Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de germanio

Alonso, Esteban

1953

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:
Alonso, Esteban. (1953). Determinación colorimétrica de germanio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0777_Alonso.pdf

Cita tipo Chicago:
Alonso, Esteban. "Determinación colorimétrica de germanio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0777_Alonso.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

FCEN-BA.

" DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO"

Por

E S T E B A N A L O N S O

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

TESIS: 777

- 1953 -

MINISTERIO DE EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Buenos Aires, 17 de diciembre de 1953.

Pase a la Comisión examinadora Grupo VII, tenga a bien considerar la tesis presentada por [illegible]mno de la carrera del Doctorado en Química, señor Alonso.

FCEFN-BA

Dr. ALBERTO GRACIA
Decano

Ing. ALBERTO BONNESSERRE
Secretario

Bs. As., Diciembre 21 de 1953
La Comisión examinadora procedió a considerar la tesis y resuelve aceptarla

Arnaldo Ruffini

E. Alonso - DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO.

TELA NEGRA

TESIS

777

TESIS 777

La realización del presente trabajo se debe a la sugerencia e iniciativa del Dr. A.E. Cairo, dado el interés e importancia que en la actualidad ha tomado la investigación del Germanio con vistas a su industrialización.

La supervisión técnica del mismo estuvo a cargo del Dr. J.M. Bach, a quien deseo expresar aquí mi más profundo reconocimiento.

Debo destacar además mi agradecimiento al Capitán Pedro E. Iraolagoitia, Director de la Dirección Nacional de la Energía Atómica, en cuyos Laboratorios se realizaron las investigaciones, quien en todo instante alentó la realización de las mismas.

E. ALONSO.

S U M A R I O

I) Introducción: importancia actual del Ge.-

II) Métodos para valoración del Ge.

III) Método Hematoxilina oxidada; aplicaciones , ventajas e inconvenientes.-

Método renilrluorona, aplicaciones, ventajas e inconvenientes.-

IV) Aplicación a la determinación de Ge en carbon de Rio Turbio.

V) Conclusiones.-

VI) Bibliografía.

- - - - -

INTRODUCCION

El Germanio fué descubierto por Winkler en 1886 en el mineral argirodita, $S_2Ge.4SAg_2$.

Se lo halla en pequeñas cantidades en la euxenita, en algunos minerales de Zn y en las cenizas de algunos carbones. Se lo extrae generalmente aprovechando la volatilidad de su cloruro.

El Ge y algunas de su aleaciones se comportan como semiconductores;,esta propiedad sumada a otras anomalías en su comportamiento eléctrico y magnético, lo han hecho indispensable en la construcción de numerosos implementos componentes de circuitos eléctrónicos.

La concentración en que se halla el Ge en sus minerales es en general sumamente baja, de manera que su costo de produccion resultaría prohibitivo, se ha encontrado sin embargo que durante la combustión de carbones germaníferos, el Ge se concentra en las cenizas y en los polvos de chimeneas, que de esta manera se convierten en la mejor fuente de obtención industrial.

En el presente trabajo se han estudiado los diversos métodos existentes para la determinación de Germanio, y en forma especial su dosaje colorímetrico en carbones, cenizas y polvo de chimeneas.

METODOS ANALITICOS PARA LA VALORACION DE GERMANIO

VENTAJAS E INCONVENIENTES

A continuación se detallan los distintos métodos existentes hasta el presente para la valoración de Ge.

METODOS CUALITATIVOS:

Dos han sido los caminos seguidos para aislar el Ge de otros elementos con fines a su identificación:

a) Destilación como haluro de Ge (IV).

b) Precipitación con reactivos orgánicos o inorgánicos.-

PROCEDIMIENTO DE DESTILACION:

Si se procede a destilar una mezcla compleja, en solución de HBR, el destilado contiene junto con el Ge, As y Se y vestigios de Sb y Sn. El Se se elimina por reducción con clorhidrato de Hidroxilamina o SO_2; el As es eliminado de la solución que contiene Ge por destilación de la misma, en HCl concentrado en presencia de un oxidante (corriente de cloro) para mantener el As al estado pentavalente no volátil.

Este procedimiento puede detectar 0,5 miligramos de Ge en 100 gramos de As_2O_3.

PROCEDIMIENTO DE PRECIPITACION:

I) PRECIPITACION COMO S_2Ge:

Los minerales conteniendo Ge y As son fundidos con CO_3N y S. El As se precipita luego de una solución ácida diluída como

sulfuro o como arseniato amónico magnésico, mientras el Ge es recuperado de una solución clorhídrica concentrada como S_2Ge.

El método detecta hasta 0,005 mg en 1mg de muestra.

II) REDUCCION CON HIPFOSFITO DE SODIO:

Los compuestos de Ge (IV) son reducidos por el PO_2HNa_2 al estado de Ge (II) soluble, mientras que el As pasa a As° insoluble, que es eliminado por filtración.

III) El Ge se presenta frecuentemente como una impureza en compuestos de Zn y se procede a su separación por medio de una reducción con polvo de Zn, que lleva el Ge a Ge° quedando los compuestos de Zn en solución.

IV) La reducción con hidrógeno da un espejo de Ge similar al del As en el ensayo de Marsh.

V) Otro método de precipitación incluye el agregado de $Fe(CN)_6K_4$, que forma con el de Ge un precipitado blanco al cual se le atribuye la siguiente fórmula: $(GeO)_2Fe(CN)_6.2H_2O$.

VI) Otras pruebas cualitativas para Ge son: precipitación con tanino, que variando las condiciones de dicha precipitación puede servir para separarlo de muchos otros elementos.

El SeH_2 da con el Ge un precipitado amarillo en solución acuosa de formaldehído de composición desconocida, teniendo esta prueba una sensibilidad de 0,2 p.p.m.

REACTIVOS ORGANICOS:

Podemos decir , que en general el Ge es precipitado por reactivos aromáticos que tengan dos grupos oxhidrílicos en posición orto y teniendo en posición para, respecto de uno de los oxhidrilos, un grupo capaz de producir en medio ácido, un cambio prototrópico que favorezca la ionización del grupo fenólico opuesto a él. Incluídos en este grupo especial de núcleo aromático se hallan los hidroxiazobencenes, trifenilmetanos, ozaxinas, Bases de Schiff y numerosos colorantes vegetales.

La reacción del ión Ge (IV(con la fenilfluorona (9, fenil-2,3,7, trihidroxi-6 fluorona), es la más simple y la más específica de todas las reacciones propuestas para el Ge.

Se preparan los papeles de prueba sumergiéndolos en una solución al 0,05 % de fenilfluorona en alcohol. La solución a ensayar es acidificada a un pH 1 con HCl y una gota es colocada sobre el papel y es tratada con una gota de HNO_3 concentrado; un color rosa indica la presencia de Ge.

En esta reacción interfieren los iones fuertemente oxidantes tales como $CrO_4^{=}$, MnO_4^- o Ce (IV).-

Otros reactivos orgánicos son la alizarina S, quinalizarina, paranitrobenceno azocromotrópico, purpurina.

Además los polialcoholes, como gliceria y manita, forman ácidos complejos con el ácido metagermánico cuya fórmula es GeO_3H_2.

Estos ácidos complejos se encuentran más ionizados que el ácido metagermánico original y la presencia del Ge se de-

tecta, por lo tanto, por un descenso en el pH de la solución resultante.

EL MoO_4H_2 COMO REACTIVO DEL Ge:

Los germanatos se combinan con el MoO_4H_2 para formar el ácido molibdogermánico: $Ge(Mo_2O_7)_6H_8$. Cuando este compuesto se trata con bencidina, el color del producto de reducción-azul de molibdeno- es reforzado por el color del producto de oxidación-azul de bencidina-, siendo la combinación de los dos colores lo que hace muy sensible el ensayo.

En esta reacción interrieren iones tales como Sn, Fe, As que reducen el Mo y aniones como ser $AsO_4^{\equiv}$, $SiO_4^{\equiv}$, $PO_4^{\equiv}$ que se combinan con el Mo.

METODOS CUANTITATIVOS

Los métodos cuantitativos los podemos dividir en:

METODOS GRAVIMETRICOS
" VOLUMETRICOS
COLORIMETRICOS
" ESPECIALES

Todos estos métodos están basados en una separación previa del Ge, por destilación en HCl concentrado en forma de Cl_4Ge, determinándose éste en el destilado.

METODOS GRAVIMETRICOS:

El GeO_2 es la forma más usual de pesada en estos métodos.

I) El Ge se puede precipitarse como S_2Ge, efectuándose esta precipitación en medio fuertemente ácido, lo cual puede aprovecharse para eliminar por medio de una precipitación previa de los cationes del segundo grupo, complejándolo con exálico o florures.

El S_2Ge se convierte para su pesada GeO_2 por calcinación directa, pero este procedimiento no es conveniente debido a la formación de GeO volátil; la oxidación directa con HNO_3 concentrado no es aconsejable por estar expuestaa pérdidas mecánicas por proyecciones y también por formación de GeO.

También se ha ensayado convertir el S_2Ge en GeO_2 por oxidación con H_2O_2 y la hidrólisis con vapor de agua.

II) El ion Ge (IV) es precipitado cuantitativamente por una solución de tanino al 5%, dando un precipitado blanco, floculento, que luego es convertido en GeO_2 por calcinación directa.

III) Con ácido oxálico forma el Ge un complejo cuya fórmula es Ge (OX) $3H_2$, y la adición a una solución de Ge en ácido oxálico de 5,6-benzoquinoleína produce un precipitado no estequiométrico, pero que puede transformarse en GeO_2 y ser así pesado.

Cualquiera sea el método de obtención del GeO_2 este es secado primero a 100°C, pero como a esta temperatura no es eliminada totalmente el H_2O se aconseja su calcinación a 900°C- 1000°C.

Asimismo cuando se calcina con el papel de filtro el GeO_2, hay que evitar la reducción por la consiguiente pérdida como GeO.

IV) Cuando a soluciones acuosas de iones Ge (IV), se agrega

una mezcla de SO_4Mg, $SO_4(NH_4)_2$ y HNO_3 concentrado, se obtiene un precipitado de ortogermanato de magnesio: GeO_4Mg_2.-

Este procedimiento está sujeto a serias causas de error debido a la coprecipitacion de $(OH)_2Mg$.-

V) La precipitación de sales de los ácidos molibdogermánico o tungstegermánico por bases orgánicas tales como piridina, cinconina, 8-quinolinol o hexametilentetramina dan formas para la pesada con factores gravimétricos favorables.

En la tabla siguiente se indican las temperaturas límites entre las cuales las distintas formas gravimétricas tienen composición constante.

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS FORMAS GRAVIMETRICAS

REACTIVO	PRECIPITADO	FORMA GRAVIMETRICA	INTERVALO DE TEM COMPOSICION CTE.
SH2	S2Ge	GeO2	410-946
Mg ++	GeO4Mg2	GeO4Mg2	280-814
Tanino	Tanato de Ge	GeO2	900-950
Hexametilen-tetramina.	B4(GeMo12O40)	GeO2.12MoO3	440-813
Piridina	"	"	429-813
Oxina	"	GeO2.12MoO3.B4	50-115
Cinconina	No Estequiometrico	Indeterminado	450-900

- - - - - - - - -

METODOS VOLUMETRICOS:

I) Los iones Ge(IV), forman con el manitol un complejo-manitogermánico-que se comporta como un ácido monovalente cuando el mismo es titulado con OHNa.

Este método se puede emplear convenientemente cuando se efectua una separación previa de Ge como sulfuro.

Si se trata el complejo manitogermánico con una mezcla de IK y IO3K, en presencia de electrolitos fuertes, libera Iodo cuantitativamente, permitiendo así su titulación con tiosulfato.

II) Otro método iodométrico incluye la precipitación del oxinato del ácido germanomolíbdico, su disolución en una mezcla de HCl y alcohol etílico, y tratamiento de la solución obtenida

con un exceso de solución de bromuro-bromato, seguido por IK, lo que ocasiona una liberación de iodo que es titulado con una solución standard de tiosulfato de sodio.

III) El GeO_2 en solución acuosa es transformado cuantitativamente en tiodigermanato, ya sea por el SH_2 o el SK_2 en solución buffer de acetato, según la siguiente ecuación:

$$2\ Ge(OH)_4 + 6\ SH_2 + 2\ CH_3.COOK \longrightarrow Ge_2S_5K_2 + 2\ CH_3.COOH + 8\ H_2O$$

Este tiodigermanato es oxidado con un exceso de solución standard de iodo, procediéndose luego a titular dicho exceso de iodo.

Altas concentraciones de iones cloruros y la presencia de electrolitos fuertes causan en este método apreciables errores.-

IV) Cuando sólo se desea un valor aproximado, se pueden reducir las sales de Ge (IV) a Ge(II) con Zn en SO_4H_2 al 25% y luego titular con MnO_4K o BrO_3K.

METODOS COLORIMETRICOS:

I) El color amarillo del complejo molibdogermánico, sigue la ley de Beer en concentraciones de hasta 40 mg. de Ge por litro; y su comparación con el color de standards conocidos permite la determinación de cantidades de Ge tan pequeñas como 1 p.p.m.

El método requiere una preparación de las muestras, interfiriendo los fosfatos y silicatos con la determinación.

II) La reducción del complejo molibdogermánico a azul de molibdeno, aumenta la sensibilidad del método anterior.

La ley de Beer es válida para soluciones de azul de molibdeno en concentraciones de hasta 15 microgramos de Ge por ml, siendo la intensidad del color menor que la teórica para altas concentraciones.

Este método es aplicado a minerales silícicos conteniendo pequeñas cantidades de Ge.

III) La hematoxilina oxidada forma con el Ge un complejo de color púrpura, poseyendo la ventaja que otros elementos forman heteropoliácidos que no interfieren en la reacción.

Este método es convenientemente aplicable en el rango de 0,08 a 1,6 p.p.m de Ge.

IV) La renilfluorena forma con el Ge un complejo rosado específico, existiendo una separación preliminar de Ge por destilación de soluciones de HCl, que cumple la ley de Beer para concentraciones de hasta 1 p.p. m. de Ge.

METODOS ESPECIALES:

PROCEDIMIENTOS ESPECTROGRAFICOS:

Se ha estudiado el espectro de arco del Ge, con vista a su determinación cuantitativa, entre 2198-4686Å, siendo la cantidad de Ge estimada por la aparición de las varias líneas del mismo.

Cuando se encuentra presente sólo trazas de Ge debe

efectuarse previamente una concentración del mismo. Han sido determinadas por este procedimiento cantidades del orden de 1 microgramo de Ge en 1 gramo de uranio y hasta 5% de Ge en minerales de SZn.

Si se trata de minerales o rocas que contengan sustancias extrañas capaces de formar silicatos, se hace necesario una separación previa del Ge.

La espectroscopia con rayos X no ha sido adaptada aún a determinaciones cuantitativas, pero en estudios cualitativos se h observado algunas líneas de Ge.

PROCEDIMIENTOS POLAROGRAFICOS:

El CL4Ge se reduce en el electrodo gotero de Hg en dos pasos; indicando la reducción a Ge (II) y luego su reducción a m tal. En presencia de HF u oxálico, no se observa la primer onda (Ge IV a Ge II): pero si la reducción a metal.-

El potencial de media onda es de 0,45 a 0,6 volts en H 6N y en una concentración de 10^{-4} molar de Ge(II), siendo dependie te de la acidez y de la concentración de Ge.

El mejor procedimiento parece ser la reducción de Ge (IV) a Ge(II) con hipofosfito de sodio.

- - - - - -

M E T O D O S

C O L O R I M E T R I C O S

D E S A R R O L L A D O S

METODO DE LA HEMATOXILINA OXIDADA

FUNDAMENTOS:

La hematoxilina calentada con H_2O_2 produce un reactivo estable, adecuado para la determinación colorimétrica del Ge. La reacción entre la hematoxilina oxidada y el Ge produce un compuesto insoluble de la forma $Ge(Ht)_2$, pero debido al agregado de gelatina se obtiene una suspensión que se muestra adecuada para la medición de color. El pH debe mantenerse en 3,2 con burrer ítalato. El límite óptimo de concentración para este método es de 0,4 a 1,2 p.p.m.

El Ge puede separarse de la mayor parte de los otros elementos por destilación en medio clorhídrico o sulfúrico.

Utilizando la destilación en HCl, se obtiene un destilado muy rico en electrolitos debido a la gran cantidad de ácido que destila, que no es adecuado para la aplicación del método. En este caso el Ge debe extraerse cuantitativamente de HCl 10 N con Cl_4C y luego se efectua una nueva extracción con H_2O, aplicándose el procedimiento colorimétrico al extracto acuoso evaporado.

La destilación con H_2SO_4 se mostró satisfactorio en muchos casos, puesto que sólo una muy pequeña cantidad de HCl es arrastrada con el Ge; pero en este caso se observa alguna interferencia con Sn,Pb e Sb.

Muchos otros elementos no dan ninguna interferencia con uno u otro procedimiento para la separación y determinación del Ge.

INTERFERENCIA DE OTROS ELEMENTOS.

Se probaron una serie de elementos para comprobar su interferencia en ambos métodos: As, Se, Sb, Sn, Al, Fe, Cu, Zn, Cr, Hg, Mn, Si, Pb, Bi, Cd, Ti, Te, y Mo.-

El As no interfiere en ninguno de los dos métodos, aunque se supone que destila cuantitativamente, y aunque tambien se extrae en forma cuantitativa con Cl4C no forma ningún compuesto coloreado con la hematoxilina. Esta es otra gran ventaja de este método, puesto que aunque es posible separar Ge y As por destilación, este paso no es necesario aquí.

El Sb no interfiere en la destilación con Hcl, pero da resultados altos en el método de destilación con H2SO4, probablemente por codestilación forma un complejo coloreado con la hematoxilina.

La presencia de Sn o Pb causa bajos resultados en el método sulfúrico, pero no interfieren en el método clorhídrico. En el caso del Pb este resultado bajo se debe a la absorción del Ge en el SO4Pb producido.

Se encontró que no interfiere ningún otro elemento.

En el presente trabajo se utilizará para la separación del Ge, la destilación en medio clorhídrico.

REACTIVOS

I) SOLUCIONES DE DIOXIDO DE GERMANIO.

Se utilizó para la preparación de las soluciones GeO_2, espectrograficamente puro de Johnson, Mattey & Co. Londres.

0,2279 gramos de GeO_2 fueron disueltos en agua y llevados a 100 ml. Esta solución contenía por lo tanto 2,279 mgr. de GeO_2 por ml.

En una última standardización de esta solución, efectuada por evaporación de una parte alícuota en crisol de platino y calcinada a 900°C y pesado como GeO_2 dió los siguientes resultados:

1°. DETERMINACION:

CRISOL N° 7 + GeO_2	: 5.3842 gr.
TARA CRISOL N° 7	: 5.3733 gr.
	0,0109 gr.

2°. DETERMINACION:

CRISOL N° 8 + GeO_2	: 5.9264 gr.
TARA CRISOL N° 8	: 5.9155 gr.
	0,0109 gr.

3°. DETERMINACION:

CRISOL N° 7 + GeO_2	: 5.3842 gr.
TARA CRISOL N°7	: 5.3732 gr.
	0,0110 gr.

4°. DETERMINACION:

CRISOL N° 8 + GeO_2	: 5.9265 gr.
TARA CRISOL N°8	: 5.9154 gr.
	0,0111 gr.

En las cuatro determinaciones anteriores se utilizaron 5 ml

de solución que contenía 2,279 mgr. de GeO_2 por ml.

La solución contiene como promedio de las cuatro determinaciones:

2,19500 mgr. GeO_2/ml.

1,5234 mgr. Ge/ml.

II) HEMATOXILINAOXIDADA:

Para preparar este reactivo se disolvieron 5 gramos de hematoxilina (G.T.Gurr. Londres) en una mezcla de 500 ml. de agua y 200 ml de alcohol etílico al 95% , agregándolo 20 ml de H_2O_2 al 5%. Esta solución fué calentada 15 minutos en un baño maría a ebullición y luego de enfriar se llevó a 1 litro con agua.

La acción del H_2O_2 sobre la hematoxilina puede producir hematina, pero no constituye este ningún inconveniente, dado que la hematina da un color similar a la hematoxilina con soluciones de Ge.

III) BUFFER pH 3,2:

Este buffer fué preparado mezclando 250 ml de biftalato de potasio 0,1N y 73,5 ml de HCl 0,1 y llevando a 500 ml con agua.

El valor del pH de este buffer fué comprobado con un potenciómetro.

IV) GELATINA AL 1 %

Se procedió a disolver 1 gramo de gelatina en 100 ml. de agua caliente, habiéndosele agregado un cristal de timol como preservativo.

V) TETRACLORURO DE CARBONO:

El producto quimicamente puro fué destilado.

VI) ACIDO CLORHIDRICO CONCENTRADO:

Se procedió a extraer 500 ml de HCl quimicamente puro con 100 ml de Cl_4C redestila do. No se sabe que impurezas se eliminan con esta extracción, pero el ácido así tratado da resultados más consistentes.

TECNICA

DETERMINACION DE GERMANIO EN CARBON:

La facilidad con que el Ge pudo ser determinado en polvo de chimenea, alentó los intentos de determinar el contenido de Ge en carbón y coke.

El contenido de Ge de los llamados carbones germaníferos, parece ser del orden 10 p.p.m, algunos investigadores han calcinado previamente el carbón para concentrar el Ge.

I) ATAQUE DE LA MUESTRA:

El procedimiento usado para la descomposición de l muestra fué similar al utilizado por Eshka para la determinación de azurre.

Se utilizó sólo CO_3Na_2 en lugar de la mezcla usual Mg, que se requiere para fundir el residuo remanente de la destr ción de la materia carbonosa. Esta destrucción fué efectuada a 600°C, en cambio de los 800°C acostumbrados, para prevenir pérdidas por volatilización del GeO, que parece ser volátil a 700°C.

METODO DE CALCINACION CON CO_3Na_2:

Pesar en un crisol de platino, 0,5 gramos de la mue previamente molida por malla 120 y mezclar intimamente con 1,5 gr mos de CO_3Na_2. Cubrir esta carga con otros 0,5 gramos de CO_3Na_2, colocar el crisol descubierto en una mufla y permitiendo el acceso de aire llevar la temperatura a 600°C por un periodo de cerca de

una hora. Mantener esta temperatura por una hora y media o más si la materia carbonosa es aún visible; sacar el crisol de la mufla; agitar el contenido del crisol y colocarlo nuevamente por otra hora en la mufla para destruir las últimas trazas de carbono. Fundir el contenido del crisol; al fundido frío añadirle cerca de 10 ml. de agua caliente y dejar el crisol en el baño a baja temperatura hasta que el fundido esté completamente desintegrado; enfriar el crisol bajo la canilla y transferir el contenido al balón de destilación. Agregar al crisol 8 ml de HCl diluido (1:1) y agitar para disolver cualquier partícula sólida aún adherida al crisol y luego transferir la solución ácida al resto de la solución contenida en el balón de destilación.

II) SEPARACION DEL GERMANIO DE OTROS ELEMENTOS:

DESTILACION CON ACIDO CLORHIDRICO.

El CO_2 proveniente de un cilindro, purificado por pasage a través de lana de vidrio, SO_4H_2, concentrado y solución de MnO_4K, se hace burbujear por el tren de destilación del aparato de la fig. (1). Una parte de la corriente de CO_2 se desvía para eliminar los vapores en el espacio muerto de la parte superior del balón.

Después que la muestra con Ge fué colocada en el balón, se conecta el tren de destilación, se hace pasar una corriente de gas y se añade 20 ml de HCl concentrado por el embudo.

La destilación se mantiene por 45 minutos a la temperatura de ebullición del sistema, que eventualmente alcanza los 112°C, hasta que el nivel del líquido en el balón de destilación llegue

Fig. I

por debajo del extremo inferior del tubo de burbujeo.

Los vasos receptores del aparato fueron enfriados con hielo. Para asegurarse que la destilación es total y que se recogió todo el Ge en el destilado, se ensayó el residuo del frasco y el contenido del tercer recibidor.

MUESTRAS QUE CONTIENEN MILIGRAMOS DE GERMANIO:

Para muestras que contenian varios miligramos de Ge se usaron en cada de los dos primeros recibidores 50 ml. de agua, para recoger el destilado; agregándose un exceso de OHNH4 concentrado mientras se mantenían dichos recibidores en hielo, y la solución se evaporó y llevó a volumen, tomándose una parte alicuota para la determinación colorimétrica.

Las soluciones en HCl de Ge no pueden ser evaporadas a baño maría, aún en presencia de ácido oxálico como complejante, pues se pierde la mayor parte del Ge por volatilización.

MUESTRAS QUE CONTIENEN MICROGRAMOS DE GERMANIO:

El método anterior no se pudo aplicar a muestras conteniendo microgramos de Ge, donde todo el destilado, más que una parte alicuota, debía usarse para la determinación colorimétrica, puesto que la neutralización con OHNH4 concentrado produciría más CLNH que el que se disuelve en 5 ml de agua, que es el volumen que se toma para la colorimetría.

Por este motivo se necesitaba un método que usara menos HC en la destilación o disminuyese parte de él en el destilado. Sobre esta última posibilidad algunos autores intentaron la precipita-

ción del Ge como S_2Ge y su redisolución en H_2O_2 amoniacal, obteniéndose resultados satisfactorios con cantidades de Ge superiores a 50 mgr. dando en cambio bajos resultados con muestras de menor contenido. Se intentó tambien efectuar la precipitación del HCl con CO_3Ag_2, o su eliminación por cambio de anión (Amberlita I-R 4) pero no fué satisfactorio por que gran parte del Ge que daba absorbido en el ClAg o en la resina.-

EXTRACCION CON TETRACLORURO DE CARBONO:

En este trabajo se efectuó en el destilado una extracción con Cl_4C tendiente a evitar que la gran cantidad de electrolítos que destila no hagan adecuada la aplicación del método.

Si bien no se produce una extracción mensurable con Cl_4C en HCl 4N, el coeficiente de partición es de aproximadamente, 0,1 en HCl 5N, 1,2 en HCl 8N y cerca de 4,9 en HCl 10N.

Si c_0 es la concentración inicial del Ge en un volumen V de HCl 10N, la cantidad total de Ge a extraer será $c_0 \cdot V$.

Agregando un volumen V' de Cl_4C, después del equilibrio será c_1 su concentración en HCl 10N y c_1' en el solvente.

El coeficiente de partición (D) será: $D = \frac{c_1'}{c_1}$

$$y \; c_0 \cdot V = c_1 \cdot V - c_1' \cdot V'$$

$$c_1 = \frac{c_0 V}{V + DV'}$$

Separando el solvente y repitiendo la operación con el mismo volumen de solvente puro, después de n operaciones de este genero la concentración c_n del Ge en el HCl 10N será:

$$cn = c_o \left(\frac{V}{V + D\,V'} \right)^n$$

Un simple cálculo muestra que cuatro extracciones efectuadas sobre 40 ml. de HCl 10N con porciones de 20 ml de Cl4C recuperaría el 99,3% del Ge.

En la práctica esta serie de extracciones conducen a una recuperación cuantitativa, por lo menos en lo que este método colorimétrico puede detectar.

EXTRACCION ACUOSA:

Si los 80-90 ml del extracto de Cl4C, se agitan mecanicamente con 100 ml de agua, la recuperación del Ge es del 86% en dos horas y media y cuantitativamente en cuatro horas.

PROCEDIMIENTO:

Para muestras conteniendo microgramos de Ge, se efectuó la destilación como se describió anteriormente, usando 20 ml de Cl4C y 6 ml de HCl concentrado en el primer receptor; 20 ml de Cl4C en el segundo y agua en el tercero para servir de trampa al HCl.

Despues de la destilación, el contenido del segundo receptor y la capa de Cl4C del primero se transfieren al frasco esmerilado de la figura (II), que contiene 100 ml de agua. El condensador y el segundo receptor se enjuagaron con Cl4C. Se agregaro

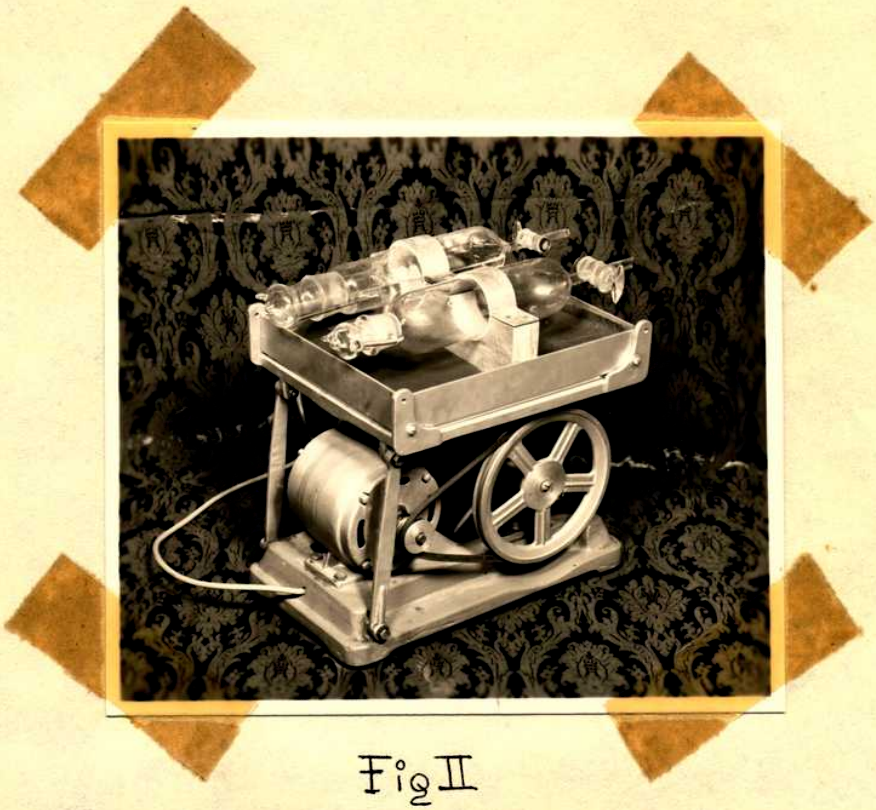


Fig II

luego 20 ml de HCL concentrado al primer recibidor para mantener la normalidad en 1ON y se efectuaron tres extracciones más con 20 ml de Cl4C cada una.-

Todos los lavados y extracciones se llevaron al frasco esmerilado, agitándosele mecanicamente durante cuatro hora a una velocidad tal que las fases se mantuvieron íntimamente mezcladas durante ese tiempo.-

La fase acuosa se llevó a un vaso, se alcalinizó con OHNH4 concentrado, se evaporó a 5 ml, y se efectuó la colorimetría.-

En todas las destilaciones se realizó un blanco repitiendo todo el procedimiento sin Ge.-

COLORIMETRIA

Las medidas de absorción de las soluciones se efectuaron en un fotocolorímetro Hilger.

EFECTO DEL pH:

La homatexilina actúa como un indicador y sólo en el intervalo de pH 2 a 4,5 su color es suficientemente suave como para no interferir con el del cimplejo que forma con el Ge.

Se efectuó un ensayo con una muestra conteniendo Ge cuyo pH era de 5,1 y se vió que desarrollaba muy poco color, mientras que la misma solución con un pH de 2,5 desarrollaba un colo púrpura intenso.

Por esta causa es que las medidas absorciométricas fueron efectuadas en el pH 3,2.-

El color del complejo se desarrolla lentamente, pero en un intervalo de 45 minutos entre la mezcla de la solución de Ge y reactivo y su dilución final, es suficiente para obtener un color de intensidad constante.

La solución no se decolora apreciablemente después de la dilución, pero sin embargo las lecturas se efectuaron inmediatamente después de la dilución final.

PROCEDIMIENTO FINAL PARA LA DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO CON HEMATOXILINA OXIDADA

A 5 ml de la solución de Ge, a un pH de 2-4, colocados en un matraz aforado de 25 ml, se le añade 1 ml de solución al 1% de gelatina y 1 ml del reactivo hematoxilina oxidada. Después de 45±1 minutos, la solución fué diluída a 25 ml con buff pH 3,2 y la absorción fué determinada contra un blanco conteniendo el buffer en cambio de solución de Ge, con el filtro elegido para tal fin.

ELECCION DEL FILTRO:

Para efectuar la elección del filtro que se utilizó en las medidas absorciométricas, se prepararon tres soluciones standards, siguiendo para ello tan cuidadosamente como era posibl el procedimiento analítico.

PRIMERA SOLUCION: (I)

Contenía en forma aproximada el máximo de

de concentración (c) probablemente a ser examinado por el método.

SEGUNDA SOLUCION: (ii)

Contenía exactamente la mitad de c.-

TERCERA SOLUCION: (iii)

Era escasamente inferior en concentración a la solución más diluida que iba a ser examinada y era además una parte alicuota de (c).-

Aplicando este método para la elección del filtro dos casos podian presentarse:

a) Si para un filtro particular, la lectura de (ii) es exactamente la mitad de (i) y la de (iii) es una parte alicuota tambien de (i), este filtro podría ser usado para la determinación.

b) Si para todos los filtros, la lectura para la solución (ii) no es la mitad que para la solución (i) se representan los tresgrupos de datos separadamente, con las lecturas como ordenadas y las concentraciones como abcisas. Cada gráfico será una línea curva. Se elegirá para la medición el filtro correspondiente a la curva que posea la mayor pendiente.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES:

Para preparar las tres soluciones se partió de la solución de Ge standardizada por calcinación y pesada del GeO_2.-

Como habíamos visto esta solución (A) contenía:

Sol. A : 1.523,4 γ Ge/ml.

Se tomó 1 ml de esta solución y se llevó a volumen en un matraz aforado de 1 litro. con buffer biftalato pH 3,2:

Sol. (i) : 1,52 γ Ge/ml.

De esta solución se preparó (ii) cuya concentración era aproximadamente la mitad de (i):

Sol. (ii) : 0,76 γ Ge/ml.

La solución (i) se diluyó con buffer biftalato al quinto y se obtuvo (iii);

Sol. (iii) : 0,30 γ Ge/ml.

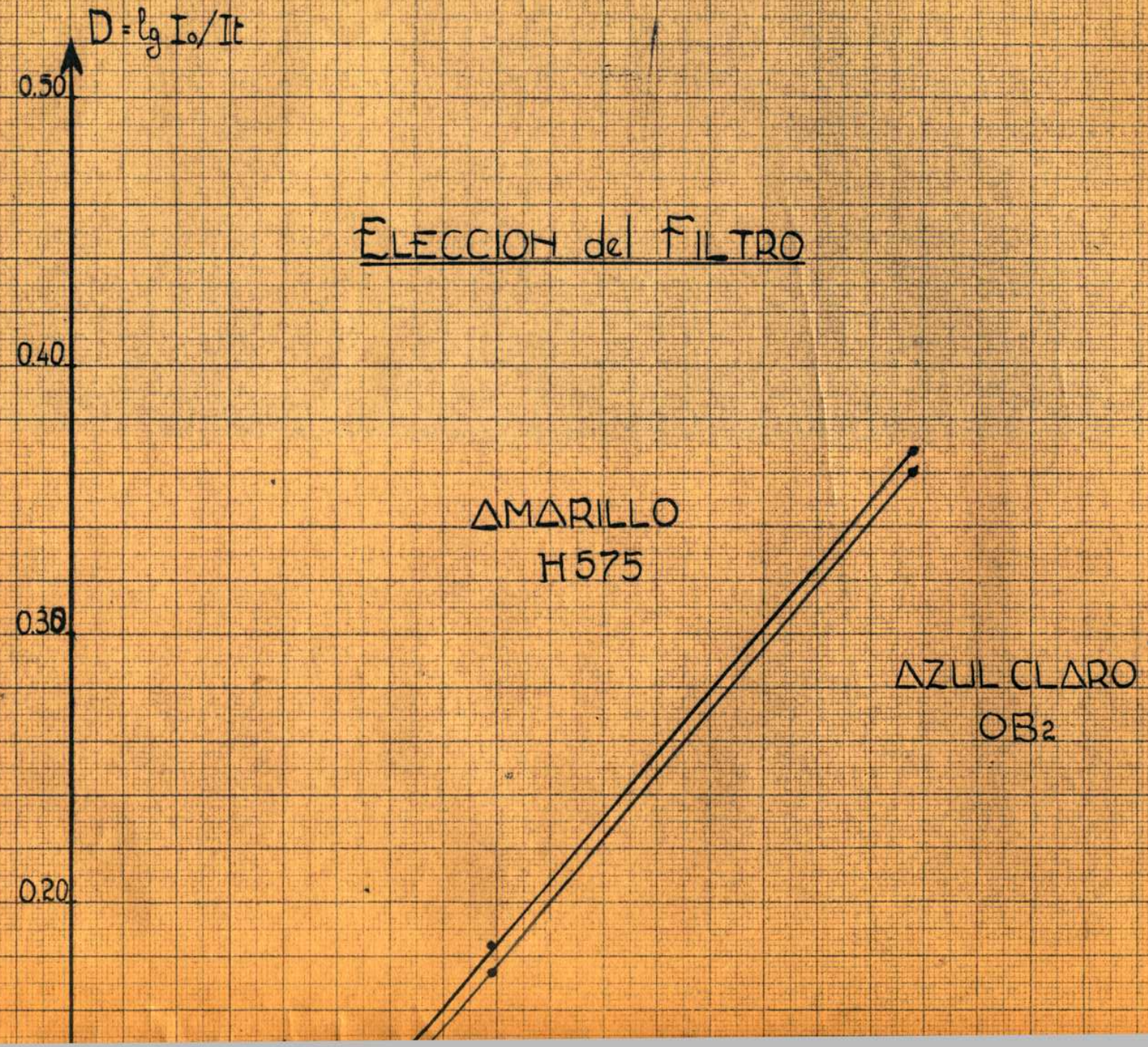
Para la determinación colorimétrica se tomaron 5 ml de cada una de estas tres soluciones en un matraz aforado de 25 ml. A continuación se les agregó 1 ml. de solución de gelatina al 1% y 1 ml. de reactivo hematoxilina oxidada. Después de 45±1 minutos, para permitir el desarrollo de color, la solución se diluyó a 25 ml con solución buffer pH 3,2 y la absorción se determinó contra un blanco conteniendo buffer en cambio de solución de Ge.

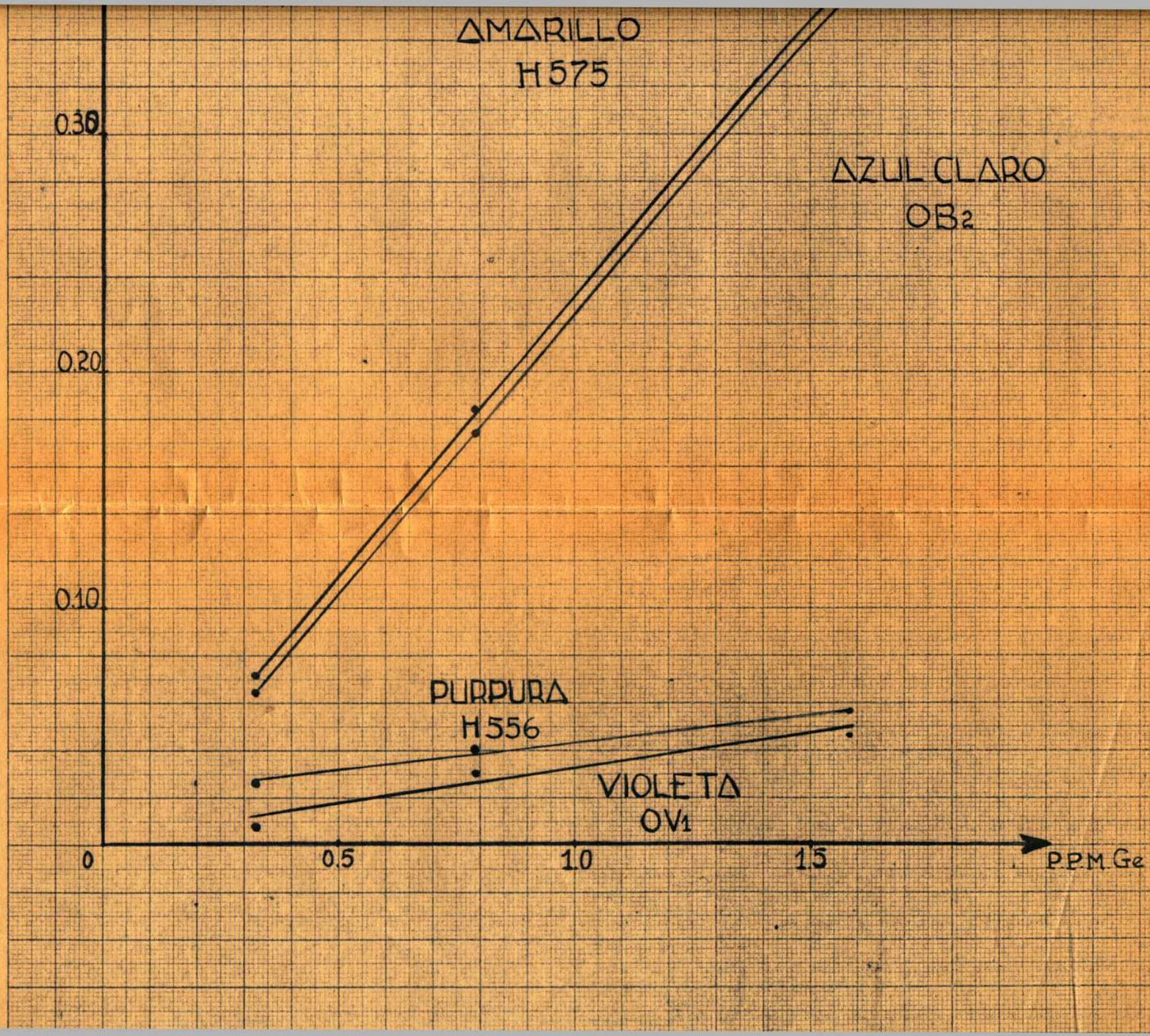
CUADRO DE VALORES

FILTROS USADOS	DENSIDAD OPTICA		
	Sol.i	Solii	Sol.iii
AMARILLO (H 575)	0,408	0,185	0,068
VIOLETA (OV_1)	0,047	0,031	0,008
AZUL CLARO ($O\ B_2$)	0,399	0,175	0,064
PURPURA (H-556)	0,056	0,041	0,026

Del grârico construído con estos datos y que figura en la página siguiente se dedujo que de los riltros probados, resultaron de utilidad para la determinación colorimétrica del Ge, los filtros H 575 y OB_2.

- - - -


D = lg I₀/It
0.50
0.40
0.30
0.20
ELECCION del FILTRO
AMARILLO
H 575
AZUL CLARO
OB2


AMARILLO
H575
AZUL CLARO
OB2
PURPURA
H556
VIOLETA
OV1
0.30
0.20
0.10
0
0.5
1.0
1.5
P.P.M. Ge

CURVA DE CALIBRACION PARA LA DETERMINACION COLORIMETRICA DEL GERMANIO

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES STANDARDS:

De la solución standardizada por pesada que contiene 1,523 mgr Go/ml se prepararon las siguientes soluciones:

SOLUCION	DILUCION	γ Go/ml
A	1/10	152,3
B	1/10 A	15,23
C	1/2 B	7,61
D	1/5 C	1,52

El límite óptimo de concentración para este procedimiento es de 0,4 a 1,2 p.p.m de Go, por lo cual a partir de estas soluciones se prepararon otras cuyas concentraciones en Go cayeran dentro de esos límites y con ellas se construyó la curva de calibración.-

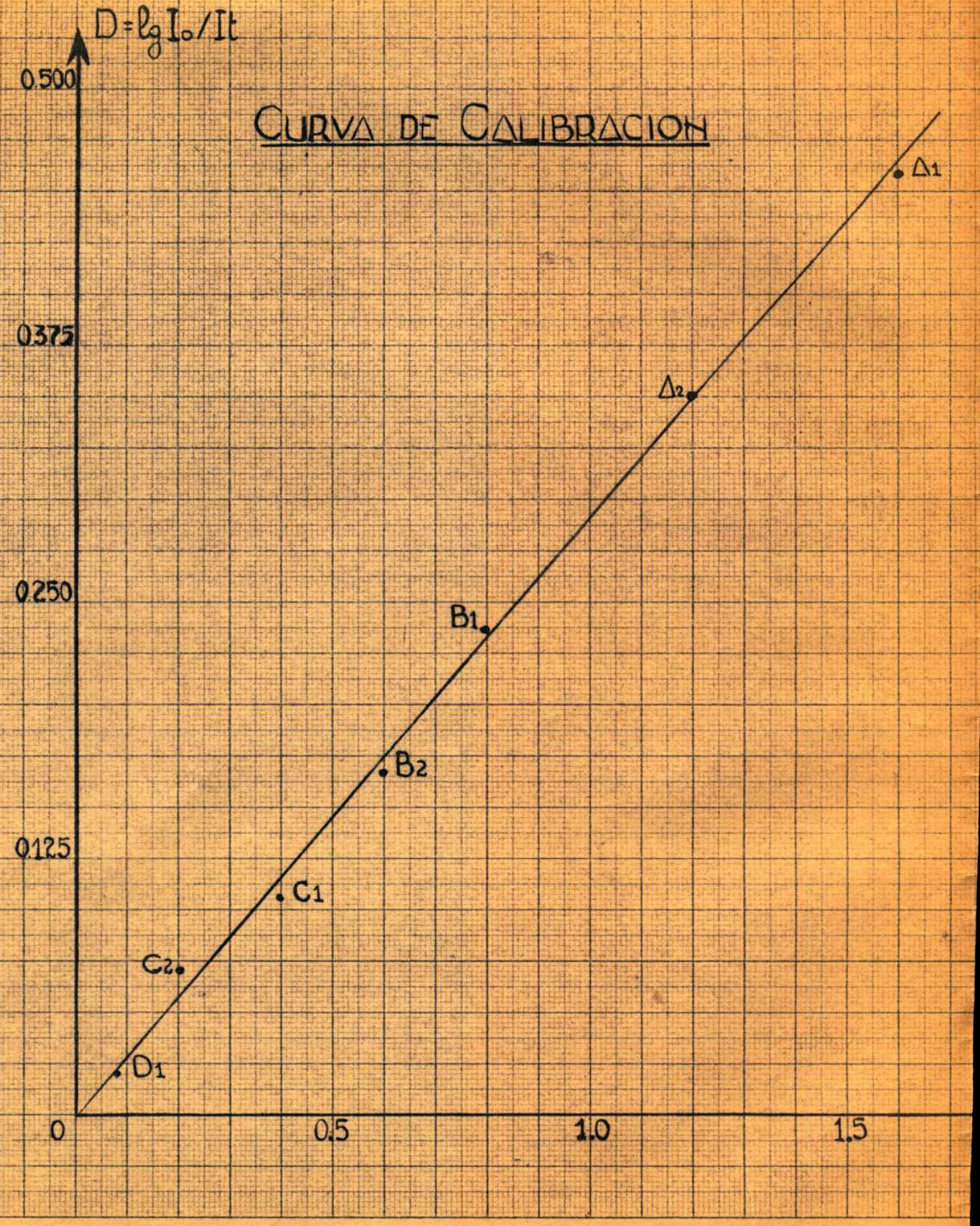
SOLUCION	γ Ge/ml	SOLUCIONES PREPARADAS	γ Ge/ml
A	152,3	A1	1,6
		A2	1,2
B	15,23	B1	0,8
		B2	0,6
C	7,61	C1	0,4
		C2	0,2
D	1,52	D1	0,08

En todas las soluciones preparadas, se ajustó el pH de manera que tuviese un valor de 2 a 4 de acuerdo conlo que se aconsejaba la técnica.

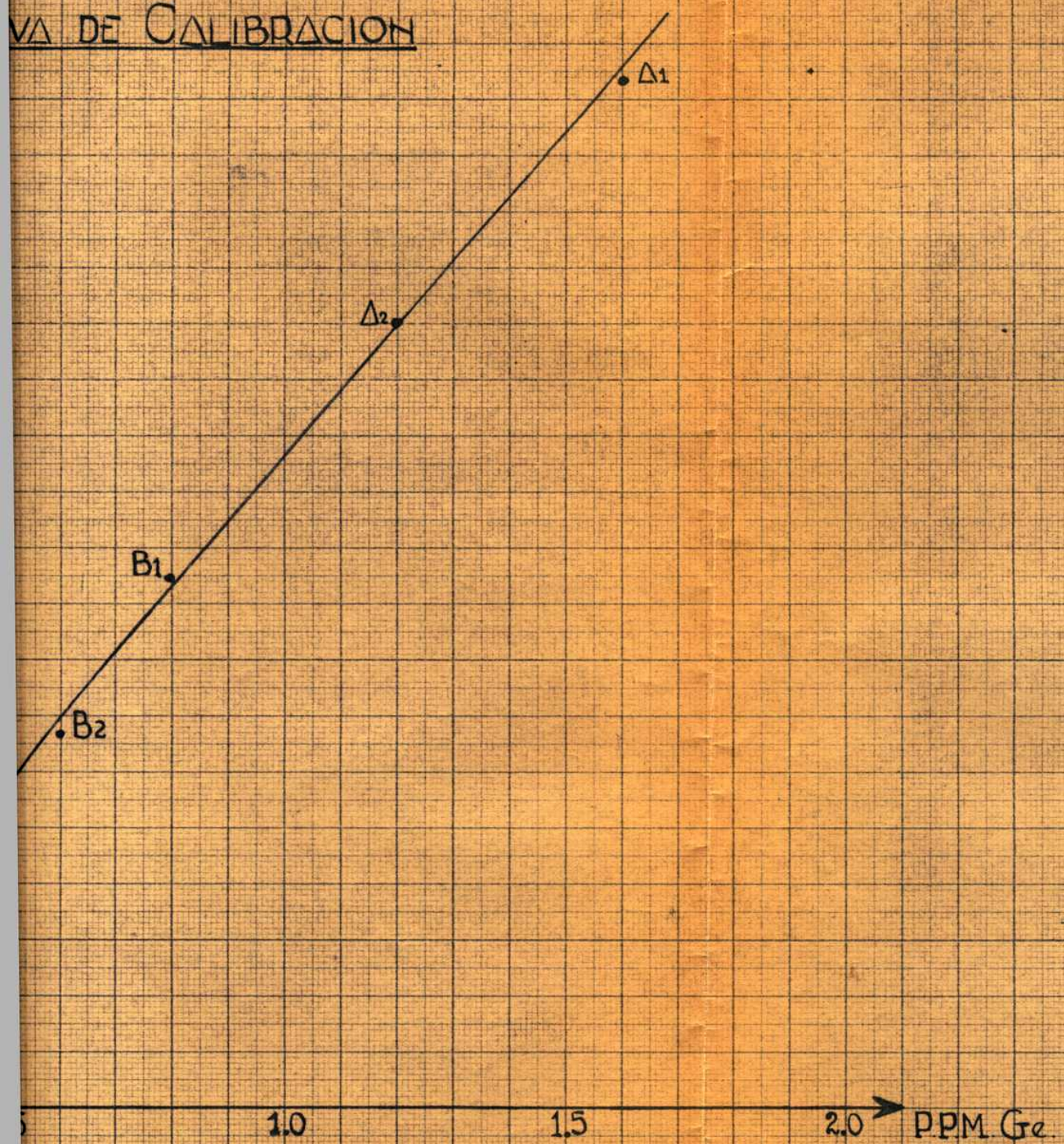
Con cada una de estas soluciones se hicieron las medidas absorciométricas correspondientes, aplicándose para ello el procedimiento ya descripto.

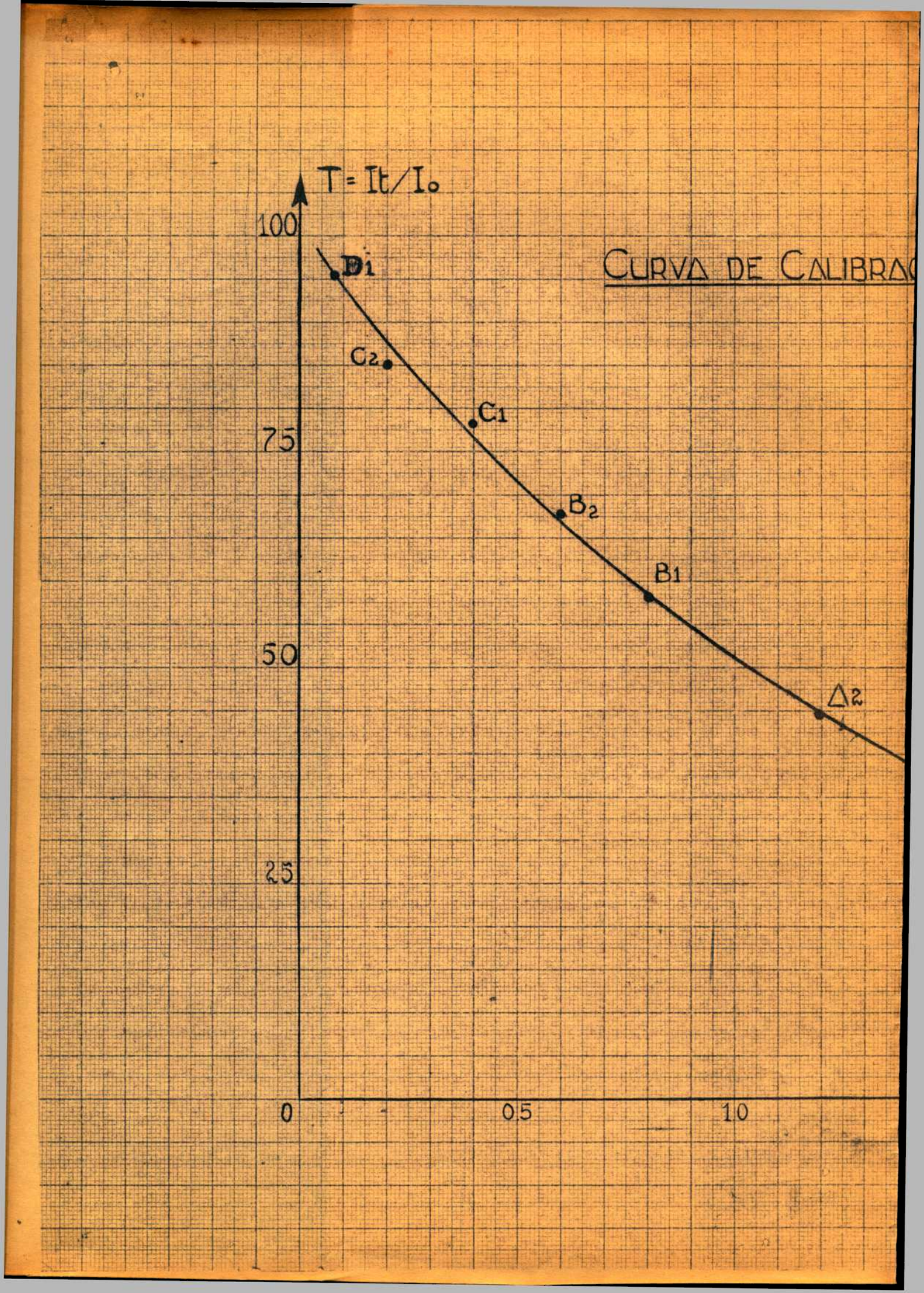
CUADRO DE VALORES

LUCION	P.P.M de Ge	FILTROS		Densidad		TRANSMISION	
				H 575	OB2	H 575	OB2
A1	1,6	H 575	OB2	0,458	0,457	34,8	34,
A2	1,2	"	"	0,350	0,346	44,7	45,
B1	0,8	"	"	0,236	0,235	58,1	58,
B2	0,6	"	"	0,167	0,168	67,9	67,
C1	0,4	"	"	0,106	0,105	78,3	78,
C2	0,2	"	"	0,071	0,086	85,0	81,
D1	0,08	"	"	0,020	0,018	95,3	95,

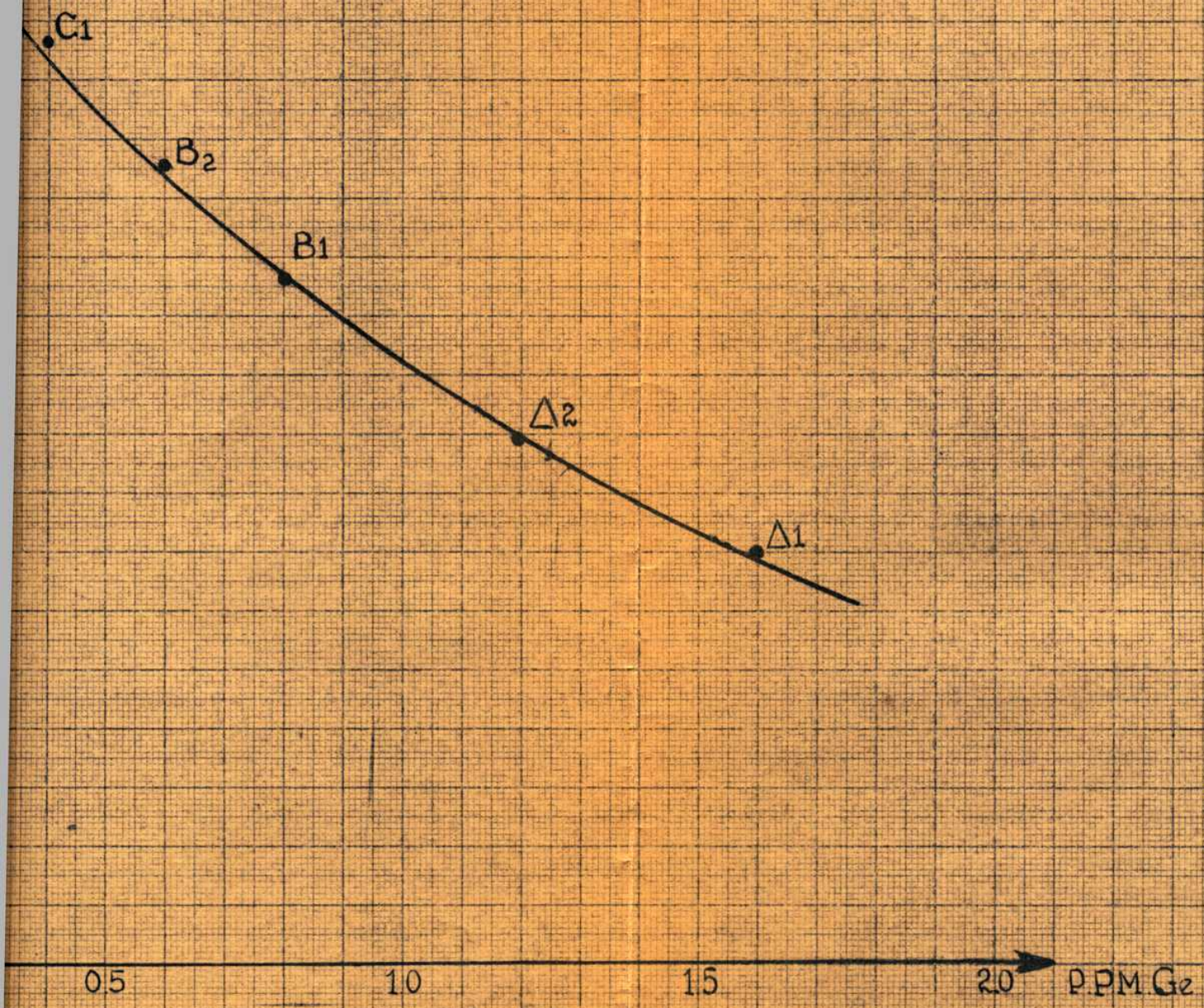

D = lg I₀/It
CURVA DE CALIBRACION
0.500
0.375
0.250
0.125
0
0.5
1.0
1.5
Δ1
Δ2
B1
B2
C1
C2
D1

VA DE CALIBRACION




CURVA DE CALIBRAC
T = It/Io
100
75
50
25
0
0.5
1.0
D1
C2
C1
B2
B1
A2

CURVA DE CALIBRACION



DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO DESPUES DE SU DESTILACION DE SOLUCIONES CLORHIDRICAS.-

Se efectuaron destilaciones con variadas cantidades de Germanio, para comprobar la cantidad que de éste se recuperaba.

Se pudo verificar con los resultados obtenidos que el método empleado era óptimo para ser aplicado a la determinación colorimétrica de Germanio.

CUADRO DE VALORES

SOLUCION USADA	ml	GERMANIO TOMADO	GERMANIO ENCONTRADO
-	-	γ	γ 6
C2	10	2,0	1,9
B2	5	3,0	3,4
C1	10	4,0	4,5
B2	10	6,0	6,2
B1	10	8,0	8,4
A2	10	12,0	11,9
D	10	15,2	15,7
A1	10	16,0	16,7
C	3	22,8	22,8
D	20	30,4	30,0

DETERMINACION DE GERMANIO EN CARBONES DE RIO TURBIO

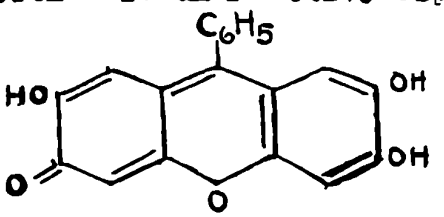
El método de la hematoxilina oxidada tal cual fué descripto anteriormente se aplicó a [redacted] muestras de carbón de Río Turbio, obteniéndose para las mismas las siguientes resultados:

MUESTRA	GERMANIO ENCONTRADO		PROMEDIO
Nº	P.P.M.		P.P.M.
657	2.2	2.8	2.5
757	0.6	0.6	0.6
866	2.4	2.4	2.4

METODO DE LA FENILFLUORONA

FUNDAMENTOS:

Gillis, Hoste y Claesys investigando derivados de la fluorona con vistas a su empleo analítico, hallaron que la fenilfluorona era un reactivo específico para el Ge.-



FENILFLUORONA
2,3,7-TRIHIDROXI-9FENIL-6FLUORONA

Su "spot test" se realiza sobre un papel reactivo impregnado con una solución alcohólica acidificada de fluorona, tocando dicho papel con una gota de la solución que contenga Ge (IV), apareciendo en estas condiciones una mancha rosada, que no es decolorada por HNO_3 6N, que es en cambio capaz de destruir el color debido a los elementos que interfieren.-

Esta reacción del Ge fué estudiada con vista a su empleo en un método absorciométrico.-

Se encontró que la fenilfluorona era poco soluble en alcohol y en solventes similares, pero que aumentaba considerablemente su solubilidad en alcohol por agregado de un poco de H_2SO_4 o HCL diluídos, con lo cual la fenilfluorona parece pasar a su sal correspondiente.-

Esta solución de fenilfluorona, de color amarillo daba una reacción coloreada con Ge (IV) en solución diluído de HCl o H_2SO_4. El color resultante era anaranjado,

probablemente debido a la combinación del color amarillo del reactivo con el rosado del complejo del Germanio.

Por reposo este complejo tendía a precipitar , pero el uso de goma arábiga como coloide protector fué capaz de estabilizar el color.

Debido al intenso color de la fenilfluorona en solución ácida, se hizo necesario emplear un blanco de fenilfluorona sin Ge para todas las medidas de absorción.

DESARROLLO DEL COLOR EN SOLUCIONES SULFURICAS.

Los autores de este método realizaron una serie sistemática de experiencias para hallar las condiciones adecuadas para el desarrollo rápido del color del complejo, utilizándose un medio sulfúrico considerando de que en una preparación normal de la muestra con medio clorhídrico puede haber pérdida de Ge debido a la volatilización de su tetracloruro.

La concentración de H_2SO_4, de reactivo, y de Ge fueron distintas en todas estas experiencias, pero en todos los casos se agregaron 5 ml. de goma arábiga al 0,5% y se llevó a un volumen final de 50 ml. procediéndose a efectuar entonces las medidas de absorción usando como solución de referencia un blanco preparado en la misma forma que la solución a ensayar pero sin Ge.

De estas experiencias se dedujo que la velocidad del desarrollo de color aumentaba al incrementarse la concentración de reactivo y al disminuir la concentración del H_2SO_4. A bajas concentraciones de acido se produjo una precipitación de fenilfluorona .

El uso de 15 ml. de reactivo al 0,02 %, y de 10 ml. de

H_2SO_4 (1:6), equivalentes a una acidez de 1,05 N en el volumen final de 50 ml, demostró ser satisfactorio asegurando el desarrollo color en 30 minutos.

Con respecto a la relación entre la arbsorción y la concentración de Ge con estas condiciones muestra que existe una ligera desviación a la ley de BEER, la cual se hace más marcada al aumentar la concentración del Ge.-

INTERFERENCIAS:

Empleando las condiciones anteriormente descriptas, los autores hicieron determinaciones de 25 microgramos de Ge en presencia de un gran número de elementos agregados individualmente, a fin de determinar su influencia sobre el método.

Se halló que los siguientes iones no interfieren: NH_4^+, Na^+, K^+, Li^+, Cu^{++}, Ag^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Al^{++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, $BO_3^{\equiv}$, $PO_4^{\equiv}$, Cl^- ,.

Encontraron interferencia para los siguientes iones, junto a los cuales se detalla su concentración admisible expresada en múltiplos de la concentración de Ge:

Ga^{+++}(<1), Ti^{++++}(2), Sn^{++}(<1), Sn^{++++}(<1), As^{+++}(50), $AsO_4^{\equiv}$ (100), Sb^{++}(<1), Bi^{+++}(10) $MoO_4^{=}$ (<1) y Fe^{+++}(10).-

Se observa que la interferencia del As es muy pequeña, pero que la del Ga, Sn, Sb , y Mo, es muy marcada. Se encontró también que los oxidantes fuertes tales como dicromato y permanganato interfieren por destrucción del reactivo.

Con las condiciones expuestas se observa que el mé-

todo es selectivo, pero no específico para Ge.

Para eliminar las interferencia se consideró como la solución más viable la separación previa del Ge.

La interferencia por parte del As, Sb, Bi, Mo y Zn, hicieron imposible utilizar la separación de Ge al estado de sulfuro (S2Ge); considerándose, en cambio, como método más prometedor la destilación del Ge al estado de tetracloruro.

El As es el elemento que normalmente causa mas molestias en la destilación, pués codestila con el Ge, pero dado que su interferencia es sólo ligera, pareció razonable suponer que una destilación simple podría ser suficiente.

Como la destilación se realiza a partir de soluciones que contienen una elevada concentración en HCL, fué por lo tanto necesario estudiar el comportamiento de la reacción de la fenilfluorona con Ge (IV) en un medio clorhídrico.

DESARROLLO DEL COLOR EN SOLUCIONES CLORHIDRICAS:

La investigación del desarrollo del color en soluciones clorhídricas fué llevada a cabo por los autores del método de la fenilfluorona, en forma similar a la empleada para el medio sulfúrico.

Los resultados obtenidos mostraron que la velocidad del desarrollo del color decrecía cuando aumentaba la concentración del ácido.

Para las cantidades de reactivo usadas la concentración

de ácido entre 0,25 y 1,5 N era la más indicada para producir una aparición rápida del color y para dar resultados coincidentes en las lecturas del tambor.

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE FENILFLUORONA.

Se comprobó que existía una marcada relación entre la rapidez en el desarrollo del color y la concentración del reactivo.

Para la acidez usada, 1N, se lograba el desarrollo total del color en 30 minutos utilizando 15 ml de reactivo al 0,03%.

ESTABILIDAD DEL COLOR:

Las medidas de absorción se realizaron de acuerdo a un reposo de 30 minutos, y las medidas efectuadas después de este tiempo demostraron que el color estaba ya completamente desarrollado y que permanecía estable por lo menos 14 horas.

Al cabo de 2 o 3 días generalmente comienza la precipitación del complejo fenilfluorona.

DETERMINACION DE GERMANIO DESPUES DE LA DESTILACION CLORHIDRICA:

Usando soluciones cuyo contenido en Ge era conocido y aplicando el método colorimétrico a fracciones sucesivas del destilado, se pudo establecer que en los primeros 10 ml. del desti-

lado, no pasaba más del 95% del Ge, y para hacer que la recuperación fuese total era necesario destilar 20 ml.

La técnica colorimétrica se aplicó luego a una parte alícuota de esos 20 ml. destilados.

DETERMINACION DE GERMANIO EN CARBON EMPLEANDO FENILFLUORONA

La facilidad con que el Ge pudo ser determinado en polvo de chimeneas, alentó los intentos de determinar mediante la fenilfluorona el contenido de Ge en carbón y coke.

El contenido de Ge de los llamados carbones Germaníferos, parece ser del Orden de 10 p.p.m. y algunos investigadores han calcinado previamente el carbón para concentrar el Ge.

Se ha dicho sin embargo que a menos que se tome un cuidado extraordinario en mantener condiciones oxidantes durante la calcinación, se ocasionan sensibles pérdidas de Ge por volatización.

Se consideró que la sensibilidad de la reacción de la fenilfluorona puede permitir una determinación directa de Ge en carbón sin necesidad de una concentración previa haciendo las cenizas.

ATAQUE DE LA MUESTRA:

Para la descomposición de la muestra se usó el mismo procedimiento que fué utilizado en el método de la hematoxilina oxidada. Es decir, que se destruyó la materia carbonosa y luego se hizo una fusión con CO_3Na_2 sobre 0,5 gramo de muestra.

SEPARACION DEL GERMANIO:

Una vez colocada la muestra atacada en el balón de destilación, se agitó para provocar la liberación del CO_2 y se diluyó la solución a 25 ml. mediante una marca hecha previamente

en el balon.

Se agregó a continuación 25 ml de HCl d:1,18 se agitó y se conectó inmediatamente el balón al aparato de destilación.

Se calentó a ebullición en unos 5 minutos y se destiló a razón de 2 ml por minuto, cuidando que el destilado que se recogía saliese bien frio. Se recogieron solamente los primeros 10 ml de destilado y se aplicó el procedimiento absorciométrico a este destilado sin subdivisión. Los 10 ml de destilado contenían la cantidad adecuada de HCl para la determinación absorciométrica y no requirieron posterior agregado de ácido.

Se realizó una destilación en blanco usando las mismas cantidades de reactivos.-

COLORIMETRIA:

Se pasaron ambas soluciones, muestra y blanco a un matraz aforado de 50 ml, se agregó 5 ml de la solución de goma arábiga y luego suficiente cantidad de agua para tener un volumen de 30 ml y se llevó la temperatura a 20°C. Por último se añadieron 15 ml de solución de fenilfluorona, se ajustó el volumen a 50 ml y se dejó reposar a 20°C durante 30 minutos.

Empleando el blanco como referencia se midió la absorción de la solución a ensayar en iguales condiciones a las usadas para obtener la curva de calibración, y con dicha curva se calculó el contenido en Ge.

REACTIVOS

SOLUCION DE FENILFLUORONA:

Se disolvieron 0,030 gramos de fenilfluorona en una mezcla caliente de 85 ml de alcohol y 5 ml de SO_4H_2 (1:6) se enfrió y diluyó luego a 100 ml con alcohol.

SOLUCION TIPO DE GERMANATO CONCENTRADA:

Se pesaron 1,4408 gramos de Dióxido de Germanio (GeO_2) espectrográficamente puro de Johnson, Mattey & Co. Londres.

Este GeO_2 fué calcinado a 900°C en un crisol de platino; se fundieron con 5 gramos de CO_3Na_2 anhidro y se disolvió la masa fundida en agua caliente. Se acidificó apenas con SO_4H_2 diluído, se llevó a ebullición para eliminar CO_2 y luego de enfriar se llevó a 1000 ml.

P.M. GeO_2 : 104,60

P.A. Ge : 72,60

Factor GeO_2 a Ge : 0,694.

1,4408 gr GeO_2. 0,694 = 1 gr Ge/lt.

Esta solución contendrá por lo tanto:

1 ml de sol. tipo = 1 mgr. de Ge

SOLUCION TIPO DE GERMANIO DILUIDA:

Esta solución fué preparada cada vez que se necesitó, diluyendo 100 veces la solución anterior.

1 ml de sol.diluida = 10 γ de Ge

SOLUCION DE GOMA ARABIGA AL 0,5%:

Se disolvió 1 gramo de goma arábiga en 200 ml. de agua caliente.

- - - - -

CURVA DE CALIBRACION PARA LA DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO .-

En un matraz de 50 ml. se tomaron cantidades de 0 a 5 ml. de la solución tipo de Germanio diluida, para abarcar un rango de 0 a 50 microgramos de Germanio.

Se añadió en todos los matraces suficiente cantidad de agua para tener un volumen de 20 ml, y se agregó luego 5 ml de la solución de goma arábiga y 5,0 ml de HCl concentrado y se mezcló suficientemente.

Se enfrió hasta cerca de 20° C; se procedió a añadir 15 ml de la solución de fenilfluorona; se diluyó a 50 ml; se mezcló perfectamente y se dejó reposar la solución a 20°C durante 30 minutos.

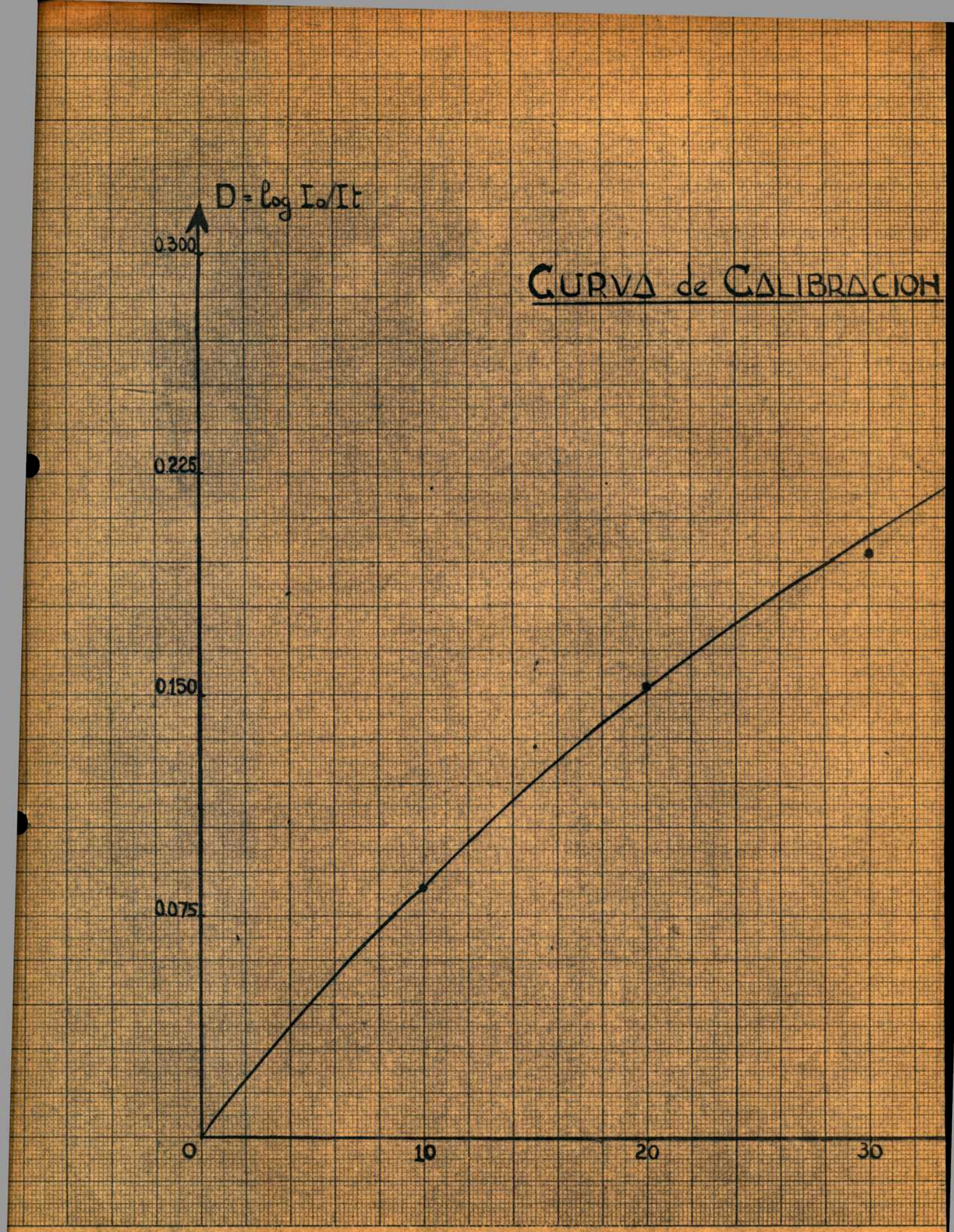
Las medidas de absorción de las solucion de Germanio fueron efectuadas en un fotocolorímetro HILGER, usando células de 1 cm, lámpara de tungsteno y filtro ILFORD N° 603 azul verdoso, utilizando como solución de referencia aquella que no contenía Germanio.

Con los datos obtenidos fué construida la siguiente curva de calibración:

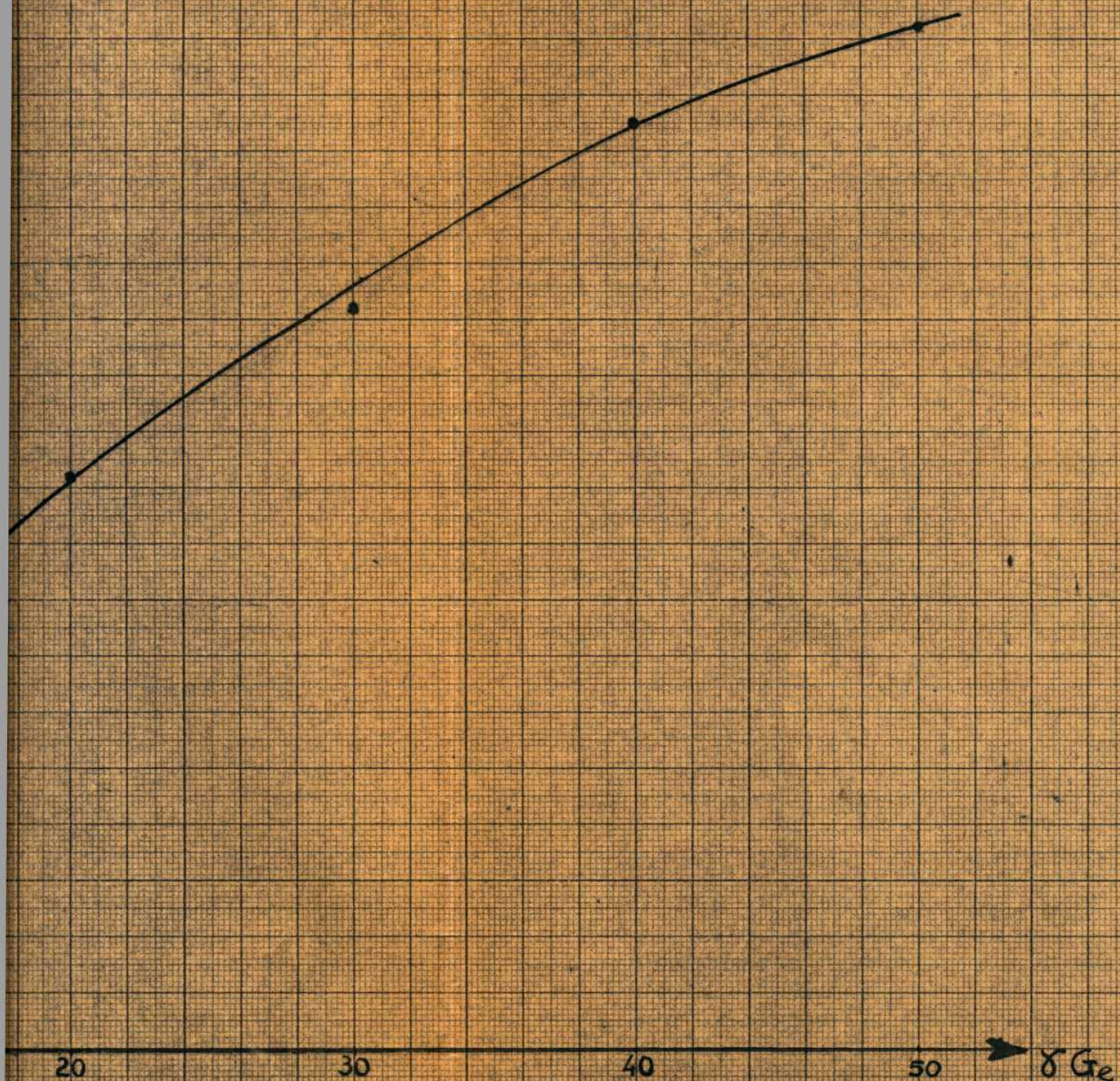
CUADRO DE VALORES

FILTRO USADO: CHANCE N° OB2 (470 mμ)

Ge EMPLEADO	DENSIDAD OPTICA
γ	
10	0,085
20	0,153
30	0,198
40	0,248
50	0,272


CURVA de CALIBRACION
D = log Io/It
0.300
0.225
0.150
0.075
0
10
20
30

RVA de CALIBRACION



DETERMINACION COLORIMETRICA DE GERMANIO DESPUES DE SU DESTILACION DE SOLUCIONES CLORHIDRICAS

Se efectuaron destilaciones de soluciones clorhídricas con variadas cantidades de Germanio, para comprobar la cantidad que de este se recuperaba.

Se pudo verificar con los resultados obtenidos en esta forma que el método empleado era óptimo para ser aplicado en la determinación colorimétrica de Germanio.

CUADRO DE VALORES

GERMANIO TOMADO	ALICUOTA DEL DESTILADO USADA	GERMANIO ENCONTRADO
γ		γ
10	25/50	10
50	25/50	49
150	10/50	147
500	20/250	508
1000	20/500	1010

DETERMINACION DE GERMANIO EN CARBONES DE RIO TURBIO

El método colorimétrico de la fenilfluorona tal cual fué descripto anteriormente se aplicó a muestras de carbón de Río Turbio, obteniendose para las mismas los siguientes resultados.

CUADRO DE VALORES

MUESTRA	GERMANIO ENCONTRADO		PROMEDIO
	P.P.M.		P.P.M.
675	2.3	2.5	2.4
757	0,3	0.7	0.5
866	2.4	2.6	2.5

C O N C L U S I O N E S

I.- Se ha realizado un estudio crítico de los métodos analíticos para la determinación colorimetrica de Ge; estudiandose la reacción coloreada del Ge con Hematoxilina oxidada y Fenilfluoronna, y el posterior dosaje absorciometrico del complejo coloreado.

II.- Ambos métodos pueden utilizarse para el dosaje de Ge en materiales de bajo contenido, tales como Carbón, polvos de chmeneas y subproductos de la destilación del Zn.

III.- El método de la fenilfluorona presenta las siguientes ventajas:

a) Mayor rapidez; en un tiempo de 2,1/2 horas se completa un analisis.

b) Utiliza un dispositivo muy simple para la destilación.

c) No interfiere en la determinación colorimetrica la cantidad de ClH que destila, evitando así la extracción del Cl4Ge y la agitación subsiguiente.

IV).- El método de la Hematoxilina oxidada es más sensible: 0,8 1,o ppm pero requiere un complicado dispositivo de destilación y 4 horas de agitación mecánica. Se recomienda por lo tanto la aplicación de este método sólo para materia-

riales que contengan menos de 1.6 ppm.

V.- El contenido de Ge de algunas muestras de Carbones de Río Turbio, sugiere la posibilidad de realizar una investigación sistematica con vistas a la industrialización del Ge.

- - -

BIBLIOGRAFIA

ALLMARIN, I.P. - Konferentsii Anal. Khim. 2,371-92 (1943).

ANONIMO, - Discovery, 16,3 (1953).

AUBREY, K.V. - Fuel, 31, 429-37 (1952).

BEVILLARD,P. - Compt. rend. 234,2606-8, (1952).

BEVILLARD,P. - Mikrochemie, ver. Microchim, Acta 39,209-15; Compt. rend. 234, 216-17 (1952).-

BEVILLARD, P., - Compt. rend. Acad.Sci., Paris, 234,216-17 (1952).

BRAUER, G.y RENNER,H., - Anal. Chem., 133, 401-12 (1951).

COZZI y VIVARELLI - Mikrochemie ver. Microchim. Acta 36/37, 59 600 (1951).

CLULEY, H.J., - Analyst 76, 517-22 (1951).

CLULEY, H.J., - Analyst 76, 522-30 (1951).

CLULEY, H.J., - Analyst 76, 530-6 (1951).

FISHER, W. y REIM, H., - Z.Anal.Chem. 128- 443-58 (1948).

FRIEDRICH, HECHT y BARTHELMUS,- Mikrochemie ver. Microchim. Acta 34/37, 466-75 (1951)

GILLIS, J., HOSTE, J., y CLAEYS A. MEDEDEL - Mededel.Konigbl. Vlaam. Akad. Wentenschap., Belg., Wetenschap., 9 N° 5,16 pp. (1947) o Anal. Chim. Acta 1, 302-8 (1947).

IVANOV, B.N., - Emin. Zavodskaya Lab. 13, 161-3 (1947).

KITSON, R.E. y MELLON M., - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16,128-130 (1944).-

KRAUSE, H.H., y HOHNSON O.H., - Anal. Chem. 25, 134-8, (1953).

NAIR, N y GUPTA, J., - J.Sci. Ind. Research (India) 10B, 300-4 (1951).

RIDDER, G - Chem. Zentr. 2, 444-5 (1943).

RUGAREA A.S., - Metal Process, 62, 97-103 (1952).

TCHAKIRIAN, A, y BEVILLARD, P., - Compt. Rend. 233, 256-8 (1951

HEWCOMBE, H., McBRYDE, W.A., BARTLETT, J., y BEAMISH F.E., - Anal. Che., 23, 1023 (1951).

TCHAKIRIAN, A., - Bull Soc. Chim. 10, 98-102 (1943).

VISTELIUS, A.B., DOKLADY AKAD - Nauk. S.S.S.R. 58, 1455-7 (1947)

WEISSLER, A., - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 311 (1944).

WILLARD y ZUELKE. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 322- (1944).