

# DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALUMINIO CON ALUMINON EN PRESENCIA DE HIERRO (\*)

C. S. BRAVO ALVAREZ y  
R. DIAZ CADAVIECO (\*\*) (\*\*\*)

## *Introducción*

En la determinación de pequeñas cantidades de aluminio rara vez se está libre de la interferencia del hierro puesto que estos dos elementos invariablemente se presentan juntos.

Se han propuesto varios métodos para eliminar esta interferencia, pero ninguno es completamente satisfactorio. Corrientemente se emplean métodos muy laboriosos, de larga duración, por medio de los cuales el hierro se separa precipitándolo con cupferron u otros agentes precipitantes.

En la búsqueda de procedimientos rápidos y a la vez exactos, que permitan determinar pequeñas cantidades de aluminio en presencia de hierro en una proporción cien a doscientas veces mayor, hemos encontrado que Chenery (1) introduce el ácido tioglicólico para formar con el hierro un complejo incoloro en las condiciones de formación de la laca aluminio-aluminón, o sea  $\text{pH} = 4,0$  y calentamiento a b.m. durante 4 minutos. En las condiciones fijadas por dicho autor se pueden determinar hasta  $10 \mu\text{g}$  de aluminio en presencia de  $200 \mu\text{g}$  de hierro, con exactitud de  $5,3\%$ .

Comoquiera que la utilización del aluminón como reactivo colo-

(\*) Trabajo leído en la sesión del 7-10-64.

(\*\*) Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

(\*\*\*) Agradecemos al Consejo de Desarrollo Científico la ayuda económica que nos ha proporcionado.

rimétrico ha sido bastante discutida, especialmente en cuanto al pH más conveniente para la formación y estabilidad de la laca, y las opiniones son a veces contradictorias; y por otra parte en los estudios realizados hasta el momento no se ha tenido en cuenta la influencia de la concentración de reactivo y el tiempo de calentamiento, entre otras variables, cuando la determinación de aluminio con aluminón se hace en presencia de hierro y ácido tioglicólico, hemos efectuado un estudio espectrofotométrico de las principales variables que influyen en la determinación del aluminio con aluminón en presencia de ácido tioglicólico a fin de fijar las condiciones óptimas para que tal determinación se pueda realizar rápidamente con un error mínimo y en condiciones reproducibles.

### *Material y métodos*

*Aparatos:* Espectrofotómetro Beckman modelo DU, empleando cubetas de vidrio Pyrex de 1 cm. de espesor.

Potenciómetro Beckman modelo G, con electrodos de vidrio y calomelanos, este último como electrodo de referencia.

### *Soluciones empleadas*

*Solución de aluminio* de concentración 24,57 mg/ml, preparada a partir de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la cual fue standarizada gravimétricamente (2). A partir de ella y por dilución se prepararon los standards empleados en el trabajo.

*Solución de hierro (III)* de concentración 10,0 mg/ml, preparada a partir de alambre de hierro Merck p.a., disolviendo en  $\text{HClO}_4$  y oxidando con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por dilución se prepararon los standards utilizados en el trabajo.

*Aluminón:* Se disolvieron separadamente 0,5 g de aurintricarboxilato de amonio, 10,0 g de goma acacia, 133,3 g de acetato de amonio; se mezclaron luego con 126 ml de HCl concentrado y se filtró completando el volumen hasta un litro.

*Acido tioglicólico:* Se empleó solución al 1% preparada a partir de ácido tioglicólico de 80% de pureza.

*Procedimiento:* Se miden los  $\mu\text{g}$  de aluminio a determinar, se agrega el ácido tioglicólico, luego la solución de Fe(III) y por último se añade la solución de aluminón. Se calienta a b.m. hirviendo

para desarrollar el color durante 20 minutos, se enfría con agua corriente a temperatura ambiente, se afora a volumen constante (25 ml) y se lee en el espectrofotómetro a  $530\text{ m}\mu$  la densidad óptica frente a un blanco de reactivo o reactivo y ácido tioglicólico, según el tipo de experiencia.

### *Resultados experimentales*

1.—*Espectros de absorción:* Se han medido los espectros de absorción del complejo aluminio-aluminón, del aluminón solo y del complejo hierro-aluminón, desde  $\lambda = 330\text{ m}\mu$  hasta  $\lambda = 700\text{ m}\mu$ , a  $\text{pH} = 4,0$ . Mientras no se advierta lo contrario la formación del complejo se favorece calentando a b.m. hirviendo durante 4 minutos, dejando enfriar lentamente 90 a 120 minutos, y leyendo a continuación las densidades ópticas. De los resultados que aparecen en la Figura 1 se puede observar que el aluminón y el complejo aluminio-aluminón presentan un máximo de absorción a  $\lambda = 530\text{ m}\mu$ , mientras que el complejo hierro-aluminón presenta máximos a  $\lambda = 340\text{ m}\mu$  y  $\lambda = 520\text{-}560\text{ m}\mu$ .

Análogamente se han medido los espectros de absorción: a) de la laca aluminio-aluminón formada en presencia de ácido tioglicólico, b) de una mezcla de hierro-aluminón-ácido tioglicólico, y c) del reactivo (aluminón). Las medidas se han hecho a  $\text{pH} 4,0$ . Los resultados se pueden ver en la Figura 2. Resalta inmediatamente la débil absorción del complejo hierro-aluminón en presencia de ácido tioglicólico (curva III) lo que hace suponer que eligiendo adecuadamente las condiciones, se pueda eliminar totalmente la pequeña absorción que presenta dicho complejo.

2.—*Influencia de la concentración de ácido tioglicólico:* Se realizaron varias series de experiencias a fin de estudiar la  $D = f[\text{Fe(III)}]$ , manteniendo constante la concentración de ácido tioglicólico dentro de cada serie, pero variándola de una serie a la siguiente. Esto se hizo en ausencia y en presencia de aluminio, pero siempre a  $\text{pH} 4,0$  y realizando las medidas de densidad óptica frente a un blanco que tenía igual concentración de reactivo y de ácido tioglicólico que la muestra a medir. Las lecturas se efectuaron a  $\lambda = 530\text{ m}\mu$ . Los resultados se resumen en las Figuras 3 y 4.

El examen de las mismas pone de manifiesto que se puede eliminar totalmente la absorción del complejo hierro-aluminón para

concentraciones de Fe(III) = 160  $\mu\text{g/ml}$  ( $=2.86 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) y aluminón de  $2,1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , añadiendo 7,0 ml de solución de ácido tioglicólico, es decir, si hay presente en la solución una concentración de ácido tioglicólico de  $3,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

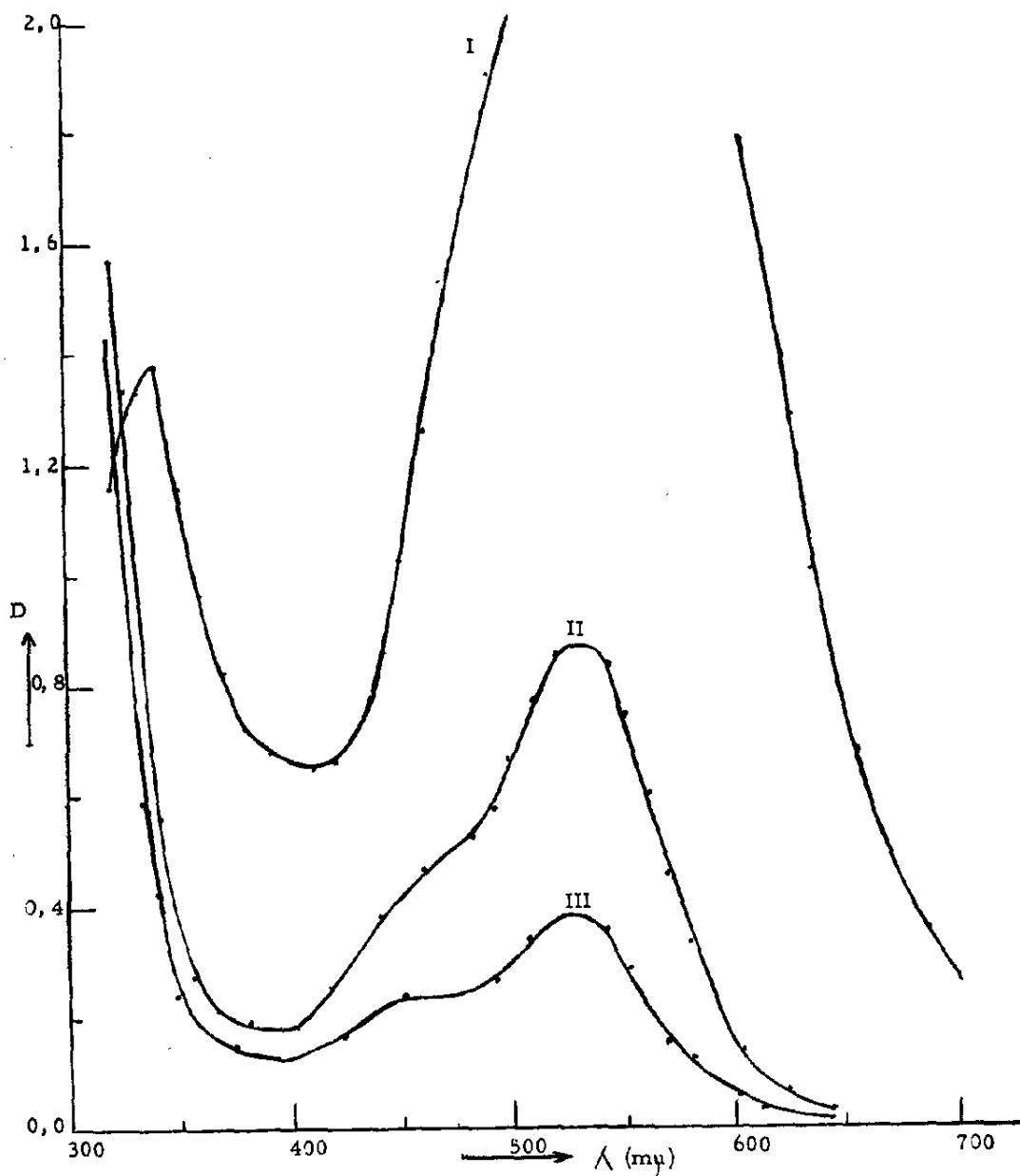


FIGURA 1

Espcetros de absorción: I.—Aluminón + Fe(III) medido frente a aluminón; II.—Aluminón + aluminio medido frente a agua; III.—Aluminón medido frente a agua. Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ . Concentración de Fe(III) = 20  $\mu\text{g/ml}$ . Concentración de aluminio = 1,0  $\mu\text{g/ml}$ .

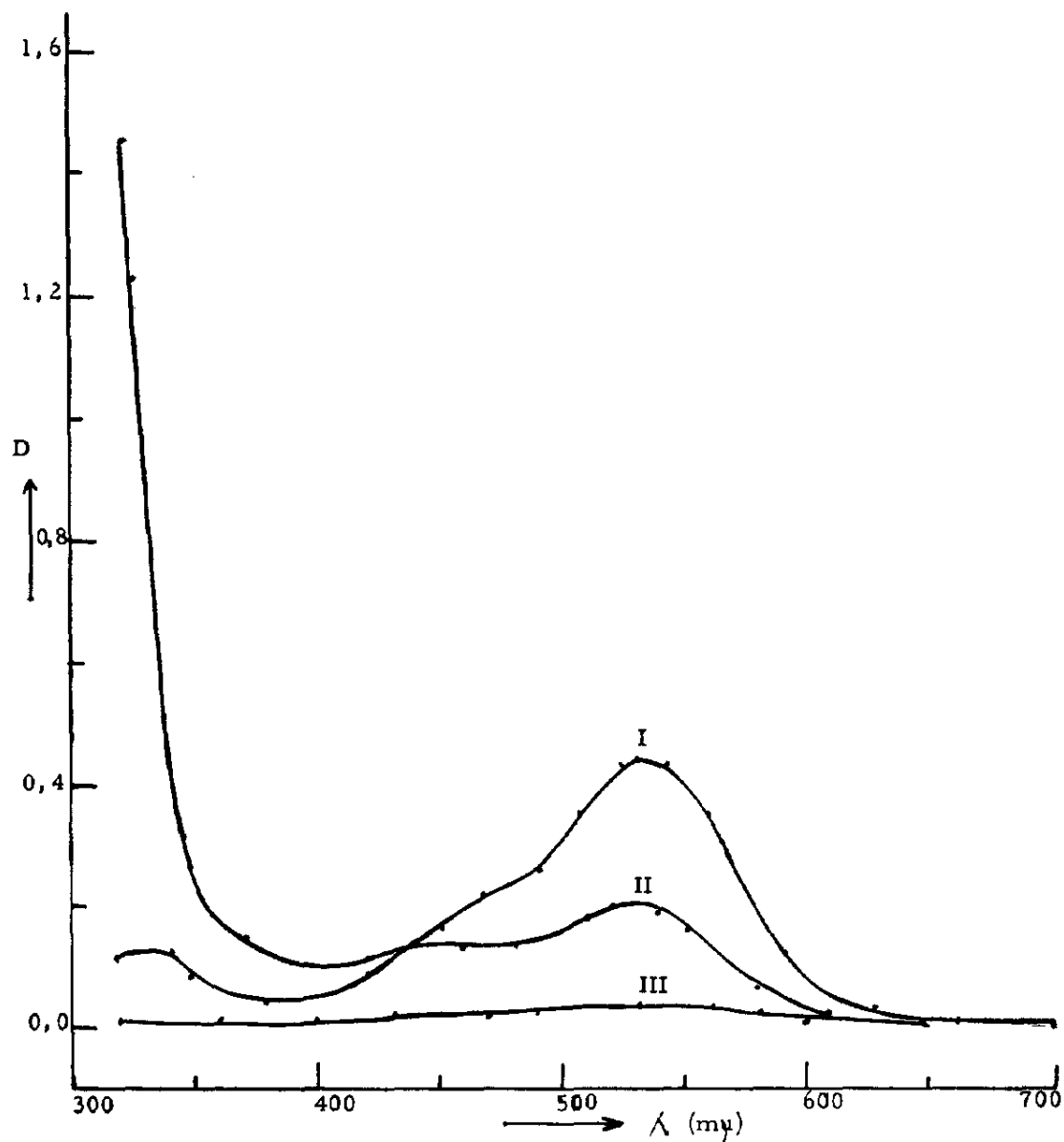


FIGURA 2

Espectros de absorción: I.—Aluminón + ácido tioglicólico medido frente a agua; II.—Aluminón + ácido tioglicólico + aluminio medido frente a aluminón + ácido tioglicólico; III.—Aluminón + ácido tioglicólico + Fe(III) medido frente a aluminón + ácido tioglicólico. Concentración de aluminio =  $1,0 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de Fe(III) =  $20 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Concentración de ácido tioglicólico =  $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

3.—*Influencia de la concentración del reactivo:* Se ha estudiado en presencia de ácido tioglicólico la cantidad óptima de aluminón que da lugar a la máxima formación de complejo aluminio-aluminón. En la Figura 5 aparecen los resultados obtenidos para concentracio-

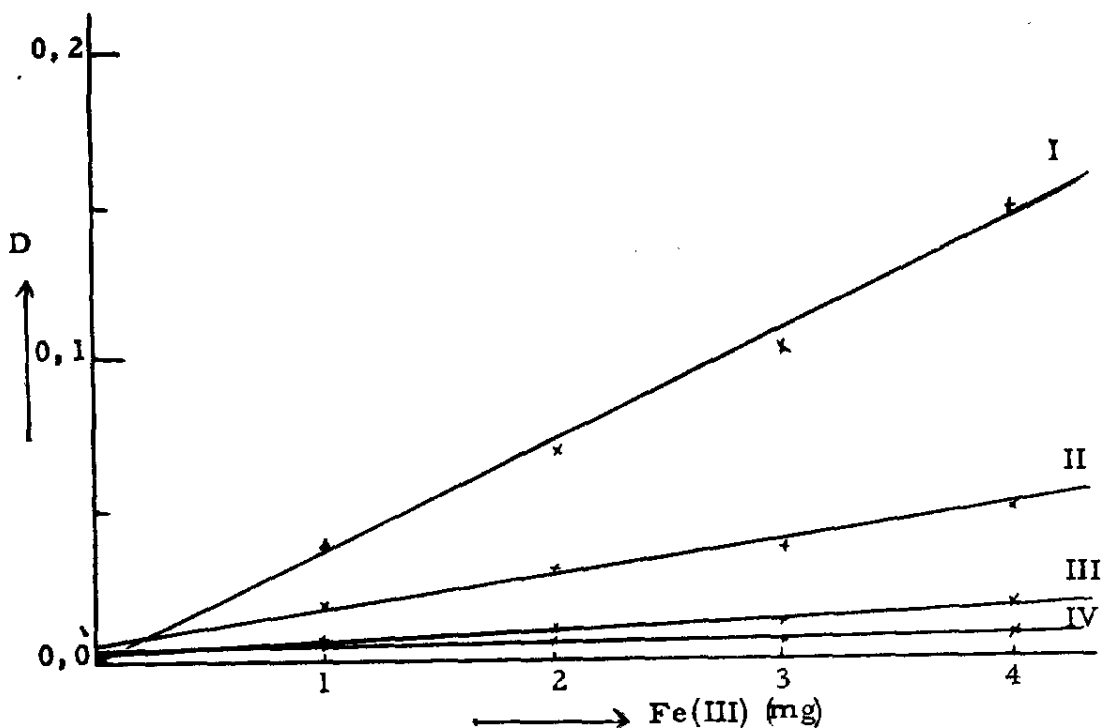


FIGURA 3

Influencia de la concentración de ácido tioglicólico, en ausencia de aluminio. Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, (5.0 ml). Acido tioglicólico empleado: I = 1.0 ml; II = 2.0 ml; III = 4.0 ml y IV = 6.0 ml.

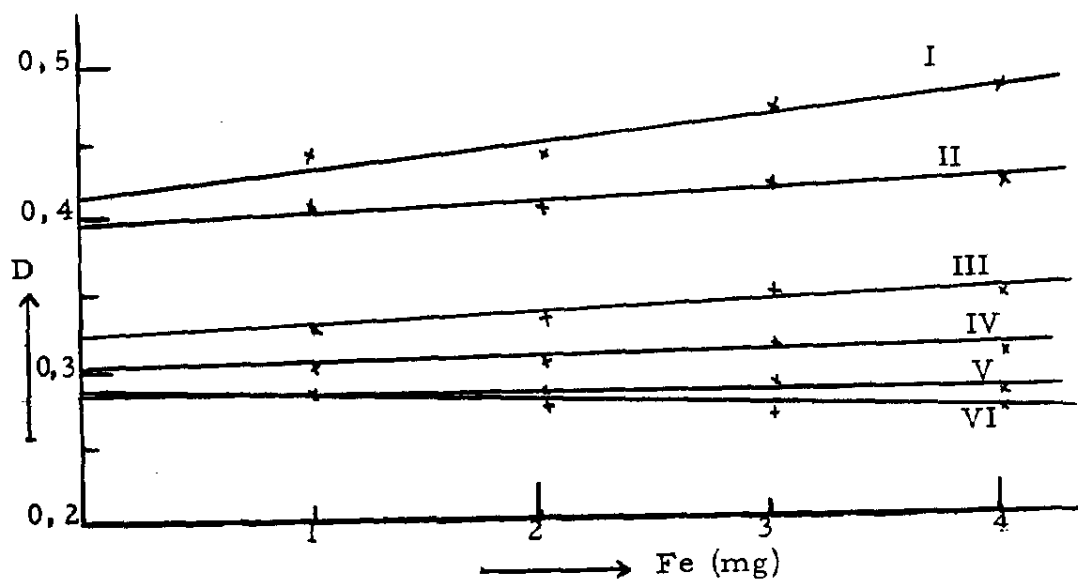


FIGURA 4

Influencia de la concentración de ácido tioglicólico, en presencia de aluminio. Concentración de aluminio =  $1,0 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, (5.0 ml). Acido tioglicólico empleado: I = 1.0 ml; II = 2.0 ml; III = 4.0 ml; IV = 6.0 ml; V = 7.0 ml y VI = 8.0 ml.

nes de aluminio de 0,25; 0,50 y 1,00  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . La cantidad de ácido tioglicólico añadido ha sido tal que la relación molar ácido tioglicólico aluminio se ha mantenido constante e igual a 143,3. La absorción de cada muestra se ha medido frente a un blanco particular que contenía igual cantidad de reactivo (aluminón) y ácido tioglicólico.

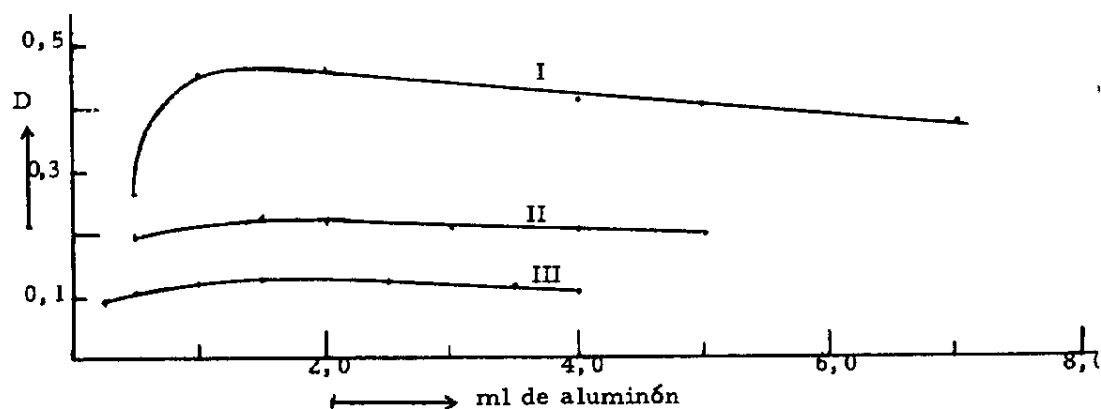


FIGURA 5

Influencia de la concentración de reactivo. Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M, (7,0 ml). Concentración de aluminio: I.—1,0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; II.—0,50  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; III.—0,25  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

Hemos elegido como concentración óptima de aluminón la aportada por 5,0 ml de reactivo que en 25 ml de volumen final da una concentración de  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, para concentraciones de aluminio iguales o inferiores a 1,0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

4.—*Influencia del tiempo de calentamiento*: Estas experiencias se han realizado en las siguientes condiciones: a) en ausencia de ácido tioglicólico, b) en presencia de ácido tioglicólico, y c) en presencia de ácido tioglicólico y Fe(III). Los resultados experimentales se resumen en las Figuras 6, 7 y 8, en donde se representan las densidades ópticas frente al tiempo de calentamiento en b.m. hirviendo. A continuación se enfría con agua corriente y se afora con agua bidestilada a 25 ml. Las medidas en el espectrofotómetro se hacen frente a un blanco que contiene el reactivo, o el reactivo y ácido tioglicólico, en el caso de que este último se agregue también a la muestra.

Se puede observar que un calentamiento a b.m. hirviendo de 20 minutos es suficiente para lograr valores máximos de densidad óptica a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$  correspondientes a la formación completa del complejo.

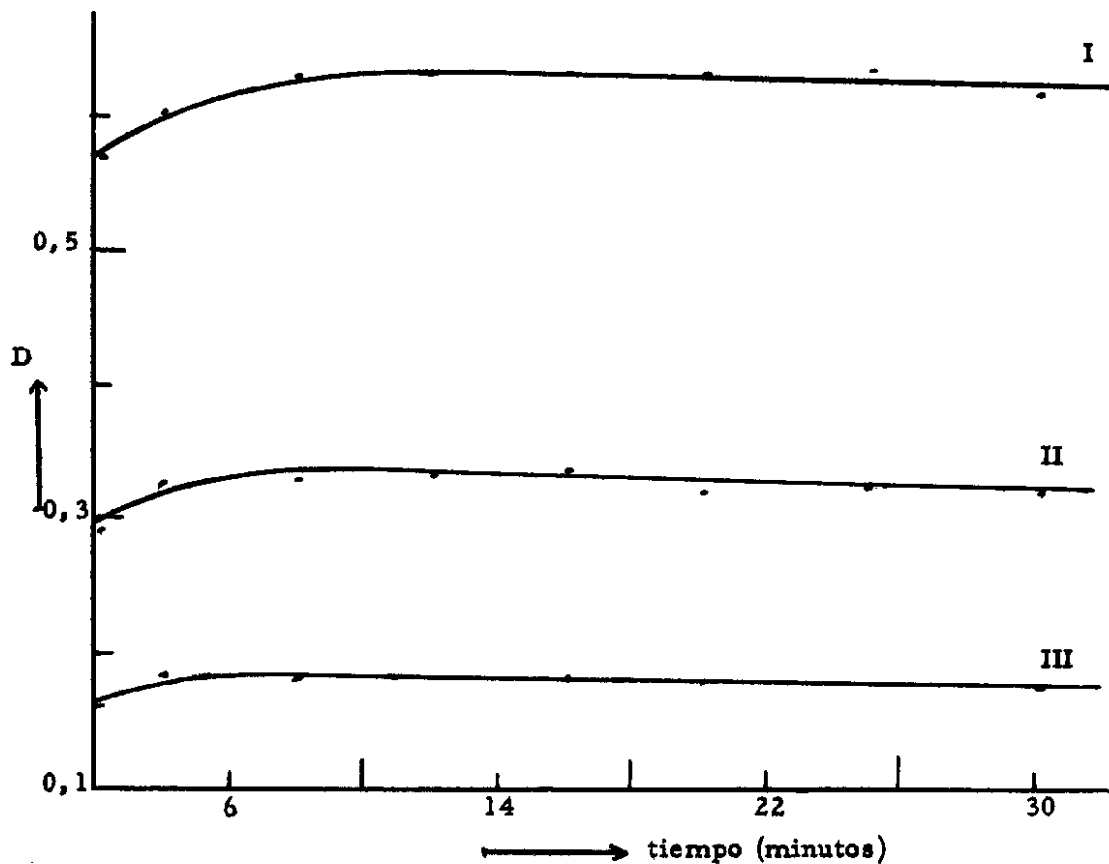


FIGURA 6

Influencia del tiempo de calentamiento en el desarrollo del color: A) En ausencia de ácido tioglicólico. Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, (5,0 ml). Concentración de aluminio: I.  $0,96 \mu\text{g/ml}$ ; II.  $0,48 \mu\text{g/ml}$ ; III.  $0,24 \mu\text{g/ml}$ .

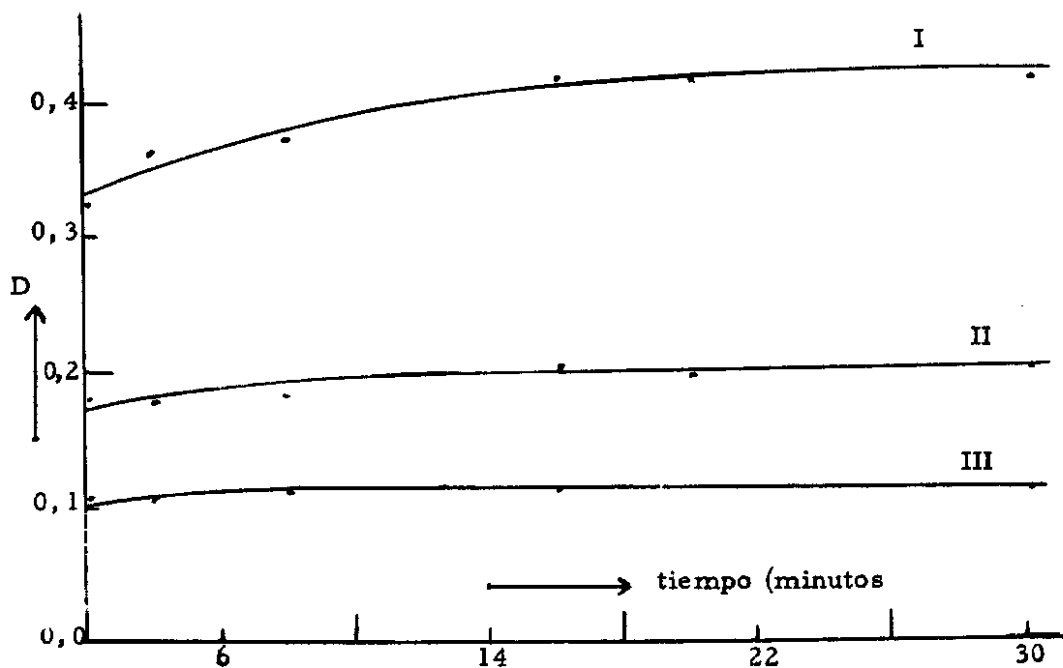


FIGURA 7

Influencia del tiempo de calentamiento en el desarrollo del color: B) En presencia de ácido tioglicólico. Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, (5,0 ml). Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M, (7,0 ml). Concentración de aluminio: I.— $0,96 \mu\text{g/ml}$ ; II.— $0,48 \mu\text{g/ml}$ ; III.— $0,24 \mu\text{g/ml}$ .



5.—*pH* óptimo: En las experiencias realizadas anteriormente el pH de la solución durante el desarrollo del color ha sido de 4,0 y los resultados obtenidos en esas condiciones han sido satisfactorios. Sin embargo, tiene interés conocer la forma de la curva  $D = f(\text{pH})$  para la reacción aluminio + aluminón en ausencia y en presencia de ácido tioglicólico y Fe(III), para determinar en ambos casos el pH óptimo para la formación de la laca, así como los límites de pH dentro de los cuales es máxima la formación de la misma.

En tal sentido se realizaron dos series de experiencias en las siguientes condiciones:

a) A 12,0 y 24,0  $\mu\text{g}$  de aluminio se añaden 5,0 ml de aluminón, se ajusta el pH con HCl o NaOH y se desarrolla el color en la forma indicada anteriormente; finalmente se afora a 25 ml y se lee la

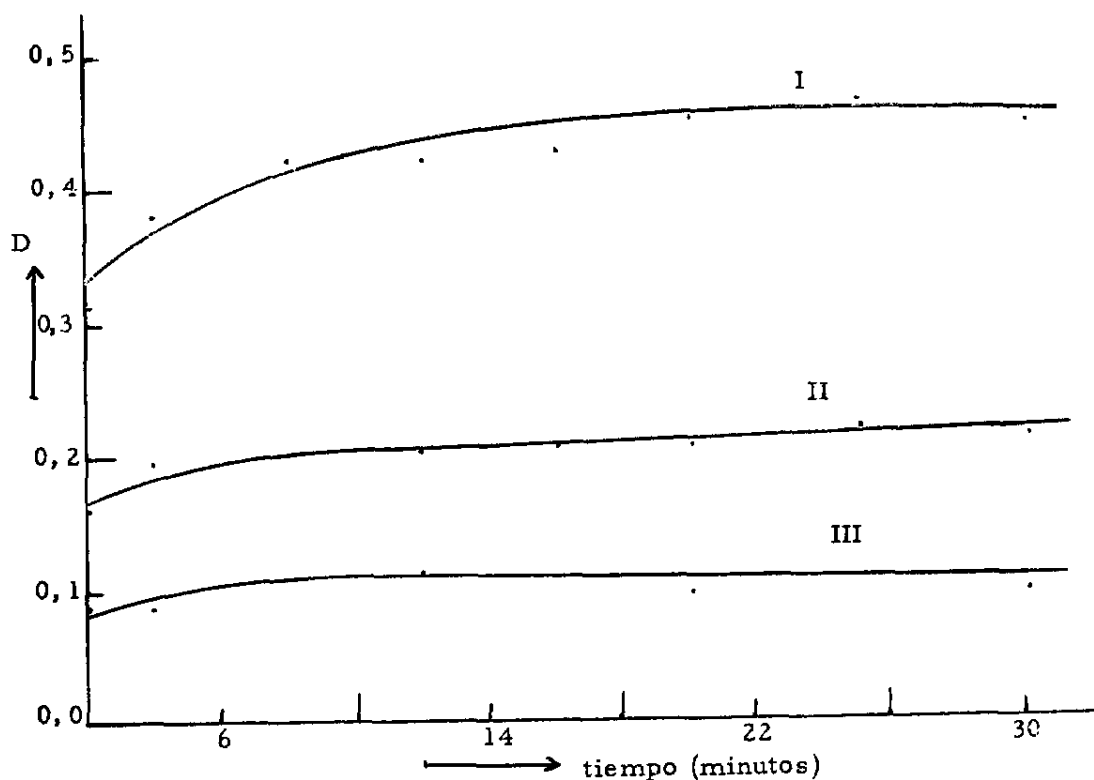


FIGURA 8

Influencia del tiempo de calentamiento en el desarrollo del color: C) En presencia de ácido tioglicólico y Fe(III). Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M, (5,0 ml). Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M, (7,0 ml). Concentraciones de aluminio y hierro: I.—0,96 y 160  $\mu\text{g}/\text{ml}$  respectivamente; II.—0,48 y 80  $\mu\text{g}/\text{ml}$  respectivamente; III.—0,24 y 40  $\mu\text{g}/\text{ml}$  respectivamente.

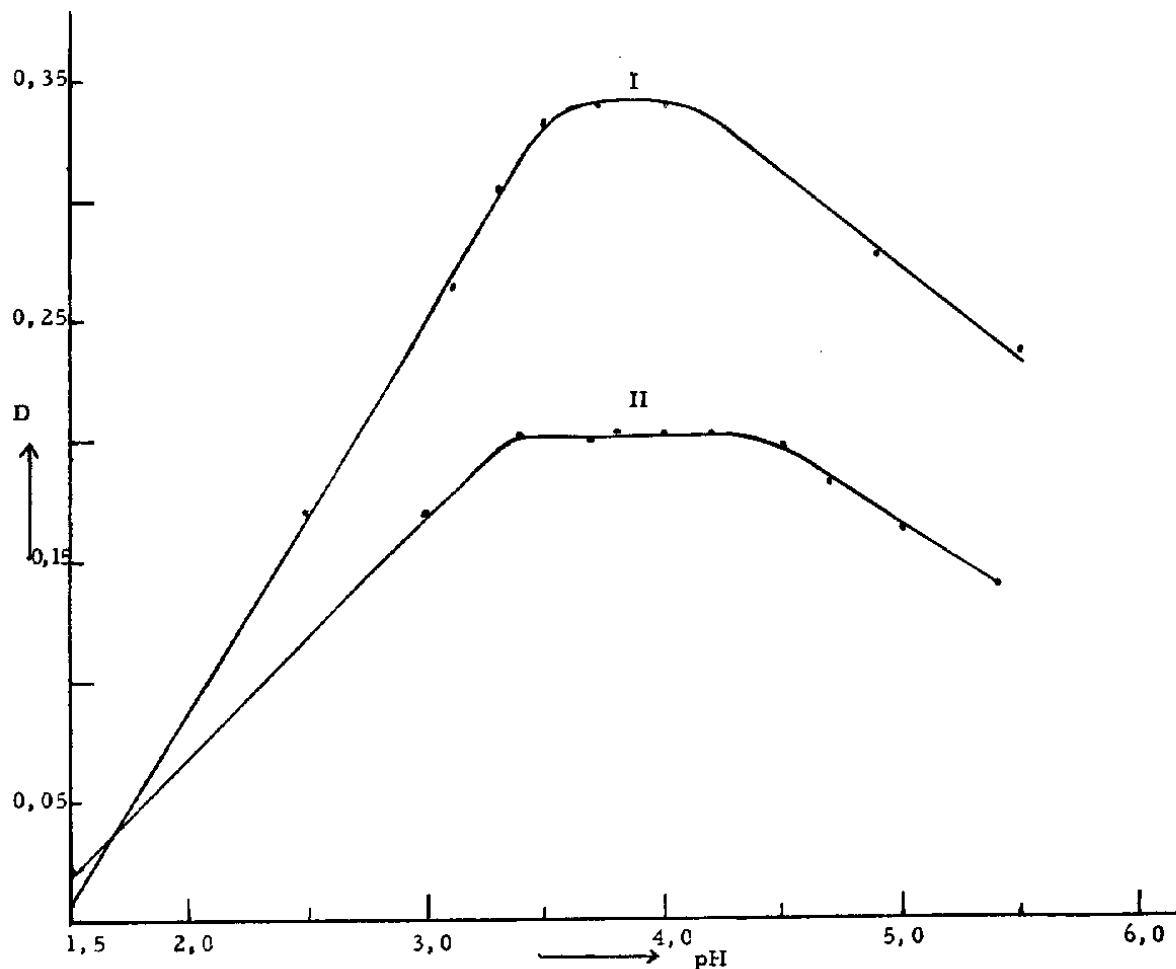


FIGURA 9

pH óptimo. Curvas I y II: Concentración de aluminio =  $0,48 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , (5,0 ml). Curva II: Concentración de Fe(III) =  $80 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , (7,0 ml).

densidad óptica a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ . Los resultados se representan en las Figuras 9 y 10, curva I.

b) A muestras que contienen  $12,0$  y  $24,0 \mu\text{g}$  de aluminio, y  $2.000$  y  $4.000 \mu\text{g}$  de Fe(III), respectivamente, se le añaden  $7,0 \text{ ml}$  de ácido tioglicólico y  $5,0 \text{ ml}$  de aluminón, ajustando el pH a los valores indicados en las Figuras 9 y 10, curva II, y se procede a desarrollar el color exactamente igual que en a).

Del examen de las gráficas se deduce que el pH óptimo para desarrollar el color de la laca aluminio-aluminón en presencia y en ausencia de ácido tioglicólico y Fe(III) está comprendido entre pH  $3,7-4,1$  y  $3,4-4,4$  para  $0,48 \mu\text{g/ml}$  de aluminio, y  $3,4-4,1$  y  $3,1-4,0$  para  $0,96 \mu\text{g/ml}$  de aluminio.

6.—*Estabilidad del reactivo y de la laca:* Estas experiencias se han realizado en las siguientes condiciones:

a) Un volumen de la solución de aluminón (3,12 ml) se diluyó en la relación 1:7, se calentó durante 20 minutos en b.m. hirviendo, se enfrió luego con agua corriente y se aforó a 25 ml. La densidad óptica fue medida a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$  ajustando el aparato con agua bi-distilada. Los resultados aparecen en la Figura 11, observando que a partir de las 24 horas el reactivo permanece estable por lo menos durante 7 días.

b) La estabilidad de la laca aluminio-aluminón se ha estudiado en ausencia y en presencia de hierro y ácido tioglicólico para dos concentraciones de aluminio y dos de hierro. Las medidas espectrofotométricas se han hecho a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$  frente a un blanco con igual concentración de reactivo.

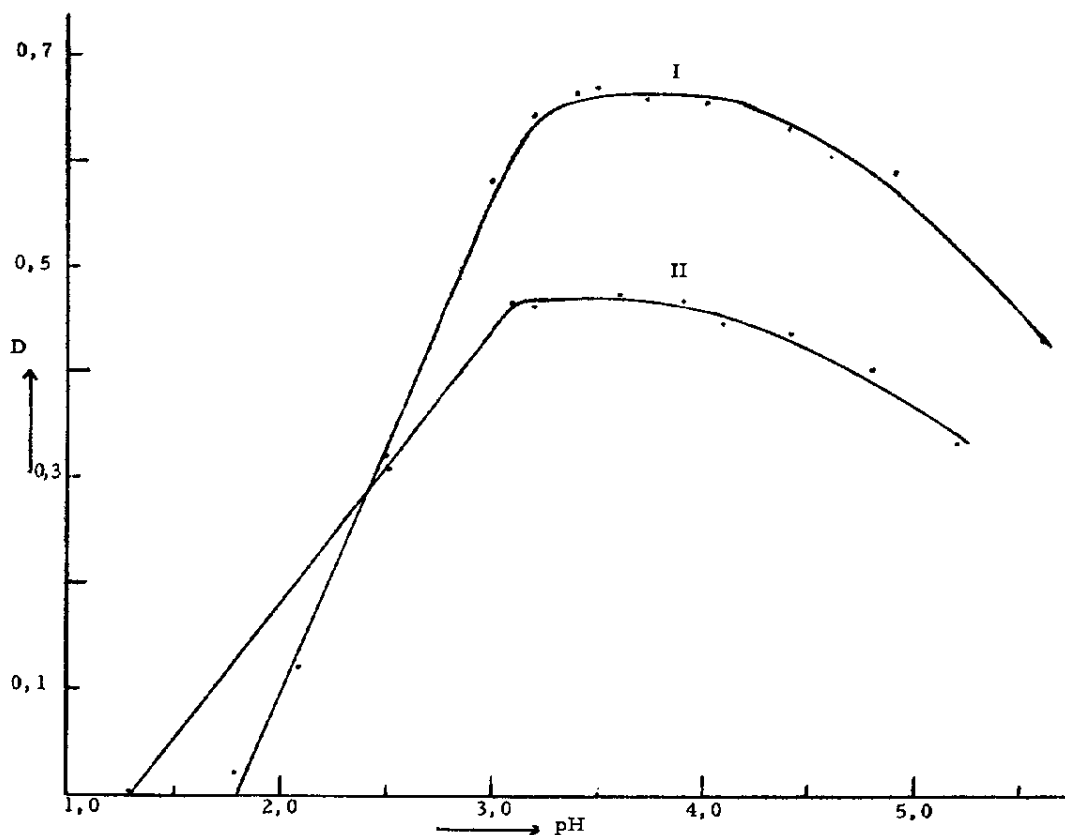


FIGURA 10

pH óptimo. Curvas I y II: Concentración de aluminio =  $0,96 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , (5,0 ml). Curva II: Concentración de Fe(III) =  $160 \mu\text{g/ml}$ . Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , (7,0 ml).

En la Figura 12 aparecen los resultados experimentales, deduciendo que el complejo aluminio-aluminón una vez formado es suficientemente estable unos 90 minutos.

7.—*Ley de BEER*. Se ha estudiado analítica y gráficamente la validez de la ley de BEER para cantidades de aluminio comprendidas entre 3,0 y 27,0  $\mu\text{g}$ , contenidas en un volumen final de 25 ml. En

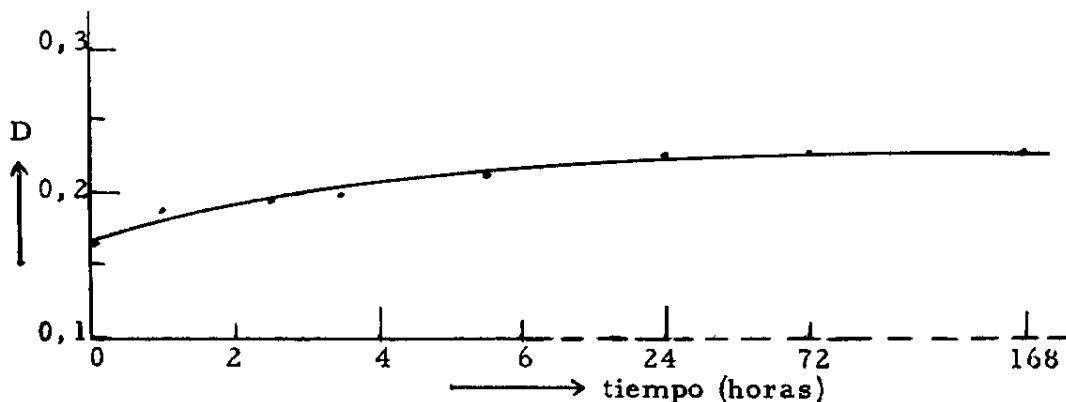


FIGURA 11

Estabilidad del reactivo. Aluminón diluido en la proporción de 1:7.

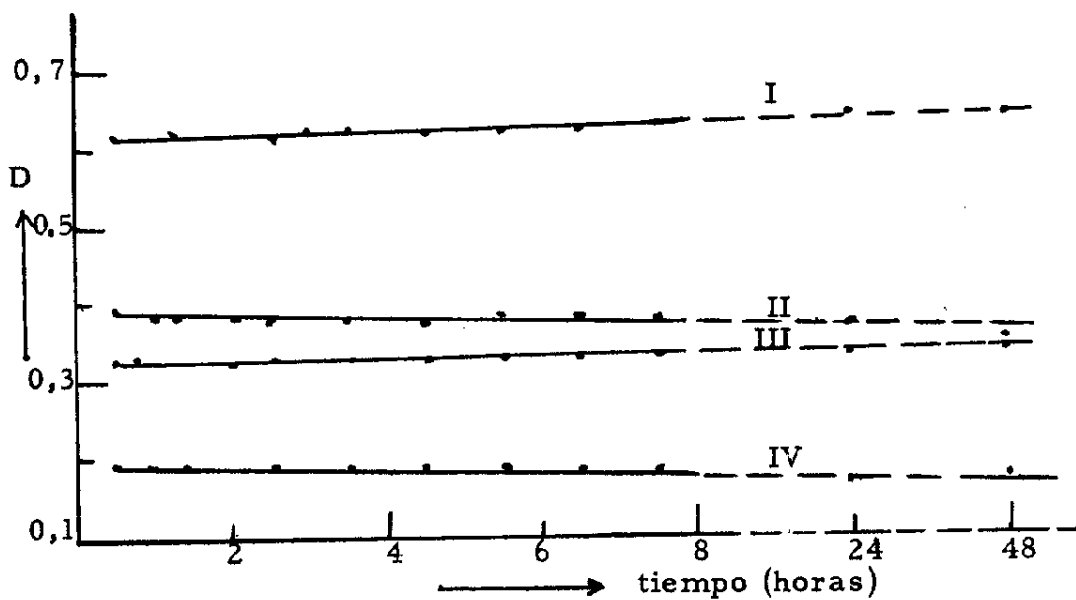


FIGURA 12

Estabilidad de la laca. Concentración de aluminón =  $2,1 \cdot 10^{-1}$  M, (5,0 ml). Concentración de ácido tioglicólico =  $3,0 \cdot 10^{-3}$  M, (7,0 ml). Concentración de aluminio: I y II = 0,96  $\mu\text{g/ml}$ ; III y IV = 0,48  $\mu\text{g/ml}$ . Concentración de Fe(III): II = 160  $\mu\text{g/ml}$ ; IV = 80  $\mu\text{g/ml}$ .

todos los casos se mantuvieron constantes las concentraciones de aluminón y ácido tioglicólico:  $2,1 \cdot 10^{-4}$  M y  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M respectivamente. El desarrollo del color se realizó en la forma indicada anteriormente, y las medidas de densidad óptica se efectuaron frente a un blanco que contenía igual concentración de reactivo y de ácido tioglicólico que las muestras. Los resultados experimentales se resumen en la Tabla I, y muestran que se cumple la ley de BEER con un error medio del 2,5% para concentraciones de aluminio entre 0,36 y  $1,08 \mu\text{g/ml}$  ( $9,0$  y  $27,0 \mu\text{g}$  en 25 ml).

TABLA I  
Ley de BEER

D exp.	$\mu\text{g Al/25 ml.}$	D = $16,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Al.}$ (.)	D calc.	Desviación (%)
0,063	3,0		0,050	- 20,6
0,116	6,0		0,100	- 13,7
0,160	9,0		0,150	- 6,2
0,201	12,0		0,201	0,0
0,248	15,0		0,251	+ 1,5
0,292	18,0		0,301	+ 3,0
0,348	21,0		0,351	+ 0,8
0,402	24,0		0,401	- 0,2
0,426	27,0		0,451	+ 5,8

(.) Ajuste efectuado por el método de los promedios.

TABLA II  
Precisión del método

Número	$\mu\text{g Al/ml}$	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X$	$d^2 \cdot 10^4$	s (.)
1	0,472	0,462	+0,010	1,00	0,007
2	0,460		-0,002	0,04	
3	0,456		-0,006	0,36	
4	0,456		-0,006	0,36	
5	0,460		-0,002	0,04	
6	0,472		+0,010	1,00	
7	0,472		+0,010	1,00	
8	0,460		-0,002	0,04	
9	0,456		-0,006	0,36	
10	0,460		-0,002	0,04	

(.) Error medio =  $s = \sqrt{\frac{d^2}{n - 1}}$

TABLA III  
Precisión del método

Número	µg Al/ml	$\bar{X}$	$d = \bar{X} - X$	$d^2 \cdot 10^4$	s (..)
1	0,940	0,946	-0,006	0,36	0,006
2	0,944		-0,002	0,04	
3	0,948		+0,002	0,04	
4	0,948		+0,002	0,04	
5	0,944		-0,002	0,04	
6	0,956		+0,010	1,00	
7	0,948		+0,002	0,04	
8	0,940		-0,006	0,36	
9	0,948		+0,002	0,04	
10	0,944		-0,002	0,04	

$$(\dots) \text{ Error medio} = s = \sqrt{\frac{d^2}{n-1}}$$

TABLA IV  
Exactitud del método

Número	Mét. gravim. µg Al/ml	Mét. espectr. µg Al/ml	Error (%)
1	0,480	0,472	1,6
2	0,480	0,460	4,1
3	0,480	0,456	5,0
4	0,480	0,456	5,0
5	0,480	0,460	4,1
6	0,480	0,472	1,6
7	0,480	0,472	1,6
8	0,480	0,460	4,1
9	0,480	0,456	5,0
10	0,480	0,460	4,1
11	0,960	0,940	2,1
12	0,960	0,944	1,7
13	0,960	0,948	1,2
14	0,960	0,948	1,2
15	0,960	0,944	1,7
16	0,960	0,956	0,4
17	0,960	0,948	1,2
18	0,960	0,940	2,1
19	0,960	0,948	1,2
20	0,960	0,944	1,7

Se ha calculado el coeficiente molecular de absorción de la laca aluminio-aluminón que es  $11,3 \cdot 10^3$  en presencia de una concentración de ácido tioglicólico  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M.

8.—*Precisión y exactitud.* La precisión y exactitud del método espectrofotométrico se ha estudiado aplicando la técnica propuesta anteriormente al análisis del contenido de aluminio de dos alícuotas de una solución patrón de aluminio que contenían 0,48 y 0,96  $\mu\text{g/ml}$  de aluminio, y 80 y 160  $\mu\text{g/ml}$  de Fe(III) respectivamente. Los resultados aparecen en las Tablas II y III.

La exactitud del método ha sido determinada comparando los resultados anteriores con el obtenido por gravimetría. Los resultados se resumen en la Tabla IV.

## D I S C U S I O N

El estudio de los espectros de absorción del aluminio, de la laca aluminio-aluminón y del hierro-aluminón, en ausencia y en presencia de ácido tioglicólico muestra que el reactivo y la laca aluminio-aluminón presentan espectros muy parecidos entre 320  $\text{m}\mu$  y 660  $\text{m}\mu$ , apareciendo en ambos una banda de máxima absorción a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ .

La adición de ácido tioglicólico no modifica apreciablemente el hábito de la curva, pero disminuye significativamente la intensidad de la absorción, reduciéndose casi a la mitad el máximo que presenta el reactivo a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ . No obstante, como la absorción que presenta el aluminón + ácido tioglicólico a dicha longitud de onda no se puede considerar despreciable, las medidas se hicieron frente a un blanco que contenía reactivo, o reactivo + ácido tioglicólico, en el caso de que este último se añadiese también a la muestra.

El complejo hierro-aluminón presenta un máximo de gran intensidad entre 500 y 560  $\text{m}\mu$ , el cual desaparece casi totalmente en presencia de ácido tioglicólico. Es impresionante la disminución que experimenta la intensidad de la absorción que pasa de un valor 0 de transmisión a 92,5%. No ha habido desplazamiento del máximo que presenta la laca aluminio-aluminón a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$  por la presencia de ácido tioglicólico.

Las cantidades de aluminio y hierro empleadas están en la relación 1:20, o sea, 1,0  $\mu\text{g/ml}$  de aluminio y 20  $\mu\text{g/ml}$  de hierro(III), y en estas condiciones no se ha eliminado totalmente la absorción debida al Fe(III).

El propósito inmediato fué eliminar la interferencia del hierro en la determinación de  $1,0 \mu\text{g/ml}$  de aluminio en presencia de  $160 \mu\text{g/ml}$  de Fe(III).

Las experiencias que se resumen en las Figuras 3 y 4 ponen de manifiesto que a lo largo de cada recta, en donde la concentración de ácido tioglicólico se mantiene constante, aumenta la absorción a medida que lo hace la concentración de Fe(III); pero este crecimiento de la absorción disminuye al pasar de una recta a otra de concentración más elevada de ácido tioglicólico. Y se encuentra que la concentración óptima de ácido tioglicólico para eliminar prácticamente la absorción del complejo Fe (III)-aluminón es  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , para concentraciones de Fe(III) hasta por lo menos  $160 \mu\text{g/ml}$  en presencia y en ausencia de  $1,0 \mu\text{g/ml}$  de aluminio.

Desde el primer momento se observó que el ácido tioglicólico producía una disminución de la absorción, tanto del reactivo como de la laca aluminio-aluminón, medida esta última frente a un blanco con reactivo y ácido tioglicólico de igual concentración que la muestra. Por consiguiente era necesario encontrar la concentración óptima de reactivo que produjese una máxima formación de laca. Las experiencias realizadas con concentraciones de aluminio de  $0,50$  y  $1,0 \mu\text{g/ml}$ , en presencia de ácido tioglicólico, indican que en estas condiciones la concentración óptima de reactivo para obtener valores de densidad óptica altos y estables es de  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Los espectros de absorción y el estudio de la concentración óptima de reactivo se han hecho favoreciendo la formación de la laca calentando a b.m. hirviendo durante 4 minutos, dejando enfriar lentamente entre 90 a 120 minutos, y finalmente aforando para hacer a continuación las lecturas en el espectrofotómetro.

Este procedimiento que ha dado a CHENERY (1) y a nosotros buenos resultados nos parece innecesariamente largo.

Otros autores han propuesto: calentar a  $90-100^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, dejando enfriar otros 10 minutos a temperatura ambiente para luego diluir y aforar (3, 4); hervir la muestra durante 5 minutos y dejarla enfriar a temperatura ambiente (5); calentar a  $80^\circ\text{C}$  durante 10 minutos o hervir 1 minuto (6); dejar la muestra a temperatura ambiente 15 minutos (7), y finalmente 10 minutos en b.m. hirviendo y enfriar con agua corriente 5 minutos (4).

En vista de esta situación se han realizado diversas experiencias



a fin de determinar el tiempo óptimo de calentamiento en b.m. hirviente, observando que si bien para el aluminio y el aluminón solos son suficientes 10 minutos, en cambio en presencia de ácido tioglicólico y cuando el aluminio está presente en concentración de  $0,96 \mu\text{g/ml}$  es aconsejable calentar a b.m. hirviente 20 minutos; esto es verdaderamente necesario en presencia de ácido tioglicólico y Fe(III), y dicho calentamiento no perjudica nada cuando el complejo se forma en ausencia de ácido tioglicólico, logrando de este modo la máxima formación del complejo.

Todas las experiencias se han hecho empleando como reactivo una solución compuesta de aluminón, goma acacia y acetato amónico. La adición de la goma acacia tiene por objeto estabilizar la laca aluminio-aluminón y el acetato amónico actúa como regulador del pH, ajustándolo a 4,0. Este valor de pH ha sido también utilizado por WINTER, THRUN y BIRD (6), pero CRAFT (3) propone que la formación del complejo tenga lugar a pH 5,2-5,3; mientras que ROLLER (7) establece que el color del complejo es mucho más sensible si el pH es 6,3.

Para aclarar esta situación, se ha estudiado la influencia de esta variable encontrando que el ácido tioglicólico no modifica fundamentalmente en nada el pH óptimo de formación del complejo, observando que más bien amplía los límites de pH dentro de los cuales es óptima la formación del mismo. También se deduce que no es recomendable trabajar a pH mayor que 4,0.

Las investigaciones realizadas por otros autores (3 y 4), señalan que la intensidad del color no es ni siquiera función lineal de la cantidad de aluminio presente. Sin embargo, una cuidadosa selección de las condiciones experimentales pone de manifiesto que en presencia de ácido tioglicólico y para concentraciones de aluminio comprendidas entre  $0,36$  y  $1,08 \mu\text{g/ml}$  se cumple la ley de BEER con un error medio de 2,5%. Asimismo, los datos de la Tabla I se ajustan a una recta de ecuación:

$$D = 15,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Al}/25 \text{ ml} + 0,018$$

con un error medio de 2,1%.

Finalmente se ha estudiado la estabilidad del reactivo y del complejo. En cuanto al primero no se debe emplear antes de las 24 horas de haberse preparado, pero permanece estable por lo menos durante

1 días. Respecto a la estabilidad del complejo hay que señalar que el ácido tioglicólico disminuye ligeramente la estabilidad de la laca y bastante la intensidad de color del complejo, pero la sensibilidad de la reacción es aún bastante buena y por lo tanto recomendable para valorar pequeñas cantidades de aluminio en presencia de grandes cantidades de hierro.

Para comprobar si todas las variables de un método están bajo control uno de los caminos que se puede seguir es comprobar si mediante el empleo de soluciones valoradas se obtienen resultados reproducibles y determinar el error. Los datos que aparecen en las Tablas II y III indican que los valores son reproducibles dentro de un error medio de 0,007 y 0,006 para concentraciones de aluminio de 0,48 y 0,96  $\mu\text{g/ml}$  respectivamente, y la exactitud es bastante buena.

## R E S U M E N

Se ha hecho un estudio espectrofotométrico de las principales variables que influyen en la reacción del aluminio con aluminón en presencia de Fe(III) y ácido tioglicólico; este último se añade para eliminar la interferencia del Fe(III). Se han determinado las condiciones óptimas para que la determinación del aluminio con aluminón en presencia de Fe(III) se pueda realizar rápidamente, con un error mínimo y en condiciones reproducibles.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—CHENERY, E. M.: *Analyst* 73, 501 (1948).
- 2.—KOLTHOFF, I. M. y SANDELL, E. B.: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Third Edition, pag. 320. The Mac Millan Company, New York (1958).
- 3.—CRAFT, H. C. y MAKEPEACE, J. R.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 17, 206 (1945).
- 4.—OLSEN, A. L., LEE, E. A. y LCLENDEN, V.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 169 (1944).
- 5.—STRAFFORD, N. y WYATT, P. F.: *Analyst* 72, 54 (1947).
- 6.—WINTER, O. B., THRUN, W. E. y BIRD, O. D.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 51, 2721 (1929)
- 7.—ROLLER, P. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2437 (1933).