

Tesis de Posgrado

Estudio del método Kallmann Pristera para la determinación de estaño, antimonio y bismuto

Wolfgang Fuld, Juan

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
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:

Wolfgang Fuld, Juan. (1949). Estudio del método Kallmann Pristera para la determinación de estaño, antimonio y bismuto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0597_WolfgangFuld.pdf

Cita tipo Chicago:

Wolfgang Fuld, Juan. "Estudio del método Kallmann Pristera para la determinación de estaño, antimonio y bismuto". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0597_WolfgangFuld.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

4

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Estudio del método Fallmann Pristera
para la determinación de
estano, antimonio y bismuto

TESIS PRESENTADA

por

JUAN WOLFGANG FULD

para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA

Tesis: 557

setiembre 1949

Al presentar este trabajo a la consideración de los señores profesores hago llegar mi sincero agradecimiento al profesor Dr. Eduardo D. García bajo cuya eficiente dirección fué efectuado.-

INDICE

Reseña general de la importancia de metales blancos a base de estaño, antimonio y bismuto. Aplicaciones diversas.	pág. 1
Métodos de análisis más empleados para la separación y determinación de estaño, antimonio y bismuto.	
Métodos de separación.	pág. 8
Métodos para la determinación de antimonio	pág. 13
Métodos para la determinación de estaño	pág. 16
Métodos para la determinación de bismuto	pág. 19
Métodos que utilizan la coprecipitación con dióxido de manganeso	pág. 21
Metales extraños y su influencia desde el punto de vista analítico.	
su influencia en la determinación de antimonio	pág. 24
su influencia en la determinación de estaño	pág. 25
su influencia en la determinación de bismuto	pág. 27
preparación de la muestra	pág. 29
disolución de la muestra en ácido nítrico	pág. 30
Estudio del método de Kallmann y Pristera	pág. 34
determinación de estaño y antimonio	pág. 35
determinación de bismuto	pág. 40
discusión del método	pág. 46

Modificación de la determinación de estaño y antimonio	pág.49
Determinación calorimétrica del bismuto	pág.51
Ventajas e inconvenientes de los métodos estudiados	pág.59
Análisis de aleaciones	pág.61
Conclusiones	pág.66
Bibliografía	pág.67

RESEÑA GENERAL DE LA IMPORTANCIA DE METALES BLANCOS

A BASE DE ESTAÑO, ANTIMONIO Y BISMUTO

APLICACIONES DIVERSAS

Existen diversas aleaciones de estaño, antimonio y bismuto dependiendo su composición del uso al que se las des tine. se pueden predecir las características y propiedades de estas aleaciones según la proporción en que al prepararlas intervienen los diferentes metales.-

En aleaciones industriales tanto el plomo como el estaño son generalmente usados para desarrollar en estos metales blandos mayor resistencia a los trabajos mecánicos. Las adiciones empleadas para endurecer estaño son plomo, antimonio, cobre y a veces también cinc.

para endurecer al plomo se emplea el estaño, el an timonio y a veces el arsénico y el cobre.

el estaño y el plomo se unen en toda proporción para dar una serie de aleaciones que son todas, casi blancas, blandas, maleables y muy fundibles. Forman entre sí un eutéctico cuya composición es 64% de estaño y 36% de plomo; funde a 161°C.

El aumento de dureza conseguido en el estaño por la adición de plomo es bastante exiguo. El estaño aleado con el plomo se aplica para fundir juguetes (con 45% de plomo), adornos, ornamentos para teatro (con 40% de plomo), para tubos de órgano (con 30% de plomo). Además la aleación plomo-estaño

tiene gran importancia como soldadura blanda o blanca.-

Las aleaciones a base de estaño son aleaciones con punto de fusión casi siempre debajo de 300°C y por lo tanto no tienen aplicación para soldar metales expuestos a temperaturas elevadas. Su color y por lo tanto también el de los puntos donde se las ha aplicado es blanco. Tienen la gran ventaja de su fácil manipulación. Se las usa para soldar metales y aleaciones de bajo punto de fusión como cinc, estaño y sus aleaciones (metal Britannia), latón, cobre, hierro dulce y en particular para la mayoría de los trabajos de hojalatería.-

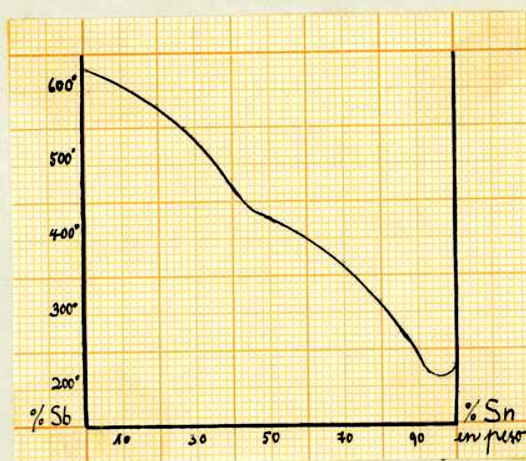
El eutéctico de estaño y plomo es la aleación de estos metales que funde con más facilidad y por lo tanto es muy usada. Si a la aleación estaño-plomo se le agrega bismuto se obtiene una soldadura de punto de fusión menor al del eutéctico estaño-plomo. La soldadura normal de bismuto consta de partes iguales de estaño, plomo y bismuto.-

Para muchos fines el empleo de estas soldaduras no es adecuado debido a la toxicidad del plomo. Por eso, en los objetos que se ponen en contacto con alimentos o bebidas (utensilios de cocina, latas de conserva) pueden usarse solamente soldaduras que no contengan más de 10 % de plomo.-

El estaño se une con el plomo para obtener los metales de tipos de imprenta. En los tipos de letras pequeñas se introduce mayor proporción de estaño (plomo 57%, estaño 14,5%, antimonio 28,5%). Los tipos grandes se fabrican con

una mezcla rica en plomo que es más blanda y más barata (plomo 78%, estaño 7,5%, antimonio 14,5%), a veces a estas aleaciones se les agrega cobre y bismuto.-

En el estaño puede conseguirse gran aumento de dureza por la adición de antimonio. Ambos metales forman entre sí un diagrama de solidificación en el cual aparece una composición química que funde con descomposición.-



Hasta una cantidad de 8% de antimonio, éste forma con el estaño cristales de mezcla. Las aleaciones en las cuales el contenido de antimonio está debajo o solamente un poco encima del límite de formación de los cristales de mezcla, se pueden laminar bien y en forma de chapas pueden trabajarse fácilmente por acuñación o estampación.-

Además en general contienen un poco de cobre, (a lo más 3%) y se encuentran en el comercio con el nombre de metal Britannia.-

Las ventajas de esta aleación que la hacen tan apropiada para muchos objetos de uso corriente, son la facilidad

con que se trabaja, su agradable color blanco y su resistencia a los agentes químicos. Comparada con el estaño puro, con el cual tiene en común estas propiedades, presenta la ventaja de una mayor dureza y por lo tanto de una mayor resistencia mecánica.-

La composición del metal Britannia fué primitivamente 91% a 94% de estaño y 6 a 9% de antimonio. Actualmente casi siempre se adiciona sobre hasta 3% y a menudo algo de cinc, plomo o bismuto. Estas aleaciones pueden acuñarse y repujarse, y sirven para la fabricación de vajillas, objetos de arte, cubiertos, etc. Los metales Britannia destinados a fundición tienen menor contenido de estaño. En las piezas fundidas que no han de ser trabajadas por laminación pueden emplearse cantidades de antimonio mayores al 10 % y también más cobre; pero estas alea-

Composición de	Pb	Sn	Sb	Cu	Bi
Metal Britannia para hilos	-	94	5	1	-
" " " laminación	-	90	7	3	-
" " " moldeo	-	84	10	4	2
" " " Queen's metal	8,5	75	8,5	-	8
" " " Babbit	-	88,9	7,4	3,7	

ciones nos conducen ya al segundo grupo de aleaciones antimonio-estaño que son los metales blancos, o metales blancos para cojinetes. Estos contienen por lo general 82% de estaño, 12% de antimonio y 6% de cobre. También se emplean cantidades mayores de

antimonio, formándose así aleaciones más duras. En los metales para cojinetes se encuentran igualmente, dentro de límites reducidos adiciones de cinc.-

Estas aleaciones se usan en los órganos móviles de las máquinas (ejes).- Además de un pequeño rozamiento estas piezas deben poseer una resistencia suficientemente grande a la compresión. Para cojinetes se usan los metales amarillos a base de cobre y los metales blancos en los que este lugar está ocupado por el estaño. Estos últimos contienen a menudo mayor o menor cantidad de plomo. Si éste domina en la aleación tendremos metales para cojinetes a base de plomo.-

Entre los diferentes tipos de metales blancos para cojinetes tenemos los usados para maquinaria pesada cuyos componentes son plomo, estaño y antimonio. Contienen 10% de antimonio; con más de 20% de antimonio la aleación se vuelve frágil. Se usa mayor cantidad de estaño en ciertos casos como los cojinetes de locomotora (estaño 82%, antimonio 14% y cobre 4%). Los mejores cojinetes son los usados en dinamos y motores eléctricos y contienen 80% de estaño, 10% de antimonio y 10% de cobre. Cuando estos metales, también llamados antifricción se alean con plomo y cinc, sirven para cojinetes con cargas unitarias pequeñas y grandes velocidades de rotación. Algunas clases baratas de metal antifricción constan principalmente de hierro o cinc.-

Los metales blancos para cojinete presentan una textura formada por una masa fundamentalmente blanda, en la cual se encuentran incrustados cristales duros. Este aspecto es muy im-

portante para el desempeño satisfactorio de sus funciones.-

Para endurecer el plomo se emplea ventajosamente el antimonio. Estos dos metales forman entre sí un eutéctico que funde a 246°, compuesto por 87% de plomo y 13% de antimonio. El plomo endurecido con antimonio es el tipo más común entre las aleaciones de plomo conocidas con el nombre de plomo endurecido. Con un contenido de más de 25% de antimonio las aleaciones son quebradizas. Por lo tanto si se quiere conseguir una mayor dureza que la obtenida con esta cantidad de antimonio y debe evitarse la fragilidad se agregan además del 20% de antimonio, hasta 20% de estaño y en muchos casos todavía hasta un 10 % de cobre. Las aleaciones plomo-antimonio tienen aplicación como metales baratos para cojinetes, así como para metales de imprenta y máquinas de escribir. Se utilizan en tubos, bombas y llaves para la elevación de ácidos en las fábricas de sosa, para las ruedas de esmeril y en las herramientas de los lapidarios.-

El estaño y el plomo entran también en aleaciones fusibles como la de Wood (estaño 12,5%, plomo 25%, bismuto 50% y Cd 12,5%) que funde a 68° C y la de Newton (plomo 30%, estaño 20% y bismuto 50%) que funde a 94,5°. Se emplean para tomar rápidamente moldes en hueco de objetos, que se perjudicarían mucho por el empleo de metal fundido a una alta temperatura. También se utilizan estas aleaciones para hilos fusibles y tapones de seguridad en calderas de vapor. Para algunos trabajos especiales como soldar metales de abajo de la superficie del agua, se utilizan estos metales que además de su gran fusibilidad son du

ros y frágiles debido a la gran proporción de bismuto que contienen.-

El bismuto y el antimonio confieren a sus aleaciones la útil propiedad de aumentar de volumen al solidificar, produciendo de este modo impresiones muy delicadas. Se aprovecha esto en la imprenta de grabados. Un metal estereotípico contiene 20% de plomo, 30% de estaño y 50% de bismuto. un metal para clichés se compone de 48% de estaño, 32,5% de plomo 10,5% de antimonio y 9% de bismuto. Son igualmente de bajo punto de fusión.

MÉTODOS DE ANÁLISIS MÁS EMPLEADOS PARA LA SEPARACIÓN Y
DETERMINACIÓN DE ESTAÑO, ANTIMONIO Y BISMUTO

MÉTODOS DE SEPARACIÓN:

Los métodos más importantes para separar estaño, antimonio y bismuto son aquellos basados en la precipitación de estos elementos con ácido sulfhídrico. En un medio 0,25 N de ácido clorhídrico junto al antimonio, estaño y bismuto precipitarán cobre, plata, mercurio, plomo cadmio, arsénico, oro, germanio, molibdeno y otros elementos. En soluciones fuertemente ácidas pueden ser arrastradas sustancias que no pertenecen al grupo de elementos precipitables por el ácido sulfhídrico. Así níquel, cobalto y sales ferrosas precipitan junto con estaño tetravalente formando sulfuros dobles. En la misma forma precipita talio con antimonio.-

La precipitación con ácido sulfhídrico suele efectuarse con soluciones clorhídricas. Conviene que al comenzar la precipitación la acidez fuera mayor a la prescrita. Así se impide la separación de oxiclورو de bismuto y de antimonio. La gran dilución requerida para precipitar los sulfuros de plomo y estannoso haría hidrolizar las sales de bismuto y antimonio (14).

Se hace pasar ácido sulfhídrico por la solución en caliente. A temperaturas bajas y con rápida corriente de ácido sulfhídrico, precipita S_2Sb_2 . Cuanto más alta es la temperatura y cuanto más lento es el burbujeo, tanto más S_2Sb_2 precipitará. El precipitado es gris y cristalino, o rojo y amorfo, dependiendo

ello de la temperatura y de la concentración de la solución. El primero se filtra y lava mucho mejor que el más abultado precipitado rojo.

Luego la solución se diluye hasta que la acidez sea la deseada y se satura la solución con ácido sulfhídrico en frío.

Una vez precipitados como sulfuros, algunos de los elementos antes enumerados pueden pasar a formar compuestos más o menos complejos, haciendo posible así nuevas separaciones.

a) por formación de sulfosales. Antimonio y estaño se separan del grupo del cobre porque son solubles en sulfuros alcalinos y soluciones de polisulfuros. Algunos elementos del grupo del cobre poseen parcialmente el mismo comportamiento y son cobre, bismuto y mercurio. El sulfuro de cobre es insoluble en sulfuros alcalinos libres de polisulfuros, pero es algo soluble en presencia de éstos.

El sulfuro de bismuto es insoluble en sulfuro o polisulfuro de amonio y en sulfhidrato de sodio o potasio, pero es apreciablemente soluble en sulfuro de sodio o potasio.

En química analítica cuantitativa es preferible no trabajar con polisulfuros. Además conviene más precipitar los elementos del grupo del cobre en solución alcalina, en lugar de precipitar todas las sustancias juntas en solución ácida y luego digerirlas en solución de sulfuro alcalino.

b) por formación de fluorcompuestos. El antimonio trivalente fué separado por Mc. Gay de estaño tetravalente, precipitándolo con ácido sulfhídrico en una solución que contiene 5 ml. de ácido clorhídrico y 5 ml. de ácido fluorhídrico al 48% en un volumen de 3,00 ml.

c) por formación de complejos con oxalato o tartrato. Estaño tetravalente como oxalato complejo es mantenido en solución, mientras que arsénico, antimonio y otros cationes son precipitados al hacer pasar ácido sulfhídrico en caliente. -

Esta separación es poco usada. Se aplica solamente cuando hubiera que separar el antimonio en una precipitación preliminar con ácido sulfhídrico y la cantidad de estaño fuera tan grande que causaría inconvenientes si también fuese precipitada. Es difícil que el estaño se separe completamente y hay que disolver y reprecipitar. Esto se evita agregando al comienzo ácido tartárico. La separación se aplica generalmente después de haber obtenido al estaño y antimonio como sulfosales en una solución de sulfuros alcalinos. Se agrega ácido tartárico y agua oxigenada para oxidar el estaño de bivalente a tetravalente. Se añade ácido oxálico y se precipita el antimonio haciendo pasar ácido sulfhídrico. Este es el principio del proceso de Clarke y Heinz. -

Ácido tartárico en medio ácido impide la precipitación de tungsteno y vanadio como sulfuros. En medio alcalino impide la precipitación de algunos elementos que pasarían a formar hidróxidos. -

d) por formación de complejos con cianuro. Sirve para separar cobre y plata de los demás elementos del grupo del cobre que no se complejan en solución alcalina y son precipitados por ácido sulfhídrico. -

e) por formación de compuestos magnesianos. Hampe precipita en presencia de ácido tartárico y medio amoniacal al arsénico con mixtura magnesiana como arseniato de magnesio y amonio, mientras que el estaño y antimonio no precipitan.-

El arsénico se separa del estaño y antimonio precipitándolo con ácido sulfhídrico en medio clorhídrico fuerte. La solución debe constar de tres volúmenes de ácido clorhídrico (d = 1,19) y un volumen de agua (5). El sulfuro arsenioso formado es sumamente insoluble. La separación puede realizarse también después que el arsénico y antimonio han sido precipitados juntos.-

El arsénico puede separarse del antimonio destilándolo como cloruro arsenioso. El procedimiento es satisfactorio siempre que se mantenga la temperatura debajo de 107°C. Al tricloruro de antimonio se lo puede destilar a 200°C y separar ^{así} de cobre, plomo, molibdeno, etc.-

La precipitación de estaño con hidróxido de amonio en presencia de sales de amonio sirve satisfactoriamente para separarlo de cantidades grandes de cobre, níquel o cobalto.-

En minerales o aleaciones no ferrosas o que contengan muy poco hierro (no más de 2 mg) el estaño es separado por digestión con ácido nítrico como ácido metaestánico. Este procedimiento no es satisfactorio pues el estaño arrastra antimonio, arsénico, fósforo, hierro, cobre, cinc, etc. sirve sólo como separación preliminar y no es método cuantitativo (11).-

El antimonio no es separado completamente por digestión con ácido nítrico, salvo cuando esté presente mucho estaño. El precipitado obtenido es impuro.-

El estaño no es arrastrado en la precipitación con sulfato de plomo, como el antimonio o el bismuto y puede separarse bien del plomo por evaporación con ácido sulfúrico.-

El método de separación más importante para el bismuto se basa en su precipitación como oxiclорuro u oxibromuro de bismuto. Es satisfactorio en presencia de cantidades grandes de plomo, cobre, cadmio y mercurio bivalente. La separación se aplica generalmente después de haber separado el bismuto junto con los demás elementos que precipitan con ácido sulfúrico. Luego junto con el cobre se lo separa del grupo del arsénico. La separación como oxiclорuro se basa en la hidrólisis del cloruro de bismuto en solución muy diluída de ácido clorhídrico.-

L. Moser asegura que la precipitación de bismuto como oxibromuro lleva a una mejor separación. Menos satisfactoria es la separación del bismuto como nitrato de bismuto.-

El bismuto no es precipitado cuantitativamente de sus soluciones por hidróxido de sodio o potasio.-

Se separa fácilmente el bismuto del cobre, alcalinizando la solución nítrica con hidróxido de amonio, agregando luego un ligero exceso de carbonato de amonio. El bismuto se separa como un carbonato básico.-

DETERMINACION DE ANTIMONIO

Entre los métodos más exactos para determinar antimonio (11) está el de Low, en el cual el antimonio trivalente se oxida en solución clorhídrica-sulfúrica con solución de permanganato de potasio a antimonio pentavalente. La reacción debe realizarse a una temperatura de 5 a 10°C y es tan aproximada a la teoría que puede usarse el título teórico de la solución de permanganato de potasio si no hubiera antimonio metálico puro en el laboratorio. Sin embargo es más seguro buscar el título ya que el título teórico difiere por defecto en un 1% del práctico.

Otro método menos satisfactorio es la determinación gravimétrica de antimonio como S_3Sb_2 . Se lo precipita como sulfuro trivalente o pentavalente. La presencia de azufre no molesta, pero no debe haber ningún otro elemento que precipite con ácido sulfhídrico en solución ácida. Se seca el precipitado a 300°C en un ambiente con anhídrido carbónico. - En lugar de pesar el trisulfuro de antimonio, el sulfuro húmedo puede ser disuelto, llevado a sequedad, oxidado con ácido nítrico, evaporado en medio alcalino para finalmente calcinarlo y pesarlo como óxido de antimonio. Este procedimiento es más sencillo que el anterior pero hay mayores posibilidades de error si no se ejecuta bien. Generalmente el sulfuro se trata con ácido nítrico; parece más conveniente tratarlo con agua oxigenada e hidróxido de amonio. -

La deposición electrolítica da generalmente resultados altos para antimonio. Se realiza en solución de sulfuro de sodio que ^{Se} mantiene libre de polisulfuros con agregado

de cianuro de sodio.-

Existe otro método más reciente donde el antimonio es depositado a partir de una solución de sus cloruros en presencia de ácido clorhídrico y sales de hidrazina o hidroxilamina, para reducir el cloro desarrollado. Así se obtienen datos más exactos.-

Cuando hay menos de 0,1 mg. de antimonio se lo estima volatilizándolo como estibina y comparando la mancha producida con otras producidas con cantidades de antimonio conocidas en papel de cloruro mercurico.-

Se puede hallar el antimonio titulando con iodo o con bromato de potasio. Ambos métodos se basan en la oxidación del antimonio trivalente a pentavalente y pueden dar buenos resultados una vez eliminadas las interferencias.-

La titulación con solución de iodo, propuesta por Mohr se realiza en medio alcalinizado con bicarbonato pues en medio ácido el iodo no oxida al antimonio. Hay que agregar ácido tartárico para mantener en solución el antimonio.-

Para la titulación con bromato de potasio descubierta por Gaybe y modificada por Bieller, Niessens y Howell se disuelve el antimonio en ácido clorhídrico y unas cuantas gotas de bromo. Una vez atacado se reduce todo el antimonio a tricloruro de antimonio con agua sulfurosa. Hervir intensamente hasta reducir la solución a la mitad de su volumen anterior. Así se expulsa el exceso de anhídrido sulfuroso y

se volatiliza el arsénico.-

Soluciones de antimonio pentavalente con fuerte acidez clorhídrica, solamente en presencia de ácido bromhídrico son completamente reducidas. Si la muestra no ha sido disuelta con ácido clorhídrico y bromo y en lugar de estos se ha usado ácido clorhídrico y clorato de potasio, antes de la reducción hay que agregar un poco de ácido bromhídrico o bromuro de potasio (5) (0,5 g por cada 100 ml. de solución).-

Una vez evaporada la mitad de la solución, se la diluye con agua caliente y se titula con solución standard de bromato de potasio en caliente (60°-80°C) hasta que casi todo el antimonio haya reaccionado. Agregar 5 gotas de heliantina y seguir titulando hasta que el color de la heliantina desaparezca. La solución debe agitarse fuertemente durante la titulación, para que no se formen excesos locales de bromato de potasio. En el caso que se necesite muy poco bromato el indicador puede agregarse antes de la titulación, pero si se han de gastar más de 10 ml. de bromato de potasio conviene agregarlo al final. El indicador tiene la tendencia de palidecer y si se usa desde el principio, será necesario agregar más heliantina, a medida que la titulación progresa. El indicador se decolora probablemente debido a la liberación de bromo que se forma al actuar ácido libre sobre el bromato.-

Las más importantes fuentes de error son: 1) expulsión incompleta del anhídrido sulfuroso. 2) volatilización im

perfecta del arsénico (si estuviera presente). 3) Pasarse en la titulación si la concentración del ácido clorhídrico fuera baja, debido a que entonces la reacción procede muy lentamente.

El método de Herroun y Weller usa una solución de tiosulfato de sodio para determinar el antimonio. Se disuelve la muestra en ácido clorhídrico y clorato de potasio pasando el antimonio a su forma oxidada. El método se basa en la reducción del antimonio pentavalente con yoduro de potasio en solución ácida. Se titula el iodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio. También se puede realizar esta titulación con solución de cloruro estannoso. Este método es menos exacto que la titulación con bromato de potasio y no es recomendable para análisis exactos.-

DETERMINACION DE ESTAÑO:

El mejor método para determinar estaño es el iodométrico, en el cual se oxida estaño bivalente a tetravalente con una solución standard de iodo. Se realiza en solución sulfúrica o clorhídrica con agentes reductores como plomo, hierro, cinc, níquel o aluminio.-

El plomo como agente reductor presenta ventajas sobre otros metales. 1º) Se consigue muy puro en el comercio. 2º) No introduce ningún producto coloreado en la solución que afecte su viraje. 3º) No tiene que ser retirado de la solución antes de titularse con iodo^y el punto de viraje es nítido

y estable. 4ª) Además, no presenta el comportamiento del cinc, pues la superficie libre reductora de éste es protegida por una capa esponjosa de estaño.-

Para reducir mejor al estaño, algunos autores (6) agregan cloruro de antimonio al plomo. Sin embargo el antimonio no hace falta en la mayor parte de los análisis. Usándolo se forma más cloruro de plomo que con plomo solo. Algunos químicos prefieren titular una solución clara, a una que es enturbada por el cloruro de plomo.-

El método iodométrico es muchas veces aplicado sin separación preliminar del estaño de los otros elementos. La separación completa hace falta en muy pocos casos. La principal precaución para un análisis exacto es una reducción completa del estaño hasta el estado bivalente y la prevención de su oxidación por el aire, para lo cual hay que mantener una atmósfera no oxidante durante toda la operación.-

Esto se logra durante la reducción del estaño haciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico por el vaso en el cual se trabaja. También se puede usar la válvula de Contact gockel llena de solución de bicarbonato de sodio. Una vez reducido todo el estaño se enfría la solución y se titula durante la titulación con un tubo acodado se hace pasar anhídrido carbónico por el vaso Erlenmeyer o sino se introducen unos trocitos de mármol muy puro en la solución.-

Hay que corregir la titulación mediante la determi-

nación de un blanco llevado a través de todos los pasos del método. La solución de iodo debe ser standardizada con estaño puro que es disuelto y tratado como en el método, ya que el título teórico es comunmente un poco bajo. -

Otros autores titulan el estaño con solución standard de cloruro férrico. Hene parte de sulfuro de estaño, que disuelve en ácido clorhídrico. El cloruro estánnico obtenido se reduce a estannoso con exceso de hierro metálico. El cloruro estannoso se titula con la solución de cloruro férrico. Si la solución es diluida el viraje no es nítido y entre otros cationes interfiere el antimonio.

Loewentahl determinó estaño precipitándolo como ácido alfa estánnico con hidróxido de amonio. Lo calcina a óxido estánnico. Los resultados son satisfactorios para soluciones que contienen solamente estaño, pero el método puede usarse raras veces debido a que los demás elementos precipitan con el estaño. Lo mismo puede decirse de la precipitación del estaño con ácido nítrico. Evaporando la solución hasta sequedad se obtiene el ácido metaestánnico que se calcina y pesa como SnO_2 . Se puede hallar el peso de las impurezas tratando el óxido de estaño con ioduro de amonio. Llevado a una temperatura de 450° el ioduro de estaño volatiliza mientras que los demás elementos quedan en el residuo, cuyo peso se resta del peso del óxido estánnico impuro antes hallado. -

La separación de estaño como sulfuro, seguida de calcinación hasta obtenerlo como óxido, requiere la separación completa de todos los demás elementos precipitables por el ácido sulf-

hídrico, lo que es difícil.-

El método electrofítico es menos exacto que el iodo-
métrico, requiere más separaciones y dura más tiempo. El esta-
ño se deposita como metal en electrodos de platino. Se usan
soluciones que contienen ácido oxálico y oxalatos de potasio o
amonio.-

Otros métodos para determinar estaño son las titula-
ciones del mismo con bromato de potasio, iodato de potasio,
permanganato de potasio y cloramina.-

DETERMINACION DE BISMUTO:

El bismuto es generalmente determinado por gravime-
tría. Si hay gran cantidad se prefiere pesarlo como H_2O_3 .
Ello requiere la ausencia de cloruros o sulfatos que contamina-
rían el óxido. Se logra eliminarlos precipitando el bismuto co-
mo sulfuro y disolviendo a éste en ácido nítrico. Si hubiera
plomo en la muestra se lo separa precipitando el bismuto como
oxiclорuro. Luego, disolver el precipitado en ácido nítrico y
evaporarlo hasta consistencia siruposa. Neutralizar con hidró-
xido de amonio y agregar ligero exceso de carbonato de amonio.
Dejar sedimentar el precipitado y filtrarlo. Finalmente el pre-
cipitado es calcinado y pesado como óxido de bismuto.-

La determinación como oxiclорuro de bismuto es exacta
únicamente cuando hay pocos miligramos de bismuto en la muestra.
El oxiclорuro de bismuto es precipitado neutralizando una solu-
ción nítrica o perclórica con hidróxido de amonio; agregando una s

de ácido clorhídrico, diluyendo considerablemente con agua y dejando digerir sobre baño maría. El precipitado de oxícloruro de bismuto es filtrado, calcinado y pesado.-

pequeñas cantidades de bismuto (entre 0,5 y 0,05 mg) son determinadas con buen resultado colorimétricamente tratándolas con ioduro de potasio en solución nítrica diluída. Se forma un ioduro doble de bismuto y potasio de intenso color amarillo, anaranjado o rojo, que se diferencia del mismo color desarrollado por el iodo, en que no es destruído por anhídrido sulfuroso. El compuesto que se forma es probablemente $BI_3 \cdot 3 IK$ o $BI_3 \cdot 2 IK \cdot 4 H_2O$.- (x)

Otros métodos menos satisfactorios son aquellos en los que se pesa el bismuto como sulfuro, como fosfato o como bismuto metálico. Este último se obtiene reduciendo el óxido o sulfuro de bismuto en una fusión con cianuro de potasio. Ninguno de estos procedimientos es muy exacto. (11).-

Lo mismo puede decirse de la electrólisis que se realiza en solución débilmente nítrica o sulfúrica y también de las determinaciones volumétricas.-

para determinar el bismuto por permanganimetría se lo precipita como oxalato básico y luego se lo titula con solución standard. Otro procedimiento consiste en precipitar el bismuto como fosfato y titular el exceso de fosfato con solución standard de acetato de uranilo.-

(X) Un procedimiento igualmente recomendable es la determinación colorimétrica de bismuto que además de ioduro de potasio usa cinchonina.

MÉTODOS BASADOS EN LA COPRECIPITACION DE ESTAÑO,
ANTIMONIO Y BISMUTO CON BÍOXIDO DE MANGANESO

El bióxido de manganeso en solución débilmente nítrica o sulfúrica arrastra cuantitativamente antimonio, estaño y bismuto.-

Blumentahl publicó un trabajo (1) en el año 1923, en el que investiga esa coprecipitación. Haciendo reaccionar manganeso bivalente con permanganato de potasio obtiene el precipitado de bióxido de manganeso. Lo disuelve con ácido clorhídrico y agua oxigenada. Hierve hasta eliminar todo el cloro que se ha formado. Regula la acidez y hace burbujear ácido sulfhídrico por la solución. Los sulfuros precipitados se separan con sulfuro de sodio. Una vez redisuelto, el antimonio se titula con bromato de potasio ó permanganato de potasio. Blumentahl determinó así antimonio en cobre y aleaciones de cobre.-

Boehm y Raetsch (4), aseguraron que el método de Blumentahl es bueno si se aplica a soluciones acuosas de sales (como lo hizo Blumentahl), pero que al efectuarlo sobre muestras al estado elemental no era del todo exacto. Ellos propusieron en cambio precipitar el antimonio en medio nítrico con cloruro férrico y amoníaco. Este procedimiento tiene la ventaja de ser más corto.-

Blumentahl (3) alegó que con cloruro férrico y amoníaco el arrastra del antimonio sólo se produce en presencia

de plomo. se formaría antimoniato de plomo que precipita y el cloruro férrico sería superfluo. si hubiera estaño en exceso, el antimonio precipitaría con el estaño y amoníaco. Por lo tan to el método anterior, sirve solamente para algunos casos.-

Hlumentahl estudió un procedimiento para separar plomo de bismuto (2). para ello disuelve la muestra que contiene plomo, antimonio, arsénico, estaño y bismuto en ácido nítrico. después de diluir neutraliza un volumen de 150 ml con carbonato de sodio hasta precipitar carbonato de plomo. se disuelve el carbonato de plomo agregando ácido nítrico diluido hasta que la solución sea neutra. como indicador se puede usar heliantina. se añade nitrato de manganeso y permanganato de potasio. El precipitado así obtenido es filtrado y luego disuelto en ácido clorhídrico y agua oxigenada. se separan estaño, antimonio y arsénico precipitando con ácido sulfhídrico y digiriendo con sul furo de sodio.-

Los sulfuros de bismuto y plomo se hierven en un fras co Erlenmeyer con ácido clorhídrico, hasta lograr su disolución. luego se trata la solución con ácido nítrico y se calienta hasta expulsar todo el ácido clorhídrico y todo el sulfúrico.-

Ahora se procede a precipitar al bismuto como nitrato básico con óxido de mercurio. El plomo no es hidrolizado y no precipita. para ello se ajusta nuevamente la acidez de la solu ción hasta que sea apenas nítrica y se agrega el óxido de mercu rio embastado.-se deja depositar el bismuto durante 12 horas. se filtra y se disuelve el precipitado con ácido nítrico calien

te. Pequeñas cantidades de bismuto se determinan colorimétricamente con ioduro de potasio. Cantidades mayores se precipitan con fosfato de amonio pesándose el fosfato de bismuto.-

Clark y Lewis (16) estudiaron un método para determinar pequeñas cantidades de antimonio en cobre. Combinaron el trabajo de Blumentahl con una espectrografía.-

Kallmann y Tristerra (12) estudiaron la determinación de estaño, antimonio y bismuto con bióxido de manganeso para determinar rápidamente estos elementos en aleaciones de toda clase y minerales.-

El precipitado de bióxido de manganeso además de los tres elementos buscados arrastratrazas de cobre y plomo. Las cantidades de estos elementos absorbidos por el precipitado no son suficientemente grandes para interferir en la determinación de estaño, antimonio, y bismuto y por lo tanto Kallmann y Tristerra suprimieron la separación con ácido sulfhídrico y sulfuro de sodio, lo que facilita la determinación de los metales buscados.

METALES EXTRAÑOS Y SU INFLUENCIA DESDE EL PUNTO DE
VISTA ANALITICO

La interferencia de las sustancias extrañas varía según el procedimiento que se elige para determinar un determinado elemento.-

En la determinación volumétrica del antimonio con bromato de potasio no molestan plomo, cinc, estaño, plata, cromo y ácido sulfúrico. Las sales estannosas son oxidadas por el bromato de potasio. El método de Fichte y Müller para determinar estaño bivalente se basa en esta propiedad. El estaño por lo tanto debe estar presente solamente al estado oxidado.-

Si hay cantidades grandes de calcio, magnesio y sales de amonio se obtienen resultados altos de antimonio.-

Substancias que decididamente interfieren tanto en la titulación con bromato como en la volumetría con permanganato de potasio son: 1º) Arsénico que al disolverse en ácido sulfúrico o al reducirse con anhídrido sulfuroso pasa a la forma trivalente y sería oxidado por el bromato o el permanganato de potasio. La solución clorhídrica perdería el arsénico al evaporar para eliminar el exceso de anhídrido sulfuroso siempre que en la solución hubiera suficiente acidez clorhídrica. Hay que tener cuidado al evaporar pues al se concentra, hasta un volumen menor de 50 ml se volatiliza el antimonio. 2º) Según "Analyse der Metalle"⁽⁵⁾ en presencia de cobre se obtienen valores ba-

jos de antimonio ya que el cobre hace actuar catalíticamente el oxígeno del aire sobre el antimonio trivalente. Low y lo mismo Rowell establecen que en presencia de cobre se obtienen valores altos para antimonio, aproximadamente 0,12 % demasiado alto por cada 0,1% de cobre presente hasta 1% de cobre. Según Scott cantidades pequeñas de cobre no molestan apreciablemente.-

Resumiendo, en la titulación según Gybry con bromato de potasio, molestan pequeñas cantidades de cobre ya que con este elemento el punto final de la titulación es difícil de establecer debido al intenso color amarillo desarrollada.-

Titulando con solución sulfúrica según Low no influye el cobre. 3º) El hierro no influye en la titulación según Low, en cambio al reducir con anhídrido sulfuroso el hierro trivalente en su mayor parte pasa a bivalente, de modo que será oxidado por la solución de bromato de potasio. Rowell establece que 1 a 5% de hierro aumentan la cantidad de antimonio en aproximadamente 0,02% al titular por el método de Low. 4º) Halógenos. Al evaporar soluciones sulfúricas que contienen halógenos fácilmente se producen pérdidas de antimonio ya que el tricloruro de antimonio volatiliza a 110°C.-

En la determinación iodométrica del estaño interfieren muy pocas sustancias y su efecto difiere según el agente reductor (11). Por ejemplo, Germanio es reducido intensamente sino completamente a un compuesto insoluble si se usa plomo, pero es parcialmente reducido a un compuesto soluble si se usa

hierro. En tal caso posteriormente será oxidado por el iodo y resultará un error por exceso.

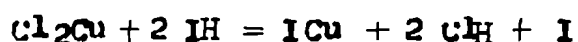
Si se reduce con plomo, son sustancias interferentes: ácido nítrico, wolframio, molibdeno y vanadio. El primero oxida al ácido iodhídrico obteniéndose iodo y origina así resultados bajos para el estaño. Wolframio es reducido a un compuesto de color azul que enmascara el punto de viraje del almidón. El molibdeno y el vanadio son reducidos y causan valores altos de estaño ya que los compuestos reducidos consumen iodo. La presencia de estas sustancias es indicada por un cambio de color de la solución durante la reducción. El molibdeno produce una coloración parda y el vanadio un color púrpura, siempre que la reducción fuese con plomo.

En general no interfieren el titanio, pequeñas cantidades de arsénico, fosfato, sulfato, hierro, níquel, cobalto, cinc, manganeso, aluminio, uranio, cromo, plomo, bismuto, antimonio, ioduros, bromuros, fluoruros, tierras alcalinas y otras sustancias más.

Algunos elementos, como níquel, interfieren si están en cantidad considerable, debido al color de sus soluciones. El arsénico trivalente y el antimonio consumen iodo en soluciones ácidas diluidas, pero no influyen en la titulación con la acidez que se suele usar. El bismuto y el titanio en cantidades razonables, como generalmente se encuentran, no interfieren, especialmente si la titulación se efectúa rápidamente.-

La interferencia de todos estos metales es enormemente incrementada si se titula despacio y con mucho cuidado, lo que parece darles tiempo para reaccionar y afectar seriamente el resultado. Esto es aplicable especialmente al titanio (14).

Cantidades moderadas de cobre (0,005 g o menos) son reducidas al estado cuproso que no interfiere. La reducción de cantidades mayores es incierta y si no es completa conduce a resultados bajos debido a que el cobre reacciona con ácido iodhídrico liberado durante la titulación obteniéndose iodo.



Algo de sal de estaño puede ser reducida a metal si hubiera mucho cobre, si la acidez fuese baja y si la ebullición fuera prolongada. Cobre como metal no es fácilmente soluble y si se disolviera pasa a la solución en la forma reducida y no molesta.-

para determinar bismuto como cloruro de bismutilo no interfieren cobre, cadmio, cinc y plomo. En cambio elementos como antimonio, estaño y circonio que hidrolizan con facilidad deben ser separados por precipitación con ácido sulfhídrico y subsiguiente tratamiento con polisulfuro de amonio.-

No deben estar presentes plata, mercurio y talio que forman cloruros insolubles. Si ya hubiera cloruros en la solución antes del agregado de ácido clorhídrico, al diluir o calentar la solución se formarían turbideces molestas. En tal caso

se trata la solución con suficiente ácido nítrico y se evapora a sequedad (23).-

Compuestos como fosfatos, sulfatos y arseniados deben estar ausentes, pues precipitan con el bismuto y molestan en forma parecida al cloruro. En este caso hay que separar el bismuto/^{tratándolo} con soluciones de amoníaco y carbonato de amonio. Después de unas horas se filtra, el precipitado se lava y se disuelve en ácido nítrico. La solución es evaporada a sequedad y el residuo es disuelto en 10 ml. de ácido nítrico 1 N y se precipita el oxiclорuro de bismuto según el procedimiento corriente.-

Nitrato de potasio, sodio y amonio no molestan si están presentes en pequeñas cantidades (1 a 2 g en 100 ml). Hierro en pequeñas cantidades no molesta, pero si las cantidades de hierro y bismuto son aproximadamente iguales, el precipitado de oxiclорuro toma un color amarillento y resulta con un exceso de peso que es aproximadamente de 2%. (23).-

En la determinación colorimétrica del bismuto con yoduro de potasio deben estar ausentes cobre, arsénico, antimonio, estaño, oro y plata. Asimismo molestan cantidades excesivas de ácido nitroso, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Algunas sales coloreadas, como nitrato de níquel si están presentes en suficiente concentración son capaces de cambiar la coloración de la solución.-

Si hay un poco de hierro, al hervir persistentemente la solución se produce un oscurecimiento de la coloración. Mucho cobre, arsénico o hierro dan resultados altos debido a que

liberan iodo.-

Gran exceso de anhídrido sulfuroso produce el mismo color que el bismuto; se lo evita agregando más ioduro de potasio. Mucho álcali, hidróxido de amonio, antimonio o cloruros atenúan la coloración.-

Ioduro de plata y ioduro cuproso pueden separarse por filtración sin que se pierda bismuto. Ioduro de plomo arrastra al precipitar una buena porción de bismuto. Hasta 2 mg. de cobre, plata o plomo no alteran el tinte producido. Vestigios de mercurio no interfieren. La presencia de agentes oxidantes es prevenida con el agregado de ácido sulfuroso, sulfitos o tiósulfatos.-

En las muestras de composición sencilla, muchas veces el problema de las interferencias no tiene importancia. En cambio hay que considerar la preparación y disolución del metal.

En las aleaciones a base de estaño se observa que frecuentemente al enfriarse tienden a formar estratos de diferente composición. Por lo tanto se recomienda limar totalmente muestras de metal pequeñas como régulos o barritas.-

A veces al limar una aleación de estaño y antimonio se separan dos tipos de limaduras, un polvo fino y partículas más gruesas. En las aleaciones antimonio-plomo (Antimonio 2%) se forman cristales cúbicos de antimonio (E7) que son más duros que el resto del material y pulverizan al ser limados. Por lo

tanto las partículas gruesas contendrán un menor porcentaje de antimonio que el polvo pero contendrán más estaño. En cambio las partículas finas tendrán una proporción de antimonio considerablemente mayor y de estaño menor que la aleación original. Limaduras de esta naturaleza son tamizadas y las porciones de partículas gruesas y finas serán pesadas. Para obtener las muestras se pesarán partes proporcionales.-

Antes de pesar, es conveniente pasar un imán por la muestra para separar las partículas de hierro que pudieran provenir de la lima.-

DISOLUCION DE LA MUESTRA EN ACIDO NITRICO

según su composición las aleaciones de estaño-antimonio-bismuto se tratan de diferente manera. El ácido nítrico es un disolvente que disuelve a casi todos los metales comunes. Cromo es insoluble en ácido nítrico y aluminio es difícil de disolver pero es muy poco probable encontrar estos elementos en un metal blanco.-

Be zellius encontró que ácido nítrico concentrado, en caliente oxida al estaño completamente obteniéndose óxido de estaño hidratado, al que denominó ácido beta estánnico. Este es una sustancia blanca e insoluble en agua y se llama también ácido metaestánnico.-

El antimonio es prácticamente insoluble en ácido nítrico diluido y frío. Con ácido nítrico concentrado se forman

óxido de antimonio tri y pentavalente. La precipitación de éstos es únicamente completa cuando hay una gran cantidad de estaño.-

El ácido metaestánnico es un coloide negativo. En general hay que tratar de evitar los coloides pues sus partículas pasan por los filtros comunes y además porque sus partículas flocculadas tienen un enorme desarrollo superficial y por lo mismo gran poder absorbente. Rose demostró que si el estaño está aleado con metales de más débil basicidad - como el bismuto - el ácido metaestánnico estará considerablemente contaminado. Si en la muestra hay hierro, el ácido beta estánnico contiene hierro y a su vez en la solución quedan hierro y estaño. El cobre que se encuentra en el precipitado obtenido de una aleación que contiene 90% de estaño y antimonio importa aproximadamente 0,5 %. Además de las sustancias ya nombradas el ácido metaestánnico absorbe ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, sílice, fosfatos, arsénico y plomo. Los álcalis peptizan el ácido metaestánnico. Según G. Varga una porción medible de álcali se encuentra en las micelas del coloide.-

Cuando la proporción de estaño en una aleación es muy grande, se la ataca con agua regia clorhídrica (5 partes de ClH y una parte de NO_3H) y entonces queda todo soluble. Si se hiciera el ataque directo con ácido nítrico, se engendraría una cantidad abundante de ácido metaestánnico, producto que por estar dotado de propiedades fuertemente absorbentes, tomaría consigo gran

cantidad de impurezas de las cuales luego habría que privarlo con lo cual se complica el método operatorio. De ahí que para unos casos se prefiera una primera solubilización del metal con mezcla clorhídrica - nítrica que contenga un exceso del primero, con lo cual la totalidad del estaño quedará como Cl_4Sn y en igual forma se encontrará la totalidad de los elementos de la aleación, sin originarse compuestos insolubles, salvo el caso que se proceda a diluir exageradamente, en cuyo caso podrán precipitar bismuto y antimonio.-

sobre esta solución, convenientemente alcalinizada con hidróxido de sodio y con suficiente agregado de tartratos, se podrá por adición de sulfuro de sodio, obtener las sulfosales de estaño, antimonio y arsénico, en tanto que los otros elementos (cobre, plomo, bismuto, etc) precipitarían como sulfuros.-

Esto, como es lógico suponer, permite separar un pequeño insoluble que solo contendrá trazas de estaño, antimonio y arsénico y cuya purificación podrá fácilmente realizarse, fundiendo con mezcla sulfurante alcalina (carbonato de sodio y azufre en partes iguales), consiguiendo así solubilizar como sulfosales a los elementos que pudieran haber sido arrastrados por los sulfuros insolubles. Esta pequeña cantidad de sulfosales de estaño, antimonio y arsénico se une a la cantidad previamente separada de primera intención.-

cuando el estaño y el antimonio se encuentran en menores proporciones, entonces sí se podrá atacar con ácido nítrico

co únicamente, pero a condición también de proceder a purificar el insoluble obtenido, fundiéndolo con mezcla sulfurante alcalina y uniendo el insoluble producido con el soluble que contiene lo que se considera como ya separado de cobre, plomo, etc.

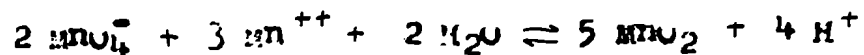
Estas dos son las directivas que deben tenerse en cuenta generalmente y que derivan de la relación estaño-antimonio al resto metálico, directivas que son siempre de interés para el logro de resultados más cercanos a la realidad.-

ESTUDIO DEL METODO KALLMANN Y PRISTERA

El método de Kallmann y Pristera sirve para aleaciones de cobre, plata, plomo y cinc y separa estos metales del estaño, antimonio y bismuto por medio de una coprecipitación con bórico de manganeso. El mejor medio para esta operación es el nítrico. Se puede usar ácido sulfúrico cuando fuera necesario un ataque previo de la muestra con agua regia y también si la muestra estuviera libre de plomo o contuviera muy poco.-

El ajuste de la acidez es muy importante para la precipitación del bismuto y no debe ser mayor de 0,07 N. Si fuera mayor la precipitación del bismuto sería incompleta. La acidez puede llegar a 0,5 N sin riesgo de perder antimonio o estaño.-

La precipitación se efectúa haciendo reaccionar manganeso bivalente con permanganato de potasio, usándose generalmente sulfato de manganeso:



Cuando hubiese mucho plomo y siempre en las determinaciones de bismuto se usa nitrato de manganeso.-

El precipitado obtenido es digerido junto con el papel de filtro con ácido sulfúrico y sobre la solución resultante se determina antimonio por bromatometría o permanganimetría.-

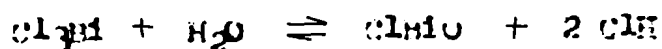


A continuación se procede a buscar el estaño titulándolo con iodo.



El bismuto se determina sobre muestra aparte pesándolo como oxiclорuro de bismuto. En la coprecipitación con bióxido de manganeso, se separa de cobre, plata, plomo y cinc. Hay que separar estaño y antimonio que interfieren y lo que se logra precipitando con ácido sulfhídrico y disolviendo los elementos sulfosolubles en polisulfuro de amonio. El bismuto queda en el residuo contaminado por el gran exceso de manganeso. Se separa de éste mediante una precipitación con óxido de cinc. El óxido de cinc deja precipitar al bismuto como nitrato de bismutilo, mientras que el manganeso y vestigios de plomo quedan en solución.

El bismuto es precipitado por una hidrólisis en medio clorhídrico muy diluido, pesándolo luego como oxiclорuro de bismuto.



Reactivos:

- a 1 : ácido nítrico concentrado (d: 1,40)
- a 3 : solución de hidróxido de sodio 2N. disolver 80 gramos de hidróxido de sodio en un litro de agua.
- a 4 : solución de sulfato de manganeso al 5%. disolver 7,4 gramos de $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de agua destilada.

- a 5 : solución de nitrato de manganeso al 7,5 %. Diluir la solución de "maker" de $(\text{NO}_3)_2 \text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 75%, 10 veces con agua destilada. -
- a 6 : solución de permanganato de potasio 1M. Disolver 15,8 gr. KMnO_4 en 500 ml. agua destilada. -
- a 7 : Agua sulfurosa. Hacer burbujear anhídrido sulfuroso por agua destilada hasta saturación. -
- a 8 : sulfato de amonio. reactivo analítico cristalino.
- a 9 : sulfato ácido de potasio. reactivo analítico cristalino. -
- a 10 : persulfato de amonio. reactivo analítico cristalino.
- a 11 : solución de bromato de potasio N/10. 2,7835 gr. reactivo analítico, recristalizado y secado a 150°C son disueltos en agua y llevados a un litro. La solución se standardiza con antimonio puro:

1 ml KBrO_3 N/10 : 0,006088 g Sb

valoración: se pesan 0,2 gr. antimonio p.a. en un vaso erlenmeyer de 500 ml. se agregan 20 ml de ácido clorhídrico concentrado (d:1,19) y algunas gotas de agua de bromo; se calienta hasta disolver el metal, se diluye con 100 ml. de agua y se elimina el bromo por ebullición. se añaden 50 ml. ácido clorhídrico concentrado y 1 gramo aproximadamente de sulfito de sodio. se evapora hasta reducir el volumen a la mitad, se agregan 50 ml. agua destilada y se titula con la solución de bromato de potasio N/10 usando heliantina como indicador. -

- a 12: Meliantina. 0,1 gramo del indicador se disuelven en 100 ml. de agua destilada. La solución debe estar libre de sedimentos.
- a 13: plomo metálico p.a. en hojas.
- a 14: solución saturada de bicarbonato de sodio.
- a 15: Ácido clorhídrico concentrado d: 1,19
- a 16: solución de iodo N/10. disolver 12,7 g. de iodo bisublimado en presencia de óxido de calcio, en una solución de 20 g. de ioduro de potasio. Llevar a 1 litro y standardizar con solución de estaño puro.
- 1 ml I₂ N/10 = 0,005935 g Sn
- valoración: pesar 50 mg de estaño puro y disolverlos en un vaso erlenmeyer de 500 ml. en 20 ml. ácido sulfúrico concentrado. Agregar 10 ml. de agua destilada, 100 ml. ácido clorhídrico concentrado y 3 g de plomo. Colocar la válvula de contact goekel con solución saturada de bicarbonato de sodio y hervir suavemente durante una hora y media. Enfriar y titular con la solución N/10 de iodo.
- a 17: Almidón: disolver 5 g de almidón soluble en 1 litro de agua.

modo de proceder:

se pesa una porción de aleación que contenga menos de 300 mg. de estaño, antimonio o bismuto. En un vaso de precipitado de 500 ml. se la disuelve en 20 ml. de ácido nítrico siendo

indiferente que el antimonio o estaño se disuelvan o se transformen en productos insolubles.-

La solución es diluida con 100 ml. de agua destilada y calentada para eliminar los óxidos de nitrógeno. Se deja enfriar y se neutraliza la solución con hidróxido de sodio diluido (a 3); se agregan 1,5 ml. de ácido nítrico concentrado y se lleva con agua destilada a un volumen de 300 ml.-

Una vez ajustada cuidadosamente la acidez de la solución, se le agregan 5 ml. de una solución de sulfato de manganeso aproximadamente al 5%. Luego se calienta hasta ebullición y se agregan 5 ml. de una solución de permanganato de potasio. Después de hervir 3 minutos más con agitación constante, se agregan otros 3 ml de solución de permanganato de potasio y se deja hervir sobre fuego lento tres minutos más.-

El permanganato de potasio se decolora en estas operaciones y se forma un precipitado de bióxido de manganeso que se aglomera bien. Luego se filtra por un papel de filtración rápido (Whatman No 41) y se lava dos veces con agua caliente. El líquido filtrado es transferido al vaso de precipitados original y se agregan 3 ml. de la solución de sulfato de manganeso. La solución se lleva a ebullición y la precipitación de bióxido de manganeso es repetida con 3 ml. de permanganato de potasio. Después de hervir 3 minutos el precipitado es filtrado por el mismo papel y lavado 3 a 10 veces con agua caliente.-

El vaso de precipitados se limpia con un pequeño peda-

zo de papel humedecido en agua sulfurosa. Este y el precipitado de óxido de manganeso junto con el papel de filtro son colocados en un balón de Kjeldahl de 500 ml y se le agregan 3 g de sulfato de amonio, 1 gr. bisulfato de potasio y 25 ml. de ácido sulfúrico concentrado. El precipitado se calienta primero con cuidado y luego con intensidad hasta que todo el carbón es oxidado y prevalezca un color claro. Puede agregarse un poco de persulfato de amonio y seguir el calentamiento unos minutos más.-

determinación de antimonio:

Después de enfriada la solución, se diluye el contenido del balón de Kjeldahl, se lo vuelca en una cápsula y se lava el balón. Para este traspaso se utilizan 75 ml. de agua sulfurosa y 120 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Una vez en la cápsula la solución es evaporada hasta medir aproximadamente 150 ml. Se pasa la solución a un frasco Erlenmeyer de 500 ml. y se diluye con 100 ml de agua caliente. Luego se titula con bromato de potasio N/10 o menor normalidad hasta decoloración de la heliantina.-

determinación de estaño: A la solución que queda después de titular el antimonio se le agregan 60 ml de ácido clorhídrico concentrado y 7 g de plomo. Se conecta una válvula de Contat-Goekel sobre el cuello del Erlenmeyer y se llena con solución de bicarbonato de sodio saturada. La solución se hierve suavemente una hora y media, se enfría rápidamente y se titula con solución standard de iodo usando almidón como indicador.-

Las titulaciones se corrigen mediante la determinación de un blanco llevado a través de todos los pasos del método.

determinación de bismuto,

Reactivos:

- b 1 : Ácido clorhídrico diluido (1,3). Mezclar 1 volumen de ácido clorhídrico d:1,19 con 3 volúmenes de agua destilada.
- b 2 : Agua oxigenada al 3% (10 volúmenes)
- b 3 : Hidróxido de amonio concentrado d: 0,90
- b 4 : Ácido clorhídrico 5 N. Llevar 153,4 ml. ácido clorhídrico concentrado d: 1,19 a 1 litro con agua destilada.
- b 5 : Ácido clorhídrico diluido saturado de ácido sulfhídrico. Diluir el ácido clorhídrico (b 1) 10 veces con agua destilada y saturarlo con ácido sulfhídrico.-
- b 6 : Solución de polisulfuro de amonio. 60 ml de amoníaco d: 0,90 se diluyen con 240 ml de agua y se saturan con ácido sulfhídrico. Luego se le agregan 200 ml más del mismo amoníaco diluido, obteniéndose sulfuro de amonio neutro. Para obtener polisulfuro de amonio se le añaden 500 ml de agua y 25 gr flor de azufre. Guardar la solución en frasco de vidrio de color azul.
- b 7 : Ácido nítrico diluido (1,2). Mezclar 1 volumen de ácido nítrico d:1,40 con 2 volúmenes de agua destilada.-
- b 8 : Ácido nítrico diluido (1,30). Mezclar 1 volumen de ácido nítrico d:1,40 con 30 volúmenes de agua destilada.-
- b 9 : Óxido de cinc. reactivo analítico.
- b 10 : Hidróxido de amonio 15 N. Llevar 203 ml. de solución de amoníaco d: 0,90 a 1 litro con agua destilada.-

b 11 : cloruro de amonio. reactivo analítico.-

modo de proceder:

El papel con el precipitado de bióxido de manganeso es desplegado y el precipitado es vuelto al vaso, donde se disuelve con 30 ml de una solución de iguales volúmenes de ácido clorhídrico (b 1) y agua oxigenada al 3%. La solución es hervida para destruir el exceso de agua oxigenada y luego es filtrada. La acidez es ajustada a 0,5 N agregándole amoníaco hasta neutralidad y luego 10 ml de solución de ácido clorhídrico 5 N^(x) se hace pasar 45 minutos (14) una corriente de ácido sulfhídrico. El precipitado se deja digerir por una hora y luego se filtra con succión usando un papel de filtro Whatman n° 54. Se lo lava con solución débilmente clorhídrica y sulfhídrica. (b 5).-

En el caso en que antimonio y estaño se hallasen presentes se continúa la separación del bismuto del siguiente modo. El papel de filtro es desplegado y los sulfuros son llevados mediante lavajes al vaso de precipitados original (5). Son tratados con unos 100 ml de la solución de polisulfuro de amonio y dejados dos horas en un lugar caliente. Se diluyen a 300 ml, se deja reposar y se filtra por el papel de filtro ya usado.-

El sulfuro de bismuto remanente se disuelve con 30 ml de ácido nítrico diluido (1,2) y se lava el filtro con solución nítrica (1,30). El líquido filtrado vuelve a filtrarse por el papel ya usado.-

(x)

y llevándolo a un volumen de 100 ml. con agua destilada

3

se agrega amoníaco para neutralizar todo, menos un poco de ácido nítrico. se agrega óxido de cinc en exceso. Debe haber 0,75 g. óxido de cinc en exceso después de haber precipitado todo el bismuto y la solución se vuelve opaca.

Después de hervir un minuto el precipitado se filtra por un papel whatman N° 42 y se lo lava 5 veces con agua caliente. El precipitado es llevado mediante lavajes al vaso de precipitados original, en el cual es disuelto en 5 ml de ácido nítrico 15 N y diluido a 100 ml. La precipitación con óxido de cinc se repite como ya fué descrito. El precipitado es luego filtrado por el papel ya usado, lavado 5 veces con agua caliente y disuelto en ácido nítrico diluido. La solución es calentada, filtrada por el papel antes usado y lavada con ácido nítrico caliente diluido. A la solución se le agrega hidróxido de amonio 15 N (b 10) hasta neutralizar la mayor parte del ácido nítrico. -

(si hay poco bismuto se evapora la solución nítrica hasta sequedad, luego se disuelve el residuo con unas pocas gotas de ácido nítrico y agua. 2 g de cloruro de amonio son agregados y la solución es diluida a 600 ml con agua caliente). -

Finalmente solución de hidróxido de amonio 3N se agrega gota por gota hasta que el primer signo de opalescencia sea observado. Entonces se agregan 2 g de cloruro de amonio y la solución se diluye a aproximadamente 600 ml con agua caliente. Al oxiclорuro de bismuto se lo deja sedimentar sobre un bañomaría o

en un disco caliente y finalmente se filtra por un crisol de vidrio filtrante tarado, lavado con agua caliente, secado a 100°C durante 1 hora y pesado como oxiclورو de bismuto.-

se usan factores teóricos para pequeñas cantidades de bismuto; para cantidades mayores se deben establecer factores empíricos,

$$g \text{ ClBiO} \times 0,8024 = g \text{ Bi}$$

RESULTADOS:

Cantidades diferentes de estaño, antimonio y bismuto han sido determinadas según el método descrito, descomponiendo cantidades conocidas de estos metales con ácido nítrico, diluyendo a 300 ml, ajustando la acidez y procediendo como fué establecido.

DETERMINACION DEL BISMUTO

A las primeras dos muestras de bismuto se le agregaron unos 200 mg de antimonio y 30 mg de estaño, a las últimas dos se añadieron unos 100 mg de antimonio y 800 mg de estaño.

mg de Bi pesados	mg de Bi encontrados	Error absoluto	Error relativo %
11,8	10,6	- 1,2	10,1
19,1	17,0	- 2,1	10,9
14,2	13,2	- 1,0	7,0
10,6	9,9	- 0,7	6,6

ERROR PROMEDIO: 8,65 %

determinaciones simultáneas de estaño y antimonio

determinación de antimonio

muestra	mg pesados	mg encontrados	Error absoluto	Error relativo %
a	98,8	97,7	- 1,1	1,11
b	53,5	53,8	+ 0,3	0,56
d	54,3	54,5	+ 0,2	0,36
e	99,1	98,4	- 0,7	0,73
f	54,4	53,3	- 1,1	2,02
g	102,3	101,8	- 0,5	0,48
h	56,0	55,5	- 0,5	0,89

ERROR PROMEDIO

0,87 %

determinación de estaño

Muestra	mg pesados	mg encontrados	Error absoluto	Error relativo %
a	100,1	99,6	- 0,5	0,49
b	101,7	102,1	+ 0,4	0,38
c	202,4	203,2	+ 0,8	0,39
e	103,6	103,2	- 0,4	0,38
f	204,2	204,5	+ 0,3	0,14
g	52,4	52,3	- 0,1	0,19
h	150,3	155,9	- 0,4	0,25

ERROR PROMEDIO:

0,32 %

DISCUSION DEL METODO:

La determinación de estaño y antimonio es posible según Kallmann y Pristera. Ellos aseguran que su método toma 5 horas. Sin embargo solamente la digestión del precipitado y papel de filtro con ácido sulfúrico dura por lo menos 12 horas si se realiza en un Erlenmeyer como lo recomiendan y 7 horas si se usa un Kjeldahl. Los autores aseveran que la combustión se realiza en muy poco tiempo debido a la gran cantidad de bióxido de manganeso que oxidaría al papel de filtro.-

El uso del vaso Erlenmeyer fué descartado, debido a la imposibilidad de calentar intensamente su contenido. A pesar del agregado de sales para elevar el punto de ebullición del ácido sulfúrico, éste salpica fácilmente. Se sustituyó el Erlenmeyer por un balón de Kjeldahl mucho más conveniente.-

El exceso de sales (1 g sulfato ácido de potasio, 3 g desulfato de amonio y la muestra) que se hallan en los 25 ml de ácido sulfúrico se separan de la solución y forman un sedimento grueso en el fondo del Kjeldahl. Estas sales producen incrustaciones en el vidrio.-

Ambos recipientes tienen el inconveniente de no poder efectuarse la evaporación eliminadora del anhídrido sulfuroso pues tiene que realizarse a menos de 110°C. por lo tanto hay que pasar el líquido a una cápsula y luego volverlo al Erlenmeyer. Al traspasar el líquido tantas veces se producen fácilmente pérdidas.-

No se tiene la plena seguridad de que todo el papel se haya consumido, pues muchas veces a pesar de presentarse el contenido del Kjeldahl todo blanco y transparente, aún permanecen fibras de papel sin atacar, que tal vez se hallan encerradas entre los cristales del sedimento salino. En ese caso se obtienen resultados disparatados.-

cuando se filtra el precipitado del bióxido de manganeso, éste queda sumamente adherido al vidrio y es difícil separarlo totalmente con un trocito de papel como fué descrito antes.-

La determinación de bismuto es demasiado larga. Tres precipitaciones, reprecipitaciones y sucesivas diluciones con más de una docena de filtraciones introducen múltiples posibilidades de error. Kallmann y Pristera recomiendan separar el bismuto de hierro, estaño y antimonio por medio de escorificaciones con plomo. De esa manera evitan una separación como sulfuro, bicarbonato o nitrato básico. No fué posible realizar la escorificación por carecer de mufia y por lo tanto se recurrió a la separación de sulfuros.-

La separación de bismuto, antimonio y estaño con ácido sulfhídrico y polisulfuro de amonio es desagradable pues los sulfuros de antimonio y estaño no se disuelven en el filtro. Hay que arrastrarlos a un vaso, separándolos del papel de filtro con un chorro de piseta. generalmente están muy adheridos al papel.-

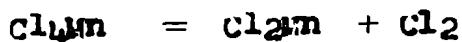
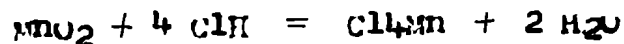
El precipitado de oxiclорuro de bismuto no tiene com-

posición definida (11). Se pueden hacer pesadas directas solamente con cantidades muy pequeñas (hasta 5 mg). La precipitación del oxiclорuro de bismuto está generalmente afectada por error en exceso debido a que arrastra estaño y antimonio (23).

En mi caso, los resultados finales indican defecto de bismuto que es aún mayor debido al eventual error positivo de la coprecipitación.-

por estas razones se introdujeron modificaciones en el análisis de estaño y antimonio y se desistió de la determinación de bismuto por este método, tratando en cambio de determinarlo por colorimetría con ioduro de potasio en medio débilmente nítrico.-

Se evita la digestión del precipitado de bióxido de manganeso y el papel de filtro, separando los óxidos con un chorro de biseta y volviéndolos al mismo vaso de precipitados de 300 ml. Así las operaciones se realizan en el mismo recipiente, desde la disolución de la muestra hasta la titulación del antimonio. Se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico y se ayuda la disolución con un poco de agua sulfurosa. En esta operación se formaría ácido sulfúrico que no interfiere. Para que se disuelva todo el óxido estánnico hay que hervir la solución clorhídrica un instante.



MODIFICACION DE LA DETERMINACION DE ESTAÑO Y ANTIMONIO

La coprecipitación con bióxido de manganeso se repite exactamente igual. Se filtra usando un papel Whatman N° 54. Se lava 10 veces con agua caliente. El papel de filtro es desplegado y colocado contra el borde del vaso de precipitados original. Se vuelcan 100 ml de ácido clorhídrico diluido (1:3) e hirviendo sobre el papel de filtro para arrastrar el precipitado y luego se lava con 20 ml de agua sulfurosa. Se agregan, lavando los bordes del vaso, 150 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se calienta hasta la disolución del precipitado hirviendo por un instante. -

Se agregan 70 ml de agua sulfurosa, 15 g bromuro de potasio (5) y se concentra la solución hasta que mida aproximadamente 120 ml. Se le agregan 120 ml de agua destilada caliente y se titula con bromato de potasio N/10.

Sobre la misma solución se determina estaño como ya fué descrito.

En el caso en que una determinación de antimonio no fuera requerida, al precipitado de los óxidos, disuelto en 100 ml de ácido clorhídrico diluido (1:3) se le agregan 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, 100 ml de agua destilada y unos 6 g de plomo prosiguiendo como ya se explicó antes. -

RESULTADOS

DETERMINACION SIMULTANEA DE ESTADO Y ANTIMONIO

DETERMINACION DE ANTIMONIO

Muestra	mg pesados	mg encontrados	Error absoluto	Error relativo %
a	101,5	101,6	+ 0,1	0,09
b	56,1	56,5	+ 0,4	0,71
c	103,3	102,8	- 0,5	0,47
d	48,6	48,4	- 0,2	0,41

ERROR PROMEDIO:

0,42 %

DETERMINACION DE ESTADO

Muestra	mg pesados	mg encontrados	Error absoluto	Error relativo %
a	98,9	98,4	- 0,5	0,50
b	201,5	201,1	- 0,4	0,19
c	100,8	100,5	- 0,3	0,29
d	101,1	101,5	+ 0,4	0,39

ERROR PROMEDIO:

0,34 %

DETERMINACION COLORIMETRICA DEL BISMUTO

REACTIVOS:

- c 1 : Agua regia clorhídrica. Mezclar 5 volúmenes de ácido clorhídrico d: 1,19 con un volumen de ácido nítrico de d: 1,40
- c 2 : Ácido tartárico p.a. cristalizado.
- c 3 : solución saturada de hidróxido de potasio.
- c 4 : solución de sulfhidrato de potasio. Pesar 200 g de hidróxido de potasio y disolverlos en un vaso de precipitados de 1100 ml en 800 ml de agua destilada. Hacer pasar ácido sulfhídrico por la solución durante una hora. Llevar a un volumen de 2000 ml con agua destilada. Agitar y dejar reposar de un día para otro. Filtrar porciones de la solución a medida que se las va a usar.
- c 5 : solución de SnCl_2 para lavar. Mezclar una parte de la solución anterior con dos partes de agua destilada.
- c 6 : Ácido nítrico diluido (1,2) Mezclar un volumen de ácido nítrico d: 1,40 con 2 volúmenes de agua destilada.
- c 7 : hidróxido de amonio d: 0,90
- c 8 : solución saturada de carbonato de amonio
- c 9 : Ácido nítrico diluido (1,30) ver (b,8)
- c 10 : solución de anhídrido sulfuroso. Mezclar una parte de agua sulfurosa saturada con dos partes de agua.

c 11 , solución de yoduro de potasio al 2%. Disolver 20 g de yoduro de potasio en 100 ml de agua destilada. Conservar la solución en frasco caramelo.

modo de proceder:

Disolver una cantidad de aleación que contenga aproximadamente 12 mg de bismuto en 20 ml de agua regia clorhídrica. Diluir hasta un volumen de 150 ml y agregar 1 gr de ácido tartárico. Alcalinizar con solución saturada de hidróxido de potasio. Evitar gran exceso de la solución de hidróxido de potasio. Inmediatamente agregar 80 ml de la solución de sulfhidrato de potasio, agitar y dejar reposar en un lugar tibio hasta que el precipitado sedimente y la solución sobrenadante adquiera una coloración amarillo limón claro. Filtrar por un papel Whatman N° 40 y lavar con la solución de KCN diluida.

Disolver el precipitado en 15 ml de ácido nítrico diluido (1,2) caliente, que se vierten sobre el filtro. Lavar con agua caliente. Desplegar el filtro y arrastrar los restos de azufre con bismuto ocluido por medio de un chorro de piseta al mismo vaso de precipitados original. Hacer hervir la solución y filtrarla por el papel ya usado.

Si la muestra contiene plomo en gran exceso, se lo separa del bismuto, precipitando a éste como oxicluro de bismuto. La solución nítrica se neutraliza con amoníaco diluido (1,2). Se agregan 5 ml de ácido clorhídrico diluido (1,9) en exceso, se diluye a un volumen de 400 ml con agua caliente y se deja sedimentar

en un lugar caliente por lo menos dos horas, preferiblemente hasta el día siguiente. se filtra por un papel Whatman n° 40 y disuelve con ácido nítrico diluido (1,2). se lava con agua caliente. si hubiera mucho plomo hay que repetir la operación.-

si no hubiera plomo, se puede separar el bismuto del cobre tratando la solución nítrica con amoníaco (c 7) hasta que sea casi neutra. luego se la diluye hasta medir 150 ml y un ligero exceso de carbonato de amonio es agregado. La solución se diluye hasta un volumen de 200 ml. El vaso de precipitados se coloca en un lugar caliente por varias horas, preferiblemente de un día para otro. La solución se filtra en caliente para evitar precipitación de las sales de cobre. El residuo se lava con agua caliente y luego se disuelve en 30 ml de ácido nítrico diluido (1,2) recogiendo el líquido filtrado en un matraz de 250 ml. se lava con agua ligeramente nítrica (c 9) y se lleva a volumen.-

Tomar 10 ml de la solución y colocarlos en un matraz aforado de 100 ml. diluirlos hasta 90 ml con agua destilada. En un segundo matraz se ponen directamente 90 ml de agua y se trata de ajustarle la acidez. A la muestra y al blanco se le agregan 10 gotas de una solución de SnCl_2 (c 10). Agregar 5 ml de la solución de yoduro de potasio al 2% a cada uno. Diluir a 100 ml. Llenar los tubos del electrofotómetro de Fisher con ambas soluciones y hacer la lectura.-

Electrofotómetro de Fisher (Modelo AC).

Este aparato es un instrumento de precisión diseñado

para medir cuantitativamente la transmisión (o absorción) de la luz por varias soluciones o líquidos.-

La luz de la lámpara del fotómetro que es transmitida a través de una solución coloreada cae sobre una célula fotoeléctrica y la corriente generada se mide en un circuito potenciométrico por comparación con la corriente generada en una segunda célula fotoeléctrica iluminada directamente por la misma lámpara fotoeléctrica.-

El porcentaje de luz transmitida por la solución se encuentra por comparación con la luz transmitida bajo idénticas condiciones al ser reemplazada la solución coloreada por agua destilada o solvente puro, la transmisión del cual se toma como 100 %.-

En la figura, A es el control de intensidad. Cuando el instrumento no está en uso el control de intensidad debe estar en posición OFF. Esto apaga la lámpara dentro del aparato y conecta en cortocircuito los terminales del aparato. El botón B sirve para obtener el cero inicial. El disco C en el centro, es el control del dial y el pequeño cilindro D es el botón de la lámpara.-

Sobre el control del dial hallase una ventana transparente, a través de la cual se ve la iluminada escala del dial que presenta dos escalas. La A es la escala logarítmica; la B está dividida en unidades uniformes. G es el galvanómetro por cuya ventanilla se ve la escala traslúcida e iluminada, con una

sola línea y la aguja del galvanómetro γ es el lugar donde se coloca el filtro. La parte trasera a la derecha del aparato alberga la célula fotoeléctrica.-

Al control de intensidad puede colocárselo en diversas posiciones a, b, c, y d de intensidad creciente, ya que no todos los filtros transmiten igual cantidad de luz. El apropiado ajuste de este control produce una condición tal que la luz que finalmente llega a la célula de absorción es constante.-

sobre la plataforma L, que se desliza sobre dos rieles se colocan dos células de absorción, una con la muestra y otra conteniendo el solvente de referencia o agua destilada.-

Operaciones:

- 1) Conectar el aparato con la corriente eléctrica.
- 2) Colocar el filtro adecuado en su lugar. 3) Colocar una célula de absorción con un blanco en el aparato y la solución coloreada en otra célula. 4) Colocar el control de intensidad en la posición designada sobre el filtro. 5) Iluminando la célula con el blanco ajustar el control del dial en tal forma que la lectura del cero se obtiene en la escala A (cero de absorción).
- 6) Empujar la plataforma hacia el fondo del compartimento. Así la célula de absorción con la solución coloreada se halla en el paso de la luz. 7) Buscar la posición del control del dial en la que la aguja del galvanómetro y la línea índice coincidan. Leer en la escala A la posición del dial. 8) conviene ajustar nuevamente el cero con la solución del blanco como control.

escala logarítmica:

En muchos casos la concentración del constituyente coloreado de una solución es una simple función logarítmica del porcentaje de luz monocromática incidente que es transmitida por esa solución (Ley de Lambert-Beer). El aparato poseyendo una escala logarítmica nos evita el uso del papel semilogarítmico.

escala lineal:

Esta escala ha sido construida para medir el porcentaje de transmisión de una luz incidente al través de una solución. Si se desea calcular el coeficiente de extinción de las soluciones puede usarse esta escala. Para mediciones de esta clase, deben ser empleadas células rectangulares (cubetas).

selección de filtros:

N°	F i l t r o		Color de las soluciones a ser usadas con el filtro (en general).
	Color	Banda espectral transmitida	
425 B	azul	425 mμ 4250Å	roja, rosada, anaranjada, amarilla
525 B	verde	525 mμ 5250Å	Violeta, púrpura
650 A	rojo	650 mμ 6500Å	azul, violeta, púrpura, verde

calibración del fotómetro:

Si se ha encontrado que las lecturas en la escala logarítmica A son proporcionales a la coloración del constituyente coloreado (caso del bismuto), es suficiente hallar el factor de calibración. Se prepara un solo tipo con el constituyente coloreado. Se hace la medición usando la escala A y se calcula el factor de calibración del siguiente modo:

Si R : lectura para la solución tipo y

C : concentración de la solución tipo

$$\text{luego } s = \frac{C}{R}$$

La concentración de una solución desconocida se halla multiplicando la lectura hecha sobre la escala A para dicha solución por F o sea:

$$C_x = F \cdot R_x$$

curva de calibración:

si los datos que se obtienen no satisfacen exactamente la ley de Beer, es preferible determinar la curva de calibración. En todos los casos se obtienen datos más fieles. En el presente trabajo se optó por hacer la curva de calibración.

preparación de la solución standard

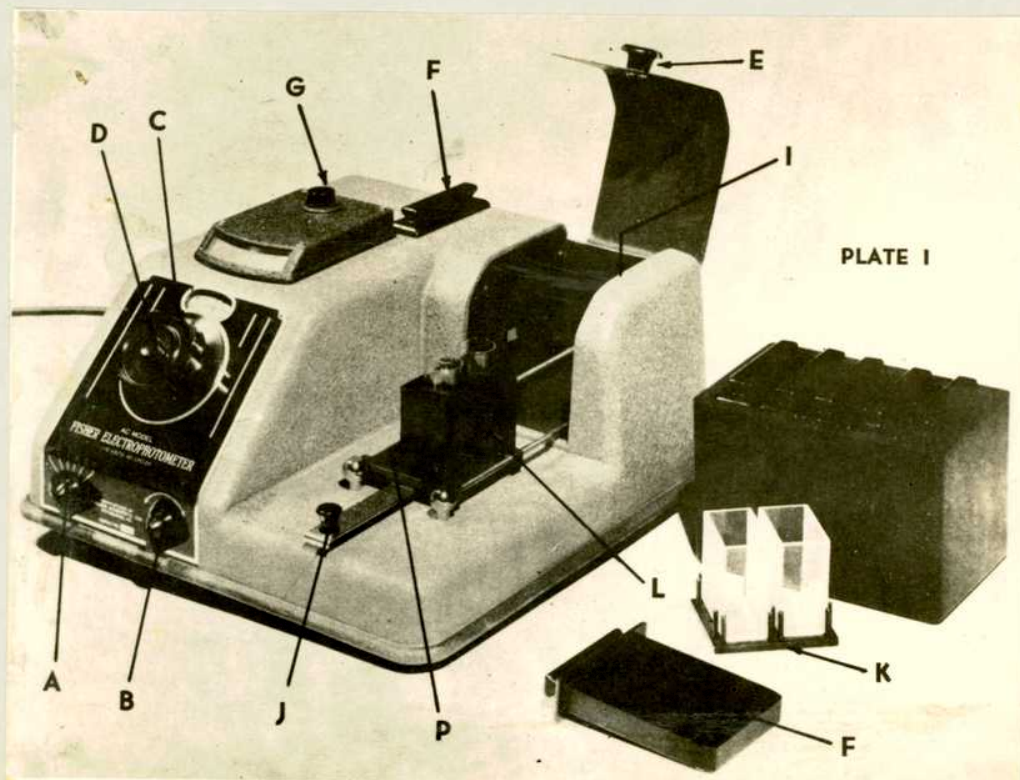
para la calibración se prepara una solución standard disolviendo 0,1 g de bismuto puro en 5 ml de ácido nítrico diluido (1:1) y diluyendo a un litro. debe agregarse suficiente ácido a esta solución para que al diluir el bismuto no precipite como subnitrate. Este standard contiene 0,0001 g o sea 0,1 mg de bismuto por centímetro cúbico. para obtener un standard más diluido se diluyen 50 ml de la solución anterior a un litro con la adición de suficiente ácido nítrico. Esta solución standard diluida contiene 0,005 mg de bismuto por ml.

Se prepara una serie de soluciones que contienen un número creciente de ml. de la solución standard, en la misma forma en que fué explicado para la muestra. -

TABLA DE CALIBRACION

mg de sol. Bi	mg de Bi	Lecturas			Promedio	factor de calibración
		5'	10'	20'		
1	0,1	5,1	5,1	5,1	5,1	0,0196
2	0,2	10,2	10,2	10,2	10,2	0,0196
3	0,3	16,0	15,8	15,8	15,8	0,0190
4	0,4	20,5	20,6	20,4	20,5	0,0195
5	0,5	25,4	25,4	25,4	25,4	0,0196
6	0,6	30,5	30,2	30,2	30,3	0,0198
7	0,7	35,5	35,2	35,2	35,3	0,0198

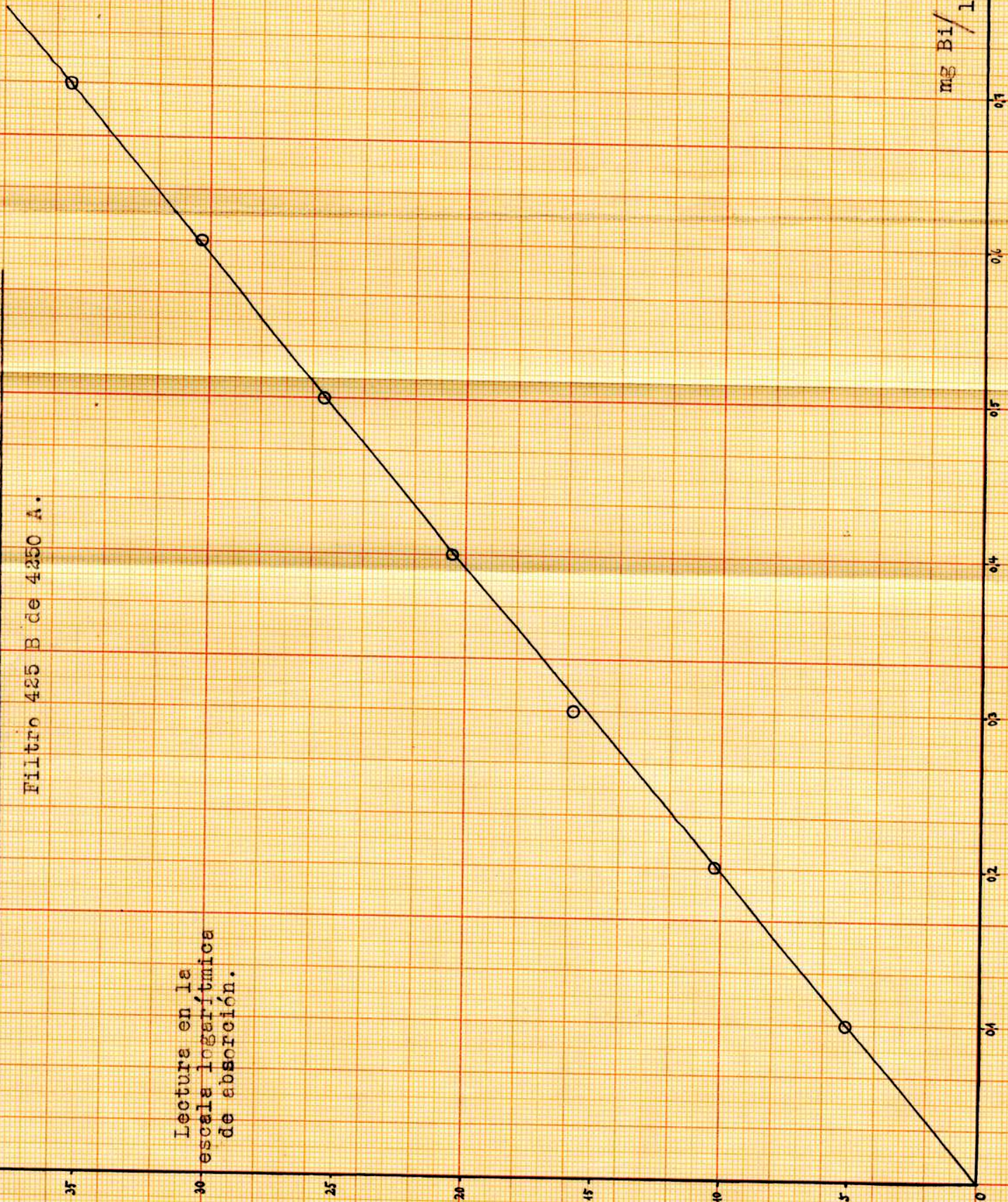
PROMEDIO: 0,0195



Curva de calibración para la determinación de bismuto.

Filtro 425 B de 4250 Å.

Lecture en la
escala logarítmica
de absorción.



RESULTADOS

DETERMINACION COLUMINETRICA DE BISMUTO

A. las primeras dos muestras se les agregaron 35 mg de antimonio y 150 mg de estaño, a las últimas dos se añadieron 230 mg de antimonio y unos 60 mg de estaño.

mg de Bi pesados	mg de Bi encontrados	error absoluto	error relativo %
33,8	34,2	+ 0,4	1,1
	34,2	+ 0,4	1,1
21,1	21,4	+ 0,3	1,4
	21,3	+ 0,2	0,94
35,2	35,0	- 0,2	0,57
	34,9	- 0,3	0,85
18,2	18,0	- 0,2	1,09
	18,1	- 0,1	0,52

error promedio: 0,95 %

VENTAJAS E INCONVENIENTES

En la determinación de estaño y antimonio por coprecipitación con bióxido de manganeso se separan estos elementos junto con arsénico, de casi todas las sustancias que se encuentran comúnmente en aleaciones. Entre las sustancias que impurifican el precipitado tenemos vestigios de cobre y plomo. El procedimiento no conviene para aleaciones que contuvieran hierro.-

Si hay hierro en la muestra, después de precipitar con bióxido de manganeso, habría que disolver con ácido clorhídrico y agua oxigenada. Se precipitan estaño y antimonio con ácido sulfhídrico en medio débilmente ácido. El precipitado es disuelto en ácido clorhídrico y bromo. Este proceso es largo y en este caso no tiene ventajas sobre el método de Blumentahl.-

La determinación de antimonio toma tres a cuatro horas, siendo de utilidad en los casos en que interfieren el cobre u otros elementos. El método de Blumentahl toma 7 horas y otros métodos standardizados para separar cobre de antimonio toman más de un día. Sin embargo para aleaciones sencillas, otros métodos, como el de Osterheld Honegger son más convenientes.-

Para emplear el método estudiado se necesitan unos 50 mg de antimonio; para cantidades muy pequeñas de antimonio es preferible usar otro procedimiento, p.ej: el de Park Lewis.

Una determinación de estaño ocupa cuatro horas y una determinación simultánea de antimonio y estaño seis horas.

El método es particularmente útil para separar estaño de cobre que interfiere o volvería más difícil una determinación exacta. -

La determinación colorimétrica de bismuto como ioduro doble de bismuto y potasio es sumamente recomendable. Cantidades tan pequeñas como 0,01 mg de bismuto (18) pueden determinarse. -

Existen muchas sustancias que interfieren pero son separadas fácilmente. Separar estaño y antimonio toma dos horas; si además hubiera que separar cobre o plomo el método duraría 4 a 5 horas. Generalmente en estas separaciones conviene dejar sedimentar los precipitados de oxiclорuro de bismuto o carbonato básico de bismuto de un día para otro. Además de poder realizarse muy rápido este método es muy exacto. -

ANALISIS DE ALEACIONES

Muestra 1. Analizada por obras sanitarias

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
sn	85	85,56	+ 0,06	0,07
		85,68	+ 0,16	0,19
pb	6	6,06	+ 0,06	1,00
		6,02	+ 0,02	0,33
cu	4,98	-	-	-
pb	4,02	-	-	-

MUESTRA 2. Proveniente de la National Lead Co.

Atención del Sr. Tierney. Entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
sb	48,70	49,60	+ 0,90	1,84
		49,60	+ 0,90	1,84
		50,10	+ 1,40	2,87
sn	19,80	20,2	+ 0,4	2,02
		20,4	+ 0,6	3,03
		20,08	+ 0,28	1,41
pb	30,50	-	-	-
ze	1,00	-	-	-

El hierro interfiere en esta determinación.

MUESTRA 3. Proveniente de la National Lead Co.

Entregada por C.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
zn	80,75	80,61	- 0,14	0,18
		80,98	+ 0,23	0,28
		80,48	- 0,27	0,33
sb	9,50	9,48	- 0,02	0,21
		9,44	- 0,06	0,60
bi	2,50	2,55	+ 0,05	2,00
		2,56	+ 0,06	2,40
cu	4,75	-	-	-
pb	2,50	-	-	-

MUESTRA 4. Proveniente de la National Lead Co.

Entregada por C.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
sb	20	20,40	+ 0,40	2,00
		20,40	+ 0,40	2,00
zn	80	79,75	- 0,25	0,31
		79,77	- 0,23	0,28

MUESTRA 5. proveniente del Bureau of Standards N° 54 A
Entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
Pb	0,21	-	-	-
Sn	88,61	88,40	- 0,21	0,23
		88,14	- 0,17	0,18
Sb	7,32	7,11	- 0,21	2,88
		7,10	- 0,22	3,00
Bi	0,019	0,021	+ 0,002	10,5
		0,022	+ 0,003	15,7
As	0,031	-	-	-
Fe	0,041	-	-	-
Cu	3,75	-	-	-

MUESTRA 6. proveniente de la National Lead Co.
Entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados encontrados %	Error absoluto	Error relativo %
Sn	10	10,02	+ 0,02	0,2
		10,10	+ 0,10	1,0
Pb	90	-	-	-

MUESTRA 7. proveniente del Bureau of Standards N° 53
entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
Pb	78,82	-	-	-
Zn	10,94	10,92	- 0,02	0,18
		10,91	- 0,03	0,27
Sb	10,08	10,24	+ 0,16	1,58
		10,20	+ 0,12	1,19
Bi	0,06	0,086	+ 0,026	43,3
		0,087	+ 0,027	45,0
As	0,02	-	-	-
Fe	0,04	-	-	-
Cu	0,04	-	-	-

MUESTRA 8. proveniente de la National Lead Co.
entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
Zn	20	20,05	+ 0,05	0,25
		20,00	0	0
Pb	80	-	-	-

MUESTRA 9. Proveniente del Bureau of Standards **Nº 53 A**
 entregada por O.S.N.

Elemento	Resultados facilitados %	Resultados hallados %	Error absoluto	Error relativo %
Pb	79,73	-	-	-
Sn	10,23	10,13	- 0,10	0,97
		10,18	- 0,05	0,48
Sb	10,29	10,03	- 0,26	2,52
		10,12	- 0,17	1,65
Bi	0,054	0,069	+ 0,015	27,7
		0,067	+ 0,013	24,0
As	0,069	-	-	-
Fe	0,006	-	-	-
Cu	0,002	-	-	-
Ni	0,006	-	-	-
Ag	0,006	-	-	-

CONCLUSIONES

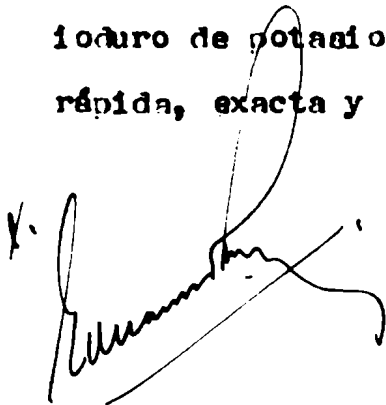
1.- El estaño y el antimonio son arrastrados cuantitativamente por un precipitado de bióxido de manganeso en solución débilmente nítrica. En tal forma se los separa del cobre, plomo plata y cinc que permanecen en solución.-

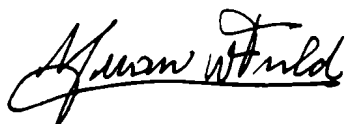
2.- Además del estaño y el antimonio, precipitan el bismuto, en parte el hierro y trazas de cobre y plomo.-

3.- Sobre el precipitado puede determinarse el antimonio por titulación con bromato de potasio y el estaño por iodometría. Para ello se han introducido algunas modificaciones en el modo de proceder del método de Kallmann y Pristera debido a los diferentes inconvenientes antes anotados.-

4.- Se puede separar el bismuto igualmente de los demás elementos por arrastre con bióxido de manganeso y subsiguiente tratamiento con ácido sulfhídrico y polisulfuro de amonio. Finalmente hay que separarlo del manganeso precipitándolo con óxido de cinc y se lo determina pesándolo como oxiclорuro de bismuto. Este procedimiento no es recomendable.

5.- La determinación colorimétrica del bismuto con ioduro de potasio en medio débilmente nítrico es mucho más rápida, exacta y fácil de ejecutar que el método anterior.-

X.




BIBLIOGRAFIA

1. H. Blumentahl - Z. anal. Chem. 74 33-9 (1928)
2. H. Blumentahl - Z. anal. Chem. 78 206-13(1929)
3. H. Blumentahl - Z. anal. Chem. 90 118-21 (1932)
4. H. Blumentahl - Z. anal. Chem. 88 321-4 (1932)
5. Chemiker Nachschuss der Metall u. Erz e.V. Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen u. Metallkunde in N.S.B. D.T. "Analyse der Metalle." 1^{er} Band Schiedsverfahren. Berlin 1942 - págs. 53-54- 397-468-479
6. W.G. Clarke - The Analyst - 56 82-5 (1931)
7. De Roche - Schmidt - Z. anal. Chem. 84 463-5 (1931)
8. Fisher scientific Co - Colorimetric analysis with the AC model Fisher Electrophotometer.
9. Prommes - Z. anal. Chem. 96 280 - 9 (1934)
10. Griffin - Technical methods for analysis - pág. 171
11. Millebrand and Lundell - Applied inorganic analysis. 1948. págs. 52-62, 186-192, 221-240.
12. S. Kallmann and F. Pristera - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13 8-11 (1941).
13. Lunge Berl. chemisch technische Untersuchungsmethoden - Berlin 1910 (vol. III) págs. 641-2, 684-5, 691-2.
14. Mellor. Quantitative inorganic analysis
15. Osterheld u. Honnegger. Helv. Chem. Acta 2 398-414 (1919)
16. Park and Lewis - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5 182-3 (1933)

17. Scott. - Standard methods of chemical analysis. 1939 -
págs. 74-5, 151-3, 302-3, 1349-51, 1376-7, 1387-9.
18. P. D. Snell - colorimetric methods of analysis. 1945 -
págs. 212-5.
19. S. Sutton - volumetric analysis phil. 1935 págs. 172-8,
190-6, 353-9.
20. Thorpe - Enciclopedia de química industrial 1921 - T.I.
págs. 591-2; T.III pág. 220-1.
21. Ullmann - Enciclopedia de química industrial. vol. 6 -
págs. 44-6, 50. vol. 7 págs. 337, 351-4.
22. Willard and Dohl. Advanced quantitative Analysis 1943
pág. 325 ; 355-7
23. H. W. Winkler - Einfache Untersuchungsverfahren für das
chemische Laboratorium 1931 págs. 126-8.
24. J. H. Yoe photometric chemical analysis vol. 1. Colorime-
try - págs. 131-2
25. G. Brennecke; N. Furman; K. Pajans, etc. newer methods
of volumetric chemical analysis. 1938 - págs. 98-104.