

Tesis de Posgrado

Investigación de los cationes de segunda división por ensayos directos

Sirkis, Nolly

1961

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

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

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

Cita tipo APA:

Sirkis, Nolly. (1961). Investigación de los cationes de segunda división por ensayos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1075_Sirkis.pdf

Cita tipo Chicago:

Sirkis, Nolly. "Investigación de los cationes de segunda división por ensayos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1075_Sirkis.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

**Investigación de los cationes
de segunda división por ensayos directos**

Nolly Sirkis

Resumen de Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química
Orient. Química Analítica
Año 1961

B. de Tesis: 1075

RESUMEN

El objeto del presente trabajo es la investigación semimicro de los cationes de la segunda división de la marcha clásica, por ensayos directos.

Dichos cationes son separados precipitándolos con sulfuro de hidrógeno en un medio de ácido clorhídrico 0,3 N.

El precipitado se disuelve posteriormente en una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico diluida al medio y con la solución obtenida se hacen los ensayos de identificación.

Para reconocer el mercurio se utiliza la ditizona y el ditizonato formado es extraído en medio ácido con cloroformo. El antimonio, el bismuto y el cobre que interfieren son complejados empleándose a este fin la sal disódica del EDTA.

Para investigar el bismuto se usa la reacción con el estannito sódico. El mercurio y el plomo reaccionan de igual manera con dicho reactivo, pero el primero es separado por calentamiento con ácido clorhídrico y antimonio en polvo y el segundo que precipita muy lentamente no molesta en el ensayo.

La investigación del cobre se hace con dietilditiocarbamato de sodio y en presencia de la sal disódica del EDTA que compleja la mayoría de los cationes que interfieren. Para evitar la interferencia del bismuto, que da una reacción similar, se trabaja sobre soluciones que son diluidas para estar debajo de la concentración límite del mismo, ya que la cantidad de bismuto necesaria para una reacción positiva es 20 veces mayor que la de cobre.

La Rodamina B es un reactivo específico para la identificación del antimonio, ya que ninguno de los elementos de la segunda división reaccionan con él. Se obtienen mejores resultados haciendo el ensayo de acuerdo a las indicaciones de Feigl que de acuerdo a las de Charlot. El primero emplea placa de toque y usa nitrito de sodio como oxidante, en cambio el segundo lo hace en tubo de ensayo, usando permanganato de potasio, clorhidrato de hidroxilamina y extrayendo el compuesto formado con benceno.

El arsénico y el estaño son reconocidos mediante las reacciones con el reactivo molibdico y una solución de iodo-ioduro-engrudo de almidón respectivamente. El estaño tetravalente es reducido a estaño bivalente con polvo de hierro, en medio ácido y en caliente.

El ensayo de identificación del plomo se basa en la formación del sulfuro de plomo al ser tratada la solución con sulfuro de sodio. Los cationes que interfieren se eliminan. El bismuto, el mercurio y el cadmio son precipitados previamente mediante un tratamiento con NaOH en caliente. El cobre es complejado con cianuro y los sulfuros de los tres iones restantes (Sb, As, Sn) son solubles en exceso de reactivo. Se recomienda que la concentración del NaOH usado para la precipitación del bismuto sea 2 N y nada más concentrada, ya que el $\text{Bi}(\text{OH})_3$ formado es algo soluble en el mismo y molesta posteriormente en el ensayo.

Para la investigación del cadmio se utiliza el sulfuro de sodio, Los cationes que interfieren son separados o complejados. Después de separar el precipitado formado por

el agregado de amoníaco en caliente, quedan en solución además del cadmio, el cobre, el mercurio y el arsénico. El cobre es complejoado con cianuro y los sulfuros de mercurio y arsénico son solubles en exceso de reactivo. Se recomienda una modificación del ensayo para aumentar la sensibilidad de la reacción. Se estudió además otra reacción para el reconocimiento del estaño (azul de metileno) y del mercurio (chapa de cobre), prefiriéndose las anteriores por ser más sensibles.

Se calculó el límite de identificación y la concentración límite de cada reacción.

Se aplicó este método con buenos resultados a mezclas de cationes de segunda división, en proporciones iguales y en proporciones diferentes, en presencia de un exceso de cada catión y a casos prácticos.

Esta técnica permite reconocer cada uno de los cationes de la segunda división sin necesidad de separarlos uno de otro, mientras su proporción en la mezcla no sea muy diferente.

M. J. R. S.

~~SECRET~~

Investigación de los cationes
de segunda división por ensayos directos

Nelly Sirkis

TESIS: 1075

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Orient. Química Analítica

Año 1961

**Agradezco al Dr. Arnoldo Ruspini,
padrino del presente trabajo de
tesis, por la orientación y valio
ses consejos que permitieron la
realización del mismo.**

1) INTRODUCCION

- I) Conveniencia de los ensayos directos frente al sistema clásico.
- II) Reseña histórica y las corrientes actuales en química analítica cualitativa.

2) ESTUDIO DE LAS REACCIONES UTILIZADAS EN EL METODO

- a) Rodamina B.
- b) Dietilditiocarbamato de sodio.
- c) Molibdato de amonio.
- d) Ditizona.
- e) La sal disódica del ácido etilendiaminotetracético y sus propiedades complejantes.

3) METODO PROPUESTO

4) PARTE EXPERIMENTAL

- a) Operaciones previas.
- b) Ensayos para la identificación del mercurio.
- c) Ensayos para la identificación del bismuto.
- d) Ensayos para la identificación del cobre.
- e) Ensayos para la identificación del antimonio.
- f) Ensayos para la identificación del arsénico.
- g) Ensayos para la identificación del estaño.
- h) Ensayos para la identificación del plomo.
- i) Ensayos para la identificación del cadmio.
- j) Aplicación a mezclas de cationes de segunda división presentes en proporciones diferentes.

k) Aplicación a casos prácticos.

5) CONCLUSION

6) BIBLIOGRAFIA

1) INTRODUCCION

I) Conveniencia de los ensayos directos frente al sistema clásico.

El sistema de análisis puesto a punto por Fresenius en 1840, fué en su momento una gran contribución al estudio de la química analítica cualitativa. Con el correr de los años, los defectos de esta primera marcha se fueron poniendo en evidencia, pudiéndose señalar como los principales:

- a) el uso de la macroescala (muestras del orden de un gramo) y el excesivo número de separaciones. Se requiere, por lo tanto, mucho tiempo para la resolución de una muestra.
- b) el uso de precipitaciones y filtraciones como métodos de separación, con todos los errores de coprecipitación y adsorción en la precipitación. Por esta razón, se pueden llegar a eliminar completamente de la solución componentes menores que normalmente deberían quedar en ella.
- c) El uso del sulfuro de hidrógeno, tóxico y de olor nauseabundo.
- d) los elementos "raros" no encuadran bien en el esquema.

El análisis por ensayo a la gota, introducido por Feigl, Gutzeit y Nienwenburg, ha sido un paso importante en la analítica cualitativa y ha alcanzado un gran desarrollo en los últimos 25-30 años.

Son indiscutibles las ventajas que la aplicación de estas técnicas reportan al analista en lo que respecta a tiempo, economía y comodidad. Los inconvenientes de operaciones prolongadas y molestas, como filtración, evaporación, lavado, etc. quedan prácticamente eliminados al operar con volúmenes nunca mayores que los correspondientes a unas pocas gotas. Además, la utilización de reactivos específicos permite suprimir, en general, las separaciones comunes de la química analítica.

Desde el punto de vista práctico, estas técnicas implican una gran economía en los reactivos y en el equipo de laboratorio, pues, si bien a los primeros se los exige de una gran pureza, el consumo que de ellos se hace, es mínimo y en cuanto al equipo, el material necesario es de bajo precio y gran sencillez.

Por otra parte, las cantidades de muestra necesarias para efectuar un análisis son muy pequeñas y es posible obtenerlas sin destrucción ya sea parcial o total, del material en estudio, lo que es de indudable importancia cuando se trata de artículos valiosos.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que la sencillez de los ensayos a la gota tiene un inconveniente, principalmente cuando se trabaja con reactivos cuyo estudio no ha sido suficientemente profundizado, debido a la posible intervención de factores que no habían sido tenidos en cuenta, de ahí que sea necesario interpretar con cautela los resultados de una reacción, refiriéndola, en lo posible, a un ensayo en blanco o de control.

La técnica y los métodos de Feigl para efectuar reagu

ciones de reconocimientos y algunas reacciones separativas en papel de filtro o en placa de toque, resultan valiosísimos en la resolución de muchos casos particulares, pero no pretende substituir los sistemas clásicos de análisis por marchas.

La aparición de nuevos reactivos orgánicos, como también el uso intensivo de complejantes ha permitido a Charlot proponer un método de análisis cualitativo por ensayos directos, aplicable a todos los cationes y usando la técnica seminimicro combinada con las técnicas de Feigl de análisis a la gota. En este método se evita, en lo posible, las separaciones utilizando la formación de complejos, reactivos selectivos, la acción de los solventes orgánicos y de la acidez.

Tiene todas las ventajas mencionadas anteriormente para las reacciones a la gota, economía de tiempo, reactivos y muestra, pero además tiene estas otras sobre la marcha clásica: a) las precipitaciones se utilizan pocas veces. b) se utiliza la centrifugación para separar los precipitados. c) se suprime el uso del sulfuro de hidrógeno. d) en el esquema están incluidos todos los cationes (comunes y "raros"). e) el uso de ensayos directos independientes para todos los cationes, hecho que permite repetir en caso de duda cualquier ensayo a partir de la solución original sin necesidad de rehacer todo el análisis.

Uno de los aspectos del presente trabajo, fué comprobar las ventajas del método propuesto por Charlot y compararlo con el método clásico de análisis por marchas sistemáticas.

Indudablemente las ventajas enunciadas más arriba existen, pero como por ahora no poseemos reactivos como para

tener una reacción específica para cada elemento sin separaciones previas, la aplicación de este método a una muestra que tuviese todos los cationes posibles sería bastante complicado, por las numerosas interferencias en cada reacción y por el número de separaciones que sería todavía necesario hacer con la consiguiente pérdida de tiempo, sensibilidad y seguridad.

Como con él se pueden cambiar los ensayos sin variar el esquema total de análisis, en el futuro puede ir perfeccionándose cada vez mas con la aparición de nuevos reactivos orgánicos específicos o de nuevos agentes complejantes.

Si para una muestra con todos los cationes, aún es objetable, su aplicación a casos particulares donde sólo un pequeño número de aquellos pueden estar presentes, es de indudable interés.

En este trabajo se trata de aplicar las técnicas de Feigl y el método de Charlot en la investigación por ensayos directos de los cationes de la segunda división del esquema clásico de análisis, en caso de estar simultaneamente todos ellos. (4, 5, 19, 25, 26)

II) Reseña histórica y las corrientes actuales en química analítica cualitativa.

En el desarrollo histórico de la química analítica cualitativa los trabajos de Fresenius y Feigl marcan sin duda alguna el comienzo de dos épocas fundamentales.

Fresenius, al publicar en 1840 la primera edición de su *Analítica Cualitativa*, afianza la sistematización de las separaciones en marchas. En estas marchas se usan exclusivamente las reacciones de precipitación para separar los metales en grupos. Los reactivos de grupo elegidos fueron: Grupo I: ácido clorhídrico, Grupo II: ácido sulfhídrico en solución ácida, Grupo III: hidróxido de amonio en presencia de cloruro de amonio, Grupo IV: ácido sulfhídrico en solución alcalina, Grupo V: carbonato de amonio, Grupo VI: no precipitables con los reactivos anteriores.

Los inconvenientes de esta marcha ya han sido expuestos en la página 1 y los químicos hasta la aparición de los trabajos de Feigl se han dedicado a perfeccionar en lo posible aquella. De los muchos trabajos realizados, pocas fueron las modificaciones sustanciales hechas a la primera marcha clásica. Una de las modificaciones más importantes fué reunir en uno los grupos III y IV del esquema antes mencionado, empleando en la precipitación ácido sulfhídrico en medio amoniacal.

Uno de los defectos de la marcha clásica fué el uso del SH_2 por la naturaleza venenosa del gas y porque su producción y uso limita la rapidez del análisis. Ya desde 1842 (dos

años después de la aparición de la marcha de Fresenius) se hicieron tentativas para reemplazar al SH_2 con reactivos precipitantes menos objetables. Hasta la fecha se han hecho más de 50 esquemas de análisis sin SH_2 . Un resumen de muchos de ellos se encuentra en el trabajo de Peisejovich (22). En los últimos años, Peisejovich (1955) (22) estudió el uso de la tiacetamida como precipitante de los sulfuros y West, Vick y LeRosen (1953) (23) propusieron un esquema completo de análisis sin el uso de SH_2 .

Estos últimos dividen su marcha de la siguiente manera: Grupo I: Grupo soluble (Na^+ , K^+ , NH_4^+) se analizan sin previa separación. Grupo II: Grupo de los cloruros (Ag^+ , Hg_2^{++}) se separan por precipitación con HCl de una solución caliente. Grupo III: (Sn^{+4} , Bi^{+3} , Sb^{+3} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3}) Grupo de los benzoatos básicos como precipitante se usa una solución caliente de benzoato a un pH de 3 a 4. Grupo IV: Grupo de los fluoruros (Pb^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} y Ca^{++}), el precipitante es el ion fluoruro en exceso en medio debilmente ácido; Grupo V: Grupo de los hidróxidos (Mn^{++} , Hg^{++} , Fe^{++} , Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{+++} , Cd^{++}) son precipitados por el hidróxido de sodio usando un exceso de reactivo en el cual son insolubles los hidróxidos de esos cationes. Grupo VI: Anfóteros (Sn^{++} , As^{+++} , Zn^{++}).

Tratando también de perfeccionar la marcha clásica, Noyes y Bray (24) propusieron en 1927 un esquema, que habían estudiado durante varios años, en el cual estaban todos los elementos (comunes y raros) pero distribuidos en grupos diferentes a los de aquella. En este método se inicia el análisis, separando por destilación con HBr y Br_2 el selenio,

arsénico, germanio y luego con ácido nítrico y perclórico el osmio y el rutenio. El residuo se trata con ácido fórmico a ebullición separándose los grupos del tungsteno, tantalio y oro. Al tratar el filtrado con HBr, precipita el grupo del talio. Se precipita luego con SH_2 en un medio clorhídrico 0,3 N para separar los grupos del telurio y cobre. La siguiente separación se hace con acetato de amonio y se completa con NH_4OH y SH_2 , separándose como precipitado el galio, los grupos del aluminio, del níquel y zirconio y de las tierras raras. Por último tratando con carbonato de amonio se separa el de los alcalinos térreos, quedando en solución los alcalinos.

Esta marcha introduce como novedad, la separación por destilación de ciertos elementos al principio del análisis. En el esquema entran casi todos los cationes, siendo excluidos solamente los extremadamente raros (radio, hafnio, etc.). La sensibilidad y eficacia de cada operación es conocida, ya que los autores experimentaron el método sobre mezclas de composición cuantitativa conocida. En cambio, el método sigue usando precipitaciones para realizar las separaciones, se trabaja en macroescala y se continua empleando sulfuro de hidrógeno. Es decir, mantiene los defectos fundamentales de la marcha clásica. Además, en presencia de ciertos elementos, otros modifican su comportamiento, apareciendo en otros lugares del esquema y no en el que les hubiera correspondido en ausencia de ellos, lo que puede causar posibles complicaciones al operador.

Otro ensayo para evitar las separaciones es el de Smith-West (27) que proponen una separación en dos grupos median

te una oxidación con carbonato y peróxido de sodio.

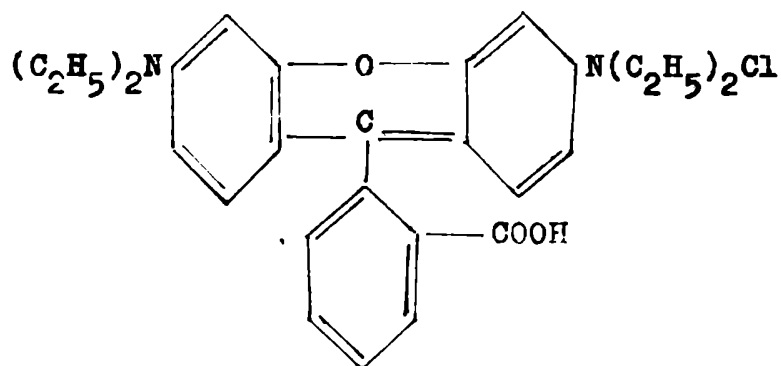
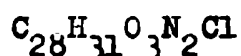
En nuestro país, Vanossi emplea un método distinto para la separación de los elementos: la extracción con solventes orgánicos. Todavía Vanossi no ha completado una marcha total, pero lo ya realizado es de indudable interés y valor. Inicia el análisis separando los elementos destilables por ácidos, como lo había hecho Noyes y Bray en su método. Luego extrae los distintos elementos por solventes, evitándose de esta manera la precipitación como medio de separación. Otras ventajas que tiene es el hecho que se trabaja en escala semi-micro, que las operaciones son sencillas y pueden efectuarse en corto tiempo.

Tanto los trabajos de Charlot como los de Vanossi, representan fundadas esperanzas de que en un futuro próximo puedan sustituir completamente la marcha clásica; por ahora han demostrado su utilidad en casos parciales, no habiéndose terminado la discusión en torno a su uso como esquema general de análisis cualitativo (20, 21).

2) ESTUDIO DE LAS REACCIONES UTILIZADAS EN EL METODO

a) Rodamina B

Sinónimo: Tetraetilrodamina



Usos: Identificación de Sb, Co, Au, Mn, Hg, Mo, Tl y W.

Determinación de Sb y W.

La rodamina B. se presenta en forma de cristales verdes o como un polvo violeta-rojizo. Es muy soluble en agua formando una solución rojo-azulada y las soluciones muy diluidas son fuertemente fluorescentes. Es también soluble en alcohol y debilmente soluble en soluciones de HCl y NaOH.

Identificación del antimonio

Las sales de Sb pentavalente agregadas a soluciones acuosas de colorantes de la familia de las xantonas, que son normalmente de color rojo, provocan un cambio de color, dando una solución violeta o azul con formación de un precipitado finamente dividido. La composición de estos compuestos no ha sido todavía determinada, aunque parece ser el resultado de una reacción de oxidación. La rodamina B parece ser, entre los

distintos colorantes de la familia de las xantonas, el más conveniente para detectar Sb, particularmente si se tienen pequeñas cantidades de Sb en presencia de grandes cantidades de Sn (16).

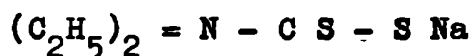
El procedimiento usado cuando no hay sustancias interferentes es el siguiente: se coloca 1 ml de la solución del reactivo en la cavidad de una placa de toque y se agrega una gota de la solución a investigar, la cual ha sido fuertemente acidificada con HCl y oxidada con nitrito de sodio. Si hay Sb, se produce un cambio de color y de rojo claro pasa a violeta. Este ensayo sirve para identificar 0,5 γ de Sb (a una dilución de 1:100.000) en presencia de 12.500 veces más de estaño. El ensayo con la Rodamina B es muy usado para confirmar la presencia de Sb en las marchas sistemáticas. (8, 9, 12, 13, 14, 15)

En el método común de análisis sistemático, cuando se disuelven los sulfuros con HCl, el antimonio trivalente acompaña al ión estánnico; y es necesario oxidar el primero a pentavalente con nitrito de sodio. El Fe en pequeñas cantidades no interfiere con el ensayo, pero los cloruros de Hg, Au y Tl dan una coloración similar. También dan colores similares los molibdatos y tungstatos en soluciones ácidas. Si se usa una solución concentrada del reactivo, se forman precipitados con ioduro, bromuro, tiocianato, dicromato, persulfato, permanganato, perclorato y tiosulfato.

Miller y Lowe (10) han usado la Rodamina B como un ensayo confirmatorio para el Sb en la marcha sistemática de análisis y sostienen haber aumentado la sensibilidad del ensayo de EEgrive, llevando a cabo la reacción en una solución que es 3 N en HCl y usando una solución de Rodamina B al 1% en

HCl 3 N. Agregando una gota de solución acuosa saturada de NO_2Na y una gota del reactivo a 0,5 ml de una solución que contiene 50 γ de Sb, aparece un color púrpura-rojizo, el cual visto con luz transmitida es azul. Finalmente se forma un precipitado rojo finamente dividido. Este ensayo es todavía positivo con una cantidad de 5 γ de Sb en 0,5 ml de solución. No interfieren el Sn, Bi, Pb, molibdato, ácido tartárico y ácido fosfórico aún en gran exceso. Los molibdatos dan un color rojo subido pero no forman precipitados. Rosenthaler (11) ha usado una modificación del ensayo de Eegrave para identificar Sb. Si se lleva la estibina, SbH_3 , (formada por reducción de los compuestos de Sb con Zn y HCl) a contacto con una gota de solución de rodamina-cloruro mercurico, se forma un precipitado rojo cristalino. Este ensayo es sensible para 1 γ de Sb a una dilución de 1:100.000. El reactivo es una mezcla de una parte de una solución al 0,1% de Rodamina B y 9 partes de una solución al 1% de cloruro mercurico.

b) Dietilditiocarbamato de sodio



Usos: Identificación de: Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Sr, Zn y Bi.

Determinación de: Co, Cu, Pd, Pt y Zn.

El dietilditiocarbamato de sodio es un compuesto blanco, cristalino, facilmente soluble en agua y poco soluble en alcohol.

Identificación del Cobre

En 1908 Delepine (33) publicó un artículo describiendo las propiedades de los metilditiocarbamatos, incluyendo los compuestos del cobre, y el mismo año (34) publicó otro sobre la identificación del Cu y del Fe con una solución de dialquilditiocarbamato.

El dietilditiocarbamato de sodio reacciona con soluciones de sales de Cu y da un color o precipitado amarillo-marrón. Este color es el mismo en soluciones neutras, alcalinas o ácidas. Al compuesto formado en esta reacción, se le ha asignado la siguiente fórmula (35)



La formación de este compuesto ha sido usada para

la identificación y determinación del Cu.

Callan y Henderson (36) estudiaron las reacciones del dietilditiocarbamato de sodio con diversos metales y sus resultados son registrados en la tabla que sigue:

Metal	Reactivo: sol. al 20% agregada a una sol. al 5-10% de ión metálico.	Reactivo: sol. al 0,1% agregada a una sol. que contiene 1-20 p.p.m. de metal.
Al	precipitado blanco grumoso	Opalescencia blanca
Sb	" blanco amarillento	Turbidez blanca
Ba	" blanco débil	Transparente
Bi	" blanco	Turbidez blanca
Cd	" blanco cremoso	Turbidez blanca
Ca	" blanco débil	Transparente
Cr	" verde oscuro	Turbidez muy débil
Co	" pardo verdoso	Coloración amarilla
Fe (oso)	" marrón claro	Coloración marrón
Fe (ico)	" marrón muy oscuro	Coloración marrón oscura
Pb	" blanco grumoso	Turbidez blanca
Mg	" blanco débil	Transparente
Mn	" amarillo sucio	Turbidez muy débil
Hg (oso)	" blanco	Turbidez muy débil
Hg (ico)	" blanco amarillento	Turbidez blanca
Ni	" verde amarillento	Turbidez blanco-amarillenta
Ag	" amarillo pálido	Turbidez muy débil
Sn (oso)	" pardo	Turbidez blanca
Sn (ico)	" pardo claro	
Ti	" amarillo sucio	Turbidez blando amarillenta

Metal	Reactivo: sol. al 20% agregada a una sol. al 5-10% de ión metálico	Reactivo: sol. al 0,1% agregada a una sol. que contiene 1-20 p.p.m. de metal
-------	--	--

U	Precipitado anaranjado	Coloración amarilla
Zn	" blanco	Turbidez blanca

En ausencia de sustancias interferentes, Laget (37) recomienda la siguiente técnica: Se agregan a 5 ml de la solución a ensayar, 5 ml de alcohol al 95% y 1 ml de una solución alcohólica al 1% de dietilditiocarbamato de sodio. El color amarillo-marrón aparece con tan solo 0,01 γ de cobre.

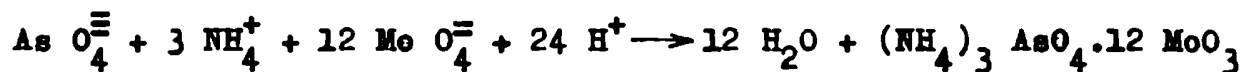
Si también hay Zn, el ensayo se debe hacer mezclando 10 ml de alcohol amílico y 15 ml de alcohol al 95% y se agregan a la mezcla 5 ml de la solución a ensayar y un ml de solución alcohólica al 1% de dietilditiocarbamato de sodio.

Para eliminar la interferencia debida al Cd, se mezclan 12 ml de alcohol amílico y 15 ml de alcohol al 95% y luego se agregan 5 ml de la solución a ensayar y un ml de la solución alcohólica al 1% del reactivo.

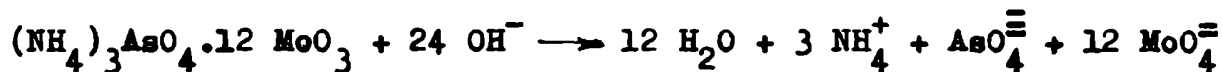
Clarke y Hermance (38) estudiaron la sensibilidad de la reacción con dietilditiocarbamato e informaron que con el método a la gota se puede indentificar 0,2 γ de Cu. Con papel impregnado con dietilditiocarbamato de Zn y usando una técnica especial, se logra identificar 0,002 γ de Cu.

e) Molibdato de amonio

Este reactivo añadido en exceso considerable a una solución hirviente de ácido nítrico, que contenga ión AsO_4^{3-} , precipita arsenomolibdato amónico, amarillo y cristalino.:



Este precipitado es insoluble en ácido nítrico diluido que contenga nitrato amónico pero se disuelve fácilmente en soluciones de amoníaco y de álcalis cáusticos.



El precipitado amarillo es también soluble en una solución que contenga un arseniato alcalino; se forman aniones complejos que contienen mas arsénico, y las sales de amonio de esos iones complejos son solubles en ácido nítrico. En consecuencia, debe emplearse un gran exceso de molibdato de amonio si se quiere precipitar el arsenomolibdato. (2, 3)

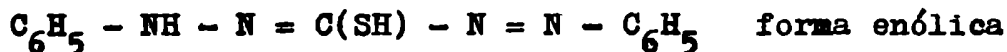
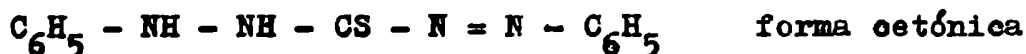
d) Ditizona (44) (40) (6) (17)

Cuando se agita una solución de ditizona en CHCl_3 ó CCl_4 con una solución acuosa de una sal de un metal pesado como Pb, Co, Zn, Cd, Hg, Ag, se forma una sal compleja, la cual es usualmente soluble en líquidos orgánicos y se obtiene una coloración que va desde violeta hasta amarillo, pasando por rojo y anaranjado, dependiendo del catión presente.

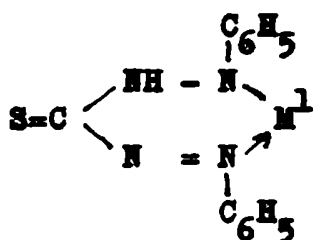
Ditizona y sus sales metálicas, los llamados ditizonatos, son insolubles en soluciones acuosas ácidas o neutras. En medios alcalinos, la ditizona se disuelve dando solución amarilla, debido a la formación del ditizonato del metal alcalino.

Los Ditizonatos metálicos

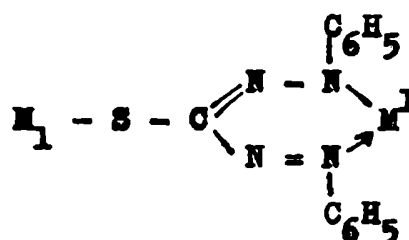
La ditizona existe en dos formas tautómeras.



En la forma cetónica, el átomo de hidrógeno del grupo imido de la ditizona es reemplazado por el metal y en la enólica el átomo de H del grupo SH también es reemplazado. En consecuencia, la forma enólica contiene dos veces mas metal de lo que le corresponde a la forma cetónica. Las fórmulas de las formas cetónica y enólica de un ditizonato de metal monovalente son:



cetónica



enólica

Según Fischer, la forma cetónica de todo los diti-
 zonatos metálicos existe, pero muchos de la forma enólica no
 son conocidos. El primer tautómero es formado preferentemente
 en soluciones ácidas o neutras, mientras la forma enólica se
 forma sea en solución alcalina, sea por deficiencia de diti-
 zona en la reacción. La forma enólica es transformada en el tautó-
 mero cetónico por tratamiento con un ácido o con ácido y diti-
 zona. El tautómero cetónico puede ser convertido mas o menos
 facilmente en la forma enólica, si esta existe, por tratamien-
 to con una base. La forma cetónica del reactivo es la mas im-
 portante analíticamente. (39, 40, 41).

Selectividad de la Ditizona

A pesar del hecho que la Ditizona da reacciones caracte-
 rísticas con iones Cu^{++} , Ag^+ , Au^{+++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , Sn^{++} ,
 Tl^+ , Pb^{++} , Bi^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Pd^{++} y sales de platino, al con-
 trolar las condiciones de la reacción la interferencia debida
 a muchos metales se puede eliminar facilmente haciendo posible
 varios ensayos de identificación e incluso de determinación de
 iones individuales.

En general, las aplicaciones analíticas de la diti-
 zona se fundan en la extracción de los metales a ser identifi-

cados o determinados por agitación con una solución acuosa de la sal metálica de la solución clorofórmica (ó de CCl_4) del reactivo. Esta operación se hace con el propósito de concentrar el metal, de separarlo de sustancias interferentes, o bien como un paso para su determinación. Para determinar iones individuales en posible mezcla con otros, los cuales también reaccionan con la ditizona, es necesario controlar adecuadamente las condiciones y también eliminar interferencias.

Los factores que afectan la reacción con la ditizona son: 1) la concentración del reactivo. 2) el volumen relativo de la solución del reactivo y el volumen de la solución de la sal metálica. 3) la perfección con la cual los dos líquidos inmiscibles son agitados. 4) la valencia del metal. 5) la presencia en la solución de sustancias formadoras de complejos. 6) la acidez de la solución acuosa.

En general los métodos prácticos empleados para mejorar la selectividad de la ditizona son:

- 1) Regular el pH de la solución a ser extraída.
- 2) Agregar reactivos formadores de complejos para enmascarar los iones que interfieren.
- 3) Oxidación o reducción de aquellos que interfieren.

Efecto del pH sobre la selectividad de la ditizona

Varios metales que reaccionan con la ditizona, lo hacen a un diferente valor óptimo de pH de las soluciones acuosas. Es posible efectuar separaciones de numerosos metales por extracción con solución clorofórmica de ditizona a un valor de pH cuidadosamente controlado de las soluciones acuosas. Sin em

bargo, la relación entre el pH y la completa extracción de muchos cationes es fragmentaria y empírica. Se sabe que el pH gobierna el orden en el cual los metales son extraídos de la solución. Por ejemplo, el Au, Pt, Pd, Ag, Hg, Sn estannoso, Cu, Bi, Zn, Co, Ni, Pb, Tl, Cd, reaccionan con ditizona mas o menos en el orden arriba mencionado a medida que la reacción de la solución acuosa cambia progresivamente desde acidez fuerte hacia a acidez débil, neutra, amoniacal y alcalina, superior a 5% de NaOH. Sin embargo, hay muchas coextracciones; y no siempre son posibles las separaciones completas.

Kolthoff y Sandell (42₀) han estudiado las reacciones de la ditizona con iones metálicos desde un punto de vista teórico, aplicando a estas reacciones los principios del equilibrio químico en una tentativa para determinar el efecto del pH sobre la extracción completa de los ditizonatos.

Han llegado a la siguiente expresión:

$$\frac{[MDz_2]_0}{[M^{++}]_w} = K \frac{[HDz]_0^2 f_{M^{++}}}{[H^+]_w^2 f_{H^+}^2}$$

HDz - Ditizona

MDz₂ - el ditizonato cetónico de un metal divalente.

w - solución acuosa

0 - solución disolvente orgánica

$f_{M^{++}}$ y f_{M^+} representan los coeficientes de actividad del metal y de los iones H⁺ en la fase acuosa.

Esta ecuación muestra que la extractibilidad de un

metal divalente a un pH dado aumenta con el cuadrado de la concentración del exceso de ditizona en la fase orgánica y que con un exceso constante de ditizona, decrece con el cuadrado de la concentración (actividad) del ión H^+ en la fase acuosa. Desgraciadamente, los valores de la constante de equilibrio de numerosos metalditizonatos no han sido todavía determinados. Conociendo el valor de la constante de equilibrio, sería posible calcular la fracción de un metal en una solución de pH conocido el cual puede ser extraído por un volumen dado de solución de ditizona de concentración conocida.

Efecto de los reactivos formadores de complejos sobre la selectividad de la ditizona

El control adecuado del pH no es siempre suficiente para efectuar las separaciones necesarias en la práctica analítica. Estas pueden realizarse en muchos casos, utilizando el hecho que numerosos complejos metálicos difieren en su estabilidad con respecto a la ditizona.

Los citratos y los tartratos, por ejemplo, son usados para prevenir la precipitación de los hidróxidos y de los fosfatos cuando los ditizonatos metálicos son extraídos de soluciones alcalinas, pero la presencia de estas sustancias formadoras de complejos, no interfieren en la extracción de los ditizonatos. Fisher y Leopoldi propusieron el uso de cianuros como agentes complejantes para ciertos metales. En soluciones debilmente amoniacales, los complejos cianurados de muchos metales son mas estables que los correspondientes ditizonatos. El plomo, bismuto, ión estannoso y talio son excepciones. En

consecuencia, estos cuatro metales pueden ser separados de todos los otros metales de soluciones cianuradas. Fisher y colaboradores han encontrado que el IK y el tiosulfato de sodio pueden ser usados como formadores de complejos en solución ácida pero no en solución alcalina. El cloruro y el bromuro en gran exceso sirven para enmascarar la plata pero no el mercurio; el ioduro, sin embargo, enmascara a los dos. En la tabla adjunta se da un resumen de la acción formadora de complejos de varias sustancias en la extracción con la ditizona.

Reactivos formadores de complejos en la acción de la ditizona

<u>Condiciones</u>	<u>Metales que reaccionan con ditizona</u>
Sol. alcalina que contiene citratos y tartratos	Generalmente sin ningún efecto
Sol. alcalina que contiene cianuro	Pb, Bi, Sn ⁺⁺ , Tl ⁺
Sol. ácida diluida que <u>con</u> tiene tiocianatos	Cu, Au, Hg
Sol. ácida diluida que <u>con</u> tiene tiocianatos y cianuro	Cu, Hg
Sol. ácida de pH 5 que <u>con</u> tiene tiosulfato y extraída con sol. de ditizona en CCl ₄	Pd, Sn ⁺⁺ , Zn
Sol. ácida de pH 4-5 que <u>con</u> tiene tiosulfato y cianuro	Sn ⁺⁺ , Zn
Sol. ácida diluida que <u>con</u> tiene ioduro o bromuro	Cu, Au, Pd
Sol. ácida diluida que <u>con</u> tiene cloruro	Cu, Au, Pd, Hg

Efecto de la valencia en la selectividad de la Ditizona

Aunque alterar la valencia de los iones que interfieren es de poca importancia en los métodos analíticos que usan ditizona, se debe tener en cuenta que las sales ferrosas, estannosas y platinosas reaccionan con aquella para formar complejos, mientras que las correspondientes sales férricas, estánnicas y platínicas no lo hacen.

Identificación del mercurio

Cuando se agitan sales de mercurio con una solución verde de Ditizona en CCl_4 , la capa de CCl_4 se colorea de anaranjado debido a la formación del ditizonato de mercurio. Esta reacción fué usada por varios investigadores como un ensayo sensible para el Hg. La prueba también puede llevarse a cabo como un ensayo a la gota mezclando, por ejemplo, una gota de la solución a ensayar con dos gotas de la solución de ditizona en CCl_4 . Se deja evaporar la mezcla y se disuelve el residuo con un poco de CCl_4 . El color verde de la ditizona cambia al anaranjado si hay Hg y se puede identificar una cantidad tan pequeña como 0,25 γ de Hg.

Puesto que muchos otros metales reaccionan con la ditizona, son necesarias varias modificaciones en el método arriba expuesto para eliminar interferencias cuando hay otros cationes presentes. Estas modificaciones consisten en formar complejos, en ajustar adecuadamente el pH de la solución y en oxidar aquellos iones que dan reacción en su forma reducida. Los únicos metales que interfieren en soluciones ácidas son:

Sb, Sn, Bi, Cu, Au, Pt.

Las interferencias debidas al estaño e hierro se eliminan por oxidación mientras que el Sb y el Bi forman sales complejas con el ácido tartárico, complejos que no dan reacción coloreada con la ditizona. Cuando hay Bi, se agrega ácido nítrico. La interferencia debida al Au se elimina reduciendo con solución de ácido sulfuroso y también de una manera similar, por adición de cobre o plata en polvo, se eliminan los metales del grupo del platino. Si hay Cu presente, la solución a analizar debe ser neutralizada y luego acidificada apreciablemente con ácido fórmico al 95% antes de tratarla con la solución del reactivo. En estas condiciones la capa de CCl_4 es rosada y se vuelve amarillo-anaranjada en presencia de Hg. Si hay Cu, Fe, Co, Ni, Pt y Au presentes, la solución a analizar se trata primero con cobre en polvo para precipitar el Au, Pt y Hg. Sólo el Cu y el Hg se disuelven al tratar el precipitado con NO_3H y el Hg puede ser identificado en presencia de Cu como se describe mas arriba. Si el Cu está ausente, el Pt se precipita con Ag en polvo y el Hg se identifica después en el filtrado. La plata no interfiere, puesto que no reacciona con la ditizona aún en medio ácido débil. Se puede identificar una pequeña cantidad del orden de 1 γ de Hg en presencia de 100.000 γ de Ag por agregado de una gota de SO_4H_2 , 1N, a la solución a analizar antes del tratamiento con ditizona (4). Fisher (43) ha señalado que los agentes oxidantes molestan la reacción del mercurio.

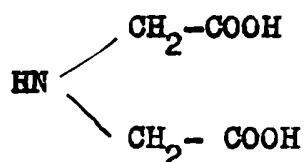
e) La sal disódica del ácido etilendiaminotetracético y sus propiedades complejantes (7)

Desde hace años se sabía que ciertos ácidos aminopolicarboxílicos tales como el ácido aminotriacético (ácido nitrilotriacético según los franceses) y ácido etilendiaminotetracético forman en solución alcalina complejos solubles y levemente ionizados, con calcio y magnesio. Como pocas sustancias forman complejos estables con los metales alcalino térreos, estos ácidos aminados atrajeron inmediatamente la atención. Estudios efectuados sobre estas sustancias mostraron una gran variedad de aplicaciones prácticas basadas en su poder complejante y en 1930 fueron producidos en escala industrial por I. G. Farben bajo el nombre comercial de Trilon A y Trilon B.

En 1942 Brintziger y Pfeiffer estudiaron algunos complejos metálicos de estos ácidos. En 1945 Schwarzenbach empezó un estudio desde el punto de vista físicoquímico, sobre la propiedad de formar complejos de estas sustancias y desarrolló una teoría basada sobre los valores de las constantes de ionización de los mismos y las constantes de estabilidad de los complejos que forman. Como dichos ácidos forman rápidamente complejos estables con muchos cationes bajo diversas condiciones y como en las soluciones acuosas de estos complejos los cationes no son detectables por los reactivos mas comunes, Schwarzenbach los denominó "Complexonas". Se comprobó que estos eran ácidos α aminados, en los cuales un grupo carboximetilo estaba unido a un átomo de nitrógeno. Se caracterizaban

además por tener al menos un grupo $-N(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

El mas simple de estos compuestos es el ácido imino diacético cuya fórmula es:



Las otras complexonas pueden ser consideradas en general, como derivadas de este ácido. Hoy día, se conocen por lo menos 20 compuestos del tipo de "complexonas" y sus propiedades fueron estudiadas principalmente por Schwarzenbach y sus colaboradores. Como resultado de estos estudios se proporcionó una sólida base teórica para futuras investigaciones de los mismos. El mas importante de todos ellos es el ácido etilendiaminotetracético (EDTA).

Acido etilendiaminotetracético

Este ácido es el componente activo de un número de productos comerciales en los cuales está usualmente presente como la sal disódica o tetrasódica. Estos productos se designan frecuentemente con nombres comerciales, los mas conocidos son los siguientes: Calsol, Chelaton, Complexon III, Iminol.D, Nervanaid, Nullapon, Sequestrene, Idranal III, Titra Ver, Trilon B, Versene.

El ácido es un sólido blanco cristalino, que tiene un peso molecular de 292,1. Es sólo levemente soluble en agua. Como es un ácido tetrabásico tiene cuatro constantes de ioni-

zación, cuyo valor expresado en pK son:

$$pK_1 : 2,0$$

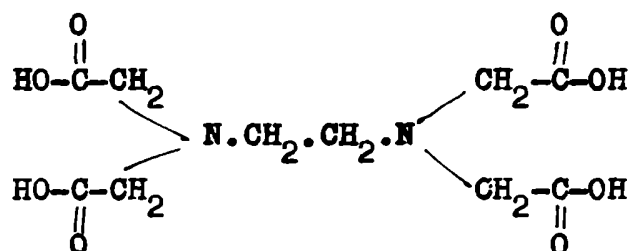
$$pK_2 : 2,67$$

$$pK_3 : 6,16$$

$$pK_4 : 10,26$$

La sal disódica del EDTA es un compuesto blanco cristalino, que se presenta con dos moléculas de agua de hidratación. El peso molecular es de 372,1. Esta sal es moderadamente soluble en agua y su solución 0,1M tiene un pH de aproximadamente 5. Se comporta como un ácido débil. El proceso de "quelación" con EDTA puede ser descripto como una reacción reversible entre el radical EDTA y un ión metálico polivalente para formar, por intermedio de una unión coordinada, un anión complejo con una gran constante de estabilidad y privando al metal de su comportamiento catiónico normal. En otras palabras el EDTA reacciona con los iones de los metales pesados y alcalino térreos para formar compuestos relativamente estables llamados "quelatos" los cuales comunmente permanecen pasivos en solución y no toman parte en las reacciones, que normalmente hubieran sido esperadas del ión metálico.

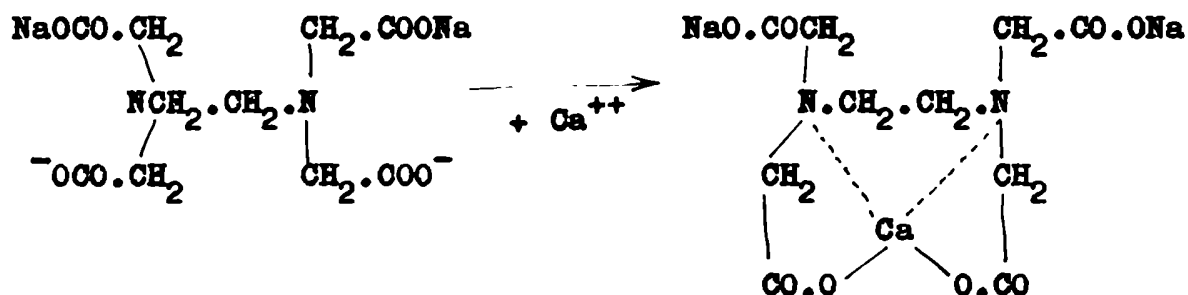
EDTA tiene la siguiente fórmula:



Además de ser capaz de formar sales metálicas por el camino normal, por uniones polares con los cuatro grupos carboxílicos (-COOH) la molécula de EDTA puede también formar dos uniones coordinadas, una para cada uno de los dos átomos de nitrógeno de su fórmula.

Es esta característica de formar las dos uniones, coordinada y polar, la que explica el porqué del excepcional poder de "quelación" de EDTA y sus sales, sódicas y aminadas, bajo cuyas formas el EDTA es a menudo usado.

La "quelación" es esencialmente una reacción iónica y son los distintos "aniones EDTA" producidos por disociación del EDTA y sus sales en solución, las cuales se combinan con el ión metálico para formar "quelates". Por ejemplo, si la sal tetrasódica del EDTA es agregada a una solución de cloruro de calcio ocurre la siguiente reacción:



El calcio forma parte ahora de un complejo aniónico y está tan firmemente unido que ya no exhibe las propiedades características del catión Ca; por ejemplo, no formará precipitados con carbonatos, fosfatos o jabón.

Reacciones similares ocurren con otros iones metálicos y en todos los casos el quelato consiste en un átomo del metal combinado con una molécula de EDTA. Los quelatos con EDTA pueden ser formados solamente a partir de iones metálicos.

Sin embargo, el metal no debe necesariamente estar en solución, puede estar en forma iónica en un compuesto insoluble tal como: Hidróxido o carbonato. Por ejemplo, un depósito de CO_3Ca puede ser disuelto por la sal tetrasódica del EDTA para formar una solución límpida del quelato calcio-EDTA y CO_3Na_2 . La explicación de este efecto es que aún un compuesto "insoluble" tiene una solubilidad muy pequeña y en el agua producirá una muy pequeña concentración de iones metálicos en equilibrio con el sólido. Si ahora algunos de estos iones metálicos forman quelatos, mas sólido pasará a la solución para restaurar el equilibrio, mas iones metálicos son quelatados y finalmente el sólido insoluble puede ser "disuelto" si hay suficiente EDTA.

El sodio, potasio y otros metales alcalinos no forman quelatos con EDTA. Ellos simplemente forman sales, las cuales debido a su solubilidad y al pH de las soluciones que forman con agua, resultan ser las formas mas convenientes del EDTA, más que este, ácido relativamente insoluble. Casi todos los otros metales que son capaces de existir como cationes estables divalentes o polivalentes pueden formar quelatos con EDTA, aunque en muchos casos esto es posible solamente en un ámbito restringido de pH.

La reacción entre un ión metálico M y EDTA para formar un quelato M.EDTA puede ser escrita:



La constante de "estabilidad" del quelato es:

$$K = \frac{[\text{M.EDTA}]}{[\text{M}] \times [\text{EDTA}]}$$

Ignorando por el momento cualquier otro factor que

puede intervenir en la reacción, la magnitud de K da una medida de la estabilidad del quelato metálico. Puesto que K puede ser muy grande, es común dar los valores de $\log.K$ como indica la siguiente tabla para la mayoría de los quelatos conocidos (los valores de $\log. K$ han sido medidos a 20° C y a una fuerza iónica de 0,1).

<u>Ión metálico</u>	<u>Log. K</u>
Na ⁺	1,66
Li ⁺	2,79
Ba ⁺⁺	7,76
Sr ⁺⁺	8,63
Mg ⁺⁺	8,69
Ca ⁺⁺	10,96
V ⁺⁺	12,7
Mn ⁺⁺	14,04
Fe ⁺⁺	14,33
La ⁺⁺⁺	15,5
Ce ⁺⁺⁺	15,98
Al ⁺⁺⁺	16,13
Co ⁺⁺	16,31
Cd ⁺⁺	16,46
Zn ⁺⁺	16,50
Pb ⁺⁺	18,04
Ni ⁺⁺	18,62
Vo ⁺⁺ (vanadilo)	18,77
Cu ⁺⁺	18,8
Lu ⁺⁺⁺	19,83
Ge ⁺⁺⁺	20,27

<u>Ión metálico</u>	<u>Log. K</u>
Hg ⁺⁺	21,8
Se ⁺⁺⁺	23,1
Th ⁺⁺⁺⁺	23,2
Cr ⁺⁺⁺	24.-
In ⁺⁺⁺	24,95
Fe ⁺⁺⁺	25,1
V ⁺⁺⁺	25,9

El efecto del pH sobre la formación de quelatos

La eficiencia con la cual EDTA forma quelatos metálicos varía considerablemente con el pH de la solución.

Como ya se ha señalado es un anión EDTA que produce los quelatos y este es formado por la disociación del EDTA en solución. En soluciones ácidas esta disociación es suprimida por la alta concentración de los iones H y así el poder de quelación del EDTA se reduce. El efecto se percibe primero con aquellos metales cuyos quelatos tienen la menor constante de estabilidad. Por ejemplo, el poder de formar quelatos del EDTA con Ca, Mg, Ba y Sr, se hace despreciable debajo de pH 5. Metales cuyos EDTA quelatos tienen una constante de estabilidad relativamente alta pueden ser quelatados a valores de pH todavía menores. El Cu, por ejemplo, es fuertemente quelatado hasta pH 3,5 y el ión férrico a pH 3. Inclusive a pH 2 estos metales son todavía quelatados en alguna escala. Sin embargo bajo condiciones ácidas extremas, existe el riesgo de precipitar el ácido EDTA de la solución de sus sales alcalinas.

En medios alcalinos, se presentan otros problemas. A medida que el valor del pH aumenta en una solución que contiene iones metálicos, el aumento de la concentración de los iones $(OH)^-$ favorece la formación de hidróxidos metálicos, primero en solución pero finalmente como precipitado. De tal manera, si EDTA está presente, el radical respectivo tendrá que competir con el ión $(OH)^-$ por la posesión del ión metálico. Si la atracción del radical EDTA para el ión metálico es mayor que la del ión $(OH)^-$, la quelación se efectuará. La precipitación del hidróxido será impedida y algo de hidróxido ya formado puede ser redissuelto. Por otra parte, si el ión $(OH)^-$ ejerce la mayor atracción, el hidróxido precipitará.

La afinidad de los iones $(OH)^-$ por un metal puede ser expresada por el producto de solubilidad del hidróxido de aquel metal. A mayor afinidad de los iones $(OH)^-$ por el metal, menor será el producto de solubilidad del hidróxido. Sabiendo la constante de estabilidad del quelato y el producto de solubilidad del hidróxido, es posible saber, a un pH dado, si el hidróxido será precipitado o se formará el quelato metálico.

Para resumir el efecto del pH, se puede decir que mientras el poder de quelación de EDTA es mayor en soluciones alcalinas que en soluciones ácidas, la interferencia de los iones $(OH)^-$ hará para muchos metales la quelación imposible arriba de un cierto valor de pH.

El efecto de los aniones sobre la quelación

En la definición primitiva se ha dicho que la quelación de los cationes metálicos por EDTA los priva de su pro-

piedad de formar precipitados. Esto es perfectamente cierto dentro de algunos límites, pero como ha sido ya visto en el caso de un anión, el anión $(OH)^-$, la tendencia a dar precipitados puede ser tan grande bajo ciertas condiciones extremas que el poder de quelación del EDTA resulte ser insuficiente para impedir la precipitación. Exactamente el mismo principio se aplica a cualquier otro anión que es capaz de formar un compuesto muy insoluble con el metal que se quiere quelatar.

Por ejemplo, aunque el oxalato de calcio tiene un producto de solubilidad de sólo $2,5 \times 10^{-9}$, el poder de quelación del EDTA es suficientemente grande para prevenir que el oxalato de amonio precipite el oxalato de calcio de una solución neutra. Sin embargo, el oxalato de calcio será precipitado de una solución de pH menor de 5, puesto que la disociación del EDTA disminuirá de tal manera que no habrá una concentración suficiente de aniones EDTA para quelatar el calcio. El sulfuro de níquel es muy insoluble, producto de solubilidad $1,4 \times 10^{-24}$, no obstante EDTA complejará al Ni tan fuertemente en solución neutra que impide su precipitación por el sulfuro de hidrógeno. Pero en el caso del sulfuro de Pb, teniendo un producto de solubilidad de $3,4 \times 10^{-28}$, la afinidad del ión sulfuro por el Pb es mayor que la del ión EDTA, luego el sulfuro de Pb puede ser precipitado de una solución de quelato de Pb.

El orden de quelación de los metales

Si los iones EDTA y los iones metálicos fueran los

únicos involucrados en una reacción de quelación, se podría esperar que los metales serían quelatados en el orden de magnitud de las constantes de estabilidad de sus respectivos quelatos.

En la práctica, sin embargo, siempre hay iones $(OH)^-$ y frecuentemente otros aniones también compitiendo por los iones metálicos y por consiguiente el orden preferencial en los cuales los metales son quelatados depende del pH y de la naturaleza de la solución.

La tabla que sigue muestra el orden de quelación de algunos de los metales comunes a distintos valores de pH en una solución buffer que contiene iones fosfato y carbonato.

pH de la
solución

Orden de quelación

4.-	Cr	Cu	Ni	Pb	Co				
6.5	Ni	Cu	Co	Zn y Cd	Ca				
8.65	Ni	Co	Cu	Zn y Cd	Ca	Mg	Sr	Ba	
11.-	Co	Ni	Cu	Zn y Cd	Ca	Mg	Sr	Ba	

Los metales de la izquierda son mas fuertemente quelatados que los de la derecha. Cualquier metal será complejoado con preferencia a otro que está a su derecha en la tabla y lo desplazará de su compuesto quelatado con EDTA.

Usos analíticos del EDTA

Tres son los principales usos del EDTA en química analítica.

a) La titulación de iones metálicos con soluciones

standard de EDTA usando métodos adecuados para la determinación del punto final. Los indicadores del punto final mas usados son: Eriochrome Negro T y Murexida.

b) Determinaciones colorimétricas basadas en la medida del color de ciertos complejos con EDTA.

c) El uso de EDTA para eliminar interferencias, en la determinación o identificación de diversos metales con otros reactivos.

Este último es el más importante en analítica cualitativa. A pesar de que el EDTA encontró poca aplicación como reactivo para la detección de cationes y aniones, se usa en ciertas reacciones como agente complejante para aumentar su selectividad.

3) METODO PROPUESTO

La finalidad del presente trabajo es la investigación de los cationes de la 2a. división de la marcha clásica, por ensayos directos de acuerdo a lo propuesto por Charlot en su esquema de análisis de los cationes. Se ha tratado de aprovechar las ventajas de los ensayos directos, economía de tiempo, drogas, muestra y la posibilidad de repetir, en caso de duda una sola operación sin necesidad de recomenzar la marcha dentro del esquema clásico, y al mismo tiempo evitar muchas interferencias al trabajar sobre un número limitado de cationes.

Los cationes son separados como en la marcha clásica, precipitándolos con sulfuro de hidrógeno en un medio de ácido clorhídrico 0,3 N. El precipitado es disuelto luego en una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico diluida al medio y la solución resultante se usará para hacer los ensayos de identificación.

A continuación se resumen las técnicas usadas para investigar los cationes y sus fundamentos.

Para la investigación del Hg^{++} se usa como reactivo la ditizona que forma un ditizonato de color anaranjado, el cual en medio ácido es extraído por el cloroformo. En este medio los únicos iones que interfieren son el antimonio, el bismuto y el cobre. En nuestra solución tenemos bismuto, cobre y antimonio que son complejados con la sal disódica del EDTA. Si la solución es muy ácida o si la cantidad de cobre es muy grande, el ditizonato de cobre de color rojo-violeta puede interferir.

Como la solución del análisis es muy ácida se diluye antes del ensayo. La técnica propuesta es: en un microtubo de ensayo, se le agregan a una gota de solución total, cuatro gotas de agua destilada para diluir, luego cuatro gotas de EDTA y tres gotas de solución de ditizona, se agita unos segundos. Una coloración anaranjada, que aparece en la capa clorofórmica indica presencia de Hg^{++} .

Para investigar el bismuto se usa la reacción con el estannito sódico que da con las sales de bismuto un precipitado negro de bismuto metálico finamente dividido.

El reactivo se prepara agregando una solución de hidróxido de sodio a una solución de cloruro estannoso hasta que se disuelva el precipitado inicial de hidróxido estannoso.



El medio debe ser suficientemente alcalino para evitar la precipitación de $Sn(OH)_2$; en medio demasiado alcalino el ión estannoso se dismuta lentamente dando un precipitado de estaño metálico negro.

El mercurio interfiere porque da la misma reacción. Se lo separa calentándolo a bañomaría con ácido clorhídrico y antimonio en polvo. El plomo precipita también pero muy lentamente y no molesta en la determinación del bismuto.

La técnica propuesta es la siguiente: en un microtubo de centrífuga, se le agregan, a una gota de la solución a analizar, tres gotas de HCl y antimonio en polvo, se calienta

a bañomaría 2-3 minutos y se centrifuga o decanta. De la solución sobrenadante se saca con una micropipeta dos gotas y se agrega en una placa de toque sobre el reactivo (estannito sódico). Un precipitado negro indica presencia de bismuto. Se recomienda hacer el ensayo para el mercurio antes del ensayo para el bismuto, porque si el primero es negativo (Hg ausente) en el segundo ensayo se evita el tratamiento con HCl y Sb.

Para la investigación del cobre se usa la reacción con el dietilditiocarbamato de sodio que en presencia de sales de cobre da un color o precipitado amarillo-marrón. Esta reacción se realiza en presencia de la sal disódica de EDTA que compleja a la mayoría de los elementos que reaccionan con el reactivo y que interferirían en caso contrario.

El único que interfiere aquí, ya que da la misma reacción, es el bismuto. Pero la cantidad de bismuto necesaria para que dé la reacción es 20 veces mayor que la cantidad necesaria de cobre (sensibilidad según Charlot para el cobre: 10 p.p.m., para el bismuto: 200 p.p.m.); luego, al diluir la solución disminuye el peligro de interferencia aunque disminuye la sensibilidad.

La técnica propuesta es: en un microtubo de ensayo se coloca una gota de solución, se diluye con 8 gotas de H₂O destilada, luego se agregan 5 gotas de EDTA (sal disódica), 2 gotas de amoníaco, 3 gotas de dietilditiocarbamato de sodio, 10 gotas de acetato de etilo y se agita alrededor de medio minuto. Si aparece un color marrón en la capa de acetato de etilo, indica presencia de cobre. Se recomienda realizar el ensayo para el bismuto antes del ensayo para el cobre, ya que si

el primero es negativo la posible interferencia del bismuto desaparece y se puede realizar el ensayo sin diluir, es decir, con una mayor sensibilidad.

Para identificar el antimonio se usa la reacción con la rodamina B, la cual en medio ácido, en presencia de antimonio pentavalente forma un compuesto violeta. Ninguno de los elementos de la segunda división reacciona con el reactivo. Los oxidantes fuertes, como por ejemplo, el NO_3^- , destruyen al colorante. Como la solución a investigar contiene NO_3H , se la diluye antes del ensayo para disminuir la acción oxidante del ácido.

Para transformar el antimonio trivalente en pentavalente se usa nitrito de sodio que dió mejor resultado que el uso del permanganato de potasio e hidroxilamina, esta última para eliminar el exceso del primero. El nitrito de sodio destruye lentamente el colorante, pero el precipitado violeta que forma el antimonio con la rodamina B permanece inalterable.

La técnica propuesta es: se diluyen 2 gotas de solución con 4 gotas de H_2O destilada, se agregan luego 2 gotas de solución de NO_2Na y una gota de rodamina B. Un color y un precipitado violeta indican la presencia de antimonio. Es aconsejable hacer un ensayo en blanco.

Con esta reacción, a veces, se puede saber si el antimonio presente es trivalente o pentavalente. Si se realiza la reacción sin haber agregado el oxidante y la reacción es positiva nos indica la presencia de Sb pentavalente; si es negativa, y después de la oxidación es positiva nos indica la presencia de Sb trivalente. Cuando está presente el Sb pentavalente no se puede saber si hay también Sb trivalente.

La investigación del arsénico se realiza mediante el reactivo molíbdico (molibdato de amonio, nitrato de amonio, agua y ácido nítrico). El reactivo molíbdico en medio ácido, en caliente y estando en gran exceso forma con el arsénico pentavalente un precipitado amarillo de arsenomolibdato de amonio.

$(\text{NH}_4)_3 \text{AsO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$. Gran cantidad de iones cloruro interfieren y se los elimina parcialmente hirviendo la solución con ácido nítrico concentrado. Al hervir con ácido nítrico los iones remanentes de arsénico trivalente son oxidados a arsénico pentavalente. Esta reacción se debe realizar en ausencia de iones fosfatos, ya que estos dan la misma reacción.

La técnica propuesta es: en un tubo de centrifuga tratar 3 gotas de la solución con 6 gotas de ácido nítrico concentrado, llevar a ebullición y mantener durante un minuto. En seguida agregar 12 gotas del reactivo molíbdico y dejar el tubo en bañomaría. En presencia de arsénico aparece un precipitado amarillo a los 2-3 minutos.

La identificación del estaño se realiza verificando el poder reductor del estaño divalente con solución de iodo-ioduro-en grudo de almidón. Primeramente el estaño tetravalente es reducido a estaño divalente con polvo de hierro, en medio ácido y en caliente.

Como la solución que usamos es suficientemente ácida se le agrega solamente polvo de hierro. Al tratar con hierro en medio ácido se pueden reducir otros cationes e interferir la reacción. Entre los cationes de segunda división el Cu^{++} y el Hg^{++} son reducidos al estado metálico y así no in-

terfieren, pero se debe continuar la ebullición en presencia de hierro, suficiente tiempo porque sino se produciría una reducción incompleta que daría iones Hg_2^{++} y Cu^+ que interferirían. Hay que prestar también atención para que el iodo en medio muy clorhídrico no se combine y forme el complejo I_2Cl^- decolorándose entonces el almidón.

Es conveniente antes de hacer la reacción, hacer un ensayo en blanco o tratar el reactivo con una gota de HCl 6N para ver si se decolora o no. En caso de decoloración, preparar reactivo fresco.

La técnica recomendada es: en un microtubo de centrifuga tratar 3 gotas de solución con polvo de hierro y llevar a ebullición por 1-1½ minuto. Centrifugar. Sacar una gota de la solución sobrenadante y colocarla sobre una gota de reactivo en una placa de toque. En presencia de estaño la decoloración es inmediata.

Para investigar el plomo se usa la formación de sulfuro de plomo negro, cuando reacciona con el sulfuro de sodio. Como todos los cationes de segunda división dan sulfuros hay que eliminarlos o complejarlos para que no interfieran. La solución es tratada con Na OH 2N en caliente que precipita el $Bi(OH)_3$, el HgO, y el $Cd(OH)_2$, quedando disueltos el Cu, As, Sb y Sn.

El cobre es complejado por el cianuro y no formará el sulfuro de cobre y los otros tres iones (Sb, As, Sn) forman los respectivos sulfuros pero son solubles en exceso de reactivo. En estas condiciones sólo el plomo forma un precipitado de sulfuro. Sin embargo el bismuto puede molestar, ya que una parte del $Bi(OH)_3$ se disuelve en caliente en hidróxidos alcal-

linos muy concentrados. Para remediar tal inconveniente se usa una solución de NaOH 2N en lugar de 4N como se indica en ciertos métodos (25) y luego se diluye con agua, ya que por dilución todo el $\text{Bi}(\text{OH})_3$ precipita de la solución de hidróxido alcalino.

La técnica propuesta es la siguiente: en un microtubo de centrifuga se colocan 2 gotas de solución a analizar con 8 gotas de NaOH 2N, se lleva a ebullición, se agregan 4 gotas de agua destilada y se deja en bañomaría durante 10 minutos aproximadamente. Se centrifuga. Del líquido sobrenadante, se sacan 4 gotas que se pasan a otro microtubo de centrifuga y se le agregan 4 gotas de cianuro de potasio y 4 gotas de sulfuro de sodio. Un precipitado negro indica la presencia del plomo.

Para la investigación del cadmio, también se usa como reactivo el sulfuro de sodio, que da con las sales de Cd, un sulfuro de color amarillo. Los cationes que interfieren son separados o complejados. La primera separación se hace con amoníaco, que deja en solución además de los iones Cd^{++} , Cu^{++} , As tri y pentavalente, un poco de Hg^{++} . Luego se agrega cianuro de potasio que forma complejos estables con el cobre y así este catión no reacciona con el sulfuro.

Los sulfuros de Hg y As son solubles en exceso de reactivo. Al agregar el cianuro, la solución debe quedar límpida, sino se agrega mas cantidad de cianuro. Un gran exceso de cianuro disminuye la sensibilidad de la reacción.

La técnica propuesta es la siguiente: en un microtubo de centrifuga agregar 3 gotas de solución en análisis,

mas 6 gotas de amoníaco concentrado. Se lleva a ebullición en bañomaría por 2 minutos. Al cabo de este tiempo se retira el tubo y se agregan otras 3 gotas de amoníaco concentrado. Se centrifuga. Del líquido sobrenadante se sacan 3 gotas que se colocan en un microtubo, se agregan 3 gotas de cianuro de potasio. En un segundo microtubo de centrifuga se añaden 3 gotas de la solución cianurada a 6 gotas de sulfuro de sodio. La mezcla se calienta en bañomaría 2 minutos y luego se centrifuga. Un precipitado amarillo indica la presencia del cadmio.

4) PARTE EXPERIMENTAL

a) Operaciones previas

Preparación de las soluciones

Las soluciones de los cationes individuales se preparan de manera que contengan aproximadamente 2 gr del catión en 100 ml de solución. Cuando se disuelven los sulfuros en la mezcla nítrica y clorhídrica conviene que lleguen a tener aproximadamente una concentración de 10.000 p.p.m. o sea 0,1 gr de cationes en 10 ml de solución.

Para preparar las soluciones se han usado las siguientes drogas puras:

para el Bi ⁺⁺⁺	_____	(NO ₃) ₃ Bi . 5 H ₂ O
" " Hg ⁺⁺	_____	Hg Cl ₂
" " Cu ⁺⁺	_____	(NO ₃) ₂ Cu . 3 H ₂ O
" " Pb ⁺⁺	_____	(NO ₃) ₂ Pb
" " Sn	_____	Cl ₂ Sn . 2 H ₂ O
" " Sb	_____	Sb ₂ O ₃
" " As	_____	As ₂ O ₃
" " Cd ⁺⁺	_____	(NO ₃) ₂ Cd . 4 H ₂ O

Para preparar la solución de bismuto se disolvió 4,66 gr de nitrato de bismuto en 25 ml de ácido nítrico y 25 ml de agua destilada. La solución se pasa a un matraz aforado de 100 ml y se completa con agua destilada. La solución

contiene aproximadamente 0,02 gr de catión por ml.

Para valorar cuantitativamente la solución, se usó el siguiente método: precipitación al estado de carbonato básico y conversión en óxido por calcinación.

La solución se diluye con agua, se añade ligero excesp de carbonato amónico, se calienta a ebullición, se filtra, se lava, se seca y se calcina. Finalmente se pesa como Bi₂O₃. (28). Resultado por duplicado : 20,8 mg/ml

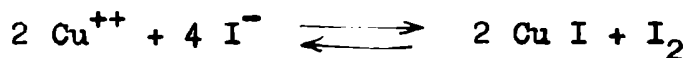
Para preparar la solución de mercurio se disuelven 2,7 gr de cloruro mercuríco en 75 ml de agua y la solución es llevada a un matraz aforado de 100 ml, donde se enrasa con agua destilada. La solución contiene como todas las soluciones de los cationes, 20 mg por ml.

Se valoró la solución precipitando en frío con sulfuro de hidrógeno. El precipitado es filtrado por un crisol de Gooch, se lava con agua caliente y se seca a 105° y se pesa (28).

Resultado por duplicado: 20,9 mg/ml.

Para preparar la solución de cobre se disuelven 7,6 gr de nitrato de cobre en 75 ml de agua. Se transvasa la solución a un matraz aforado de 100 ml y se completa con agua destilada hasta el enrase.

La solución de cobre se valora por yodometría (29) de acuerdo a la siguiente reacción:



el iodo liberado es titulado con tiosulfato de sodio.

Resultado por duplicado: 20,4 mg/ml.

La solución de plomo se prepara disolviendo 3,2 gr de nitrato de plomo en 75 ml de agua destilada. La solución es pasada luego a un matraz aforado de 100 ml y enrasado con agua destilada.

Se valora la solución de plomo, precipitándolo como sulfato de plomo.

A la solución se le agrega exceso de ácido sulfúrico diluido y se calienta hasta desprendimiento de vapores densos, blancos. Se enfría, filtra por un crisol de Gooch, se lava con SO_4H_2 diluido y luego con alcohol y se calcina a $500-600^\circ \text{C}$ (28-29).

Resultado por duplicado: 20,2 mg/ml.

Para preparar la solución de cadmio, se disolvió 5,48 gr de nitrato de cadmio en 75 ml de agua destilada y luego en un matraz aforado de 100 ml se enrasó con agua destilada.

Se determina el cadmio bajo forma de sulfato de cadmio. Se trata la solución con exceso de ácido sulfúrico y se evapora hasta que no haya mas desprendimiento de vapores del ácido sulfúrico (28-30).

Resultado por duplicado: 20,6 mg/ml.

Para preparar la solución del ión estannoso: se disolvió 3,78 gr de cloruro estannoso en 80 ml de HCl 1:1 y en un matraz aforado de 100 ml se llevó a enrase con HCl 1:1.

Se determinó cuantitativamente de la siguiente manera: oxidando primero con agua de bromo, los iones estannosos a estánnicos, luego se neutraliza la solución con amoníaco usando como indicador heliantina. A la solución neutra se agrega nitrato amónico, se diluye con agua y se hierve. El

precipitado se filtra, se lava, se seca y se calcina. Se pesa como SnO_2 .

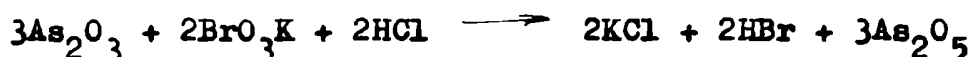
Resultado por duplicado: 20,0 mg/ml.

Para preparar la solución del ión antimonio se disuelven 4,8 gr de óxido antimonioso en 80 ml de HCl 1:1 y se lleva a enrase con HCl 1:1 en un matraz aforado de 100 ml.

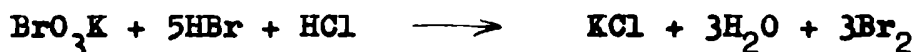
Para preparar la solución del ión arsenioso se disuelven 5,3 gr de óxido arsenioso en 80 ml de HCl 1:1 y se lleva a enrase con HCl 1:1 en un matraz aforado de 100 ml.

Tanto la solución del ión arsenioso como la del ión antimonioso se valoran por el método de St. Györy. (28-31)

Al añadir una solución de bromato de potasio a una solución clorhídrica de ácido arsenioso, este se oxida a ácido arsénico de acuerdo a la siguiente ecuación:



Tan pronto como todo el ácido arsenioso se ha oxidado a ácido arsénico la primera gota en exceso de BrO_3K origina separación de bromo:



Se usa como indicador naranja de metilo. Mientras haya ácido arsenioso el color es rojo, al liberarse bromo, este destruye el indicador y desaparece el color rojo indicando el fin de la titulación.

Ión As^{+++} Resultado por duplicado: 20,0 mg/ml.

Ión Sb^{+++} " " " : 20,2 mg/ml.

Características del material utilizado

El instrumental utilizado consiste en microtubos de ensayos, microtubos de centrífuga , pipetas, micropipetas, placas de toque. En las medidas y características de este instrumental se siguieron las indicaciones de Charlot (25-26) y de Vogel (1).

Se determinó el volumen de una gota de la pipeta y micropipeta utilizada de la siguiente manera: En un pesa filtro se pesaron 10 gotas de agua destilada. Se calculó el volumen de una gota tomando de las tablas la densidad del agua para la temperatura de trabajo.

Volumen de una gota de la pipeta : 0,050 ml

Volumen de una gota de la micropipeta: 0,024 ml

Estos valores son el resultado de un promedio de tres determinaciones concordantes.

b) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL MERCURIO

Reactivos: Solución de ditizona: 0,1 gr por litro de cloroformo.

Solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético: 100 gr en un litro de agua.

Charlot-Bézier (26) recomiendan hacer la reacción de la siguiente manera: a una gota de solución a investigar agregar una gota de solución de sal disódica de EDTA, luego una gota de HCl 0,5N y 2 gotas de solución de ditizona, en presencia de Hg se forma un compuesto anaranjado que es extraído por el cloroformo.

Se ha comenzado por aplicar la reacción de la ditizona en las condiciones propuestas por Charlot-Bézier a las siguientes soluciones:

- a) solución que contiene ión Hg^{++} solamente.
- b) solución que contiene los 8 cationes de la segunda división.
- c) solución que contiene los cationes de la segunda división menos el mercurio (Cu, Bi, Cd, Pb, Sb, As, Sn).
- d) agua destilada.

Las tres primeras soluciones se obtuvieron precipitando los sulfuros de los elementos presentes a una acidez de 0,3 M y disolución de los sulfuros en una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico.

La razón del ensayo a fué para ver si en las condiciones de acidez de la solución la ditizona reacciona con el mercurio; del b para ver si los otros cationes tienen alguna influencia sobre la reacción; del ensayo c para saber si algún

otro catión no da una reacción semejante y finalmente en el último ensayo d se investiga la pureza del agua dada la sensibilidad de la ditizona.

Los resultados obtenidos fueron:

<u>Ensayo</u>	<u>Color obtenido</u>	<u>Color que se debe obtener</u>
a	anaranjado	anaranjado
b	rojo violáceo	anaranjado
c	rojo violáceo	verde
d	verde	verde

Como se aprecia en los resultados, hay un catión que interfiere. Para averiguar cual es, se han hecho ensayos sobre soluciones que contenían un único catión.

Los resultados fueron los siguientes:

Bi - reacción negativa
Cu - reacción positiva
Cd - reacción negativa
Pb - reacción negativa
Sb - reacción negativa
As - reacción negativa
Sn - reacción negativa

De donde se ve que el cobre interfiere. Como la bibliografía (25) indica que en presencia de exceso de ácido, el cobre no es bien complejado se han hecho una serie de ensayos diluyendo y aumentando la cantidad de complejante, para averiguar en qué punto el cobre deja de interferir.

1 gota de sol. 1 gota de EDTA reacción positiva
1 gota de sol. 1 gota de EDTA 1 gota H₂O dest. reacción positiva

1 gota de sol.	2 gotas EDTA	1 gota H ₂ O dest.	reacción positiva
1 gota de sol.	2 gotas EDTA	2 gotas H ₂ O dest.	reacción positiva
1 gota de sol.	3 gotas EDTA	2 gotas H ₂ O dest.	reac.débil posit.
1 gota de sol.	3 gotas EDTA	3 gotas H ₂ O dest.	reac.débil posit.
1 gota de sol.	4 gotas EDTA	3 gotas H ₂ O dest.	reac.apenas posit.
1 gota de sel.	4 gotas EDTA	4 gotas H ₂ O dest.	reacción negativa

La solución está formada por todos los cationes de segunda división menos el mercurio.

Estos ensayos se hicieron por duplicado salvo los dos últimos que se hicieron por triplicado.

Al agregar 4 gotas de EDTA y diluir con 4 gotas de H₂O, la reacción es específica para el mercurio y ninguno de los cationes restantes interfiere.

Se ha ensayado otra reacción para el mercurio también utilizada por Charlot-Bézier: la reducción al estado metálico por el cobre.

Sobre una lámina de cobre bien pulida, se agrega una gota de la solución ácida que se investiga. Al cabo de pocos segundos se frota bajo corriente de agua. En presencia de mercurio se forma una mancha blanca brillante debida a la formación de amalgama. Por calentamiento desaparece la mancha. Esta reacción es tan sencilla como la anterior, pero mucho menos sensible, por lo cual se aconseja usar la reacción con la ditizona.

Cálculo de la sensibilidad

Para la reacción del Hg⁺⁺ con la ditizona en ausencia de otros cationes, Feigl (4) da como límite de identificación 0,25 γ

de Hg, en la práctica se han encontrado 0,35 γ de Hg.

Se han preparado soluciones en las cuales están presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 200 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
200 γ /ml Hg	positiva	2
180 γ /ml Hg	positiva	2
160 γ /ml Hg	positiva	2
140 γ /ml Hg	positiva	2
120 γ /ml Hg	positiva	2
100 γ /ml Hg	positiva	3
90 γ /ml Hg	positiva	3
80 γ /ml Hg	positiva	3
70 γ /ml Hg	positiva	3
60 γ /ml Hg	positiva	5
50 γ /ml Hg	positiva	5
45 γ /ml Hg	positiva	5
40 γ /ml Hg	apenas positiva	10
35 γ /ml Hg	negativa	10

Concentración límite: 8 γ /ml = 1:125.000

Límite de identificación: 2 γ

c) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DEL BISMUTO

Reactivos: Solución de cloruro estannoso. Se disuelven 50 gr de Cl_2Sn en un litro de ácido clorhídrico 2,5N.

Hidróxido de sodio 4N.

Antimonio en polvo

HCl (1/3).

Se aplicó la reacción del estannito alcalino a una solución que contenía solamente bismuto en las condiciones de acidez del método que se propone. El resultado fué positivo. Como entre los cationes que se investigan está el mercurio, que dá una reacción similar (el Pb también dá una reacción positiva, pero muy lentamente) hay que eliminarlo calentando con HCl y antimonio en polvo durante 2-3 minutos. Charlot recomienda agregar una gota de HCl (1/3) a una gota de solución; en la práctica se vió que la reacción se desarrolla mejor con mayor cantidad de ácido clorhídrico. Se han hecho ensayos aumentando el número de gotas de HCl agregados a una gota de solución y se observó que la cantidad de 3 gotas HCl (1/3) para una gota de solución en presencia de antimonio es la que mas conviene.

Sobre una solución conteniendo bismuto solamente, se aplicó el tratamiento con HCl y antimonio y luego la reacción con el estannito alcalino. La reacción dió positiva, demostrando que el tratamiento con HCl y Sb no interfiere.

En la preparación del reactivo (estannito sódico) Charlot aconseja agregar una gota de cloruro estannoso a 2 go

tas de NaOH 4N. Se ha visto, que en presencia de mayor cantidad de NaOH la reacción es mas neta, especialmente después del tratamiento con HCl y Sb. La razón es la mayor acidez de la solución a investigar que utiliza el presente método, la cual neutraliza parte del NaOH del reactivo.

Se han hecho ensayos con soluciones conteniendo bismuto y tratadas con HCl y Sb, con solución de estannito sódico preparado con 2, 3 y 4 gotas de NaOH por gota de cloruro estannoso. Los tres ensayos dieron positivo pero el color del precipitado fué variando desde marrón oscuro a negro intenso, este último color cuando el reactivo fué preparado con 4 gotas de NaOH. Cuando no se hace el tratamiento con HCl y Sb, la reacción con el estannito sódico preparado con una gota de Cl_2Sn mas 2 gotas de NaOH dá un color negro intenso idéntico al que dá la reacción con estannito sódico preparado con 4 gotas de NaOH, posterior al tratamiento con HCl y Sb.

De acuerdo a los resultados anteriores se adoptó como técnica la siguiente: en un microtubo de centrífuga, se agregan a una gota de solución a investigar, 3 gotas de HCl y Sb en polvo y se calienta a bañomaría 2-3 minutos, luego se deja decantar o se centrifuga. De la solución sobrenadante, se sacan 2 gotas con una micropipeta que se agregan al reactivo preparado con una gota de Cl_2Sn mas 4 gotas de NaOH 4N en una placa de toque.

Se hicieron ensayos sobre las siguientes soluciones:

- a) Todos los cationes de segunda división en igual proporción.

- b) Todos los cationes de segunda división menos bismuto, en igual proporción.
- c) Todos los cationes de segunda división menos bismuto y mercurio.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	<u>Nº de Ensayos</u>	<u>Resultado</u>	<u>Observación</u>
a)	2	positivo	precipitado negro que aparece a los pocos segundos.
b)	4	negativo	precipitado gris claro, no muy abundante, que aparece a los pocos segundos.
c)	2	negativo	pequeño precipitado gris que aparece a los 3 minutos.

Por los resultados de los ensayos se ve que el tratamiento con el HCl y el Sb es eficaz, ya que el Hg es eliminado totalmente.

Se realizarón ensayos con soluciones que contenían Hg, en ausencia de bismuto, haciéndolas reaccionar con el estannito sódico sin previo tratamiento con HCl y con Sb. Se comprobó que es una buena reacción para el Hg en ausencia de Bi y puede servir como comprobación de la reacción del Hg con la ditizona.

Cálculo de la sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales estan presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de

una solución que contiene 1000 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>N° de ensayos</u>
1000 γ /ml Bi	positiva	2
900 γ /ml Bi	positiva	2
800 γ /ml Bi	positiva	2
700 γ /ml Bi	positiva	2
650 γ /ml Bi	positiva	5
600 γ /ml Bi	positiva	5
550 γ /ml Bi	positiva	5
500 γ /ml Bi	positiva	5
450 γ /ml Bi	positiva	5
400 γ /ml Bi	debilmente positiva	10
390 γ /ml Bi	muy debilmente positiva	10
380 γ /ml Bi	negativa	10

Concentración límite: 98 γ /ml = 1:10.000

Límite de identificación: 4,9 γ

d) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL COBRE

Reactivos: Solución de sal disódica del EDTA - 100 gr por litro de agua.

Acetato de etilo.

Amoníaco concentrado (25%).

Solución de dietilditiocarbamato de sodio - 10 gr por litro de agua.

El método propuesto por Charlot es: en un microtubo de ensayo, se pone una gota de la solución a investigar, se agregan 5 gotas de EDTA, 2 gotas de amoníaco y 3 gotas del reactivo. Se agregan 10 gotas de acetato de etilo y se agita. Una coloración marrón aparece en el solvente.

Se ha ensayado la reacción sobre una solución que contiene solamente cobre, en las condiciones de acidez del método y la reacción dió positiva.

La dificultad que se encontró en la aplicación de esta reacción fué el hecho, que el bismuto dá un resultado similar cuando su concentración pasa de 200 p.p.m. (25).

Se trató de ver si debajo de esta concentración, el bismuto sigue interfiriendo. Como la solución standard de bismuto contiene 20,8 mg Bi/ml es decir, 20.000 p.p.m. y el límite de interferencia es de 200 p.p.m., la solución standard se diluye 100 veces y sobre una gota de esta solución diluida que contiene solamente bismuto se realizó la reacción.

El color resultante fué amarillo claro, muy distinto del marrón que dá el cobre.

Se decidió introducir la siguiente modificación: la gota de solución se diluye con 8 gotas de agua destilada y

luego se sigue la reacción. Como en la solución de todos los cationes de segunda división en proporciones iguales disueltos en la mezcla ácida, el ión bismuto ya está diluido 15 veces, al agregarle 8 gotas a 1 gota de solución se la diluye 8 veces mas, estando entonces debajo del límite de concentración de 200 p.p.m. que puede reaccionar. Para comprobar la eficacia de la modificación se hicieron los siguientes ensayos:

<u>Nº de ensayos</u>		<u>Todos los cationes de 2a. división</u>	<u>Todos los cationes menos Cu</u>
2	1 gota solución + 4 gotas H ₂ O	Reacción positiva marrón <u>in</u> tenso.	Reacción negativa amarillo claro.
2	1 gota solución + 6 gotas H ₂ O	Reacción positiva marrón <u>ne</u> to.	Reacción negativa amarillo débil.
3	1 gota solución + 8 gotas H ₂ O	reacción positiva marrón <u>dé</u> bil.	reacción negativa casi sin color.

Se ve que diluyendo con 4 gotas de agua, la reacción puede realizarse estando el cobre y el bismuto en proporciones iguales. Se ha preferido diluir con 8 gotas de agua para asegurar la utilidad de la reacción inclusive en los casos en los cuales el bismuto está presente en mayor cantidad que el cobre.

Cálculo de la sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales están presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo

de una solución que contiene 1000 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
1000 γ /ml Cu	positiva	2
900 γ /ml Cu	positiva	2
800 γ /ml Cu	positiva	2
700 γ /ml Cu	positiva	2
650 γ /ml Cu	positiva	5
600 γ /ml Cu	positiva	5
550 γ /ml Cu	positiva	5
500 γ /ml Cu	débil positiva	10
475 γ /ml Cu	muy debilmente positiva	10
450 γ /ml Cu	negativa	10

Concentración límite: 53 γ /ml = 1:19.000

Límite de identificación: 23,7 γ

e) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL ANTIMONIO

Reactivos: Solución de Rodamina B - 0,25 gr en 250 ml de H₂O y 250 ml de HCl concentrado.

Solución de nitrito de sodio - 0,5 gr en 100 ml de H₂O.

Charlot (25) recomienda el siguiente método: en un microtubo de ensayo se agrega a una gota de solución a ensayar, una gota de permanganato (0,1N) y luego una gota de clorhidrato de hidroxilamina (solución preparada con 100 gr de sustancia por litro de agua). Se agrega posteriormente una gota de Rodamina B y después de 15 segundos se agregan 10 gotas de benceno que extrae por agitación el compuesto formado, tomando color violeta.

Siguiendo estas indicaciones, se hizo el ensayo sobre una solución conteniendo Sb solamente en las condiciones de acidez del método; sobre una solución que contenía todos los cationes de segunda división en proporciones iguales y sobre un blanco, es decir, sobre agua destilada acidulada con clorhídrico y nítrico para estar en las mismas condiciones de acidez que la solución a ensayar. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución Sb	color rojo oscuro en la capa bencénica.
-------------	---

Solución cationes 2a. división	color rojo oscuro en la capa bencénica.
--------------------------------	---

Ensayo en blanco	color rojo en la capa bencénica
------------------	---------------------------------

El color de las dos soluciones que contienen antimonio es apenas diferente del color que da el ensayo en blanco;

hay una pequeña diferencia en el matiz del rojo.

Se ha ensayado luego la reacción con la Rodamina B en placa de toque, según Feigl y sin extraer con benceno. El ensayo se hizo de la siguiente manera: a una gota de la solución a ensayar se le agrega una gota de permanganato seguida de una gota de clorhidrato de hidroxilamina y una gota de Rodamina B. El ensayo fué hecho sobre las siguientes soluciones; la acidez (la del método) era igual en todas:

- a) solución que contiene Sb solamente.
- b) solución que contiene todos los cationes de segunda división en proporciones iguales.
- c) solución que contiene todos los cationes de segunda división menos el Sb.
- d) ensayo en blanco, con agua destilada.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>Solución</u>	<u>Resultado</u>	<u>Color observado</u>	<u>Nº de ensayos</u>
A	positivo	violeta + ppdo. violeta	2
B	positivo	violeta + ppdo. violeta	2
C	negativo	rojo clare	2
D	negativo	rojo clare	2

Los ensayos se hicieron simultaneos para que se pudiera comparar los colores. Se obtuvieron colores muy distintos entre sí, según que las soluciones contuvieran o no antimonio, decidiéndose hacer la reacción en placa de toque y no en microtubo de ensayo con extracción de benceno como indica Charlot.

En el ensayo anterior se notó una dificultad, en el

hecho que el colorante (Rodamina B) es destruido muy rápidamente, 10-15 segundos, desapareciendo el color violeta. Se atribuye ello a la presencia del ácido nítrico que oxida el colorante. Para evitar esta rápida destrucción, se hicieron los siguientes ensayos diluyendo la solución con agua destilada:

- 2 gotas de solución + 1 gota de H₂O
- 2 gotas de solución + 2 gotas de H₂O
- 2 gotas de solución + 3 gotas de H₂O
- 2 gotas de solución + 4 gotas de H₂O
- 2 gotas de solución + 5 gotas de H₂O
- 2 gotas de solución + 6 gotas de H₂O

Todos dieron reacción positiva y el color permanecía mas tiempo a medida que se diluía con mas agua. Se adopta como técnica, diluir 2 gotas de solución con 4 gotas de agua, porque a esta dilución el color de la reacción positiva es todavía bien distinto del color de la reacción negativa o del blanco y permanece por varios minutos. Con mayor dilución la reacción positiva ya no es tan diferente de la que dá el blanco.

Finalmente se hicieron ensayos reemplazando el tratamiento con permanganato y clorhidrato de hidroxilamina por solución de nitrito de sodio (se puede usar también sólido) aconsejado por Feigl (4).

Con este reactivo se trabajó con solución de Sb, soluciones de todos los cationes de segunda división, sobre solución de todos los cationes menos Sb y sobre un blanco. La única diferencia que se notó con respecto al tratamiento con per

manganato e hidroxilamina fué una diferencia de color mas ne-
ta, entre el ensayo positivo y negativo.

En base a las observaciones hechas se propone la si-
guiente técnica para la investigación del antimonio: en una
placa de toque se agregan a 2 gotas de solución a ensayar, 4
gotas de H₂O, 2 de nitrito de sodio y una gota de rodamina B.
Para apreciar mejor la diferencia de color entre un ensayo po-
sitivo y otro negativo, es necesario realizar un blanco.

Cálculo de sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales están pre-
sentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de
una solución que contiene 600 γ /ml de cada catión se fué di-
luyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
600 γ /ml Sb	positiva	2
500 γ /ml Sb	positiva	2
400 γ /ml Sb	positiva	2
350 γ /ml Sb	positiva	2
300 γ /ml Sb	positiva	2
250 γ /ml Sb	positiva	5
200 γ /ml Sb	positiva	5
180 γ /ml Sb	muy debilmente positiva	10
175 γ /ml Sb	negativa	10

Concentración límite: 60 γ /ml = 1:17.000

Límite de identificación: 18 γ

f) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL ARSENICO

Reactivos: reactivo molíbdico: 50 gr de molibdato de amonio, 75 gr de nitrato de amonio disueltos en 700 ml de agua y 300 ml de ácido nítrico.

Charlot propone hacer la reacción de la siguiente manera: se hace hervir una gota de la solución a investigar con 2 gotas de ácido nítrico concentrado. Se agregan 2 gotas del reactivo molíbdico y se calienta a bañomaría.

Se aplicó la reacción a una solución que contenía solamente arsénico en las condiciones de acidez del método. Se hicieron varios ensayos sucesivos, dando resultados positivos la mayoría de ellos, pero en algunos casos no se produjo el precipitado amarillo, indicación de ensayo positivo.

Tratando de encontrar la manera de hacer la reacción con absoluta seguridad, se hicieron ensayos variando el tiempo de calentamiento, la acidez nítrica y la cantidad del reactivo.

Se ha visto que una ebullición prolongada por espacio de uno o dos minutos es mejor que llevar solamente a ebullición incipiente. Variando en la reacción solamente este detalle, los ensayos con ebullición de 1 a 2 minutos dieron resultados mucho mas satisfactorios.

Se varió la acidez nítrica, agregando a tres gotas de solución, 3, 6, 9 y 12 gotas de ácido nítrico. Se encontró que la relación, 3 gotas de solución con 6 gotas de ácido nítrico, es la mas adecuada.

El reactivo molíbdico debe ser agregado en exceso y

para ver cual es la mejor cantidad, se fueron agregando para 3 gotas de solución, 6, 8, 10, 12 y 14 gotas del reactivo molíbdico. Se encontró que la cantidad de 12 gotas de reactivo para 3 gotas de solución es la mejor.

De acuerdo a estos datos, el ensayo se hizo de la siguiente manera: en un tubo de centrífuga se agregan a 3 gotas de solución, 6 gotas de ácido nítrico concentrado, se calienta a bañomaría 2 minutos y luego a fuego directo hasta que esté en ebullición por espacio de 1 a 2 minutos; se agregan en seguida 12 gotas del reactivo molíbdico y se coloca el tubo a bañomaría. A los 2-3 minutos, un precipitado amarillo indica presencia de arsénico.

Siguiendo estas indicaciones se hicieron ensayos por triplicado sobre una solución que contenía todos los cationes de segunda división y sobre otra que contenía todos los cationes anteriores menos arsénico; con la primera solución los resultados fueron siempre positivos y con la segunda negativos.

Cálculo de la sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales estan presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 600 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
600 γ /ml As	positiva	2
550 γ /ml As	positiva	2
500 γ /ml As	positiva	2

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
450 γ /ml As	positiva	2
400 γ /ml As	positiva	5
350 γ /ml As	positiva	5
300 γ /ml As	positiva	5
275 γ /ml As	debilmente positiva	10
270 γ /ml As	muy debilmente positiva	10
260 γ /ml As	negativa	10

Concentración límite: 90 γ /ml = 1:11.000

Límite de identificación: 40,5 γ

g) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DE ESTAÑO

- Reactivos: a) solución de iodo-ioduro-engrudo de almidón $10^{-3}N$. A un ml de solución de iodo $N/10$ se le agrega engrudo de almidón hasta obtener un color azul fuerte y luego varios ml en exceso, se completa con agua hasta 100 ml.
- b) solución de iodo-ioduro-engrudo de almidón $0,25 \cdot 10^{-3}N$. A un volumen de la solución anterior se agregan 3 volúmenes de agua.
- c) hierro en polvo.

Charlot recomienda hacer la reacción de la siguiente manera: En un microtubo de centrífuga se agregan a 3 gotas de la solución a ensayar, 1 gota de ácido clorhídrico y un poco de hierro en polvo. Se hace hervir un minuto. Se centrifuga o decanta y se coloca una gota de la solución sobrenadante sobre una gota de reactivo en placa de toque. En presencia de ión estannoso se produce una decoloración inmediata.

Para los ensayos de laboratorio, se ha seguido la técnica indicada, con la única modificación de no agregar la gota de ácido clorhídrico ya que el medio de la solución a en sayar es ácido de por sí.

Se aplicó la reacción a las siguientes soluciones:

- a) solución que contiene solamente ión estannoso.
- b) solución que contiene solamente ión estánnico.
- c) solución que contiene los ocho cationes de segunda división.
- d) solución que contiene los cationes de segunda división menos el estaño.

Se hace además un ensayo en blanco. Como reactivo se

usa la solución iodo-ioduro-engrudo de almidón $10^{-3}N$. La acidez de las soluciones es la indicada por el método. Los resultados obtenidos fueron: reacción positiva para las soluciones a, b, c y negativa para la solución d. La reacción es neta, instantánea y segura. El único inconveniente que tiene es la poca duración del reactivo iodo-ioduro, que debe ser preparado fresco cada semana. Debe agregarse cantidad suficiente de hierro en polvo para asegurar la reducción del estaño a bivalente.

Los ensayos antes mencionados fueron hechos por duplicado y antes de cada ensayo se probó una gota del reactivo con una gota de HCl 6N, para ver si no se decolora la solución de iodo-ioduro.

Con las anteriores soluciones, a, b, c y d se realizaron ensayos utilizando como reactivo la solución de iodo-ioduro-engrudo de almidón $0,25 \cdot 10^{-3}N$. A pesar que con este reactivo la sensibilidad es mayor, la seguridad decrece en la misma medida. Con él se obtuvieron los mismos resultados que con el anterior: a, b y c positivos y d negativo pero la reacción dista de ser tan neta y a pesar que se usó un blanco simultáneo con la reacción, a veces se presentan dudas sobre el resultado de la misma.

Cálculo de la sensibilidad - Reactivo iodo-ioduro-engrudo de almidón $10^{-3}N$.

Se han preparado soluciones en las cuales están presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 120 γ/ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
120 γ /ml Sn	positiva	2
110 γ /ml Sn	positiva	2
100 γ /ml Sn	positiva	2
90 γ /ml Sn	positiva	2
85 γ /ml Sn	positiva	2
80 γ /ml Sn	positiva	2
75 γ /ml Sn	positiva	2
70 γ /ml Sn	positiva	5
65 γ /ml Sn	débil positiva	5
60 γ /ml Sn	apenas positiva	5
55 γ /ml Sn	negativa	5

Concentración límite: 60 γ /ml = 1:17.000

Límite de identificación: 3 γ

Para el reconocimiento del estaño, se ensayó otra reacción, la del azul de metileno, también propuesta por Charlot.

La solución de azul de metileno en medio clorhídrico N es reducida por los reductores enérgicos formándose un compuesto incoloro.

La reacción se hizo de la siguiente manera: en placa de toque, se agrega a una gota del reactivo, 1 gota de la solución a ensayar: en presencia de ión estannoso el reactivo se decolora. Se compara con un blanco formado por una gota de reactivo mas una gota de agua. Previo al ensayo, el estaño es reducido con hierro en polvo, a ebullición durante un minuto, igual que en la reacción con el iodo-ioduro-engrudo de almi-

dón y con una gota del líquido sobrenadante se hace la reacción.

Reactivo: solución de azul de metileno - 0,1 gr en un litro de HCl N.

Se aplicó esta reacción a las soluciones a, b, c, y d sobre las cuales se hicieron ensayos con el reactivo iodo-ioduro. Se obtuvieron los mismos resultados, es decir, las soluciones a, b y c dieron positivo (presencia de Sn) y la solución d dió negativo (ausencia de Sn).

A pesar que esta reacción es correcta se prefiere usar la reacción con el reactivo iodo-ioduro para la identificación del Sn. Los inconvenientes con el azul de metileno son los siguientes: el color del reactivo es menos intenso que el del iodo-ioduro-engrudo de almidón y a pesar de que se trabaja con un blanco, en presencia de poca cantidad de ión estannoso, la reacción positiva es difícilmente perceptible, es decir, es de menor sensibilidad que con el reactivo anterior. Además la decoloración no es instantánea, pudiendo prolongarse por espacio de varios minutos, introduciendo otro factor de perturbación y disminuyendo la rapidez del ensayo. Se prefiere, pues, el reactivo iodo-ioduro, porque tiene mayor sensibilidad, mayor seguridad y mayor rapidez.

Cálculo de sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales están presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 150 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
150 γ /ml Sn	positiva	2
140 γ /ml Sn	positiva	2
130 γ /ml Sn	positiva	2
120 γ /ml Sn	positiva	2
115 γ /ml Sn	positiva	2
110 γ /ml Sn	positiva	2
105 γ /ml Sn	positiva	5
100 γ /ml Sn	débil positiva	5
95 γ /ml Sn	apenas positiva	5
90 γ /ml Sn	negativa	5

Concentración límite: 95 γ /ml = 1:10.000

Límite de identificación: 4,7 γ

h) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL PLOMO

Reactivo: solución saturada de sulfuro de sodio (200 gr per litro de agua).

solución de cianuro de potasio - 200 gr en un litro de agua.

Hidróxido de sodio 2N.

Charlot propone hacer la reacción de la siguiente manera: en un microtubo de centrífuga, se agregan 4 gotas de hidróxido de sodio 4N, a una gota de la solución a ensayar, se hierve y se centrifuga. Usar 1 gota de la solución sobrenadante y agregar en otro microtubo una gota de cianuro y una gota de sulfuro. Un precipitado negro indica la presencia de plomo.

Con esta técnica se ensayó sobre una solución que contenía Pb solamente y la reacción se produjo. También dió buen resultado al aplicarla sobre una solución que contenía los 8 cationes de segunda división en las condiciones de acidez del método. Pero al aplicarla sobre una solución que contenía todos los cationes de segunda división menos el Pb (Bi, Cd, Cu, Hg, Sb, Sn, As) igual dió un precipitado negro índice de reacción positiva, es decir, presencia de plomo. Este último ensayo se repitió 3 veces, con idéntico resultado.

Para ver cual de los cationes interfiere, se hizo con la misma técnica, ensayos sobre soluciones que contenían solamente un catión.

Solución de Hg	_____	reacción negativa	_____	no hay precipitado
"	"	Bi	_____	" positiva _____ precipitado negro
"	"	Cu	_____	" negativa _____ no hay precipitado

Solución de Cd	_____	reacción negativa	_____	no hay precipitado
" " Sb	_____	" "	_____	" " "
" " Sn	_____	" "	_____	" " "
" " As	_____	" "	_____	" " "

Como se ve el catión Bi interfiere. Se preparó una nueva solución de Bi usando otro frasco de drogas, para eliminar la posibilidad de que esta interferencia sea debida a impurezas de la sal que se utiliza en la preparación de la solución de Bi. Con la nueva solución se han hecho dos ensayos, repitiéndose el resultado anterior, aparición de un pequeño precipitado negro.

La bibliografía menciona que el Bi molesta, sin especificar cual es la razón y en que forma. Knox (32) y Hall (3) mencionan el hecho que los hidróxidos alcalinos muy concentrados disuelven el $\text{Bi}(\text{OH})_3$ en caliente; por enfriamiento precipita una parte del hidróxido y por dilución precipita todo. Finalmente la causa puede ser, que parte del $\text{Bi}(\text{OH})_3$ esté en forma coloidal y al centrifugar no se separe con el precipitado e interfiera luego al quedar en el líquido sobrenadante.

Se han hecho los siguientes ensayos para el caso que el $\text{Bi}(\text{OH})_3$ quede en forma coloidal, tratando de coagularlo:

a) después del agregado del hidróxido de sodio y de hervir, se deja 10 minutos a bañomaria en digestión antes de centrifugar. Después de centrifugar, se retira el líquido sobrenadante con una micropipeta tratando de no remover el precipitado.

b) además de las modificaciones anteriores, se agregó un elec

trolito fuerte antes de centrifugar.

c) se hace sobre una gota de una solución de bismuto y se le agregan antes de centrifugar, 3 gotas de una solución de cadmio, con el propósito de que el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ arrastre el precipitado coloidal de $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

No se obtuvo buen resultado, tratándose entonces de filtrar la solución. Como la cantidad con que se trabaja es muy pequeña, no se puede filtrar con papel de filtro usándose un tubo de vidrio de pequeño diámetro tapado en la parte inferior con algodón y que se sumerge dentro de la solución, aspirando por la extremidad opuesta. Esto tampoco dió resultado, ya que el algodón no permitía el paso de la solución.

Se trató luego de comprobar si hay algo de bismuto en la solución, como mencionan Knox y Hall. Con este fin se investigó el líquido sobrenadante, sacado con una micropipeta, con la marcha clásica de segunda división. La pequeña cantidad que se podría haber solubilizado no pudo ser detectada por este método. Se trató luego de evitar la posible solubilidad del bismuto, trabajando con solución de NaOH mas diluida y diluyendo con agua después de haber llevado a ebullición la solución.

Se hicieron los siguientes ensayos:

<u>Gotas de solución</u>	<u>Gotas de NaOH</u>	<u>Normalidad NaOH</u>	<u>Gotas H₂O</u>
2	8	4 N	2
2	8	4 N	3
2	8	4 N	4
2	8	3 N	2

<u>Gotas de solución</u>	<u>Gotas de NaOH</u>	<u>Normalidad NaOH</u>	<u>Gotas H₂O</u>
2	8	3 N	3
2	8	3 N	4
2	8	2 N	2
2	8	2 N	3
2	8	2 N	4
2	8	1 N	2
2	8	1 N	3
2	8	1 N	4

Todos estos ensayos se hicieron por duplicado.

Se aplicó esta serie de ensayos a soluciones que contenían solamente bismuto y se vió que con soluciones de NaOH 2N y con agregado de agua desaparecía el precipitado negro al tratar la solución sobrenadante con sulfuro.

Sobre soluciones conteniendo plomo solamente, los 8 cationes de segunda división, y los cationes de segunda división menos el plomo, se aplicó el método usando soluciones de NaOH 2N y N y variando la cantidad de agua. Se hicieron los siguientes ensayos:

<u>Gotas de solución</u>	<u>Gotas de NaOH</u>	<u>Normalidad NaOH</u>	<u>Gotas H₂O</u>
2	8	2 N	2
2	8	2 N	3
2	8	2 N	4
2	8	1 N	2
2	8	1 N	3
2	8	1 N	4

En base a estos ensayos se halla que usando solu-

ción 2 N de NaOH y agregando 4 gotas de agua, son las condiciones mejores para realizar la reacción. La mejor técnica para el reconocimiento del plomo es entonces: en un microtubo de centrífuga se colocan 2 gotas de la solución a investigar con 8 gotas de NaOH 2N y se lleva a ebullición, se agregan luego 4 gotas de agua y se deja a bañomaría por 10 minutos. Se centrifuga y se saca el líquido sobrenadante con un microgotero, Se colocan en otro microtubo de centrífuga, 4 gotas de este líquido y se le agregan 4 gotas de cianuro y 4 gotas de sulfuro.

Cálculo de la sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales estan presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 2000 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
2000 γ /ml Pb	positiva	2
1900 γ /ml Pb	positiva	2
1800 γ /ml Pb	positiva	2
1700 γ /ml Pb	positiva	2
1600 γ /ml Pb	positiva	2
1500 γ /ml Pb	positiva	2
1450 γ /ml Pb	positiva	2
1400 γ /ml Pb	positiva	2
1350 γ /ml Pb	positiva	5
1300 γ /ml Pb	positiva	5

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
1250 γ /ml Pb	positiva	5
1200 γ /ml Pb	positiva	5
1150 γ /ml Pb	débil positiva	10
1100 γ /ml Pb	muy debilmente positiva	10
1050 γ /ml Pb	negativa	10

Concentración límite: 157 γ /ml = 1:7.000

Límite de identificación: 31,4 γ

1) ENSAYOS PARA LA IDENTIFICACION DEL CADMIO

Reactivos: solución de cianuro de potasio - 200 gr por litro de agua.

solución saturada de sulfuro de sodio.

amoníaco - 25%

El método propuesto por Charlot es el siguiente: en un microtubo de centrífuga se agrega a una gota de la solución a ensayar, una gota de amoníaco concentrado, se lleva a ebullición y se agrega luego otra gota de amoníaco. Centrifugar. Sacar la solución sobrenadante y agregarle una gota de cianuro. Se agrega en otro microtubo de centrífuga 1 gota de esta solución a 2 gotas de sulfuro. Centrifugar. Un precipitado amarillo indica presencia de cadmio.

Se ha ensayado esta técnica sobre una solución que contenía solamente Cd y hubo una reacción netamente positiva, pero al hacerla sobre una solución que contenía todos los cationes de segunda división en proporciones iguales (la solución fué preparada agregando 2 gotas de cada solución estándar) la reacción no dió positiva a pesar de estar presente el cadmio.

Se hizo entonces la reacción sobre una solución que contenía solamente los siguientes cationes: Cd, Pb y Bi para ver si los precipitados formados por el Pb y Bi con el amoníaco adsorben al Cd. Este ensayo dió reacción positiva para el cadmio demostrando que el Bi y el Pb no interfieren en esta reacción.

Se trató luego de variar las condiciones del ensayo para ver si se conseguía una reacción positiva para el Cd es

tando este junto con todos los otros cationes de segunda división. Se varió la cantidad de amoníaco que se agrega a la solución sin que se obtuviera ningún resultado positivo. Se trabajó sobre mayor cantidad de gotas y tampoco se consiguió obtener el precipitado de sulfuro de cadmio.

Finalmente, la solución que se obtiene agregando el líquido con el cianuro al sulfuro, se calentó antes de centrifugar. Esta última modificación se hizo con el objeto de coagular el precipitado de SCd , para el caso en que éste esté bajo forma coloidal, dió resultado, obteniéndose el precipitado amarillo de SCd . Esta modificación es necesaria solamente en presencia de pequeñas cantidades de Cd ; cuando este elemento se encuentra en mayores cantidades, el precipitado se obtiene sin necesidad de calentar la solución antes del centrifugado final.

La técnica que se juzga mas adecuada es la siguiente: a 3 gotas de solución se agregan 6 gotas de NH_3 y se lleva a ebullición, luego se vuelven a agregar 3 gotas de NH_3 . Se centrifuga. De la solución sobrenadante se sacan 3 gotas con un microgotero y se agregan a 3 gotas de cianuro. Finalmente se agregan 3 gotas de esta última solución a 6 gotas de sulfuro, se calienta a bañomaría durante 3 minutos y se centrifuga.

Se aplicó a una solución que contenía todos los cationes de segunda división menos el cadmio, para ver si no hay interferencia; la reacción resultó negativa.

Cálculo de sensibilidad

Se han preparado soluciones en las cuales estan presentes todos los cationes en iguales cantidades. Partiendo de una solución que contiene 1500 γ /ml de cada catión se fué diluyendo hasta obtener una reacción negativa.

<u>Concentración</u>	<u>Reacción</u>	<u>Nº de ensayos</u>
1500 γ /ml Cd	positiva	2
1400 γ /ml Cd	positiva	2
1300 γ /ml Cd	positiva	2
1250 γ /ml Cd	positiva	2
1200 γ /ml Cd	positiva	2
1150 γ /ml Cd	positiva	2
1100 γ /ml Cd	positiva	5
1050 γ /ml Cd	positiva	5
1000 γ /ml Cd	positiva	5
950 γ /ml Cd	positiva	5
900 γ /ml Cd	positiva	5
850 γ /ml Cd	debilmente positiva	10
825 γ /ml Cd	muy debilmente positiva	10
800 γ /ml Cd	negativa	10

Concentración límite: 137 γ /ml = 1:7.500

Límite de identificación: 20,6 γ

j) Aplicación a mezclas de cationes de segunda división presentes en proporciones diferentes

Para comprobar la eficacia del método de investigación de un catión en presencia de exceso de cualquier otro, se hicieron ensayos para cada uno de los cationes de segunda división en presencia de una cantidad 20 veces mayor de cualquier otro.

En el cuadro siguiente se indican los cationes presentes y las cantidades relativas de cada uno, en las ocho soluciones preparadas a tal efecto.

Hg	Bi	Cu	Pb	Cd	As	Sb	Sn
20	1	1	1	1	1	1	1
1	20	1	1	1	1	1	1
1	1	20	1	1	1	1	1
1	1	1	20	1	1	1	1
1	1	1	1	20	1	1	1
1	1	1	1	1	20	1	1
1	1	1	1	1	1	20	1
1	1	1	1	1	1	1	20

Sobre cada una de estas ocho soluciones, se efectuaron las reacciones de identificación de los 7 cationes presentes en menor proporción. En todos los casos los resultados fueron positivos.

De acuerdo a estos ensayos se ve que con el método propuesto puede ser identificado un catión de la segunda división en presencia de un exceso 20 veces mayor de cualquier

otro de la misma división.

Se hicieron todos estos ensayos otra vez pero sobre soluciones que no contenían el elemento buscado. Es decir, al investigar Hg, la solución contenía los siete cationes restantes, uno de ellos presente 20 veces mas que los otros. Estos ensayos se hicieron con el objeto de ver, si algún catión presente en mucha mayor cantidad, puede interferir y dar reacción similar al que se busca. Las soluciones sobre las que se hicieron los ensayos fueron preparadas agregando una gota de cada uno de los cationes y 20 gotas del catión en exceso, estando ausente el catión investigado.

Los ensayos hechos dieron siempre negativo. Se puede presentar cierta duda en el ensayo en el cual se investiga el Cu (estando este ausente) en presencia de exceso de bismuto, ya que el color amarillo fuerte que da la reacción, puede confundirse con la reacción positiva del cobre.

k) Aplicación a casos prácticos

Se aplicó el método propuesto para la investigación de los cationes de segunda división, a mezclas conteniendo cationes de primera, segunda y tercera división.

La separación de los cationes de segunda división se hizo usando el método clásico. Se eliminaron primero como cloruros los cationes de primera división y después se separaron los de la segunda división con SH_2 en medio clorhídrico 0,3 N. En la identificación de los cationes de ésta, no se encontró ninguna dificultad.

Posteriormente se analizaron 17 muestras desconocidas, preparadas en el laboratorio. Con ellas se procedió primero a separar globalmente los cationes de segunda división como se indicó antes y luego a individualizarlos con la técnica propuesta. Su composición cuali y cuantitativa era muy variada, representando un conjunto de muestras problemas tal como se examinan corrientemente en análisis cualitativo. Todas fueron resueltas satisfactoriamente en un tiempo que no fué superior a una hora y media.

5) CONCLUSION

En el presente trabajo se propone un método de investigación semimicro y por ensayos directos de los cationes de segunda división, para reemplazar el sistema de análisis de dichos cationes en el esquema clásico.

Fueron utilizadas las siguientes reacciones: ditiona para el mercurio, sulfuro de sodio para el plomo y para el cadmio, reactivo molíbdico para el arsénico, rodamina B para el antimonio, iodo-ioduro-engrudo de almidón para el estaño, estannito sódico para el bismuto y dietilditionocarbamato de Na para el cobre, las que fueron propuestas por Charlot en su marcha general de cationes por ensayos directos, pero se modificaron en parte para adecuarlas a la acidez del medio con que se trabaja en éste método.

Además para la identificación del antimonio con la rodamina B se obtienen mejores resultados siguiendo las indicaciones de Feigl, haciendo el ensayo en placa de toque y usando nitrito de sodio en lugar de trabajar en tubo de ensayo usando permanganato de K, clorhidrato de hidroxilamina y extrayendo con benceno.

Otros ensayos se modificaron tratando de disminuir el riesgo de interferencias aunque para ello hubo que disminuir la sensibilidad de la reacción (identificación del Cu).

Se modifican las condiciones del ensayo para el Pb para evitar la interferencia del Bi y las del ensayo para el Cd para aumentar la sensibilidad de la reacción.

Se estudio además otra reacción para el reconocimiento

to del Sn (azul de metileno) y del Hg (chapa de cobre).

Se aplicó este método con buenos resultados a mezclas de cationes de segunda división, en proporciones iguales y en proporciones diferentes, en presencia de un exceso de cada ca tión y a casos prácticos.

Se calculo el límite de identificación y la concen- tración límite de cada reacción.

Esta técnica permite reconocer cada uno de los catio nes de la segunda división sin necesidad de separarlos uno de otro, mientras su proporción en la mezcla no sea muy diferente.

Arnoldo Luciani

de la UBA

6) BIBLIOGRAFIA

- 1) Vogel - Química analítica cualitativa.
- 2) Curtman - Análisis Químico Cualitativo.
- 3) Hall - Química Analítica Cualitativa.
- 4) Feigl - Spot Tests in Inorganic Analysis.
- 5) Semorile T. - Tesis F.C.E. y N. 1953.
- 6) Union Inter. de Chimie - Tables of Reagents for Inorganic Analysis.
- 7) Welcher - The Analytical Uses of EDTA.
- 8) Agostini P. - Ann. Chim. appl. 19, 164-73 (1929); C.A. 23, 5430-31 (1929).
- 9) Grosset T. - Ann. Soc. Sci. Bruxelles 53 B, 16-41 (1933); C.A. 27, 2902 (1933).
- 10) Miller - Lowe - J. Chem. Soc. 143, 1258-63 (1940).
- 11) Rosenthaler - Mikrochemie 23, 194-7 (1937); C.A. 32, 1609 (1938).
- 12) Dobbins - Southern- J. Chem. Ed. 19, 479-82 (1942).
- 13) Davies - J. Chem. Ed. 17, 231-4 (1940).
- 14) Tangarinoff - Ann. Soc. Sci. Bruxelles 50 B, 145 (1930); C.A. 25, 1456 (1931).
- 15) Charlot-Bézier - Ann. Chim. Anal. 25, 90 (1943); C.A. 38, 5470 (1944).
- 16) Egrive E. - Z. anal. Chem. 70, 400-3 (1927); C.A. 21, 1779 (1927).
- 17) Fischer H. - Z. angew. Chem. 42, 1025 (1929).
- 18) Wichmann - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 66 (1939).
- 19) Freijo-Sierra - Tesis F.C.E. y N. N° 546.
- 20) Guerrero A. - Chemia 16, 8 (1950)

- 21) Heinrich E. - *Chemia* 15, 66 (1949).
- 22) Peisojovich - Tesis F.C.E. y N. N° 775.
- 23) West-Vick-LeRosen - *Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations* (1953).
- 24) Noyes y Bray - *A system of qualitative analysis for the rare elements* (1927).
- 25) Charlot-Bézier -Gauguin - *Analyse qualitative rapide des cations* (1955).
- 26) Charlot - *L'analyse qualitative et les reactions en solution* (1957).
- 27) Smith-West - *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 271 (1941).
- 28) Treadwell - *Tratado de Química Analítica Vol. 2 Anal. Cuantitativa.*
- 29) Kolthoff-Sandell - *Tratado de Química Analítica Cuantitativa.*
- 30) Mellor-Thompson - *A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis.*
- 31) St. Györy - *Zeitschr. anal. Chem.* 32, 415 (1893)
- 32) Knox - *J. Chem. Soc.* 95, 1760 (1909)
- 33) Delepine M. - *Compt. Rend.* 146, 981-4 (1908)
- 34) Delepine M. - *Bull. Soc. Chim.* 3-4, 652-4 (1908); *C.A.* 2, 2768 (1908).
- 35) Duboky J.V. - *Mikrochemie* 28, 145-72 (1940); *C.A.* 34, 4686 (1940).
- 36) Callan-Henderson - *Analyst* 54, 650-3 (1929); *C.A.* 24, 312 (1930).
- 37) Laget - *Ann. Chim. Anal. Chim. Appl.* 17, 145-7 (1935); *C.A.* 29, 4286 (1935).

- 38) Clarke-Hermance - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 292-4 (1937).
- 39) Clifford P.A. - J. Assn. Official Agr. Chem. 26, 26-53
(1943); C.A. 37, 3009 (1943).
- 40) Fischer H. - Z. angew. Chem. 50, 919-32 (1937); C.A. 32,
1600 (1938).
- 41) Fischer H. - Weyl W. - Wiss. Veroffentlich Siemens Werken
14, 41-53 (1935); C.A. 29, 6533 (1935).
- 42) Kolthoff-Sandell - J. Am. Chem. Soc. 63, 1906 (1941)
- 43) Fischer H. - Z. angew. Chem. 46, 517 (1933); C.A. 27, 5270
(1933).
- 44) Welcher - Organic Analytical Reagents.