

## Tesis de Posgrado

# Determinación colorimétrica de cobalto mediante el beta-nitroso-alfa-naftol y el alfa-nitroso-beta-naftol respectivamente, en medio acuoso y con solvente acetato de etilo, usando el fotómetro Aminco : límites de cumplimiento

Burkhardt, Alberto C.

1943

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

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

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

#### Cita tipo APA:

Burkhardt, Alberto C.. (1943). Determinación colorimétrica de cobalto mediante el beta-nitroso-alfa-naftol y el alfa-nitroso-beta-naftol respectivamente, en medio acuoso y con solvente acetato de etilo, usando el fotómetro Aminco : límites de cumplimiento. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0337\\_Burkhardt.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0337_Burkhardt.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Burkhardt, Alberto C.. "Determinación colorimétrica de cobalto mediante el beta-nitroso-alfa-naftol y el alfa-nitroso-beta-naftol respectivamente, en medio acuoso y con solvente acetato de etilo, usando el fotómetro Aminco : límites de cumplimiento". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0337\\_Burkhardt.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0337_Burkhardt.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y NATURALES

Determinación colorimétrica de cobalto mediante el beta-nitroso-alfa-naftol y el alfa-nitroso-beta-naftol respectivamente, en medio acuoso y con solvente acetato de etilo, usando el fotómetro Aminco. Límites de cumplimiento.

*Tesis:* 337

T E S I S

presentada para optar el título de doctor en Química

por

A L B E R T O C. B U R E H A R D T

"Al presentar este trabajo a la consideración de los señores profesores, hago constar mi especial agradecimiento al Dr Reinaldo Vanossi, por su siempre gentil asesoramiento!"



### Critica de los métodos colorimétricos comunes.

Al efectuar análisis colorimétricos por los métodos usuales, el ojo del observador compara los colores de dos soluciones. Esta modalidad requiere un buen sentido de discriminación de colores de parte del operador- y muchos observadores carecen de una buena percepción de los colores.

Otros inconvenientes de los métodos colorimétricos usuales, son los siguientes:

1. Necesidad de una continua preparación de soluciones standard y el tiempo que requiere esta operación.
2. Falta de sensibilidad.
3. Dificultades extremas de hacer mediciones exactas en presencia de colores interferentes.
4. Dificultad ó inconveniencia en la obtención de la requerida iluminación.

En las llamadas determinaciones colorimétricas ó espectrofotométricas, se hace uso de ciertas reacciones químicas, las cuales producen soluciones coloreadas. Como la densidad óptica ó "intensidad de color" es una

función de la concentración de la sustancia a determinar, tal reacción puede ser usada para efectuar análisis cuantitativos bajo condiciones de medidas controladas. La densidad óptica, a la longitud de onda de máxima absorción, generalmente significa una línea recta relacionada a la concentración, siempre que se usen soluciones muy diluidas. Cuando tal relación es hallada, significa que la reacción cumple la ley de Beer. Las soluciones coloreadas aparecen como tales, porque ellas absorben la luz selectivamente, esto es, ellas absorben algunas longitudes de onda mas fuertemente que otras. Así una solución verde absorbe todas las longitudes de onda, menos la verde. Por ejemplo, sea que la cantidad de hierro en una cierta solución, debe ser determinada cuantitativamente. experimentalmente se demostró que los iones de hierro reaccionan con ácido salicílico, dando un compuesto soluble color púrpura (porque absorbe luz verde), que este compuesto posee mayor absorción entre 510 y 520 milimicrones y que la intensidad de color varía con la concentración del hierro. Se hace un primer ensayo de comparación visual directo de las soluciones "conocidas" y "desconocidas".

Determinaciones cuantitativas requieren la preparación de series de soluciones de concentración "desconocida" y "conocida".

Las "conocidas" se colocarán en una gradilla apropiada, en orden ascendente respecto de la concentración y las "desconocidas" se compararán una por una con la serie de las soluciones "conocidas", hasta que el color de la "desconocida" corresponda con una de las "conocidas". Se usa tanto luz solar como luz incandescente. Puede suceder que dos de las soluciones de concentración "conocida", estén muy cercanas en apariencia a la "desconocida". Entonces se prepara una serie de soluciones "conocidas" de concentración intermedia a las dos referidas anteriormente. Así se amplía la escala y se determina con mayor seguridad la "desconocida", pero no siempre con éxito, ya que por lo general hay una escala de concentraciones de algunas de las soluciones de concentración "conocida", donde no es posible apreciar diferencia alguna que sea visible entre

ellas y la "desconocida". Así se introduce un factor de incertidumbre y por consiguiente de inseguridad. La causa es simple, pero no siempre aparente. Tenemos una solución que aparece de color púrpura, porque transmite luz púrpura, pero el problema no radica en la medición de la transmisión de la luz púrpura, sino en la medición de la absorción de luz verde. La falta de la luz verde no puede ser descubierta fácilmente por el ojo humano. Como todo transmite bien la luz púrpura, no aparecerá muy diferente. Siguiendo pues este método, no pueden ser medidas pequeñas diferencias en la concentración; pero, si las mismas mediciones se efectúan en un fotómetro, que describiremos detalladamente en el presente trabajo con un buen filtro de luz, estas dificultades quedan allanadas y además las determinaciones son mas seguras y mas rápidas.

---

## Aminco Type F Photometer.

### Principio de la operación.

El Aminco Type F Photometer, tal como el Aminco Neutral Wedge Photometer, contiene todos los elementos esenciales de un espectrofotómetro.

La fuente de luz y el sistema de absorción son idénticos en ambos aparatos, con el agregado de que en el type F photometer se pueden usar tanto células de absorción como tubos testigos. La diferencia capital entre ambos aparatos reside en los filtros y en los fotómetros. Los filtros que se usan en el instrumento de tipo F, no son tan precisos y tan "monocromáticos" como los del Neutral Wedge Photometer. Esto es así, porque las células fotoeléctricas requieren mas luz, para su operación práctica satisfactoria, que el ojo humano. Es un hecho que con filtros de vidrio coloreado, decrece la pureza de la luz al aumentar la transmisión; esto como regla general. El fotómetro de este instrumento consiste en dos células fotoeléctricas autogeneradoras conectadas en un circuito potenciométrico (U.S. Patent No. 2,064,517) de tal naturaleza que las lecturas obtenidas son directamente por ciento de transmisión.

### Instrucciones sobre operación con el Aminco Type F Photometer/4-1104.

Para instrumentos que poseen ambas lámparas, la incandescente y a vapor de mercurio, el tiempo de calentamiento de la lámpara de mercurio ha de ser siempre, de por lo menos 15 minutos.

### Descripción del instrumento.

La fotografía No. I muestra la disposición mecánica externa de las partes esenciales del fotómetro tipo F.

Aclárase que en el fotómetro de tipo F usado en el presente trabajo, el cambio de posición de filtros se efectúa girando el disco que sobresale en el lado izquierdo del aparato y en lugar de la perilla de cambio de posición de filtros, como muestra la fotografía No. I, hay una de cambio de escala, como se detallará mas adelante.-

El tablero frontal mas importante contiene todos los controles, excepto el control de filtro, el cual se describirá luego. En el centro de la parte superior está el dial de cuatro pulgadas (4") sobre el cual se halla montado el alambre corredizo. Este dial lee directamente en por ciento

de transmisión,mas o menos 1%.El instrumento está equipado con una doble escala para extenderla sobre dos alcances del dial.Con el cambio de escala(centro del tablero)en "1",el dial tiene un alcance desde 100% a 50% de transmisión,y con el cambio en "2",el dial va desde 50% a 0% de transmisión.

Al calibrar el instrumento para la determinación particular,se harán curvas separadas para las dos escalas,ya que ellas no son exactamente continuas,sino se sobrepasan ligeramente.

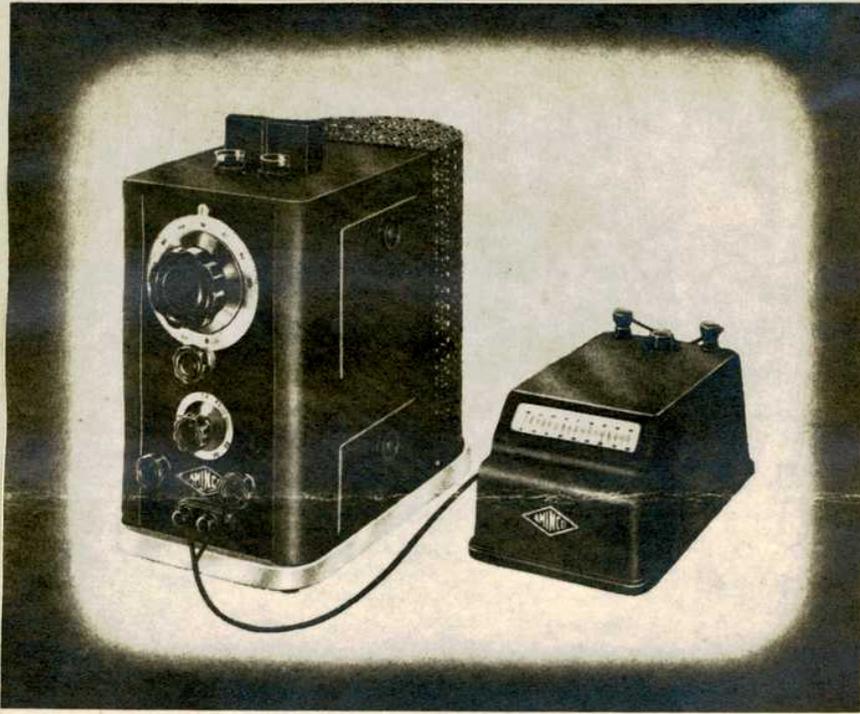


Fig. 2  
AMINCO TYPE F  
PHOTOMETER  
(Photoelectric *Brightness Matching*)

Inmediatamente debajo de esta gran perilla hay una pequeña perilla de rozamiento para pequeños ajustes del dial.Las dos perillas en la parte inferior del tablero,son los ajustes aproximado y fino del cero.El ajuste aproximado está a la derecha y el fino a la izquierda.Los dos contactos unidos,en la parte inferior del tablero frontal,se conectan al galvanómetro por medio de un cordón conductor doble.

La selección de filtro se hace moviendo el disco que sobresale del lado izquierdo del instrumento. Cerca de la periferia de este disco, hay números indicando la longitud de onda de los filtros en posición. Los filtros para la lámpara incandescente, están indicados por dos números; estos números, multiplicados por diez dan la máxima longitud de onda de transmisión de los filtros en posición, en  $\mu$ .

Los filtros para la lámpara a vapor de mercurio son designados por grupos de tres dígitos. Estos consisten en las cinco líneas brillantes del espectro de mercurio.

En el lado derecho del instrumento hay dos puertas: una en la parte inferior, la cual permite el acceso a una pequeña cámara de almacenaje, para guardar células de absorción, etc. La cámara de las células de absorción es alcanzable a través de una gran puerta, la superior. Interiormente se encuentra una placa acanalada con una pequeña prominencia. Esta placa es puesta en posición cuando se usan células de absorción y se retira de ella, al usar tubos testigos como células de absorción. En la parte superior del instrumento hay dos ventanillas, empleadas cuando los tubos testigos son usados como células de absorción. Cuando se desea usar los tubos testigos, se insertan los dos tubos negros de bakelita a través de las aberturas en la parte superior del instrumento y de tal manera, que los pequeños tornillos encajen en las impresiones a los lados de los orificios. Estos tubos negros de bakelita tienen ranuras en la parte superior para la alineación de los tubos testigos, los cuales están marcados cerca de la parte superior.

La parte posterior del instrumento está dedicada a la fuente de luz, consistente en este caso, ó de una lámpara de proyección de 100 watt teniendo un bulbo T-8 1/2 y un filamento cc-13 con una base prefocal media, ó en el otro caso, de una lámpara de vapor de mercurio de 100 watt tipo AH-4. La lámpara incandescente está montada base abajo en el porta-lámpara. La lámpara de mercurio se monta base arriba en el porta-lámpara de porcelana, el cual a su vez, es mantenido en posición por una placa en la parte superior de la cámara. El espejo esférico, la cámara de la lámpara y el vidrio absorbedor de calor están también ajustados.

Cuando el operador desea cambiar la lámpara incandescente y usar la lámpara de mercurio, debe proceder como sigue:

Abrir los dos ganchos en la parte inferior de la parte metálica perforada del instrumento y girar esta parte hacia afuera; está bisagrado a lo largo de la parte superior del instrumento. Ahora, mover la cubierta, techo de la cámara de la lámpara y la lámpara incandescente. Luego, sin afectar los tres tornillos ajustadores del trípode, aflojar la tuerca nudosa con orejetas, sosteniendo su portalámpara y mover el portalámpara junto con su dispositivo de trípode. Entonces insertar la lámpara de mercurio en su portalámpara e introducirlo base arriba a través de la cámara de la lámpara. Conviene ahora, verificar el funcionamiento del aparato como sigue:

Conectar el galvanómetro, colocar el dial en 100 y girar las perillas de ajuste aproximado y fino todo lo posible hacia la derecha. Luego, con uno de los filtros en posición, girar la perilla de ajuste aproximado hacia la izquierda y anotar la dirección del movimiento del galvanómetro. Luego volver a girar esta perilla a su posición final y colocar cada filtro a su vez en el haz de luz. El galvanómetro suele desviar hacia el lado opuesto del cero del que fuera desviado girando la perilla de ajuste aproximado. Esta condición se cumple para todos los filtros usados con una lámpara particular. Solo un pequeño margen es necesario. Si esta condición no es mantenida, será imposible obtener el ajuste del cero en el instrumento. Si fuera necesario ajustar la lámpara, para cumplir las citadas condiciones, se girarán levemente los tres tornillos ajustadores del trípode. La lámpara necesita ser movida solo una pequeña fracción de milímetro, para obtener un ajuste perfecto.

#### Operación:

Colocar la perilla del control de filtros en la longitud de onda deseada. Esta longitud de onda será la misma a medida que la máxima longitud de onda de absorción de la solución sea medida. Por ejemplo: la mayoría de las soluciones amarillas requieren el filtro 42 ó el 46, y las rojas usualmente requieren el filtro 53.

Límpiese los tubos testigos y las células de absorción cuidadosamente, empapándolas con solución limpiadora de dicromato durante quince minutos y luego enjuáguelos con agua destilada. No se debe tocar nunca la superficie de los vidrios con los dedos. Luego, llenar las tres células con agua destilada y verificarlas frente a otras como sigue:

Poner el gran dial en 100, colocar una célula de absorción en cada haz de luz y respecto al ajuste aproximado y fino del cero, ajustar el galvanómetro a la lectura en letras negras. Esta lectura negra es la obtenida en el galvanómetro, cuando éste no está conectado al instrumento. Luego substituir las tres células de absorción por una en el lado mas cercano a la puerta y girar el gran dial hasta que el galvanómetro nuevamente lea cero. La diferencia obtenida se aplicará a todas las futuras lecturas. Si no se puede obtener un balance, repítase el procedimiento, pero colocando la célula número tres primero en el haz de luz y substituir la luego por la célula número dos.

En la operación real, procéese así:

Con las dos células compensadoras, seleccionadas anteriormente, puestas en los haces de luz y conteniendo el solvente por el cual se requiere compensación, poner el dial en 100 y ajustar el cero del galvanómetro con las perillas de ajuste aproximado y fino. Luego se reemplaza la célula en el lado mas cercano a la puerta, por la célula número tres la cual contiene la solución coloreada que se medirá. El galvanómetro desviará y se lleva al cero girando el dial. La lectura será el por ciento de transmisión de la solución. El instrumento se calibrará con series de soluciones de concentración conocida y se trazará una curva, mostrando la relación entre lecturas del dial y la concentración para un dado filtro y célula de absorción. Si se deben usar tubos testigos, el procedimiento es exactamente igual al descrito mas arriba. Siempre se deben colocar la célula de absorción ó los tubos testigos, en la misma posición respecto a la abertura en la placa frontal.

La rotación de las células de absorción no introduce aproximadamente tan gran error, como el provocado al girar los tubos testigos alrededor

de sus ejes. Aunque el instrumento ha sido diseñado para proteger a la solución del sobrecalentamiento, no es conveniente dejar una solución en el instrumento por mas de cuatro ó cinco minutos. Bajo ninguna circunstancia se debe tocar con los dedos el alambre corredizo, donde el contacto corre sobre él y jamás se debe rayar las superficies de las células fotoeléctricas.

Es posible usar una célula de absorción simple, como sigue:

1. Con las células de 1/4", 1/2" y 1": con la célula y solvente en el haz de luz de la mano derecha y con el dial puesto en 100, ajustar el galvanómetro en cero con las perillas de ajuste de cero correspondientes. Luego alejar la célula y anotar la desviación galvanométrica en una hoja de papel, especificando si desvía hacia la derecha ó hacia la izquierda y cuantas divisiones. Esta es ahora la nueva lectura del cero al cual el aparato está ajustado con nada en uno u otro haz de luz. Las mediciones se hacen como se ha señalado con anterioridad y la lectura representa la transmisión de la solución coloreada únicamente.
2. Con las células de 2" y 4": con nada en uno u otro haz de luz y con el dial en cien, ajustar el galvanómetro en cero. Luego colocar la célula y solvente en el haz de luz midiente y anotar la lectura obtenida en el galvanómetro. A continuación reemplazar el solvente por la solución coloreada y colocar la célula en el haz de luz. Ajustar el dial al cero falso obtenido anteriormente. La lectura representa solo la transmisión de la sustancia coloreada. El ajuste del cero se hace para leer el cero con nada en el haz de luz.-

A continuación haremos algunas consideraciones respecto de la:

#### Fuente de luz y sistema condensador.

Para la mayor parte de los trabajos, es adecuada la lámpara incandescente; no es muy costosa y facilmente conseguible cuando sea necesario reemplazarla. Es del tipo prefocal, con lo cual solo es necesario un pequeño ajuste del portalámparas, si es que fuera necesario efectuarlo al reemplazar la lámpara. La lámpara va montada en un soporte fuerte, moldeado

en bakelita, el cual a su vez está montado sobre una placa de ajuste universal (montada sobre una unión esférica metálica) la cual puede ser colocada a la altura requerida ó en posición angular por medio de una tuerca y de tres tornillos ajustadores. La lámpara está protegida por un revestimiento metálico montado sobre la placa que rígidamente soporta al reflector. Este revestimiento metálico sirve para proteger al operador de los rayos directos de la lámpara y para sostener un filtro de vidrio Aklo absorbedor de calor. El reflector está pulido y ha sido especialmente diseñado para servir allí donde las cualidades de resistencia de calor son de gran importancia. La parte posterior del reflector posee una cubierta metálica especial para prevenir la oxidación de la superficie reflectora de plata.

El conjunto total de la lámpara llena las especificaciones de rigidez establecidas por el National Bureau of Standards para instrumentos de esta naturaleza.

La lámpara no necesita ser seleccionada especialmente.

Si se deseara usar la lámpara de mercurio como fuente de luz, esta se halla montada de la misma manera que la lámpara incandescente, excepto de que es mantenida base arriba por un dispositivo apropiado, aislado térmicamente de la placa intermedia para reducir la transferencia de calor a esta última.

Las lentes condensadoras están exactamente montadas, lo cual significa años de eficiente operación. Ellas jamás necesitan ajuste de alguna clase. Todo lo descrito se podrá apreciar en la fotografía No. 2.

#### Sistema de absorción.

El sistema de absorción emplea tubos testigos comunes seleccionados de 7x7/8-in. ó sinó células de absorción de precisión de 16mm. Se requiere tres células de absorción. Cuando es necesario hacer micro-mediciones, se emplean células cortas de 1mm que poseen un volumen de aproximadamente 0,14 ml.

Al usar los tubos testigos, se insertan los tubos negros de bakelita en la parte superior del aparato através de las aberturas practicadas y los tubos testigos se colocarán dentro de los de bakelita, hallándose así definida y automáticamente colocados; ademas están marcados en la

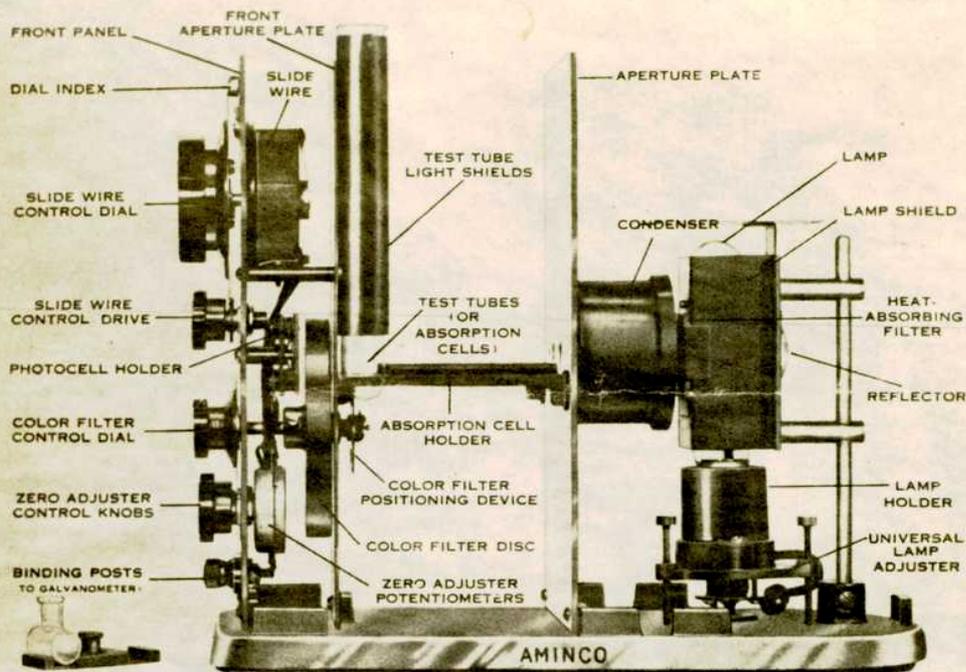


Fig. 9. Interior View of Aminco Type F Photometer

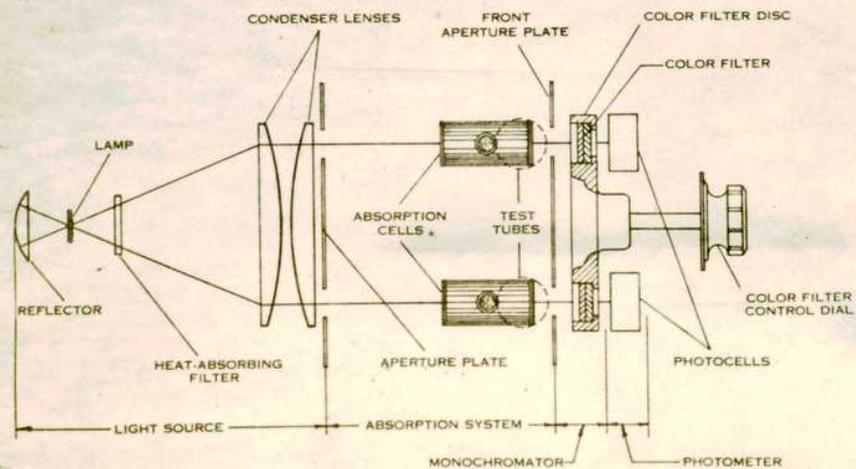


Fig. 10. Schematic Diagram Showing Plan View of Aminco Type F Photometer

parte superior (como lo están los tubos de bakelita) de tal manera que siempre son puestos en el instrumento en la misma posición angular respecto del haz de luz.

Filtros de precisión.

Están formados por seis pares de filtros standard, los cuales pueden ser usados practicamente para cualquier análisis fotométrico.

La siguiente tabla dá la longitud de onda del máximo de transmisión para cada uno de los seis filtros a usarse con la lámpara incandescente.

---

Filtro No.....	42	45	51	53	58	65
Longitud de onda, milimicrones.....	424	450	514	530	530	650

---

Cuando se usa la lámpara de vapor de mercurio, se utilizarán los siguientes filtros:

---

Filtro No.....	365	405	436	546	578
Longitud de onda, milimicrones.....	365.0	404.7	435.8	546.1	578.0

---

Estos filtros están montados en un disco de tal manera, que el operador necesita únicamente girar al disco, por su parte sobresaliente del aparato, a la posición requerida para cambiar de un filtro a otro. Estas posiciones son absolutamente reproducibles.

Rotómetro.

La representación del circuito (fig. No. 3) muestra como están conectadas las células fotoeléctricas para reproducir la lectura directamente en por ciento de transmisión.

Debido a las características inherentes a las células fotoeléctricas empleadas, se requieren ciertas condiciones:

- a) Una intensidad de luz baja (por transmisión controlada de los filtros).
- b) Igual iluminación de la superficie total de la célula fotoeléctrica (se entiende por difusión).
- c) Baja resistencia del alambre corredizo y galvanómetro.

Además, respecto del diagrama se puntualiza, que la suma de las resistencias C y F es muy alta y que la lámpara se dispone de tal manera que el contacto con la resistencia C se halle lo mas cercanamente posible con

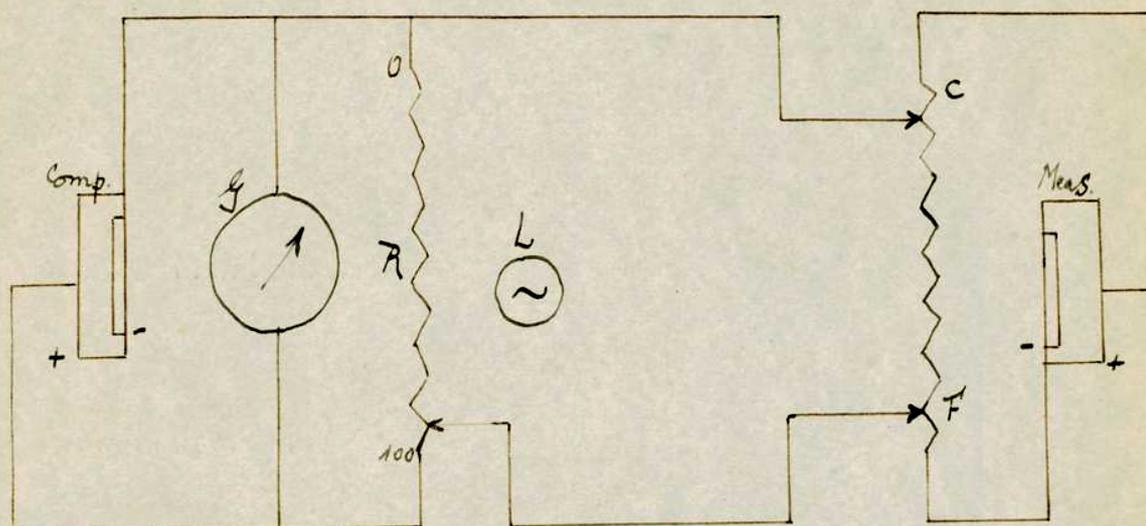


Fig.No.3-Circuito del fotómetro tipo F.

el extremo de la célula fotoeléctrica. La resistencia del galvanómetro es considerablemente mas baja que la del alambre corredizo, con lo cual conduce la mayor parte de la corriente en el circuito. El alambre corredizo está dispuesto de tal manera que su longitud total corresponde exactamente a las divisiones del dial.

El uso de dos células fotoeléctricas capacita al aparato a compensar automáticamente cambios ordinarios del voltaje de la línea, de alrededor del tres por ciento (3%), variación ésta, que usualmente está permitida en la mayor parte de las líneas de utilidad pública. Otra ventaja reside en la eliminación de las baterías, reguladores de voltaje y otros utensilios que complican y son inconvenientes de tratar.-

Respecto del galvanómetro diremos, que de usarse un galvanómetro calibrado en fábrica, alentaría al operador a fiarse ciegamente de las calibraciones de cuya veracidad no se halla informado. El analista cuidadoso

siempre desea efectuar sus propias calibraciones para dar fé a sus resultados. En el caso de los instrumentos calibrados, de uso en fábricas, los individuos varían personalmente la técnica preestablecida y frecuentemente usan diferentes reactivos con lo cual se introducen errores cuya magnitud resulta desconocida. Empero, el fotómetro de tipo F usa un galvanómetro como indicador de cero, ya que el galvanómetro no necesita ser calibrado. La parte del instrumento que requiere calibración es un potenciómetro (alambre corredizo), el cual retiene una dada calibración por varios años.

Sistemas de absorción inexactos. El uso de células de absorción cuyas dimensiones exactas se desconocen, excluye toda posibilidad de medir con exactitud fundamental. Si se rompe una célula de dimensiones desconocidas, se deberá recalibrar el aparato con la consiguiente pérdida en tiempo y en material.

El uso exclusivo de tubos testigos en algunos instrumentos, presenta limitaciones en su empleo, las cuales no son siempre fácilmente reconocidas. Estas limitaciones son las siguientes:

- a) Imposibilidad de obtener curvas espectrofotométricas verdaderas.
- b) Solo macro cantidades pueden ser medidas, en la mayoría de las veces.
- c) Si llegara a destruirse ó perderse un tubo, entonces se deberá recalibrar el instrumento ya que los tubos no son uniformes.

Por su parte, en el fotómetro de tipo F, se utilizan células de absorción de precisión cuyas dimensiones son bien conocidas.

Se pueden medir cantidades, micro ó macro, seleccionando la célula apropiada de absorción: desde 0,14 a 50 ml con el fotómetro de tipo F. En este último a mas de las células de absorción se emplean tubos comunes de 7x7/8-in. cuando no se desea mayor grado de exactitud y cuando es ventajoso llevar a cabo una reacción química en los tubos.

Respecto a la exactitud y reproducibilidad del fotómetro se establece que: las curvas de standardización pueden ser reproducidas con aproximadamente 1%. Las lecturas consecutivas, pueden generalmente ser reproducidas con 0,1 ó 0,2 de división de escala.

Determinación colorimétrica del ión cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol y con beta-nitroso-alfa-naftol respectivamente, haciendo uso del Potómetro Aminco Tipo B.

Ylinski señaló en 1884 que el alfa-nitroso-beta-naftol y el beta-nitroso-alfa-naftol dan con las sales de cobalto, unos precipitados de color marrón-rojizo ligeramente solubles. En el mismo año Hoffmann adquiere una patente alemana, en cuyo trabajo, dado en 1883, señala la reacción entre el cobalto y los nitrosonaftoles. Un poco más tarde Ylinski y von Knorre señalan el uso del alfa-nitroso-beta-naftol para separar el cobalto del níquel. Este método de separación ha sido ampliamente usado. Se puede usar tanto el alfa-nitroso-beta-naftol como el beta-nitroso-alfa-naftol, pero hasta hace poco tiempo, estos reactivos eran empleados únicamente como precipitantes, ya que los compuestos de cobalto precipitados en solución de ácido acético no poseen la composición teórica. En el año 1932, Mayr y Feigl convierten el cobalto al estado de trivalencia antes de ser precipitado y obtienen así un complejo Co-nitroso-naftol que se puede secar y pesar directamente.

La sal sódica del alfa-nitroso-beta-naftol ha sido usada por Atack y Jones en la determinación colorimétrica de cobalto. Aparentemente el beta-nitroso-alfa-naftol ha recibido poca atención, aunque Sarver ha usado recientemente su derivado ácido-4-sulfónico para determinar cobalto, cobre y ión ferroso.

Bellucci halló que se puede determinar colorimétricamente un(1) milígramo de cobalto en alrededor de 17 litros de solución, usando el beta-nitroso-alfa-naftol, comparado con un milígramo en uno a dos(1-2) litros determinado con el alfa-nitroso-beta-naftol. Bellucci afirma que el beta-nitroso-alfa-naftol es 10-15 veces más sensible que el alfa-nitroso-beta-naftol, pero no ha sido confirmado.

Los valores absolutos de las sensibilidades obtenidas por los distintos autores, no han sido comparados con los de Bellucci, ya que el aparataje y las condiciones experimentales no son iguales.

Reactivos.

Solución de beta-nitroso-alfa-naftol: 0,25 gr de beta-nitroso-alfa-naftol mas 20 ml de agua mas 4 ml NaOH molar, se calienta hasta completa disolución, se enfría, filtra y lleva a 250ml. Resulta una solución al 0,1% roja, pero cuando se diluye a la concentración ordinariamente empleada es amarilla con tinte rojizo. El reactivo es estable por varias semanas.

Solución de alfa-nitroso-beta-naftol: se prepara en idéntica forma y concentración que la anterior.

Solución standard de cobalto: se prepara un stock de solución standard de cobalto,  $(NO_3)_2Co$  en agua, la cual contiene 2gr de ión cobalto por litro. La solución de 10ppm de cobalto se prepara a partir de otra de concentración intermedia (80ppm) y no de la solución standard, para reducir en lo posible, el error que se pueda cometer al medir el volumen necesario para preparar la solución de 10ppm.

La solución standard que contiene 2gramos de ión cobalto por litro, fué valorada posteriormente, determinándosele el contenido en cobalto por el siguiente método:

Se precipita el cobalto mediante el alfa-nitroso-beta-naftol  $C_{10}H_6O(NO)$ ; éste agregado a una solución clorhídrica de cobalto, precipita  $Co(C_{10}H_6O(NO))_3$ . El níquel, si hubiera, queda en la solución. Este método es especialmente aplicable para la determinación de pequeñas cantidades de cobalto en presencia de comparativamente grandes cantidades de níquel. El precipitado de cobalto es voluminoso, por lo cual la muestra tomada no debe contener mas de 0,1gr de cobalto.

Particularizando, tenemos: se evaporan 10ml de  $(NO_3)_2Co$ , solución standard en un vaso de precipitados y se lleva a sequedad; se añaden unas 10gotas de HCl concentrado, se evapora nuevamente a casi sequedad y luego se añaden 10ml de agua destilada. A esta solución caliente se le agrega 13,5ml de una solución recién preparada de alfa-nitroso-beta-naftol en ácido acético al 50% (0,7044gr alfa-nitroso-beta-naftol en 50ml de ácido acético al 50%). Se agregó un ligero exceso de reactivo respecto de la cantidad presente de cobalto, como se podrá calcular. Luego se filtra, se

lava el precipitado con agua fría, luego con HCl al 12% para eliminar el níquel y finalmente con agua caliente hasta que esté libre de ácido. Al precipitado rojo en su filtro se le agrega otro papel de filtro húmedo que hace de capuchón y se calcina luego en una cápsula de porcelana torada, sometiendo ésta primero a poca llama, hasta haberse eliminado la humedad y luego se aumenta gradualmente. El residuo así calcinado al aire se pesa como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Se efectuaron dos determinaciones obteniendo los siguientes resultados:

1ª determinación: 0,0275gr  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que contienen 0,02019gr Co  
2ª " " : 0,02745gr " " " " " " 0,02015gr Co

#### Solución de citrato de amonio.

A 129,5857gr de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 1 \text{H}_2\text{O}$ ) agregar 10ml de agua destilada y calentar, los cristales ceden la molécula de agua, luego se le agrega 137,57ml de amoníaco concentrado, cuidando de enfriar por ser una reacción exotérmica, y se lleva a 250ml con agua destilada, obteniéndose así una solución que posee 0,6gr de citrato de amonio por mililitro.

Ademas se prepara una solución de amoníaco 3M.

#### Determinación de la estabilidad del cero del galvanómetro.

Estas determinaciones han sido efectuadas con el propósito de establecer cual es el comportamiento del aparato respecto de las lecturas del cero en el galvanómetro, habiendo dos tubos con agua destilada ó acetato de etilo en el haz de luz, lo cual excluye una posible variación de la lectura debida a una dada reacción por ser especies pures y además poder comprobar la influencia del sobrecalentamiento de los tubos sobre las lecturas.

Se operó con tres tubos, yendo colocados los dos primeros, llamados los número uno (1) y dos (2), en determinadas posiciones en el fotómetro, para poder llevar la lectura galvanométrica a cero con los ajustes aproximado y fino, estando el dial en cien y la llave del cambio de escala en posición uno. El tercer tubo (no. 3) ha sido escogido entre la colección de tubos y se le buscó y halló la posición equivalente al segundo tubo respecto de la transmisión, con lo cual se anula la corrección de lectura citada anteriormente en página ocho.

Se observó pues la estabilidad del cero con los distintos filtros en po-

sición, el gran dial en cien, el cambio de escala en posición "I" y en el haz de luz los tubos no. 1 y 2 respectivamente, procediendo como sigue: si comenzara recién a trabajar, conecto el aparato con la corriente eléctrica, desconecto el galvanómetro del fotómetro, llevo a cero mediante la perilla del galvanómetro y esta perilla no se tocará mas; vuelvo a conectar el galvanómetro al fotómetro y puesto un filtro cualquiera en posición, los tubos 1 y 2 en su lugar, el dial en cien y el cambio de escala en "I"; enciendo la lámpara incandescente, llevando luego nuevamente a cero la lectura galvanométrica con los ajustes aproximado y fino, ya que se desplaza al volver a conectar el galvanómetro. Hay unas leves oscilaciones durante el primer minuto y si quedara desplazado se corrige con el ajuste fino; durante los siguientes cinco minutos hay completa estabilidad ó sea que no se desplace de su posición. Pasado este tiempo se inician primero unas leves oscilaciones con vuelta rápida a su posición inicial, pero estas oscilaciones son cada vez mas espaciadas, hasta no volver mas a su posición inicial. El agua de los tubos habia aumentado de temperatura y se reemplazó por otra fresca, con lo cual, colocados los tubos nuevamente en el haz de luz y en la misma posición anterior, debería reproducir la lectura del cero en la posición cuando habia aún estabilidad; pero no es así, ya que queda desplazado. Ajustando con el fino, los hechos se suceden tal como se ha descrito líneas atrás. El filtro de 580m $\mu$  no ofrece, como única excepción, una constancia tan prolongada en la lectura del cero como los demás filtros. Además se halló que es indiferente, si la lámpara esté ó no encendida continuamente, pero es preferible encender y apagar la luz cuando se la necesite, ya que se debe tener en cuenta, que la lámpara solo tiene unas ochenta horas de vida.

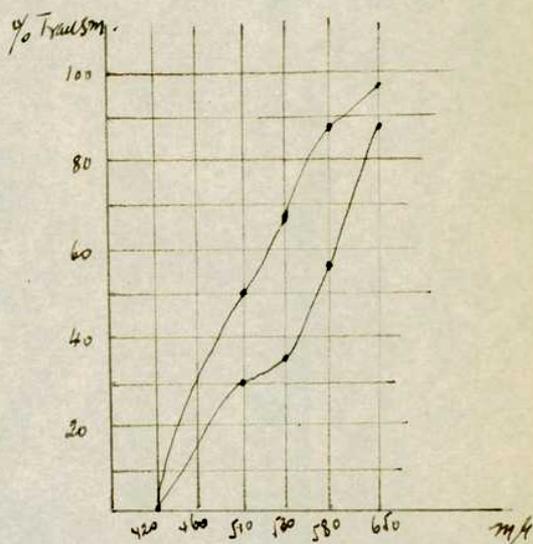
En conclusión de todo lo expuesto es lo siguiente: las operaciones de ajuste de cero y comparación de la solución equis, se deberán llevar a cabo dentro de los cinco minutos después del encendido de la lámpara y una vez hecha la lectura, se apaga la luz y se retiran los tubos del fotómetro. Colárase además que siempre es necesario, antes de efectuar cualquier lectura de transmisión, verificar el cero, sin desconectar el galvanómetro, y corregirlo si fuera necesario con el ajuste correspondiente.

Determinaciones de cobalto con beta-nitroso-alfa-naftol.

Condiciones óptimas para las mediciones.

Longitud de onda: las mediciones de transmisión se hacen a distintas longitudes de onda usando soluciones con reactivo (beta-nitroso-alfa-naftol) y con soluciones de complejo de cobalto, para determinar la longitud de onda ó filtro que nos dé máximo de sensibilidad y mínimo de interferencia de parte del reactivo. La figura nº4 muestra las curvas de transmisión para soluciones con 0,01% de reactivo

y la otra para soluciones con 0,01% de reactivo mas 1ppm de cobalto. Las soluciones contienen 0,5ml de citrato de amonio mas 0,5ml de amoníaco en 10ml de solución. Como se aprecia, el máximo de diferencia entre transmisión de la solución acontece entre 530 y 580m $\mu$  respectivamente, eligiéndose el de 530m $\mu$  por ofrecer el fotómetro según lo expuesto oportunamente, mayor estabilidad en la lectura.



Orden de agregado de los reactivos.

Para preparar soluciones de complejo Co-nitroso-naftol, que contiene x ppm de cobalto, se sigue la siguiente técnica: a xml de una solución de 10 ppm de cobalto se añaden 0,5 ml de citrato de amonio y luego 0,5ml de amoníaco 3N, a continuación se diluye a 8ml con agua destilada, luego se agrega 1ml de la solución de 0,1% de beta-nitroso-alfa-naftol y se agita, luego llevar a 10ml. Si se mezclan amoníaco y la solución de cobalto antes de agregar el citrato de amonio, la absorción será mucho menor que en el procedimiento usual. Una desventaja del método reside en la pronunciada influencia de la concentración amoniaca. Grandes variaciones de la concentración de citrato de amonio tienen poca influencia en la transmisión de las soluciones de complejo de cobalto; el citrato evita la precipitación de pequeñas cantidades de hierro ó otros metales en medio alcalino; actúa además como buffer.

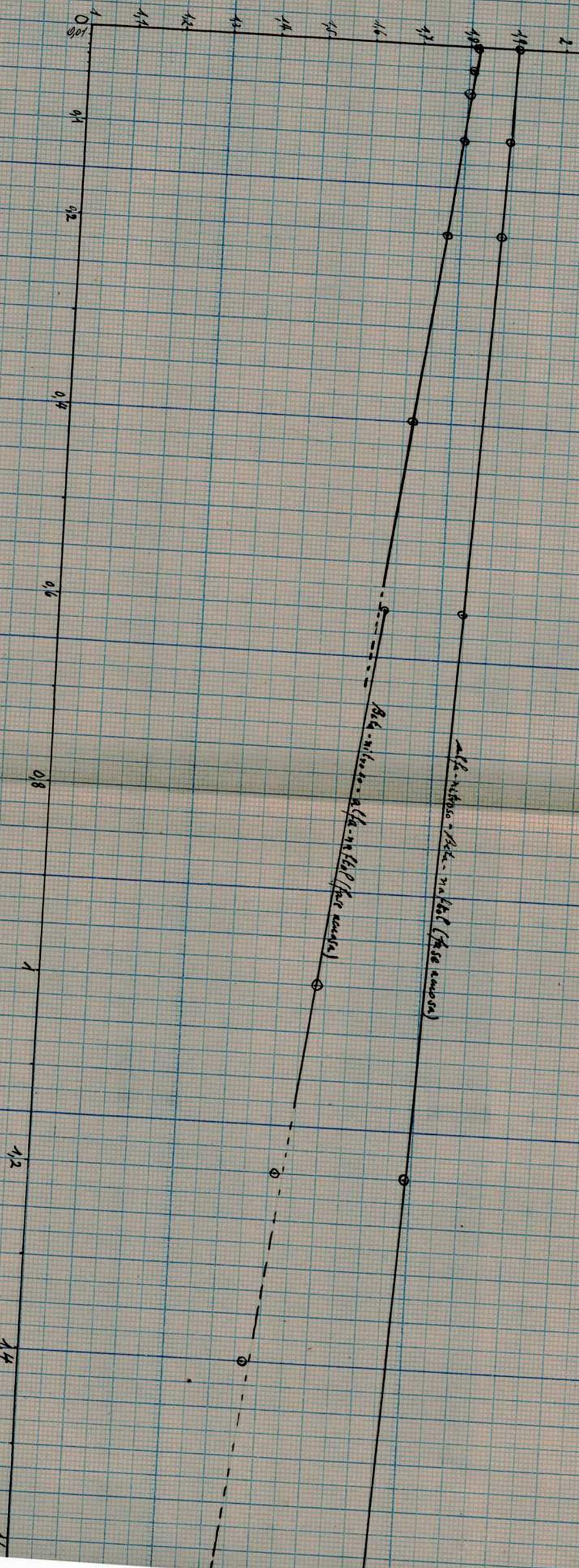


ml de 10ppm	ppm	3min.	6m.	9m.	12m.	15m.	18m.	valor mas prob.	log.
I	I	38,30	38,30	38,30	38,30	38,30	38,30	38,03	1,5801
I	I	37,75	37,75	37,75	37,75	37,75	37,75		
I	I	38,20	38,20	38,20	38,20	38,20	38,20		
I	I	38	38	38	38	38	38		
I	I	37,90	37,90	37,90	37,90	37,90	37,90		
I,2	I,2	32,75	32,75	32,75	32,75	32,75	32,75	32,61	1,5133
I,2	I,2	32,60	32,60	32,60	32,60	32,60	32,60		
I,2	I,2	32,50	32,50	32,50	32,50	32,50	32,50		
I,4	I,4	29,50	29,50	29,50	29,50	29,50	29,50	29,43	1,4687
I,4	I,4	29,50	29,50	29,50	29,50	29,50	29,50		
I,4	I,4	29,30	29,30	29,30	29,30	29,30	29,30		
I,8	I,8	22,60	22,60	22,60	22,60	22,60	22,60	22	1,3617
I,8	I,8	22,40	22,40	22,40	22,40	22,40	22,40		
I,8	I,8	22	22	22	22	22	22		

Con estos valores, hallados durante los tiempos dados, vemos que la ley de Lambert-Beer para soluciones de Co-beta-nitroso-alfa-naftol, se cumple entre 0 y 10ppm de cobalto ó sea se halla una relación lineal entre el logaritmo de transmisión a 530m  $\mu$  y la concentración, entre las concentraciones de 0 a 10ppm. de cobalto. Además establece que la menor cantidad de cobalto determinable es de 0,025ppm. Es conveniente aclarar que se ha fijado en 100% la transmisión de los dos tubos, 1 y 2, ambos con agua destilada y luego se reemplaza el 2 ó sea el que se halla mas cerca de las puertas laterales del fotómetro, por su tubo equivalente citado, conteniendo la solución de complejo de cobalto. Las paredes de los tubos han de estar completamente limpias, ya que de lo contrario se obtendrán resultados distintos; asimismo las dos puertas laterales del fotómetro han de permanecer siempre cerradas.

Determinando cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol en idénticas condiciones de concentración de reactivos y filtro, se obtuvieron los siguientes resultados:

log % Transmission

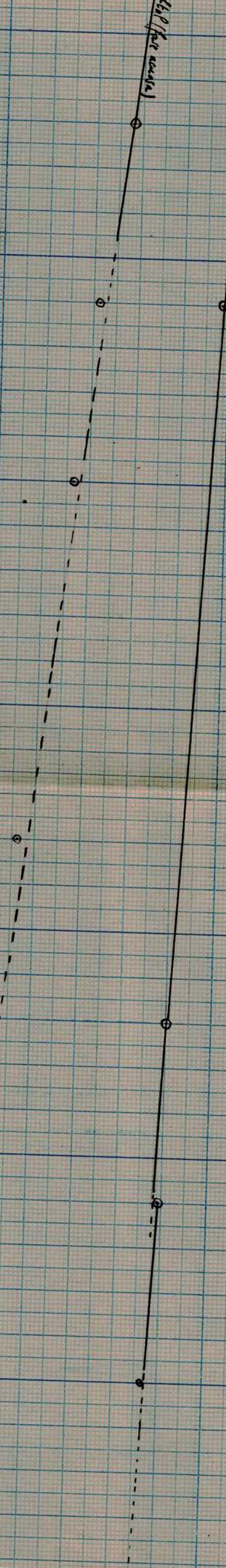


... m/s (fase sucesiva)

... m/s (fase sucesiva)

1  
1,2  
1,4  
1,6  
1,8  
2  
2,2  
2,4

ppm de cobre



ml de 1ppm	ml de 10ppm	ppm	3min.	5m.	9m.	12m.	15m.	18m.	valor mas prob.	log.
-	-	0	79,60	79,60	79,60	79,60	79,60			
-	-	0	80,15	80,15	80,15	80,15	80,15		79,95	1,9028
-	-	0	80,15	80,15	80,15	80,15	80,15			
-	-	0	79,90	79,90	79,90	79,90	79,90			
1		0,1	78,15	78,15	78,15	78,15	78,15			
1		0,1	78	78	78	78	78		78,18	1,8931
1		0,1	78,40	78,40	78,40	78,40	78,40			
2		0,2	77,50	77,50	77,50	77,50	77,50			
2		0,2	77,25	77,25	77,25	77,25	77,25		77,38	1,8886
2		0,2	77,40	77,40	77,40	77,40	77,40			
2		0,2	77,30	77,30	77,30	77,30	77,30			
	0,6	0,6	70	70	70	70	70			
	0,6	0,6	70,50	70,50	70,50	70,50	70,50		70,08	1,8455
	0,6	0,6	69,85	69,85	69,85	69,85	69,85			
	0,6	0,6	70	70	70	70	70			
	1,2	1,2	61,25	61,25	61,25	61,25	61,25			
	1,2	1,2	60,50	60,50	60,50	60,50	60,50			
	1,2	1,2	60,75	60,75	60,75	60,75	60,75		60,85	1,7842
	1,2	1,2	60,50	60,50	60,50	60,50	60,50			
	1,2	1,2	61,25	61,25	61,25	61,25	61,25			
	2	2	50,15	50,15	50,15	50,15	50,15			
	2	2	50	50	50	50	50			
	2	2	50,30	50,30	50,30	50,30	50,30		50,13	1,7001
	2	2	50,10	50,10	50,10	50,10	50,10			
	2,2	2,2	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75			
	2,2	2,2	49,20	49,20	49,20	49,20	49,20			
	2,2	2,2	48,90	48,90	48,90	48,90	48,90		49,02	1,6903
	2,2	2,2	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75			
	2,2	2,2	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50			
	2,4	2,4	46,90	46,80	46,80	46,80	46,80			
	2,4	2,4	46,70	46,60	46,60	46,60	46,60		46,70	1,6693
	2,4	2,4	46,80	46,70	46,70	46,70	46,70			
	3	3	41,30	41,20	41	41	41			
	3	3	41	40,80	40,60	40,50	40,50	40,50	40,60	1,685
	3	3	40,90	40,70	40,50	40,30	40,30	40,30		

Cúmplese la ley de Beer, como se aprecia graficamente, entre las concentraciones de 0 y 2,2ppm de cobalto, siendo posible distinguir como menor cantidad posible a 0,05ppm de cobalto.

Acondicionamiento al acetato de etilo.

Se trabaja aquí siguiendo la técnica establecida en fase acuosa y posteriormente se agrega el acetato de etilo, agitándose luego, para extraer el complejo de cobalto; esto como reseña general.

Efectuóse en un principio la reacción en los tubos de ensayo y separándose la fase acetato con pipeta, transvasándola al tubo en el cual se medirá la transmisión correspondiente, pero se origina una turbidez coloidal; igualmente acontece, si la pipeta y el tubo de ensayo, en el cual se medirá la transmisión, han sido enjuagados con acetato de etilo, y se enturbia ya en la pipeta. Se trató de salvar este inconveniente, enjuagando con solución citratada y amoniacal, ó sea citrato de amonio y amoníaco en concentraciones iguales a las usadas en la reacción, sin reactivo (alfa-nitroso-beta-naftol ó beta-nitroso-alfa-naftol) y sin acetato de etilo, pero igualmente se produce esa turbidez.

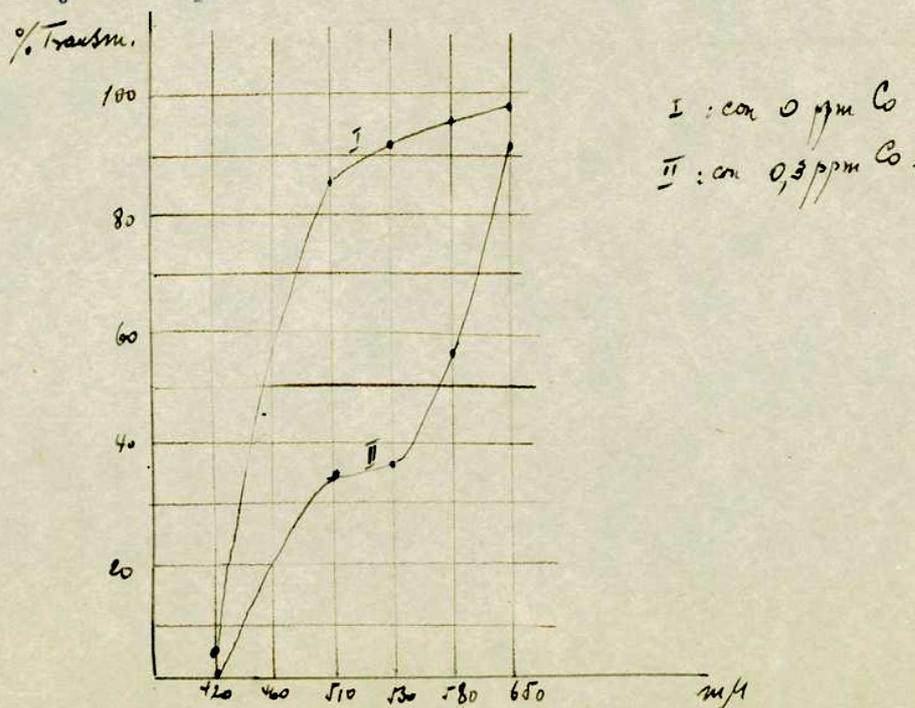
Pero si la reacción se lleva a cabo en un embudo de decantación, cuyas paredes limpias han sido bien escurridas con agua destilada, y se agrega el acetato de etilo, se agita fuertemente, cuidando a la vez el aumento de presión de vapor al cual se le dé escape através de la llave del embudo de decantación invirtiendo este último, se deja decantar netamente en sus fases acetato y acuosa, retirando esta última ó sea la capa inferior abriendo la llave del embudo de decantación, efectuando la separación en forma lenta en las partes finales; ya separada la fase acuosa es siempre adecuado esperar unos segundos mas, para observar si aún separa algo de ella y recién entonces se vuelca cuidadosamente la fase acetato através de la boca del embudo de decantación al tubo de ensayo que ha sido previamente enjuagado y escurrido con una solución: citrato de amonio-amoníaco-saturada con acetato de etilo, los dos primeros componentes en igual concentración que la usada en la reacción. Se obtiene así la fase acetato transvasada bien clara la cual no presenta en grado alguno la turbidez citada anteriormente; pero se hace notar, que con el tiempo se forma en el fondo del tubo de ensayo una gota de fase acuosa, la cual proviene en parte del líquido de enjuague y en parte por arrastre del embudo de decantación, que si bien no influye directamente, debido a la

naturaleza del apoyo de los tubos en el fotómetro, puede influir si se agita el tubo, ya que dicha gota se subdivide en numerosas gotitas que muy lentamente se van depositando y la lectura del porcentaje de transmisión es distinta de la obtenida con fase clara y transparente; por lo tanto se evitará en lo posible toda agitación vigorosa.

Aclárase además, que luego de haber provocado la formación del complejo de cobalto en el embudo de decantación y haber agregado el acetato de etilo a la solución, es necesario una agitación fuerte, ya que una agitación suave ó sea volcando cuidadosa y sucesivamente el embudo de decantación, se observa que la fase acetato ofrece un aspecto de turbidez coloidal y que no aclara con el tiempo, cosa que no sucede agitando fuertemente, después de lo cual hay una rápida separación en sus dos fases y con fase acetato límpida.

Entraremos ahora a considerar en particular el caso de la determinación de cobalto con beta-nitroso-alfa-naftol al acetato de etilo.

El filtro escogido sigue siendo el de 530m $\mu$  teniendo en cuenta las curvas obtenidas y lo explicado con anterioridad.



El orden de agregado y la cantidad de los reactivos, siguiendo claro está la técnica establecida en la hoja anterior, es el siguiente:

Al embudo de decantación se agregan: 2,5ml de citrato de amonio, x ml (cantidad variable) de la solución de cobalto, 2,5ml de amoníaco, agitar, llevar has-

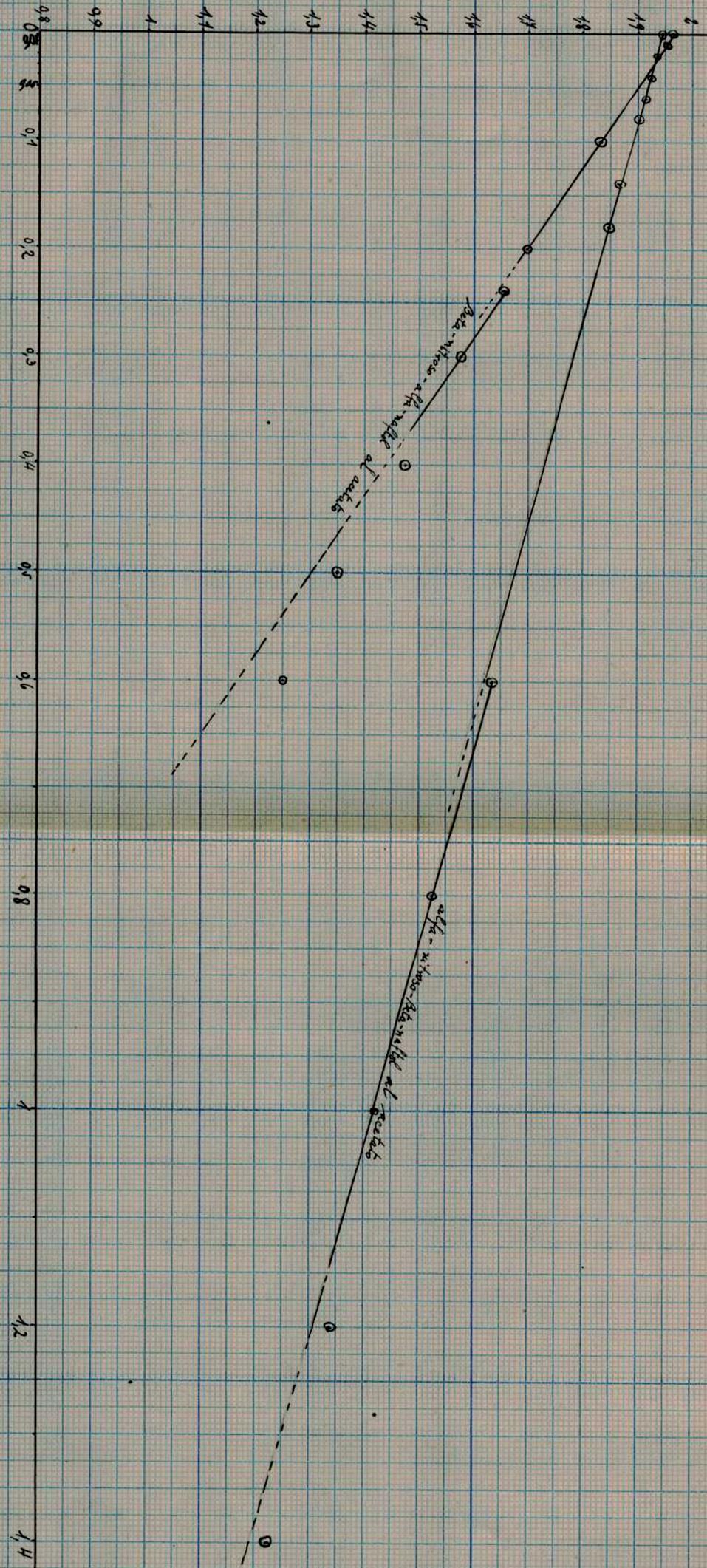


ml de I ppm	ml de I 0 ppm	ppm	10min.	15m.	16m.	19m.	22m.	25m.	28m.	valor mas prob.	log.
I		0,02	86,50	86,50	86,50	86,50	86,50	86,50			
I		0,02	86,70	86,70	86,70	86,70	86,70	86,70			
I		0,02	87	87	87	87	87	87		86,73	I, 3382
I		0,02	86,75	86,75	86,75	86,75	86,75	86,75			
5		0,1	67,30	67,75	67,50	67,50	67,50	67,50			
5		0,1	68,30	68,25	68,15	68,15	68,15	68,15		67,85	I, 8315
5		0,1	68,10	67,90	67,90	67,90	67,90	67,90			
	I	0,2	50,30	50,20	50,00	50,00	50,00	50,00		50	I, 6989
	1,20	0,24	45,20	45,15	44,90	44,70	44,70	44,70			
	1,20	0,24	45,30	45,70	45,50	45,40	45,40	45,40	45,40		
	1,20	0,24	45,10	45,90	45,70	45,50	45,50	45,50	45,50	45,20	I, 6551
	1,20	0,24	45,80	45,70	45,40	45,35	45,35	45,35			
	1,20	0,24	45,40	45,30	45,15	45,05	45,05	45,05			
	1,50	0,30	37,60	37,30	37,30	37,20	37	37	37		
	1,50	0,30	38,60	38,40	38	37,85	37,75	37,75	37,75	37,50	I, 5740
	1,50	0,30	38,80	38,65	38,50	38,30	38	38	38		
	1,50	0,30	38	37,75	37,60	37,50	37,25	37,25	37,25		
2		0,40	29,80	29,50	29,50	29,30	29,10	28,90	28,60	no constancia	
2		0,40	28,90	28,70	28,50	28,25	28,10	28	27,75	" "	"
2		0,40	29,10	28,90	28,70	28,40	28,10	27,90	27,80	" "	"
2,5		0,50	22,30	22,15	21,85	21,75	21,60	21,30	21	" "	"
2,5		0,50	22	21,70	21,50	21,40	21,20	21	22,80	" "	"
2,5		0,50	22,10	22	21,90	21,70	21,50	21,30	21,10	" "	"
3		0,60	17,75	17,70	17,50	17,30	17,10	16,90	16,60	" "	"
3		0,60	17,25	17,10	17	16,80	16,75	16,60	16,30	" "	"
3		0,60	17,30	17,30	17,15	17,10	16,90	16,60	16,50	" "	"

En el cuadro de las lecturas aparece la columna de los primeros valores determinados a los diez minutos, entendiéndose diez minutos después del agregado de beta-nitroso-alfa-naftol.

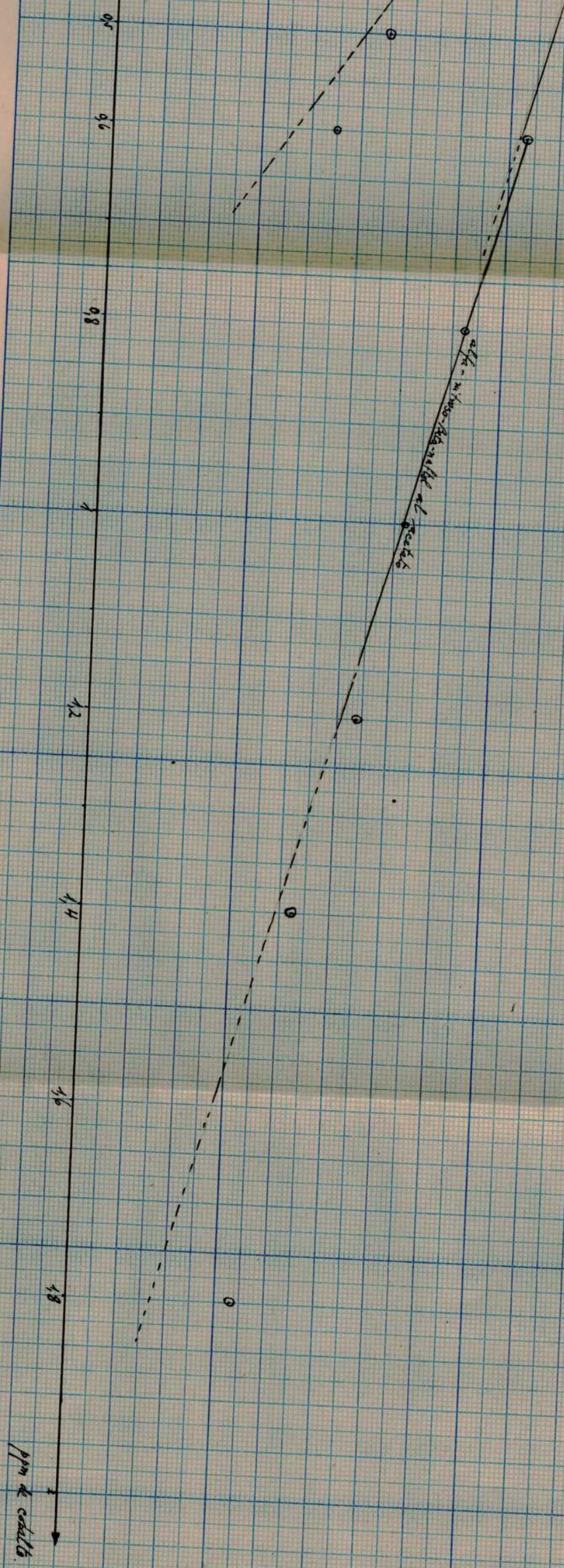
Los resultados experimentales nos señalan, que a partir de 0,3 partes por millón de cobalto es imposible obtener lecturas de valor constante, ni aún dentro de una hora como se comprobara. La ley de Beer, expresando la concentración de cobalto, en ppm, en función del logaritmo del porcentaje de transmisión, se cumple entre 0 y 0,3 ppm de cobalto; para concentraciones mayores no cumple, ó sea, se aparta de la recta representativa.

Log % Transmission



Beda antara 2/3 sampel di awal

Beda antara 2/3 sampel di awal



de la ley, lo cual se aprecia si se la considerara respecto de la primera columna de valores dados para cada determinación. Además señálase claramente que la menor cantidad de cobalto determinable, es con toda seguridad 0,005 partes por millón.

Entraremos ahora a considerar la determinación de cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol al acetato de etilo.

La técnica seguida, cantidades, concentraciones de reactivos y filtro empleado son idénticas a las de la determinación similar pero con el beta nitroso-alfa-naftol.

ml de I ppm	ml de I0 ppm	ppm	10min	13m.	16m.	19m.	22m.	25m.	valor prob.	log.
-	-	0	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40	88,40		
-	-	0	88,10	88,10	88,10	88,10	88,10	88,10	88,33	I,9461
-	-	0	88,50	88,50	88,50	88,50	88,50	88,50		
I		0,02	85,25	85	85,75	85,75	85,75	85,75		
I		0,02	85	85,90	85,30	85,30	85,30	85,30		
I		0,02	85,50	85,30	85,20	85,20	85,20	85,20	85,01	I,9345
I		0,02	85,10	85,90	85,30	85,30	85,30	85,30		
I		0,02	85,75	85,70	85,50	85,50	85,50	85,50		
2		0,04	84,10	85,30	83,75	83,75	83,75	83,75		
2		0,04	85,50	85,40	85,25	85,15	85,15	85,15	84,51	I,9269
2		0,04	85,20	85,10	85	85	85	85		
2		0,04	84,50	84,30	84,75	84,15	84,75			
3		0,06	82,25	82,15	82,10	82,10	82,10	82,10		
3		0,06	82,50	82,30	82,15	82,15	82,15	82,15	82,28	I,9152
3		0,06	83	82,75	82,50	82,50	82,50	82,50		
4		0,08	79,70	79,50	79,50	79,50	79,50	79,50		
4		0,08	81,25	81	80,30	80,75	80,75	80,75	80,05	I,9033
4		0,08	80,50	80,40	80,25	80,25	80,25	80,25		
4		0,08	80,15	79,90	79,70	79,70	79,70			
	0,70	0,14	74,50	74,25	73,75	73,75	73,75	73,75		
	0,70	0,14	75	74,75	74,40	74,40	74,40	74,40	73,17	I,8690
	0,70	0,14	74,25	74	73,90	73,75	73,75	73,75		
	0,70	0,14	74,60	74,40	74,10	74	74	74		
	0,90	0,18	71,15	71	70,70	70,60	70,60	70,60		
	0,90	0,18	70,30	70,30	70,50	70,40	70,40	70,40	70,55	I,8485
	0,90	0,18	71	70,90	70,50	70,50	70,50	70,50		
	0,90	0,18	71,50	71,10	70,90	70,70	70,70	70,70		
3		0,60	44	43,75	43,40	43,25	43,25	43,25		
3		0,60	44,40	44,10	43,90	43,75	43,75	43,75	43,40	I,6374
3		0,60	43,90	43,60	43,40	43,20	43,20	43,20		

ml de 1ppm	ml de 10ppm	ppm	10min.	13m.	16m.	19m.	22m.	25m.	28m.	valor mas prob.	log.
4	0,3		34,30	34,10	33,90	33,80	33,80	33,80	33,80		
4	0,8		33,50	33,40	33,30	33,20	33,20	33,20	33,20		
4	0,8		33,90	33,70	33,50	33,40	33,40	33,40	33,40	33,42	1,5240
4	0,8		33,80	33,60	33,40	33,30	33,30	33,30	33,30		
5	1		26,80	26,50	26,40	26,35	26,35	26,35	26,35		
5	1		27,10	26,90	26,80	26,70	26,70	26,70	26,70		
5	1		26,40	26,30	26,20	26,10	26,10	26,10	26,10	26,38	1,4212
5	1		26,70	26,50	26,40	26,40	26,40	26,40	26,40		
6	1,2		22,10	22	21,90	21,80	21,80	21,80	21,80		
6	1,2		22	21,80	21,70	21,60	21,60	21,60	21,60		
6	1,2		22,50	22,30	22,10	22	22	22	22	21,82	1,3386
6	1,2		22,30	22,20	22,10	21,90	21,90	21,90	21,90		
7	1,4		17,10	17	16,80	16,75	16,75	16,75	16,75		
7	1,4		17,40	17,30	17,20	17	17	17	17		
7	1,4		16,90	16,70	16,60	16,50	16,50	16,50	16,50	16,76	1,2242
7	1,4		17,30	17,10	17	16,90	16,90	16,90	16,90		
9	1,8		14	13,80	13,70	13,60	13,60	13,60	13,60		
9	1,8		13,80	13,60	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,55	1,1319

Los resultados experimentales nos llevan a la siguiente conclusión: la ley de Beer se cumple entre 0 y 1ppm de cobalto, y la menor cantidad de cobalto diferenciable es de 0,1ppm.

Considerando que el complejo de cobalto formado en medio alcalino, purifica su color con una acidificación final y que lo intensifica en el acetato, se hicieron una serie de ensayos que llevaron a la siguiente conclusión:

En medio acuoso, sin acetato y acidez cítrica 0,1molar ó sulfúrica 0,25M, las lecturas varían rapidísimamente y de tal manera que es imposible establecer valores. Pasando al acetato y con acidez sulfúrica 0,5M, sería imposible distinguir entre 0 y 5ppm de cobalto a pesar de obtener lecturas estables, pero que son idénticas, lo cual significaría una destrucción del complejo de cobalto. Si se reduce la acidez sulfúrica a 0,25M y trabajando al acetato, no sucede tal cosa ya que se obtienen valores estables y la ley de Beer se cumple entre 0 y 0,5ppm de cobalto; cosa similar acontece con acidez cítrica 0,2M al acetato.

# FOFNA

## Resumen de conclusiones.

1. Determinación colorimétrica de cobalto con beta-nitroso-alfa-naftol:
  - a) la ley de Beer se cumple entre 0 y 1 ppm de cobalto.
  - b) la menor cantidad determinable de cobalto es de 0,025ppm ó sea 25mg de cobalto en 1000 litros de fase acuosa.
2. Determinación colorimétrica de cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol:
  - a) la ley de Beer se cumple entre 0 y 2,2 ppm de cobalto.
  - b) la menor cantidad determinable de cobalto es de 0,05ppm ó sea 50mg de cobalto en 1000 litros de fase acuosa.
3. Consecuencia de 1 y 2: Conforme a la técnica seguida y a los resultados experimentales obtenidos, se aprecia que el beta-nitroso-alfa-naftol posee una sensibilidad doble respecto de la del alfa-nitroso-beta-naftol.
4. Determinación colorimétrica de cobalto con beta-nitroso-alfa-naftol al acetato de etilo:
  - a) la ley de Beer se cumple entre 0 y 0,3 ppm de cobalto.
  - b) la menor cantidad determinable de cobalto es de 0,005ppm ó sea 5mg de cobalto en 1000 litros de fase acuosa.
5. Determinación colorimétrica de cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol al acetato de etilo:
  - a) la ley de Beer se cumple entre 0 y 1ppm de cobalto.
  - b) la menor cantidad determinable de cobalto es de 0,01 ppm ó sea 10mg de cobalto en 1000 litros de fase acuosa.
6. Consecuencia de 4 y 5: La relación de sensibilidades es la misma como la dada en 3, pero confrontando las menores cantidades determinables de cobalto, de 1 y 2 con 4 y 5 respectivamente, vemos que trabajando al acetato de etilo, es posible determinar una concentración de cobalto cinco veces inferior a la determinada en fase acuosa.

-----

Bibliografía.

John Yoe and Ch. Barton: Determinación colorimétrica de cobalto con beta-nitroso-alfa-naftol. Analytical Edition. July 15, 1940, pag. 405 y sig.

Reinaldo Vanossi: La investigación de los iones férrico y cobaltoso mediante el tiocianato y alfa-nitroso-beta-naftol. De los Anales de la Soc. Cient. Argentina. Abril de 1941. E. IV. T. CXXXI, pag. 137 y sig.

Atack: J. Soc. Chem. Ind. 34, 641 (1915)

Snell and Snell: Colorimetric Methods of Analysis. Vol. Lpg. 324 New York. D. Van Nostrand Co. 1936.

Scott W.: Standard Methods of Chemical Analysis. Tomo I, pag. 169

Seisi Takagi y Yuzo Nagase: J. Pharm. Soc. Japan. 56. 574-7 (1936). Determinación de cobalto con alfa-nitroso-beta-naftol

J. V. Dubsky and A. Langer: Organic Reagents in analytical chemistry. XI Cobalt. Chem. obzor. 12, 8 (1937).

---