

ENSAYO ESPECIFICO PARA LA INVESTIGACION DEL ANTIMONIO

por

S. ARRIBAS JIMENO y M. L. ALVAREZ BARTOLOMÉ (*)

RESUME

On propose une réaction spécifique de précipitation des ions de l'antimonium. Avec $S_2O_3Na_2$ à ébullition en présence de AEDT et à pH 4 à 5 on obtient un précipité rouge obscur. Il n'y a pas d'interférence dans ces conditions, si bien Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , et As^{3+} y $^{5+}$ diminuent la sensibilité. On trouve celle ci avec des sels purs d'antimonium et en présence des cations cités.

Las aplicaciones de los agentes enmascarantes del tipo del AEDT y análogos al análisis cualitativo no han sido estudiadas con tanta profusión como en el cuantitativo, quizás porque la investigación en el campo cualitativo es más laboriosa y, sin duda equivocadamente, ha sido considerada menos útil.

No obstante, se nota en la bibliografía un creciente interés por el estudio de la acción de estos agentes complejantes con

(*) El presente trabajo forma parte de la tesis doctoral que la señora M. L. Alvarez Bartolomé, bajo la dirección del Prof. Dr. S. Arribas, está realizando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

vistas a mejorar la selectividad de las reacciones, y así a los trabajos iniciales de Pribil (1) sobre la acción enmascarante del ADET en algunas reacciones inorgánicas han sucedido, como importantes, las de Flaschka (2) acerca de la precipitación de sulfuros con la t:icetamida; los de Cheng recopilados en (3) y donde también se hace un estudio teórico acerca de las posibilidades de enmascarar o desenmascarar determinadas reacciones, y recientemente, los de Hoyle, Sanderson y West (4) en el que se examinan la influencia de veinte agentes complejantes sobre diferentes racciones de cationes empleados en análisis cualitativo.

Con estos estudios se han revalorizado ensayos clásicos que, debido a sus interferencias, habían sido superados por otros nuevos y apenas si tenían ya otro interés que el meramente descriptivo.

Consecuencia trascendente de este hecho es que se han puesto a disposición del químico reactivos clásicos de precipitación que ya presentan una buena selectividad.

Es bien sabido que estos reactivos de precipitación, aunque no tengan una sensibilidad grande, ofrecen la ventaja de que dan una idea clara acerca del contenido del ión que se ensaya por simple apreciación del volumen del precipitado, cosa que por lo general, se consigue difícilmente con reactivos de excesiva sensibilidad en ensayos coloreados a la gota o con manchas sobre papel u otro soporte poroso.

A nuestro juicio, la investigación en Química Analítica Cualitativa se encontraba excesivamente polarizada hacia la consecución de reactivos de tipo orgánico de sensibilidad muy acusada, pero de utilidad restringida a la investigación de trazas o de componentes mínimos y que resultan inoperantes en ensayos en los que se pretende tener una idea del contenido en el problema del ión que se investiga, como ocurre en la mayoría de los problemas prácticos y en todos los de tipo docente.

(1) R. Pribil Collection Czechoslov. Chem. Commun. 16, 524. (1951).

(2) H. Flaschka: Chemist Analyst. 44, 2 (1955).

(3) K. L. Cheng: Anal. Chem. 33, 783. (1961).

(4) W. Hoyle, I. P. Sanderson y T. S. West: Anal. Chim. Acta. 26, 290 (1962).

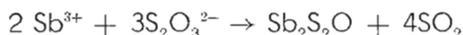
Siguiendo la hipótesis de trabajo sugerida por el incremento en la selectividad de reactivos inorgánicos por el empleo de los nuevos agentes complejantes, venimos trabajando en los laboratorios de esta Cátedra hacia el logro de reactivos de precipitación específicos o muy selectivos, que eviten las separaciones, que reconozcan el ion de manera cierta y que, simultáneamente, permitan una apreciación de su contenido.

En este trabajo damos cuenta de los ensayos realizados hasta conseguir un reactivo de precipitación prácticamente específico para el antimonio en cualquier grado de valencia.

* * *

Los iones del antimonio carecen de buenas reacciones analíticas de identificación. La más selectiva y conocida, la que origina la rodamina B, es solo producida por el Sb^{5+} y falla con frecuencia, probablemente debido a que no se realiza bien la previa acción de un oxidante para llevar el elemento a su valencia máxima, y la de un reductor para destruir el exceso de oxidante. De otra parte, su sensibilidad grande y el hecho de que interfiera el Fe^{3+} , disminuyen el valor práctico de la reacción. La modificación a este ensayo propuesta por West y Hamilton (5) consistente en la formación previa de I_3Sb y extracción en benceno para posterior reacción con la Rodamina B, si bien aumenta la selectividad, también lo hace la sensibilidad, por lo que es un ensayo bueno sólo para la investigación de pequeñas cantidades de antimonio.

Existe una buena reacción de precipitación para los iones del antimonio que descrita desde hace tiempo, apenas si en los textos recientes se le presta atención. Se trata de la reacción con el tiosulfato sódico. Con este reactivo, en medio ligeramente ácido y a la temperatura de ebullición, se forma, con los iones del antimonio, un precipitado rojo bermellón de oxisulfuro, según la reacción:



La reacción es muy espectacular en virtud del intenso color rojo del producto de la reacción, pero viene interferida por todos

(5) Ph. W. West y W. C. Hamilton: Anal. Chem., 24, 1075 (1952).

aquellos cationes que con el reactivo, y en las condiciones de la experiencia, dan un precipitado amarillo más o menos vivo (As, Mo y Cd) o de color oscuro (Ag, Cu, Hg, Bi, etc.).

En sepresencia de oxalatos, se consigue evitar algunas de las interferencias, y este hecho es utilizado por uno de nosotros (6) para reconocer el elemento previa separación como ácido metaanfimónico.

Hemos ensayado diversos agentes complejantes para mejorar la selectividad del ensayo, encontrando que, en presencia de la sal disódica del AEDT, la reacción es específica si se ajusta el pH de la reacción entre 4 y 5. A este pH, todos los elementos interferentes forman complejos suficientemente estables y no reaccionan con el tiosulfato mientras que si lo hace el antimonio. El pH queda regulado por la propia solución de AEDT si previamente se neutraliza el problema y se añade un ligero exceso de la misma.

Se han hallado las sensibilidades de la reacción con soluciones puras de tricloruro de antimonio que contiene 10 mg. de ion metálico por ml de solución y en presencia de elementos que interfieren corrientemente.

Procedimiento: Se neutraliza medio ml de problema ácido con NH_4OH 2N y se añade ahora solución al 5 por 100 de AEDT hasta redisolución del precipitado inicialmente formado. Si después de añadir 2 ml de AEDT persiste un precipitado o turbidez, no es obstáculo para continuar el ensayo. Se toma medio ml de esta solución, se añade un poco más de AEDT sólo si persiste un precipitado y se le añade la punta de una espátula de tiosulfato sódico sólido, calentando la ebullición. En presencia de antimonio, se produce un precipitado rojo naranja.

En estas condiciones, la reacción es específica. Los cationes Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} y M^{n+} , que interfieren seriamente en ausencia de AEDT hasta el punto de impedir la apreciación de la reacción, no perturban en estas condiciones, aunque disminuyen la sensibilidad.

(6) S. Arribas Jimeno: "Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros". Esta Revista. 2, 105. (1961).

En presencia de cationes que formen complejos con el tiosulfato que se destruyen por el calor dando precipitado negro de sulfuro (Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+}), al calentar, aparece antes el precipitado rojo del antimonio que el negro.

Sensibilidad: Con soluciones puras de tricloruro de antimonio y en presencia de AEDT se alcanza un límite de identificación de 10 ppm. de catión equivalente a un $\text{pD} = 5$, lo que clasifica la reacción como sensible.

En presencia de los cationes antes citados, que disminuyen la sensibilidad, se han hallado las siguientes proporciones límite:

Se aprecia claramente la reacción en presencia de 4 veces la cantidad de Hg_2^{2+} , 20 la de Hg^{2+} , 8 la de Ag^+ , 15 la de Cu^{2+} , 40 la de Bi^+ , 40 la de As^{3+} , 80 la de As^{5+} y 94 la de Mo^{6+} .