

D0-F
2973

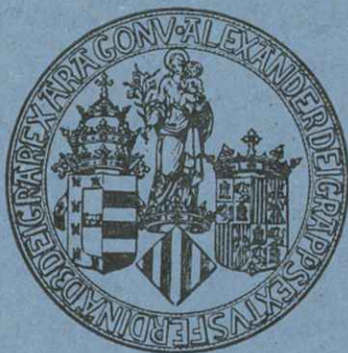
TESIS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

DOÑA M.^a DOLORES CLIMENT MORATÓ

(Doctora en Ciencias)

CROMATOGRAFIA DEL GRUPO
AS, SB Y SN

(TESIS DOCTORAL)



INSTITUTO DE PUBLICACIONES, INTERCAMBIO CIENTIFICO
Y EXTENSION UNIVERSITARIA

1971

A-67.241

Cromatografía del grupo As, Sb y Sn

(TESIS DOCTORAL)

Por DOÑA M.^a DOLORES CLIMENT MORATÓ

Doctora en Ciencias



HU 10-F/2973

D. 142386

L. 1296425

TRIBUNAL

PRESIDENTE: *Ilustrísimo señor don Francisco de A. Bosch Ariño.*

Catedrático de Química Analítica. Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia.

VOCALES: *Don José Beltrán Martínez.*

Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valencia. Director de la tesis doctoral.

Don Fernando Burriel Martí.

Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.

Don José María Viguera Lobo.

Catedrático de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia.

Don Juan Bautista Vericad Raga.

Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

Esta Tesis, que fue presentada y defendida en fecha 10 de junio de 1970, obtuvo la calificación de "Sobresaliente *cum laude*".

Publicación en extracto de la Tesis, autorizada por la Facultad de Ciencias de Valencia, de acuerdo con lo prescrito en el artículo 9.º del Decreto de 24 de junio de 1954.

V.º B.º:

Dr. José Beltrán

INTRODUCCION

Conocidas las ventajas de las técnicas cromatográficas para la separación de cationes metálicos hemos abordado en nuestro estudio como problema central el de la separación de los dos estados de oxidación del Sn. De los datos acumulados en la bibliografía, se deduce que en general las diferencias entre los valores de R_f del estaño (II) y del estaño (IV) son muy pequeñas. Así, por ejemplo, se pueden consultar tablas como las de la obra de Duval: "Traitè de Microanalyse Minerale", vol. IV, págs. 252-253 (1957), en las que llaman la atención las pequeñas diferencias que aparecen para ambos iones con una gran variedad de eluyentes. Esto mismo lo observaremos en la mayor parte de los trabajos de la bibliografía.

Sin embargo con frecuencia no se adoptan medidas para evitar la autoxidación del Sn (II) durante los procesos cromatográficos, por lo cual es posible que muchos de los valores de los R_f del Sn (II) dados en la bibliografía correspondan realmente al Sn (IV) formado durante el proceso cromatográfico.

Se han sometido a revisión un considerable número de eluyentes propuestos por diferentes autores, y hemos llegado a la conclusión de que efectivamente en la mayoría de los casos se produce la oxidación del Sn (II) por el oxígeno del aire, que puede disminuirse considerablemente mediante la adición de inhibidores a los eluyentes, particularmente ortonitrofenol.

También hemos llegado a la conclusión de que en la mayoría de los casos las dificultades de separación del Sn (II) y del Sn (IV) nacen de la formación de aductos entre ambos estados de oxidación, lo que hace que los resultados de la cromatografía dependan mucho de la proporción inicial entre el Sn (II) y el Sn (IV), al menos, si como es completamente general, se trabaja con disoluciones de cloruros, en medio ácido.

Otra conclusión importante de nuestro estudio se refiere al uso de la ditizona como reactivo de identificación del estaño en cromatografía. Aun cuando la bibliografía indica que la ditizona es reactivo "recomendado" para el Sn (II) "únicamente", y que el Sn (IV) no da reacción, hemos comprobado que tanto el Sn (II) como el Sn (IV) dan reaccio-

nes coloreadas con la ditizona, que pueden confundirse, y cuya aparición depende del pH, siendo normal que en las condiciones habituales de la cromatografía, el Sn (II) produzca una reacción de decoloración y el Sn (IV) dé una coloración violeta, habitualmente atribuida al Sn (II). Este resultado es por tanto completamente opuesto a todo lo consignado en la bibliografía.

Por último, se han estudiado las técnicas de cromatografía circular, por permitir eluciones muy rápidas y se han aplicado todas las observaciones anteriores.

Como en los esquemas de separación analítica es frecuente que junto a los iones del Sn se presenten los de As y Sb, hemos incluido sistemáticamente en nuestro estudio las separaciones correspondientes a las mezclas de estos iones, tanto binarias como ternarias.

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

Procedimos a realizar un estudio sistemático de la bibliografía concerniente a las separaciones cromatográficas del Sn II y el Sn IV ampliándolo a las separaciones del As, Sb y Sn.

Los resultados de esta revisión se han condensado en los cuadros siguientes, en los que junto a los autores, los eluyentes recomendados, los valores de R_f y la conservación del Sn II se indican las modificaciones que hemos introducido y los resultados así conseguidos.

Autor	Cationes a sep.	Eluyente estudiado	Conservación Sn ⁺⁺	Valores de R _f	Modificaciones introducidas	Resultados y observaciones
Qureshi	Sn ⁺⁺ Sn ⁺⁴	n-butanol 1v. HCl 4 M 1v./ac. acético 1v./acetona 1v	Se conserva si la elución es de 15 minutos	Sn ⁺⁺ 0'66 Sn ⁺⁴ 0'86	a) Eluciones de muestras húmedas y de corta duración. b) Elución de muestras húmedas de dos horas de duración. c) Elución de muestras secas.	R _f del Sn ⁺⁺ , 0'69. Sn ⁺⁴ 0'86. Valores variables. Se aproximan el Sn ⁺⁺ y Sn ⁺⁴ .
Qureshi	Sb ⁺⁺⁺ Sb ⁺⁵ Sn ⁺⁺	Agua 1v./ácido acético 1v./acetato de etilo 1v.	No se conserva	Sn ⁺⁺ 0'78	Intentamos separar el Sn ⁺⁺ y el Sb ⁺⁺⁺ del Sn ⁺⁺⁺ . La conservación del Sn ⁺⁺ con 0.nitrofenol.	No se separa el Sn ⁺⁺ del Sn ⁺⁺⁺ . R _f = 0'74.
Pollard Mc Omie Elbeih	Sn ⁺⁺ Sn ⁺⁴	n-butanol 25 c.c. ácido nítrico 2 M 25 c.c./acetil acetona 1 %	Se conserva parcialmente 3 horas	Sn ⁺⁺ 0'82 Sn ⁺⁴ 0'81	Eluyente butanol/ácido nítrico 2 M/acetato de etilo 5 %.	No se separa el Sn ⁺⁺ del Sn ⁺⁴ . R _f Sn ⁺⁺ , 0'6 a 0'7. R _f Sn ⁺⁴ , 0'7 a 0'8.

Autor	Cationes a sep.	Eluyente estudiado	Conservación	Valores de R_f	Modificaciones introducidas	Resultados y observaciones
Stefanovic	As+++ Sb+++ Sn++	Acido tartárico 4 gr./n-butanol 60 c.c./metanol 20 c.c./agua 20 c.c.	No se conserva las 21 horas que dura la elución	As+++ 0'61 Sb+++ 0'39 Sn++ 0'75	Elución de muestras ácidas de Sb y Sn. Elución de muestras de Sb y Sn neutralizadas con NH_3 gaseoso. Elución de muestras de As+++ Sb+++ y Sn++ neutralizadas con NH_3 (g).	No se separan. Se separan; R_f del Sn++ 0'75, y del Sb+++ 0'21. Se conserva en parte el Sn++ hasta 6 h. por la acción antioxidante del ácido tartárico. Separación: R_f Sb+++ 0'25 As+++ 0'58 Sn++ 0'65
Lederer Qureshi Khan	As+++ Sb+++ Sn++	Acido tartárico 4 gr./n-butanol 20 c.c./agua 20 c.c.	Afirmar que no se obtienen resultados reproducibles	Variables	No se logra una fase homogénea en el eluyente. Otro eluyente de composición ácido tartárico 1 gr./butanol 20 c.c./agua 5 c.c. Muestras neutralizadas con NH_3 (g) de As+++ , Sb+++ y Sn++ .	Se logra fase homogénea. Separación: R_f As+++ 0'45 Sb+++ 0'03 y Sn++ 0'32. Se conserva el Sn++ hasta 6 u 8 horas sin oxidación total.

Autor	Cationes a sep.	Eluyente estudiado	Conservación Sn++	Valores de R _t	Modificaciones introducidas	Resultados y observaciones
Qureshi	Sn++ Sb+++	Isopropanol 10v. HCl 3M 1v. HNO ₃ 3M 1v.	No se conserva	Sb+++ 0'61 Sn++ 0'90	Se recomienda este eluyente para dar una separación entre los diferentes estados de oxidación de metales. Elución de muestras húmedas 30 minutos. Elución muestras secas 30 minutos.	Intentamos separar el Sb+++ del Sn++ No hay separación, y el Sn++ no se conserva. No se conserva el Sn++ el Sb+++ se fija en el origen con cometa anterior.
Qureshi	Sn++ Sb+++	Anisol 1v./ácido fórmico 1v.	Se conserva	Sn++ 0'26 Sb+++ 0'54	Modificando la acidez del eluyente isopropanol 10v./HC10, 5M, 1v./HNO ₃ 0'5M 1v. Muestras secas.	El Sn++ se conserva con 0.nitrofenol. R, del Sn++, 0'65, y del Sb+++ 0'00 cometa. No se separa el Sn++ del Sn+4. Se confirman los resultados: R, Sn++, 0'25; Sn+4, 0'20, y Sb+++ 0'52.

PARTE EXPERIMENTAL

I. SEPARACION Sn II, Sn IV

Las conclusiones alcanzadas experimentalmente son las siguientes:

1) Se han sometido a estudio una serie de eluyentes constituidos por ácido acético/acetona/butanol/ácido clorhídrico, variando la concentración de este último, habiendo observado que un eluyente constituido por: butanol/ácido acético/acetona/agua 1:1:1:1 da separaciones del Sn II y del Sn IV relativamente buenas, en experiencias de corta duración, pero que se caracterizan por una gran variabilidad de valores de R_f del Sn II y del Sn IV que disminuyen con el tiempo, pero con considerable aproximación de los R_f del Sn II y del Sn IV.

La máxima diferencia para experiencias de 15 minutos de duración es R_f Sn II = 0'62 y para el Sn IV R_f = 0'84.

2) La estabilización del Sn II se puede conseguir mediante ortonitrofenol, pero esta adición hace disminuir las diferencias de R_f entre el Sn II y Sn IV en experiencias de corta duración y no mejora esta separación en experiencias de duración larga.

3) La acidez de las muestras tiene gran influencia en la marcha de la cromatografía; si las muestras se neutralizan con amoníaco el Sn II y el Sn IV quedan fijos en el origen y no se logra ninguna separación.

4) El uso de concentraciones pequeñas de HCl en el eluyente entre 0'5 y 0'1 M permite obtener valores de R_f mucho más constantes desde el comienzo de las eluciones.

Las variaciones observadas en función de la concentración del HCl son relativamente pequeñas. Los mejores resultados son los que se obtienen con un eluyente formado por: butanol/ácido acético/acetona/ácido HCl 0'5 M, 1:1:1:1 con el que los valores de R_f del Sn II aparecen en una franja estrecha en las proximidades de 0'8 y los del Sn IV alrededor de 0'6.

5) Con respecto al eluyente de Qureshi preparado con HCl 4 M debemos señalar que se ha producido una inversión de la posición relativa del Sn II y del Sn IV, y los valores son mucho más constantes en función del tiempo.

6) En experiencias de larga duración y en presencia de ortonitrofenol se ha observado que las manchas correspondientes al Sn II se desdoblan frecuentemente; en este caso una de las manchas corresponde al Sn II, mientras la otra contiene junto al Sn II, Sn IV; sólo en aquellos casos en que el Sn II excede de una cierta proporción mínima con respecto al Sn IV aparecen dobles manchas. Si el Sn IV está en exceso, todo el Sn II queda junto al Sn IV. La interpretación de estos hechos se consigue suponiendo la formación de aductos del Sn II y del Sn IV (fig. 1); dichos aductos se conocen a través de trabajos de Davidson Browne y Craig y de Robins y Overfield.

Aunque la estequiometría de los aductos puede ser función de las condiciones de acidez y de la concentración de las disoluciones utilizadas, explica perfectamente los fenómenos de formación de dobles manchas y, en consecuencia, implica una dificultad para la separación total de los dos estados de oxidación del Sn.

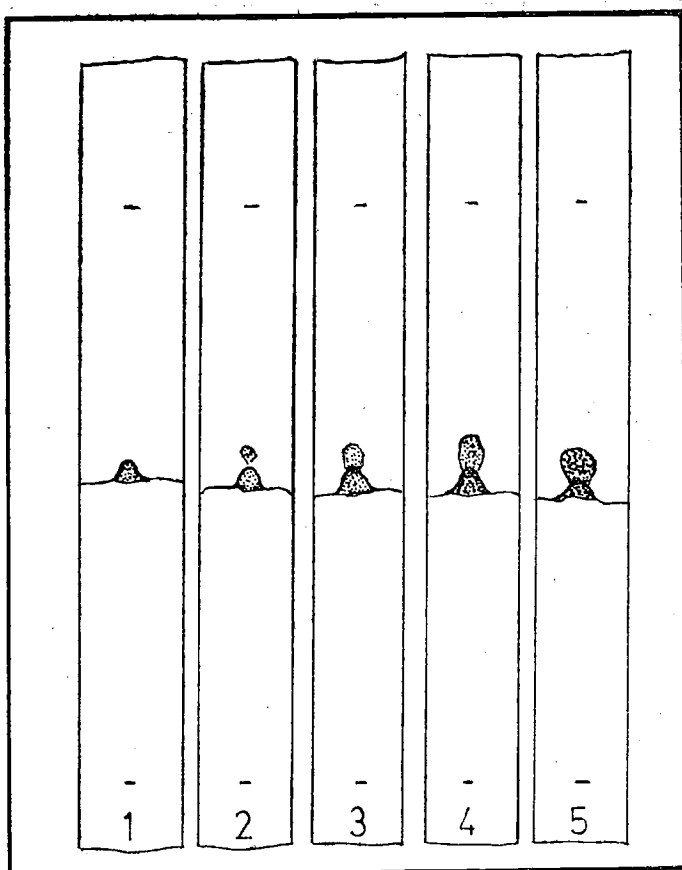


Figura 1. Cromatogramas de muestrás de Sn II y Sn IV en distintas proporciones: 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1. Eluyente n-butanol/acetona/ácido acético/HCl 0'5 M. 1:1:1:1. En la tira 1 todo el Sn II está junto al Sn IV; en la tira 5 se aprecia la separación del exceso.

II. SEPARACIONES DE As, Sb y Sn

Hasta ahora hemos estudiado la separación cromatográfica del sistema formado por los iones Sn(II) y Sn(IV). Dada la frecuencia con que estos iones aparecen junto a los correspondientes del As y el Sb, existen numerosos trabajos en la bibliografía que tienen como objeto la separación del Sn(II) de los mismos.

La autoxidación del Sn(II) seguirá produciéndose en estos sistemas, por lo cual muchas de las separaciones descritas en la bibliografía no corresponderán realmente a la separación de los estados inferiores de oxidación de los cationes, por lo que respecta al Sn.

En los capítulos siguientes estudiamos los eluyentes que han sido propuestos en la bibliografía para el estudio del grupo Sn-As-Sb, introduciendo las modificaciones necesarias que garanticen la conservación del estado de oxidación inferior del Sn (sin que sea posible excluir la presencia de algo de Sn(IV)).

II a. SEPARACIONES DE Sn Y Sb

Eluyente: isopropanol/ácido clorhídrico/ácido nítrico

Al estudiar eluyentes formados por isopropanol, ácido clorhídrico y ácido nítrico, semejantes al de Qureshi, se han obtenido los siguientes resultados:

1. La separación del Sn (II) y el Sb (III) se logra de forma óptima con eluyentes de composición: Isopropanol (20 V), ácido clorhídrico 3 M (1 V), ácido nítrico 3 M (1 V) y agua (1 V) o (0'5 V).

2. La presencia simultánea de ácido clorhídrico y ácido nítrico es absolutamente necesaria para la separación del Sn (II) y el Sb (III) mediante eluyentes de este tipo.

Durante la cromatografía se forma una banda correspondiente al ácido nítrico que va seguida de la del clorhídrico mucho más amplia. El Sn aparece en la banda del HNO_3 , mientras que el Sb queda detrás en la del HCl. Si se elimina el HNO_3 los dos cationes se superponen. Con muestras secas el Sb (III) queda en el origen y el Sn (II) tiene R_f 0'65.

Eluyente: butanol/ácido clorhídrico

1. La separación del Sn II y el Sb III mediante el eluyente butanol-ácido clorhídrico, únicamente se logra cuando la concentración del clorhídrico en el eluyente es inferior a 0'1 M.

2. La neutralización de las muestras con NH_3 fija el Sb III en el origen, mientras el Sn II emigra con el frente ácido.

3. La técnica que da resultados óptimos es la de neutralización seguida de elución con un eluyente preparado con butanol y HCl, aproximadamente 0'05 M. Los valores de R_f son Sb (III) 0'00 Sn (II) 0'36:

II b. SEPARACIONES DE As, Sb Y Sn

Eluyente: ácido tartárico/n-butanol/metanol/agua

1. Las separaciones de As III, Sb III y Sn II mediante el eluyente de Stefanovic, presentan una falta de reproducibilidad de resultados que se puede atribuir a las diferencias de acidez de las muestras.

2. Basta neutralizar la acidez por medio de amoníaco gaseoso antes de la elución para lograr buenas separaciones.

3. Aunque la reproducibilidad de los resultados mejora por permanencia de hora y media en atmósfera de amoníaco seguida de desecación, esta técnica conduce a la autooxidación del Sn II; conviene reducir a 5 minutos el tiempo de permanencia en amoníaco y a otros 5 el de desecación. La adición de o.nitrofenol favorece la conservación del Sn II.

4. Aplicando esta técnica se logran buenos resultados. Los valores de R_f del grupo son:

$$\text{As III} = 0'58 \quad \text{Sb III} = 0'25 \quad \text{Sn II} + \text{Sn IV} = 0'65$$

Eluyente: ácido tartárico/n-butanol/agua

1. Una confusión en la bibliografía ha hecho que diversos autores hayan utilizado como eluyente de Stefanovic el formado por ácido tartárico-butanol-agua, habiendo llegado a la conclusión de que no se obtienen resultados reproducibles en la separación mediante el mismo de los estados inferiores de oxidación del Sn, Sb y As.

2. Hemos comprobado que la falta de reproducibilidad de los resultados obtenidos procede de la acidez variable de las muestras, y del tratamiento de las mismas antes de la elución. La neutralización

con vapores de amoníaco permite eliminar la acidez libre con lo que se obtienen resultados reproducibles, destacando el que el Sb (III) queda junto al origen.

3. La autoxidación del Sn (II) aunque menos pronunciada que en otros eluyentes (lo que pone de manifiesto una cierta acción antioxidante del ácido tartárico), es lo suficientemente intensa para hacer necesaria la adición de nitrofenol al eluyente.

4. Los valores de R_f , obtenidos con tiras sometidas a previa neutralización con vapores de NH_3 , son Sb (III) 0'03, Sn (II) + Sn (IV) 0'32, As (III) 0'45 apareciendo una delgada mancha correspondiente a Sn (II) con R_f 0'25.



III. REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN DE LOS CATIONES

Para revelar los cromatogramas se puede utilizar el SH_2 como reactivo general del grupo.

El Sn se identifica a veces mejor con morina, reactivo más sensible y para diferenciarlo en estado de Sn(II) se puede utilizar una disolución de ácido fosfomolibdico en acetona. La producción del color azul es instantánea. Esto permite diferenciarlo del Sb(III), que solo da coloraciones azules con gran lentitud.

Los aductos de Sn(II) - Sn(IV) que se forman frecuentemente durante las cromatografías también dan coloración azul con el ácido fosfomolibdico. Por ello, esta reacción que demuestra la presencia de Sn(II), no excluye la de Sn(IV) asociado con el primero.

También podemos utilizar la ditizona (difeniltiocarbazona). Da con el As(III) color amarillo intenso y con el Sb(III) color púrpura. En cuanto a las reacciones con el Sn, reiteraremos que como ya dijimos en la introducción, uno de los resultados más interesantes de nuestro trabajo es el haber descubierto que las reacciones del Sn(II) y del Sn(IV) con la ditizona dependen de la acidez, siendo completamente diferente el comportamiento observado del descrito en la bibliografía. En obras tan autorizadas como la de Macek se indica que la ditizona es reactivo recomendado para el Sn(II) solamente, con el que da coloración violeta.

La realidad es que en las condiciones de acidez que se establecen en los cromatogramas, el Sn(II) decolora la disolución verde oscura de ditizona mientras que el Sn(IV) da color violeta. Los resultados que hemos observado se concretan en las siguientes conclusiones:

1. La reacción del Sn(II) y del Sn(IV) con la ditizona depende del pH del medio.
2. En disolución ácida el Sn(IV) da coloración violeta hasta pH 3, siendo particularmente intensa a pH próximo a 1. A pH más alto no da coloración.
3. La reacción del Sn(II) con la ditizona es una reacción de deco-

loración en medio ácido hasta pH 4. A pH superior y particularmente a partir de pH 6 el ion Sn(II) da coloración violeta.

4. Las eluciones de muestras de Sn(II) y de Sn(IV) parten de muestras ácidas (para evitar la hidrólisis) y se realizan con eluyentes que contienen también ácidos. De aquí que para poder interpretar los resultados de la reacción con ditizona sea indispensable conocer el pH de las zonas en que se encuentran las manchas del Sn después de las eluciones.
5. Mediante un electrodo de vidrio de superficie se ha realizado un estudio sistemático de la distribución de la acidez en los cromatogramas obtenidos a partir de muestras ácidas de cloruros de Sn en sus dos estados de oxidación (fig. II), comprobando que el pH del frente ácido en que se encuentra el Sn está comprendido entre 1 y 2, lo que nos permite afirmar que las coloraciones violeta que se observen serán debidas al Sn(IV). Este hecho implica que como en la bibliografía se da como reacción del Sn(II) la aparición de una coloración violeta, si durante una elución el Sn(II) sufre oxidación y se convierte totalmente en Sn(IV), al usar ditizona como reactivo de identificación la autooxidación pasará desapercibida por error.

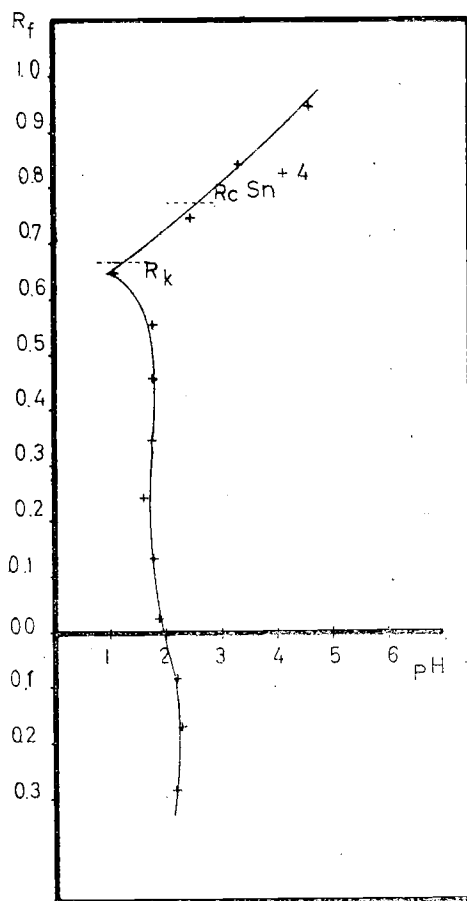
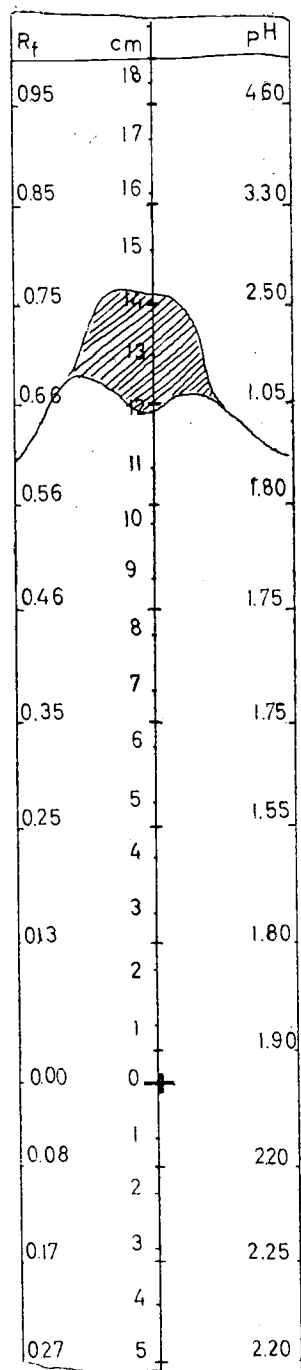


Figura II. Variación del pH a lo largo de una tira, en función de los valores de R_f , destacando el R_c y R_k de una muestra de Sn IV.

IV. CROMATOGRAFIA CIRCULAR

La cromatografía radial tiene una serie de ventajas sobre otras técnicas, entre las que destacan su rapidez y su extraordinaria capacidad para lograr separaciones.

Tiene como característica opuesta a todos los demás métodos cromatográficos que las zonas al extenderse el eluyente en lugar de hacerse más anchas se estrechan, se hacen más delgadas y nítidas y con ello las superposiciones disminuyen. Se atribuye esta propiedad al hecho de que la disolución que se eluye se hace cada vez más diluida a medida que progresa la elución y la velocidad de flujo lineal del eluyente se hace cada vez menor a medida que se aleja la zona del punto inicial.

Cuando las muestras se aplican en forma de sectores circulares, la longitud de éstos aumenta con el desarrollo y, en consecuencia, las bandas se hacen cada vez más estrechas, puesto que contienen una cantidad determinada de muestra eluida. Por otra parte constituye otra ventaja el que puedan eluirse simultáneamente varias muestras, particularmente usando la técnica de Kawerau, consistente en trazar cortes radiales sobre el papel circular, que separen unos sectores de otros. Las muestras se aplican mediante un capilar adaptado a un compás con el que se describen arcos de circunferencia de unos quince milímetros de radio.

IV a. SEPARACION DE Sn II Y Sn IV

Uno de los trabajos más recientes es el de P. B. Janardhan y A. Paul, que resumen los datos obtenidos anteriormente por otros autores, aplican la cromatografía circular como técnica de trabajo rápida y eficaz. Utilizan como reactivo de identificación del Sn II el ácido fosfomolibdico, con lo cual comprueban la permanencia del Sn II después de la elución.

Hemos repetido los ensayos de Janardhan y col., utilizando como papel cromatográfico Schleicher Schüll 2040 b lavado por ácidos, y como eluyentes los descritos por los mencionados autores como más eficaces; por ejemplo, la mezcla en volúmenes iguales de acetato de etilo y salicilato de metilo; aun cuando se dan valores bien diferenciados de R_f para el Sn II y Sn IV lo cierto es que no hemos conseguido separar ambos iones en dos anillos independientes.

El uso del ácido fosfomolibdico como reactivo de identificación del Sn II no permite diferenciar al Sn II del aducto (Sn II + Sn IV). Como resultado general de nuestras experiencias podemos afirmar que el comportamiento general es el siguiente:

El Sn II siempre contiene algo de Sn IV, bien procedente de la muestra original o de su oxidación durante la elución.

La formación de aductos hace que el Sn II retenga al menos parcialmente Sn IV, y que si la proporción de éste no excede de la correspondiente a la contenida en el aducto, no se pueda separar. En todo caso la separación es sólo parcial, de acuerdo con las siguientes conclusiones:

1. En la separación del Sn (II) y el Sn (IV), por cromatografía circular, mediante eluyentes constituidos por acetato de etilo y salicilato de metilo en diversas proporciones no se consigue una solución de continuidad entre los anillos del Sn (II) y el Sn (IV).

2. La proporción en que se encuentran el Sn (II) y el Sn (IV) en la muestra influye en esta separación. Las experiencias realizadas permiten afirmar que la cantidad de Sn (IV) que aparece como segundo

anillo es la sobrante con respecto a la que queda retenida por el Sn (II) en forma de aducto.

3. La concentración total de Sn influye en la bondad de las separaciones, que resultan más nítidas si las disoluciones son concentradas (0'4 M en vez de 0'2 M).

IV b. SEPARACIONES DE As, Sb Y Sn

El eluyente tartárico-butanol-agua:

1. Permite la separación por cromatografía circular de Sb (III) - As (III) y Sn (II).

2. Con muestras de cloruros, previamente neutralizadas con amoníaco gaseoso, el Sb (III) tiene un R_f que es aproximadamente 0'03, y forma un segundo anillo muy fino que aparece superpuesto al del As (III) (R_f entre 0'53 y 0'64). Por último el Sn (II) da origen a un doble anillo formado por Sn (II) + Sn (IV) (R_f entre 0'64 y 0'82) y por Sn (II) en exceso (R_f entre 0'82 y 0'89) (fig. III b).

3. La adición de ortonitrofenol al eluyente disminuye la formación de Sn (IV) (fig. III a).

Con el eluyente tartárico-butanol-metanol-agua:

1. Se logra una buena separación del As (III), Sb (III) y Sn (II).

2. En muestras previamente neutralizadas mediante NH_3 gaseoso, el Sb (III) tiene un R_f entre 0'25 y 0'28 y no forma doble anillo. El As (III) se presenta con R_f entre 0'52 y 0'57. El Sn (II), entre 0'57 y 0'60, y, por último, el anillo del Sn (II) + Sn (IV) se extiende entre R_f 0'60 y 0'67.

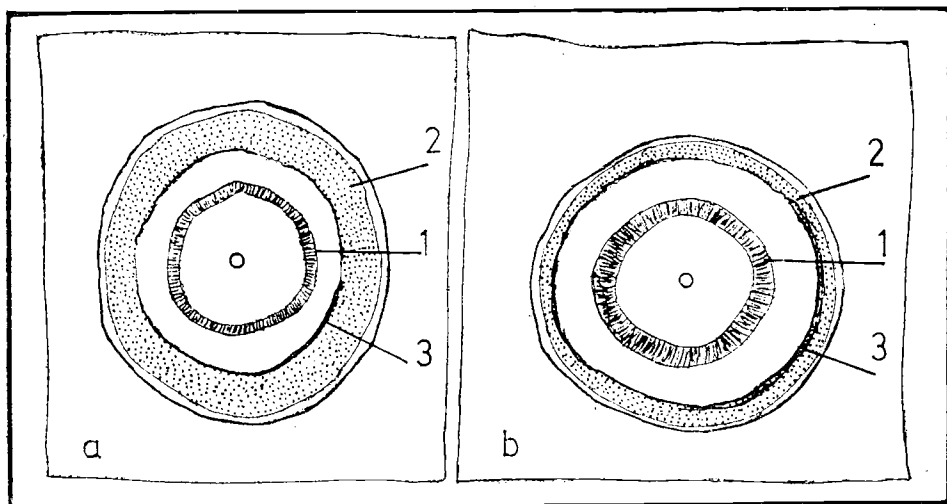


Figura III. Cromatografía circular de Sn II + Sn IV. Eluyente de Stefanovic: Acido tartárico/n-butanol/metanol/agua.

a) Anillo 1, aducto Sn II + Sn IV. Anillo 2, exceso de Sn II. Anillo 3, vestigios de Sn IV procedente de la oxidación del Sn II. El eluyente y la muestra contienen o.nitrofenol.

b) Elución idéntica a la a) pero en ausencia de o.nitrofenol, la amplitud del aducto es mayor y la del Sn II en exceso menor.

BIBLIOGRAFIA

(correspondiente al extracto)

- M. Qureshi y M. A. Khan, *J. Chromatography*, 8. 276-278. 1962.
- M. Qureshi y M. A. Khan, *J. of Chromatography*, 34.222. 1968.
- M. Qureshi y M. A. Khan, *Chemist Analyst*, vol. 56, 3-44. 1967.
- F. H. Pollard, J. F. W., Mc. Omie y I. I. M. Elbeih, *J. Chem. Soc.* 101, 466. 1951:
- G. Stefanovic, T. Janjic y R. Cronjevic, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, 20 343. 1955.
- Lederer, *Anal. Chim. Acta* 13-350. 1955.
- Lederer E. y Lederer M., *Chromatography*, 1955.
- Davidson, Browne y Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, 73. 1950. 1951.
- Paul Robbins y Overfield, *West Virginia Academy of Sciences*, 242. 1966.
- P. B. Janardhan y A. Paul. *Separation Science*, 2, 5, 597. 1967.
- Hais Macek. *Paper Chromatography*, 754. 1963.
- Sandell, *Colorimetric det. of traces of metals*, 854. 1965.





10001296425

Biblioteca Humanitats