

# La aplicación del fotómetro *Zeiss - Pulfrich* al análisis cuantitativo

Su posible uso en química agrícola (1)

Por EMILIO F. PAULSEN

## INTRODUCCION

El aparato *Zeiss-Pulfrich* constituye en sí, un espectrofotómetro muy especial, por cuanto permite usar en la medición de la absorción luminosa, determinadas zonas del espectro comprendidas entre las rayas 750 y 430, es decir, las zonas que comprenden longitudes de onda de mayor sensibilidad para el ojo humano, por interposición de ocho distintos filtros de luz que corresponden a otras tantas rayas del espectro.

Se denomina coeficiente de extinción al valor  $a$  de la siguiente ecuación:

$$\frac{I}{I_1} = 10^{ad}; \quad \text{Log } \frac{I}{I_1} = a d \text{ Log. } 10; \quad \text{Log. } 10 = 1$$

$$a = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I}{I_1} \quad (\text{fórmula } 1)$$

$I$  representa la intensidad de la luz que entra en el medio absorbente.

$I_1$  representa la intensidad de la luz transmitida.

$d$  representa el espesor del medio atravesado por la luz.

(1) Trabajo realizado en el Laboratorio de investigaciones químicas de la Facultad de Agronomía y Veterinaria en el año 1932-33.

De manera, que el *coeficiente de extinción* estaría dado por el logaritmo de la relación entre la intensidad luminosa y la luz no absorbida multiplicada por la relación de 1 al espesor de la cubeta empleada y que es atravesada por la luz.

El fotómetro Zeiss-Pulfrich, con ligeros agregados, queda transformado en un nefelómetro. Está basado, como todos los demás aparatos en la medida de la luz que no ha sido difundida por un líquido turbio. Aunque el dispositivo del aparato está arreglado para hacer determinaciones de enturbiamiento con radiaciones luminosas de determinada longitud de onda, puede hacerse también nefelometría que podríamos llamar espectral, interponiendo los filtros de los usados en colorimetría. En efecto, las propiedades ópticas de una suspensión, están ligadas a la variación del tamaño de las partículas en suspensión; como lo demostraron *Cheveneau* y *Audivert* en 1920. Además según los mismos autores, a concentración constante, la absorción luminosa depende del tamaño de las partículas. Así, suspensiones de mástic y goma guta constituidas por partículas de dimensiones pequeñas respecto a la longitud de onda, difunden por difracción sobre todo las pequeñas longitudes de onda y vistas por transparencia parecen rojas. Al contrario, las suspensiones de goma guta y de mástic constituidas por esférulas de diámetro más grande que la longitud de onda, dan por transparencia coloración azulada.

De ésto se deduce que según sea la longitud de onda empleada el valor  $\frac{I}{I_1}$  variará en un sentido ó en otro de acuerdo a la naturaleza del cuerpo en suspensión, á la cantidad y al tamaño de sus partículas.

Por nuestra parte, nos hemos concretado a efectuar algunas determinaciones de las curvas típicas de absorción de las sustancias coloreadas que tienen más relación con la índole de nuestras disciplinas, lo mismo que la elección del filtro más apropiado y la construcción de las curvas de porcentajes de dichas sustancias. La nefelometría la hemos aplicado en la determinación de arcillas en tierras, en cloruros y en sulfatos.

## DESCRIPCION DEL FOTOMETRO ZEISS-PULFRICH

## A) COMO COLORIMETRO

Consta de dos anteojos (ver figura 1), paralelos con un solo ocular OK; detrás del ocular existe un dispositivo giratorio G que contiene los distintos filtros de luz y que permite interponer en la marcha de los rayos el filtro que se desea usar. L1—L2 son dos lentes objetivos por los cuales pasan los haces luminosos para ser comparados. Por medio de los prismas P1 y P2 y del biprisma P3 estos haces luminosos son reunidos en el ocular y sobre el mismo campo. El ins-

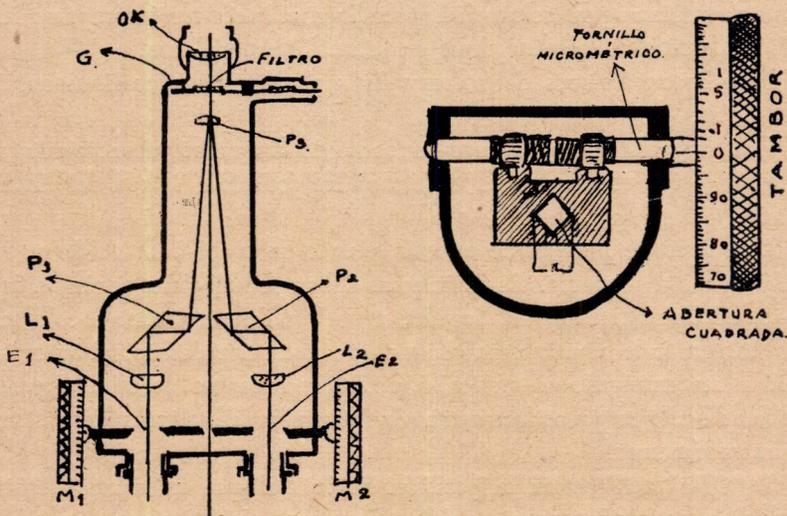


Fig. 1

trumento está reglado en tal forma, que los ejes ópticos pasan por los centros de las aberturas cuadradas de entrada de la luz E1 y E2, que son a su vez abiertas ó cerradas por un tornillo micrométrico y que en su movimiento de rotación acciona un tambor graduado de 0 á 100. Cuando la abertura es total, el disco marca 100 y quiere decir que el 100 por ciento de la luz pasa a través de las aberturas y entonces en el ocular se observan dos semidiscos de igual intensidad. Cuando se interpone en la marcha de los rayos una sustancia coloreada, se produce una absorción de luz, la cual es registrada en el tambor correspondiente (si la sustancia coloreada se ha colocado a la izquierda, es decir, en el antejo de la izquierda, se verá un semidisco más obs-

curo a la derecha) y entonces, la lectura del tambor indica el porcentaje de luz que dicha sustancia ha dejado pasar, después de haber hecho girar dicho tambor hasta que los dos semidiscos presentan la misma intensidad luminosa.

Ahora bien (y en esto consiste la ventaja de éste aparato como colorímetro) se puede operar con una zona del espectro determinada, interponiendo en la marcha de los rayos, un filtro adecuado. (El aparato está provisto de ocho distintos filtros de luz correspondientes a las rayas 75-72-61-57-53-50-47-43 del espectro solar). Es evidente, que no todas las sustancias coloreadas absorben las distintas longitudes de onda con igual intensidad. Esto se comprueba determinando las curvas de absorción para distintas sustancias y se verá que todas ellas son también distintas, aún para aquellas sustancias que a simple vista presentan igual coloración, para lo cual basta ver y comparar los gráficos correspondientes y que insertamos más adelante.

Para las mediciones del color y de la absorción en los líquidos, se necesitan:

Una lámpara que constituye la fuente de luz y que ya acompaña al aparato y que mediante una resistencia se conecta a la red del alumbrado.

Una serie de parejas de cubetas planas de 1-2,5-5-10-20-30 y 50 milímetros de espesor. Estas cubetas deben ser elegidas según la intensidad de coloración del líquido; a un líquido mayormente coloreado corresponde una cubeta de menor espesor. Además, el aparato puede ser empleado en posición vertical y entonces necesita algunas cubetas o mejor vasos con tapa de inmersión de alturas de 1, 10 y 50 milímetros.

Para las medidas en la posición horizontal que es la que hemos usado en casi todas nuestras determinaciones, deben usarse las cubetas planas que antes hemos mencionado y que se colocan en dos soportes llamados *probadores de líquidos* delante de las aberturas del fotómetro. La lámpara se coloca delante de éste, de manera que sus apéndices tubulares que sirven de proyectores queden a la altura del soporte y que los dos campos luminosos se formen simétricamente en la pared anterior del probador de líquidos y en ese caso se verá una imagen de la espiral luminosa en los centros de los campos. Finalmente, para lograr la igual iluminación en los apéndices tubulares de la lámpara existen unas ranuras, donde pueden ser colocados unos discos de vidrio mate que impiden el deslumbramiento del observador y una luz perfectamente uniforme. Con ésto, generalmente no está todavía lograda la igual iluminación. Para comprobarlo, se quitan las cubetas que contienen los líquidos y se ponen ambos tambores en

su abertura máxima, es decir, 100. Se hace girar el disco que contiene los filtros de luz y se interpone un filtro verde o amarillo. Si los dos semidiscos no son iguales, se acercan o se alejan uno u otro de los apéndices tubulares de la lámpara, hasta una igual iluminación. Si con éste recurso todavía no se ha logrado la identidad de iluminación, se coloca en una de las ranuras libres de los apéndices tubulares un disco de vidrio claro que el aparato también trae. Con éstos recursos generalmente el aparato está listo para ser usado como colorímetro.

*Determinaciones de las curvas de absorción.* — La disolución coloreada a estudiar, se coloca en una de las cubetas de absorción que tenga un espesor adecuado, es decir, un mayor espesor para las sustancias poco coloreadas y menor para las de mucha intensidad colorante. Esta cubierta, se coloca delante de una de las aberturas del fotómetro y en la otra se pone otra cubeta del mismo espesor con el líquido que ha servido de disolvente. Por éste método quedan compensadas las pérdidas de luz en las ventanas de las cubetas y la absorción debida al disolvente. Esta precaución, tiene tanto mayor importancia cuando se trata determinar la concentración o la curva de absorción de una sustancia colorante disuelta en un líquido que de por sí es ya coloreado o turbio. Lo mismo podría decirse cuando se trata de la determinación de la concentración de los iones hidrógeno, en líquidos turbios como extractos de tierras, etc.

Una vez colocado el líquido a estudiar en la cubeta correspondiente y ésta en una de las aberturas del fotómetro, lo mismo que en la otra abertura la otra cubeta llena del disolvente, se procede a hacer las lecturas correspondientes a los porcentajes de luz que la sustancia deja pasar a través de los distintos filtros de luz. Es conveniente comenzar por el filtro 75, seguir con el 72 y así sucesivamente con el 61, 57, 53, 50, 47 y 43. Las lecturas deben hacerse lo más exactamente posible, para lo cual conviene hacer varias de ellas y tomar el término medio para cada filtro. Con todas éstas lecturas, una vez anotadas se procede a la construcción de la curva típica de absorción, para lo cual se llevan en escala y en un gráfico en donde las abscisas representan las longitudes de onda para los distintos filtros y las ordenadas curvas de absorción para cada sustancia colorante, ya sea variando la concentración para una misma cubeta o con la misma concentración hacer variar el ancho de la cubeta. Si las curvas están bien determinadas, éstas serán sensiblemente paralelas. Además, conviene también, al determinar las curvas de absorción, hacer las observaciones con la concentración aproximada a la cual se harán las determinaciones de los porcentajes.

En efecto, tanto la luz absorbida como la transmitida por una disolución dependen del espesor atravesado por la luz, de ahí que sea necesario especificar el espesor de la cubeta empleada. Si  $D_1$  es la transparencia medida cuando el espesor  $s = 1$  cm. la transparencia  $D_s$  que se observará cuando el espesor sea  $s$ , estará dada por la fórmula:

$$D_s = (D_1)^s$$

Aplicando logaritmos a ésta expresión, resulta:

$$\text{Log. } D_s = s \cdot \text{Log. } D_1$$

Interpretando ésta última fórmula, deducimos que los logaritmos de las transparencias son directamente proporcionales a los espesores, pues, de dicha fórmula, se deduce:

$$\text{Log. } D_1 = \frac{1}{s} \cdot \text{Log. } D_s$$

La transparencia  $D_s$  es siempre un quebrado menor que 1 y por lo tanto su logaritmo será negativo. De esto se deduce que resultará cómodo tomar como medida del poder absorbente de una disolución, el logaritmo de signo negativo de la transparencia correspondiente a 1 cm. de espesor y ésta magnitud se llama *coeficiente de extinción* (ver fórmula 1).

Como se ve, por éste procedimiento, se puede referir una determinación, efectuada con un determinado espesor a otra observación hecha con un espesor distinto. Es un procedimiento cómodo y que tiene la ventaja de poder comparar rápidamente varias determinaciones. Pero, nosotros creemos que es más exacto y sobre todo más seguro, por cuanto no todos los aparatos darán siempre las mismas cifras, la de construir los gráficos con las cifras registradas directamente en los tambores, ya sea tanto para las curvas específicas de absorción como para la determinación de los porcentajes y especificando para cada caso el espesor de la cubeta empleada.

#### PARTE EXPERIMENTAL

*Determinación colorimétrica de los porcentajes de las disoluciones coloreadas.* — Una vez construída la curva típica de absorción para una sustancia determinada (ver gráficos insertados más adelante), se procede a elegir el filtro de luz más conveniente para operar con dicha sustancia. Para ello se observa en la curva típica de absorción cuál es el filtro en donde es máxima la absorción. Por ejemplo, en la

curva típica de absorción del permanganato potásico (ver gráfico 2), observamos que la mayor absorción corresponde a los filtros 57, 53 y 50. Hemos elegido por comodidad el filtro 50, pues con éste es donde se podían observar mejor las diferencias de concentración. Se podría haber elegido el filtro 53 que es donde es máxima la absorción, pero hubiera habido el peligro de que las lecturas fueran muy vecinas unas de otras, en cambio con el filtro 50 se obvian éstos inconvenientes.

Una vez elegido el filtro, se hace una disolución de una cantidad conocida de sustancia, se coloca en la cubeta elegida y en la otra cubeta del mismo espesor se coloca el disolvente. Se efectúa la lectura lo más exactamente posible y se anota. Se varía la concentración dentro de los límites que se desee operar y se repite la lectura y así sucesivamente hasta tener varias cifras que nos permitirán construir la curva de concentración para dicha sustancia, para lo cual basta llevar en escala sobre las abscisas las distintas concentraciones y sobre las ordenadas los porcentajes de luz no absorbida. Especificando el filtro usado y el espesor de la cubeta, se puede mediante esta curva efectuar por interpolación determinaciones colorimétricas de la misma sustancia y siempre dentro de los límites abarcados por la curva ya construída y para el mismo aparato.

El gráfico también puede ser construído tomando como base los *coeficientes de extinción*. Al efecto, ya dijimos que se entendía por tal el logaritmo de signo negativo de la transparencia correspondiente a 1 cm. de espesor y si se representa por  $k_1$ , tendremos que:

$$k_1 = -\log. D_1$$

El coeficiente de extinción  $k_1$  de una disolución cuya transparencia corresponde a  $D_s$  para un espesor de  $s$  cm., se calcularía mediante la siguiente expresión:

$$k_1 = \frac{1}{s} (-\log. D_s)$$

En consecuencia, para hallar el coeficiente de extinción basta hallar el logaritmo de la transparencia  $D_s$  de acuerdo a la lectura del tambor y se multiplica por  $-1$ , dividiéndolo por el espesor  $s$  empleado en la determinación. Si por ejemplo se ha encontrado una transparencia  $D = 20\%$ , el tanto por 1 será 0,20 y hallando el logaritmo de éste número en una tabla y aplicando la fórmula anterior, tendremos:

$$\text{Log. } 0,20 = 0,30 - 1 = -0,70$$

y cambiando de signo a toda la expresión:

$$-\text{Log. } 0,20 = 0,70$$

A ésta última cifra, habría que dividirla por los centímetros que indican el espesor de la cubeta empleada y tendríamos calculado el coeficiente de extinción.

A fin de ahorrar todos éstos cálculos, los constructores del aparato suministran unas tablas, que dan los valores de  $-\text{Log } D_s$  para cada lectura del tambor.

Si en vez de hacer los gráficos con los datos suministrados por las lecturas, los construimos con  $-\text{Log } D_s$ , tendremos que la curva se transforma en una recta, como se ve a continuación:

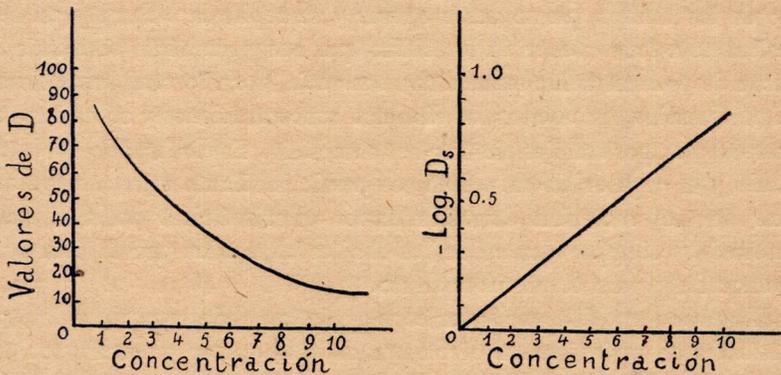


Gráfico 1

En éstos gráficos se han representado sobre las abcisas las concentraciones y sobre las ordenadas en el primer caso los valores de  $D$ , es decir, las cifras leídas en el tambor para las distintas concentraciones y en el segundo caso los equivalentes a  $-\text{Log } D_s$ . Como se ve, la curva del primer gráfico, se transforma en una recta en el segundo.

*Medidas relativas.* — En muchos casos, no interesa saber el poder absorbente de una disolución, sino únicamente las diferencias que dicha solución presenta en lo que a su poder absorbente o á su color se refiere, al ser comparada con una disolución tomada como tipo de comparación. Entonces, basta efectuar una medida relativa, que consiste en colocar la disolución problema y la que sirve de término de comparación en cubetas del mismo espesor y hacer las lecturas correspondientes. Estas lecturas nos darían la relación entre las transparencias de ambas disoluciones, expresadas en tanto por ciento y válidas para el espesor y filtro usados. Para medir diferencias de concentración, basta una sola medida hecha con un filtro adecuado, pe-

ro, si se quiere comparar los colores de ambas disoluciones, es preciso realizar una serie de observaciones empleando consecutivamente los ocho filtros espectrales. Evidentemente, la diferencia entre los poderes absorbentes de dos disoluciones, dependerá del espesor atravesado por los rayos lo cual obliga a indicar el espesor de la cubeta usada. Los resultados de las colorimetrías espectrales relativas, pueden representarse gráficamente, tomando como abcisas los centros de gravedad de las longitudes de onda transmitidas por los respectivos filtros y como ordenadas la relación entre las transparencias. Para mayor ilustración, pongamos el ejemplo siguiente:

Si indicamos por el subíndice 1 a todos los valores que se refieren a la disolución tomada como patrón y el subíndice 2 a los que corresponden á la disolución que se estudia y admitamos que la disolución 1 se halla a la derecha y la 2 a la izquierda. Para lograr la igualdad de iluminación, supongamos que se gira el tambor de la izquierda, o sea el que corresponde a la disolución tomada como patrón. Esto quiere decir, que la disolución 2 es menos transparente que la 1. Si la lectura es 60 %, la transparencia de la disolución 2 vale 60 % de la transparencia de la disolución patrón. Reemplacémos ahora, la disolución 2, que se encuentra a la derecha por otra disolución 3, dejando a la izquierda la disolución patrón 1 y supongamos que para lograr la misma iluminación sea necesario abrir completamente el tambor izquierdo y cerrar el derecho hasta la división 80. De ésto se deduce que la transparencia de la disolución 3 valdrá 100/80 ó sea 125 % de la transparencia de la disolución patrón. Ahora bien, la relación entre las transparencias de las disoluciones 3 y 2, será la siguiente:

$$125 : 60 \text{ ó } 1 : 0,48$$

A todo ésto, se le puede aplicar la deducción matemática que hemos hecho anteriormente para las disoluciones comparadas entre sí, pero que omitimos para no prolongar demasiado ésta parte general de nuestro trabajo, que va resultando demasiado extensa.

*Determinaciones colorimétricas efectuadas con el aparato  
Zeiss-Pulfrich en el Laboratorio de Investigaciones  
Químicas de la Facultad*

La aplicación del fotómetro Zeiss-Pulfrich en las determinaciones colorimétricas es amplísima, razón por la cual, nos hemos circunscrito, en la parte experimental de éste trabajo a aquellas de uso más corriente en un laboratorio destinado a Química Agrícola.

Por esta razón, nos hemos circunscripto a determinar el manganeso en suelos y cenizas vegetales, el hierro en las cenizas vegetales y también en el suelo, el cobre tanto en soluciones diluídas como concentradas, los nitratos y nitritos, el humus del suelo, el amoníaco, el fósforo en las soluciones muy diluídas como en los extractos acuosos del suelo y productos de diálisis del mismo, la concentración de los iones hidrógeno con los distintos indicadores usados en la determinación del PH de los suelos, etc.

Además este fotómetro puede ser empleado con éxito en: química biológica para el análisis colorimétrico en general y las curvas de absorción de orinas sueros, bilirrubina, ácido úrico, colessterina, PH, etc.

En Química Bromatológica para el examen de la pureza del color de los líquidos y cuerpos grasos, harinas, azúcares, cervezas, vinos, etc.

En Química Industrial para determinaciones colorimétricas de metales, etc., sustancias colorantes y curtientes, etc.

---

*Determinación colorimétrica del Manganeso.* — Para la construcción de la curva típica de absorción, hemos partido de una solución conocida de  $MnO_4K$  que contenía 10, 5, 3, 2, 1, c.c. de esta sustancia en que cada c.c. encerraba 0.00316 gr. de  $MnO_4K$ , y estas cantidades fueron llevadas a 1000. Las curvas obtenidas están representadas en el grabado n° 2. Del estudio de estas curvas de absorción hemos deducido que el filtro más conveniente es el filtro 50. Con cantidades de permanganato potásico especialmente tomadas hemos construído la curva de porcentajes que van en la página 11, siempre usando el filtro 50 y la cubeta de 2 cm. de espesor.

Supongamos que deseamos determinar el porcentaje de manganeso contenido en una tierra. Se toman de ésta 10 gramos de tierra normal, se calcinan, se colocan en un vaso y se oxida el manganeso hasta ácido permangánico mediante ácido nítrico y peróxido de plomo o mediante el persulfato de potasio. Se lleva a volúmen sin filtrar y una parte del líquido claro se coloca en la cubeta de 2 cm. y se hace la determinación colorimétrica mediante el filtro 50. Si la lectura es demasiado baja se hace una dilución conveniente y se vuelve a efectuar la determinación, hasta que se obtenga una cifra que pueda interpolarse dentro de las cifras contenidas en las curvas que hemos construído con cantidades conocidas.

Si se trata de cenizas vegetales, se toman alrededor de gr. 0,5 de cenizas y se efectúa la oxidación, se lleva a un volúmen de 100 c.c. y se efectúa la lectura, la que por interpolación en la curva correspondiente da la cantidad exacta.

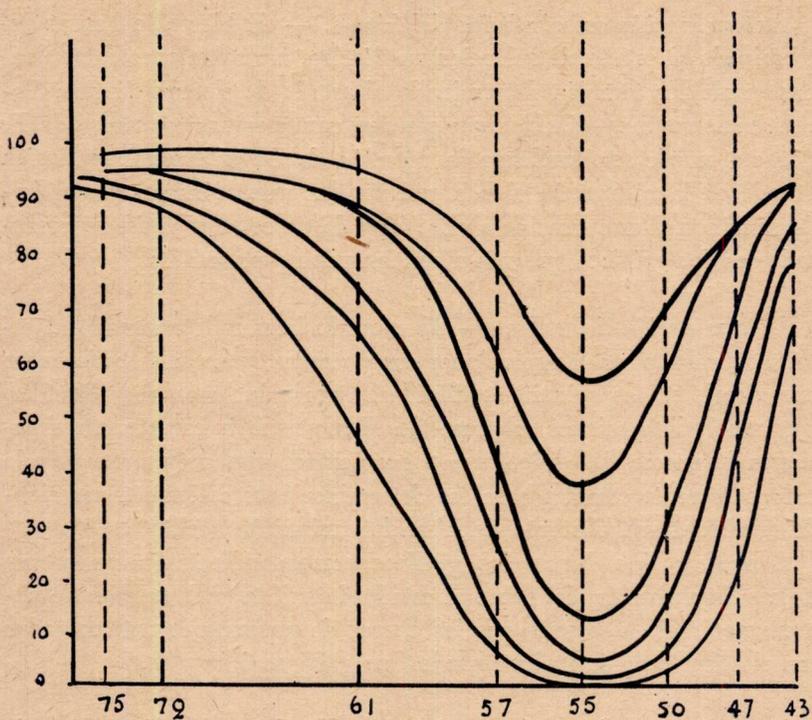


Gráfico 2. — Curvas típicas de absorción de disoluciones de  $MnO_4K$

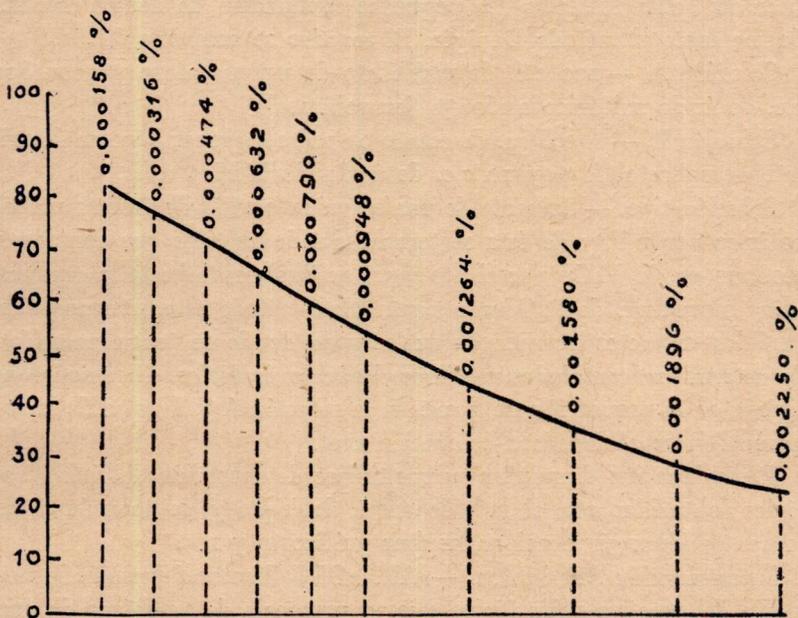


Gráfico 3. — Curvas de porcentajes del  $MnO_4K$ . Filtro 50. Cubeta de 2 c.

*Determinación colorimétrica del hierro.* — Al hierro lo hemos determinado al estado de sulfocianuro férrico. En soluciones concentradas puede ser también determinado al estado de cloruro férrico. Para soluciones muy diluidas que pueden contener  $10^{-7}$  gramos de Fe por c.c. puede ser empleada la reacción de *Lagaidachnuic* y *Ravich* basada en la coloración violeta que dan las sales férricas con el ácido salicílico. Las curvas de absorción y de porcentaje están representadas en los gráficos que van a continuación (ver gráficos 4 y 5).

*Determinación del cobre.* — Al cobre lo hemos determinado al estado de sulfato, en las soluciones concentradas, y de sulfato de cobre amoniacal, en las soluciones diluidas. Para soluciones muy diluidas hay muchas reacciones, algunas de ellas permiten caracterizar fracciones de gramo del orden  $10^{-8}$ , pero en su gran mayoría no son lo suficientemente estables para las determinaciones colorimétricas, siendo excelentes, no obstante, para su determinación cualitativa.

A continuación damos los gráficos correspondientes a las curvas típicas de absorción del cobre al estado de sulfato y de sulfato de cobre amoniacal, lo mismo que las curvas de porcentajes determinadas con el cobre bajo éstas dos formas (ver gráficos 6, 7 y 8).

*Determinación del ácido fosfórico.* — La determinación colorimétrica del ácido fosfórico (en pequeñas cantidades), la hemos efectuado mediante el método Denigés. El reactivo se compone de:

Solución A. — 100 c.c. de molibdato de amonio al 10 % con 300 c.c. de ácido sulfúrico al 50 % (en volumen).

Solución B. — A 0,5 gr. de estaño en polvo, agregar 5 gotas de sulfato de cobre al 4 % y 10 c.c. de ácido clorhídrico conc.

Solución tipo. — Se parte de una solución 0,1433 de fosfato monopotásico por mil, y de ésta se toman cantidades tales que contengan 0.00001 gr. de  $P_2O_5$  por ciento y así gradualmente hasta la que contenga 0.0001 gr. de  $P_2O_5$  por ciento. Este método se presta muy bien para los extractos acuosos de suelos y en donde se tenga necesidad de determinar cantidades mínimas de ácido fosfórico. El reactivo se agrega en la proporción de 1 c.c. de la solución A y 3 gotas de la solución B y se obtiene una coloración azul.

A continuación damos las curvas típicas de absorción del ácido fosfórico, obtenidas con el método antes descripto y de acuerdo a las concentraciones ya mencionadas (ver gráficos 9 y 10).

*Determinación de nitratos.* — Al  $N_2O_5$  lo hemos determinado por medio del reactivo sulfo-fénico que en presencia de amoníaco de una coloración amarilla. A continuación damos los gráficos que repre-

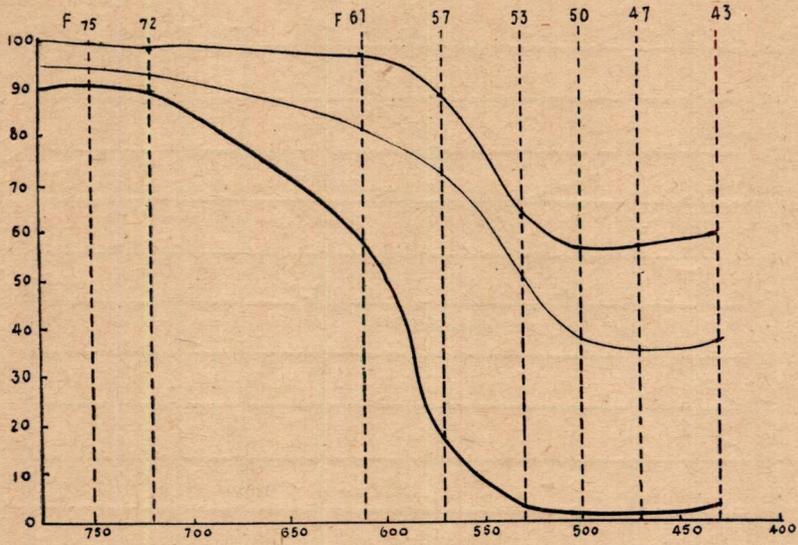


Gráfico 4. — Curvas típicas de absorción del Fe (S.C.N.)<sub>3</sub>

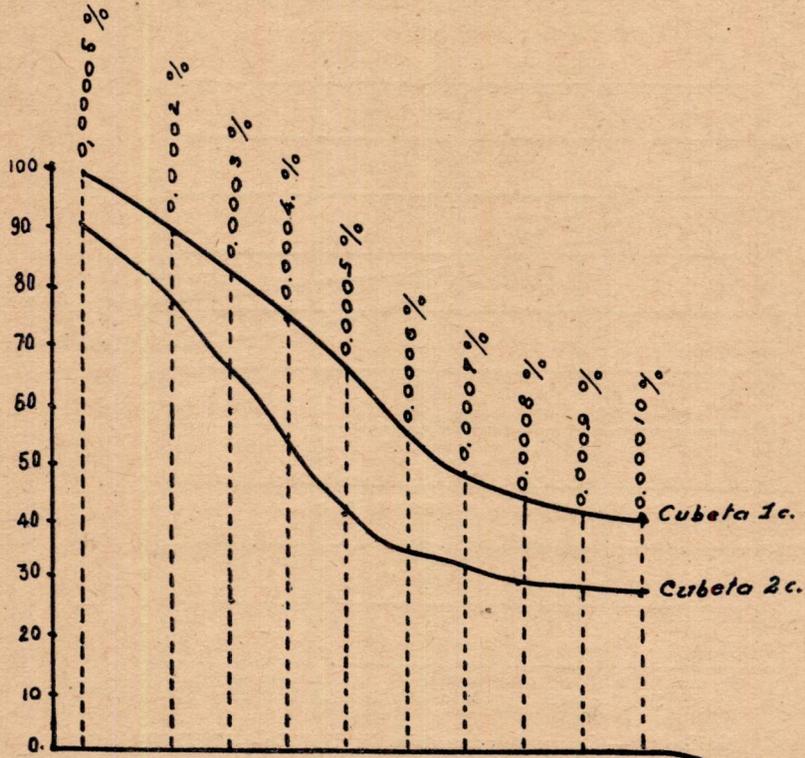


Gráfico 5. — Curvas de porcentajes de Fe al estado de Fe (S.C.N.)<sub>3</sub>

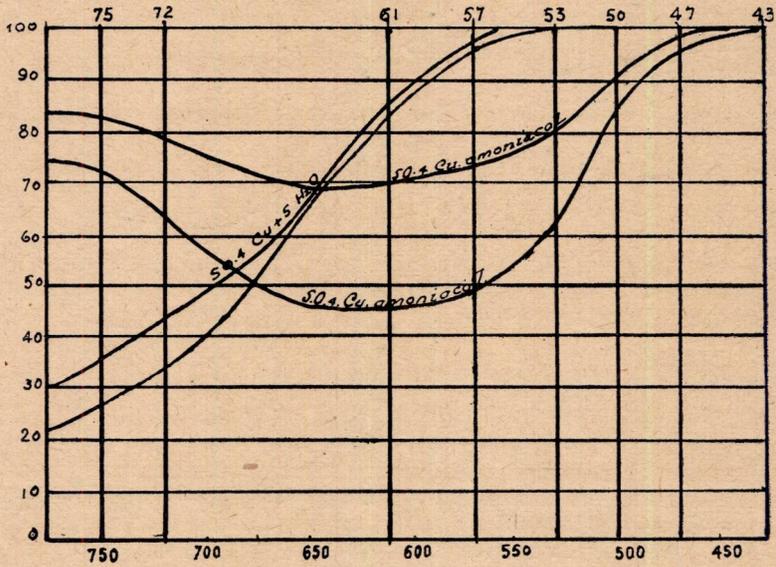


Gráfico 6. — Curvas típicas de absorción del Cu

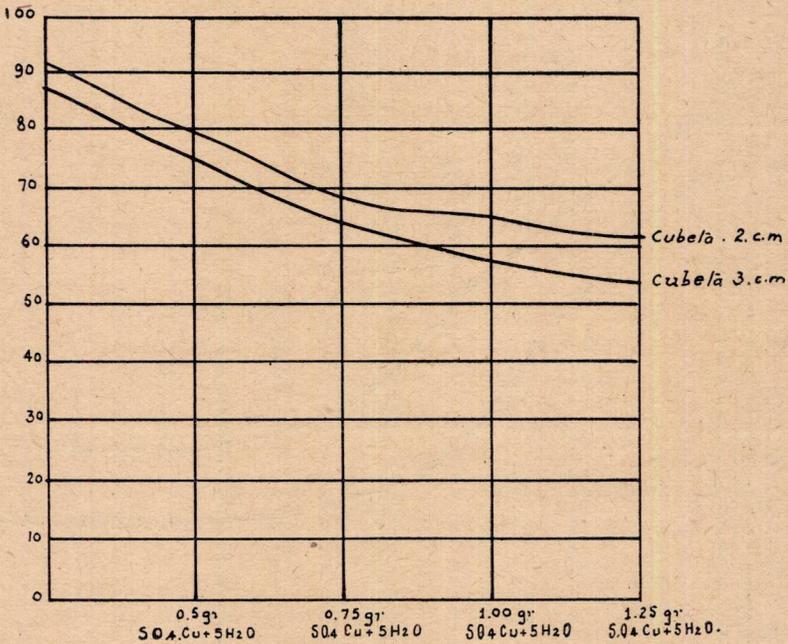


Gráfico 7. — Curvas de porcentajes del SO<sub>4</sub> Cu + 5H<sub>2</sub>O. Filtro 61

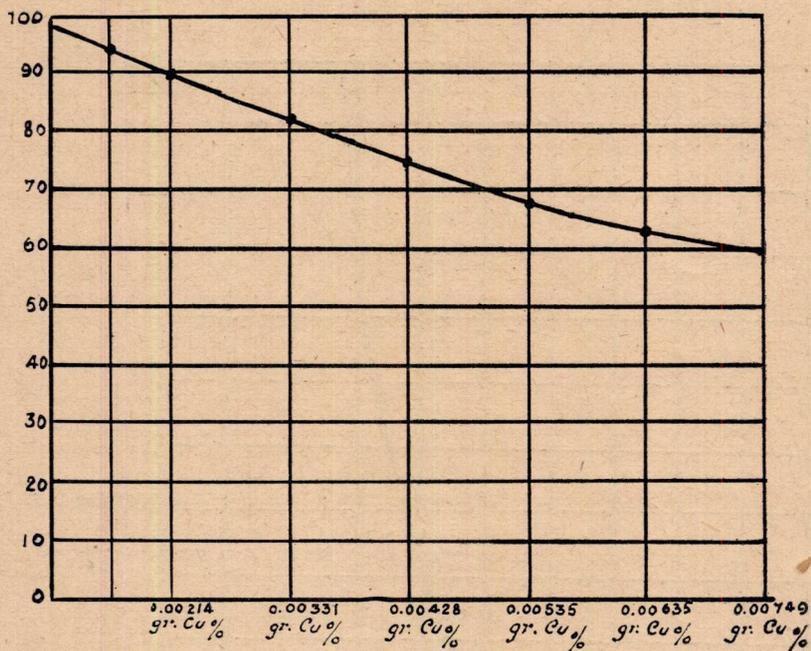


Gráfico 8. — Curva de porcentajes del  $\text{SO}_4 \text{Cu}$  amoniacal. Filtro 6r. Cubeta 3 cm

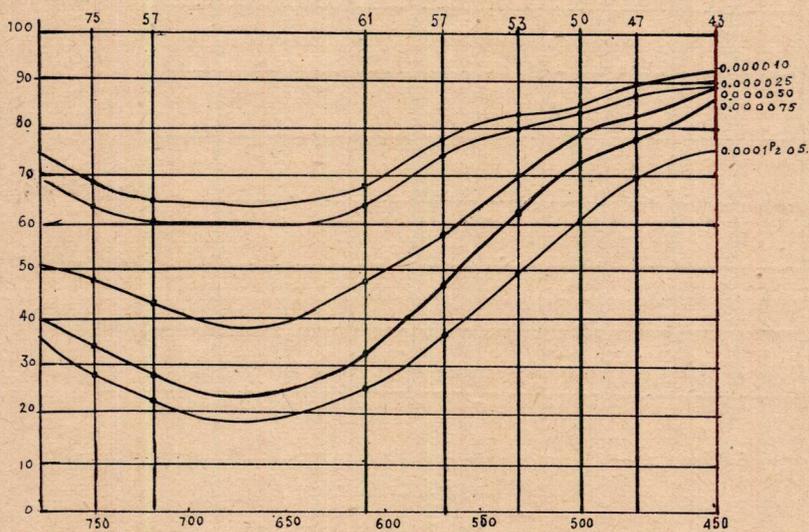


Gráfico 9. — Curvas típicas de absorción del  $\text{P}_2\text{O}_5$  con la reacción Denigès

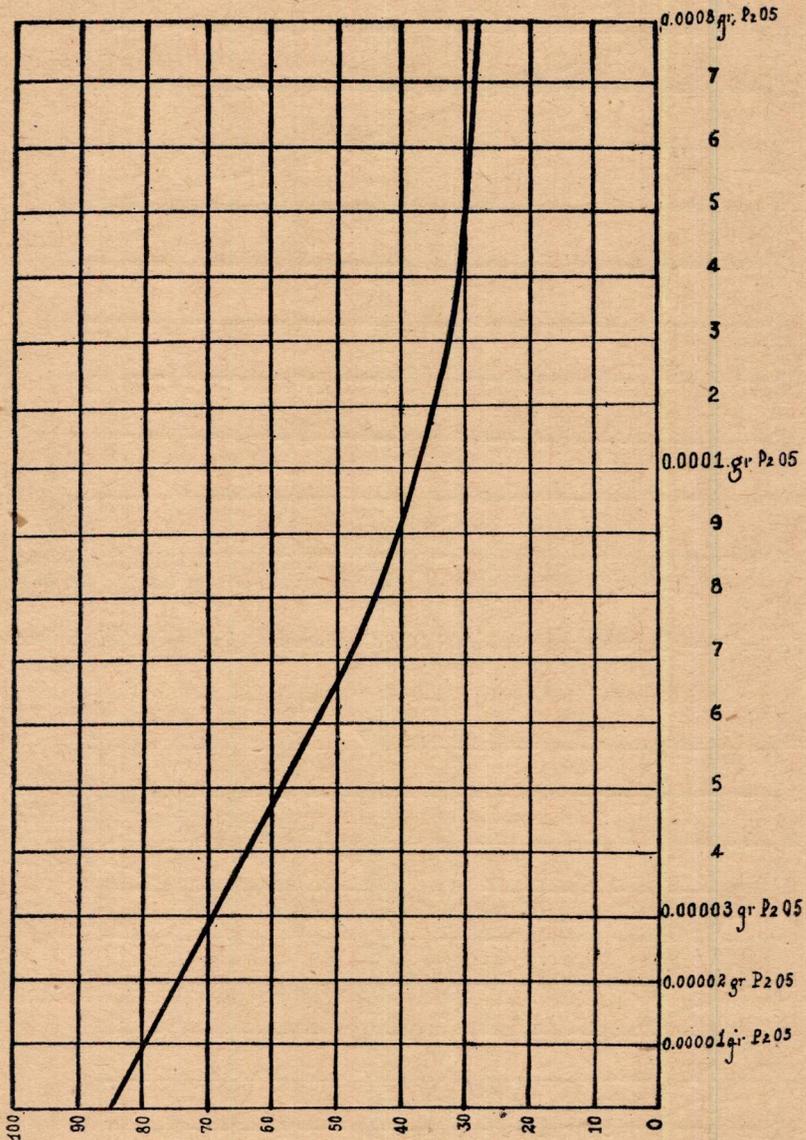


Gráfico 10. — Curva de porcentajes del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con el reactivo Denigès Filtro 57. Cubeta 1 cm

sentan las curvas de absorción y la de los porcentajes de cantidades de  $N_2O_5$ , tomadas especialmente (ver gráficos 11 y 12).

*Determinación de nitritos.* — Los nitritos los hemos determinado

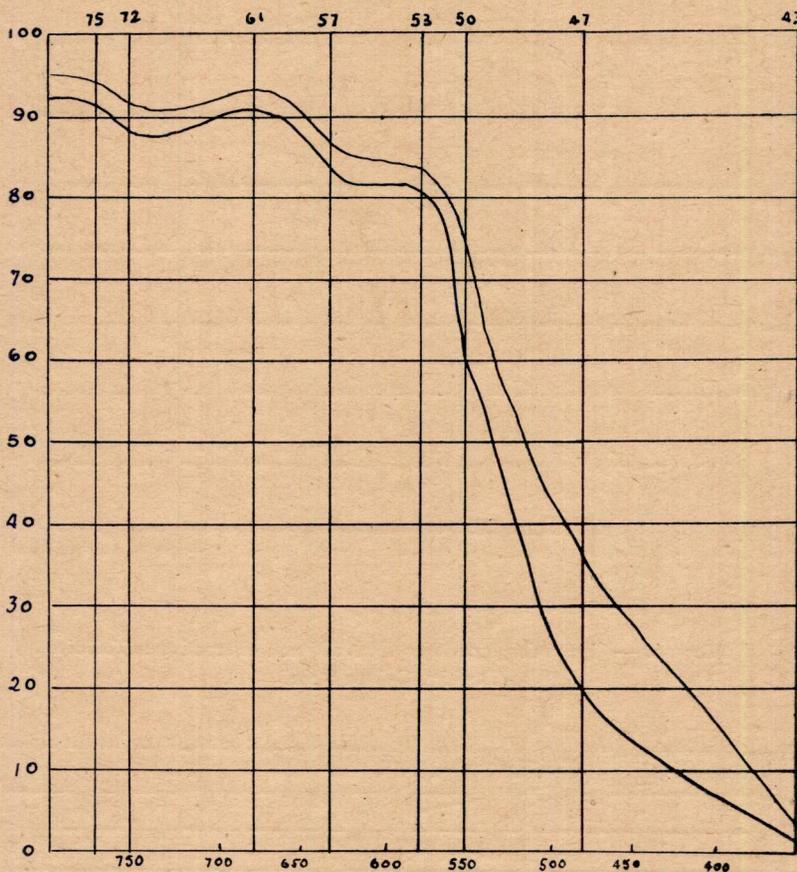


Gráfico 11. — Curvas típicas de absorción del  $N_2O_5$  con el reactivo sulfofénico

por medio de la reacción de Erdmann que da coloración roja con trazas de nitritos. El reactivo se compone de una mezcla de:

- 2 gramos % en HCl dil. de éter p. amido benzoico y
- 2 » » » » » » ácido disulfónico 1-8 amido naftol.

Se agrega a la solución a analizar 1 c.c. de cada uno y se esperan algunos minutos hasta que adquiera la coloración roja (ver gs. 13 y 14).

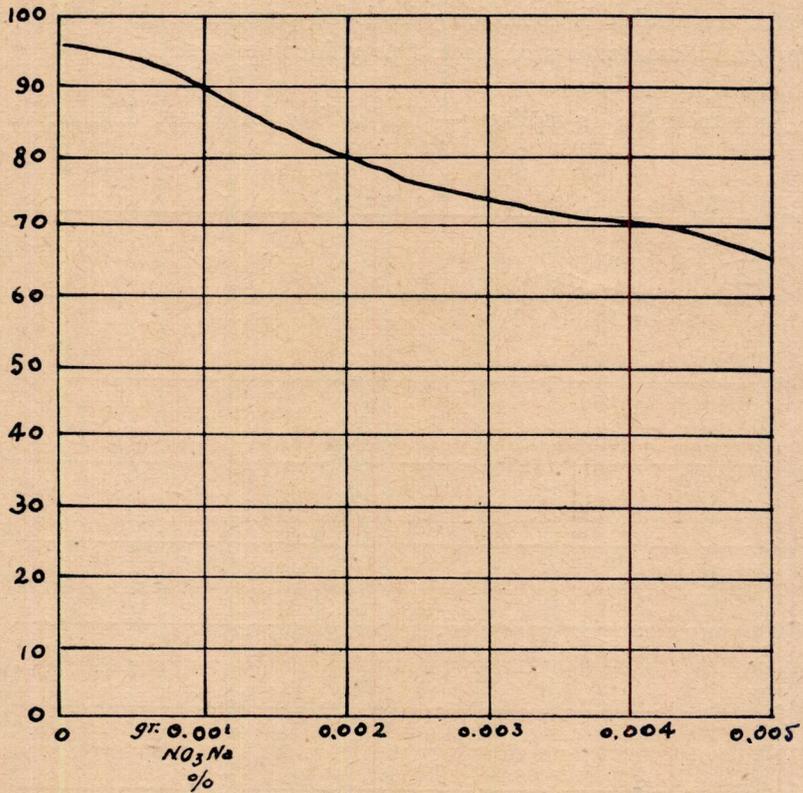


Gráfico 12. — Curva de porcentajes del  $\text{N}_2\text{O}_5$  con el reactivo sulfofénico  
Filtro 57. Cubeta 3 cm

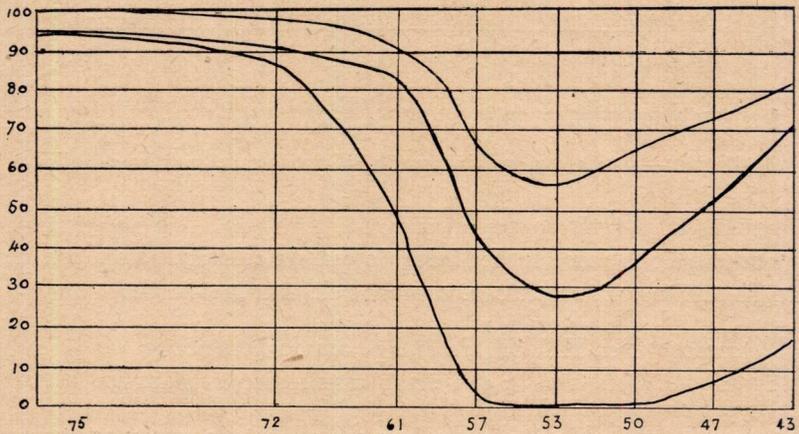


Gráfico 13. — Curvas típicas de absorción del  $\text{N}_2\text{O}_3$  con el reactivo de Erdmann

*Determinación del humus.* — Hemos aplicado el fotómetro de Zeiss-Pulfrich para la determinación colorimétrica del Humus en tierras. Tomamos una cantidad de tierra fina correspondiente a 5 gr. de tierra normal y se trata de 50 c.c. de ácido nítrico al 2 % se agita y

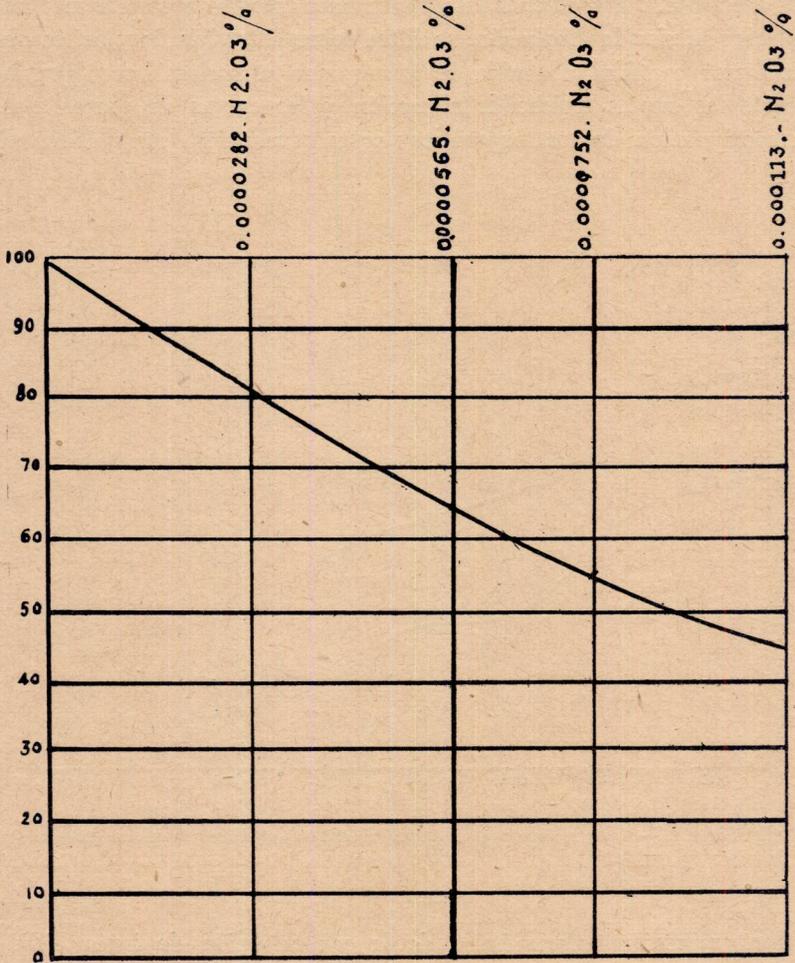


Gráfico 14. — Curva de porcentajes del  $N_2O_3$  con el reactivo de Erdmann Filtro 5o. Cebeta 3 cm

se deja en reposo 5-6 horas. Se decanta el líquido sobre un filtro y se lava por decantación con el mismo ácido nítrico tres o cuatro veces, se lava con agua hasta reacción neutra, se hace caer el residuo en un frasco de 1 litro y se agrega 200 c.c. de agua, 20 c.c. de amoní-

co con 10 grs. de carbonato de amonio; se agita varias veces durante 3 ó 4 horas, se completa a un litro con agua destilada, se agita y se deja en reposo hasta que se aclare. Obtenida así la disolución de humus, se hace la determinación de acuerdo a curvas de porcentajes hechas con soluciones conocidas de humus obtenidas en la forma antes descrita. Para obtener las disoluciones tipos se precipita mediante ácido nítrico la disolución, se filtra sobre filtro tarado y así se obtiene una cantidad conocida de humus con la cual se hacen previamente las curvas típicas de absorción y las curvas de porcentajes. A continuación damos los gráficos correspondientes (ver gráficos 15 y 16).

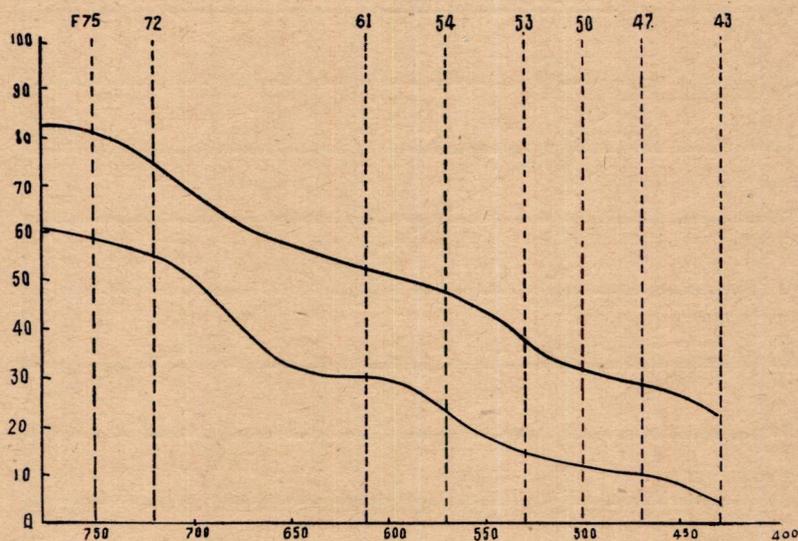


Gráfico 15. — Curvas típicas de absorción de una solución amoniacal humus

*Determinación colorimétrica de la concentración de iones hidrógeno* — En la determinación del potencial hidrógeno, hemos empleado como colorantes el Metil rojo que indica PH comprendidos entre 4,4 á 6, el bromo timol azul que permite determinar PH comprendidos entre 6,0 y 7,6 y el rojo de fenol que puede usarse entre entre Ph comprendidos entre 6,8-8,4. Primero construimos las curvas típicas de absorción para cada colorante usando una concentración de hidrógeno tal que sea la media que indica cada colorante, las cuales están representadas en el gráfico que va a continuación (ver gráf. 17).

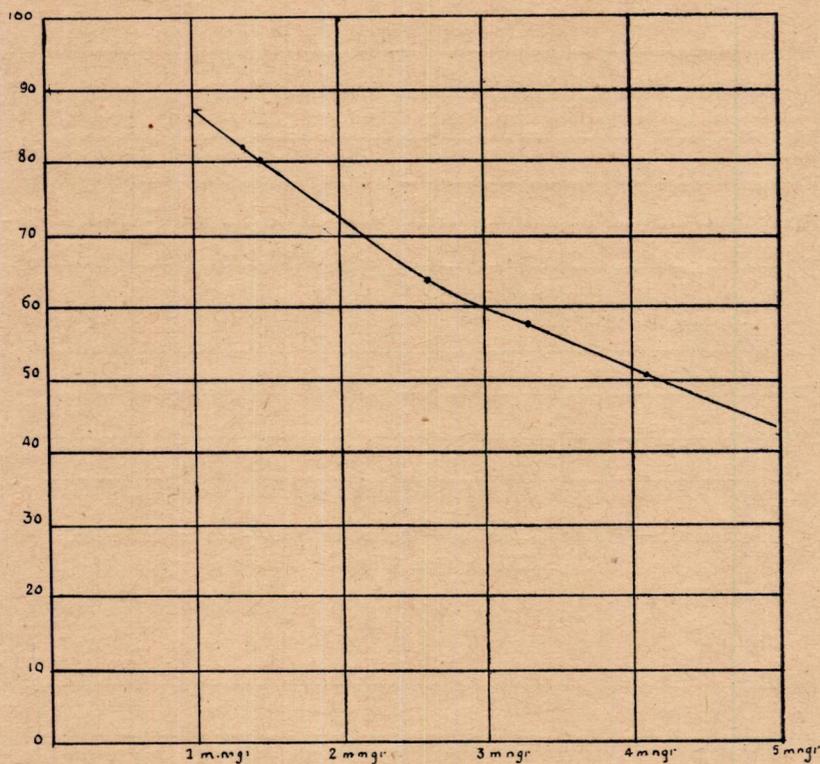


Gráfico 16. — Curva de porcentajes de solución amoniacal de humus  
Filtro 43. Cubeta 1 cm.

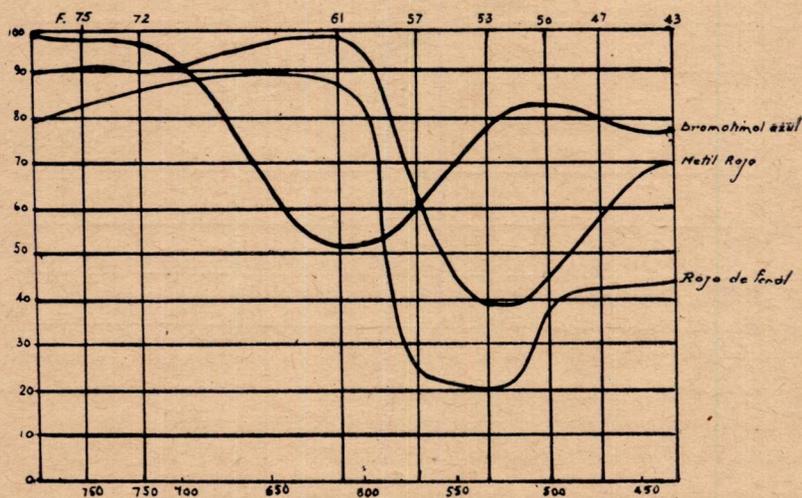


Gráfico 17. — Curvas típicas de absorción de los colorantes empleados en el P. H.

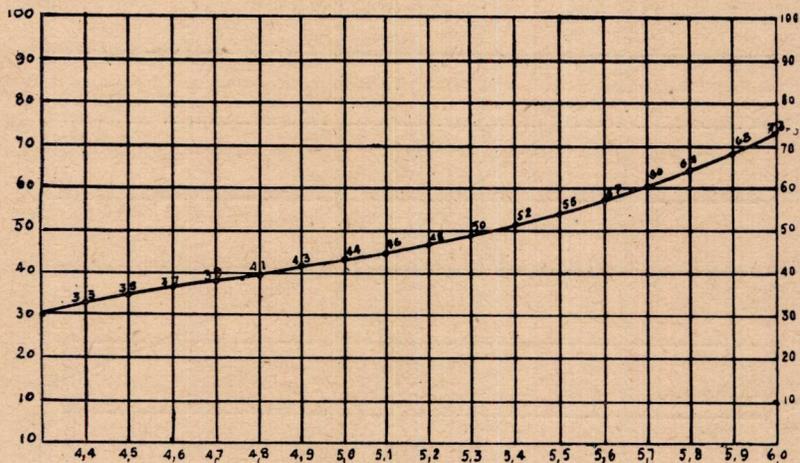


Gráfico 18. — Metil rojo. Ph 4,4—6,0. 10 cc. liq. + 0,2 cc. indicador.  
Cubeta 1 cm. Filtro 50.

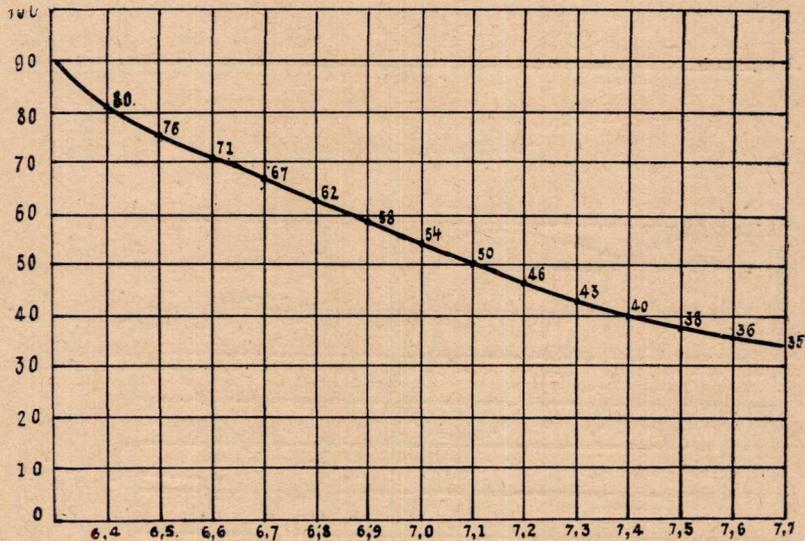


Gráfico 19. — Bromo timol azul 10 cc. liq. + 0,5 cc. bromo timol azul.  
Filtro 61. Cubeta 0,5 cm. espesor.

Estudiando las curvas típicas de absorción hemos deducido que el filtro más conveniente para cada colorante es el que se indica en el gráfico correspondiente a cada uno de ellos.

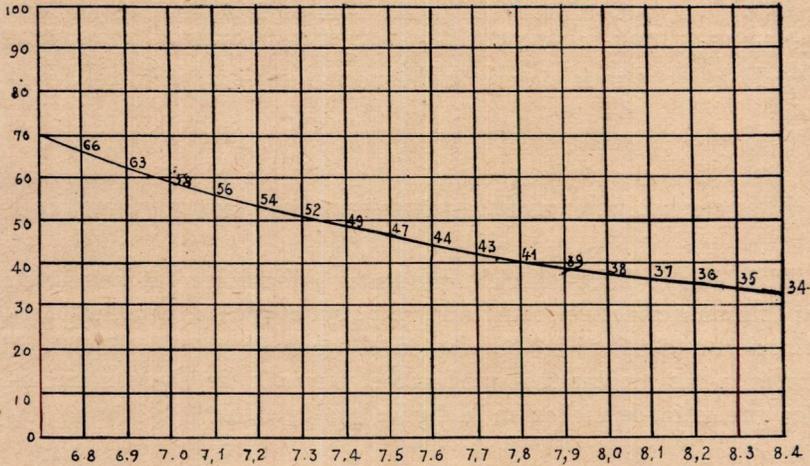


Gráfico 20. — Fenol rojo 10 cc. líquido + 0,25 cc. indicador.  
Filtro 50. Cubeta 2 cc. espesor.

Debemos manifestar que los PH tipos para la confección de dichos gráficos los hemos preparado según la técnica de *Sørensen* con mez-

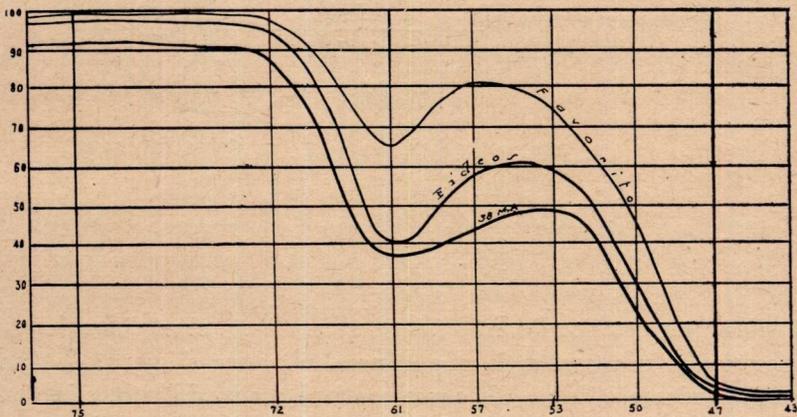


Gráfico 21. — Curvas típicas de absorción de solución etérea de clorófila de trigo.

clas de fosfato monopotásico y fosfato disódico y comprobadas por medio del aparato de determinación de pH de *Hellige* (ver gráficos 18, 19 y 20).

*Curvas típicas de absorción de solución de clorófila.* — A continuación damos un gráfico que representa las curvas típicas de absorción de una solución etérea de clorófila de tres variedades distintas de trigo. Sería también interesante efectuar las determinaciones cuando la luz ultravioleta que también puede ser empleada con el aparato.

#### B. EL EMPLEO DEL FOTOMETRO ZEISS-PULFRICH COMO NEFELOMETRO

El fotómetro Zeiss-Pulfrich, que tantas aplicaciones puede tener en las determinaciones colorimétricas, se presta muy bien, para las determinaciones cuantitativas, basadas en el grado de enturbamiento que presentan las suspensiones mediante el agregado de algunos accesorios que están detallados en la figura que va a continuación (ver figura 2).

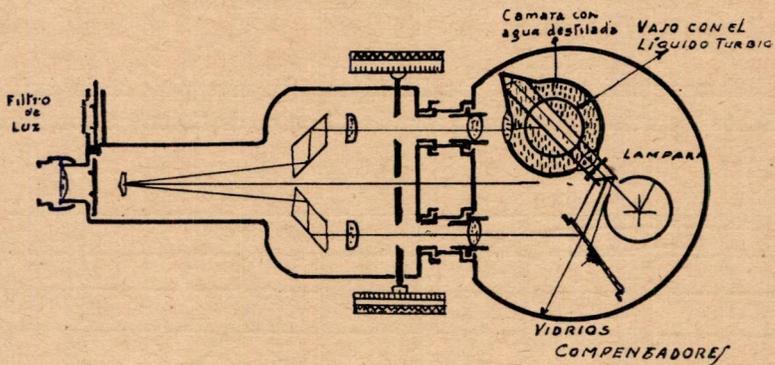


Fig. 2

A la parte posterior del colorímetro se le adapta el medidor de enturbamiento, que consta de una cámara cilíndrica de agua, de una fuente luminosa y de un disco que contiene cuatro distintos cristales que dejan pasar una intensidad determinada de luz destinada a servir de luz de comparación. En la cámara de agua, se coloca el vaso que contiene el líquido turbio y también puede ser reemplazado dicho va-

so por un prisma turbio contrastado para la medida de los enturbiamientos absolutos como veremos más adelante.

La pared de la cámara de agua lleva dos lentes, por uno de ellos entra el haz luminoso y por la otra entra en el fotómetro la luz que no ha sido dispersada por el líquido turbio y que es medida en la misma forma que para las determinaciones colorimétricas, es decir, mediante el disco graduado que acciona el tornillo micrométrico y que a su vez cierra o abre las aberturas cuadradas dejando pasar una mayor o menor cantidad de luz.

Como fuente luminosa se emplea una lámpara Nitra de 30 vatios y 8 voltios con la espiral incandescente recta. Se puede conectar a la red del alumbrado interponiendo un transformador que también es suministrado por los fabricantes.

Para colocar los líquidos turbios y proceder a su medición el aparato trae distintos recipientes como ser:

Vasos de 50 c.c. con un diámetro interior de 36 milímetros.

Pequeños vasos especiales construídos según *Zangemeister* con diámetro interior de 26 mm.

Cubetas planas de 2,5 mm. y tubos de ensayo de 18 mm. de diámetro.

Antes de comenzar la medición, hay que limpiar cuidadosamente los recipientes, sobre todo si se utilizan cubetas planas y de pequeños capacidad. Para cada clase de recipiente existe un soporte especial para poder colocarlos en la cámara de agua. El tamaño del recipiente debe elegirse de acuerdo a la concentración de las suspensiones a determinar, por cuanto resulta que para cada recipiente existe una zona en la cual la claridad medida aumenta de acuerdo a la concentración. Es decir, para que débiles enturbiamientos se necesita elegir un vaso de mayor espesor y para los fuertes enturbiamientos un vaso o cubeta de menor espesor.

*Enturbiamiento relativo y enturbiamiento absoluto.* — El recipiente con la suspensión turbia se coloca por medio de su soporte correspondiente en la cámara de agua destilada. Entonces, el tambor izquierdo se abre completamente y observando el ocular a través de la lupa ladeable que está colocada delante de éste en el fotómetro, se ve si el campo cuadrado izquierdo está iluminado uniformemente; si no lo está quiere decir que el nefelómetro no se encuentra en posición conveniente con respecto al fotómetro y entonces se mueve ligeramente hasta que el cuadrado sea uniforme. Retirando entonces la lupa ladeable, se colocan los dos discos en el cero y se hace la lectura para lo cual habrá que hacer girar el tambor izquierdo si los enturbia-

mientos relativos son menores de 100 o el tambor derecho si los enturbiamientos son mayores 100.

En efecto, observando en el aparato las dos mitades del campo visual aparecen distintamente coloreadas. Entonces se intercala en la marcha de los rayos uno de los tres filtros L que vienen con el aparato, pero será preferible emplear el filtro L<sub>2</sub> si las medidas relativas deben referirse después al enturbiamiento absoluto. Estos filtros (L) deben ser colocados en sustitución de algunos de los filtros de luz del fotómetro colocados en el disco giratorio que está situado detrás del ocular. Al mismo tiempo se intercala una determinada claridad de comparación, mediante el disco metálico que está en el nefolómetro; hay cuatro vidrios que suministran otras tantas claridades de comparación. Para enturbiamientos fuertes hay que usar las claridades 3 ó 4. Para líquidos fluorescentes o turbios, al determinar su enturbiamiento, se coloca entre la fuente de luz y la cámara el filtro encarnado, el cual deja pasar únicamente la luz primaria de longitudes de onda superiores a 600 micromicrones. Para la medición, también se intercala un filtro encarnado en el disco giratorio del fotómetro.

Teniendo así todo preparado, se hace girar uno de los dos tambores de medición, hasta igualar la claridad de los dos semidiscos, pero, como en el interior del instrumento se invierten los rayos, hay que girar el tambor derecho, cuando el campo visual izquierdo es más claro o viceversa. La lectura hecha en el tambor de la derecha constituye el *enturbiamiento relativo*. Si la lectura ha sido efectuada en el tambor izquierdo el enturbiamiento relativo será:

$$\text{Ent. rel.} = \frac{100}{a} \times 100 \text{ si } a \text{ es la lectura en el tambor izquierdo}$$

Cuando la intensidad de la luz de comparación es más grande que la intensidad del enturbiamiento, las lecturas deberán hacerse sobre el tambor de la derecha y la lectura da como lo hemos manifestado, el enturbiamiento relativo. Pero si la lectura ha debido hacerse sobre el tambor de la izquierda la intensidad del enturbiamiento es más fuerte que la luz de comparación y en éste caso, los números que se leen son tanto más pequeños cuanto más fuerte es el enturbiamiento relativo. Para calcular rápidamente el enturbiamiento relativo, cuando las lecturas deben hacerse sobre el tambor de la izquierda los constructores del aparato suministra unas tablas en donde está calculado el valor recíproco para cada lectura.

Para convertir el *enturbiamiento relativo* en *enturbiamiento absoluto* hay que tener en cuenta el volúmen del recipiente empleado. Pa-

ra ésto hay que multiplicar el enturbiamiento relativo por un factor suministrado por los constructores y que llamaremos  $d$ , que varía de acuerdo al diámetro interior:

Vaso de 50 c.c. diam. interior de 36 mm.  $d = \dots\dots 1.0$

Vaso especial seg. Zangemeister diam. 36 mm.  $d = \dots\dots 1.0$

Cubeta plana de 2,5 mm. de profundidad  $d = \dots\dots 6.5$

Además, para que el enturbiamiento absoluto pueda ser comparable a los obtenidos con otros aparatos, hay que referirlos al enturbiamiento de un prisma turbio invariable que también viene con el aparato y que debe ser colocado en sustitución del vaso que contenía el líquido cuyo enturbiamiento relativo se midió. Estos prismas, son en realidad distintos entre sí, es decir, que cada aparato trae un prisma de una determinada turbidez, desde que es difícil construir cristales de un mismo grado de turbidez, pero los fabricantes suministran el factor correspondiente a cada prisma y como todos han sido contrastados en la misma forma, los resultados obtenidos son comparables entre sí. La verificación ha sido hecha con el filtro L2 y es por eso que cuando deba hacerse el enturbiamiento absoluto debe usarse éste filtro. Además según los fabricantes la longitud media de onda que pasa por éste filtro es de 5300 A. E. y el valor medio de anchura del filtro de 300 A E.

Pues bien, colocado el prisma en sustitución del vaso que contenía el líquido turbio se halla el enturbiamiento relativo del prisma que llamaremos  $H$ . El factor  $t$  correspondiente al prisma número 536 correspondiente al aparato existente en la Facultad es de 0.0144. Entonces el enturbiamiento absoluto estará dado por:

$$\text{Ent. abs.} = \frac{\text{ent. rel.} \times d \times t}{H}$$

Supongamos que deseamos averiguar el enturbiamiento absoluto del agua destilada. Llenamos el vaso de 50 c.c. y mediante la luz de comparación número 4 y el filtro de luz L2 se hizo la lectura, dándonos sobre el tambor de la derecha una lectura de 11, lo que quiere decir que el enturbiamiento relativo es igual a 11. Sustituimos el vaso por el prisma y nos da 100. Entonces el descubrimiento absoluto será:

$$\text{Ent. abs. agua dest.} = \frac{11 \times 1 \times 0,0144}{100} = 0,001584$$

Como se ve, con éste aparato se puede efectuar determinaciones nefelométricas de las más diversas sustancias. Naturalmente que sus valores son únicamente comparables con las hechas con un aparato se-

mejante y siempre que se haya operado en la misma forma. Por nuestra parte, hemos efectuado determinaciones de cloruros al estado de cloruro de plata, de sulfatos al estado de sulfato de bario y de arcilla en tierras.

*Determinación de cloruros.* — Partimos de una solución N/10 de CINA de la que tomamos 1 cc., 2,5 cc. y 5 cc.; agregamos 5 cc. de

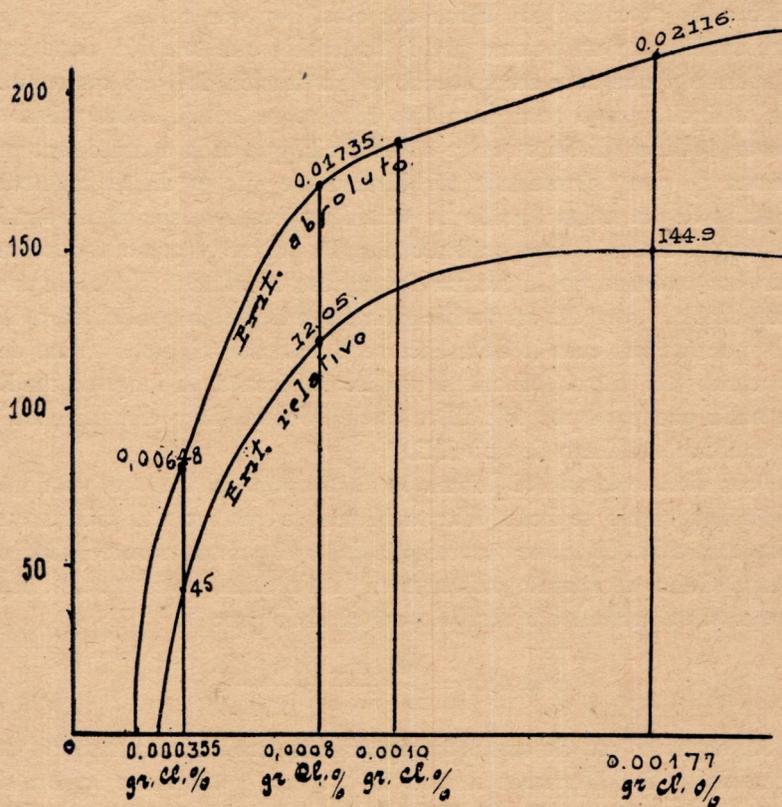


Gráfico 22. — Cloro. De Ag. Cl.

solución al 2 % de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  y llevamos a 1000 cc. El gráfico que va a continuación nos demuestra las curvas correspondientes a los enturbiamientos absolutos y relativos obtenidos con la cubeta de diámetro interior de 36 mm. y mediante la luz de comparación N° 4 y el filtro de luz verde L2.

Los resultados están expresados en grs. de Cl por ciento y se ve que las curvas del enturbiamiento absoluto y relativo se acercan al

disminuir la concentración. Este acercamiento es teórico podríamos decir, por cuanto en el gráfico para poder representarlos al mismo tiempo hemos *debido multiplicar por mil* a los valores del enturbiamiento absoluto.

Además, si observamos éste gráfico con detención y prolongáramos la curva más abajo de las abcisas, encontraríamos un punto teórico de cruzamiento de ambas curvas, más abajo del cual los resultados serían inexactos o mejor dicho, el aparato sería incapaz de acusar. Si observamos las curvas en la parte superior vemos que ellas tienden a alejarse, pues mientras el enturbiamiento relativo tiende a decrecer (lo que quiere decir que la concentración de la suspensión ha llegado a su valor crítico) el enturbiamiento absoluto no sigue una dirección paralela. De manera, que los resultados exactos estarían dados por el punto máximo y mínimo marcados en la curva y que corresponden a los porcentajes máximo y mínimo especificados en las abcisas (ver gráfico 22).

*Determinación de sulfatos.* — Partimos de una solución N/10 de ácido sulfúrico. Tomamos 1 cc., 2.5 cc. y 5 cc. y llevamos a 1000 cc. previo agregado de 5 cc. de solución al 2 % de cloruro de bario. La determinación se hizo con el vaso de 50 cc. de diámetro interior de 36 mm. usando el mismo filtro de luz y la misma luz de comparación que para el ClAg. Los resultados obtenidos están consignados en el gráfico que va a continuación. El enturbiamiento absoluto ha sido multiplicado por 100 para poder representarlo en el mismo gráfico, pero su valor real está anotado en el mismo. Aquí vemos que ambas curvas caen fuera del punto que consigna la determinación con mínimo porcentaje, lo que quiere decir que con la cubeta empleada no se pueden determinar concentraciones más bajas de alrededor de gr. 0.007 de SO<sub>3</sub> % (ver gráfico 23).

*Determinación de la arcilla en tierras* — Para la determinación de arcilla en tierras partimos primero de una suposición de kaolín más o menos puro y que se acercara a los porcentajes de arcilla en los líquidos de levigación de suelos.

Una primera determinación de arcilla que contenía grs. 0.012 % dió un enturbiamiento relativo de 476,2 empleando la cubeta de 50 cc. con diámetro interior de 36 mm. con la luz de comparación, N° 4 y el filtro de luz L<sub>2</sub>. El enturbiamiento relativo del prisma en las mismas condiciones fué de 111,1. De manera que haciendo el cálculo correspondiente da un enturbiamiento absoluto para éste porcentaje de arcilla de 0.0616.

Una determinación hecha con arcilla obtenida por levigación según el método *Schloessing* de 10 grs. de tierra y que llevada a 1000 cc. dió por pesada grs. 0.012 de arcilla dió un enturbiamiento relativo de 500, lo que corresponde a un enturbiamiento absoluto de 0.0648.

De manera, que si hacemos la relación para el primer caso de 0,12 : 0,0616 y para el segundo de 0,12 a 0,0648 dan dos valores, res-

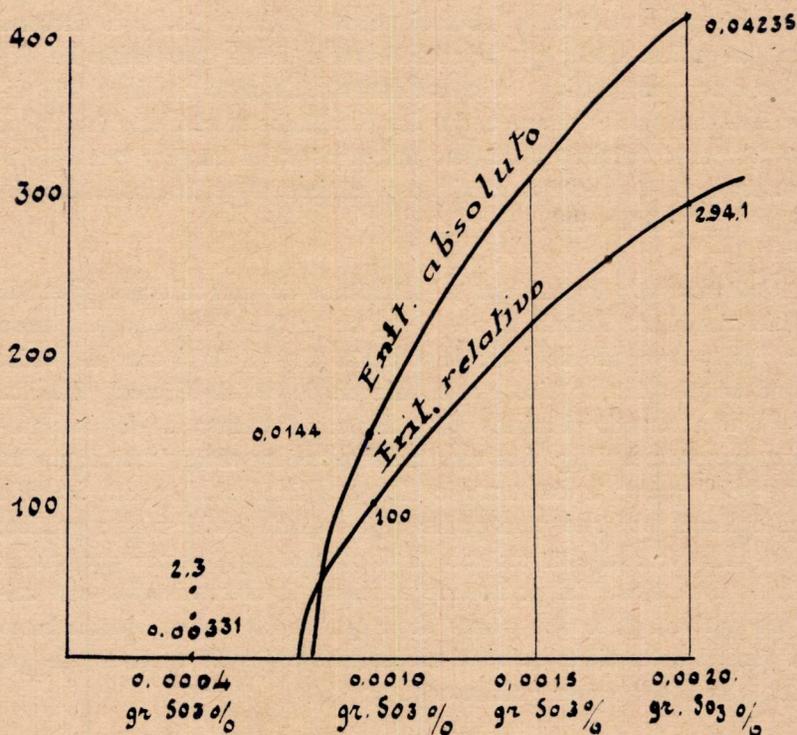


Gráfico 23. — SO<sub>3</sub> de Ba SO<sub>4</sub>.

pectivamente, de 1,94 y 1,85. Hemos multiplicado al porcentaje 0,012 de arcilla primitivo por 10 para llevar a 1000 que es el volumen que se acostumbra llevar la levigación con agua por medio del método *Schloessing*. Como vemos, ambos valores se acercan mucho y podemos adoptar el factor 1,85 desde que ha sido encontrado con la arcilla proveniente de la tierra. De manera, que *multiplicando el enturbiamiento absoluto por el factor 1,85 nos da el contenido de arcilla en 1000 cc. de líquido y que corresponde a 10 grs. de suelo.*

*Ejemplo de determinación nefelométrica de arcilla en una tierra, mediante el método antes descripto.* — Cinco gramos de tierra pasada por el tamiz de 1 mm., son colocados en una cápsula pequeña y se agregan 10 cc. de agua destilada, se agita con una varilla de vidrio que tenga goma en su extremidad, se esperan 10 segundos y se decanta el líquido sobre una probeta de 500 cc. Se repite tantas veces ésta operación, hasta que el agua agregada y transcurridos los 10 segundos quede completamente clara. Se diluye a 500 cc., se agita fuertemente y llena la probeta de 50 cc. del nefelómetro. Se hace la lectura del enturbiamiento relativo empleando la luz de comparación No 4 y el filtro de luz L2 y da una lectura en el tambor izquierdo de 22 que corresponden a un enturbiamiento relativo de 454,5. El del prisma es de 111,1, de manera que el enturbiamiento absoluto es de 0,0585 que multiplicado por el factor 1,85 da 0,108 grs. de arcilla para los 5 gramos de tierra. Multiplicado por 200 éste resultado se tendrá el tanto por mil de arcilla.

Como se ve este método da muy buenos resultados y el error que puede producirse empleando un mismo factor para todos los enturbiamientos absolutos es pequeño. Errores considerables están descartados, por cuanto las cantidades de arcilla en las tierras no difieren en proporciones tan considerables que puedan ocasionar grandes errores al aplicar un mismo factor.

Como se ve este método permite abreviar la operación, pues la determinación de arcilla, según el método de *Schloessing*, lleva varios días y aplicando nuestro procedimiento puede hacerse en dos horas.

#### CONCLUSIONES

1ª El fotómetro Zeiss-Pulfrich, puede ser considerado como un espectrofotómetro muy especial, en donde pueden elegirse algunas zonas del espectro de acuerdo a la coloración de la sustancia a experimentar;

2ª Sirve muy bien para las determinaciones colorimétricas, con la ventaja de que para cada sustancia se puede operar con una longitud de onda determinada;

3ª El fotómetro Zeiss-Pulfrich, con determinados agregados, puede ser empleado como nefelómetro, con la ventaja de que se puede hacer variar la luz de comparación de acuerdo al grado de enturbiamiento y la coloración del líquido.

OBRAS CONSULTADAS

- AUDIVERT, R. París, 1922. *Action de la lumière sur les suspensions.*
- BEER, AUGUST, Berlín. 1857. *Grundriss der Photometrischen calcüles.*
- DAMIANOVICH, H. y WILLIAMS, A. P. Bs. As. 1925 *La espectrofotometría ultravioleta como método de examen del mecanismo de ciertas reacciones químicas y como método de determinación cualitativa y cuantitativa.*
- CHWOLSON, C. H. *Tratado de Física*, tomo IV. Trad. del ruso por J. B. DE AGUILAR Barcelona, 1927.
- CHEMICAL ABSTRACTS. Años 1920 a 1931.
- MARTIN W. D. Toronto, 1922. *The relation between light-absorption and light scattering for liquids.*
- NOVELLI, A. Bs. As. 1929. *Empleo de reactivos orgánicos en la caracterización de aniones y cationes.*