

Tesis de Posgrado

Determinación de bismuto por ensayos directos

Sívori, Reginaldo Luis

1965

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

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

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

Cita tipo APA:

Sívori, Reginaldo Luis. (1965). Determinación de bismuto por ensayos directos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1288_Sivori.pdf

Cita tipo Chicago:

Sívori, Reginaldo Luis. "Determinación de bismuto por ensayos directos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1288_Sivori.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DE

BISMUTO

POR ENSAYOS DIRECTOS

REGINALDO LUIS SIVORI

Resumen de tesis presentado para optar
al título de : Doctor en Química

Orientación Analítica

1965

1268 :

pt. 1

R

cf. 2.

Dada la importancia que reviste en la actualidad el elemento bismuto; ya que forma parte de un gran número de aleaciones fusibles, aleaciones utilizadas en la industria eléctrica, en productos farmacéuticos y que también interviene en ciertos procesos vitales, como es la asimilación del calcio por el tejido óseo de los peces; se justifica la búsqueda de métodos para su determinación en forma rápida y sencilla.

En este trabajo se determina bismuto por ensayos directos utilizando dos reactivos en forma combinada. Del estudio hecho en bibliografía se seleccionaron el yoduro de potasio y el estannito alcalino en presencia de sales de plomo (reacción inducida) por considerarlos adecuados para los fines propuestos.

En el estudio experimental se realiza la extracción del complejo ácido iodo bismútico I_4BiH en presencia de un reductor, utilizando soluciones de acetato de etilo acetona, siendo la relación de 3 partes de acetato de etilo, 1 parte de acetona, a pH 5, que resulta satisfactoria pues extrae 99% de bismuto en una sola operación.

Como comprobado como Semerile, la mayor sensibilidad de la reacción en presencia de agentes reductores (sulfato de hidrazina, cloruro estannoso, ácido oxálico, sulfitos, etc.), sin que en la bibliografía se dé explicación a este hecho.

Sobre el líquido orgánico proveniente de la extracción, conteniendo el complejo I_4BiH , se realizó la reacción del estannito alcalino dando resultados positivos hasta el límite de identificación del yoduro (L.I. 2,1 ug) o sea color visible del complejo, lo

cual no aumenta la sensibilidad, que es el fin propuesto. Pero en cambio se obtuvieron buenos resultados haciendo la reacción del estannito alcalino (inducida), sobre la fase orgánica, pues se logra reconocer bismuto por debajo del límite de identificación del ioduro o sea en ausencia de color del complejo, llegando a L. I.: 0,2 µg L.C.: 1:500.000.

Se intentó la retroextracción del bismuto a la fase acuosa con solución de hidróxido de amonio 1 N, no dando resultados satisfactorios en presencia de pequeñas cantidades de bismuto ya que disminuye la sensibilidad. Para cantidades grandes se logra la precipitación del hidróxido de bismuto, el cual se puede separar, haciendo posible un mejor reconocimiento por el estannito alcalino.

En base a la técnica de extracción del complejo I_4BiH y a la acción sobre la fase orgánica del estannito alcalino en presencia de sales de plomo (reacción inducida), se determina el límite de identificación, el límite de concentración y el límite de proporcionalidad, en solución pura de ión bismuto, en presencia de interferencias y en presencia de todos los cationes comunes.

Recomendándose el siguiente procedimiento para una muestra en que se encuentran todos los cationes comunes:

Técnica: En un tubo de Kahn colocar 0.5 ml de solución a analizar, 2 gotas de cloruro estannoso al 40%, se centrifuga y al líquido se agrega 15 gotas de ioduro de potasio al 10%, 1 ml de

acetato de amonio al 10%, se agita, centrifuga, el líquido se extrae con 1 ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 partes de acetato de etilo, 1 parte de acetona, la capa orgánica se separa con pipeta, la que se lleva a una placa de teque donde se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

Paralelamente se realiza un ensayo en blanco.

La combinación de ambas reacciones, la formación y extracción del complejo I_4BiH en solución ácida y la reducción con estannito (inducida para las menores cantidades) permite una adecuada especificidad, en presencia de cualquier otro catión común.

L.I.: 10 µg

L.C.: 1:50.000



**DETERMINACION DE MICROCANTIDADES DE
BISMUTO POR ABSORCIOMETRIA CON RODAMINA B**

RESUMEN DE TESIS

II PARTE

1288
p. 2
R
q. 2

Continuando la búsqueda de reactivos que permitan determinar al bismuto en forma directa, se encontró que West y Hamilton en la determinación de antimonio con rodamina B, encuentran al bismuto como interferencia a esta reacción, además de otros cationes.

Este hecho sugirió la idea de desarrollar una técnica tal que permita dar las condiciones necesarias para la identificación de bismuto con este reactivo.

Nuestra intención original fue entonces lograr extraer $I_4 BiH$ en un solvente específico y hacerlo reaccionar allí con rodamina B, cuya solución en el mismo solvente debe ser incolora.

Los solventes ensayados que dan solución incolora con la rodamina B resultaron ser: éter etílico, éter isopropílico y benceno.

De la serie de solventes extractores del complejo $I_4 Bi H$ que fueron experimentados elegimos la solución de metil isobutil cetona-benceno (3-2) por tener un elevado porcentaje de extracción y ser específico.

No se pudo conciliar un solvente que con la rodamina B dé solución incolora y que tenga buen porcentaje de extracción. Pero se logró una solución incolora al mezclar metil isobutil cetona-benceno (3-2) con rodamina B en éter etílico, éter isopropílico o benceno.

Los ensayos previos citados, nos posibilitaron elaborar una técnica, con la que hemos realizado la extracción del complejo tetra ioduro de bismuto a pH5 con solución de metil isobutil cetona-benceno (3-2) obteniéndose elevada eficiencia.

Sobre la extracción se practicó reacción con rodamina B en eter isopropílico desarrollándose coloración violeta proporcional al bismuto presente y obteniéndose buena sensibilidad.

Método cualitativo propuesto:

A 0,5 ml solución bismuto a pH5, 2 gotas reactivo ioduro de potasio, se extrae agitando durante 30 segundos con 0,5 ml solución metil isobutil cetona-benceno (3-2), se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m., se separa extracto orgánico que se pasa a otro tubo, donde se lava con 0,5 ml solución clorhídrica a pH5, se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m. se pasa capa orgánica a un tubo seco donde se añade rodamina B en eter isopropílico desarrollándose color violeta hasta

L.I. 0,5 μ g Bi

L.C. 1: 200.000

Se logró evitar la interferencia del ion ioduro por medio del lavado y centrifugado, lo que quedó evidenciado en la obtención de blancos neutros y en las muestras con bismuto coloraciones violetas proporcionales a la cantidad de bismuto presente.

Se han eliminado con el agregado de cloruro estannoso las interferencias debidas al oro y mercurio, los demás iones interferentes fueron eliminados en elevada proporción con la técnica propuesta, obteniéndose relaciones límites muy satisfactorias.

Se encontraron los siguientes valores:

L. R. oro 1: 2.500

L. R. mercurio 1: 2.500

L. R. antimonio 1:2.000

L. R. hierro 1:2.000

DETERMINACION CUANTITATIVA.

Basándonos en la técnica propuesta para la identificación cualitativa ensayamos adaptada a la determinación de pequeñas cantidades de bismuto. Lográndose la siguiente técnica final:

En un tubo de centrifuga 1 ml solución bismuto a pH5 0,5 ml ioduro de potasio 10%, 2 ml solución metil isobutil cetona-benceno (3-2), se extrae agitando durante 30 segundos y se centrifuga 2 minutos a 2.800 r. p. m., se separa capa orgánica con pipeta y se introduce en otro tubo de centrifuga, donde se lava con 1 ml solución clorhídrica a pH5, se centrifuga 2 minutos a 2.800 r. p. m., se retira el extracto orgánico con una pipeta seca, se termos-
tatiza 30 minutos a 20 grados C en baño de agua, se añade 1 ml solución rodamina B en benceno, desarrollándose coloración violeta.

Se mide la absorbancia a 560 m μ región de máxima absorción.

El aparato utilizado para la medición de la absorbancia fue un espectrofotómetro crudo Caamaño, para ámbito visible, cubriendo desde 390 m μ hasta 770 m μ .

Se estudia la influencia de la temperatura del tiempo y de la concentración del reactivo con la absorbancia, constatándose que al aumentar la temperatura disminuye la absorbancia.

Observamos que utilizando rodamina B en éter isopropílico el color no es estable después de los 20 minutos. Se logra buena estabilidad del color por lo menos por 60 minutos utilizando rodamina B de benceno.

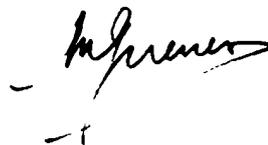
En cuanto a la concentración del reactivo dentro de los límites ensayados no tiene prácticamente influencia.

El cumplimiento de la ley de Beer se verifica hasta 25 μ g de bismuto.

Frente a los distintos grupos de cationes se logra una buena recuperación del bismuto.

El método de la rodamina B propuesto y estudiado en este trabajo es comparable a otros métodos absorciométricos para la determinación de bismuto en cuanto a su sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad, siendo aconsejable su aplicación en cantidades de hasta 25 μ g de bismuto en la solución final.

 *
A handwritten signature in black ink, possibly reading 'R. Nor'.


A handwritten signature in black ink, possibly reading 'M. J. ...'.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

D E T E R M I N A C I O N D E

B I S M U T O

P O R E N S A Y O S D I R E C T O S

Reginaldo Luis Sívori

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL

TITULO DE: DOCTOR EN QUIMICA .

orientación Analítica

1288

pte. 1

1965

P L A N

A - INTRODUCCION.

- I. Separación clásica y ensayo directo
- II. Generalidades y propiedades del bismuto
- III. Bismuto, algunas reacciones adaptables a ensayos directos

B - REACCIONES DE BISMUTO SELECCIONADAS EN BIBLIOGRAFIA

- I. Reactivos
 - a) Ioduro de potasio
 - b) Estannito alcalino en presencia de sales de plomo

C - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES

I - Operaciones previas.

- a) Preparación de la solución patrón de bismuto
- b) Volumen de 1 gota de la micropipeta utilizada

II- Extracción del Complejo iodo-ácido (I_4BiH)

III- Prueba con estannito alcalino (inducida), sobre fase orgánica

IV- Determinación Límite de Identificación

- a) En solución pura de ión bismuto
- b) En presencia de interferencias
- c) En presencia de cationes comunes
- d) En presencia de todos los cationes comunes

D - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

E - CONCLUSIONES

F - BIBLIOGRAFIA.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ariel H. Guerrero por haber orientado este trabajo.

A RAN - Industrias Químicas , por el uso de sus laboratorios, en los que se realizó una parte del estudio experimental.

A - INTRODUCCION

I - SEPARACION CLASICA (MARCHAS) Y ENSAYOS DIRECTOS⁽¹⁾

Fresenius fue el creador del método clásico de separaciones en grupos, que actualmente algo modificadas aún se siguen utilizando, a pesar de sus múltiples inconvenientes, como ser: fallas cuantitativas, trabajo tedioso, coprecipitación, etc.

Existen marchas que utilizan métodos separativos que no son la precipitación, como se hacía clásicamente, Vanossi⁽²⁾ realiza destilaciones en medio ácido y ácido-oxidante para lograr separaciones en sus sistemas de análisis, y también hace uso de extractores orgánicos. Hay métodos separativos por intercambio iónico, utilizando resinas especiales que pueden ser aniónicas o catiónicas.

Por otra parte se tiende a sistemas de ensayos directos encaminados a hacer el menor número de separaciones, o no realizarlas, dando mayor agilidad al análisis, menor costo, muestras pequeñas menores que el gramo, usando reactivos sensibles y específicos en pequeño número y volumen.

Feigl⁽³⁾ y colaboradores dan un mayor impulso a este tipo de ensayo, ya que era conocido en el año 1859 en que Schiff empleaba papel impregnado con carbonato de plata para revelar ácido úrico en la orina, utilizando gotas de ésta.

El conocimiento de reactivos orgánicos da las bases

de desarrollo del análisis a la gota: alfa nitroso beta naftol en el año 1885, cupferron en 1909, etc., y luego el hallazgo de nuevos reactivos da la posibilidad de los ensayos directos, sensibles y específicos.

En el presente trabajo se determina bismuto por ensayo directo, utilizando dos reactivos en forma combinada, con el objeto de dar al ensayo mayor especificidad, resolviendo en cada caso, la eliminación de los cationes interferentes.

**

II.- GENERALIDADES Y PROPIEDADES DEL BISMUTO.

El bismuto, Bi, número atómico 83, peso atómico 209, pertenece al grupo V del sistema periódico, en el subgrupo que contiene al nitrógeno, fósforo, antimonio y arsénico, con 5 electrones en la capa exterior del átomo. Los números usuales de valencia son + 3 y + 5. Por sus propiedades físicas y químicas es el elemento más metálico del grupo. No se conoce ningún isótopo del bismuto $^{209}_{83}\text{Bi}$. Es un metal groseramente cristalino, quebradizo, muy brillante y su color es blanco de estaño con un débil tinte rosáceo⁽³⁾. El bismuto metálico puede haber sido conocido en la antigüedad, pero Agricola dice que los antiguos no lo conocían y lo describe en su *Bermannus* (1530) como *bisemutun*; en su *De Natura Fossilium* (1546) lo llama *plumbum cinercun*. Libavio en sus *comentariorum chymicorum* (1606), lo menciona, observando que se utiliza para ablandar el estaño. Tal vez se derive el nombre del germano *wis mat* (masa blanca), siendo *Wismuth* el nombre alemán moderno⁽⁵⁾.

En el siglo XVIII fue identificado el bismuto como elemento metálico. El bismuto se presenta, en la corteza terrestre en la misma proporción poco más o menos, que la plata y el wolfranio: aproximadamente 0,2 p.p.m. Se encuentra nativo, en forma de sulfuro llamado bismutina (Bi_2S_3), de óxido, que es la bismita (Bi_2O_3), de carbonato, la bismutita $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y de sulfotelururo o tetradi-mita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$). Se presenta también como componente secundario de

algunos minerales de plomo, cobre y estaño⁽⁴⁾.

Se obtiene poco bismuto de minerales beneficiados principalmente por su contenido de este metal.

La mayor parte del bismuto se obtiene como subproducto del beneficio de minerales de plomo, cobre y estaño. Su uso más importante es la producción de aleaciones fusibles (bajo punto de fusión)⁽⁶⁾.

El metal fusible de Wood (PF 71^o C.) contiene 4 p.de bismuto, 2 p.de plomo, 1 p. de estaño, 1 p. de cadmio.

El metal Rose (PF 93.75^o C.) contiene 2 p.de bismuto, 1 p.de plomo, 1 p.de estaño. Se utilizan en la fabricación de aparatos automáticos para extinguir incendios, en tapones de seguridad para calderas y aleaciones utilizadas en la industria eléctrica⁽⁷⁾. El bismuto metálico se usa muy poco a causa de sus malas propiedades mecánicas, pero se consumen cantidades considerables del metal y de aleaciones de bismuto y plomo como agentes de adición al hierro, al acero, al acero inoxidable, al acero con manganeso y a las aleaciones de aluminio para producir piezas fundidas y forjadas que se pueden trabajar más fácilmente a máquina. Las aleaciones de bismuto tienen importantes aplicaciones en la fabricación de piezas fundidas para producción de modelos exactos, como los modelos para máquinas grabadoras, para la fusión de matrices de forja y moldes para plásticos y otras cavidades irregulares. Moldes para modelos de cera destinados a producir piezas fundidas de precisión, modelos para producir piezas fundidas grandes

de precisión en sustitución de la cera, tipos de imprenta (linotipia), etc. El fundamento de estas aplicaciones reside en que el bismuto es una de las pocas sustancias, que como el agua y el antimonio, se expande al solidificarse.

Algunas sales de bismuto se emplean en el estampado de telas.

Es usado también en la fabricación de productos farmacéuticos, que consume alrededor de 28% de la producción de bismuto, el resto es casi totalmente utilizado en la industria metalúrgica.

El bismuto hierve a 1450° C. dando un vapor verde cuya densidad entre 1600 y 1700° indica disociación parcial del par $\text{Bi}_2 \rightleftharpoons 2\text{Bi}$, que se completa a 2000° C. El metal no experimenta alteración en el aire seco y es atacado lentamente por el agua sólo en presencia de oxígeno.

No se disuelve en ácido sulfúrico o clorhídrico diluidos, en ausencia de oxígeno, pero el ácido nítrico lo disuelve. Se disuelve rápidamente en agua regia formándose el Cl_3Bi . El ácido sulfúrico concentrado hirviendo lo convierte en el $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$, desprendiéndose dióxido de azufre.

III.- BISMUTO, ALGUNAS REACCIONES ADAPTABLES A ENSAYOS DIRECTOS.

1) TIOUREA ⁽⁸⁾

En una solución ácida de bismuto produce con la tiourea un complejo soluble de color amarillo brillante. De estas soluciones han sido aislados compuestos cristalinos amarillo-bronceados o rojo-anaranjados, dependiendo de las condiciones en que la reacción tiene lugar. Las agujas amarillo bronceadas corresponden a 1 mol de tiourea y 1 mol de bismuto PF: 149^o C. Se han buscado derivados de la tiourea y se han propuesto algunos como la selenourea que es más sensible pero tóxica y de difícil preparación.

LI: 1 µg

LC: 1:30.000

2) DITIZONA -

Con soluciones de sales de bismuto forma un ditizonato de color rojo, extraíble por cloroformo. Haciendo el ensayo en presencia de cianuro el bismuto puede ser separado de la plata (cobre, cadmio y Zinc. Haciendo extracciones con tetracloruro de carbono puede ser separada del plomo a pH 3, el plomo queda en la fase acuosa ⁽⁹⁾

3) 8 HIDROXIQUINOLINA (OXINA) E IODURO⁽¹⁰⁾

Oxina e ioduro forman un complejo con bismuto en solución ácida diluída, que puede ser extraído por acetato de amilo o mezcla de acetato de amilo y acetona, dando coloración roja.

4) TIOCIANATO DE POTASIO

En soluciones ácidas de bismuto, se forma un complejo⁽¹¹⁾ de coloración amarilla. Molestan los iones mercurioso, platino, molibdeno, vanadio, cobre, oro, hierro, osmio y cromato⁽¹²⁾. Semorile encuentra para esta reacción:

LI: 3.2 µg

LC: 1: 330.000

5) IODURO DE POTASIO

En soluciones débilmente ácidas de bismuto, en presencia de ioduro de potasio, precipita ioduro de bismuto negro (I_3Bi), soluble en exceso de reactivo por formación del ioduro doble (I_4BiK) amarillo-anaranjado. El complejo es extraíble por diversos solventes orgánicos. Una parte de bismuto en diez mil partes de agua da color rojo, una parte en cuarenta mil partes de agua da color anaranjado y una parte de bismuto en cien mil partes de agua da color amarillo claro⁽¹³⁾

6) CINCONINA E IODURO DE POTASIO⁽¹⁴⁾

Un gran número de bases orgánicas, entre las que se en-

cuentra la cinconina, forman ioduros dobles insolubles, algunos coloreados de formula general $\text{BiI}_3\text{B HI}$ (B: molécula de base), con soluciones débilmente ácidas de sales de bismuto y de ioduro de potasio. El ioduro doble de cinconina es de color rojo anaranjado

LI: 0,14 μg
LC: 1:350.000⁽³⁾

7) ESTANNITO ALCALINO

Las sales de bismuto, se reducen a bismuto metálico por medio de soluciones de estannito alcalino⁽¹⁶⁾

LI: 0,03 μg
LC: 1:1.000.000⁽³⁾

8) ESTANNITO ALCALINO Y SALES DE PLOMO⁽¹⁷⁾

Las sales de plomo son reducidas a plomo metálico por el estannito alcalino muy lentamente, en presencia de bismuto se acelera enormemente el depósito de plomo metálico, lo que permite la determinación de pequeñas cantidades de bismuto

LI: 0,01 μg
LC: 1:5.000.000

9) DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO⁽¹⁸⁾

Con soluciones débilmente ácidas de bismuto produce coloración amarilla, extraíble por solventes orgánicos como ser cloroformo, tetracloruro de carbono, mezclas de acetato de etilo y acetona. La luz afecta al color, decreciendo con el tiempo .

Se puede separar del plomo⁽¹⁹⁾

10) DI B NAFTILTIOCARBAZONA⁽²⁰⁾ (21)

Con soluciones de bismuto de una coloración magenta, extraíble por cloroformo. Es similar a la ditizona pero más sensible.

B - REACCIONES DE BISMUTO SELECCIONADAS EN BIBLIOGRAFIA

I - REACTIVOS

a) Ioduro de potasio⁽²²⁾

Como queda dicho, con soluciones ácidas moderadas de bismuto se produce una coloración amarilla anaranjada con un exceso de ioduro de potasio, (la concentración de ioduro de potasio debe ser superior a 1%), por formación del ión complejo BiI_4^- . La coloración es estable durante 3-4 horas, en un medio de ácido sulfúrico 1-2 N.

Los iones que interfieren en esta reacción son los oxidantes como ser sales férricas y cúpricas que liberan iodo, que es necesario reducir para no confundirlo con el color producido por el complejo BiI_4^- , lo cual se puede realizar con sulfato de hidrazina, ácido sulfuroso, cloruro estannoso, etc. Los metales que dan ioduros insolubles, plata y cobre precipitan y muestran una pequeña tendencia a ocluir bismuto, el ioduro de plomo retiene bismuto, como así también el ioduro talioso.

El antimonio y el estaño dan sales básicas amarillas, las cuales se pueden complejar con el uso de bitartrato de sodio, que con el antimonio produce el tartrato de sodio y antimonio (tartrato emético) y ácido oxálico que compleja al estaño.

El arsénico y las tierras raras en alta concentración reducen la intensidad del color del complejo I_4BiH (8), como así

también los cloruros y fluoruros.

Una solución acuosa de anhídrido sulfuroso al 5% no altera al complejo de bismuto, mientras que decolora al iodo. Mucha cantidad de sulfito produce un color amarillo por la formación probable del ácido iodo sulfínico $I(HSO)_2$.

No molestan los cloruros y nitratos de aluminio, magnesio, zinc y pequeñas cantidades de cobre, plomo, hierro, manganeso, arsénico y cadmio.

H. Baggersgaard, H.B. Rasmussen, K.A. Jackerott y S.A. Schon⁽²³⁾, utilizaron el método del ioduro para determinar bismuto en orina, eliminando al cloruro con plata, previamente y haciendo la reacción en medio ácido y en presencia de sulfito de sodio como agente reductor y citrato de sodio para eliminar al hierro. Sproull y Gettler⁽²⁴⁾ en la determinación de bismuto en material biológico, también utilizan ioduro de potasio y hacen la reacción en medio ácido y en presencia de sulfito.

Giacomino⁽²⁵⁾ en la determinación colorimétrica de bismuto con ioduro en plasma o suero sanguíneo aporta la variante del agregado de ácido ascórbico como reductor, actuando en conjunción con ácido sulfuroso.

El complejo iodo-ácido de bismuto I_4BiH es extraíble por diversos solventes orgánicos, lo cual posibilita una reacción más sensible. Welcher propone partes iguales de acetona y acetato de etilo, Semorile⁽²⁶⁾, 1,5 partes de acetato de etilo 0.5 partes de acetona.

Haddock⁽²⁷⁾, una parte de acetato de etilo y tres partes de alcohol amílico. Sazeral⁽¹⁰⁾ solución de acetona y alcohol amílico o ciclo hexanona. H.A. Máttola y E.B.Sandell⁽²⁸⁾ extraen el complejo iodo-ácido de bismuto con acetato de isoamilo y alcohol isoamílico, en medio perclórico y en presencia de ácido ascórbico y sulfito, con altas concentraciones de hierro, calcio, magnesio y fosfato. Encuentran como óptima la concentración de ioduro $5 \cdot 10^{-3}$ M.

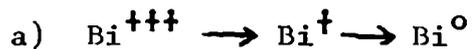
b) ESTANNITO ALCALINO EN PRESENCIA DE SALES DE PLOMO⁽²⁹⁾

Las sales de bismuto se reducen a bismuto metálico por medio de soluciones alcalinas de estannito de sodio o potasio⁽¹⁶⁾

$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3 \text{SnO}_2\text{Na}_2 \longrightarrow 3\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Bi}^0$. Sin embargo las sales de plomo sólo son reducidas escasamente por los estannitos alcalinos a la temperatura ambiente, la separación de plomo es visible al cabo de 3 a 10 minutos.



Esta reacción es acelerada extraordinariamente por la simultánea separación de bismuto⁽¹⁷⁾. La reacción es positiva con cantidades de bismuto tan pequeñas que no son revelables con el estannito alcalino solo. La reacción inducida del plomo a través de la reducción del bismuto, tal vez no sea directa, sino que se forma ión bismutoso Bi^+ intermedio, de acuerdo al siguiente mecanismo (reacción catalítica).



El ión Bi^{+++} es regenerado y rápidamente reducido por el estannito alcalino a Bi^{\dagger} que reacciona con el Pb^{++} . La prueba resulta específica en el grupo del sulfuro de hidrógeno, en ausencia de plata, cobre y mercurio, y se puede lograr especificidad absoluta con determinados acondicionamientos Semorile⁽²⁶⁾ determina bismuto en una muestra general, de la cual se eliminó previamente mercurio por volatilización, complejando a la plata y al cobre con solución de cianuro de potasio 5%

LI: 3 μg

LC: 1:1.000.000

Según Feigl⁽³⁾ se puede reconocer 0,1 μg de bismuto en una gota en presencia de 1 mg de cobre, en una relación 1:10.000.

*

C.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES

I - Operaciones Previas.

a) Preparación de la solución patrón de bismuto.

Se preparó una solución conteniendo aproximadamente 1 mg de ión Bi^{+++} por ml, partiendo de nitrato de bismuto con 5 moléculas de agua $[(\text{NO}_3)_3 \text{Bi}, 5\text{H}_2\text{O}]$, para ello se disolvieron 2,32 g de $(\text{NO}_3)_3 \text{Bi}, 5\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de ácido nítrico 1:1 y en un matraz aforado se diluyó con agua destilada hasta un litro.

Se tituló de la siguiente manera: (11)

Se pipetea 25 ml de la solución de bismuto, se añade amoníaco hasta turbidez persistente (1 ó 2 gotas), si hay precipitado redissolver con ácido nítrico. Cuando la turbidez no desaparece por agitación se añaden 5 ml de ácido clorhídrico (1:9) hasta disolución, ésta se vuelca en un vaso de precipitado conteniendo 400 ml de agua casi a ebullición, se lleva a ebullición durante 2 minutos y se deja sedimentar en baño maría 2 horas. Se filtra sobre papel de poro medio, se lava con 3 porciones de 10 ml de agua caliente. Se disuelve el precipitado sobre el filtro con 2 porciones de 10 ml de ácido nítrico caliente, que se evapora a baño maría en crisol de porcelana tarado (no usar crisol de platino). Finalmente se calcina, pasando Bi_2O_3 Ocre.

Peso de Bi_2O_3 obtenido:

| | |
|---|--------------------------------|
| n | $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ |
| 3 | 0,0295 g |

n: número de determinaciones

x_i : peso Bi_2O_3 de cada determinación

\bar{x} : valor promedio

$$0,0295 \text{ g} \times 4 \times 0,897 = 0,105846 \text{ g de Bi\%}$$

La solución patrón de bismuto contiene 1,058 mgr/ml

b) Volumen de una gota de la micropipeta utilizada. **Se pesaron** 20 gotas de agua destilada en un pesa filtro. Se tomó de tablas la densidad del agua destilada para la temperatura de trabajo

| | |
|---|--------------------------------|
| n | $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ |
| 3 | 0,05 ml |

x_i : volumen de cada determinación

\bar{x} : volumen promedio

II.- EXTRACCION DEL COMPLEJO DE TETRAIODO BISMUTO CON SOLUCIONES DE ACETATO DE ETILO-ACETONA⁽²⁶⁾

PORCENTAJE DE EXTRACCION.

T é c n i c a 1

En un tubo se coloca 0,25 ml de solución de bismuto a pH5 conteniendo 2,6 µg de ión Bi^{+++} , 4 gotas de ioduro de potasio 10% y un cristal pequeño de sulfato de hidrazina, se agita y calienta suavemente, luego se extrae con 0.5ml de una solución de acetato de etilo acetona en relación de 3 partes de acetato de etilo y 1 parte de acetona, se agita, se deja en reposo o se centrifuga y se separa la capa orgánica con pipeta. En la parte acuosa se añade 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio recientemente preparado; pasados los 5 minutos la reacción es negativa. El Límite de identificación de esta reacción, sin la etapa separativa que figura en bibliografía y fué confirmado por nosotros, es 0,01 µg en un límite de concentración 1: 3.000.000 . De lo que resulta que el porcentaje de extracción es 99% como mínimo.

*

III.- PRUEBA CON ESTANNITO ALCALINO, EN PRESENCIA DE SALES DE
PLOMO, SOBRE FASE ORGANICA.

REACCIONES.

T é c n i c a 2.

En un tubo 1 gota de solución de bismuto con 0,5 ug de ión bismuto a pH5, se añade 3 gotas de ioduro de potasio al 10%, se extrae con 0,5 ml de acetato de etilo-acetona en la relación de 3 partes de acetato de etilo y 1 parte de acetona, se separa la capa orgánica con pipeta, que se lleva a una placa de toque, se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio recientemente preparado.

T é c n i c a 3.

En un tubo 1 gota de solución de bismuto conteniendo 0.5 ug de ión bismuto a pH5, se añade 3 gotas de ioduro de potasio al 10%, se extrae con 0.5 ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 a 1, se separa la capa orgánica con pipeta, a ésta se agrega 2 gotas de hidróxido de amonio 1 N, se agita, luego 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de Sodio recién preparado.

T é c n i c a 4.

En un tubo 1 gota de solución de bismuto conteniendo 0.5 µg.

de ión bismuto a pH5, se añade 3 gotas de ioduro de potasio al 10%, se extrae con 0.5 ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 a 1, se separa capa orgánica con pipeta, a esta se añade 2 gotas de hidróxido de amonio 1 N, se agita, se deja reposar y se separa la capa acuosa a la cual en placa se toque se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio recién preparado.

| Reacciones | Resultado |
|------------|-----------|
| 1 | † † † |
| 2 | † † |
| 3 | † |

IV.- DETERMINAR LIMITE DE IDENTIFICACION.

a) En solución pura de ión bismuto.

T é c n i c a 5.

En un tubo de Kahn se coloca 0,1 ml solución de bismuto débilmente ácida, se añade 4 gotas de reactivo ioduro de potasio al 10% y un cristal pequeño de sulfato de hidrazina, se calienta suavemente, se agita y se extrae con 0,5 ml acetato de etilo-acetona en la relación de 3 partes de acetato de etilo y 1 parte de acetona. Se separa la capa orgánica con pipeta y se lleva a una placa de toque, agregando 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de solución de estannito alcalino de reciente preparación. A los pocos minutos (1 a 5), una coloración oscura o un depósito negro indica bismuto.

L.I.: 0,2 ug

L.C.: 1:500.000

$$L.C. : \frac{L.I.}{V \times 10^6}$$

L.C.: Límite de concentración

L.I.: Límite de identificación

V.: Volumen de la muestra en ml

Se compara con un blanco realizado en las mismas condiciones, ya que las sales de plomo también son reducidas por el estannito al

calino, como se indica en I (b), pero mucho más lentamente.

Cuando se agrega la solución saturada de cloruro de plomo a la capa orgánica se produce un precipitado amarillo de ioduro de plomo que se disuelve al adicionar el estannito alcalino.

R e a c t i v o s (p.a.)

- 1) Solución de ioduro de potasio 10% en agua destilada.
- 2) Solución saturada de cloruro de plomo en agua destilada.
- 3) Solución de estannito de sodio
 - a) Hidróxido _____ de sodio al 25% solución acuosa.
 - b) Solución de 1 g de cloruro estannoso en 1 ml de ácido clorhídrico concentrado, disolver a baño maría y luego enrasar a 100 ml con agua destilada. La solución de estannito de sodio se prepara en el momento de su uso, mezclando aproximadamente volúmenes iguales de (a) y (b), se añade hidróxido de sodio hasta completa disolución del hidróxido estannoso formado, quedando una solución límpida. Con el tiempo de una solución de estannito alcalino se separa estaño metálico (32)

b) LIMITE DE IDENTIFICACION EN PRESENCIA DE INTERFERENCIAS.

Ag⁺. Una solución de ión plata en presencia de ión ioduro produce un precipitado amarillo, que se elimina por centrifugación. Las soluciones de plata también son reducidas por el estannito alcalino.

T é c n i c a 6.

En un tubo de Kahn se coloca 1 gota de solución de bismuto y un ml solución nitrato de plata, conteniendo 1 mg de ión plata, 1 gota de ácido nítrico al medio, a baño maría y 1 gota de ioduro de potasio 10%, que precipita totalmente a la plata y luego 2 gotas más, se centrifuga, decantando el líquido, el que se extrae con 0,5 ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 partes de acetato de etilo y 1 parte de acetona. Se separa la capa orgánica con pipeta, se lleva a una placa de toque, adicionando 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

Se realiza un ensayo en blanco en las mismas condiciones.

L.I.: 0,4 µg

L.C.: 1:125.000

Pb⁺⁺. Una solución de ión plomo en presencia de ión ioduro produce un precipitado amarillo que retiene bismuto, se elimina aprovechando la solubilidad de sus sales en acetato de amonio.

T é c n i c a 7.

En un tubo de Kahn se coloca 1 gota de solución de bismuto y

1 ml de nitrato de plomo conteniendo 1 mg de ión plomo, 0.5ml de solución de acetato de amonio al 10%, 4 gotas de ioduro de potasio al 10%, se agita hasta disolución y se extrae con 0.5ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 partes de acetato de etilo y 1 parte de acetona, se separa la capa orgánica y en una placa de toque se añade 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio

L.I.: 0.5 ug

L.C.: 1:100.000

Ag⁺ y Pb⁺⁺

T é c n i c a 8.

En un tubo de Kahn, se coloca 1 gota de solución de bismuto, 1 ml solución nitrato de plata con 1 mg de ión plata y 1 ml solución nitrato de plomo con 1 mg de ión plomo, 1 gota de ácido nítrico al medio, 0.5 ml de acetato de amonio al 10%, a baño maría, luego 4 gotas de ioduro de potasio al 10%, se agita, se centrifuga, se decanta el líquido que se extrae con 0.5 ml de acetato de etilo-acetona en relación de 3 partes a 1 parte. Se separa la capa orgánica con pipeta que se lleva a una placa de toque, allí 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

L.I.: 0,5 µg

L.C.: 1:100.000

Hg₂⁺⁺

Una solución de ión mercurioso con ión ioduro produce un resi-

duo de Hg^0 y un precipitado soluble en exceso de ioduro, extraí-
ble por acetato de etilo acetona. Se elimina por reducción con
cloruro estannoso al 40%.

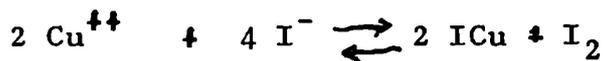
T é c n i c a 9.

En un tubo de Kahn 0,1 ml de solución de bismuto, 1 ml de so-
lución nitrato mercurioso, conteniendo 1 mg de ión mercurioso, 1
gota de solución cloruro estannoso al 40%, se deja actuar hasta
completa reducción, 4 gotas de ioduro de potasio al 10%, se centri-
fuga, se separa el líquido el que se extrae con 0,5 ml de acetato
de etilo acetona en relación de 3 a 1. Se separa la capa orgánica
la que se lleva a una placa de toque con 1 gota de solución satura-
da de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

L.I.: 0.5 μg

L.C.: 1:200.000

Cu^{++} . Una solución de ión cúprico en presencia de ión ioduro
da un precipitado de ioduro cuproso blanco, con separación de iodo.



T é c n i c a 10.

En un tubo de Kahn 1 gota solución de bismuto, 1 ml nitrato cú-
prico conteniendo 1 mg de ión cúprico, 4 gotas de ioduro de pota-
sio al 10%, centrifugar, separar el líquido al que se agrega 1 gota
de cloruro estannoso al 40% y se extrae con 0.5 ml de acetato de
etilo acetona en proporción de 3 a 1.

Se separa la capa orgánica con pipeta, la que se lleva a una placa de toque, agregando 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio de reciente preparación.

L.I.: 1 μg

L.C.: 1:50.000

Fe⁺⁺⁺. Se reduce con cloruro estannoso al 40%.

T é c n i c a 11 -

En un tubo de Kahn, se coloca 0,1 ml solución de bismuto, 1 ml solución nitrato férrico conteniendo 1 mg de ión férrico, 1 gota solución cloruro estannoso al 40%, agitar hasta decoloración, 4 gotas de ioduro de potasio al 10%; se extrae con 0,5 ml de una mezcla de acetato de etilo y acetona en proporción de 3 a 1. Se separa la capa orgánica con pipeta que se lleva a una placa de toque donde se añade 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio, si hay precipitado se agrega 1 - 2 gotas de hidróxido de sodio al 25% hasta redisolución.

L.I.: 1,2 μg

L.C.: 1:80.000

Ag⁺, Pb⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺

T é c n i c a 12.

En un tubo de Kahn se coloca 0.25 ml solución de bismuto, 1 ml de solución conteniendo plata, plomo, mercurio, cobre e hierro en medio levemente ácido para evitar hidrólisis del mercurio, con una concentración de 0.5 mgr/ml de cada catión, 2 gotas de cloruro estannoso al 40% que reduce al ión mercúrico y al ión férrico, 8 gotas de ioduro de potasio al 10%, se coloca en baño maría, luego 0.5 ml de acetato de amonio al 10%, agitar, centrifugar, decantar el líquido el que se extrae con 0.5 ml de una mezcla de acetato de etilo-acetona en relación de 3 a 1. Se separa la capa orgánica con pipeta que se lleva a una placa de toque, donde se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio, si hay precipitado se añade 1-2 gotas de hidróxido de sodio al 25% hasta disolución.

(Se comprobó que la reacción del estannito alcalino sin inducción del plomo, resulta negativa.

L.I.: 5 µg

L.C.: 1:50.000

c) LIMITE DE IDENTIFICACION EN PRESENCIA DE LOS CATIONES COMUNES.

GRUPO 2 A

T é c n i c a 13.

En un tubo de Kahn, se pone 0.3ml solución bismuto, 1 ml solución 2 A, conteniendo mercurio, plomo, cobre y cadmio en una concentración de 1 mg/ml de cada ión, 1 gota de solución de cloruro estannoso 40%, 6 gotas de ioduro de potasio, 0,5_m solución acetato de amonio 10%, agitar, centrifugar, separar el líquido que se extrae con 0.5ml de acetato de etilo acetona en relación de 3 a 1. Se separa la capa de solvente que se lleva a una placa de toque donde se adiciona 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

La reacción del estannito alcalino, sin sales de plomo, resulta negativa.

L.I.: 4 ug

L.C.: 1:80.000

GRUPO 2 B

T é c n i c a 14.

En un tubo de Kahn, se coloca 0.1 ml solución de bismuto, 1 ml solución 2 B conteniendo arsénico, antimonio y estaño con 1 mg de cada catión, 6 gotas de ioduro de potasio, agitar y extraer con 0.5ml de acetato de etilo acetona en proporción de 3 a 1. Separar la capa de solvente con pipeta, que se lleva a una placa de toque,

donde se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo, 1-2 gotas de hidróxido de sodio al 25%, hasta disolución del precipitado formado y 2 gotas de estannito de sodio.

L.I.: 1 μ g

L.C.: 1:100.000

GRUPO 3 A

T é c n i c a 15

En un tubo de Kahn, se coloca 0,1 ml solución de bismuto, 1 ml solución 3 A, conteniendo hierro, cromo y aluminio con 1 mg de cada ión, 1 gota de solución de cloruro estannoso 40%, 6 gotas de ioduro de potasio al 10% agitar y extraer con 0.5 ml de acetato de etilo-acetona en relación 3 a 1, separar capa de solvente con pipeta y en placa de toque adicionar 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio

L.I.: 1 μ g

L.C.: 1:100.000

GRUPO 3 B

T é c n i c a 16

En un tubo de Kahn 0,2 ml solución de bismuto, 1 ml solución 3 B conteniendo níquel, cobalto, manganeso y zinc, en concentración 1 mg de cada ión por ml, 8 gotas de ioduro de potasio al 10%, agitar y extraer con 0,5 ml de acetato de etilo-acetona en proporción 3 a 1. Se separa la fase orgánica con pipeta que se lleva a

una placa de toque adicionando 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio

L.I.: 1 μg

L.C.: 1:200.000

GRUPO 4

T é c n i c a 17

En un tubo de Kahn se pone 0.5ml de solución de bismuto, 1 ml solución G4 conteniendo los iones Sr^{++} , Ca^{++} y Ba^{++} en concentración 1 mg de cada ión por ml, 10 gotas de ioduro de potasio 10%, agitar y extraer con 0,5 ml de acetato de etilo acetona en relación de 3 a 1. Separar capa orgánica con pipeta y en una placa de toque se agrega 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio de reciente preparación.

L.I.: 2 μg

L.C.: 1:200.000

GRUPO 5

T é c n i c a 18

En un tubo de Kahn 0.5 ml solución bismuto, 1 ml solución G.5 conteniendo Na^+ , K^+ , Mg^+ , NH_4^+ y Li^+ en una concentración de 1 mg de cada ión por ml, 10 gotas de ioduro de potasio al 10%, agitar y extraer con 0.5 ml de acetato de etilo acetona en proporción 3 a 1, separar fase orgánica con pipeta que se lleva

a una placa de toque agregando 1 gota de solución saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio

L.I.: 2 μ g

L.C.: 1:250.000

d) LIMITE DE IDENTIFICACION EN PRESENCIA DE TODOS LOS CATIONES COMUNES.

Se preparó una solución conteniendo 0.5 mg/ml de Hg^{++} , Cu^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , y Co^{++} y 1 mg/ml de los restantes en medio ácido para evitar hidrólisis⁽¹⁾. El grupo 1 se preparó aparte pues precipita con el resto, conteniendo 0.5 mgr/ml de Ag^+ y Pb^{++} (2)

T é c n i c a 19.

En un tubo de Kahn se pone 0.5 ml solución de bismuto, 1 ml solución 1 y 1 ml solución 2, 2 gotas de cloruro estanoso al 40%, una vez reducido el ión mercúrico a mercurio metálico se centrifuga, decanta el líquido al que se añade 15 gotas de ioduro de potasio al 10% y 1 ml de acetato de amonio al 10% a baño maría. Se agita y centrifuga, se separa el líquido que se extrae con 1 ml de acetato de etilo acetona en relación 3 a 1, se separa la fase orgánica con pipeta que se lleva a una placa de toque donde se agrega 1 gota de solución saturado de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio. Si hay precipitado se disuelve con 1-2 gotas de hidróxido de sodio al 25%.

Se comprobó que la reacción del estannito sin sales de plomo es negativa.

L.I.: 10 μg

L.C.: 1:50.000

**

En todas las técnicas anteriores se practicó paralelamente un ensayo en blanco, se realizaron las lecturas, comparando con éste.

EXTRACCION DEL COMPLEJO I_4BiH , REACCION CON SnO_2Na_2 , REDUCCION DE PLOMO INDUCIDA.

| C A T I O N | CONCENTRACION mg/ml | L.I. μg | L. C.= $= \frac{\text{L.I.}}{V \times 10^6}$ | L.P. = $= \frac{(\text{Bi}^{3+})}{(*)} (\text{L.I.})$ |
|---|------------------------|-----------------------|---|--|
| Ag^{\dagger} | 1 | 0,4 | 1:125.000 | 1:2.500 |
| $\text{Pb}^{\dagger\dagger}$ | 1 | 0,5 | 1:100.000 | 1:2.000 |
| Ag^{\dagger} y $\text{Pb}^{\dagger\dagger}$ | 1 | 0,5 | 1:100.000 | 1:4.000 |
| $\text{Hg}_2^{\dagger\dagger}$ | 1 | 0,5 | 1:200.000 | 1:4.000 |
| $\text{Cu}^{\dagger\dagger}$ | 1 | 1 | 1:50.000 | 1:1.000 |
| $\text{Fe}^{\dagger\dagger\dagger}$ | 1 | 1,2 | 1:80.000 | 1:1.200 |
| $\text{Ag}^{\dagger}, \text{Pb}^{\dagger\dagger}, \text{Hg}^{\dagger\dagger}$ $\text{Cu}^{\dagger\dagger}$ y $\text{Fe}^{\dagger\dagger\dagger}$) | 0,5 | 5 | 1:50.000 | 1:500 |
| GRUPO 2 A | 1 | 4 | 1:80.000 | 1:1.000 |
| GRUPO 2 B | 1 | 1 | 1:100.000 | 1:3.000 |
| GRUPO 3 A | 1 | 1 | 1:100.000 | 1:3.000 |
| GRUPO 4 | 1 | 2 | 1:200.000 | 1:1.500 |
| GRUPO 5 | 1 | 2 | 1:250.000 | 1:2.500 |
| TODOS LOS CATIONES: | | | | |
| 10 cationes | 0,5 | | | |
| 14 cationes | 1 | 10 | 1:50.000 | 1:1.900 |

D.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

En este trabajo se practica la extracción del complejo tetraiodo bismuto I_4BiH , en medio ácido utilizando soluciones de acetato de etilo-acetona. Se ensayaron diferentes proporciones entre pH 3-6 en presencia del agente reductor, sulfato de hidrazina, encontrándose que la relación de 3 partes de acetato de etilo a 1 parte de acetona a pH5 es satisfactoria pues extrae como mínimo 99% de bismuto en una sola extracción, como quedó indicado (Técnica 1). Semorile⁽²⁶⁾ en su trabajo recalca la importancia del uso de reductores (sulfato de hidrazina, cloruro estannoso, ácido oxálico, sulfitos, etc.) en la formación del complejo I_4BiH , para mejorar la sensibilidad. Otros autores también mencionan el empleo de reductores, pero no señalan su importancia sobre la mejora en sensibilidad.

Mottola y Sandell⁽³¹⁾ determinan el porcentaje de extracción en medio sulfúrico y perclórico en diferentes concentraciones y dan para una acidez sulfúrica 5 N 98,9% de extracción y en acidez perclórica 3 N 99.2%. Sobre el líquido orgánico con el complejo tetraiodo bismuto I_4BiH , extraído, se realizó la reacción del estannito alcalino, dando resultados positivos hasta el límite de identificación del ioduro (L.I.: 2,1 μg), o sea color visible del complejo I_4BiH , lo cual, no aumentan la sensibilidad que es el fin propuesto. Pero en cambio se obtuvieron buenos resultados haciendo la reacción del estannito alcalino en presencia de sales de

plomo, sobre la fase orgánica, pues se logra reconocer bismuto por debajo del límite de identificación del ioduro o sea en ausencia de color del complejo, llegando a L.I.: 0,2 μg y L.C.: 1:500.000.

Semorile⁽²⁶⁾ encontró negativa la reacción del estannito, que practicó en la parte acuosa y en la parte orgánica, para un ensayo negativo de ioduro.

Se practicó la retroextracción del bismuto a la fase acuosa con solución de hidróxido de amonio 1 N, no dando resultados satisfactorios en presencia de pequeñas cantidades de bismuto, ya que disminuye la sensibilidad. Para cantidades grandes se logra la precipitación del hidróxido de bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_3$), el cual se puede separar por centrifugación, lográndose un mejor reconocimiento por el estannito alcalino.

Los cationes que dan reacción coloreada con el ioduro de potasio y no interfieren en la reacción del estannito alcalino inducida, se han complejado, antimonio con bitartrato de sodio, que forma el tartrato de sodio y antimonilo (tartrato emético), estaño con ácido oxálico, pero se observó que disminuye la sensibilidad (se procedió como se indica en la técnica 14).

Se sugiere la posibilidad de determinar cuantitativamente bismuto en concentraciones moderadamente pequeñas con ioduro y la utilización de la reacción del estannito alcalino inducida para trazas por cronometría.

E - CONCLUSIONES

1 - Se ha realizado la extracción del complejo I_4BiH , a pH 5, en presencia de un agente reductor, obteniéndose elevada eficiencia.

2 - Se practicó la reacción del estannito alcalino en presencia de sales de plomo, a extracciones no coloreadas de ioduro, obteniéndose buena sensibilidad.

3 - Se recomienda la siguiente técnica:

En un tubo de Kahn colocar 0,5 ml solución a analizar, 2 gotas de cloruro estannoso al 40%, se centrifuga, y al líquido se añade 15 gotas de ioduro de potasio al 10%, 1 ml de acetato de amonio al 10%, se agita, centrifuga, el líquido se extrae con 1 ml de acetato de etilo acetona en proporción de 3 a 1, se separa la capa orgánica con pipeta la que se lleva a una placa de toque donde se adiciona 1 gota de solución, saturada de cloruro de plomo y 2 gotas de estannito de sodio.

4 - La combinación de ambas reacciones, la formación y extracción del complejo I_4BiH en solución ácida y la reducción con estannito (inducida para las menores cantidades) permite una adecuada especificidad, en presencia de cualquier otro catión común.

L.I.: 10 µg; L.C.: 1:50.000 L.P. 1:1.900

F.- BIBLIOGRAFIA

- 1.-GUERRERO, Ariel H. Tendencias actuales en química Analítica. Ciencia e Investigación, 7 327-331 (1951)
- 2.-VANOSSI, R. Anales Asoc. Quím. Argentina, 36, 155 (1948).
- 3.-FEIGL, F. Análisis cualitativo mediante reacciones a la gota. Paraninfo, Madrid (1949) 3a.ed. inglesa.
- 4.-KIRK y OTIMER: Enciclopedia de Tecnología Química UTEHA, México, Tomo 3 (1961) 1a.ed. española.
- 5.-PARTINGTON, J.R.: Química General e inorgánica. Tecnos S.A. Madrid (1950) 4a.ed.
- 6.-SMITH W.C.: Metals y Alloys 22, 397 (1945)
- 7.-HANDBOOK of Chemistry and Physics (1960).
- 8.-SANDELL E.B. Chemical Analysis. Interscience Publishers Inc. New York (1944)
- 9.-FISCHER y LEOPOLDI Anal.Chim. 119, 182-184 (1940)
- 10.-R.SAZERAC y J.POUZERGUES Compt.Rend.Soc.biológica, 109, 79, 370 (1932)
- 11.-HILLEBRAND y LUNDELL Applied Inorganic Analysis, John Wiley y Sons, Inc. New York (1953) 2a.ed.
- 12.-REACTIFS pour l'Analyse Cuantitative Minerale, 22 (1945)
- 13.-J.B.MELLOR, H.V.THOMPSON: A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis . C.Griffin.Londres (1938) 2a. ed.
- 14.-FEIGL y NEUBER C.A. 17, 2867 (1923)
- 15.-E.LEGER Z.Anal.Chem. 28, 374 (1889)
- 16.-VANINO y TREUBERT: Ber 31, (1889)

- 17.-F.FEIGL y P.KRUMHOLZ: Ber 62, 1138 (1929) C.A. 4160 (1929)
- 18.-K.L.CHENG, R.H.BRAY: Chem.Anal. 27 - 24 (1955)
- 19.-N.STRAFFORD, P.F.WYATT,
F.G.KERSHAW: Analyst 70, 232, (1945)
- 20.-D.M.HUBBARD: Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 12,768 (1940)
- 21.-D.M.HUBBARD y E.W.SCOTT I.Anal.Chem. Soc 65, 2390 (1943)
- 22.-CHARLOT BEZIER: Analyse Cuantitative Minerale.
Massonet Cie.Paris (1949) 2a.ed.
- 23.-H.BAGGERGAARD, H.B., RAMU-
SSEN, K.A.JACKEROTT y S.A.
SCHOU: Dansk Tids Farm. 1, 391-403 (1927)
- 24.-SPROULL y GETTLER: Ind.Eng.Chem.Anal. 13, 462-5 (1941)
- 25.-K.J.GIACOMINO: Ind.Eng.Chem.Anal. 17, 456 (1945)
- 26.-SEMORILE T." Análisis Cualitativo de bismuto por en-
sayos aislados directos. Tesis 776
(1951)
- 27.-L.A.HADDOCK: Analyst 59, 163 (1934)
- 28.-H.A.MOTTOLA y E.B.SANDELL: Anal.Chem. Acta 25, 520 (1961)
- 29.-FEIGL F!SPOT TESTS IN INORGANIC ANALYSIS.
Elsevier Publishing Co.(1954) 4a.ed.
- 30.-TREAWEEL F.P. Tratado de Química Analítica. M.Marin
Barcelona (1947). Tomo I, 5a.ed.
- 31.-H.A.MOTTOLA y E.B.SANDELL: Anal.Chim. Acta 24, 301 (1961)

**DETERMINACION DE MICROCANTIDADES
DE BISMUTO POR ABSORCIOMETRIA CON
RODAMINA B**

II PARTE

1288 3
1/2
1/2

V. - REACCION CON LA RODAMINA B.

Continuando la búsqueda de reactivos que permitan determinar al bismuto en forma directa, se encontró que West y Hamilton⁽³²⁾ en sus trabajos sobre antimonio, donde determinan al mismo con rodamina B, encuentran que el bismuto es una interferencia a dicha reacción además del oro, mercurio, molibdato y wolframato; esto fue confirmado por Roig⁽³³⁾ en su tesis sobre antimonio.

La técnica que aplican estos autores consiste en extraer con benceno al ioduro de antimonio o al tetraiodo antimonio obtenido por agregado de ioduro de potasio a la solución sulfúrica de antimonio. El extracto bencénico se separa y se hace reaccionar en placa con solución acuosa de rodamina B con lo que difunde el compuesto violeta a la capa bencénica.

Esta reacción con la variante de utilizar solución bencénica de rodamina B, es señalada por F. Feigl, como la mejor para determinar el antimonio, en las últimas ediciones de su obra, pero el compuesto formado no ha sido aún identificado, su L. I. 0,05 μ g, según este autor.

Se han desarrollado, utilizando como reactivo a la rodamina B, métodos colorimétricos para la determinación de talio, galio, oro, como lo señala Sandell, obteniéndose coloraciones parecidas a la producida por el antimonio con dicho reactivo. Por otra parte Roig⁽³³⁾ en su trabajo ha revisado las técnicas propuestas por Egrive, Feigl, Charlot y West para la identificación del antimonio y aprovechando las ventajas de las técnicas combinadas

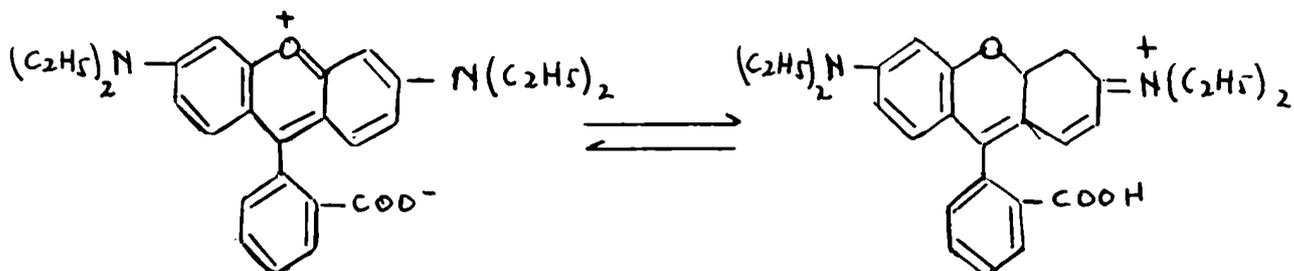
de Egrive y West ha logrado con este método determinar antimonio cualitativa-
mente y cuantitativamente con L.I. $1,0 \mu\text{g}$ de antimonio y L.C. 1:100.000 y
buena especificidad ya que las únicas interferencias serias son talio, galio y
oro en una relación superior 1:5.000 para el talio, 1:6.000 para el galio y
1:2.000 para el oro.

Estos datos sugirieron la idea de desarrollar una técnica tal que per-
mita dar las condiciones necesarias para la identificación de bismuto con este
reactivo y en ese sentido orientamos nuestro trabajo.

Nuestra intención original fue entonces lograr extraer I_4BiH en un
solvente específico y hacerlo reaccionar allí con rodamina B, cuya solución
en el mismo solvente debe ser incolora.

*

a) RODAMINA B - TETRAETIL RODAMINA



La rodamina B es una sustancia derivada de la xantona, se presenta como un polvo cristalino verdoso con reflejos azulados, muy soluble en agua, dando en agua una solución roja con fluorescencia fuerte, que se torna anaranjada por agregado de ácidos. Se disuelve bien en alcohol etílico, dando una solución coloreada, es algo soluble en benceno resultando una solución incolora; lo mismo ocurre con el éter etílico y el éter isopropílico, como lo indicamos más adelante.

A pesar de reaccionar con varios cationes sólo ha sido utilizada extensamente para la identificación del antimonio. El talio y el oro reaccionan con sensibilidad parecida y en las mismas condiciones reacciona el galio.

Se han desarrollado buenos métodos para la determinación colorimétrica de estos cationes que dan coloraciones parecidas a la del antimonio, también solubles en benceno aunque en el caso del talio acompañada de fuerte fluorescencia. R. T. Arnesen y A. R. Selmerolsen⁽³⁴⁾ utilizan la rodamina B para la determinación del estaño tetravalente.

En realidad la rodamina puede considerarse que reacciona con aniones, como lo han demostrado Roig y Guerrero para yoduro y tiocianato⁽³⁵⁾

y los reaccionantes serían entonces Cl_6Sb^- , I_4Sb^- , I_4Hg^- , y en general cloruros y ioduros de trivalentes con fórmula general del ácido $\text{X}_4\text{Me H}$, que al ser extraíbles en benceno, reaccionan con la rodamina dando $(\text{X}_4\text{Me})^{n-}$ (Rod. H)⁺ que tiene igual espectro para cualquiera de estas especies en benceno.

*

b) BUSQUEDA DE SOLVENTES DE LA RODAMINA B QUE DEN SOLUCION INCOLORA.

En la bibliografía consultada se indican como solventes de la rodamina B, agua, alcohol etílico y benceno. Este último disuelve a la rodamina B dando una solución incolora, a diferencia de los otros solventes.

En nuestro caso fue necesario realizar una búsqueda de solventes, ya que el benceno extrae al complejo tetraiodo bismuto, en muy pequeña proporción, además de no ser específico, había que conciliar un solvente que diera con la rodamina B solución incolora y que extrajera al complejo tetraiodo bismuto en alto porcentaje y buena especificidad.

De los solventes ensayados con este fin resultan adecuados por no dar solución coloreada con la rodamina B, el benceno, éter etílico y el éter isopropílico. Al respecto el cuadro siguiente ilustra sobre el desarrollo de color de la rodamina B con los distintos solventes ensayados.

| SOLVENTE | SOLUCION | | |
|--|----------|------------------|--------------------|
| | Incolora | Débil coloración | Fuerte coloración. |
| acetato de etilo | | + | |
| acetato de etilo-acetona (3-1) | | + | |
| acetona | | | + |
| alcohol anílico | | | + |
| éter etílico | + | | |
| éter isopropílico | + | | |
| acetato de anilo | | + | |
| benceno | + | | |
| metanol | | | + |
| metil isobutil cetona | | | + |
| tetracloruro de carbono | | | + |
| metil isobutil cetona-benceno (3-2) | | | + |
| acetato de etilo-éter isopropílico (1-2) | | + | |
| acetato de etilo-benceno (1-2) | | + | |

EXTRACCION DEL COMPLEJO TETRAIODO BISMUTO.

Se practicó la extracción del complejo tetraiodo bismuto con los solventes que dan con la rodamina B solución incolora o débilmente coloreada.

Determinamos los distintos porcentajes de extracción, cuyos resultados volcamos en el cuadro siguiente:

| SOLVENTE | EXTRACCION % |
|-------------------------------------|---------------------|
| benceno | 0,5 |
| éter etílico | - |
| éter isopropílico | - |
| acetato de etilo | 86 |
| acetato de amilo | - |
| acetato de etilo-acetona (3-1) | 99 |
| metil isobutil cetona | 99 ⁵ |
| metil isobutil cetona-benceno (3-2) | 98.5 |

Observando los resultados de estos ensayos vemos que no es posible conciliar un solvente que con la rodamina B dé solución incolora y que tenga un buen porcentaje de extracción del complejo tetraiodo bismuto. Se incluyó en esta serie a pesar de dar solución coloreada con la rodamina B, a la metil isobutil cetona, pues presenta un aspecto importante que es su inmiscibilidad en agua y como indicamos más adelante, el agua que pueda ha-

ber disuelta en la fase orgánica, interfiere la determinación.

Así también la solución metil isobutil cetona-benceno (3-2) por sus ventajas de especificidad en el trabajo con los diferentes grupos de cationes, como veremos más adelante.

En posesión de estos datos ensayamos lo siguiente: al solvente que tiene un buen porcentaje de extracción del complejo tetraiodo bismuto, adicionarle igual volumen de solución etérea de rodamina B, observando que no se desarrolla color, como queda indicado en el cuadro siguiente:

| SOLVENTE | RODAMINA B | | |
|-------------------------------------|--------------|-------------------|----------|
| | éter etílico | éter isopropílico | benceno |
| acetato de etilo-acetona (3-1) | incolora | incolora | incolora |
| metil isobutil cetona | incolora | incolora | incolora |
| metil isobutil cetona-benceno (3-2) | incolora | incolora | incolora |

Estos ensayos previos nos permitieron elaborar una técnica, con la cual comenzamos el trabajo experimental con bismuto.

C - REACCION BISMUTO RODAMINA B.

Practicamos la extinción del complejo tetraiodo bismuto con acetato de etilo-acetona (3-1), para ello tomamos 0,1 ml solución de bismuto a pH 5 1 gota de ioduro de potasio al 10%, 1 ml de acetato de etilo-acetona (3-1), agitando durante unos segundos. Se extrae la fase orgánica con una pipeta, pasando el extracto a otro tubo, se agregan 3 gotas de solución de rodamina B en éter isopropílico, observándose el desarrollo de un color violeta.

A continuación con la misma técnica ensayamos un blanco, reemplazando al problema por 0,1 ml de solución clorhídrica a pH 5, obteniéndose colores subidos que hacían poco sensible la comparación.

Investigando la razón por la cual el blanco daba colores fuertes, se halló que lavando la fase orgánica con agua, se obtenía un blanco menos coloreado. Introduciendo el lavado de la fase orgánica, se repitió la técnica anterior con bismuto dando un color menos fuerte que el ensayo precedente, este hecho sería aplicable en una posible retroextracción del bismuto.

Para soslayar este inconveniente se pensó en lavar la fase orgánica con una solución clorhídrica a un determinado pH, para ello se preparó una serie de 6 blancos, en los cuales se lavó la fase orgánica con solución clorhídrica de pH 1, 2, 3, 4, 5 y 6, observándose que el color de los blancos era decreciente y a pH 5 - 6, casi incoloro.

Como la extracción del complejo tetraiodo bismuto es óptima a pH 5, se ensayó el lavado con solución clorhídrica a este pH, obteniéndose buen re-

sultado, lo que indicaría que en este paso no hay pérdida apreciable de bismuto.

En ensayos preliminares habíamos observado que el agua, por mala separación o disuelta en la fase orgánica desarrollaba una débil coloración con la rodamina B en solución etérea, se pensó entonces en secar la fase orgánica después del lavado y al practicarlo se obtuvo un blanco neutro.

Al realizar la misma técnica con bismuto se encontró una mayor sensibilidad en la reacción.

La técnica a desarrollar fue la siguiente hasta ese punto:

A 0,1 ml solución problema a pH 5, se agrega 1 gota de ioduro de potasio al 10%, se extrae por unos segundos con 1 ml de acetato de etilo-acetona relación (3-1), se retira la fase orgánica con una pipeta, que se deposita en otro tubo, lavando con 1 ml de solución clorhídrica a pH 5, se separa la fase orgánica con una pipeta seca y se introduce en otro tubo seco, se agrega un trocito de cloruro de calcio, se agita y trasvasa a un tubo seco, aquí se añaden 3 gotas de solución de rodamina B en éter isopropílico, desarrollándose coloración violeta.

*

d) EXTRACCION CON METIL ISOBUTIL CETONA

Como ha sido mencionado anteriormente el agua, que por mala separación de las fases o disuelta pasa con la capa orgánica, interfiere en la determinación con rodamina B pues en medio acuoso desarrolla color este colorante.

Tratando de eludir este inconveniente se realizaron extracciones con metil isobutil cetona la cual es prácticamente inmisible en agua, además extrae al complejo tetra iodo bismuto en un elevado porcentaje, como hemos citado.

Para mejorar la separación de las fases se introdujo la variante de centrifugar el ensayo en la etapa del lavado, por unos minutos a 2.800 r.p.m. separar el extracto cetónico utilizando una pipeta previamente secada y depositarla en un microtubo seco, procediendo de esta manera sobre una serie de cinco ensayos realizados con distintas cantidades de bismuto fueron todos positivos y los ensayos en blanco todos negativos.

Pasamos a indicar la técnica que utilizaremos en la identificación del bismuto:

En un microtubo 0,5 ml solución problema a pH 5, 2 gotas de yoduro de potasio 10%, se extrae por unos segundos con 0,5 ml de metil isobutil cetona, se separa el extracto cetónico que se pasa a otro tubo, lavándolo con 0,5 ml de solución clorhídrica de pH 5, durante unos segundos, se centrifuga por unos minutos a 2.800 r.p.m., se retira la capa orgánica con una pi-

peta seca, depositándola en un microtubo también seco; allí se añaden 3 gotas de solución de rodamina B en éter isopropílico, desarrollándose color violeta.

*

e) DETERMINACION DEL L. I. y C. L. EN SOLUCION PURA DE ION BISMUTO.

Encontrada una técnica que permite identificar al bismuto con seguridad, pasamos a determinar la sensibilidad de la reacción.

Haciendo una serie que contiene 50 - 40 - 30 - 20 - 10 - 5 - 4 $\mu\text{g/ml}$, se efectuó la reacción con la técnica anterior obteniéndose el siguiente resultado:

| $\mu\text{g / ml}$ | Resultado |
|--------------------|--------------|
| 50 | positivo |
| 40 | positivo |
| 30 | positivo |
| 20 | positivo |
| 10 | positivo |
| 5 | posit. débil |
| 4 | negativo |

Como para efectuar la reacción se toma 0,1 ml de solución problema, resulta:

L. I. 0,5 μg C. L. : 1:200.000

*

f) ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS.

Hemos hallado una técnica que permite detectar al bismuto con buena sensibilidad, por medio de la reacción del complejo tetraioduro de bismuto con la rodamina B disuelta en éter isopropílico.

Ahora estudiaremos las posibles interferencias a dicha reacción, dentro de los cationes comunes, que agruparemos según los esquemas clásicos:

GRUPO 1: Ag^+ , Pb^{++} , Hg_2^{++} , TL^+

GRUPO 2a: Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++}

GRUPO 2b: Sn^{++} , As^{+++} , Sb^{+++}

GRUPO 3a: Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++}

GRUPO 3b: Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zn^{++}

GRUPO 4: Ca^{++} , Ba^{++} , Sr^{++}

GRUPO 5: Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Se efectuaron series de cuatro determinaciones con cada grupo de cationes, en presencia de 1 mg de cada catión, se adoptó este criterio para facilitar la identificación de los posibles cationes interferentes.

La técnica utilizada es la misma que la antes citada con la sola diferencia del agregado de cloruro estannoso al 40%, para prevenir la liberación de iodo por el ión ~~ácido~~ sulfúrico y el ión férrico.

Los ensayos se realizaron de la manera que indicamos a continuación:

1 - Un determinado grupo de cationes.

2 - El mismo grupo con el agregado de 5 μg de bismuto.

3 - Ensayo con 5 μ g de bismuto solamente.

4 - Ensayo en blanco, con 0,1 ml de solución clorhídrica a pH 5, en lugar de la muestra.

Esta serie se efectuó con cada grupo de cationes antes mencionado, con el resultado siguiente:

a) Los ensayos en blanco resultaron todos negativos.

b) Los ensayos realizados con bismuto fueron todos francamente positivos.

Grupo 1: positivo.

Grupo 2a: positivo

Grupo 2b: positivo débil

Grupo 3a: positivo

Grupo 3b: positivo débil

Grupo 4: negativo

Grupo 5: negativo

Observando los resultados obtenidos se ve que extrayendo con metil isobutil cetona, la reacción resulta poco específica, pues extrae también pequeñas cantidades de otros elementos, si bien extrae al complejo tetraioduro de bismuto en forma prácticamente cuantitativa. Se vió frente a este problema la necesidad de encontrar un solvente más específico, con este propósito se ensayaron extracciones con acetofenona, ciclohexanona, con la cual si bien logró una buena extracción del complejo tetraioduro de bismuto, se tropezó con el inconveniente de la formación de emulsiones, y frente a los distintos grupos de

caciones, se obtuvieron resultados análogos a la determinación anterior con tonalidades diferentes.

En conocimiento del alto índice de extracción de la metil isobutil cetona para el complejo tetra ioduro de bismuto se pensó en realizar una solución de solventes tal que sin disminuir sensiblemente la eficiencia con respecto al tetra ioduro de bismuto resultara más específica.

Con tal fin se ensayaron soluciones de metil isobutil cetona con éter isopropílico y metil isobutil cetona con benceno en distintas proporciones para extracciones del tetra ioduro de bismuto.

La solución de metil isobutil cetona y éter isopropílico, se descartó por ser el éter isopropílico un buen solvente para los ioduros de talio y galio, como indica la bibliografía consultada y además comprobado por nosotros.

Los resultados obtenidos con las soluciones de metil isobutil cetona y benceno las indicamos en el cuadro siguiente.

| SOLVENTES | | EXTRACCION |
|----------------------|---------|------------|
| Metil Isobutilcetona | Benceno | % |
| 100 | 0 | 99,5 |
| 80 | 20 | 99 |
| 60 | 40 | 98 |
| 40 | 60 | 87,5 |
| 20 | 80 | 21 |
| 0 | 100 | 0,5 |

Observando los resultados anteriores vemos que hasta la relación de 60 partes de metil isobutil cetona y 40 partes de benceno hay un buen porcentaje de extracción del complejo tetra ioduro de bismuto, por lo tanto con esta solución trataremos a los distintos grupos de cationes, con la misma técnica que ya hemos señalado anteriormente.

Los resultados obtenidos de las series de determinaciones que hemos realizado fue el siguiente:

Los ensayos en blanco resultaron todos negativos.

Los ensayos con bismuto resultaron todos francamente positivos.

Grupo 1: negativo

Grupo 2a: negativo

Grupo 2b: positivo muy débil

Grupo 3a: positivo muy débil

Grupo 3b: negativo

Grupo 4: negativo

Grupo 5: negativo

Observando los resultados antes indicamos vemos que los cationes de los grupos 2b y 3a dan reacción positiva muy débil; por esta razón se ensayaron aisladamente los cationes de dichos grupos, realizándose cuatro determinaciones en cada caso con 1.000 μg de catión.

En el grupo 2b las cuatro determinaciones dieron resultados negativos con todos los cationes a excepción al realizado con antimonio que

produjo cuatro resultados positivos muy débiles. En el grupo 3a de las cuatro determinaciones que realizamos con cada catión, el único que arrojó cuatro resultados positivos muy débiles fué el hierro.

Aquí podemos señalar que de acuerdo con los cationes que hemos ensayado hasta el momento, el antimonio y el hierro resultan las interferencias más persistentes, aunque con muy débil intensidad.

*

g) INTERFERENCIAS INDICADAS EN BIBLIOGRAFIA.

En bibliografía se indican como interferencias para la reacción con rodamina B: mercurio, talio, galio, oro, antimonio, hierro, wolframato y molibdato.

Con misma técnica que ya ha sido descrita se realizaron cuatro determinaciones con 1.000 µg de catión en cada caso, los resultados que hemos obtenido los consignamos a continuación:

MERCURIO: Todos los ensayos realizados fueron negativos. Tal como ya ha sido señalado anteriormente, la eliminación de esta interferencia se debe al agregado de cloruro estannoso 40%.

TALIO: Las determinaciones dieron resultado negativo, esto se debe probablemente a que su ioduro no se extrae en esas condiciones.

GALIO: Todos los ensayos efectuados arrojaron resultado negativo.

ORO: Los resultados obtenidos fueron todos negativos. Aquí como lo indicado antes para el mercurio, el agregado de cloruro estannoso lo elimina como interferencia.

HIERRO: Todas las determinaciones arrojaron como resultado coloraciones muy débiles.

WOLFRAMATO: Los ensayos efectuados con wolframato fueron todos negativos.

MOLIBDATO: Todas las determinaciones fueron negativas.

ANTIMONIO: Las determinaciones realizadas resultaron positivas muy débiles.

El antimonio fue objeto de un estudio particular: se pudo comprobar por una parte que el agregado de cloruro estannoso disminuye la sensibilidad de la reacción, pues sin el agregado del mismo 1.000 μg dan francamente positivo. Por otra parte se observó que la rodamina B disuelta en éter isopropílico desarrolla un color mucho menos intenso con el antimonio que si la reacción se hace con rodamina B disuelta en benceno.

*

h) L. R. FRENTE A LAS INTERFERENCIAS.

Posteriormente determinamos la relación límite (L. R.) frente a las interferencias: mercurio, talio, galio, oro, antimonio, hierro.

| | |
|------------------------------------|----------------|
| L. R. respecto al mercurio: | 1: 2500 |
| L. R. " al talio: | 1:3000 |
| L. R. " al galio: | 1:2500 |
| L. R. " al oro: | 1:2500 |
| L. R. " al antimonio: | 1:2000 |
| L. R. = " al hierro: | 1:2000 |

Observando los resultados anteriores vemos que las interferencias más persistentes son el antimonio y el hierro como ya habíamos señalado, en presencia de mayores cantidades de los mismos, sugerimos complejar el antimonio con bitartrato de potasio y al hierro por agregado de ácido fosfórico, pero en general son muy satisfactorios los límites de proporción obtenidos en el orden de 1: 2000, como se puede apreciar.

i) DETERMINACION CUALITATIVA.

Técnica aconsejada en definitiva.

En un microtubo 0,5 ml de la muestra problema a pH 5, 2 gotas de ioduro de potasio al 10%, se extrae por unos segundos con 0,5 ml de solución de metil isobutil cetona-benceno (3-2), se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m., se separa el extracto orgánico que se deposita en otro tubo, lavándolo con 0,5 ml de solución clorhídrica a pH 5 durante unos segundos, se centrifuga nuevamente dos minutos a 2.800 r.p.m., se retira con una pipeta seca la capa orgánica, depositándola en un tubo seco, allí se añade la solución del reactivo, rodamina B en éter isopropílico, desarrollándose coloración violeta hasta:

L. I. : 0,5 µg

L. C. : 1 : 200.000

j) DETERMINACION CUANTITATIVA DE MICROCANTIDADES DE BISMUTO.

Se han propuesto varios métodos para la determinación de microcantidades de bismuto por absorciometría entre los cuales mencionaremos los siguientes:⁽³⁶⁾

Uno de los métodos más utilizado está basado en la formación y extracción del ioduro con solventes orgánicos, resulta de una sensibilidad aceptable, aunque los compuestos iodo ácidos no son muy estables, lo cual perjudica la reproducibilidad de los resultados.

Utilizando tiourea como reactivo se obtienen resultados muy precisos, aunque el método resulta poco sensible. Un derivado más sensible es la selenourea, pero está poco estudiada, es de difícil preparación y además tóxica.

La difeniltiocarbazona (ditizona) usada como reactivo de extracción y determinación es uno de los más sensibles, muy aconsejable su uso para cantidades menores de 10 μg de bismuto.

El xilenol orange fue propuesto por Onishi y Zshiwatari y Cheng como reactivo espectrofotométrico.

El torfn (ácido 2-(2 hidroxí 3-6-disulfo 1 naftilazo) bencenoarsónico o su sal disódica, ha sido mencionado por Vanossi y otros autores como reactivo de coloración, siendo utilizado por Mottola en su tesis como reactivo absorciométrico.

Nosotros basándonos en la técnica propuesta para la identifica-

ción cualitativa, ensayamos la posibilidad de adaptarla a la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de bismuto. Para ello debíamos tener en consideración varios factores, como ser:

- **La extracción del complejo tetraioduro de bismuto debía ser elevada, o por lo menos proporcional a la cantidad presente en la muestra, con el solvente utilizado isobutil metil cetona-benceno 3-2.**
- **No debía haber pérdidas apreciables en la etapa del lavado de la fase orgánica con solución clorhídrica a pH5.**
- **Debíamos tener precaución en el manejo del extracto orgánico, por las inevitables pérdidas que ocurren en el manipuleo de solventes volátiles.**
- **Finalmente no había que agregar reactivos que afectaran el cumplimiento de la ley de Beer.**

El aparato que utilizamos para la medición de la absorbancia fué un espectrofotómetro Grudo Caamaño, para ámbito visible, que consta de un monocromador a filtro interferencial continuo, que se desplaza ante una ranura fija, lo que suministra un ancho de banda del color elegido de 3,5 milimicrones aproximadamente en todo el espectro.

El ámbito cubierto va desde 390 m μ hasta 770 m μ

El rayo de luz, después de pasar por la región del filtro elegida, cruza la cubeta colocada en el portacubetas automático, y se proyecta contra una de las celdas fotoeléctricas de alto vacío, correspondiente a la región

de color donde tiene su mayor respuesta. Por esta razón se usan dos celdas, cuyas sensibilidades respectivas corresponden una a la parte violeta del espectro y la otra a la zona roja e infrarroja.

La cantidad de líquido mínima necesaria para la medición de la absorbancia es 1,5 ml en la cubeta de caras planas paralelas del aparato.

Nosotros utilizamos para la extracción del complejo tetraioduro de bismuto 2 ml de solvente isobutil metil cetona benceno (3-2) tomando después del lavado de la fase orgánica 1,5 ml exactos para la medición de la absorbancia.

Técnica.

En un tubo de centrifuga, se coloca 1 ml solución de bismuto a pH5 conteniendo entre 5 y 40 μ g 0,5 ml solución reactivo ioduro de potasio, 2 ml de solvente metil isobutil cetona-benceno (3-2), se extrae por 30 segundos y se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m., se separa la capa orgánica que se deposita en otro tubo de centrifuga, lavándola con 1 ml solución clorhídrica a pH5 durante unos segundos, se centrifuga nuevamente dos minutos a 2.800 r.p.m. Se miden exactamente 1,5 ml que se colocan en la cubeta del aparato donde se añade 1 ml solución rodamina B en éter isopropílico y se mide la absorbancia.

Medimos la absorbancia a diferentes longitudes de onda, como puede apreciarse en el gráfico A que figura a continuación, observando el mismo se ve que la máxima absorción se registra a longitud de onda de 560 m μ .

-61-

Todas las posteriores mediciones de absorbancia, se realizaron en esa longitud de onda.

Absorbancia

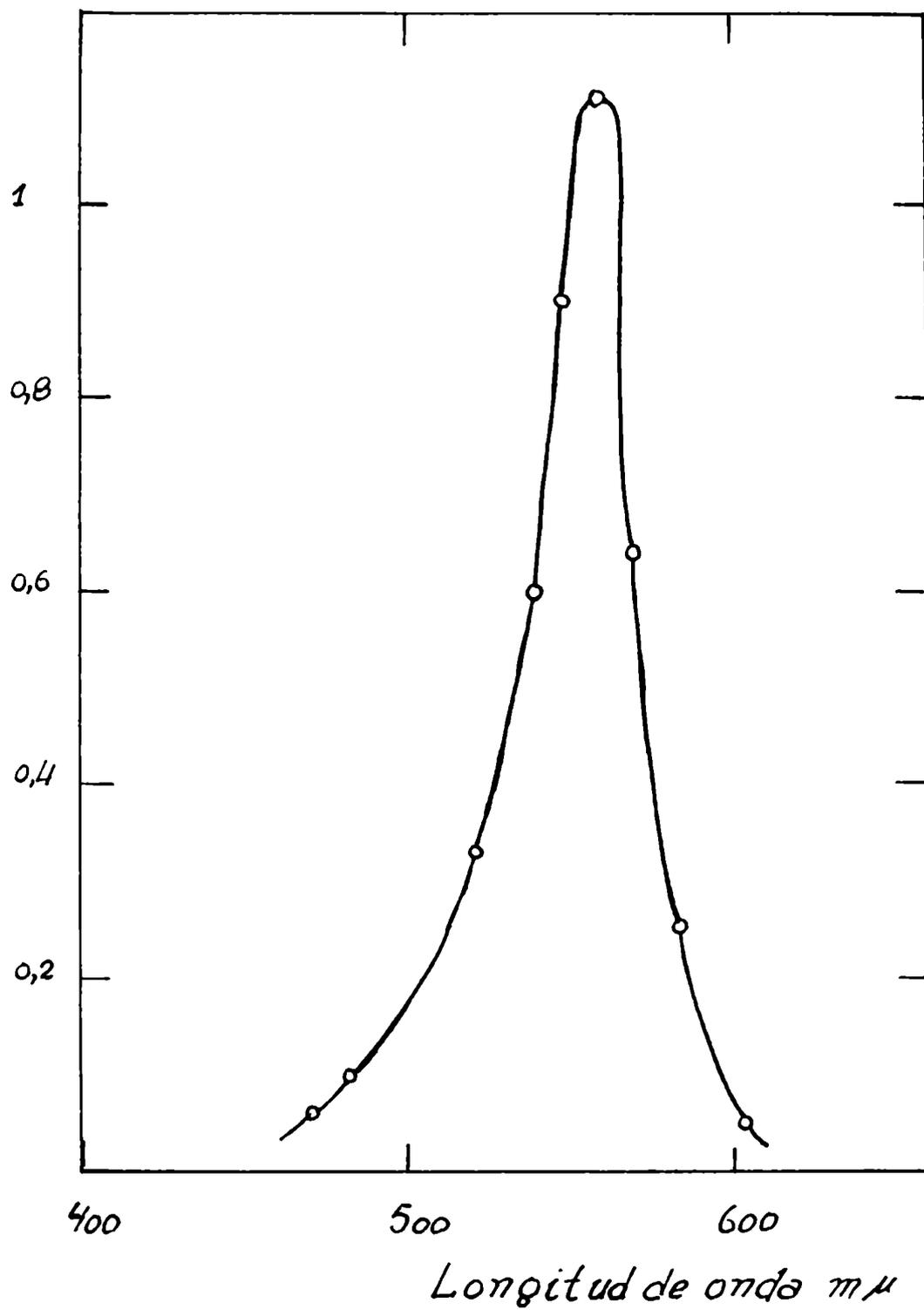


Gráfico A

1 - ABSORBANCIA A DISTINTAS TEMPERATURAS.

Para la reacción antimonio rodamina B, ha sido señalado por la mayoría de los autores que con el aumento de la temperatura disminuye la absorbancia, hecho confirmado por Roig en su tesis. Con este antecedente nosotros hicimos mediciones de absorbancia a distintas temperaturas y para el compuesto bismuto ioduro rodamina B queda confirmado un comportamiento análogo.

Las mediciones de la absorbancia a distintas temperaturas se realizaron aplicando la técnica ya descrita, termostatazando en baño de agua durante 30 minutos en cada caso antes del añadido del reactivo rodamina B.

Se efectuaron mediciones a 20, 25 y 30 grados C., obteniéndose los siguientes resultados:

| µ g Bi | 5 | 10 | 15 | 20 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ABSORBANCIA a 20 gr. C. | 0,170 | 0,331 | 0,490 | 0,680 |
| " a 25 gr. C. | 0,141 | 0,260 | 0,375 | 0,500 |
| " a 30 gr. C. | 0,102 | 0,190 | 0,290 | 0,435 |

Se nota una disminución de la absorbancia de 40% con 10 grados C. de aumento en la temperatura.

Para las siguientes determinaciones adoptamos como temperatura de trabajo 20 grados C.

Absorbancia

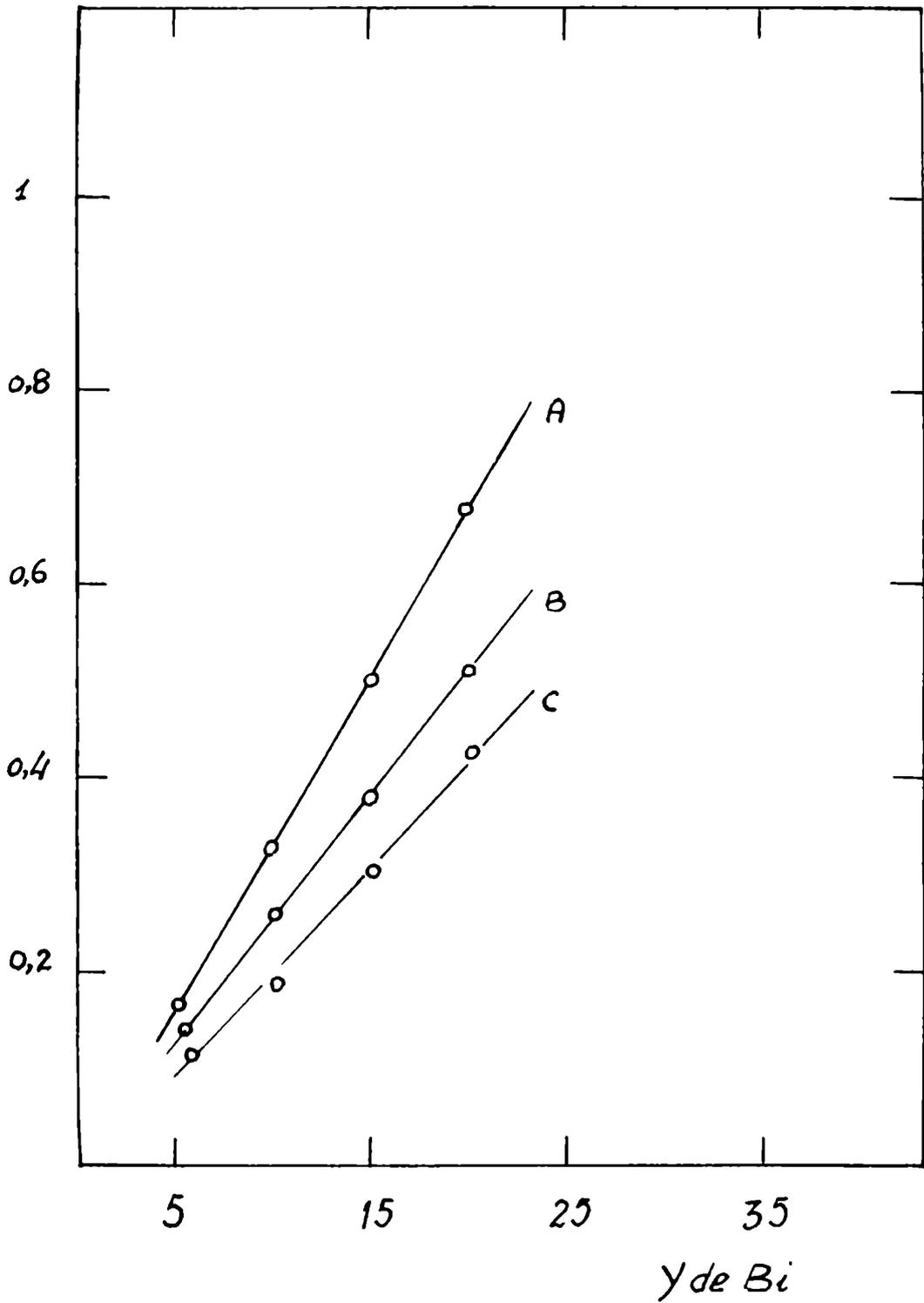


Gráfico B

2 - ESTABILIDAD DEL COLOR.

Para esta determinación se utilizó una cantidad de 15 μ g de bismuto siguiendo la técnica conocida y dejando el tubo tapado en la oscuridad entre cada determinación.

Las mediciones de absorbancia se efectuaron a los 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, cuyos resultados tabulamos a continuación:

| | |
|------------------|-------|
| μ g bismuto: | 15 |
| Absorbancia 5' | 0.490 |
| " 10' | 0.490 |
| " 15' | 0.488 |
| " 20' | 0.470 |
| " 25' | 0.450 |
| " 30' | 0.430 |

Como se deduce de la observación de estos valores hay una disminución de la absorbancia con el tiempo, acentuándose a partir de los 20'

En cada determinación se realizan cinco lecturas de absorbancia, lo cual demanda un cierto tiempo, tropezamos con este inconveniente.

Buscando solución a este problema, ensayamos reemplazar al disolvente de la rodamina B utilizado hasta ese momento, por benceno.

Repetimos las mediciones de absorbancia, observando buena estabilidad, oscilando los valores entre 0.492 y 0.480 en una hora de observación:

| | | |
|-------------|-----|-------|
| μ g Bi | | 15 |
| ABSORBANCIA | 5' | 0.492 |
| " | 10' | 0.492 |
| " | 15' | 0.490 |
| " | 20' | 0.490 |
| " | 25' | 0.488 |
| " | 30' | 0.488 |
| " | 40' | 0.485 |
| " | 60' | 0.480 |

Para las determinaciones posteriores se utilizó rodamina B en ben-
ceno, pues presenta mayor estabilidad con el tiempo.

Como vemos el solvente influye en la estabilidad del color.

*

3 - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO.

Para el caso antimonio Rodamina B es señalado por Ramette y otros autores un aumento linial de la absorbancia con la concentración del reactivo. Roig en su tesis no encuentra tal variación, sino que no hay influencia apreciable sobre la absorbancia con distintas concentraciones del reactivo.

Se ensayó esta variable dentro de las concentraciones más usuales señaladas por Roig.

Utilizamos rodamina B en benceno para la experiencia y 20 μ g de bismuto, arrojando los siguientes resultados:

| Rodamina B en benceno | Absorbancia |
|-----------------------|-------------|
| 0,01% | 0,680 |
| 0,025% | 0,680 |
| 0,05% | 0,682 |
| 0,075% | 0,684 |
| 0,1% | 0,684 |

Como surge del cotejo de estos valores no hay influencia apreciable sobre la absorbancia con las diferentes concentraciones del reactivo, rodamina B en benceno.

*

4 - PRECISION DEL METODO.

Se realizaron para cada caso cinco determinaciones con cantidades comprendidas entre 5 y 30 μ g de bismuto, siguiendo la técnica descripta: 1 ml solución bismuto a pH5 se coloca en un tubo de centrifuga, 0,5 ml de solución reactivo ioduro de potasio, 2 ml solución metil isobutil cetona-benceno (3-2), se extrae agitando durante 30 segundos y se centrifuga 2 minutos a 2.800 r.p.m. Se retira el extracto orgánico con pipeta que se deposita en un tubo de centrifuga donde se lava con 1 ml solución clorhídrica pH5, se centrifuga 2 minutos a 2.800 r.p.m., se separa la capa orgánica, se termostatiza 30 minutos a 20 grados C. se añade 1 ml solución rodamina B en benceno y se mide la absorbancia a longitud de onda 560 m u . Se nota una desviación a la ley de Beer después de los 25 μ g de bismuto, como puede apreciarse en el gráfico C.

Los valores obtenidos en esta serie de mediciones con los cálculos de la desviación media y desviación media % se tabulan a continuación:

| μ g bismuto | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|--------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Absorbancia Det. 1 | 0,170 | 0,331 | 0.495 | 0.682 | 0.830 | 0.952 |
| " " 2 | 0.172 | 0.329 | 0.498 | 0.685 | 0.830 | 0.955 |
| " " 3 | 0.170 | 0.330 | 0.490 | 0.683 | 0.828 | 0.952 |
| " " 4 | 0.165 | 0.325 | 0.495 | 0.680 | 0.831 | 0.950 |
| " " 5 | 0.162 | 0.329 | 0.494 | 0.682 | 0.825 | 0.952 |
| Valor medio | 0.168 | 0.329 | 0.494 | 0.682 | 0.825 | 0.952 |
| Desviación media | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.0014 | 0.004 | 0.0014 |
| Desviación media % | 1.7 | 0.6 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.1 |
| Desviación tipo | 0,005 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| Desviación tipo % | 3 | 0,6 | 0,62 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |

De la observación de estos valores surge que el método es reproducible con buena precisión.

En el gráfico C se puede apreciar que el cumplimiento de la ley de Beer se verifica hasta los 25 μ g de bismuto, luego comienza a desviarse.

Para estas mediciones se calibró el aparato utilizando agua destilada.

*

Absorbancia

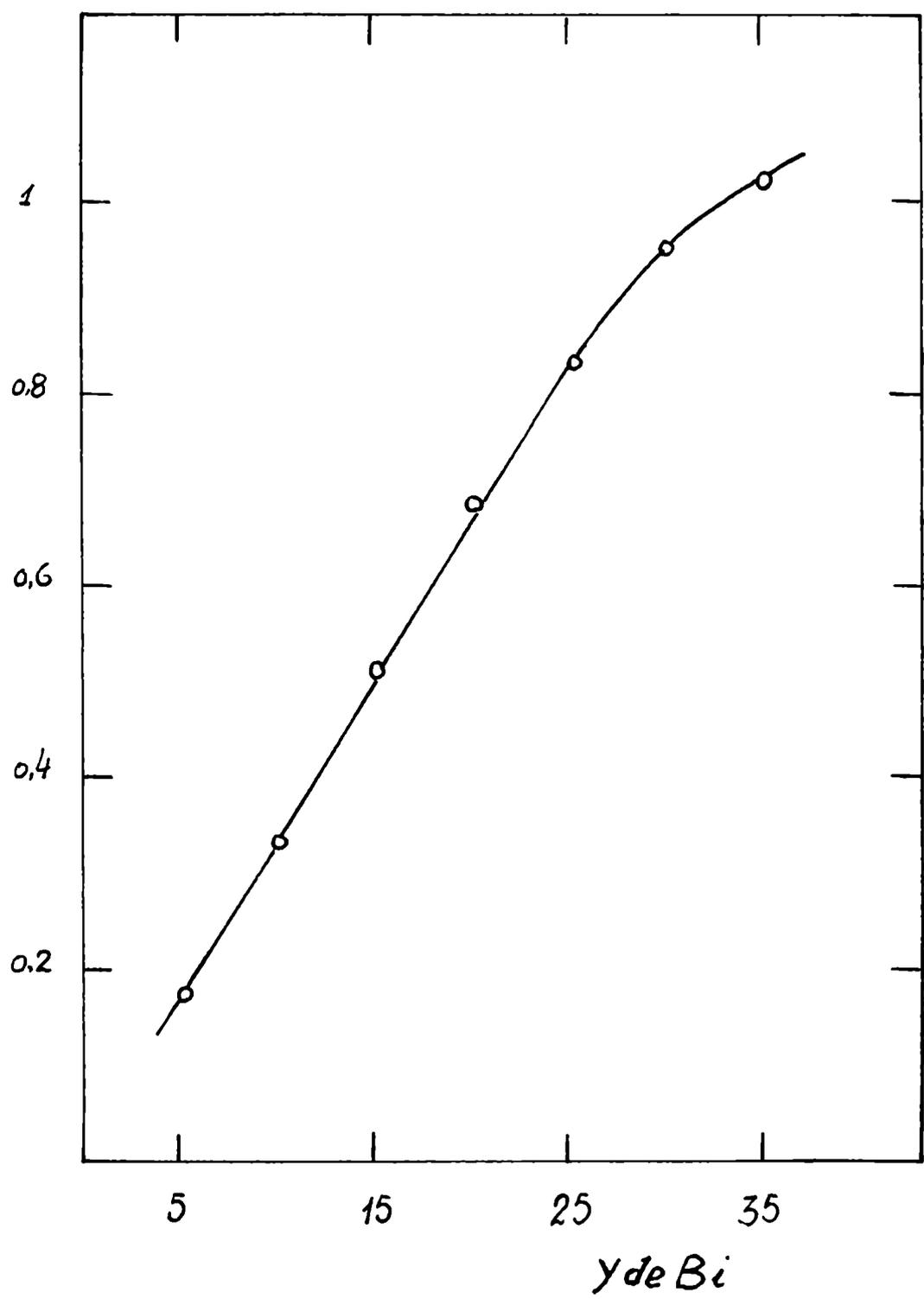


Gráfico C

5 - DETERMINACION EN PRESENCIA DE OTROS CATIONES.

Las mediciones en presencia de otros cationes se realizaron con cantidades conocidas de bismuto y 1000 μ g de cada uno de los otros cationes agrupados según los esquemas clásicos.

La técnica seguida es la ya indicada con la sola diferencia del agregado de unas gotas de cloruro estannoso al 40% para prevenir la liberación de iodo en presencia de iones férrico y cúprico y para la eliminación del mercurio y del oro del sistema, como ya ha sido indicado.

En todos los casos se realizaron mediciones de absorbancia de un blanco, que se descontó de las mediciones de absorbancia de las muestras.

A continuación tabulamos los valores obtenidos con la primera división.

| μ g Bi | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Absorb. Det. 1 | 0.178 | 0.330 | 0.500 | 0.690 | 0.840 | 0.960 |
| " 2 | 0.180 | 0.335 | 0.502 | 0.688 | 0.835 | 0.958 |
| " 3 | 0.182 | 0.338 | 0.490 | 0.685 | 0.839 | 0.958 |
| " 4 | 0.177 | 0.336 | 0.498 | 0.692 | 0.842 | 0.956 |
| " 5 | 0.172 | 0.334 | 0.497 | 0.690 | 0.840 | 0.956 |
| Valor medio | 0.178 | 0.334 | 0.497 | 0.689 | 0.839 | 0.957 |
| Desviación media | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.0015 |
| Desviación media% | 1.2 | 0.6 | 0.6 | 0.3 | 0.23 | 0.15 |
| Desviación tipo | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| Desviación tipo % | 2,2 | 0,9 | 1,0 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

*

GRUPO 2* DE CATIONES:

A continuación tabulamos los valores de la absorbancia en presencia de los cationes de la segunda división:

El valor promedio del ensayo en blanco es: 0.013

| μ g de bismuto | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs. Det. 1 | 0.183 | 0.340 | 0.508 | 0.702 | 0.848 | 0.966 |
| " 2 | 0.180 | 0.342 | 0.502 | 0.700 | 0.846 | 0.960 |
| " 3 | 0.186 | 0.338 | 0.509 | 0.708 | 0.850 | 0.968 |
| " 4 | 0.188 | 0.346 | 0.507 | 0.704 | 0.844 | 0.970 |
| " 5 | 0.190 | 0.344 | 0.510 | 0.709 | 0.847 | 0.960 |
| Valor medio | 0.185 | 0.342 | 0.507 | 0.704 | 0.847 | 0.965 |
| Desviación media | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.004 |
| Desviación media % | 1.6 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.4 |
| Desviación tipo | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |
| Desviación tipo % | 2 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 0,2 | 0,5 |

GRUPO 3* DE CATIONES

Valores obtenidos en presencia de los cationes de la tercera división.

El valor medio del ensayo en blanco: 0,020

| μ g de Bismuto | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs. Det. No. 1 | 0,177 | 0,338 | 0,504 | 0,706 | 0,848 | 0,962 |
| " " 2 | 0,180 | 0,334 | 0,500 | 0,708 | 0,846 | 0,960 |
| " " 3 | 0,183 | 0,339 | 0,508 | 0,702 | 0,850 | 0,966 |
| " " 4 | 0,188 | 0,340 | 0,506 | 0,710 | 0,854 | 0,970 |
| " " 5 | 0,186 | 0,332 | 0,500 | 0,704 | 0,844 | 0,962 |
| Valor medio | 0,183 | 0,336 | 0,505 | 0,705 | 0,846 | 0,964 |
| Desviación media | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,003 |
| Desviación media % | 1,6 | 0,8 | 0,04 | 0,27 | 0,36 | 0,8 |
| Desviación tipo | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,004 |
| Desviación tipo % | 2 | 1 | 0,8 | 0,4 | 0,6 | 0,4 |

GRUPO 4* y 5* DE CATIONES.

A continuación tabulamos los valores obtenidos en presencia de los cationes de la 4a. y 5a. división. El ensayo en blanco dio como valor medio: 0,010

| μ g de bismuto | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs. Det. No. 1 | 0,180 | 0,338 | 0,502 | 0,702 | 0,840 | 0,960 |
| " 2 | 0,178 | 0,340 | 0,500 | 0,700 | 0,846 | 0,958 |
| " 3 | 0,182 | 0,334 | 0,504 | 0,708 | 0,848 | 0,954 |
| " 4 | 0,176 | 0,330 | 0,492 | 0,708 | 0,844 | 0,956 |
| " 5 | 0,174 | 0,332 | 0,508 | 0,706 | 0,840 | 0,952 |
| Valor medio | 0,178 | 0,335 | 0,501 | 0,705 | 0,844 | 0,954 |
| Desviación media | 0,002 | 0,003 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| " media % | 1,1 | 0,9 | 0,8 | 0,4 | 0,35 | 0,2 |
| Desviación tipo | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,003 | 0,003 | 0,004 |
| Desviación tipo % | 0,6 | 1,0 | 1,0 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |

GRUPOS 1* al 5* de CATIONES.

Los valores tabulados a continuación corresponden a la presencia simultánea de todos los cationes.

Valor medio del ensayo en blanco: 0,030.

| μ g de bismuto | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs. Det. No. 1 | 0,192 | 0,348 | 0,512 | 0,712 | 0,858 | 0,974 |
| " " 2 | 0,198 | 0,350 | 0,510 | 0,710 | 0,860 | 0,978 |
| " " 3 | 0,190 | 0,354 | 0,518 | 0,714 | 0,856 | 0,970 |
| " " 4 | 0,184 | 0,350 | 0,509 | 0,706 | 0,850 | 0,970 |
| " " 5 | 0,188 | 0,352 | 0,508 | 0,704 | 0,852 | 0,980 |
| Valor medio | 0,192 | 0,351 | 0,510 | 0,710 | 0,855 | 0,975 |
| Desviación media | 0,004 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,004 |
| Desviación media % | 2,1 | 0,6 | 0,8 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| Desviación tipo | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |
| Desviación tipo % | 1,0 | 0,5 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

Del estudio de los valores hallados precedentemente surge que el método absorciométrico de la rodamina B propuesto y estudiado en este trabajo, está ubicado en un mismo plano con otros métodos absorciométricos para la determinación de bismuto en cuanto a sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad, siendo óptima su aplicación en cantidades hasta 25 μ g de bismuto en la solución final .

5 - CONCLUSIONES.

Del estudio realizado en las páginas precedentes resultan las siguientes conclusiones:

- 1- Se ha realizado la extracción del complejo tetra ioduro de bismuto a pH5 con solución metil isobutil cetona-benceno (3-2) obteniéndose elevada eficiencia.
- 2- Sobre extracción se practicó reacción con rodamina B en éter isopropílico (solución incolora) desarrollándose coloración violeta y obteniéndose buena sensibilidad.
- 3- Del estudio de las interferencias realizado indica al oro, mercurio, antimonio e hierro como las más persistentes.

4- Se propone el siguiente método cualitativo:

A 0,5 ml solución bismuto a pH5, 2 gotas reactivo ioduro de potasio 10%, se extrae agitando durante 30 segundos con 0,5 ml solución metil isobutil cetona-benceno (3-2), se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m., se separa extracto orgánico que se pasa a otro tubo donde se lava con 0,5 ml solución clorhídrica a pH5, se centrifuga dos minutos a 2.800 r.p.m., se pasa capa orgánica a un tubo seco, donde se añade rodamina B en éter isopropílico desarrollándose color violeta.

Los valores obtenidos fueron

L. I. : 0,5 μ g Bi

L. C. 1 : 200.000

- 5- Se logró evitar la interferencia del ion ioduro por medio del lavado y centrifugado, lo que quedó evidenciado en la obtención de blancos

neutros y en las muestras con bismuto coloraciones violetas proporcionales a la cantidad presente.

- 6- Se han eliminado con el agregado de cloruro estannoso las interferencias debidas al oro y mercurio, los demás iones interferentes fueron eliminados en elevada proporción con la técnica propuesta, obteniéndose relaciones límites muy satisfactorias.

Los valores hallados fueron:

| | | |
|---------------------------|----------------|-----------|
| L. R. oro: 1: 2. 500 | L. R. Mercurio | 1: 2. 500 |
| L. R. antimonio: 1:2. 000 | L. R. hierro: | 1:2. 000 |

- 7- Método cualitativo propuesto.

En un tubo de centrífuga 1 ml solución bismuto a pH5 0, 5 ml ioduro de potasio 10%, 2 ml solución metil isobutil cetona-benceno (3-2), se extrae agitando durante 30 segundos y se centrifuga 2 minutos a 2. 800 r.p.m., se separa capa orgánica con pipeta y se introduce en otro tubo de centrífuga, donde se lava con 1 ml solución clorhídrica a pH5 se centrifuga 2 minutos a 2. 800 r.p.m., se retira el extracto orgánico con una pipeta seca, se termostatiza 30 minutos a 20 grados C. en baño de agua, se añade 1 ml solución rodamina B en benceno, desarrollándose coloración violeta.

Se mide la absorbancia a 560 m μ región de máxima absorción.

- 8- Se estudia la influencia de la temperatura, del tiempo y de la concentración del reactivo con la absorbancia, constatándose que al aumentar la temperatura disminuye la absorbancia.

Se observó que utilizando rodamina B en eter isopropilico el color no es estable después de los 20'.

Se logra buena estabilidad del color por lo menos por 60' utilizando rodamina B en benceno.

En cuanto a la concentración del reactivo dentro de los límites ensayados no tiene prácticamente influencia.

- 9- El cumplimiento de la ley de Beer se verifica hasta 25 μ g de bismuto.
- 10- El método de la rodamina B propuesto y estudiado en este trabajo es comparable a otros métodos. absorciométricos para la determinación de bismuto en cuanto a su sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad, siendo aconsejable su aplicación en cantidades de hasta 25 μ g de bismuto de la solución final.

R. J. Torres

*

M. J. Torres

BIBLIOGRAFIA (continuación de la página 35)

32. -WEST y HAMILTON: **Anal. chem. 24, 1025 (1952)**
33. -ROIG, A. M. : **Determinación cuali y cuantitativa de microcantidades de antimonio. Tesis 1222 (1963)**
34. -ARNESEN, R. T. y SELMEROLSEN, A. R. : **Anal. chem. Acta 33 (3), 335-8 (1965)**
35. -ROIG, A. M. y GUERRERO A. H. **Determinación de ióduro y Tiocianato por medio de rodamina B. Congreso de la I. U. P. A. C. Moscú, Agosto de 1965.**
36. -SANDELL, E. B. **"Colorimetric determination of traces of metals (Ed. 1959).**

*