de las clásicas interferencias menciona que el carbonato de calcio en concentraciones mayores de 1 mg/litro intensifica el color, lo mismo sucede con nitrato de sodio.

El nitrato de amonio decrece la sensibilidad y ácido sulfúrico y sulfato de potasio incrementan la intensidad del color. Emplea una acidez de 0.1 N.

Sandell (41) lo hace en nítrico 0.05 N, determinando plata de 0.1 a 2 ppm. Destaca la influencia de las sales disueltas, lo mismo que Schoonover. No estudia la reacción para determinación de mercurio.

Cave y D.Hume (43) determinan también plata colorimétricamente mediante este reactivo. El objetivo del trabajo fué encontrar un método que determine plata con una exactitud de $\pm 2\%$ en una concentración de 6×10^{-7} M.

Considero que la sensibilidad requerida es alcanzada pero no tiene la suficiente productibilidad, debido a influencia de altas concentraciones de nitrato de sodio.

Como factores importantes de tener en cuenta destaca la acidez final de la solución, la concentración de reactivo, el tiempo de espera antes de hacer la determinación efectiva, temperatura tiempo de exposición a la luz, influencia de aniones extraños y sales "inertes" presentes.

El porcentaje de reactivo utilizado fué 0,0006% y 1×10^{-6} M en nitrato de plata. La sensibilidad decrece rápidamente con el aumento de acidez. Adopta como valor de trabajo el mismo de Sandell, este es 0,05 N en ácido nítrico. Pone de manifiesto la importancia que las soluciones patrones tengan exactamente el mismo tratamiento que la muestra a resolver.

El trabajo fué realizado teniendo siempre presente tiocianato y nitrato 2 M en forma de ión potasio. Destruye con ácido nítrico el SCN^- quedando el nitrato.

E.B.Sandell y J.J.Neumayer (44) determinan fotométricamente plata. La acidez elegida fué 0,05 N en nítrico y la concentración final de reactivo 0,002 %. Haciendo un método separativo previo elimina el oro como interferencia, quedándole paladio y mercurio (no menciona el platino que reacciona menos sensiblemente).

En caso de paladio presente, propone la precipitación con dimetilgliosima y la consecuente filtración. El mercurio aconseja eliminarlo al comienzo por ignición de la muestra problema.

Stafford, Wyatt (45) determinan mercurio en materia orgánica utilizando este reactivo. Utilizaron granos de avena, trigo y cebada, teniendo de 0.2 a 0.5 mg de mercurio muestras de 5 gramos. La acidez de trabajo es similar a la de otros autores 0.05 N en nítrico. La concentración determinada oscila de 0.01 a

0,20 mg en 100 ml de solución.

Debido a que con el tiempo se produce una precipitación de la dispersión, destaca que, el color en el ensayo y en la solución patrón debe hacerse una vez formado el complejo.

Utilizaron con fin experimental un protectivo coloidal, no teniendo por eso, mejores resultados. Utilizaron una concentración de reactivo 0,0006 g% de solución. Menciona a la plata, cobre (I), oro, platino y paladio como interferencias, no dando técnicas para su eliminación.

M. Bobtelsky y J. Eisenstadter (46) publicaron un trabajo de microdeterminación heterométrica de plata con p.d.a.b.r. utilizando técnicas especiales de titulación fotométrica. Los fundamentos de heterometría y su interpretación pueden encontrarse en un trabajo de M. Bobtelsky (47).

II - Parte experimental.

1. Límite de identificación de plata.

Se utilizó una solución de nitrato de plata 1 mg./ml en Ag^+ .

Técnica empleada en tubo: A un ml. de solución problema en ácido nítrico 0,05 N se le agrega 0,15 ml de reactivo 0,03% en alcohol etílico. Se extrae el exceso de reactivo con 2 ml. de éter etílico para hacer más sensible la reacción. Se observa color en la capa acuosa y formación de un anillo rojizo en la interfase.

Se realiza un ensayo en blanco, empleando 1 ml de ácido nítrico 0,05 N y la misma cantidad, dada para el ensayo de reactivo.

	Resultado	Con éter
1) Solución 1 mg/ml	positivo	positivo
2) Solución 0,1 mg/ml	positivo	positivo
3) Solución 0,01 mg/ml	positivo	positivo
4) Solución 0,001 mg/ml	positivo	positivo
5) Solución 0,0001 mg/ml	negativo	negativo

La solución N° 4 nos da el límite de sensibilidad

$$LI = 1 \mu g \quad ; \quad IC = \frac{1}{1 \times 10^6} = 10^{-6}$$

Se ajustan los valores hallados:

	μg	Dilución	Resultado
6) Solución 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Ag^+ : 0,5 ml Solución de HNO_3 0,05 N: 1,0 ml	0,5	1:3.000.000	positivo
7) Solución 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Ag^+ : 0,5 ml Solución de HNO_3 0,05 N: 1,5 ml	0,5	1:4.000.000	negativo

$$\text{LI: } 0,5 \mu\text{g} ; \text{ LC} = \frac{0,5}{1,5 \times 10^6} = 3,3 \times 10^{-7}$$

Ensayos en papel.

Se utilizó papel SS 589.

Se empleó una micropipeta calibrada : volumen de una gota: 0,0286 ml.

Técnica empleada:

Se agrega 1 gota de reactivo 0,03% en acetona. Se seca bajo tela. Se incorpora 1 gota de solución y deja secar. Se agregan 2 gotas de éter etílico para extraer el exceso de reactivo.

Se manifiesta el ensayo positivo con una mancha rojiza en el centro.

Se realiza un ensayo en blanco comparativo empleando la misma técnica, con ácido nítrico 0,05 N.

	μg	Resultado
1) Solución 1 mg/ml	28,6	positivo
2) Solución 0,1 mg/ml	2,86	positivo
3) Solución 0,01 mg/ml	0,286	positivo
4) Solución 0,001 mg/ml	0,0286	positivo
5) Solución 0,0001 mg/ml	0,00286	negativo

Se identificaron 0,0286 μg de Ag^+

$$LC = \frac{0,0286}{0,0286 \times 10^6} = 10^{-6}$$

2. Identificación de Ag^+ y la influencia de la acidez en la sensibilidad de reacción.

Se trabajó con acidez 0,2 N, 0,05 N y 0,01 N en ácido nítrico, siguiendo la técnica en tubo y papel descripta anteriormente.

Tomando como base los datos obtenidos en 0,05 N y realizados comparativamente los mismos ensayos en ácido nítrico 0,2 N se obtuvieron los mismos valores de sensibilidad.

Cabe destacar que las reacciones en 0,05 N son más fáciles de percibir cuando se trabaja en valores muy bajos de plata.

En cuanto a ensayos de acidez 0,01 N en tubo se obtuvieron los siguientes resultados:

	Resultado	Con éter
1) Solución 10 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
2) Solución 1 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
3) Solución 0,5 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
4) Solución 0,33 $\mu\text{g/ml}$	negativo	positivo
5) Solución 0,25 $\mu\text{g/ml}$	negativo	positivo
6) Solución 0,20 $\mu\text{g/ml}$	negativo	negativo

$$\text{LI: } 0,25 \mu\text{g} ; \text{ IC} = \frac{0,25}{1 \times 10^6} = 2,5 \times 10^{-7}$$

3. Volumen de reactivo.

Se utilizó una solución de nitrato de plata conteniendo 1 μg de Ag^+ por ml. en ácido nítrico 0,05 N.

Reactivos: p.d.a.b.r. (B.D.H.) 0,03% p/v en acetona.

A dos ml. de la solución de Ag^+ se incorporaron 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5 ml. de reactivo. Se hicieron blancos utilizando ácido nítrico 0,05 N y los mismos volúmenes de reactivo. Se obtuvieron mejores resultados utilizando 0,3 ml. de reactivo para 2 ml de solución. Esta selección surge de un balance que consiste en tener un buen color pero que no colorea demasiado el ensayo en blanco.

4. Solvente del reactivo.

Utilizando la técnica sobre papel, ya mencionada, se realizó un

ensayo comparativo con el reactivo en acetona y en alcohol, ambos a una concentración 0,03% p/v.

Trabajando con gotas conteniendo 4 μ g de plata se observa que los colores persisten en mayor grado cuando se utiliza acetona como solvente.

Es de notar que este incremento en el color se produce del mismo modo en el ensayo en blanco.

5. Estudio experimental de interferencias.

a) Cationes aislados que interfieren: En base a datos bibliográficos se ensayaron separadamente los iones cuproso, áurico, paladio y platinico. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Cuproso: Se empleó una solución de ClCu 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N expresada en Cu^+ .

Se siguió la técnica descrita en tubo tomando 1 ml de solución dando resultado positivo.

- Aurico: Se empleó una solución de HAuCl_4 y 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N expresada en Au^{+3} . Resultado: marcadamente positivo.

- Paladio: Se empleó una solución de Pd Cl_2 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N expresada en Pd^{+2} . Resultado: marcadamente positivo.

- Platínico: Se empleó una solución de $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_6$ 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05N expresada en Pt^{+IV} . Resultado positivo.

El platino da una reacción débil, pero en las concentraciones

que se ensayó debe tenerse como interferencia.

b) Primer grupo más segundo grupo A: Tl^{+} ; Pb^{+2} ; Bi^{+3} ; Cu^{+2} ; Cd^{+2} ; todos como nitratos a una concentración de 2 mg/ml expresados en el catión, en medio nítrico 0,05N.

Resultado: negativo.

c) Segundo grupo B más tercer grupo: As^{+3} (como As_2O_3); Sb^{+3} ; Su^{+2} ; Ni^{+2} y Mn^{+2} (como cloruros); Fe^{+3} ; Cr^{+3} ; Al^{+3} ; Co^{+2} ; Zn^{+2} (como nitratos).

Solución 2 mg/ml expresada en cada catión en ácido nítrico 0,05 N.

Resultado: negativo.

d) Cuarto grupo: Ca^{+2} (como cloruro); Sr^{+2} ; Ba^{+2} y Mg^{+2} (como nitratos. Solución 2 mg/ml expresada en cada catión en ácido nítrico 0,05 N.

Resultado: negativo

e) Quinto grupo: Na^{+} , K^{+} (como acetatos), Mg^{+2} , HN_4^{+} (como nitratos), Li^{+} (como sulfato). Solución 2 mg/ml expresada en cada catión, en ácido nítrico 0,05 N.

Resultado: negativo.

6. Identificación de plata en presencia del primer grupo más el segundo A.

Soluciones: Tl^{+} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2}

Todas como nitratos, a una concentración de 2 mg/ml expresadas

en cada catión, en medio nítrico 0,05 N.

- Ag^+ como nitrato, en medio nítrico 0,05 N en las concentraciones 1 mg/ml; 0,1 mg/ml; 0,01 mg/ml, expresados en Ag^+ .

- Ácido nítrico 0,05 N

Con estas soluciones se prepararon las siguientes soluciones:

- 1) 1 ml. de solución 1 mg/ml de Ag^+
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 2) 1 ml. de solución 0,1 mg/ml de Ag^+
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 3) 1 ml. de solución 0,01 mg/ml de Ag^+
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 4) 0,5 ml de la solución 3
0,5 ml de ácido nítrico 0,05 N
- 5) 0,5 ml de la solución 3
0,75 ml de ácido nítrico 0,05 N
- 6) 0,5 ml de la solución 3
1 ml de ácido nítrico 0,05 N

Se tomaron 1 ml de las soluciones 1 a 4 y el total de la 5 y 6 y se agregó 0,15 ml de reactivo 0,03% en alcohol etílico. Se extrajo el exceso de reactivo con éter etílico.

<u>Numero</u>	<u>μgAg^+</u>	<u>μg de c/catión</u>	<u>Relación</u>	<u>Resultado</u>
1	100	1,800	1 : 18	positivo
2	10	1,800	1 : 180	positivo
3	1	1,800	1 : 1,800	positivo

<u>Número</u>	<u>µg Ag⁺</u>	<u>µg de c/Catión</u>	<u>Relación</u>	<u>Resultado</u>
4	0,5	900	1:1.800	Positivo
5	0,5	900	1:1.800	Positivo
6	0,5	900	1:1.800	negativo

$$LC = 4 \times 10^{-7} : 0,5 \mu\text{g} \quad L.P. = 1 : 1.800$$

Se realizaron ensayos en acidez 0,01 N en HNO₃, debido a que se obtuvieron mejores valores de sensibilidad con el catión aislado.

Soluciones : -A 20 ml de solución de cationes 2 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N se llevaron a 100 ml con agua destilada. Resulta una solución conteniendo 0,4 mg. de cada catión por ml. en ácido nítrico 0,01 N.

- Se tomó 1 ml. de solución de Ag⁺ 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N y agregaron 4 ml. de agua destilada. Resulta una solución de 200 µg/ml de Ag⁺ en ácido nítrico 0,01 N.

Se prepararon las siguientes diluciones:

- 1) 1 ml. de solución 200 µg/ml de Ag⁺
19 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 2) 1 ml de solución una
9 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 3) 1 ml de solución dos
1 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 4) 1 ml de solución dos
2 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes

- 5) 1 ml de solución dos
3 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 6) 1 ml de solución dos
4 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes

Se empleó la técnica mencionada anteriormente sobre 1 ml de cada solución.

<u>Número</u>	<u>µg Ag⁺</u>	<u>µg de c/cación</u>	<u>Relación</u>	<u>Resultado</u>
1	10	380	1:38	positivo
2	1	400 ap.	1:400 ap.	positivo
3	0,5	400 ap.	1:800 ap.	positivo
4	0,33	400 ap.	1:1.200 ap.	positivo
5	0,25	400 ap.	1:1.600 ap.	positivo
6	0,20	400 ap.	1:2.000 ap.	negativo

$$LC = \frac{0,25}{1 \times 10^6} = 2,5 \times 10^{-7}; \quad LI : 0,5 \mu g; \quad LP = 1:1.600$$

7. Límite de identificación de mercurio.

Utilización de solución de Hg²⁺ 1 mg/ml.

Técnica empleada en tubo: Se siguió el mismo procedimiento mencionado para plata.

	<u>Resultado</u>	<u>Con éter</u>
1) Solución 1 mg/ml	positivo	positivo
2) Solución 0,1 mg/ml	positivo	positivo

	Resultado	Con eter
3) Solución 0,01 mg/ml	positivo	positivo
4) Solución 0,001 mg/ml	positivo	positivo
5) Solución 0,0001 mg/ml	negativo	negativo

$$LI : 1 \mu\text{g} ; LC = \frac{1}{1 \times 10^6} = 10^{-6}$$

Se ajustan los valores de la siguiente manera:

	μg	Dilución	Resultado
6) Solución 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Hg^{+2} ; 0,5 ml Solución de HNO_3 0,05 N; 0,5 ml	0,5	1:2.000.000	positivo
7) Solución 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Hg^{+2} ; 0,4 ml Solución de HNO_3 0,05 N; 0,6 ml	0,4	1:2.500.000	negativo

$$LI : 0,5 \mu\text{g} ; LC = \frac{0,5}{1 \times 10^6} = 5 \times 10^{-7}$$

Sensibilidad en papel. Se utilizó papel SS 589.

Volumen de la gota en la micropipeta empleada 0,032 ml.

Se empleó la misma técnica descripta para plata. Acidez de trabajo 0,05 N en nítrico.

	μg	Resultado
1) 1 gota de 1 mg/ml	32	positivo
2) 1 gota de 0,1 mg/ml	3,2	positivo
3) 1 gota de 0,01 mg/ml	0,32	positivo
4) 1 gota de 0,005 mg/ml	0,16	dudoso

	μg	Resultado
5) 1 gota de 0,0025 mg/ml	0,08	negativo
LI : 0,32 μg ; LC = $\frac{0,32}{0,032 \times 10^6} = 10^{-5}$		

8. Identificación de mercurio y la influencia de la acidez en la sensibilidad de reacción.

Se experimenta en tubo, disminuyendo la acidez a 0,01 N en ácido nítrico. Se emplea la misma técnica descrita para identificar mercurio en acidez 0,05 N.

	Resultado	con éter
1) Solución 200 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
2) Solución 10 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
3) Solución 1 $\mu\text{g/ml}$	positivo	positivo
4) Solución 0,5 $\mu\text{g/ml}$	negativo	positivo
5) Solución 0,33 $\mu\text{g/ml}$	negativo	negativo

$$\text{LI : } 0,5 \mu\text{g} \quad ; \quad \text{LC} = \frac{0,5}{1 \times 10^6} = 5 \times 10^{-7}$$

9. Identificación de mercurio en presencia del primer grupo más el segundo A.

Soluciones: - de cationes empleada para determinar Ag^+ , en ácido nítrico 0,05 N.

- Hg^{+2} en medio nítrico 0,05 N en las concentraciones

de 1 mg/ml; 0,1 mg/ml; 0,01 mg/ml; expresadas en Hg^{+2} .

- Acido nítrico 0,05 N.

Se prepararon las siguientes diluciones,

- 1) 1 ml de solución 1 mg/ml de Hg^{+2}
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 2) 1 ml de solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2}
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 3) 1 ml de solución 0,01 mg/ml de Hg^{+2}
9 ml de solución 2 mg/ml de cationes
- 4) 0,5 ml de solución tres
0,5 ml de HNO_3 0,05 N
- 6) 0,5 ml de solución tres
0,75 ml de HNO_3 0,05 N

Se tomó 1 ml. de cada una de las muestras y trató con 0,15 ml de reactivo. En el caso del ensayo N° 5 se tomó toda dilución preparada.

<u>Número</u>	<u>μg Hg^{+2}</u>	<u>μg de α/catión</u>	<u>Relación</u>	<u>Resultado</u>
1	100	1,800	1:18	positivo
2	10	1,800	1:180	positivo
3	1	1,800	1:1,800	positivo
4	0,5	900	1:1,800	positivo
5	0,5	900	1:1,800	negativo

$$LI : 0,5 \mu g ; LC = \frac{0,5}{1 \times 10^6} = 5 \times 10^{-7} \text{ LP: } 1:1800$$

Se realizaron ensayos en acidez nítrica 0,01 N.

Soluciones: - Conteniendo 0,4 mg/ml de cada catión en ácido nítrico 0,01 N.

- Hg^{+2} , conteniendo 200 $\mu g/ml$ en ácido nítrico 0,01 N.

Se prepararon las siguientes diluciones

- 1) 1 ml de solución 200 $\mu g/ml$ de Hg^{+2}
19 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 2) 1 ml de solución uno
9 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 3) 1 ml de solución dos
1 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes
- 4) 1 ml de solución dos
2 ml de solución 0,4 mg/ml de cationes

Se empleó la técnica sobre 1 ml de solución.

<u>Número</u>	<u>$\mu g Hg^{+2}$</u>	<u>μg de c/catión</u>	<u>Relación</u>	<u>Resultado</u>
1	10	380	1:38	positivo
2	1	400 ap.	1:400 ap.	positivo
3	0,5	400 ap.	1:800 ap.	positivo
4	0,33	400 ap.	1:800 ap.	negativo

$$LI : 0,5 \mu g ; IC = \frac{0,5}{1 \times 10^6} = 5 \times 10^{-7} ; LP: 1:800$$

CUADRO COMPARATIVO DE SENSIBILIDADES OBTENIDAS

	A C I D E Z			en presencia 1 : A	
	0,2 N	0,05 N	0,01 N	0,05 N	0,01 N
Ag ⁺	P: 0,03 µg 10 ⁻⁶	P: 0,03 µg 10 ⁻⁶	-	t 0,5 µg 4 x 10 ⁻⁷	t 0,5 µg 25 x 10 ⁻⁷
	t: 0,5 µg	t: 0,5 µg	t: 0,25	LP: 1:1.800	LP: 1:1.600
	3,3x10 ⁻⁷	3,3x10 ⁻⁷	2,5x10 ⁻⁷		
Hg ⁺²	-	P: 0,32 µg 10 ⁻⁵	-	t: 0,5 µg 5 x 10 ⁻⁷	t: 0,5 µg 5 x 10 ⁻⁷
	-	t: 0,5 µg 5 x 10 ⁻⁷	t: 0,5 µg 5 x 10 ⁻⁷	LP: 1:1.800	LP: 1: 800

t: tubo ; p: papel; LP: Límite de proporción

10. Extracción de los cationes que dan reacción con p.d.a.b.r.

a) Extracción de Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , Pd^{2+} y Pt^{4+} con acetato de etilo en medio nítrico 6 N. Se prepararon las soluciones de concentración 1 mg/ml expresadas en el catión correspondiente en medio nítrico 6 N.

Se empleó la siguiente técnica: Se tomó 1 ml de las soluciones preparadas y agregó 4 ml de ácido nítrico 6 N. Se extrajo con 15 ml de acetato de etilo (p.a) y separó en dos capas. A la capa acuosa se le añadió carbonato de sodio 10% hasta lograr pH 5. Se tomó 1 ml de cada solución y se realizó un ensayo cualitativo con p.d.a.b.r. A la capa orgánica se le añadió 5 ml de agua destilada y evaporó a baño maría el solvente. Al extracto acuoso se agregó Carbonato de sodio 10% hasta lograr pH 5. Se tomó un ml de cada solución y realizó un ensayo cualitativo con p.d.a.b.r.

Resultados:

	<u>Capa acuosa</u>	<u>Capa orgánica</u>
Hg^{2+}	positiva	positiva
Au^{3+}	negativa	positiva
Pd^{2+}	positiva	positiva
Pt^{4+}	positiva débil	positiva débil
Ag^+	positiva	positiva

El oro se extrae totalmente, mientras que plata, mercurio

paladio y platino lo hacen parcialmente, en las condiciones fijadas. En el caso del platino las reacciones son débiles en ambas capas debido a que dan una reacción poco sensible con el reactivo empleado.

b) Extracción de Ag^+ , Hg^{+2} , Au^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+4} con mezclas de acetato de etilo y hexano n.

Se trata de observar la influencia de un solvente inerte (C_6H_{14}) incorporado a un éster de conocidas propiedades como extractor. Se prepararon soluciones conteniendo 30% y 10% de hexano - n (p.e.a).

Se empleó la misma técnica descrita en la extracción, utilizando sólo acetato de etilo y se confirmaron los resultados con ensayos a la gota.

	Ac. etilo 70 hexano 30		Ac. etilo 90 hexano 10	
	C.O.	C.A.	C.O.	C.A.
Ag^+			-	+
Hg^{+2}	-	+	-	+
Au^{+3}	+	+	+	(1)
Pd^{+2}	+	+	+	+
Pt^{+4}	-	+	-	+

C.O. Capa Orgánica

C.A. Capa Acuosa

(1) Se obtuvieron resultados dudosos, comprobándose que eran de-

debidos a la calidad del hexano empleado.

Con 30% de hexano - n (p.A) incorporado al acetato de etilo, se logra hacer específica la extracción de oro, en presencia de mercurio y plata.

A fin de asegurar la permanencia de todo el mercurio, en la capa acuosa, se realiza un lavado del extracto orgánico con ácido nítrico 6 N.

c) Extracción de Hg^{+2} como ioduro, en ácido nítrico 6 N, con acetato de etilo. A 2 ml de una solución 1 mg/ml de mercurio en ácido nítrico 6 N se incorporó 1 ml de ioduro de potasio M, se agitó y agregó 6 ml de acetato de etilo. Se tomó la capa orgánica y evaporó el solvente, se añadió ácido nítrico (c) en 2 porciones de 4 ml cada una y eliminó el iodo. Se llevó a pH 5 con carbonato de sodio 10% y realizó la reacción con p.d.a.b.r., obteniéndose una marcada reacción positiva. A la capa acuosa se le incorporó ácido nítrico (c), en dos porciones de 4 ml cada una y eliminó el iodo. Se llevó a pH 5 con carbonato de sodio 10% y realizó la reacción con p.d.a.b.r., obteniéndose reacción prácticamente negativa. Realizando tres extracciones se logró eliminar todo el Hg^{+2} de la capa acuosa.

d) Extracción de Pt^{+4} como ioduro: A 2 ml de solución de Pt^{+4} 1 mg/ml en medio nítrico 6 N se incorporó 1 ml de ioduro de potasio M, extrajo 3 veces con porciones de 6 ml cada una de Acetato de etilo.

Se separó la capa orgánica y evaporó el solvente sobre 2 ml. de agua destilada. Se llevó a pH 5 y realizó la reacción con p.d. a.b.r. dando resultado negativo. A la capa acuosa se la llevó a pH 5 y realizó la reacción de identificación dando resultado positivo.

A dos ml de una solución de Pt^{+4} 1 mg/ml en medio clorhídrico, se agregó un ml. de ioduro de potasio M y extrajo con 3 porciones de 6 ml. cada una de acetato de etilo. Realizadas las reacciones de identificación, siguiendo la técnica ya descrita, se comprobó que en estas condiciones el platino es extraído por el solvente utilizado.

c) Reducción de Pt^{+4} con cloruro stannoso y extracción con acetato de etilo. Se intentó la extracción del platino, para separarlo de mercurio recurriendo a la reducción previa con cloruro stannoso. Se realizaron ensayos de reducción del Pt^{+4} en el medio de trabajo, nítrico 6 N, lográndose una fuerte coloración rojiza que se extrajo con acetato de etilo. El mercurio en esas condiciones formó una suspensión grisácea no extraíble. Al realizar los ensayos con ambos cationes resultó dificultosa la separación de ambos, produciéndose una redisolución del mercurio, posiblemente debido a la presencia simultánea de ácidos nítrico y clorhídrico. En estas condiciones se corre el riesgo de extraer el Hg^{+2} con acetato de etilo.

f) Extracción del compuesto de Pd - dimetilglioxima con cloroformo. A un ml de una solución de Pd^{+2} 1 mg/ml en medio nítrico 6 N se diluyó al medio con HNO_3 6 N e incorporó 0,5 ml de reactivo dimetilglioxima 1% en alcohol. Se extrajo con 3 porciones de 6 ml cada una de cloroformo. A la capa acuosa incolora se la llevó a pH 5 con carbonato de sodio al 10% y realizó la reacción con p.d.a.a.b.r., obteniéndose resultado negativo.

11) Oxidación del Cu^+ a Cu^{+2} empleando agua oxigenada.

Se trata de eliminar la interferencia producida por el ión cuproso recurriendo a la oxidación del catión, ya que el cúprico no interfiere en la reacción estudiada.

A 2 ml de solución de ión cuproso ($CuCl$) 1 mg/ml expresada en Cu^+ , en medio nítrico 0,05 N se le agregó 1 ml de agua oxigenada 10 vol. Realizada la reacción con p.d.a.a.b.r. se obtuvo resultado negativo.

12) Determinación de la curva patrón para mercurio.

Soluciones madres: - partiendo de óxido mercuríco (p.a.) la cantidad necesaria para obtener una solución de 1 mg/ml de mercurio y diluirlo con ácido nítrico 0,05 N.

- 5 ml de la solución anterior llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

- 1.- 1 ml de la solución 1 mg/ml llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

Concentración : 1 mg/100 ml ; 10 ppm.

-2. 10 ml de la solución 5 mg/100 ml llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

Concentración: 0,5 mg/100 ml ; 5 ppm.

-3. 5 ml de la solución 5 mg/100 ml llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

Concentración 0,25 mg/100 ml ; 2,5 ppm.

-4. 2 ml de la solución 5 mg/100 ml llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

Concentración 0,10 mg/100 ml ; 1,0 ppm.

-5. 1 ml de la solución 5 mg/100 ml. llevado a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

Concentración 0,05 mg/100 ml ; 0,5 ppm.

Aparato utilizado

Colorímetro Spectronic 20 de Bausch y Lomb (49).

Valores encontrados: en 495 m μ

	% T	Absorbancia	Concentración
Ensayo blanco	78	0,108	-
Patrón N° 1	52	0,285	10 ppm.
2	56	0,250	5 ppm.
3	62	0,210	2,5 ppm.
4	73	0,136	1,0 ppm.
5	77	0,112	0,5 ppm.

Técnica empleada:

10 ml de la solución a determinar

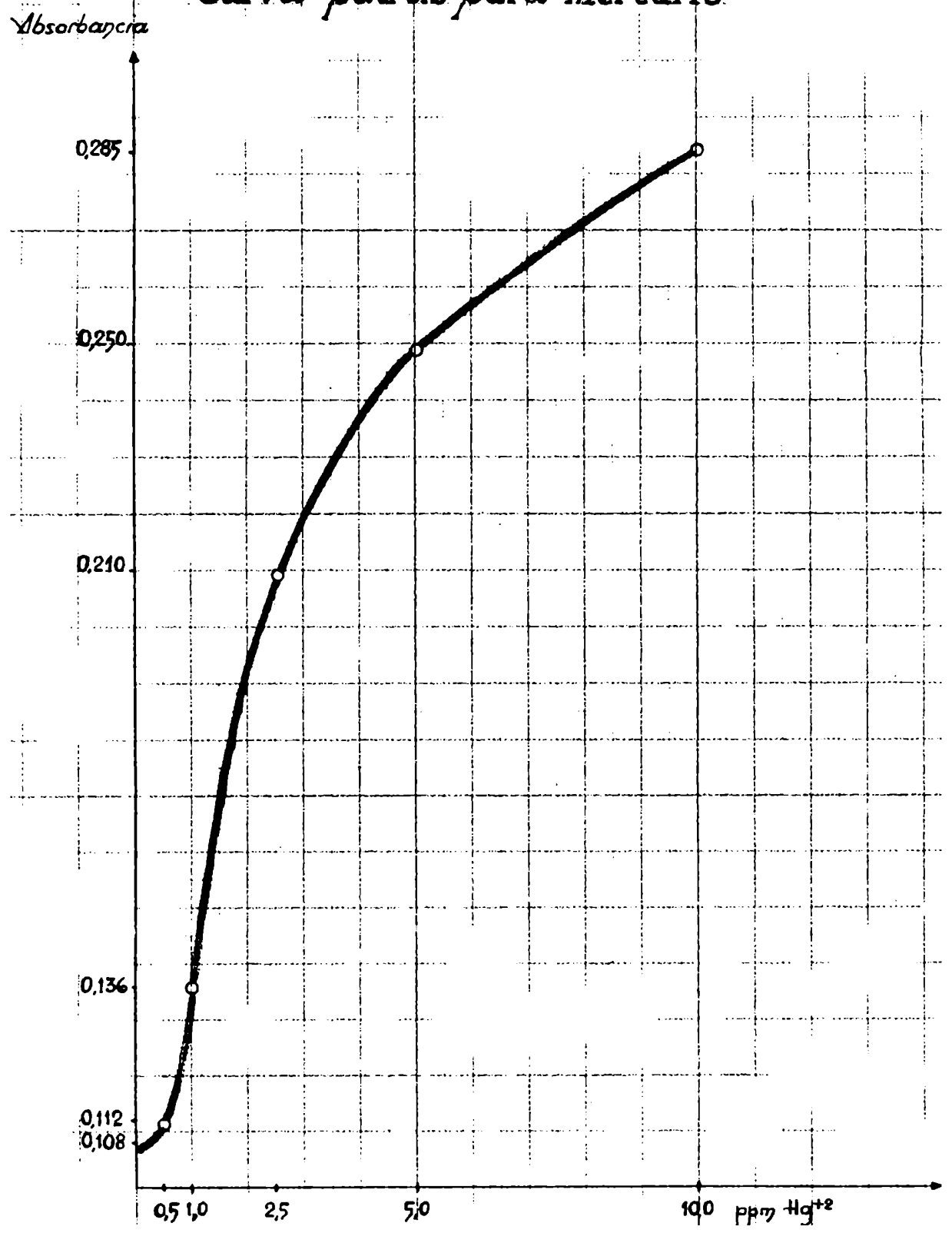
1 ml de reactivo p.d.a.b.r. 0,003% en acetona (p/v)

Agitar vigorosamente; aparición de coloración roja.

Tomar el valor luego de 5 minutos de reposo.

(Ver gráfico en hoja aparte)

Curva patrão para mercurio



13) Determinación de Hg⁺² en presencia de cationes que no interfieren.

a) Determinación de Hg⁺² en presencia del grupo primero más el segundo A.

Soluciones: - Tl⁺, Pb⁺², Bi⁺³, Cu⁺², Cd⁺²

Todas como nitratos a una concentración de 2 mg/ml expresadas en el catión correspondiente, en medio nítrico 0,05 N.

- Solución de Hg⁺² 0,1 mg/ml en medio nítrico 0,05 N.

Ensayos realizados:

1. Tomar 5 ml solución 0,1 mg/ml de Hg⁺² y 5 ml de solución de cationes. Relación de trabajo 1:20. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio: 0,5 mg/100 ml.

Determinaciones : Empleando la técnica ya descripta.

<u>% T</u>	<u>absorbancia</u>	<u>conco. determinada</u>
56,0	0,25	0,50
55,0	0,26	0,60
57,0	0,245	0,46
57,0	0,245	0,46

Concentración determinada promedio: 0,51 mg/100 ml.

2. Tomar 1 ml solución 0,1 mg/ml de Hg⁺² y 10 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:200. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concen

tración expresada en Mercurico : 0,1 mg/100 ml.

Determinaciones: Empleando la técnica ya descripta.

% T	Absorbancia	conc. determinada
74,0	0,13	0,090
73,0	0,136	0,100
73,0	0,136	0,100
73,5	0,132	0,095

Concentración determinada promedio: 0,095 mg/ml.

b) Determinación de Hg⁺² en presencia del segundo grupo B más el tercero.

Soluciones: - As⁺³ (como As₂O₃) ; Sb⁺³, Sn⁺², Ni⁺² y Mn⁺² (como cloruros), Fe⁺³, Cr⁺³, Al⁺³, Cu⁺² y Zn⁺² (como nitratos). La concentración expresada en cada catión es de 2 mg/ml.

- Solución de Hg⁺² 0,1 mg/ml en medio nítrico 0,05 N.

Ensayos realizados:

1. Tomar 5 ml solución 0,1 mg/ml de Hg⁺² y 5 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:20. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurico : 0,5 mg/ml

Determinaciones: Empleando la técnica ya descripta.

% T	Absorbancia	Conc. determinada
56,0	0,25	0,50
55,0	0,26	0,60
55,0	0,26	0,60
55,0	0,26	0,60

Concentración determinada promedio: 0,57 mg/100 ml.

2. Tomar 1 ml solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2} y 5 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:100. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio 0,1 mg/100 ml.

Determinaciones: Empleando la técnica ya descripta.

% T	Absorbancia	Conc. determinada
72,0	0,140	0,11
71,0	0,155	0,12
71,0	0,155	0,12
71,5	0,145	0,115

Concentración determinada promedio: 0,116 mg/100 ml.

e) Determinación de Hg^{+2} en presencia de la cuarta división de cationes.

Soluciones: Ca^{+2} (como cloruro), Sr^{+2} , Ba^{+2} y Mg^{+2} (como nitratos). A una concentración de 2 mg/ml expresadas en el catión correspondiente, en medio nítrico 0,05 N.

- Solución de Hg^{+2} 0,1 mg/ml en medio nítrico 0,05 N.

Ensayos realizados:

1. Tomar 5 ml de solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2} y 5 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:20. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio : 0,5 mg/100 ml.

Determinaciones: Empleando la técnica ya descripta.

% T	absorbancia	Conc. determinada
56,5	0,248	0,48
57,0	0,245	0,46
57,0	0,245	0,46

Concentración determinada promedio: 0,47 mg/100 ml.

2. Tomar 1 ml de la solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2} y 10 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1;200. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio : 0,1 mg/100 ml.

Determinaciones: empleando la técnica ya descripta.

% T	absorbancia	conc. determinada
73,0	0,136	0,100
73,0	0,136	0,100
72,5	0,138	0,105
72,5	0,138	0,105

Concentración determinada promedio: 0,103 mg/100 ml.

D) Determinación de Hg^{+2} en presencia de la quinta división de cationes.

Soluciones:- Na^+ , K^+ (como acetatos); Mg^{+2} , NH_4^+ (como nitratos); Li^+ (como sulfato). A una concentración de 2 mg/ml de cada catión, en medio nítrico 0,05 N.

- Solución de Hg^{+2} 0,1 mg/ml en medio nítrico 0,05 N.

Ensayos realizados.

1. Tomar 5 ml de solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2} y 5 ml. de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:20. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio: 0,5 mg/100 ml.

Determinaciones: empleando la técnica ya descripta.

% T	absorbancia	conc. determinada
56,0	0,250	0,50
56,0	0,250	0,50
57,0	0,245	0,46

Concentración determinada promedios: 0,49 mg/100 ml.

2. Tomar 1 ml de la solución 0,1 mg/ml de Hg^{+2} y 10 ml de la solución de cationes. Relación de trabajo 1:200. Se diluyó con ácido nítrico 0,05 N a 100 ml. Concentración expresada en mercurio 0,1 mg/100 ml.

Determinaciones: empleando la técnica ya descripta.

% T	Absorbancia	conc. determinada
73,0	0,136	0,10
72,0	0,140	0,11
72,5	0,138	0,105

Concentración determinada promedios: 0,105 mg/100 ml.

14) Determinación de Hg^{+2} en presencia de los cationes que interfieren en la reacción con p.d.a.b.r.

a) Determinación del mercurio en presencia de cobre (I).

Se tomó 0,5 ml de solución de Cu^{+} ($CuCl$) 1 mg/ml en ácido nítrico 0,05 N y 0,5 ml de una solución de Hg^{+2} 0,1 mg/ml. Se le añadió 1 ml de H_2O_2 10 volúmenes y llevó a 25 con ácido nítrico 0,05 N.

Relación de Cu^{+} a Hg^{+2} : 10 : 1

Concentración de Hg^{+2} : 0,20 mg/100 ml.

% Transmisión : 72.- Absorbancia 0,140

representando una concentración 0,11 mg/100 ml.

Se realizó otro ensayo aumentando la cantidad de cobre a 5 ml de una solución 1 mg/ml y se la trató de igual manera que la anterior.

Relación de Hg^{+2} a Cu^{+} : 1 : 100

Concentración de Hg^{+2} : 0,20 mg/100 ml

% transmisión : 73, Absorbancia: 0,136

representando una concentración 0,10 mg/100 ml.

Para comprobar la razón de los valores bajos obtenidos se preparó una solución conteniendo 0,20 mg/100 ml de Hg^{+2} y tomó el % de transmisión : 65%. Luego se le incorporó 1 ml de H_2O_2 , el % T pasó a 72%. Se comprueba que el H_2O_2 provoca una disminución de la coloración en el compuesto Hg - p.d.a.b.r.

b) Determinación de mercurio en presencia de paladio.

Se tomó 1 ml de solución de mercurio 1 mg/ml en medio nítrico 6 N y 1 ml de solución de paladio de igual concentración y en el mismo medio se agregó 0,5 ml de dimetilglioxima e hicieron tres extracciones en 6 ml de cloroformo cada una. Se extrajo la capa orgánica inferior. Se ajustó la capa acuosa con Na_2CO_3 20% a pH 5 y llevó a 100 con ácido nítrico 0,05 N.

% Transmisión : 53,0 ; Absorbancia : 0,275.

Corresponde a 0,85 mg/100 ml.

En las determinaciones se empleó la misma técnica descrita para la curva patrón; para 10 ml de solución 1 ml de reactivo 0,003%.

c) Determinación de mercurio en presencia de oro.

Se tomó 1 ml de solución de mercurio 1 mg/ml en medio nítrico 6 N y 1 ml de solución de oro de igual concentración y en el mismo medio. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo 70, hexano 30. Se lavó la capa orgánica con 3 ml de ácido nítrico 6 N. Se llevó la capa acuosa con carbonato de sodio 20% a pH 5 y llevó a 100 con ácido nítrico 0,05 N. Se realizó la reacción correspondiente con p.d.a.b.r.

% transmisión 53,0 ; Absorbancia 0,275

Corresponde a 0,85 mg/100 ml.

d) Determinación de mercurio en presencia de platino.

Se tomó 1 ml de solución de mercurio 1 mg/ml en medio nítrico

6 N y 1 ml de Pt^{4+} de la misma concentración y medio. Se agregó 1 ml de ioduro de potasio M y realizaron 3 extracciones con 9 ml de acetato de etilo cada vez. Se tomó la capa orgánica y evaporó el solvente sobre 5 ml de agua destilada a baño maría. Se agregaron 2 porciones de 4 ml cada una de ácido nítrico (6), llevó casi a sequedad. Se ajustó a pH 5 con carbonato de sodio 20%, y llevó a 100 ml con ácido nítrico 0,05 N. Se agregó 1 ml de reactivo 0,003% a 10 ml de solución y reajustaron los siguientes valores.

% Transmisión 53,0 - Absorbancia 0,275.

Corresponde a 0,85 mg/100 ml.

e) Determinación de mercurio en presencia de paladio, oro y platino.

Se dará la técnica empleada que es similar para las 3 relaciones en que se trabaja 1:1 ; 1:20 y 1 : 100.

Tomadas las cantidades necesarias de los cuatro cationes en estudio, en medio nítrico 6 N se agrega reactivo dimetilgloxima.

Se extrae con cloroformo, empleando un volumen triple respecto a la capa acuosa. Se realizan 3 extracciones eliminando cada vez la capa orgánica.

A la capa acuosa se le agrega acetato de etilo-hexano (relación 70/30) realizando 3 extracciones y acumulando los extractos orgánicos (relación solvente-capa acuosa : 3:1). Se lava la capa orgánica con 5 ml de ácido nítrico 6 N e incorpora esta parte acuosa a la otra.

se añade ioduro de potasio M y extrae con 3 porciones de acetato de etilo, tomando siempre 3 de solvente para uno de parte acuosa. Se acumulan los extractos orgánicos y en un vaso se evapora el solvente previo agregado de 5 ml de agua destilada, con baño maría. Evaporado el solvente se agregan dos porciones de ácido nítrico concentrado de 4 ml cada una y lleva casi a sequedad. Se ajusta a pH 5 con carbonato de sodio 20% y lleva a volumen con ácido nítrico 0,05 N.

Sobre 10 ml de solución se agrega 1 ml de reactivo 0,003% en acetona, se agita, espera 5 minutos y realizan las mediciones. Se espera este tiempo para lograr una buena distribución de la coloración. Existen datos de influencia del tiempo en la intensidad, de manera que se deben tomar los valores luego del mismo tiempo de reposo.

Determinaciones:

Mercu- rio mg	Oro paladio platino mg	Rela- ción	Volumen final ml	Conc. teórica mg/100 ml	Absor- bancia	Conc. det. mg/100 ml
0,5	0,5	1:1	100	0,5	0,245	0,42
0,5	0,5	1:1	100	0,5	0,235	0,39
0,05	1,0	1:20	25	0,2	0,180	0,17
0,05	1,0	1:20	25	0,2	0,175	0,16
0,025	2,5	1:100	25	0,1	0,150	0,12
0,025	2,5	1:100	25	0,1	0,140	0,11

III. - Discusión de los resultados.

1. Identificación:

El empleo de p,d,a,b,r. como reactivo orgánico colorimétrico para identificar plata y mercurio provee un método sensible y suficientemente específico para ser utilizado como ensayo directo de los cationes en estudio. La especificidad de la reacción, se logra trabajando en medio ácido, que impide la posibilidad de cambios tautoméricos en el reactivo, que hagan activos los grupos = CO y = CS transformándolos en -COH y -CSH.

En la técnica sobre papel se logra un valor, para plata, 0,03 μg en papel SS 589 que no es el obtenido por Feigl, que logra 0,02 μg . Consideramos que el valor determinado puede ajustarse y lograr un valor como el de Feigl, pero no nos abocamos a estrechar las diferencias entre ensayos, por ser la aproximación suficiente para nuestros fines, nuestro valor puede considerarse como cantidad identificada, pero no límite ya que de 0,03 μg pasamos a 0,003 μg en los ensayos de sensibilidad a la gota.

En el caso de mercurio, se ajustaron los valores, lográndose una sensibilidad 0,32 μg , prácticamente idéntica al valor mínimo dado por la bibliografía 0,33 μg .

El límite de concentración hallado en acidez 0,01 N para plata $2,5 \times 10^{-7}$ se estima como buen valor ya que la cantidad de plata es solo 0,25 μg .

Para mercurio el límite de concentración 5×10^{-7} fué logrado con $0,5 \mu\text{g}$ en tubo, valor que coincide con el obtenido por diversos autores. No se disponía de datos bibliográficos sobre la acción de iones grupo 1 + 2 A en la sensibilidad de reacción. Nosotros notamos que no hubo diferencias entre los valores hallados con es tos cationes y en su ausencia. Se nota una diferencia en el caso de la concentración límite de plata, acidez $0,05 \text{ N}$, en presencia de 1 + 2 A, LC : 4×10^{-7} para $0,5 \mu\text{g}$ y en ausencia LC : $3,3 \times 10^{-7}$ para igual concentración de catión.

Los valores hallados de identificación en presencia de estos cationes no significan un valor límite, sino relaciones de trabajo empleadas.

En lo que se refiere a interferencias se coincide con la bibliografía que los cationes que dan positivo con este reactivo, aparte de Ag^+ y Hg^{+2} con, Hg_2^{+2} , Cu^+ , Au^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+4} . Algunos autores no mencionan Pt^{+4} debido a que da una reacción no muy sensible.

La eliminación de interferencia ha sido estudiada para plata, no encontrándose citas de autores que hayan trabajado con mercurio, en presencia de los cationes que señalamos.

No se puede emplear la técnica dada para identificar plata, pues se basa en la utilización de cloruro o cianuro, y ambos forman compuestos no disociados con el mercurio (II).

La eliminación de plata para identificar mercurio mediante la

reacción con cloruro, el paladio con dimetilglioxima y luego filtración del compuesto formado (44) y la eliminación de cobre (I) con fosfato trisódico (1) son los antecedentes que pueden tener aplicación en la identificación de mercurio en presencia de las interferencias encontradas.

La acidez de trabajo varía según los autores entre 0,2 y 0,05 N todos en medio nítrico. El valor de acidez debe seleccionarse teniendo en cuenta que el reactivo produce algo de color cuando se encuentra en suspensión en agua y que la intensidad es inversamente proporcional al aumento de acidez. Esta variación del color con la acidez es más notoria en el caso del complejo de plata y mercurio. Lo importante es hacer en todos los casos un ensayo en blanco con la acidez de la reacción.

A nuestro criterio hubo más diferencias con los blancos cuando se trabajó en acidez 0,05 N que en 0,2 N como lo hacen algunos autores. En el caso de la plata se logró un valor IC $2,5 \times 10^7$ en 0,01 N mientras que en 0,05 N se obtuvo $3,3 \times 10^7$ lo mismo que en 0,2 N.

El empleo de un solvente que elimine el exceso de reactivo, ayuda a la observación de las diferencias con los blancos.

El éter sulfúrico, por ejemplo lleva a la capa orgánica todo el reactivo en el caso del blanco quedando límpida y sin color toda la capa acuosa. En el caso de presencia de pequeñas cantidades de Ag^+ o Hg^{+2} , se observa un círculo rojo en la interfase,

que corresponde al compuesto Ag^+ o Hg^{+2} - p.d.a.b.r. que no es extraíble, pero se concentra en la interfase la cual mejora su visibilidad.

El volumen de reactivo empleado es 0,15 ml al 0,03% para 1 ml de solución, lo que da una concentración de p.d.a.b.r. 0,0045 %.

El uso de acetona o alcohol como solvente no influyó en las determinaciones pues los cambios en intensidad de color se manifiestan en la muestra problema como en el blanco.

2. Extracción.

El empleo de la extracción como método separatorio en los ensayos directos constituye un auxiliar para el analista, evitando las técnicas de precipitación y filtración que insumen tiempo y son en general trabajosas.

La extracción en medio clorhídrico por el acetato de etilo constituye (35) un método separatorio de oro y paladio.

Wilson y Wilson (31) en una marcha cualitativa emplean medio nítrico 6 N para extraer con acetato de etilo HgCl_2 y AuCl_3 .

Basados en esto, nuestro medio de trabajo tiene esa normalidad. Encontramos que se extrae totalmente el oro y parcialmente plata, mercurio y paladio, no pudiendo utilizarse, desde luego, como técnica separativa cuantitativa. La inclusión de un porcentaje de solvente inerte como el Hexano - n (C_6H_{14}) en el ace-

tato de etilo fué intentado dando resultados satisfactorios. Fué suficiente agregar 10% de hexano para impedir la extracción de plata y mercurio, mientras que el oro en esas condiciones es extraíble totalmente. Se emplea la solución 70/30 para lograr una seguridad ya que se tuvieron problemas por la calidad del hexano. Se debe destacar la influencia del solvente hidrocarbonado, que no tiene propiedades de extractor de compuestos inorgánicos por si solo, en las propiedades de un reconocido extractor como el acetato de etilo. Esto constituye una interposición de solventes, uno activo y otro inerte, produciendo una solución de características distintas, que aprovechamos en nuestra técnica separatoria.

La extracción por medio del acetato de etilo del mercurio en forma de ioduro fué utilizada, también por nosotros. Empleando medio HI 6,9 M fué usada por numerosos autores (11,30,31,36) y en medio cítrico con KI M en presencia de iodo por (33). El medio nítrico 6 N resultó adecuado para la extracción de mercurio como ioduro. Se empleó KIM realizando la extracción con acetato de etilo. En el mismo medio y condiciones no se extrajo el platino. Trabajando en medio clorhídrico se obtuvo reacción en la capa orgánica, con este catión. Esto concuerda con los datos de extracción de platino como ioduro junto con otros cationes (12). Se intentó la reducción de platino (IV) con cloruro estannoso y su posterior extracción con acetato de etilo, como método separatorio de mercurio. No se presentan dificultades con el platino, pero la pre

sencia simultánea de mercurio (II) hace que este catión se reduzca formando una suspensión grisácea con la interfase y una posterior redisolución hace perder mercurio no pudiéndose emplear esta técnica como método separativo.

La extracción del compuesto Pd-dimetilglioxima utilizando cloroformo como extractor fué citada por (30) (31) (34) (37). Algunos autores citan el medio sulfúrico como adecuado. Nosotros no tuvimos problemas con el medio de trabajo, nítrico 6 N, lográndose el objetivo de eliminar paladio de la capa acuosa, ya que no se logra extracción total con el solvente acetato de etilo - hexano, empleado para oro.

La oxidación de Cu^+ a Cu^{+2} resuelve esta interferencia y su empleo garantiza la ausencia del ión en estado reducido que da reacción con p.d.a.b.r.

3. Determinación

En la determinación colorimétrica de mercurio (II) se trabajó desde 0,5 ppm hasta 10 ppm, obteniéndose valores concordantes. Stafford (45) en sus determinaciones trabaja de 0,2 a 0,01 mg. en 100 ml, no especificándose en su publicación el aparato empleado.

Se tuvieron inconvenientes debido a la suspensión que forma el reactivo en agua. Esto se solucionó bajando la concentración de reactivo de 0,03% a 0,003%. Se prefirió esta concentración para medir 1 ml de reactivo por cada 10 ml de solución problema y así tener una cantidad de reactivo fácil de controlar, ya que cualquier dife-

rencia en el volumen de reactivo se manifiesta con una variación de color. El blanco fué tratado en la misma acidez nítrico 0,05 N con idéntica cantidad de reactivo. La concentración de p.d.a. b.r. en la solución fué de 0,0003%. Stafford (45) trabaja con un porcentaje de 0,0006 g% de solución.

En lo que se refiere a eliminación de interferencias por medio de solventes en esta reacción, no se encuentran antecedentes.

La marcha empleada para determinar Hg^{+2} en presencia de Au^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+4} fué seleccionada tomando como base los valores mencionados en el capítulo que trata de extracciones.

Se elimina el Pd^{+2} con dimetilglioxima y extracción del compuesto con cloroformo. El Au^{+3} con acetato de etilo - hexano y por último se extrae el Hg^{+2} como ioduro, manteniendo siempre el medio de trabajo nítrico 6 N, utilizando acetato de etilo, separándolo del platino que quede en la capa acuosa.

Los valores tomados trabajando en iguales proporciones de Au^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+4} son concordantes con los obtenidos en las extracciones parciales. Cuando se trabajó en proporción 1:20 se mantuvo aproximadamente la relación y en 1:100 se obtuvieron datos que exceden los valores correspondientes. Se considera que por modificaciones en la técnica se pueden lograr mejores valores para mayor porcentaje de interferencias.

La eliminación de cobre (I) con agua oxigenada tiene aplica-

ción cualitativa pero con la técnica empleada y los resultados obtenidos en la parte cuantitativa se demuestra que se obtiene un de crecimiento en la intensidad de color. Puede evitarse este problema, eliminando, luego de la oxidación del cobre (I), el resto de agua oxigenada por calentamiento.

Realizada la determinación de mercurio en presencia de los cinco grupos de cationes no se encontraron en general influencias de destacar. Solo en el grupo 2B más el tercero se obtuvieron valores superiores a los teóricos.

A continuación se resumen los valores obtenidos:

mercurio agregado promedio -mg.	en presencia de	mercurio determinado promedio -mg-
0,50	grupo: 1 + 2 A 1 : 20	0,51
0,10	grupo: 1 + 2A 1 : 200	0,095
0,50	grupo 2B + 3 1 : 20	0,57
0,10	grupo 2B + 3 1 : 100	0,116
0,50	grupo 4 1 : 20	0,47
0,10	grupo 4 1 : 200	0,103
0,50	grupo 5 1 : 20	0,49
0,10	grupo 5 1 : 200	0,105

mercurio agregado promedio - mg.	en presencia de	mercurio determinado promedio -mg -
0,5	Au - Pd - Pt 1 : 1	0, 405
0,2	Au - Pd - Pt 1 : 20	0, 165
0,1	Au - Pd - Pt 1 : 100	0, 115

- - - - -

IV. Conclusiones.

- Se realiza la identificación de plata y mercurio con p.d.a.b.r. con buenos resultados. Logra, en general, reproducir los valores dados por la bibliografía.

- Se determinó que los cationes que dan reacción con el reactivo son, además, de plata y mercurio, el mercurioso, cuproso, oro, paladio y platino, este último menos sensiblemente.

- El ión cuproso puede eliminarse cualitativamente, oxidándolo con agua oxigenada.

- No influyeron en la sensibilidad de reacción de plata y mercurio, cationes del grupo 1 + 2A.

- La acidez recomendada es de 0,05 N para mercurio y para plata se obtuvieron mejores valores con 0,01 N.

- Resultó indistinto trabajar con reactivo en acetona o en alcohol, aunque se obtuvieron distintas intensidades de color sobre papel, siendo más intenso el obtenido con acetona.

- La inclusión de un extractor para eliminar el exceso de reactivo hace más perceptible el color producido por el compuesto catión - p.d.a.b.r.

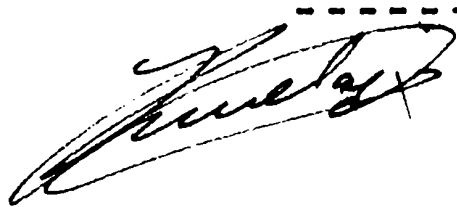
- El agregado de 1/3 de hexano-n al acetato de etilo, en medio nítrico 6N impide la extracción de plata y mercurio, manteniendo la extracción total de oro que se logre con acetato de etilo 100%.

- Se obtuvo extracción del compuesto Pd - dimetilglioxima, en medio nítrico 6 N con cloroformo.

- Se extrajo con acetato de etilo el mercurio en nítrico 6 N, como ioduro, utilizándose para separarlo del platino.

- Se logró una marcha para determinar mercurio en presencia de paladio, oro y platino empleando extracciones con solventes orgánicos. Los valores responden bien hasta una relación 1:20, en concentraciones de 1:100 se nota alguna diferencia que se cree pueda lograrse con un ajuste de la técnica empleada.

- No se notan influencias en general por la presencia de los cationes de los cinco grupos en la determinación colorimétrica de mercurio. Solo en el caso del segundo grupo B más el tercero se observan algunos valores superiores a los teóricos.





V. BIBLIOGRAFIA

1. Feigl F. " Spot test in Inorganic Analysis " Ed. Elsevier (1958)
2. Feigl F. " Organic Reagents in Inorganic Analysis" Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed) 8, 404 (1936)
3. Smith L., West P. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed) 13, 271 (1941)
4. Vanossi R. An. Asoc. Quim. Arg. 36, 181 (1948); 36, 182 (1948); 38, 188 (1950); 38, 190 (1950)
5. Charlot G. "L'analyse qualitative et les reactions en solution " Paris, Masson (1957)
6. Guerrero A.H. Chemia 16, 8 (1950)
7. Feigl F. Anal. Chem. 21, 1298 (1949)
8. West P. Anal. Chem. 23, 51 (1951)
9. West P. Anal. Chem. 21, 1342-4 (1949)
10. Vogel A. Química Analítica Cualitativa; Ed. Kapeluz (1953)
11. West P y Smith L. J. Chem. Ed. 17, 138 (1940)
12. Vanossi R. " La Identificación de plata y plomo previa extracción de sus ioduros". Buenos Aires.
13. Flagg J.F. " Organic reagents used in gravimetric and volumetric analysis". Ed. Interscience Publishers, Nueva York (1948)
14. Welcher " Organic Analytical Reagents" Vol III van Nostrand - Nueva York (1947 - 1948)
15. Yoe J.H. y Sarver L.A. " Organic Analytical Reagents" Ed. John Wiley and Sons, Nueva York (1941)
16. Feigl F. " Specific and Special Reactions for use in Qualitative Analysis" Nueva York (1940).

17. Hopkins y Williams Ltd. " Organic reagents for metals"
London
18. Sandell y Neumayer J.A. Chem. Soc 73, 654 (1851)
19. Sandell y Neumayer Anal. Chim. Acta 5, 445 (1951)
20. Feigl F. Z. Anal. Chem., 74, 380 (1928)
21. B.D.H. " Book of Organic Reagents"
22. Kolthoff I.M. J. Am. Chem. Soc., 52, 2222 (1930)
23. Lange " Handbook of Chemistry" 1956
24. Banerji S., y Dey A. " Chimie Analytique"
40, n° 6 (1958)
25. Yee J.H. " Colorimetric Analysis with organic Reagents" Anal. Chem. 29,
1246 (1957)
26. Craig L. Anal. Chem., 21, 85 (1949)
22, 61 (1950)
23, 41 (1951)
24, 66 (1952)
25, 110 (1954)
28, 723 (1956)
27. Sodo E. Sci. Repts. Tohoku Univ.
A 6, 137 (1954)
28. Goto H., Suzuki Sci. Repts. Tohoku Univ.
A 6, 130 (1954)
29. Morrison G.H. Anal. Chem., 22, 1388 (1950)
30. Morrison G., Freiser H. " Solvent Extraction in Analytical
Chemistry" Ed. Wiley Nueva York
(1957)
31. Wilson C y Wilson D. " Comprehensive Analytical Chemistry"
Ed. Elsevier (1959)
32. Morrison G., Freiser H. Anal. Chem., 30, 633 (1958)
33. Vanossi R. An Asoc. Quim. Arg. 36, 181 (1948)

34. Mc. Bryde Analyst 80, 503 (1955)
35. Belcher R., Wilson C. "New Methods in Analytical Chemistry" Reinhold Nueva York (1955)
36. Kitahara S. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 24, 454 (1948)
37. Lenher V. y Kao C.H. J. Phys. Chem. 30, 126 (1926)
38. Wöhler, L. Chem. Ztg, 31, 938 (1907)
39. Ayres Gilbert y Meyer Anal. Chem. 23, 299 (1951)
40. Yoe J., Kirkland Anal. Chem. 26, 1335 (1954)
41. Sandell E.B. "Colorimetric Determination of traces of metals" (1959)
42. Schoomover J.C. J. Research Natl. Bur. Standards 15, 377 (1935)
43. Cave G.C.B y Hume D. Anal. Chem. 24, 1503 (1952)
44. Sandell C.B. y Neumayer J.J. Anal. Chem. 23, 1863 (1951)
45. Stafford - Wyatt Analyst 61, 528 (1936)
46. Bobtelsky M. y Eisenstadter J. Anal. Chim. Acta 17 (5) (1957)
47. Bobtelaky M. Anal. Chim. Acta 13, 172 (1955)
48. Kolthoff I.M. y Elving P.J. "Treatise on Analytical Chemistry" Interscience Publishers Nueva York (1961)
49. Vogel A. "A text-book of Quantitative Inorganic Analysis".

I N D I C E

I -	INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	
1 -	Objeto del trabajo	1
2 -	Ensayos directos	3
3 -	Identificación de plata y mercurio	6
A.-	Reactivos generales	6
B.-	Reactivos orgánicos	10
C.-	p-dimetilamino benciliden rodanina	11
D.-	Valores citados	13
E.-	Influencia de la acidez	15
F.-	Interferencias	16
4 -	Extracción de solventes orgánicos	19
5 -	Determinación de plata y mercurio	25
II -	PARTE EXPERIMENTAL	
1.-	Límite de identificación de plata	29
2.-	Identificación de plata y la influencia de la acidez en la sensibilidad de reacción	31
3.-	Volumen de reactivo	32
4.-	Solvente del reactivo	32
5.-	Estudio experimental de interferencias	33
6.-	Identificación de plata en presencia del primer grupo más el segundo A	34
7.-	Límite de identificación de mercurio	37

8.-	Identificación de mercurio y la influencia de la acidez, en la sensibilidad de reacción.	39
9.-	Identificación de mercurio en presencia del primer grupo más el segundo A.	39
	- Cuadro comparativo de sensibilidades obtenidas.	42
10.-	Extracción de los cationes que dan reacción con p.d.a., b.r.	43
11.-	Oxidación de cobre (I) a cobre (II) empleando agua oxigenada	47
12.-	Determinación de la curva patrón para mercurio	48
13.-	Determinación de mercurio en presencia de cationes que no interfieren	51
14.-	Determinación de mercurio en presencia de los cationes que interfieren en la reacción con p.d.a., b.r.	56
III - DISCUSION DE LOS RESULTADOS.		
	1.- Identificación	60
	2.- Extracción	63
	3.- Determinación	65
IV -	CONCLUSIONES	69
V -	BIBLIOGRAFIA	71