

## Tesis de Posgrado

# Determinación de pequeñas cantidades de arsénico

Kothny, Evaldo Luis

1963

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Kothny, Evaldo Luis. (1963). Determinación de pequeñas cantidades de arsénico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1188\\_Kothny.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1188_Kothny.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Kothny, Evaldo Luis. "Determinación de pequeñas cantidades de arsénico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1188\\_Kothny.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1188_Kothny.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES



TITULO :

"Determinación de pequeñas cantidades de arsénico".

AUTOR :

Lic. Evildo Luis Kothny

RESUMEN

AÑO 1963

*R. de Terras: 1138*

## Determinación de pequeñas cantidades de arsénico

### R E S U M E N

Se han estudiado los métodos para determinación de microcantidades de arsénico partiendo de los métodos clásicos publicados. Varios de ellos han demostrado ser imprecisos y engorrosos y en otros faltaban detalles de técnica, que se han completado en ciertos casos, v.gr. el método del diazobenceno.

Se determinó que de los métodos directos, los más sensibles son los que hacen utilización de tioderivados, como por ejemplo la tioacetamida, tionalida, difeniltiocarbazida, etc. Se dan detalles para aplicar la tioacetamida a un análisis cualitativo a la gota y cuantitativo por nesslerización, siempre que se haya separado convenientemente el arsénico de los otros elementos que interfieren.

Se encontraron totalmente inseguros los derivados quinolínicos.

Se expone un método que utiliza la decoloración del complejo férrico - 8 - quinolínol contenido en papel de filtro, por arseniatos. En este ensayo interfieren los fosfatos.

Fueron efectuados ensayos comparativos de los distintos métodos publicados para el azul de molibdeno, aplicándoselos a arseniatos, fosfatos, silicatos y germanatos. Se pudo comprobar que todos los métodos dan coloraciones más o menos intensas, con los cuatro compuestos mencionados, siendo preciso proceder a una separación previa en cualquiera de los casos. Utilizando el dióxido de azufre en conjunción con un reductor orgánico, cuya cantidad no guarda una relación con el complejo que se quiere reducir, es posible obtener buenos resultados. Para el ensayo fué utilizado el acetilderivado en N del ácido 1,2,4 amino naftol sulfónico, cuya preparación se detalla.

En el estudio del ácido arsenomolibdico a temperaturas del orden de los 90 a 100 ° C se encontró que tiene propiedades similares al ácido fosfomolibdico a

temperatura normal,

En la comparación efectuada entre los vanadomolibdatos de arsénico, fósforo, silicio y germanio, se encontró que el complejo más susceptible a la variación de la acidez del medio en que se hallan disueltos, es el arsenovanadomolibdato.

La medición de potenciales redox de ácido molibdico, arsenomolibdico y fosfomolibdico preparados en las mismas condiciones y disueltos en medios de acidez creciente, proporcionaron valores muy similares entre si, del orden de los 0,85 a 0,92 voltios (medidos contra electrodo de calomel saturado), lo que hace suponer que la reducción preferencial de los complejos por reductores orgánicos, se debería a una diferente cinética.

Por cromatografía comparativa se encontraron fracciones similares tanto por reducción de arseno como fosfomolibdatos, de manera que el elemento complejado puede no tener una relación directa en el mecanismo de reducción. Un índice de que en los azules puede haber alguna agrupación perteneciente a los complejos originales, lo demuestra el hecho que los azules pueden ser precipitados por ciertas aminas que se utilizan para precipitar los complejos sin reducir.

Utilizando la propiedad que tienen los vanadatos libres de oxidar los arsenitos a arsenatos, se efectuó un estudio de estabilidad de los ácidos vanadomolibdicos a fin de determinar a partir de qué proporción de molibdeno a vanadio, queda en forma libre éste último. Los datos encontrados indican que en mezclas que contienen más pentóxido de vanadio que la proporción de 4 moles de trióxido de molibdeno a un mol de pentóxido de vanadio, son capaces de oxidar el arsénico-III a arsénico-V. Esta última oxidación no se produce por los vanadatos libres sino por uno de los ácidos vanadomolibdicos, reduciéndose éste y coloreándose la mezcla de verde.

Se calcularon los coeficientes de reparto agua - butanol de vanadomolibdatos de arsénico, fósforo y germanio, en presencia de distintas graduaciones de acidez clorhídrica.

Como los ácidos vanadomolibdicos tienen color amarillo, se buscó el medio de eliminarlo, encontrando que las sales de aminas son en general incoleras. Se eligió como amina la difenilguanidina, que tiene buenas propiedades de conservación, alto peso molecular, buena solubilidad. El vanadomolibdato de difenilguanidina tiene una solubilidad razonable en agua y muy baja en solventes orgánicos, es incoloro y precipita complejos amarillos correspondientes a los elementos arsénico-V, fósforo-V, silicio-IV y germanio-IV. Estos complejos son solubles en solventes orgánicos oxigenados y casi insolubles en agua. Por reductores fuertes, v.gr. Cloruro de Estaño-II, el vanadomolibdato de difenilguanidina se reduce formándose una solución amarillenta a incolora en medio clorhídrico. Los complejos correspondientes a los elementos antes mencionados se colorean fuertemente de azul durante la reducción y son fácilmente extraíbles por los mismos solventes orgánicos oxigenados, en tanto que el reactivo reducido no lo es.

Con el reactivo de vanadomolibdato de difenilguanidina se elaboraron varios métodos sensibles para analizar arsénico. Después de la solubilización de la muestra y destrucción de la materia orgánica por los métodos convencionales, se procede a extraer el tricloruro de arsénico de una solución 9 a 10 molar en ácido clorhídrico, conteniendo un reductor (por ejemplo cloruro de estaño-II), mediante tetracloruro de carbono. Se pasa el tricloruro de arsénico a una fase acuosa por extracción alcalina-oxidante, se neutraliza y evapora y se aplica a continuación el reactivo. Con ciertas variantes esta técnica puede aplicarse a determinaciones cualitativas ó cuantitativas.

Para determinaciones cuantitativas se recomienda extraer con metiletilcetona el complejo que se forma y reducir con cloruro de estaño-II a azul de molibdeno, procediéndose a continuación a la medida fotométrica. Aplicando esta técnica a

a una muestra Standard ( muestra N° 89 del Bureau of Standards), de vidrio, se encontraron desviaciones máximas del 9 % operando en condiciones desventajosas y del 2,7 % en condiciones óptimas, cuando se analizaron cantidades del orden de 13 microgramos de arsénico, en presencia de 50 veces la cantidad de bario y plomo y 300 veces la cantidad de silicio. También se ensayaron mezclas artificiales conteniendo 300 veces la cantidad de vanadio y 20.000 veces de germanio, antimonio, estaño, mercurio, fósforo y molibdeno, sin que se hayan observado desviaciones significativas en los resultados.

---

Buenos Aires, 28 de setiembre de 1963.

*E. Kolman*

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales

1964.  
Instituto de Física.

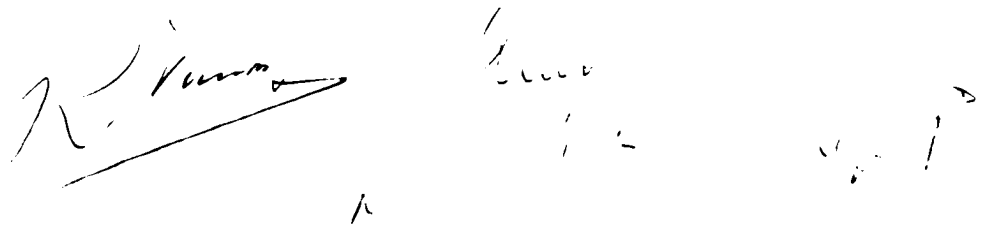
  
OSCAR H. BUFFONE  
Jefe División Alumnos

1964.  
por el... de la...  
parte de...  
de...  
de...  
de...  
de...

Tesis: 1133  
  
JULIO B. SIMÓN  
SECRETARIO

Buenos Aires, 20 de abril de 1964.

En la fecha la Comisión Examinadora respectiva precede a considerar la presente tesis, resolviendo aceptarla.-  
EM.



FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

T I T U L O :

"Determinación de pequeñas cantidades de arsénico".

A U T O R :

Lic. Evaldo Luis Kothny

Tesis presentada para optar al título de:  
Doctor en Química, Espec. Química Analítica.

A Ñ O 1 9 6 3



## A G R A D E C I M I E N T O S

Se agradece al Dr. Arnoldo Ruspini por la sugerencia del tema y por su útil guía durante la realización del presente trabajo de tesis; al Dr. Reinaldo Vanossi por sus valiosos consejos y la revisión de las pruebas; y al Lic. Mario E. Jelinek por la colaboración prestada en la realización de los ensayos cromatográficos.

Se hace extensivo el reconocimiento a los directorios de General Electric Argentina, S.A. y Monsanto, S.A. (Zárate), que hicieron posible la realización de parte del trabajo.

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

;-  
;-

1

## DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ARSENICO.

### GENERALIDADES:

Si consultamos la bibliografía general mencionada en la obra de Sandell (1), observamos que en los muchos años transcurridos desde que se generalizó el método de Gutzeit, las determinaciones de este elemento, exigen una solubilización adecuada para destruir ó eliminar la materia orgánica en condiciones tales que no se volatilice el arsénico. A continuación la muestra problema se somete a separaciones previas, entre las más comunes cabe destacar las siguientes:

- 1) destilación del tricloruro de arsénico
- 2) formación de arsenamina
- 3) extracción con solventes orgánicos de varios  
de sus compuestos
- 4) coprecipitación

En la destilación se utiliza principalmente ácido clorhídrico y un reductor y pueden destilar pequeñas cantidades de antimonio, estaño, selenio, fósforo, germanio (3), mercurio (4).

El método de la formación de arsenamina, introducido por Gutzeit, <sup>(1879)</sup> se utiliza aún hoy corrientemente y ha sido muy estudiado y mejorado, para eliminar las interferencias que puedan ser causadas por otros hidruros volátiles. Es además de método cuantitativo directo un método de separación, que permite aplicar otros métodos cuantitativos posteriores (42). Lamentablemente, la presencia de ciertos cationes, es una desventaja.

En la extracción, se emplean líquidos orgánicos con que se extraen el tricloruro de arsénico, el complejo arsenomolibdico ó algún complejo orgánico. En estas técnicas es inevitable el arrastre de otros ele-

mentos que pueden influir en la exactitud del resultado (38).

Para evitar la presencia simultánea de grandes cantidades de elementos interferentes se utilizan métodos de concentración por arrastre con hidróxido férrico (3) ó fosfatos, aplicándolos repetidas veces para garantizar una separación total. A menudo este método exige la aplicación posterior de alguno de los métodos anteriores. En ciertos casos no se puede aplicar el arrastre, por ejemplo en presencia de grandes cantidades de fosfatos, compuestos de antimonio, bismuto, hierro, aluminio, etc.

#### Identificación directa:

Consultando la Tabla de Reactivos editada por la Unión Internacional de la Química (5), observamos muy pocas reacciones recomendadas para arsénico.

Para cantidades mayores al miligramo, no sólo el fenol (6) sino muchos derivados orgánicos con función fenólica dan una coloración amarilla con arseniatos en presencia de ácido sulfúrico. Del mismo modo varias aminas de peso molecular elevado en presencia simultánea de ioduros, producen en medio ácido precipitados ó soles coloreados, que van cambiando de color e intensidad a medida que transcurre el tiempo.

Los tioderivados son en general reactivos sensibles de grupo y sólo sirven para identificar específicamente el arsénico después de haber efectuado una separación previa. A este tipo de reactivos pertenece la difeniltiocarbazida (7), dietil ditiocarbamato (8), tiosulfato de sodio (9), tioacetamida (10)(43), tionalida (11) y tiourea. Se encontraron mencionados (14) también el etilxantato, xantato, 4-cloro-1,2 dimercaptobenceno, bismuthiol II, etc. Muchos tioderivados orgánicos aún no han sido ensayados.

Otros reactivos orgánicos interesantes, según algunas obras, se deri-

van de la quinolina (1)(2)(5)(13)(15).

### Técnicas cuantitativas.

Aparte de la técnica de Gutzeit y algunos métodos nefelométricos aplicados sobre arsenomolibdatos de alcaloides ó sobre sulfuro estabilizado, los métodos cuantitativos más sensibles para la determinación del arsénico hacen uso invariablemente del molibdeno como complejante.

Mellon et.al. (20)(21)(22)(23)(29) y otros autores (24)(25) han estudiado exhaustivamente las diversas técnicas colorimétricas y espectrofotométricas para la determinación cuantitativa del arsénico. Por ejemplo, espectrofotometría directa en el ultravioleta sobre el ácido arsenomolibdico (20), colorimetría en la banda del azul sobre el complejo arsenovanadomolibdico (21)(23)(24) y molibdato reducido a azul de molibdeno (22)(25)(29), efectuándose la colorimetría en la banda roja extrema.

En orden de importancia, el método del azul de molibdeno es uno de los más estudiados en lo que se refiere a la determinación de pequeñas cantidades de arsénico, fósforo, silicio y germanio. Para la realización de esta reacción puede partirse de la solución obtenida directamente de la muestra o se puede efectuar una separación previa según los métodos ya conocidos. Según el material que se trata de analizar y la exactitud requerida, se elegirá el camino que más convenga. Si se desea partir de un destilado conteniendo tricloruro de arsénico, deberá destilarse el germanio previamente en medio oxidante. Si se opera con pequeñas cantidades de arsénico en presencia de cantidades relativamente grandes de germanio, la separación por precipitación de éste último con algún orto di- ó trifenol ( tanino, ferilfluorona, quinalizarina, etc.) no es recomendable, porque el precipitado adsorbe importantes cantidades de arsénico (44). También al combinar la des-

tilación con la extracción del tricloruro de arsénico con cloroformo ó tetracloruro de carbono en presencia de ácido oxálico como agente complejante, los diversos autores no coinciden (1)(31). Durante mi trabajo he comprobado que 10 á 20 microgramos de arsénico y germanio no son influenciados por la presencia de 50 miligramos de ácido oxálico, en 5 ml de muestra.

El ión arsenioso se oxida a arseniato, p. ej. con una solución de iodo, y luego se lo compleja con molibdato. En presencia de ácido de concentración menor a 2 N se lo reduce, generalmente con un reductor orgánico. El ácido utilizado puede ser el sulfúrico, clorhídrico ó perclórico. La concentración de los distintos reactivos se halla de acuerdo a los distintos autores entre estos límites:

Trióxido de molibdeno: 0,1 a 1,2 %

Dióxido de azufre: 0 a 0,9 %

Reductor: 0,003 a 0,045 %

Ámbito de aplicación: 0,05 a 30 mg/100 ml ó 0,5 a 300 ppm

Para cada tipo de determinación deberán elegirse cantidades adecuadas dentro de los límites indicados, porque un aumento de acidez ó disminución de molibdato desplazan el equilibrio hacia la destrucción del complejo. Según Baghurst y Norman(24) una situación semejante ocurre con los vanadomolibdatos. El complejo de arsenomolibdato que se reduce tiene su máximo de absorción en el ultravioleta(20) siendo invisible a temperatura ambiente. Una parte de la curva de absorción puede desplazarse a regiones visibles por calentamiento a 90/100°C ó por complejamiento con vanadio.

Durante la reducción del heteropolimolibdato, la reacción principal va acompañada de la reducción en mayor o menor grado del molibdato presente, probablemente por inducción y no por catálisis del reductor. Esta inducción se exalta por aumento de la concentración de trióxido de molibdeno y está afectada por el factor temperatura - tiempo.

Boltz y Mellon (22) estudiaron curvas espectrofotométricas realizadas con diversos elementos y reductores, encontrando máximos de absorción en 830 milimicrones, muy similares para las distintas técnicas.

A pesar de la cantidad de reductores mencionados en las diversas técnicas operativas, sólo unos pocos resultan prácticos. Sandell (1) como también Morris y Calvery (25) recomiendan y emplean el sulfato de hidrazina en sustitución del cloruro de estaño-II, y detallan sus ventajas que son: estabilidad en solución y ausencia de turbidez. Sin embargo, varios años después Woods y Mellon (29) detallan una forma para preparar y conservar convenientemente el cloruro de estaño, ya utilizado por Deniges (30) en 1920. La concentración del reductor siempre es fundamental para reproducir los resultados. Si no se dispone de sulfato de hidrazina, puede emplearse la técnica desarrollada por Ammon y Hinsberg (26) con ácido ascórbico, que es muy cómoda porque se disuelven las pastillas de vitamina C del comercio (se recomiendan los productos de La Roche) en un volumen fijo de agua y se filtra justo antes de su utilización. Este reactivo produce colores puros si se usa con sulfitos y es extraíble con butanol. Los mismos autores encontraron que los azules producidos por fosfatos y arseniatos simultáneamente, no son aditivos. Los resultados obtenidos en la determinación de fosfatos son altos si se encuentra arsénico al estado pentavalente, aún operando en condiciones tales en que el arsenomolibdato no se afecte por el reductor.

Un importante intermediario en la industria de los colorantes, el ácido 1,2,4 amino naftol sulfónico, fué uno de los primeros reductores orgánicos utilizados en gran escala para esta reacción (27). En su aplicación en el laboratorio se tropieza con su engorrosa purificación y conservación deficiente. Tiene además la desventaja de su difícil

solubilidad en medio neutro ó ácido, descomponiéndose rápidamente por oxidación al aire en medios alcalinos. Hay estudios de aplicación al complejo molibídico del silicio (31), fósforo (29) y arsénico (32).

La hidroquinona (36) fué estudiada en los años 1920/24 y es un reductor conveniente por su fácil obtención, conservación y solubilidad. La desventaja es el color amarillo que produce dentro del medio en que actúa, que se suma al azul formado por reducción del heteropolimolibdato.

Otros reductores que se encuentran mencionados en la literatura, se derivan de la industria de los reveladores fotográficos, pudiendo mencionarse el sulfato de p-metilaminofenol, p-fenilenodiamina, ácido 1,2,6 amino naftol sulfónico (eikonogen), p-hidroxi fenil glicina (28) (glicina fotográfica), etc.

La sustitución de una parte del molibdeno de la molécula del heteropolimolibdato por vanadio, desplaza el máximo de absorción en los complejos formados hacia el verde. En condiciones bien estudiadas de acidez (23) y concentración (21) estos métodos figuran entre los que proporcionan los datos más exactos y reproducibles para determinar colorimétrica ó espectrofotométricamente en forma sencilla la cantidad de fósforo, arsénico, silicio ó germanio. También pueden aplicarse reductores sobre estos complejos a fin de obtener azules de vanadomolibdatos.

Las interferencias más comunes en todas estas determinaciones son los complejantes incoloros del molibdeno, como por ejemplo el flúor, el tartrato, oxalato, citrato, tiocianato y versenato (ácido etilendiamin tetraacético). A veces se agrega en condiciones bien definidas flúor para complejar el silicio ó el hierro en análisis de aceros (37). Por otra parte, exceso de fluoruros pueden anularse agregando sales de berilio, titanio ó zirconio ó simplemente un exceso de molibdato.

En otro orden de cosas, cuando se determinan fosfatos, los tartratos se agregan para complejar el arsénico, silicio y germanio. Cuando se quiere determinar silicio, se agregan oxalatos para eliminar la influencia de arsénico y germanio. En tal caso el fosfato se lo elimina por agregado de cloruro de calcio amoniacal coprecipitándolo sobre carbonato de calcio (31).

En la clásica obra de Lederer (41) se hace mención a la cromatografía de arseniatos, mediante empleo de butanol conteniendo ciertos buffer y complejantes. El revelado se efectúa con nitrato de plata amoniacal. El método permite determinar 0,3 microgramos de arsénico en 0,01 mililitros de solución.

-----



PARTE EXPERIMENTAL.

La parte experimental se divide en tres secciones a saber:

- A) Repetición de reacciones indicadas en la bibliografía.
  - B) Aportes originales.
  - C) Apéndice.
- 

En la sección A se tratan los siguientes tópicos:

Reactivos directos (diazobenceno, tioacetamida y tioderivados, quinolinderivados, reductores); Reactivos indirectos (ácido arsenomolibdico, ácido arsenovanadomolibdico, azules de molibdeno). Los datos obtenidos por aplicación de los distintos métodos posibilitaron determinar el alcance de los mismos. En algunos casos se introdujeron modificaciones a las técnicas descritas en las obras originales.

En la sección B se trabaja exclusivamente con métodos aplicados a la determinación indirecta del arsénico por complejamiento con molibdeno ó vanadio-molibdeno. Se estudian los siguientes tópicos: potenciales redox, composición del azul de molibdeno obtenido por reducción con ácido ascórbico, coeficiente de reparto agua-butanol de ácido arsenovanadomolibdico, fosfovanadomolibdico y germanovanadomolibdico; relación de vanadio a molibdeno en la formación de arsenovanadomolibdatos; el vanadomolibdato de difenilguanidina como nuevo reactivo para pequeñas cantidades de arsénico.

En la sección C se detallan observaciones referentes a la reducción del azul de molibdeno por medio del dióxido de azufre en conjunción con pequeñas cantidades de un nuevo reductor orgánico, el acetilderivado en N del ácido 1,2,4 amino naftol sulfónico, cuya preparación se expone.

-----

SECCION AMétodo del diazobenceno (2)(5)(18).

Para tener éxito en esta determinación se deben utilizar tubos de ensayo escrupulosamente limpios y drogas de la mejor calidad.

La reacción la he practicado con soluciones puras en la siguiente forma: La solución conteniendo la muestra se neutraliza previamente al tornasol con hidróxido de potasio y se afora a 100 mililitros.

5 mililitros de esta muestra se colocaron en un tubo de ensayo. Luego se le agregó un mililitro de solución al 1 % de anilina recién destilada, se mezcló y agregó un mililitro de ácido clorhídrico 5 N. Se mezcló bien y colocó en un termostato a 25 °C durante 10 a 15 minutos. Al cabo de este tiempo, se agrega rápidamente y se mezcla enseguida un mililitro de solución al 0,7 % de nitrito de sodio pro análisis de no más de 12 horas de preparación, también termostatizado a 25 °C. Dejar un minuto y colocar en un baño maría a ebullición durante 20 minutos. Dejar enfriar, -agregarle 2 mililitros de hidróxido de potasio al 25 %, agitar y comparar con Standards.

Resultados: He observado que la reacción tiene aproximadamente la mitad de la sensibilidad que la que se obtiene con la reacción del sulfuro coloidal, y el color amarillo que se desarrolla no sigue la ley de Beer, siendo necesario realizar la curva de calibración con datos obtenidos experimentalmente. En la comprobación de éste método, he utilizado soluciones obtenidas por disolución de arseniato disódico heptahidrato Merck <sup>p.a.</sup> comprobando que el ámbito de aplicación del método se encuentra entre 10 y 100 microgramos de arsénico por mililitro. En la bibliografía consultada no figuran los datos experimentales que se han transcripto.

Método de la tioacetamida (10)(43).

La tioacetamida produce por hidrólisis ácido sulfhídrico naciente y acetamida(12). Por lo tanto los colores desarrollados corresponden a sulfuros en suspensión coloidal, que pueden precipitar. El ensayo lo he realizado sobre 4 mililitros de solución muestra neutra al tornasol, agregando un mililitro de ácido clorhídrico 3 N y 15 a 20 miligramos de tioacetamida sólida. Se mezcla bien y se coloca al baño maría a ebullición durante 5 minutos. Se deja enfriar y se compara con Standards. Resultados: Los resultados figuran en las tablas T-1 y T-2.

Tabla T-1. Resultados obtenidos con soluciones puras de arsénico-V.

Concentración de arsénico-V en microgramos por mililitro	Precipitado o sol observado
1000	Precipitación inmediata, floculenta, de color amarillo vivo
200	Sol amarillo denso, precipita al cabo de algunos minutos
40	Sol amarillo limón, translúcido
8	Sol amarillo limón, transparente
1,5	Turbidez coloidal, apenas visible
0,3	Límite de apreciación en capa gruesa, si se compara con agua destilada.

Tabla T-2. Resultados obtenidos con 40 microgramos/ml de otros elementos

Elemento presente	Velocidad de aparición del sol por calentamiento	Color del sol
Arsénico-III	Inmediata	Amarillo limón
Antimonio-III	Inmediata	Amaranjado
Selenio-IV	Inmediata	Amaranjado
Estaño-IV	Muy lenta	Amarillo sucio
Germanio-IV	Lenta	Blanco
Mercurio-II	Lenta	Gris negruzco

Observaciones: Las propiedades de este reactivo posibilitan determinar la presencia de arsénico y en forma aproximada permiten apreciar el orden cuantitativo, por comparación de los soles de la muestra con standards preparados con cantidades conocidas. El arsénico se separa convenientemente por destilación (1). El germanio se elimina previamente por una destilación en medio oxidante. Con ciertos cuidados, cuyos detalles figuran en las técnicas generales, la única sustancia que destila en medio clorhídrico - reductor será el tricloruro de arsénico, pudiendo separarse del estaño, mercurio, selenio, antimonio, etc. No recomiendo separar el tricloruro de arsénico por extracción, pues se arrastran varios elementos que interfieren en esta reacción.

#### Ensayo a la gota con tioacetamida.

Considerando conveniente proveer un método para aplicar este reactivo tan sensible a una reacción a la gota, he realizado una determinación cualitativa de arsénico-III ó V indistintamente con una gota pequeña (0,02 ml) de muestra colocada sobre un portaobjetos. Se le ha colocado al lado otra gota pequeña (0,02 ml) de ácido clorhídrico 5 N y dentro de la gota muestra se le ha dejado caer unos dos cristales de tioacetamida sólida (proveída gentilmente por Arapahoe Chemicals, Inc.). Se mezcla todo con un hilo de platino y se calienta el portaobjetos durante unos 20 segundos sobre una fuente de vapor de agua. Se observó contra fondo negro.

Resultados: He podido apreciar fácilmente un microgramo de arsénico a la dilución de 1:50.000 (o sea un microgramo de arsénico en un volumen final de 0,05 ml). Esta sensibilidad está dentro del mismo orden de las técnicas recomendadas por Feigl (13) para arsénico.

#### Otros reactivos directos.

Los ensayos con aluminon (33), morina (34), cloruro de mercurio-I (9)

metavanadato, ioduro, molibdato (5), no me dieron resultados satisfactorios. En cambio ensayé el hipofosfito (19), cloruro de estaño-II (9), la tionalida y la difeniltiocarbazida. Estos dos últimos reactivos los utilicé de manera similar al ensayo de la tioacetamida, reemplazando a ésta por aquellos. Si expresamos por el número 0,100 la absorbancia obtenida en el ensayo con tioacetamida por medición con un colorímetro fotoeléctrico y filtro azul (tipo Jena BG-12 de 2 mm), entonces los otros métodos que se ensayaron dan aproximadamente los siguientes valores:

Tionalida -----	0,100
Difeniltiocarbazida --	0,070
Hipofosfito -----	0,065
Diazobenceno -----	0,045
Cloruro de estaño -II	0,020

A mi juicio, los tioderivados son los reactivos directos más sensibles para determinar arsénico, pero no tienen valor indicativo si no se provee a una separación previa de este elemento, como se mencionó al tratar el caso particular de la tioacetamida.

#### Quinolinderivados.

Se ensayó el Kairin A (clorhidrato de N-etil 8-hidroxi-tetrahidro quinolina) preconizada por Reppmann (15), por dar con sales férricas en presencia de arsénico una coloración rojo pardusca. La sustancia para los ensayos fué elaborada de acuerdo a la técnica detallada en Welcher (16). Según Beilstein (17) los derivados de las oxiquinolinas, invariablemente dan coloraciones con cloruro férrico; y sus soluciones clorhídricas se oxidan rápidamente, dando coloraciones rojo- pardas ó verdes. Este comportamiento lo he podido comprobar al mezclar soluciones de Kairin A a una solución de cloruro férrico (Kahlbaum). Efectuando mediciones colorimétricas, he comprobado que la intensidad de coloración rojo parda aumenta tanto por agregado continuo de Kairin A a una

solución de cloruro férrico, como también por agregado continuo de cloruro férrico a una solución de Kairin A. Por agregado de arsénico tri- ó pentavalente, no he obtenido más que pequeñas desviaciones de intensidad de este mismo color, inferiores al 5 % de la intensidad medida total. En una comprobación de orientación mediante cromatografía en tiras de papel ubicadas dentro de tubos de ensayo y extendidas por medio de agua destilada, he tratado de individualizar los componentes de la mezcla coloreada que se forma por acción de Kairin A, cloruro férrico y arseniato de sodio. Las tiras fueron observadas a la luz natural, luego a la luz ultravioleta y finalmente fueron pulverizadas con una solución de nitrato de plata amoniacal al 1,5 %. He individualizado las manchas correspondientes al cloruro férrico, al arseniato, al Kairin A y además a los varios productos de oxidación coloreados. Estos productos no se investigaron a fondo, por ser muy inestables. Además parecen de composición similar tanto si nacen de un medio conteniendo ó no arsénico-III ó IV, porque los Rf obtenidos tenían el mismo valor en los tres casos.

En forma similar al Kairin A, he ensayado la 8- hidroxí tetra hidro quinolina. Esta sustancia se comporta de manera análoga, pero durante la oxidación de la misma se produce mayor número de productos de color rojo pardo.

Dado los resultados inseguros, considero no utilizables estos compuestos para analizar arsénico.

El método de la oxina de Gutzeit (2) (1929) se ensayó siguiendo el trabajo original, que no proporciona detalles precisos (coloración verde azul). He utilizado hasta 50 miligramos de arsénico- III en 5 ml de solución y encontré que el exceso necesario de oxina que se agrega, reacciona con la sal de hierro-II ó III introducida (las sales de hierro -II se oxidan a hierro-III por el oxígeno del

aire) formándose el complejo verde férrico-oxina a pH superior a 7. En medio ácido no hay reacción. Realizando esta reacción en papel, he observado los mismos fenómenos descritos, y como no hallé correspondencia con la presencia ó ausencia de arsénico, considero inaplicable este método para analizar arsénico.

He efectuado una modificación al ensayo mencionado, utilizando los mismos reactivos. La técnica que recomiendo a continuación permite apreciar 0,02 miligramos de arsénico-V a la concentración de 1:1000, o sea en una gota pequeña de 0,02 ml. La reacción no es específica de los arseniatos, pues la produce también los fosfatos.

Ensayo a la gota, con papel embebido en oxina-cloruro férrico.

Esta reacción puede realizarse sobre cualquier papel de filtro lavado que se encuentra en el comercio, pero se recomienda el S & S N° 589/2. El papel se baña en la siguiente solución:

1,0 gramo de oxina ( $\beta$ -quinolinol)  
 2,0 gramos de cloruro férrico hexahidrato  
 500 mililitros de alcohol etílico 96°

Se seca en estufa a 80/95 °C

El ensayo se realiza aplicando sobre el papel una gota pequeña de la solución muestra, previamente neutralizada a pH 7 con papel indicador universal ó tornasol. A los fines comparativos se aplica sobre el mismo papel otra gota de volumen similar de agua destilada, separada de la anterior por 1 á 2 centímetros. Se seca el papel en la estufa a 80/95°C. Luego se expone todo el papel a los vapores desprendidos por una solución concentrada de hidróxido de amonio. Inmediatamente aparecerá el color verde azulado del complejo férrico-oxina debilitado en la zona donde se aplicó la gota conteniendo arsénico-V. A mayor debilitamiento corresponderá mayor proporción de arseniato. El papel se conserva inalterado durante largo tiempo.

El cambio de intensidad se interpreta por la transformación del complejo coloreado férrico-oxina en el arseniato férrico incoloro. He encontrado que el ámbito de aplicación de esta reacción es de 0,02 mg hasta 1 mg ó más de arsénico-V en un volumen de 0,02 ml. Otros derivados quinolínicos.

Para completar el estudio sobre derivados quinolínicos, a fin de encontrar algún compuesto que pudiese haber sido la causa de las coloraciones detalladas en la literatura, por ejemplo por su presencia como impureza, he ensayado los siguientes: Quinolina obtenida por síntesis de Skraup; quinolina obtenida por fraccionamiento de las bases separadas del aceite de alquitrán; tetrahydroquinolina; diversas fracciones de las bases separadas del aceite de alquitrán; las mismas fracciones reducidas con ácido clorhídrico y estaño y purificadas. Los ensayos fueron efectuados en forma similar como con los productos recomendados en la literatura. En ninguna de las modificaciones realizadas he podido comprobar una influencia por la presencia ó ausencia de arsénico.

Ante la diversidad de productos ensayados, puede afirmarse que posiblemente ninguna impureza de carácter quinolínico ha podido ser la causa de la reacción observada en las oxiquinolinas por los diversos autores.

#### Arsenomolibdatos:

El ácido arsenomolibdico es un complejo incoloro a temperatura normal, pero presenta una banda de absorción en el ultravioleta (20). Esta banda se puede desplazar a regiones visibles por complejamiento con vanadio ó simplemente calentando a 100°C. He estudiado la porción de la banda de absorción que aparece por calentamiento. Se podrá ver en el gráfico G-1, que resume las medidas colorimétricas efectuadas



Gráfico G-1

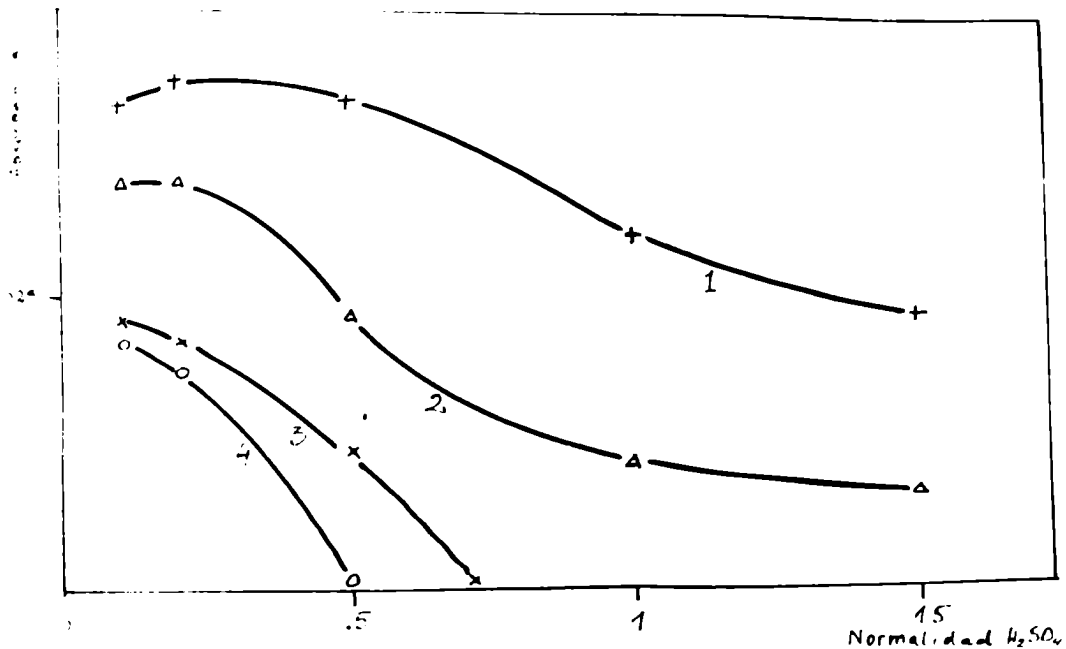
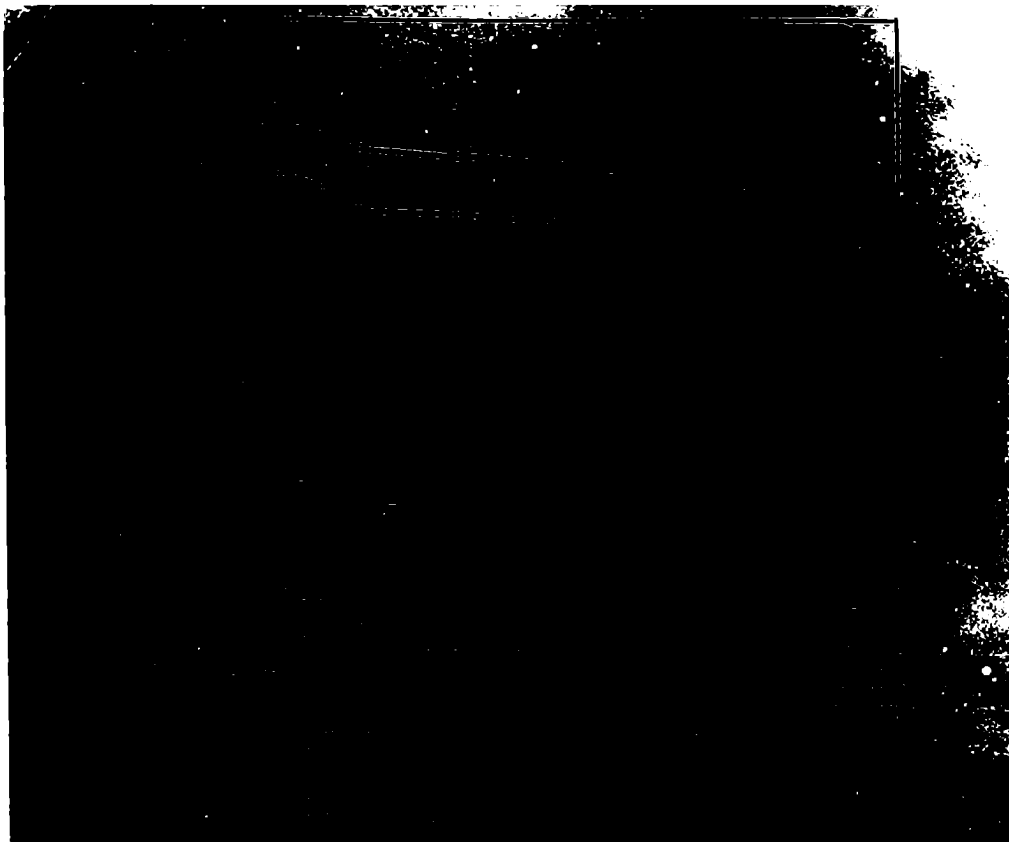


Gráfico G-1: familia de curvas de la variación de absorbancia en función de la normalidad en ácido del medio, del ácido arsenomolibdico a  $100^\circ C$ .  
 Concentración de arsénico: 10 miligramos por litro.  
 Concentración de trióxido de molibdeno: curva 1 - 0,07 molar; curva 2 - 0,035 molar; curva 3 - 0,014 molar; curva 4 - 0,007 molar.

a  $90/100^\circ C$ , que el aumento de acidez inhibe la formación del complejo, pero que lo favorece un aumento de molibdato, probablemente por acción de masas. Este comportamiento se observa en un amplio margen de concentraciones.

#### Arsenovanadomolibdatos.

La introducción de vanadio en la molécula del ácido arsenomolibdico, en sustitución de una parte del molibdeno, produce un fuerte desplazamiento a la zona visible de la banda de absorción. Un aumento progresivo de la acidez primero favorece, pero a mayor concentración inhibe la estabilidad del complejo amarillo (véase el gráfico G-2). En cambio favorece su formación el aumento de la concentración del molibdeno y del vanadio por las mismas razones expuestas arriba para el ácido arsenomolibdico. Especialmente en el complejo correspondiente



---

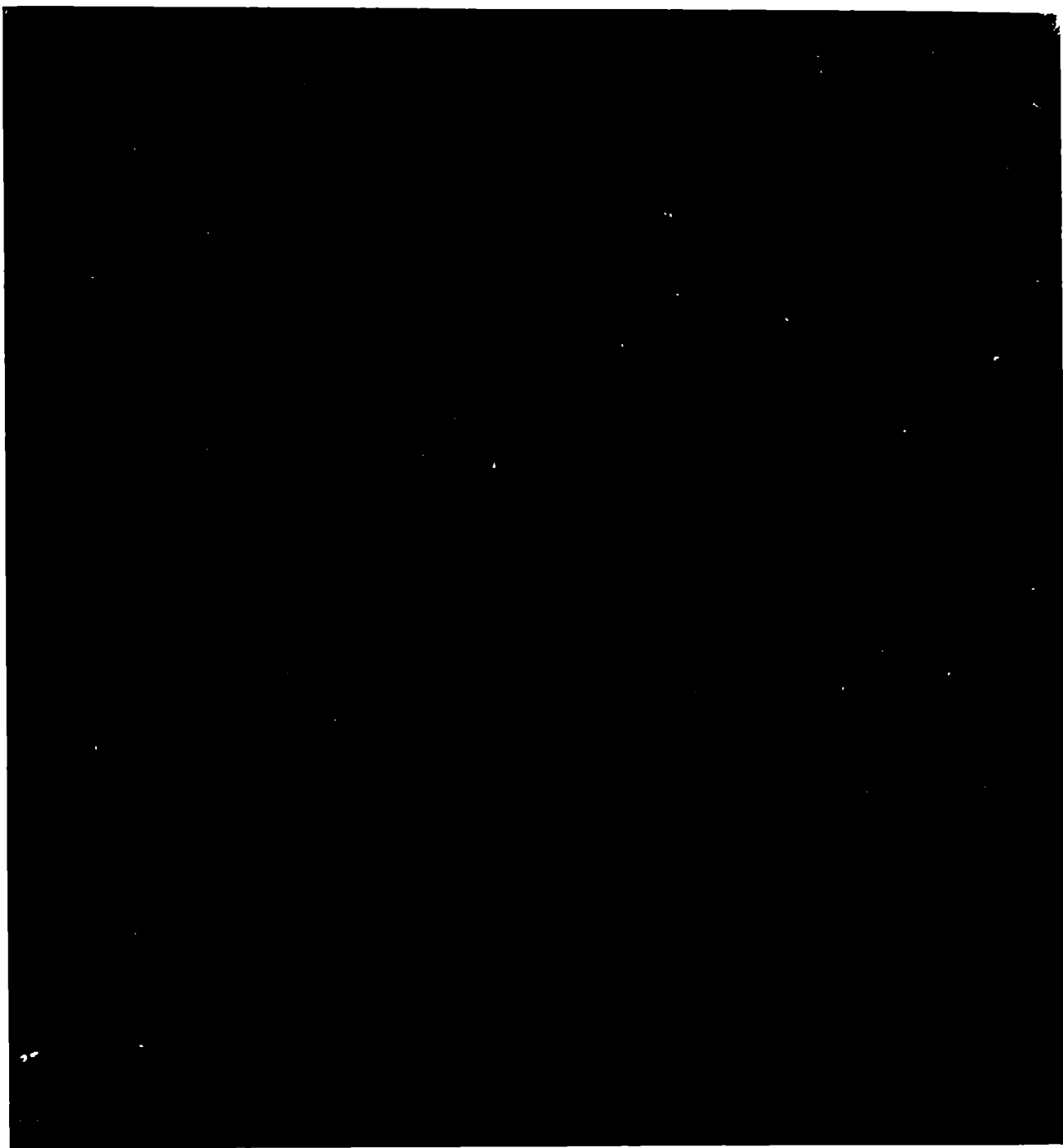
al arsénico se pudo observar que la influencia del ácido es más decisiva que la concentración del molibdeno. Este comportamiento varía en los otros elementos que se complejan con el molibdeno y vanadio, según puede apreciarse en el gráfico G-2. El gráfico a que se alude en el texto, lo he realizado con medidas obtenidas experimentalmente, mezclando soluciones de molibdato de amonio, vanadato de amonio y ácido clorhídrico en las cantidades apropiadas para obtener las concentraciones indicadas. A continuación se agregaron soluciones standard de fosfato disódico, dióxido de germanio en solución clorhídrica, arseniato disódico ó silicato de sodio preanalizado. Las lecturas fueron realizadas después de 30 minutos de estabilización a 25°C.

Azules de molibdeno:

Experimentalmente los diversos autores encontraron que el ácido molibídico libre y los heteropolimolibdatos son fácilmente reducibles con una amplia gama de reductores orgánicos e inorgánicos a compuestos de valencia menor de 6, muy heterogéneos. Con aumento de acidez sulfúrica, el equilibrio de formación de sulfatos de molibdenilo (40) se halla favorecido, disminuyéndose la proporción de ácido molibídico libre y combinado en los respectivos heteropolimolibdatos. Por ende disminuye la cantidad e intensidad del azul de molibdeno formado por reducción.

Opino que la presencia de un elemento complejante del tipo del fósforo, arsénico, silicio ó germanio, aumenta la concentración de heteropolimolibdato a expensas del sulfato de molibdenilo, en una reacción de equilibrio. De este modo se forma mayor cantidad de azul de molibdeno en la reducción. Esto lo he comprobado efectuando la colorimetría a distintas temperaturas del arsenomolibdato antes y después de la reducción de un mismo sistema. He encontrado valores concordantes, debido a que la parte que se reduce es la que tiene el color amarillo desarrollado durante el equilibrio. Esta regla tiene distinto valor según el elemento considerado, según se trate de arsénico, fósforo, silicio ó germanio.

En la tabla T-3 se detallan los valores relativos que he obtenido aplicando los métodos clásicos del azul de molibdeno mencionados en la literatura sobre soluciones puras de los cuatro elementos antemencionados, conteniendo 1 miligramo de cada uno en 100 ml de solución. Para efectuar las mediciones he utilizado un colorímetro Junior Thermotron con el filtro rojo tipo Jena RG-2 de 6 mm y las absorbancias corresponden a las mediciones efectuadas a través de tubos de ensayo de 5/8" de diámetro. Como este aparato tiene la escala logarítmica similar al aparato Klett Summerson, los valores leídos deberán ser multiplicados por 0,0018 para obtener las absorbancias. Estas últimas figuran en la tabla



SECCION BPotenciales redox del ácido molibídico y sus complejos con arsénico y fósforo.  
Preparación de ácido molibídico. Solubilidad.

10 gramos de ácido molibídico (marca BDH, fórmula  $2 \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), se mezclaron con 50 mililitros de agua destilada caliente a  $90^\circ\text{C}$  y se le agregaron pequeñas porciones de bicarbonato de sodio hasta conseguir una solución clara. A esta solución se le fué echando, a la misma temperatura, ácido nítrico concentrado a gotas hasta conseguir llevar el pH a 2 y 0,5 ml en exceso. El valor de pH se midió en forma aproximada con papel indicador universal. Se filtró y lavó 4 veces con agua destilada fría. Se secó a  $30^\circ\text{C}$  mediante una corriente de aire seco. El análisis del producto obtenido por calentamiento a  $400^\circ\text{C}$ , indicó que se trata de ácido de fórmula  $3 \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se le determinó su solubilidad a  $25^\circ\text{C}$  a partir de una solución saturada obtenida por digestión durante 48 horas y frecuente agitación con agua destilada hervida, obteniéndose el valor de 0,25 gramos por 100 mililitros de solución, evaporando un volumen conocido y pesando el residuo seco.

Preparación de ácido fosfomolibídico. Solubilidad.

10,5 gramos de ácido molibídico  $2 \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se mezclaron con 50 ml de agua destilada caliente a  $90^\circ\text{C}$  y con 0,34 ml de ácido fosfórico del 85 %. Se agregó a pequeñas porciones bicarbonato de sodio hasta conseguir una solución clara y débilmente alcalina (pH 8, aprox.). Se calentó a ebullición. En caliente a  $90^\circ\text{C}$  se fué agregando ácido nítrico concentrado a gotas hasta conseguir llevar el pH a 2, midiendo en forma aproximada con papel indicador universal. A continuación se agregaron 0,5 mililitros de ácido nítrico concentrado en exceso. Se filtró y lavó 4 veces con agua destilada fría. Se secó a  $30^\circ\text{C}$  mediante una corriente de aire seco. El producto obtenido es de color amarillo claro y estable

a 70°C. El análisis indicó que se trata de  $H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot 10 H_2O$ . Calentándolo hasta 350°C aprox. pierde 6 moléculas de agua, obteniéndose un producto de color amarillo más intenso, muy higroscópico. Calentado hasta unos 600°C pierde todo el agua, transformándose en el anhídrido fosfomolibdico de color azul verdoso  $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$  estable sin sublimación hasta por lo menos los 700°C.

Se determinó su solubilidad a 25°C evaporando un volumen conocido de una solución saturada obtenida de manera similar a la del ácido molibdico, y pesando el residuo seco. Se obtuvo el valor de 0,06 gramos por 100 mililitros de solución.

#### Preparación de ácido arsenomolibdico. Solubilidad.

10,5 gramos de ácido molibdico  $2 MoO_3 \cdot 3 H_2O$  se mezclaron con 50 ml de agua destilada caliente a 90°C y con 0,63 ml de ácido arsénico del 67%. Se agregó a pequeñas porciones bicarbonato de sodio hasta conseguir una solución clara y débilmente alcalina (pH 8 aprox.). Se calentó a ebullición. En caliente a 90°C se fué agregando ácido nítrico concentrado por gotas hasta conseguir llevar el pH a 2, midiendo este valor en forma aproximada con papel indicador universal. A continuación se agregó un exceso de 0,5 mililitros de ácido nítrico concentrado. Se filtró y lavó 4 veces con agua destilada fría. Se secó a 30°C mediante una corriente de aire seco.

El producto obtenido es de color amarillo intenso y cristalino, y corresponde a la fórmula  $H_3AsO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot 3H_2O$ . En la estufa a 100°C pierde sus 3 moléculas de agua y entre 250 y 350°C pierde el agua correspondiente a la molécula del ácido  $H_3AsO_4$ , transformándose en anhídrido arsenomolibdico  $As_2O_5 \cdot 24 MoO_3$ . Este producto desprende su anhídrido arsénico al rojo sombra (aprox. 550°C) y a 750/800°C sinteriza y funde el anhídrido molibdico, desprendiéndose vapores de sublimación.

La solubilidad determinada en forma similar al ácido fosfomolibdico, dió el valor de 0,21 gramos por 100 mililitros de solución a 25 ° C.

Potenciales redox medidos respecto del electrodo de calomel saturado a 25°C.

A las soluciones saturadas de ácido molibdico, ácido fosfomolibdico y ácido arsenomolibdico, se fueron agregando las cantidades necesarias de solución 0,5 N de bicarbonato de sodio y de ácido sulfúrico 5 N para llevar la normalidad al valor indicado en la tabla que sigue:

Tabla T-4. Potenciales medidos con electrodo platino/calomel saturado.

Medio	Acido molibdico	Acido Arsenomolibdico	Acido fosfomolibdico
NaHCO <sub>3</sub> - 0,01 N	675 mV	672 mV	560 mV
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0,02 N	855 mV	865 mV	858 mV
" - 0,05 N	872 mV	867 mV	865 mV
" - 0,1 N	881 mV	884 mV	896 mV
" - 0,2 N	895 mV	892 mV	907 mV
" † 0,5 N	890 mV	895 mV	917 mV
" - 1,0 N	885 mV	892 mV	915 mV
" - 1,5 N	885 mV	885 mV	913 mV

Por la similitud de los valores obtenidos entre el ácido libre y los complejos, opino que la acción preferencial que demuestran algunos reductores sobre los complejos heteropolimolibdicos, se debería a una diferente cinética.

#### Composición del azul de molibdeno.

Las coloraciones azules que se forman en la reducción de los heteropolimolibdatos no tienen composiciones definidas. Al querer efectuar una extensión cromatográfica de una solución azul obtenida por reducción

de un arsenomolibdato por un lado, y un fosfomolibdato por otro mediante ácido ascórbico, se observó un fraccionamiento similar en los dos casos. Las fracciones observadas únicamente diferían en intensidad. Repitiendo estos ensayos de reducción con distintas concentraciones de heteropolimolibdatos y/o reductor; las extensiones cromatográficas mostraban diferencias en intensidad de las distintas fracciones, lo que corrobora la aseveración efectuada más arriba.

En la literatura general se menciona al azul de molibdeno como un producto de carácter coloidal. Pero si se acidifica convenientemente el medio, es posible redissolver geles coagulados y extraerlos con solventes orgánicos. También es posible, precipitar soluciones estables de azules de molibdeno por el agregado de una solución ácida de alguna amina de las que habitualmente precipitan heteropolimolibdatos sin reducir. Este comportamiento podría indicarnos que el elemento complejado por el ácido molíbdico no se separa del complejo durante la reducción; o sea que los azules de molibdeno contienen grupos reactivos de los heteropolimolibdatos que les han dado origen.

#### Coefficiente de reparto agua-butanol, de vanadomolibdatos.

##### Técnica empleada:

Se prepararon soluciones al 1% de vanadomolibdatos de arsénico, fósforo y germanio, mezclando cantidades teóricas de soluciones conteniendo estos elementos en las siguientes proporciones:

- 1 mol de arsénico en forma de arseniato disódico;
- ó 1 mol de fósforo en forma de fosfato disódico;
- ó 1 mol de germanio en forma de dióxido de germanio, previamente disuelto por digestión en hidróxido de sodio.

con:

2 moles de vanadio en forma de metavanadato de amonio  
y 10 moles de molibdeno en forma de molibdato amónico.

Una vez mezcladas las soluciones, se neutralizan a pH 6 con ácido



acético y se llevan al volumen requerido.

Un volumen de cada una de las soluciones acuosas, se mezclan con un volumen igual de butanol-n y se agrega la cantidad de ácido indicada en la tabla (utilizando soluciones stock al 40% de ácido acético ó monocloroacético ó tricloroacético ó solución 5 N de ácido clorhídrico). Se agita y decanta y mide la absorbancia en un colorímetro interponiendo el filtro azul (tipo Jena BG-12 de 2 mm). Como el ácido vanadomolibdico en medio ácido carece de coloración propia, se ha debido aplicar otra técnica para hallar la concentración del mismo en ambas capas. Se adicionó a cada una de ellas una pequeña cantidad de fosfato a fin de permitir la formación del complejo, que por reducción posterior con cloruro de estaño-II proporciona la coloración azul cuya intensidad se mide colorimétricamente interponiendo el filtro rojo (tipo Jena RG-2 de 6 mm).

Los valores obtenidos por medición colorimétrica de la capa del butanol han debido corregirse por cambios de intensidad debidos a solvatación.

Tabla T-5. Coeficiente de reparto agua-butanol de vanadomolibdatos.

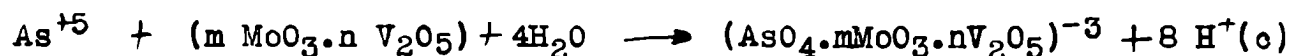
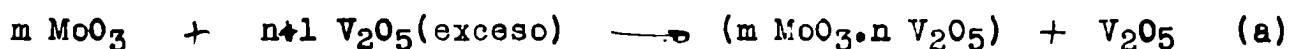
Acido	Concentración del ácido	Concentración Acido vanadomolibdico	Concentración % en la capa del butanol Vanadomolibdatos de:			
			Arsénico	Fósforo	Germanio	
Acético	2 %	0 %	2½ %	1 %	9 %	
Monocloroacético	2 %	5 %	4 %	3 %	13 %	
Tricloroacético	2 %	24 %	6 %	5 %	15 %	
Clorhídrico	0,1 N	62 %	83 %	65 %	63 %	
"	0,2 N	88 %	92 %	81 %	75 %	
"	0,3 N	95 %	96 %	90 %	86 %	
"	0,4 N	99+ %	98 %	93 %	88 %	
"	0,6 N	99+ %	99+ %	98 %	92 %	

El fin que se propuso llegar fué encontrar la menor acidez compatible con una extracción lo más completa posible. Se observa que el objetivo se alcanza con ácido clorhídrico 0,4 a 0,6 N, que es además un límite por encima del cual el complejo ya comienza a destruirse por efectos de la concentración del ácido según puede apreciarse en el gráfico G-2.

Relación vanadio/molibdeno en la formación del arsenovanadomolibdato.

Se propuso conocer la proporción de vanadio a molibdeno conveniente para no excederse en ninguno de los componentes en la formulación de un reactivo para la extracción del arsénico.

Encontré experimentalmente, que el ácido vanadomolibdico no se combina con sales de arsénico-III y que además el vanadio-V contenido en el complejo vanadomolibdico, no es capaz de oxidar el arsénico-III a arsénico-V, que es la única forma como reacciona en la formación de arsenovanadomolibdato, de color amarillo.



Supongamos que mezclamos distintas proporciones de molibdatos con vanadatos, entonces llegará un momento, en que un exceso de vanadatos ya no será capaz de combinarse con el molibdato para la formación del complejo vanadomolibdico (a). Este exceso de pentóxido de vanadio actuará entonces sobre la sal de arsénico-III, agregada en segundo término desplazando el equilibrio (39) hacia la derecha de la ecuación (b). El arsénico-V que se forma, reaccionará con el complejo vanadomolibdico formado inicialmente, apareciendo el arsenovanadomolibdato según la ecuación (c), y que tiene color amarillo.

En otro orden de cosas, el equilibrio (b) puede ser desplazado hacia la derecha por agregado de solución de trióxido de molibdeno, dependiendo el grado de equilibrio alcanzado, de la cantidad de vanadio-V consumido por la reacción (b) y por otro lado por el consumido en la formación del complejo vanadomolibdico necesario para satisfacer la reacción (a) y (c).

Otra reacción interesante, donde también interviene el vanadio-V en dos aspectos, es la oxidación del azul obtenido por reducción de ácido arsenomolibdico. Una parte del vanadio-V oxida este azul a ácido arsenomolibdico.incoloro y éste a su vez se combina con otra parte del vanadio-V a arsenovanadomolibdato amarillo.

Se eligió el complejo arsenovanadomolibdico por su solidez, que es mayor que sus homólogos arsenomolibdico, fosfomolibdico y fosfovanadomolibdico. A este resultado se ha llegado después de hacer actuar la difenilcarbazona alcohólica al 1% sobre cada uno de estos compuestos absorbidos sobre papel de filtro y calentados a 60/80°C. El fosfomolibdato es reducido a azul de molibdeno. En cambio el arsenomolibdato y el fosfovanadomolibdato son coloreados de púrpura. El arsenovanadomolibdato permanece inalterado.

#### Técnica empleada:

Mezclando distintas proporciones de vanadatos con molibdatos (reacción a), el primer exceso de vanadato reaccionará con el arsénico-III agregado en segundo término (reacción b) para dar lugar a la formación de arsenovanadomolibdato amarillo (reacción/c). La exaltación de absorbancia de la mezcla, medida en un colorímetro interponiendo el filtro azul, indicará la proporción límite a partir de la cual habrá vanadato libre.

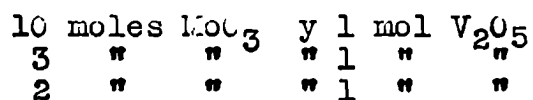
Se preparó una solución conteniendo 24 milimoles % de molibdeno en forma de molibdato de sodio y otra solución conteniendo 24 milimoles % de vanadio en forma de vanadato de sodio. Se fueron mezclando porciones decrecientes de molibdato con porciones crecientes de vanadato hasta obtener 25 muestras. A una serie de ellas fueron agregados 3 milimoles % d ácido sulfúrico. A otra serie fueron agregados 5 milimoles % de ácido sulfúrico. Al cabo de 24 horas de reposo, afin de garantizar un equilibrio completo de los productos reaccionantes, se procedió a la medida colorím

trica. Realizadas estas lecturas, a la segunda serie se le agregó a cada muestra 40 miligramos de arsénico-III por cada 100 mililitros, en forma de arsenito de sodio. Al cabo de una hora se procedió a efectuar las segundas lecturas de esta serie, en un colorímetro foto-eléctrico, interponiendo el filtro azul (tipo Jena BG-12 de 2 mm), y el filtro rojo (tipo Jena RG-2 de 6 mm). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla T-6 y en el gráfico G-3.

Tabla T-6. Valores obtenidos con 3 milimoles por 100 mililitros de ácido sulfúrico en una mezcla de molibdato y vanadato.

Milimoles % molibdato	Milimoles % vanadato	Absorbancia filtro azul
22	2	0,095
20,3	3,7	0,155
20	4	0,350 (x)
18	6	0,220
17,2	6,8	0,300
16	8	0,300
14,4	9,6	0,405 (x)
14	10	0,350
12	12	0,495 (x)

Las proporciones marcadas con (x) corresponden a las siguientes relaciones molares de trióxido de molibdeno y pentóxido de vanadio:



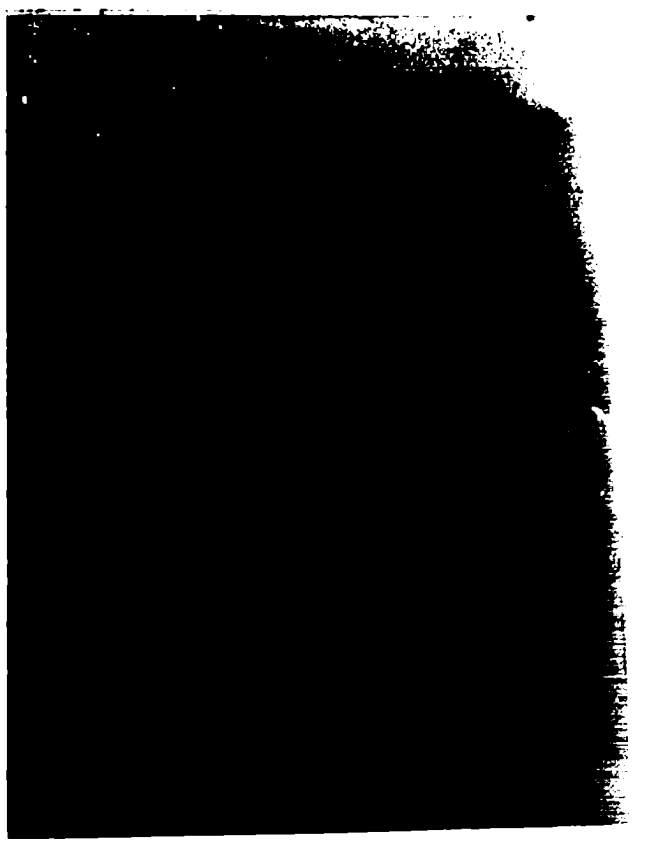
Observaciones con respecto a los resultados:

La obtención de una curva continua, sin resaltamientos apreciables (1), demuestra que la combinación de vanadatos y molibdatos se produce de varias maneras posibles y que en medio ácido existen mezclas de estos productos.

Se nota a partir de la proporción de 10 moles de trióxido de molibdeno a 4 moles de pentóxido de vanadio (8 moles de vanadio) una irregularidad en la curva que coincide con el principio de la curva 3. Esta irregulari-

dad e incremento posterior tanto de la curva 2 como 3, no se observó por la utilización de una concentración de arsénico-III 10 veces menor, siendo perfecto el paralelismo de esta última con la curva 1 obtenida sin arsénico. Esto último está indicando que en ningún momento hay vanadatos libres y que el resaltamiento comentado arriba se debe a una reacción de óxidoreducción entre el arsenovanadomolibdato y el arsénico-III, transformándose estos dos compuestos en verde de vanadomolibdato y arsénico-V. La curva 3, que nos muestra la concentración del verde de vanadomolibdato, en función de la proporción de molibdeno y vanadio, nos indica que el carácter estable de estos complejos va disminuyendo a medida que aumenta la proporción de vanadio en la molécula.

De acuerdo a esta comprobación, he creído conveniente, a fin de garantizar una máxima estabilidad del complejo frente a variaciones de acidez y presencia de reductores débiles, formular un reactivo que contenga la proporción de 10 moles de trióxido de molibdeno a un mol de pentóxido de vanadio.



El vanadomolibdato de difenilguanidina como nuevo reactivo.Consideraciones generales:

Los heteropolimolibdatos y heteropolivanadomolibdatos precipitan en presencia de ciertas aminas. Los compuestos que se forman presentan distintas solubilidades en medio acuoso conteniendo ácidos fuertes y en los solventes orgánicos, dependiendo esencialmente de la amina en cuestión. En general los complejos derivados de los heteropolivanadomolibdatos producen sales más solubles que los correspondientes complejos derivados de los heteropolimolibdatos.

Según lo expuesto en el párrafo correspondiente al estudio de los vanadomolibdatos, los vanadatos y los molibdatos pueden combinarse entre sí de varias maneras y proporcionar varios heteropolivanadomolibdatos diferentes. Cuando estos reaccionan con un arseniato, se producen varios compuestos de intensidad colorativa distinta, no pudiéndolos utilizar para una determinación colorimétrica exacta. Fué por ello importante la dosificación precisa de la mezcla de vanadato y molibdato. También hay que asegurarse que ninguno de estos dos elementos se encuentre en cantidades significativas en la muestra que se va a analizar a fin de que no se modifique la relación utilizada. El arsenovanadomolibdato que se forma se separa mediante precipitación con una amina, que en nuestro caso va a ser la difenilguanidina, y se extrae con un solvente orgánico de miscibilidad parcial, como por ejemplo la metiletilcetona ó el butanol.

Reactivo:

Trióxido de molibdeno	---	1,500	gramos por litro (aprox. 0,010 mol)
Pentóxido de vanadio	----	0,180	gramos por litro (aprox. 0,001 mol)
Difenilguanidina	-----	0,850	gramos por litro (aprox. 0,004 mol)
Medio	-----		Acido clorhídrico 0,25 N.

Preparación del reactivo:

Se mezclan 30 mililitros de una solución en agua destilada de molibdato de amonio, conteniendo 5 % de trióxido de molibdeno, con 90 mililitros de

una solución en agua destilada de metavanadato de amonio, conteniendo 0,2 % de pentóxido de vanadio (0,267 % de metavanadato de amonio). A continuación se agregan 250 mililitros de ácido clorhídrico 1 N y 85 mililitros de una solución de difenilguanidina en agua destilada conteniendo 1 % de difenilguanidina base y 0,5 % de ácido acético glacial. Se afora a 1000 ml con agua destilada, se calienta a 60°C por inmersión en agua caliente, se deja 48 horas, se sifona la parte clara que se filtra a través de 2 capas de papel de filtro S & S N° 589/3. La solución está aproximadamente saturada en vanadomolibdato de difenilguanidina y el coeficiente de reparto entre solventes orgánicos y agua es muy bajo.

#### Propiedades del reactivo:

En contacto con sales de arsénico-V, germanio-IV, silicio-IV, este reactivo precipita los complejos correspondientes al calentar la mezcla. Las sales de fósforo-V, en cambio, ya precipitan en frío los complejos si la concentración es suficiente. Hirviendo los precipitados coloidal éstos coagulan y se pueden filtrar fácilmente. Los complejos tienen color amarillo y son solubles en solventes orgánicos conteniendo oxígeno en la molécula, especialmente cetonas, alcoholes y ésteres-alcohol (cc por ejemplo metiletilcetona, butanol, etilcellosolve). Estas soluciones extraídas pueden ser medidas por espectrofotometría ó colorimetría.

Si se hace actuar cloruro de estaño-II sobre el reactivo en un medio 1 N en ácido clorhídrico, se obtiene una solución amarillenta a incolora. En cambio los complejos extraídos con el solvente se colorean de azul, permaneciendo en la capa de solvente orgánico. Puede aumentarse 20 veces la concentración de cloruro de estaño-II sin que se afecten los resultados obtenidos.

#### Ensayos cualitativos:

A) Unas gotas de un extracto de tricloruro de arsénico en tetracloruro

de carbono (38), se pasan a un tubo de ensayo y se cubren con 2 mililitros del reactivo detallado. Se calienta a 60°C por inmersión en agua caliente y se agita fuertemente. El oxígeno del aire oxida el arsénico-III a arsénico-V que reacciona. Al enfriarse el tubo, el precipitado ocupa la interfase como delgada película.

Resultados: He podido observar 0,1 microgramos de arsénico contenidos en una esfera de 0,2 mililitros de tetracloruro de carbono.

B) Se sumerge papel de filtro tipo S & S N° 589/2 en el reactivo detallado y se seca en una estufa a 50°C. Se prepara una solución diluida de cloruro de estaño-II al 1% de la siguiente forma: 50 gramos de cloruro de estaño-II dihidrato (Merck, para cromatografía) se disuelven en 50 ml de ácido clorhídrico 1 normal y se afora a 100 ml. Esta solución concentrada es de larga conservación. Dos mililitros de esta solución se diluyen con 50 ml de ácido clorhídrico 1 N y aforan a 100 mililitros poco antes del uso, pues la solución diluida no conserva título.

Se parte de la solución de tricloruro de arsénico en tetracloruro de carbono (38). Se deposita una gota ó más en un vidrio de reloj. Se agrega una gota de solución de bicarbonato de sodio al 10% y una gota de agua oxigenada al 3% y se agita con un hilo de platino. Se evapora tetracloruro de carbono colocando brevemente el vidrio de reloj sobre un baño de vapor. Luego se neutraliza con 2 á 3 gotas de ácido clorhídrico 0,5 N. Una gota de la solución así obtenida ó de otra solución en estudio, se deposita sobre el papel preparado, se seca colocando el papel sobre un portaobjetos y éste a su vez sobre un baño de vapor. Se baña a continuación el papel en la solución de cloruro de estaño-II al 1% y se seca nuevamente sobre el baño de vapor.

Resultados: La zona ocupada por el reactivo se vuelve amarillenta en



un primer momento, pero al secarse, se vuelve incolora. El punto donde se aplicó la solución, si ésta contenía arsénico, aparecerá teñida de azul. El límite de identificación lo encontré de 0,2 microgramos de arsénico contenidos en 0,01 a 0,02 mililitros de solución acuosa. Si se parte del extracto de tricloruro de arsénico, este ensayo es específico para este elemento; en cambio si se parte de una solución desconocida pueden interferir seriamente el fósforo, la sílice y con menor probabilidad, el germanio.

#### Ensayos cuantitativos, Drogas y aparatos utilizados.

- Acido nítrico concentrado pro análisis, densidad 1,38/1,40
- Acido perclórico pro análisis, del 70/72 %.
- Acido fluorhídrico pro análisis, del 38/40% .
- Acido clorhídrico concentrado purificado: En una ampolla de decantación de 500 ml se colocan 300 ml de ácido clorhídrico concentrado pro análisis del 35/37 %, 3 gotas de ácido iodhídrico y 100 ml de tetra cloruro de carbono. Se agita fuertemente, se decanta y separa la capa del tetracloruro de carbono. Se repite la operación una vez más, agregando nuevamente ácido iodhídrico y tetracloruro de carbono. ácido purificado se almacena dentro del mismo envase original u otro q ya haya contenido con anterioridad este ácido.
- Tetracloruro de carbono: puede servir el producto técnico y los residuos de análisis anteriores, que se destilan entre 75 a 78 °C sobre cal sodada medicinal.
- Acido iodhídrico pro análisis del 48/50 %.
- Acido clorhídrico 1 N y 5 N.
- Solución de cloruro de estaño-II al 50% ( preparado a partir de droga para cromatografía, exenta de arsénico).
- Solución de permanganato de potasio 0,1 N.

- Solución de hidróxido de potasio 0,03 N
- Baño de vapor
- Baño de arena
- Metil etil cetona pro análisis
- Metil isobutil cetona pro análisis
- Electrocolorímetro ó espectrofotómetro con sus filtros y cubas.
- Ampollas de decantación, pipetas, vasitos, etc.

Ataque de la muestra y extracto en tetracloruro de carbono.

Se partió de una muestra de vidrio bario-plomo conteniendo una cantidad exactamente conocida de arsénico, v.gr. 0,258 % (a).

0,1 gramos de vidrio finamente molido se colocan en un crisol de platino y se humedece con un mililitro de ácido nítrico concentrado. A continuación se agrega en este orden: 2 mililitros de ácido perclórico y 5 ml de ácido fluorhídrico. Se coloca sobre el baño de arena y se evapora con el crisol tapado (b).

Cuando aparezcan humos de ácido perclórico, destapar el crisol, sacarlo del baño de arena y flamearlo con una llama amplia para que se evaporen también las gotas condensadas en las paredes (c) y dejarlo enfriar. Cerciorarse del perfecto ataque de la muestra, caso contrario agregar 2 ml de ácido fluorhídrico y volver a evaporar flameando con llama directa (d), manteniendo destapado el crisol hasta la evolución de humos de ácido perclórico (e).

Una vez frío el crisol, pasar el contenido a un vaso de 100 ml, enjuagar el crisol con dos porciones de 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y a continuación con 2 porciones de 5 ml de agua destilada. Todos estos

- 
- (a) Muestra N° 89 de vidrio bario-plomo del Bureau of Standards.
  - (b) Para impedir que salpicaduras del material se proyecten al exterior.
  - (c) A veces estas gotas contienen ácido fluorhídrico y fluosilícico que pueden influir en la extracción del arsénico.
  - (d) Si se emplea calentamiento directo, debe cuidarse de que no hierva.
  - (e) Debe evitarse que se seque en esta etapa, para impedir pérdidas de

enjuagues se pasan al mismo vaso, se agregan 2 ml de ácido nítrico concentrado y se tapa con un vidrio de reloj (f). Evaporar sobre baño de arena hasta pequeño volumen (2 a 3 mililitros(g)). Si la muestra contiene germanio, se agregan 10 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, 5 mililitros de agua y se vuelve a evaporar como precedentemente(h).

Las operaciones siguientes también se realizan bajo campana. Se pasa el contenido del vaso a un matraz aforado de 100 ml. Enjuagar el vaso con porciones que reunidas representen 80 ml de ácido clorhídrico concentrado(i) que se pasan al matraz. Se completa el volumen con agua destilada (j).

10 ml del aforo ( ó más cantidad, según las circunstancias) se pasan a una ampolla de decantación de 50 ó 100 ml. Agréganse 3 a 5 gotas de solución de iodo 0,1 N. Si queda una mancha parda en el seno de la solución, que no desaparece enseguida sino agitando ligeramente, es señal que las operaciones han sido realizadas satisfactoriamente y que el medio no quedó excesivamente oxidante (k). Decolorar el iodo libre

---

arsénico.

- (f) El ácido nítrico se agrega al vaso, al final.
- (g) No debe quedar seco, pues se pierde mucho arsénico.
- (h) Cuando hay mucho germanio, p.ej. 50 mg, conviene calentar a ebullición, manteniendo tapado el vasito con el vidrio de reloj y repetir una tercera vez este tratamiento. Evitar que la gota que condensa sobre el vidrio de reloj caiga dentro del vasito. Con 50 mg de germanio y efectuando la evaporación una sola vez, encontré 10 a 20 microgramos de germanio en el extracto final de tetracloruro de carbono. Una cantidad de 50 mg de ácido oxálico no tiene ninguna influencia sobre esta cantidad de germanio ni de arsénico.
- (i) El ácido clorhídrico es de los ácidos puros que más arsénico contienen. Aunque tenga certificado, es conveniente purificarlo como se describe. Es conveniente utilizar el mismo envase ó uno similar que ya tenía ácido clorhídrico anteriormente, porque se disolverá menos arsénico del vidrio. El polietileno no puede ser utilizado para guardar soluciones concentradas.
- (j) En todas las operaciones debe utilizarse agua bidestilada, porque el agua destilada simple ó deionizada con resinas suele contener cantidades de fosfatos que interfieren en la apreciación del resultado. El agua se almacena en botellones de polietileno para evitar contaminación con los silicatos del vidrio de las botellas comunes.

ó el triclóruo de iodo por agregado de una ó más gotas de solución de clóruo de estaño-II al 50%. Si durante la agitación en las operaciones siguientes aparece la coloración violeta en la capa del tetracloruro de carbono, debida al iodo libre, se agregará una gota más de la solución de clóruo de estaño-II.

Agregar 5 ml de tetracloruro de carbono y agitar fuertemente unas 20 veces. Dejar separar las capas y decantar la capa del tetracloruro de carbono dentro de un vasito limpio y seco de 50 ml. Repetir esta operación 3 veces más (m). Despreciar las últimas gotas de tetracloruro de carbono dentro de la ampolla con el resto del líquido extraído.

#### Análisis del arsénico contenido en el extracto.

Dentro de otra ampolla limpia de 100 ml de capacidad, echar el extracto de tetracloruro de carbono, cuidando que ninguna gota acuosa adherida a las paredes del vasito caiga dentro de la misma (n). Agregar 10 ml de agua destilada, 4 gotas de solución de permanganato de potasio 0,1 N y 10 ml de solución de hidróxido de sodio ó potasio 0,03 N (o). Agitar fuertemente 20 a 30 veces, descansar y repetir nuevamente la agitación. Dejar separar ambas capas, quitar la capa del tetracloruro de carbono que se desprecia. La última porción emulsionada de tetracloruro de carbono y la capa acuosa alcalina se recibe dentro de un vasito de 50 ml

- 
- (k) Si el líquido resultante presenta coloraciones debidas a otros elementos acompañantes que dificulten esta observación, se puede agregar más solución de iodo que la indicada. Si la mancha ocasionada por el iodo en el seno del líquido tiende a desaparecer enseguida, es señal que el medio es muy oxidante. Agregar reductor, en este caso, hasta aparecer la coloración propia del iodo. Esta coloración puede hacerse más visible, si se agrega ya los primeros 5 ml del tetracloruro de carbono. Se decolora la solución con una gota en exceso de reductor, como se indica a continuación.
- (m) El tetracloruro de carbono tiene la ventaja sobre otros solventes de separarse rápidamente de la capa acuosa. Hay que usar la ampolla de decantación con el vástago seco y evitar el arrastre de gotas del líquido extraído. La extracción realizada según se indica es mejor que el 95 %.

limpio y seco. Se lleva a pH 2 con ácido clorhídrico 5 N (algo más de 0,5 ml)(p), utilizando papel indicador universal. Se coloca sobre una plancha caliente sin tapar, y se espera que se evapore totalmente el agua, hasta quedar los cristales de cloruro de sodio ó potasio secos. Esto se hace a los fines de insolubilizar la sílice. Llegado a este punto, se agregan 10 ml del reactivo de vanadomolibdato de difenilguanidina, se vuelve a colocar sobre la plancha ó sobre un baño de vapor, durante 5 a 10 minutos y se deja enfriar espontáneamente (q).

Una vez frío el vasito, se pasa su contenido a una ampolla de decantación de 100 ml, se agregan 2 ml de ácido clorhídrico 5 N y 10 ml de mezcla de 85 % de metil etil cetona y 15 % de metil isobutil cetona (r) y se agita suavemente, para que no se emulsione.

Se separan ambas capas. Si la capa superior tiene un color amarillo bien marcado, puede efectuarse la espectrofotometría directamente en

- 
- (n) Como a veces suelen escaparse algunas pequeñas gotas de líquido extraído, es conveniente utilizar el vaso bien seco, ya que por la tensión superficial éstas se separan del tetracloruro de carbono y se adhieren a la pared del vasito.
- (o) La solución 0,03 N de hidróxido de sodio ó potasio, se elabora con agua bidestilada hervida y se prepara y conserva en recipientes de polietileno. Si se omite el álcali en el método, la extracción del arsénico es pobre.
- (p) Se utiliza convenientemente una varilla de vidrio estirada a 1 mm en su extremo, como transportador de la microgota al papel indicador. Si se pasa el punto, volver atrás con solución empírica de carbonato de amonio. No debe quedar a pH superior a 2 porque se obtienen resultados por exceso debido a disolución de silicatos, ni inferior a este valor porque se evaporaría algo de arsénico. También es inconveniente la presencia de ácido acético ó acetatos porque parte del arsénico se transforma en compuestos organometálicos al secarse el residuo, que sustraen arsénico a la acción del reactivo.
- (q) Si la cantidad de arsénico es de más de 10 microgramos, se observa claramente una turbidez amarillenta, que podría servir para una determinación nefelométrica. Si se ha usado agua oxigenada y la evaporación no fué excesiva, el reactivo se colorea de pardo y los resultados se obtienen por defecto. Al utilizar permanganato, se tiene la ventaja de contar con el efecto oxidante hasta el final de la operación. El último rastro de bióxido de manganeso se destruye durante la desecación. Sin embargo el bióxido libre no interfiere en la reacción que se aplica, y después de agregar el reductor para

la banda de 440  $\mu$ . En general puede utilizarse este procedimiento si la alícuota utilizada contiene de 20 a 100 microgramos de arsénico.

Si la capa superior tiene apenas un tinte amarillento, es señal que la cantidad de arsénico contenida en la alícuota es inferior a 30 microgramos. En este caso se agregan 2 gotas de solución de cloruro de estaño-II al 50 %, se agita nuevamente y se separan ambas capas. Se espera 20 minutos para permitir estabilizar, se desprecia la capa acuosa y se efectúa la espectrorotometría en la banda de 830  $\mu$  sobre la solución azul. Si por limitaciones del aparato no fuera posible efectuar la lectura en esta banda, pueden utilizarse otras bandas contiguas en el rojo extremo, obteniéndose algo menor precisión.

Si por alguna circunstancia fuera preciso guardar las soluciones y éstas perdieran su intensidad colorativa, puede reactivárselas con sólo agregar una gota de solución de cloruro de estaño-II al 50%, agitando ligeramente y dejando asentar (s).

A los fines del cálculo, será preciso efectuar dos preparaciones paralelas. Una de ellas se efectuará sin agregado de muestra, con todas las cantidades de reactivos iguales al procedimiento original y las mismas operaciones que se siguieron en la preparación de la muestra. La otra se efectuará agregando una cantidad conocida de arsénico ya sea por medio de una solución standard ó por utilización de una muestra preanalizada en macroescala.

---

la formación del azul de molibdeno, desaparece totalmente.

- (r) La mezcla de cetonas indicada tiene un coeficiente de reparto mayor para el complejo que el butanol. La metilisobutilcetona se agrega para disminuir la solubilidad de la metiletilcetona en agua y proveer una separación más rápida de las capas.
- (s) Los valores obtenidos por estacionamiento y reactivación posterior no son precisos y difieren de la curva de calibración obtenida inicialmente.

Cálculos.

Se pueden seguir dos caminos para conocer el resultado del análisis: A) por dilución de la solución que posea el valor mayor, hasta igualarlo en el fotocolorímetro a la otra solución; B) mediante el empleo de una curva de calibración. Se recomienda el primer procedimiento cuando el número de análisis sea reducido o esporádico y el segundo, cuando deban realizarse determinaciones de arsénico en forma continua.

## A) Método por dilución.

Para este método se utiliza el mismo solvente que el que se utilizó para la extracción del complejo ó del azul de molibdeno.

Llamemos A la cantidad de microgramos de arsénico contenidos en la muestra y D la cantidad de microgramos de arsénico contenidos en el standard, que se conoce por su preparación. B es el volumen tomado del standard y C el volumen de solvente que se ha de agregar para igualar la tonalidad de la muestra.

$$A = \frac{D \times B}{B + C} \text{ microgramos As}$$

Si la muestra tiene una coloración más intensa que el standard, el solvente deberá ser agregado al extracto de la muestra. Con la misma convención de signos y llamando M el volumen tomado de la muestra, tenemos:

$$A = \frac{(M + C) \times D}{M} \text{ microgramos As}$$

## B) Método de la curva de calibración.

La curva se obtiene uniendo los puntos hallados aplicando la técnica descrita sobre soluciones de arsénico de concentración exactamente conocida y medidas con el mismo aparato y la misma longitud de onda que se va a usar en los análisis futuros.

Dicha curva comienza con cero unidades de arsénico, pero para esta

concentración ya se obtienen lecturas (valor del blanco, que representa el arsénico y pequeñas cantidades de fosfatos y silicatos de los reactivos utilizados). La curva verdadera se hace comenzar en el origen de coordenadas, restando este valor inicial de cada una de las lecturas que se obtienen.

La lectura de la muestra que se obtiene por medición con el espectrofotómetro se busca en la curva y se lee la concentración.

Igual procedimiento se aplica al blanco y se resta este valor del anterior, obteniéndose el valor verdadero.

#### Resultados obtenidos:

El ámbito de aplicación es de 3 a 100 microgramos en presencia de 50 veces la cantidad de bario y plomo, 300 veces de silicio y vanadio, 20.000 veces de antimonio, estaño, mercurio, fósforo y molibdeno. Con 20.000 veces la cantidad de germanio, aplicando la salvedad impuesta en la técnica detallada, éste ya se elimina completamente antes de la extracción.

Valores obtenidos con una muestra standard( sobre 5 a 10 mg).

Tabla T-7. Análisis del vidrio bario-plomo N° 89 del Bureau of Standards

Análisis N°	% de arsénico	desviación %	neutralizado
1	0,277	7,3 %	a pH 8
2	0,245	-5,0 %	a pH 0
3	0,230	-8,9 %	con ácido acético
4	0,274	6,2 %	con carbonato amónico
5	0,251	-2,7 %	a pH 2 a sequedad
valor medio	0,255	-1,1 %	
valor standard	0,258		



A P E N D I C ELa reducción a azul de molibdeno mediante dióxido de azufre y reductor.

El sulfito de sodio y otros derivados que liberan dióxido de azufre en contacto con ácidos minerales, tienen participación en la reacción de reducción dentro del rango comprendido entre el 0,02 y el 5 %. Los colores que se desarrollan no son intensos y necesitan un medio de baja acidez. La presencia de ácido tricloroacético actúa en forma desfavorable sobre el desarrollo de la coloración azul en el arsenomolibdato (comparar A y B en la tabla T-3). Buenos valores de reactivos para aplicar al análisis figuran en la columna D de la tabla T-3 y son: piro-sulfito de sodio 0,240 gramos por 100 mililitros; trióxido de molibdeno 0,135 gramos por 100 mililitros y ácido sulfúrico 0,1 normal.

Ajustado convenientemente el sistema de reducción con el dióxido de azufre, he observado que basta una muy pequeña cantidad de un reductor orgánico adicional que no guarda relación con la cantidad de complejo a reducir, para ayudar a su pleno desarrollo la coloración azul, como puede apreciarse comparando las columnas D y E en la tabla T-3.

Buenos valores de reactivos para aplicar al análisis figuran en la columna C de la tabla T-3 y son: piro-sulfito de sodio 0,100 gramos por 100 mililitros; trióxido de molibdeno 0,160 gramos por 100 mililitros; ácido sulfúrico 0,5 normal y reductor 5 miligramos por 100 mililitros. Como reductor se empleó el acetil derivado en N del ácido 1,2,4 amino-naftol sulfónico, cuya preparación figura a continuación. Este reductor tiene la ventaja de su alta solubilidad y larga conservación, y proporciona colores muy brillantes. Según puede verse, tiene propiedades similares al producto que le ha dado origen (véase método de Ammon y Hinsber en la Tabla T-3).

Elaboración del acetilderivado del ácido 1,2,4 aminonaftolsulfónico.

18 gramos de ácido 1,2,4 aminonaftolsulfónico, elaborado según la técnica detallada en la obra de Fierz-David y Blangey (35), se neutralizan con 8 gramos de bicarbonato de sodio disueltos en 60 mililitros de agua destilada. Se le incorpora por agitación 12 gramos de monocloroacetato de sodio y calienta en baño de agua a 90/95°C hasta que una gota de la mezcla echada en ácido clorhídrico al 3% se disuelva totalmente. Esta operación suele durar aproximadamente una hora.

La masa se pasa a una cápsula grande, se acidifica fuertemente con ácido clorhídrico concentrado y se evapora sobre el baño de vapor.

El residuo pastoso se extrae con 100 ml de metanol, friccionando con una varilla de vidrio, y se filtra a través de un algodón. Sobre el algodón queda el cloruro de sodio y un resto de ácido sin acetilar.

El extracto se neutraliza con bicarbonato de sodio, hasta que no se desprendan más burbujas de anhídrido carbónico y un gramo ó dos más. Se evapora en el baño de vapor y se le agrega 50 mililitros de alcohol isopropílico, friccionando la pasta con una varilla. Se decanta la mayor parte sobre un papel de filtro plegado de poro grueso (tipo S & S 589/1) y cuando pasó la mayor parte, se filtra el resto. En el papel de filtro queda la mayor parte del glicolato de sodio y el exceso de bicarbonato.

El filtrado se evapora sobre baño de vapor para eliminar el alcohol y se extrae con 100 ml de agua, neutralizando a pH 7 con bicarbonato de sodio si fuese necesario. Agregar 5 gramos de tierra filtrante y 2 gramos de carbón activo, calentar a ebullición y filtrar por papel de filtro plegado de poro grueso. Repetir la decoloración con una nueva porción de tierra filtrante y carbón activo, si la solución quedase muy coloreada. La solución así obtenida, se valora y se lleva a volumen, porque ni

ni el ácido ni su sal sódica son cristalizables.

Para valorar la materia activa ( en forma aproximada) se toman 0,25 ml de la solución y se diluye con 10 ml de ácido sulfúrico 0,1 normal. Se titula en frío (10 a 15 °C) con permanganato de potasio 0,1 normal hasta que el color permanezca durante 2 segundos. A partir del dato obtenido puede prepararse una solución de larga conservación, ajustando la normalidad a la unidad (aproximadamente 12 % de materia activa). Se le agrega 5 % de piro sulfito de sodio y 1 % de ácido sulfúrico concentrado.

El rendimiento en materia activa obtenido por aplicación de este procedimiento resultó de alrededor del 60% .

-----

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

- A) En la introducción se ha tratado de ofrecer en forma resumida el conjunto de los principales métodos micro y semimicroanalíticos actualmente disponibles para la búsqueda y determinación de arsénico en cantidades menores a un miligramo. El fin que se persiguió fué hallar entre ellos los más exactos y sensibles ó los que pudiesen ser efectuados con mayor sencillez, estudiando posibles modificaciones que los tornaran más útiles ó sirvieran como puntos de partida para nuevos métodos.
- B) Se han aplicado algunos de los métodos publicados con el fin de comparar la sensibilidad de los mismos con los clásicos de arsenamina.

En algunos casos se resumen detalles operativos que no figuran en la bibliografía consultada.

En el método del diazobenceno se estudiaron condiciones óptimas para aplicar a la colorimetría el compuesto de naturaleza desconocida que se produce por la reacción de arsénico-V.

Para la tioacetamida se exponen detalles operativos para obtener reacciones de identificación y determinar en forma aproximada pequeñas cantidades de arsénico-III y V.

En los métodos que utilizan derivados quinolínicos, se efectuaron varios ensayos con arsénico-III y V, comprobándose que las reacciones en que ellos intervienen, carecen de sensibilidad y seguridad.

Se expone, a colación de los derivados quinolínicos, un ensayo rápido de arsénico-V mediante una nueva técnica que emplea papel embebido en cloruro férrico - 8 - quinolinol. Interfieren los fosfatos.

Se resumen en la tabla T-3 los valores comparativos obtenidos por aplicación de algunos de los métodos de formación de azul de molibdeno a soluciones conteniendo arsénico, fósforo, silicio ó germanio. Se comprobó que todos los métodos dan coloraciones azules más o menos intensas con

los cuatro elementos mencionados, siendo preciso proceder a una separación previa en cualquiera de los casos.

- C) Se estudió el comportamiento del ácido arsenomolibdico a temperaturas del orden de los 90 a 100°C frente a la concentración de ácido y molibdato. Se concluye que tiene propiedades similares al complejo en solución a temperatura ambiente, salvo que el equilibrio de formación del complejo se halla favorecido por el aumento de temperatura.

Se compararon los vanadomolibdatos de arsénico, fósforo, silicio y germanio, variando la concentración del ácido del medio en que se hallan disueltos. Se encontró que el arsenovanadomolibdato es el más sensible a la variación de concentración del ácido, estando comprendido el ámbito de mayor variación de intensidad colorativa entre los valores de 0,1 N a 0,4 N en ácido clorhídrico.

Con el fin de conocer el porqué de la reducción preferencial del ácido arsenomolibdico y fosfomolibdico con respecto al ácido molibdico mediante algunos reductores, se prepararon estos ácidos y se midieron los potenciales redox de sus soluciones saturadas a distintos valores de acidez. La similitud de los valores obtenidos hace suponer que esta reducción preferencial se debería a una diferente cinética.

Se estudió por cromatografía comparativa la composición de los azules de molibdeno obtenidos por reducción con ácido ascórbico de arsenomolibdato y fosfomolibdato. Como se encontraron fracciones similares en los dos casos, se concluye que el elemento complejado puede no tener una relación directa en el mecanismo de reducción. Por otro lado, las coloraciones azules obtenidas por reducción de heteropolimolibdatos pueden ser coaguladas por ciertas aminas que habitualmente sólo precipitan con heteropolimolibdatos sin reducir, lo que hace suponer que entre los distintos productos de reducción puede haber algunos que contienen agrupaciones

moleculares pertenecientes al complejo primitivo.

Se estudió el coeficiente de reparto agua-butanol a distintos grados de acidez, de los vanadomolibdatos de arsénico, fósforo y germanio, con el fin de encontrar el límite de acidez menor para conseguir una extracción lo más eficaz posible. Como por otro lado la estabilidad del complejo se halla disminuída para alta acidez, fué importante elegir el valor comprendido entre las normalidades de ácido clorhídrico 0,2 y 0,3 normal que proporciona un coeficiente de 92 a 96 % para el butanol.

A fin de conocer la relación óptima, o de seguridad, en la formulación del reactivo a base de trióxido de molibdeno y pentóxido de vanadio, se efectuó un estudio de estabilidad del ácido vanadomolibdico. Se concluye por las medidas realizadas, que se pueden utilizar hasta 4 moles de trióxido de molibdeno por mol de pentóxido de vanadio, pero que es preferible utilizar una relación mayor a fin de disminuir el color amarillo del ácido vanadomolibdico, según se desprende de aquellas medidas.

D) Se encontró que formando la sal de difenilguanidina del ácido vanadomolibdico, se obtenía una solución incolora capaz de precipitar complejos amarillos de arsenovanadomolibdato de difenilguanidina y en forma similar fosfo-, sílico- y germanovanadomolibdatos de difenilguanidina.

Con el reactivo descubierto y del cual no hay antecedentes en la bibliografía consultada, se elaboraron varios métodos para analizar arsénico.

El ensayo cualitativo que utiliza un extracto de tricloruro de arsénico en tetracloruro de carbono permite apreciar 0,1 microgramos de este elemento.

El ensayo cualitativo que utiliza un papel embebido en este reactivo y revelado con cloruro de estaño-II permite apreciar 0,2 microgramos de arsénico.

El ensayo cuantitativo que utiliza la medida espectrofotométrica del

color amarillo obtenido por extracción del complejo con metiletilcetona, permite determinar cantidades del orden de los 30 a 100 microgramos de arsénico.

El ensayo cuantitativo que emplea la reducción del complejo extraído con metiletilcetona mediante cloruro de estaño-II, permite apreciar cantidades comprendidas entre 3 a 100 microgramos de arsénico. Este último método fué aplicado a un vidrio Standard (N° 89 del Bureau of Standards), observándose desviaciones máximas del 9 % operando en condiciones desfavorables y mínimas del 2,7 % operando en condiciones ventajosas.

La ventaja de este reactivo sobre sus similares, radica en que no tiene coloración propia, no produce coloración azul al ser reducido en las condiciones operativas, los complejos que se forman pueden ser extraídos con solventes orgánicos oxigenados, no interviene no modifica los resultados después de la extracción, por quedar retenido en la capa acuosa.

A colación se determinaron las condiciones más favorables para la reducción con un nuevo reductor orgánico en presencia de cantidades óptimas de dióxido de azufre y acidez. Para este estudio se utilizó el N-acetilderivado del ácido 1,2,4 aminonaftolsulfónico cuya preparación se detalla.

F) Proyecciones futuras: Las posibilidades de aplicación de los vanadomolibdatos permiten predecir una nueva técnica separativa cuyo estudio ya contemplamos - basada en la cromatografía en papel - para separar los 4 elementos arsénico, fósforo, silicio y germanio, de un extracto obtenido directamente de solución muestra. También ha surgido otra posibilidad durante los trabajos, que es la aplicación del vanadomolibdato de difenilguanidina a la determinación de microcantidades de fósforo, silicio y germanio

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

*Arnaldo Lupini*

*E. K. M. S.*

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

- 1) E.B.Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 282/296 (1959).
- 2) Gutzeit: Helvet.Chim.Acta 12, 719, 839 (1929).
- 3) A.F. Segura, A.A. Garmendia y E.L.Pella: An.Asoc. Quím.Arg., 45, 126/135 (1957).
- 4) J.C.Merodio: An.Asoc. Quím.Arg., 49, 225 (1961).
- 5) Union International de Chimie: "Tables of Reagents for Inorganic Analysis", 53/57 (1938).
- 6) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", I, 134,152,177 (1953).
- 7) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", III, 451 (1955).
- 8) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", IV, 80 (1948).
- 9) Snell y Snell: "Colorimetric Methods of Analysis", I, 246/250 (1939).
- 10) H.H.Barber y E. Crzeskowiak: Anal. Chem. 21, 192 (1949).
- 11) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", IV, 168 (1948).
- 12) E.H.Swift y E.A. Butler: Anal. Chem. 28, 146 (1956).
- 13) F. Feigl: "Spot Tests in Inorganic Analysis", 5.ed., 99/103 (1958).
- 14) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", IV, 96,106,117,132 (1948).
- 15) W. Reppmann: "Z. Anal. Chem.", 99, 180 (1934).
- 16) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", I, 330 (1953).
- 17) Beilstein Ref. XXI, 64.
- 18) F.J. Welcher: "Organic Analytical Reagents", IV, 276 (1948).
- 19) F.P.Treadwell: "Tratado de Química Analítica" (España), 246 (1944).
- 20) C.Wadelin y M.G.Mellon: Analyst, 77, 708 (1952).
- 21) D.K.Gullstrom y M.G.Mellon: Anal.Chem. 25, 1809 (1953)
- 22) D.F.Boltz y M.G.Mellon: Anal.Chem. 19, 873 (1947)
- 23) R.E.Kitson y M.G.Mellon: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.16, 379 (1944)



- 24) H.G.Baghurst y V.J.Norman: Anal. Chem. 29, 778 (1957).
- 25) H.J.Morris y H.O.Calvery: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 447 (1937).
- 26) R. Ammon y K.Hinsberg: Z.Physiol.Chem., 239, 207 (1936).
- 27) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", I, 228/229 (1953).
- 28) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", II, 391 (1955).
- 29) J.T.Woods y M.G.Mellon: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 13, 760/764 (1941).
- 30) G. Deniges: Compt. Rend. 171, 802 (1920).
- 31) E.J.King y H. Stantial: Biochem.J. 27, 990/1001 (1933).
- 32) Visintin y Gandolfo: Ann.Chim. Applicata 33, 111 (1943),  
C.A. 38, 6229 (1944).
- 33) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", II, 101 (1955).
- 34) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", IV, 376 (1948).
- 35) H.E. Fierz-David y L. Blangey: "Farbenchemie", 7.ed. 192 (1947).
- 36) F.J.Welcher: "Organic Analytical Reagents", I, 122/9 (1953).
- 37) G. Bogatzki: Arch. Eisenhüttenwesen 12, 195/8 (1938/1939).
- 38) W. Fischer y W. Harre: Angew.Chem. 66, 165 (1954).
- 39) L. Rossi: Quím. e Industria 3, 173 (1926).
- 40) E.H. Riesenfeld: "Tratado de Química Inorgánica", 594 (Bs.Aires 1944)
- 41) E. y M. Lederer: "Chromatography- A review of principles and applications", 502 (1957).
- 42) V. Vasak y V.Sedivec: "Colorimetric Determination of Arsenic",  
Chem. Listy 46, 341/44 (1952).
- 43) L. Peisojovich, Tesis Doctoral, Buenos Aires (1953).
- 44) R. Vanossi, comunicación personal.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

*A.K.*

*E.K.*