

## Tesis de Posgrado

# Estudio analítico cuantitativo de la coprecipitación del níquel con los hidróxidos de hierro y aluminio en medio oxidante alcalino ( $H_2O_2$ más $HONH_4$ )

Kusanovic, Alejandro Jorge

1948

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:**

Kusanovic, Alejandro Jorge. (1948). Estudio analítico cuantitativo de la coprecipitación del níquel con los hidróxidos de hierro y aluminio en medio oxidante alcalino ( $H_2O_2$  más  $HONH_4$ ). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0525\\_Kusanovic.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0525_Kusanovic.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Kusanovic, Alejandro Jorge. "Estudio analítico cuantitativo de la coprecipitación del níquel con los hidróxidos de hierro y aluminio en medio oxidante alcalino ( $H_2O_2$  más  $HONH_4$ )". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0525\\_Kusanovic.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0525_Kusanovic.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO ANALITICO CUANTITATIVO DE LA COPRECIPITACION  
DEL NIQUEL CON LOS HIDROXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO EN  
MEDIO OXIDANTE ALCALINO ( $H_2O_2$  más  $HOH_4$ ).-

Trabajo de Tesis presentado por  
Alejandro Jorge Kusanovié  
para optar al título de Doctor en Química

*Tesis* - 525

1948

1224 535

A MIS PADRES

Al presentar este trabajo a la consideración de los Señores Profesores hago llegar mi cordial agradecimiento al Profesor Dr. Eduardo D. García bajo cuya eficiente dirección fué efectuado.-

## I N D E X

### PROLOGO

#### I PARTE TEORICA

Coprecipitación .....	1 - 7
Reacción colorimétrica para el níquel empleando di-tio-oxalato de potasio ....	7 - 12
Breves consideraciones sobre fotometría y descripción de los fotómetros foto- eléctricos empleados .....	12 - 20

#### II PARTE EXPERIMENTAL .....

Conclusiones .....	54
BIBLIOGRAFIA .....	55

---oOo---

## P R O L O G O

Interesa en Análisis Químico conocer el comportamiento de distintos cationes cuando se hallan en solución y en presencia de otros que pueden separarse por precipitación.-

Durante esta operación parte del ión o iones que debieran permanecer totalmente en solución es retenida por el precipitado dando por lo tanto valores más bajos cuando se procede a su investigación. Este fenómeno es conocido por coprecipitación.-

El presente trabajo tiene por objeto estudiar la coprecipitación del níquel con el hidróxido de hierro y aluminio, cuando estos son precipitados bajo distintas condiciones experimentales de tiempo, temperatura, concentración etc. y hallar, en consecuencia, la condición experimental óptima que reduce dicha coprecipitación a la mínima expresión.-

La parte experimental de este trabajo fué realizada en los laboratorios pertenecientes a la Administración de Obras Sanitarias de la Nación hacia cuyas Autoridades hago llegar mi sincero agradecimiento por la gentileza y colaboración que en todo momento me han brindado.-

Asimismo agradezco al Sr. E. Lowenberg por la eficaz preparación de la droga utilizada para la determinación colorimétrica del níquel.-

## I - PARTE TEORICA

### COPRECIPITACION

La coprecipitación es un problema que se presenta con mucha frecuencia en Química Analítica y ha sido estudiado detalladamente por numerosos investigadores, desde el punto de vista teórico y práctico. Es bien sabido que los precipitados separados de una solución no se hallan puros sino contaminados por constituyentes extraños del líquido madre. Si bien la literatura analítica ofrece numerosos datos empíricos referentes a este asunto, su utilidad en la interpretación del concepto coprecipitación es escasa, sobretodo por las descripciones incompletas de las condiciones experimentales que inciden desfavorablemente en el correcto aprovechamiento de las conclusiones.-

Por coprecipitación, según Kolthoff-Sandell (11), se entiende, la contaminación de un precipitado por sustancias que estan normalmente en solución bajo las condiciones de precipitación.-

Kolthoff (9) distingue cuatro casos de coprecipitación:

a) Formación de cristales mixtos.- En este caso las impurezas son incorporadas a la red cristalina y no modifican la estructura regular de la misma. La cantidad de cristales mixtos formados dependen como en el caso c) del fenómeno de adsorción, durante el crecimiento del precipitado.-

b) Oclusión.- Las impurezas, en este caso, no son incorporadas a la red cristalina, pero son adsorbidas durante el desarrollo de los cristales y dan origen a la formación de imperfecciones en el cristal.-

c) Adsorción superficial por el precipitado, después de haberse formado o separado.- Esta clase de coprecipitación es de importancia práctica cuando se trata de precipitados que presentan gran superficie como lo son los de naturaleza coloidal.-

d) Formación de un compuesto químico definido.- Un caso que ocurre raramente.-

En todos estos casos la presencia de impurezas es atribuida a la adsorción, tanto durante el desarrollo de los cristales como después de su formación (postprecipitación).-

Quando se somete a estudio la pureza de un precipitado debe hacerse distinción entre la adsorción y la coprecipitación real. Si un precipitado se separa al estado coloidal, presentará una capa de iones rigidamente adsorbidos a su superficie. Estos iones adsorbidos pueden ser parcialmente eliminados por lavado y reemplazados por lavado con soluciones de electrólito conveniente. En caso de tratarse de una coprecipitación real, las impurezas están presentes en el interior del cristal y no pueden ser eliminadas por procedimientos de lavado. En este sentido, Kolthoff, afirma categóricamente que los precipitados coloidales siempre están contaminados por iones adsorbidos pero nunca contienen iones extraños en el interior de las partículas (excepto que se formen cristales mixtos). Explica esto, diciendo: Cuando la partícula se halla al estado coloidal, los iones adsorbibles forman una doble capa eléctrica alrededor de la partícula; no se hallan fijados a la superficie. Por esta razón no hay motivo para que estos iones que tienen retenida su movilidad sean incorporados a las partículas durante su crecimiento (a menos que haya formación



de cristales mixtos). Aquí el potencial electrocinético de las partículas es el factor predominante.-

Por digestión, las impurezas ocluidas en precipitados cristalinos son lentamente separados, siendo este proceso más intensivo a altas temperaturas. En el caso de precipitados gelatinosos, Rieman, Neuss y Naiman (14) señalan que la digestión tiene un efecto muy reducido en ese sentido.-

Las siguientes consideraciones indican que la adsorción es la causa mayor de contaminación de los precipitados coloidales (14):

I La coprecipitación por sustancias coloidales sigue la ecuación de adsorción de Freundlich,  $C_s = k \sqrt[n]{C_2}$ , donde  $C_s$  representa la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de sustancia adsorbente,  $C_2$  la concentración de sustancia adsorbible en el sistema cuando se ha llegado al equilibrio y  $k$  y  $n$  son constantes dependientes de la naturaleza del soluto y del solvente y de la temperatura.-

II Si se agrega una sustancia extraña después de la formación de un precipitado coloidal, la contaminación es aproximadamente la misma que cuando la sustancia extraña está presente durante la precipitación.-

III La digestión tiene poco efecto sobre la contaminación de precipitados coloidales.-

IV En general, iones de mayor valencia son coprecipitados por precipitados coloidales en mayor grado que iones de menor valencia.-

Al precipitar el hierro en forma de hidróxido, el fenómeno físico-químico de adsorción presenta características dis-

tintas según su precipitación se haga en medio ácido o alcalino. En el primer caso se adsorben los aniones y en el segundo los cationes. La precipitación a un pH 4-5 no es aconsejable pues la coagulación del precipitado es imperfecta y algo del mismo puede pasar por los poros del filtro.-

Cuando a una solución de sal de hierro se añaden las primeras porciones de  $\text{NH}_3$  se forman las partículas primarias que constituyen un precipitado típicamente coloidal. Estas partículas presentan una afinidad química residual de naturaleza electrostática en sus iones superficiales que se traduce en la adsorción de iones de la solución de signo opuesto, habiendo preferencia, según la regla de Paneth-Fajans, por aquellos iones de la solución que den con los iones de la micela un compuesto insoluble o poco dissociado en esa misma solución. Sobre las partículas, entonces, están adsorbidos los  $\text{Fe}^{+++}$ . Si continuamos agregando  $\text{HONH}_4$  los  $\text{HO}^-$  van precipitando mayor cantidad de  $\text{Fe}^{+++}$  y naturalmente algunos de los iones adsorbidos van desapareciendo. Al aumentar la concentración de  $\text{NH}_3$  algunos  $\text{NH}_4^+$  son adsorbidos, reemplazando a los  $\text{Fe}^{+++}$  que van desapareciendo formando parte del precipitado.-

Si en presencia del hierro se hallan otros iones, como el níquel en nuestro caso, éste se adsorbe en forma de complejo pudiendo ser removido de la micela por efecto reemplazante del  $\text{NH}_4^+$ . No existe unanimidad de criterio en el sentido de afirmar si el  $\text{Ni}^{++}$  se adsorbe en forma de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{++}$  o de  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n^{++}$ .

Geloso y Levy (7) sostienen, que al parecer el amoníaco no es adsorbido. En un trabajo ulterior, Levy (12) comprueba que el amoníaco no es adsorbido sobre el hidróxido férrico. Constatada, por experiencias realizadas, que su rol debe ser atribuido

no solamente a la formación de complejos sino que contribuye a su estabilización. Resultará de acuerdo a este concepto que la parte de sal proveniente de la hidrólisis del ión complejo es solo susceptible de ser fijado. Un exceso de amoníaco no actúa más sobre la adsorción sino modificando el pH del medio, concluye diciendo Levy.-

Cómo reducir la adsorción o en su concepto más amplio, la coprecipitación? Con un pequeño exceso de  $\text{NH}_3$  y gran exceso de sal de amonio, se llevan estos fenómenos a su mínima expresión. En estas condiciones la adsorción de cationes bivalentes es extremadamente reducida en ciertos casos.-

Esto ha sido confirmado por Kolthoff y Overholser (10) para el zinc, níquel y cobalto. Afirman que la adsorción y coprecipitación del níquel y zinc es muy pequeña o es eliminada completamente si la concentración del  $\text{NH}_3$  es mayor de 0,9 M y la concentración del  $\text{ClNH}_4$  de 1 M a 2 M.-

Sin embargo, cuando en presencia del hierro, se hallan cantidades muy pequeñas de níquel, la adsorción por el hidróxido férrico es apreciable y se obtienen valores porcentuales de adsorción relativamente elevados.-

Comprobaron también, que la adsorción del níquel cumple la isoterma de adsorción de Freundlich. Sostienen que el hidróxido férrico formado a  $98^\circ$  tiene propiedades adsorbentes más atenuadas cuando el precipitado es formado a temperatura ambiente. Así establecieron que las cantidades de níquel adsorbidas sobre el precipitado formado a  $98^\circ$  son aproximadamente la mitad de aquellas adsorbidas sobre el precipitado formado a temperatura ambiente.

El  $(\text{HO})_3\text{Fe}$  a temperatura ambiente precipita al estado amorfo con gran desarrollo de superficie. Una vez precipitado, experimenta una reducción de su superficie y, por consiguiente, de sus propiedades adsorbentes.-

Cuando el hidróxido se forma a  $98^\circ$ , el precipitado posee propiedades más cristalinas.-

Mientras la temperatura de precipitación tiene un efecto marcado sobre la adsorción, se constata muy poca diferencia en la cantidad de coprecipitación a dos temperaturas diferentes. Kolthoff y Overholser (10) hallaron que la coprecipitación fué, para el níquel y cobalto, algo superior a  $98^\circ$  que a la temperatura ambiente. Como el precipitado formado a  $98^\circ$  a veces presenta propiedades cristalinas, puede ocurrir adsorción durante el desarrollo de las partículas, resultando de aquí una oclusión. Esto explica porque la coprecipitación es mayor que la adsorción (adsorción superficial) cuando la precipitación es hecha en caliente, mientras a temperatura ambiente la adsorción y la coprecipitación son del mismo orden de magnitud.-

La coprecipitación aumenta marcadamente si el precipitado se deja en contacto con la solución.-

Naturalmente, estos fenómenos ocurren, siguiendo las condiciones experimentales que emplearon sus autores. En las experiencias correspondientes al presente trabajo se emplearon cantidades mucho menores de níquel, sin embargo, los resultados concuerdan bastante bien con los obtenidos por los autores arriba mencionados.-

REACCION COLORIMETRICA PARA EL NIQUEL EMPLEADO

DI-TIO-OXALATO DE POTASIO

Este método fué ideado y aplicado originariamente por Fairhall (5) para investigar cantidades ínfimas de níquel en material biológico. Está basado en la obtención del color magenta oscuro cuando el di-tio-oxalato es agregado a soluciones conteniendo pequeñas cantidades de níquel.-

Con el descubrimiento de la dimetilglioxima por Tschugaeff (19), como reactivo para el níquel, la separación e investigación del metal se ha visto grandemente facilitada. El uso de ésta y otras oximas (especialmente la  $\alpha$ -benzil-dioxima) representaban un método preciso y rápido de investigación de las cantidades de níquel que ordinariamente se presentaban en la práctica. Armit y Harden (1) desarrollaron un método utilizando la dimetilglioxima para investigar cantidades muy pequeñas de níquel con resultados poco satisfactorios.-

Para la investigación y valoración de muy pequeñas cantidades de ciertos metales el método colorimétrico es a menudo no solo conveniente sino frecuentemente puede dar una exactitud mucho mayor que otros métodos más groseros. Esto es particularmente cierto para el níquel. Mientras la separación analítica del metal no ofrece dificultad, su valoración final con esas pequeñas cantidades ha sido parcialmente insatisfactoria.- El color rojo oscuro que desarrolla con el tio-carbonato de potasio ha sido propuesto como medio de valoración. Thiel y Ohl (17) hallaron sin embargo, que el reactivo no es muy sensible (el límite de sensibilidad hallado fué 0,01 mg de níquel) y experien-

cias posteriores efectuadas en el laboratorio de Fairhall probaron que el método no era aconsejable por otras razones. Según Snell y Snell (15) algunos metales como el Cu, Cd, Mn, Fe, Co (oso), Zn interfieren y la muestra debe ser elegida conteniendo menos de 2,5 mg de níquel.-

Jones y Tasker (8) aislaron por primera vez el di-tio-oxalato de potasio y descubrieron que este compuesto desarrolla colores intensos en presencia de numerosos cationes. Entre éstos hallaron que las sales de níquel en solución acuosa diluida daban un color magenta intenso, mientras que de soluciones concentradas se separaban cristales negros. Estos cristales, en proporción, colorean el agua más intensamente que el permanganato de potasio.- El di-tio-oxalato se caracteriza porque es un reactivo extremadamente sensible para el níquel y porque el color goza de prolongada permanencia lo que ofrece un amplio margen para hacer medidas de su intensidad. Finalmente el color desarrolla en solución ácida o neutra. Lo primero brinda una ventaja apreciable pues evita la necesidad de separar el calcio, magnesio y fosfatos que no causan interferencia. Es necesario separar el hierro que da un color púrpura intenso en pequeña cantidad y si el cobalto está presente, el níquel debe ser separado del mismo por un proceso alternado antes de efectuar la valoración final. Un color marrón indica un exceso de cobalto en solución. El manganeso también puede interferir (15 mg en un tubo Nessler de 50 ml apenas desarrolla un color perceptible).-

Jones y Tasker observaron reacción coloreada con los siguientes iones metálicos: Sb, Bi<sup>+++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Co, Cu, Fe<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>++</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sn<sup>++</sup>, Sn<sup>++++</sup>, Pd, Pt<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Ce<sup>++++</sup>, Au, Tl, Tl<sup>+++</sup> y

V. Los iones que no dan coloración son:  $Al^{+++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$  y  $Mg^{++}$ . Esto refleja la gran diferencia que existe con respecto a la dimetiglixima en lo que se refiere a especificidad.-

En el presente trabajo se prefirió el uso del di-tio-oxalato por su extraordinaria sensibilidad, no existiendo por otra parte interferencias ya que el hierro se precipita cuantitativamente.-

A continuación se describe la técnica de preparación del di-tio-oxalato de potasio según Jones y Tasker (8) modificada ligeramente por Fairhall.-

Tratar dos moles de etil mercaptán con un mol de cloruro de oxalilo a temperatura ambiente agregando regularmente el cloruro de oxalilo en pequeñas cantidades. El  $ClH$  se desprende abundantemente. Luego que la acción aparentemente ha cesado, calentar suavemente a fin de que se desprenda el exceso remanente de  $HCl$  y reaccionen los restos de cada una de las sustancias reaccionantes. Disolver el di-tio-oxalato de etilo en alcohol etílico y agregar un equivalente de  $SHK$  disuelto en alcohol. Este último podrá ser preparado tratando un peso equivalente de  $HOK$  en alcohol con  $SH_2$  hasta que la solución fría se sature con gas  $SH_2$ ; se podrá dejar reposar una noche y luego se filtrará para separar el residuo constituido por sulfuros metálicos. Verter la solución alcohólica de  $SHK$  en la solución de di-tio-oxalato de etilo, agitando vigorosamente y dejar reposar alrededor de una hora. Se forma un abundante precipitado blanco cristalino de di-tio-oxalato de potasio. Decantar el líquido sobrenadante, recoger los cristales sobre un embudo Büchner y lavar bien con alcohol frío. Los cristales serán secados y guardados en frascos

color caramelo. La sal se conservará durante varios meses pero luego se vuelve de color ligeramente marrón y da el color magenta característico con el níquel acompañado de una turbidez en solución ácida que interfiere para realizar lecturas exactas.-

El di-tio-oxalato de potasio carece de especificaciones para su control de pureza.-

La droga la expende en el comercio la Eastman Kodak Co.-

Examinando su método colorimétrico, Fairhall ha demostrado que un mg de níquel puede ser investigado con un error medio de 0,02 mg. Haciendo experiencias en que la acidez de la solución fué variando, usando HCl en un caso y CH<sub>3</sub>COOH en otro, demostró que la determinación del níquel en cantidades de 0,1 mg o más no es afectada por variación en la acidez comprendida entre 0,001 M y 1,0 M. En el análisis como medida preventiva es conveniente que el grado de acidez de la solución final que será utilizada para efectuar la valoración del níquel no sea superior a 0,02 M.-

Un estudio crítico más preciso del método del di-tio-oxalato fué hecho por Yoe y Wirsing (21).-

Comprueban que la reacción sigue la ley de Beer dentro de un ámbito de concentración aprovechable para el análisis colorimétrico. La sensibilidad, óptimas condiciones experimentales y el efecto de varios iones fueron estudiados por estos investigadores. Asimismo afirman que el color desarrolla satisfactoriamente en solución sulfúrica aproximadamente 0,002 N. Trazas de álcali causan molestias. Los mejores resultados son obtenidos con solución de reactivo al 0,05 % y una concentración de níquel



de 10 mg por litro. En cuanto a la sensibilidad el reactivo detecta una parte de níquel en 120 millones de solución cuando la observación es hecha en tubo Nessler de 50 ml (210 mm).-

El reactivo en solución no es muy estable. La concentración de iones hidrógeno tiene influencia sobre la estabilidad del reactivo en solución. Esta inestabilidad es la principal desventaja de esta droga. Con el tiempo aparece una turbidez y la solución incolora adquiere un color marrón que hace imposible toda investigación colorimétrica. Sin embargo con soluciones al 0,05 % la estabilidad se conserva por unas 20 horas haciendo posible su utilización.-

La droga al estado sólido es muy higroscópica y debe conservarse en ampolla oscura cerrada a la lámpara, al abrigo de la luz y en frío.-

---oOo---

BREVES CONSIDERACIONES SOBRE FOTOMETRIA Y DESCRIPCION  
DE LOS FOTOMETROS FOTOELECTRICOS EMPLEADOS

Los procedimientos fotométricos se caracterizan por su alta sensibilidad, vasta especificidad y rapidez en la operación.-

En la literatura corriente de la Optica y Química Analítica el término colorimetría es interpretado de modo distinto por diferentes investigadores (13). Para los físicos ella implica medida de color en el sentido de determinar la magnitud de tres atributos, el matiz, la brillantez (intensidad) y la pureza o los valores de los tres estímulos, rojo, verde y violeta. Su interés puede ser considerado como análisis del color.-

La colorimetría para los químicos implica medida de la cantidad de un constituyente por comparación del sistema coloreado conteniendo al mismo en cantidad desconocida con un sistema similar conteniendo una cantidad conocida del constituyente deseado o con un sistema artificial y equivalente al último. En este sentido los colorímetros químicos son real y solamente comparadores. Hay, naturalmente, otros métodos de medida.-

Fotómetros a filtro o de gradación: En general los fotómetros son destinados a medir intensidad de iluminación. Aquellos usados en colorimetría miden la proporción de luz incidente sobre un sistema que es transmitida o reflejada. Como todas las soluciones coloreadas absorben algo de la luz incidente, el problema analítico es relacionar la concentración del constituyente deseado con la cantidad de luz transmitida.-

Los solutos en soluciones coloreadas absorben luz en ciertas regiones definidas o bandas en el espectro visible. La

variación en la transmisión con la concentración es la mayor cuando la luz incidente es restringida a la región espectral de la mayor absorción del soluto. En los fotómetros esto es llevado a cabo, parcialmente al menos, por interposición de filtros convenientes, generalmente de vidrio, entre la lámpara y el observador. Estos filtros en serie de 8 a 9 láminas de vidrio llevan las regiones de máxima transmisión regularmente espaciadas de 450 a 650 mμ.-

El método fotométrico se funda en la aplicación de la ley de Lambert-Beer (11)(20). Ella se expresa por la relación:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot l \cdot c} = I_0 \cdot 10^{-0,4343 \cdot k \cdot l \cdot c}$$

El fotómetro mide directamente la relación  $\frac{I_t}{I_0}$  y aplicando logaritmos se tiene:

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -k \cdot l \cdot c$$

donde  $\frac{I_t}{I_0}$  = porcentaje de luz transmitida para una determinada banda o longitud de onda utilizada

k = coeficiente de extinción molecular para dicha banda o longitud de onda

l = espesor del tubo (en centímetros)

c = concentración de la solución contenida en el tubo (en moles o en gramos por litro)

Para cada longitud de onda y cada sistema dado el valor K será constante a todas diluciones y espesores del absorbente. La constancia del coeficiente de extinción molecular es un criterio de comprobación para la ley de Beer.-

Algunos fotómetros, hemos dicho, dan directamente el porcentaje de luz incidente transmitida; otros tienen escalas arbitrarias. Generalmente se construye una curva a partir de una

serie de soluciones tipo que coordinan las concentraciones del constituyente deseado y la correspondiente lectura en el instrumento. Se representa gráficamente la transmitancia determinada para una serie de soluciones sobre un eje logarítmico en función de las concentraciones correspondientes sobre un eje común. Cumpliéndose la ley de Beer se obtiene una recta.-

Los espectrofotómetros se diferencian de los fotómetros de gradación en que los primeros utilizan una fuente de luz de longitud de onda definida. Da resultados más exactos y tiene una mayor aplicación pero es mucho más caro y más complicado de manipular. Referente a la espectrofotometría, Ashley (3) expresa: "El progreso de la espectrofotometría tiende a la eliminación de los tipos de comparación, la calibración directa de un instrumento por unas pocas mediciones simples, la habilidad para determinar independientemente los constituyentes de una mezcla de sustancias coloreadas, la valoración precisa de los errores de un método y la extensión de las mediciones a las regiones invisibles del espectro. Es además un método rápido.-

En los análisis fotométricos debe cuidarse de mantener constantes la temperatura, la velocidad de agregado de reactivo, la concentración del mismo y el factor tiempo.-

Descripción del fotómetro fotoeléctrico de Fisher.- (6) Es un instrumento de precisión, construido para medir, cuantitativamente, la transmisión (o absorción) de la luz por distintas soluciones o líquidos. La energía para su operación es obtenida por una corriente alternada de 110-115 volts y 60 ciclos de frecuencia.-

La luz de la lámpara del fotómetro, que es transmitida a través de una solución coloreada, incide sobre una fotocélula y la corriente generada es medida en un circuito potenciométrico, por comparación con la corriente generada por una segunda célula fotoeléctrica iluminada directamente por la misma lámpara fotométrica. El porcentaje de luz transmitida por la solución es hallada por comparación con la luz transmitida bajo condiciones idénticas cuando la solución coloreada es reemplazada con agua destilada o disolvente puro, transmisión que es considerada como cien por ciento de transmisión.-

Refiriéndose a la foto 1, la perilla A en la parte inferior e izquierda del aparato es el Control de Intensidad (Intensity Control). Cuando no se usa el aparato, o se lo mueve de un lado a otro, el guión del Control de Intensidad será colocado en la posición OFF. De este modo el aparato no está en funcionamiento.-

La perilla B en la parte inferior y derecha del aparato es el Initial Null, así llamado porque es usado para obtener la lectura inicial o cero del galvanómetro. Aunque se trate de una perilla sola, es en realidad, un control dual y debido a su construcción es posible conseguir un equilibrio muy preciso. Una segunda lectura cero es obtenida luego como se explicará más adelante.-

La gran perilla C en el centro es el Control del Dial (Dial Control) y el pequeño botón D es el de la lámpara.-

Más arriba del Control del Dial, al través de una ventanilla se observa un dial iluminado que lleva dos escalas. La superior, escala A, es la logarítmica. La inferior, escala B, está dividida en unidades iguales desde 100 % a 10 %. Cada unidad representa un cambio de 1 % en luz transmitida por una solución.-

Justamente por encima de la ventanilla mencionada está el galvanómetro. La perilla G colocada sobre el tope del mismo está destinada para conseguir el ajuste del cero del galvanómetro.-

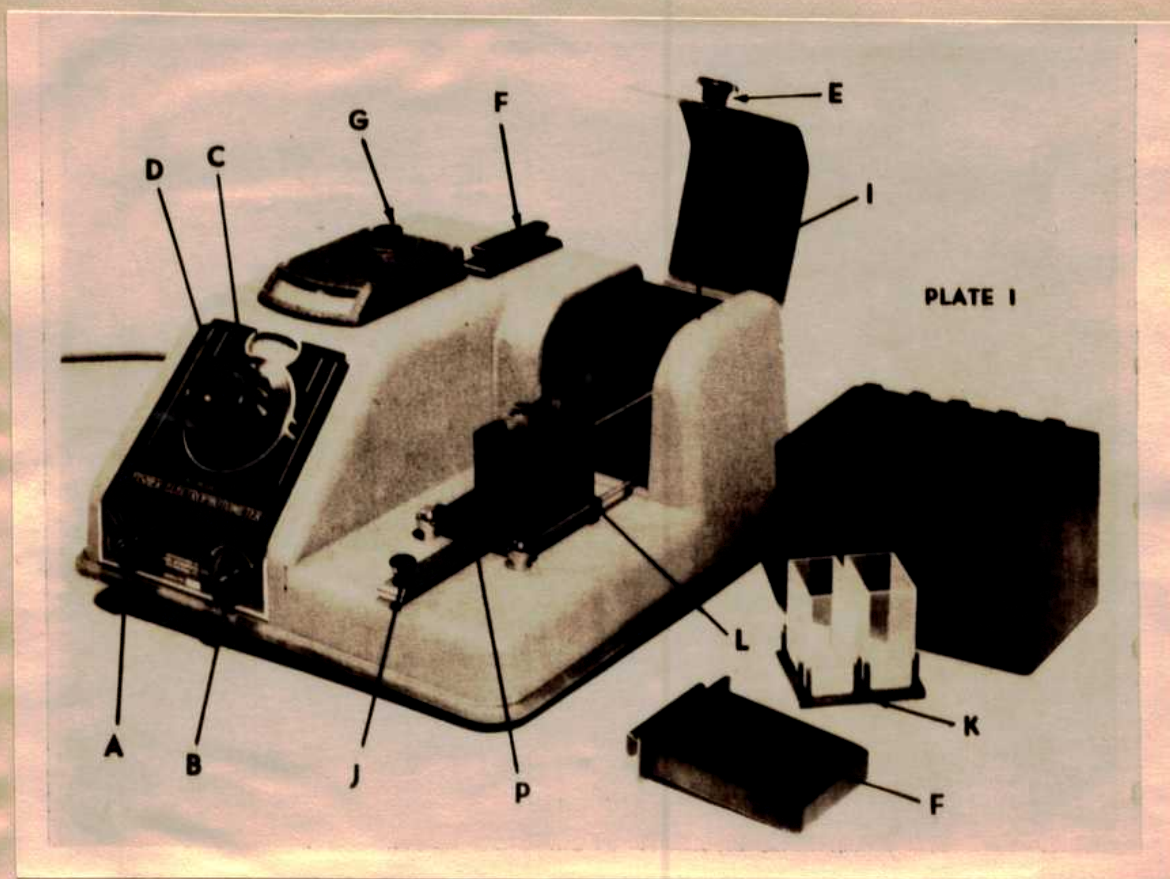
Al lado del galvanómetro, en la posición F, se coloca el filtro que se necesita. El compartimiento que guarda los tubos que contienen la solución al través de la cual se verifica la absorción de luz se abre mediante la perilla E. Hay una plataforma que sostiene los tubos, que pueden deslizarse sobre un par de rieles sin necesidad de abrir la portezuela del compartimiento.-



miento, permitiendo así el intercambio del tubo conteniendo la solución de referencia con el que contiene la solución a ser medida.-

El control de Intensidad hace variar la intensidad de la lámpara de la posición A hasta la D. Como no todos los filtros transmiten iguales cantidades de luz, el ajuste apropiado del control de Intensidad produce una condición tal que la intensidad de la luz filtrada que finalmente penetra a la célula de absorción es aproximadamente constante, indiferente del filtro que se haya usado.-

El botón de la lámpara debe utilizarse el tiempo estrictamente necesario para efectuar ajustes o lecturas.



A C MODEL FISHER ELECTROPHOTOMETER - FOTO 1.

Modo de operar con el aparato:

- 1.- Colocar el aparato sobre una mesa exenta de vibración.-
- 2.- Aplicar una corriente alternada de 110-115 volts y de 50-60 ciclos.-
- 3.- Colocar el filtro apropiado.-
- 4.- Colocar el Control de Intensidad en la posición señalada por Adj. Gal. (ajuste del galvanómetro) y girar la perilla del Ajuste Cero (Initial Null) de modo que la aguja del galvanómetro coincida exactamente con la línea del Index.-

5.- Luego colocar el Control de Intensidad en la posición designada por la letra gravada en la tablilla portadora del filtro.-

6.- Colocar el tubo conteniendo la solución tipo cero (en blanco o agua destilada) en el adaptador trasero sobre la plataforma y la solución conteniendo la solución coloreada en la posición delantera en el adaptador correspondiente. Por medio de la perilla de la plataforma se empuja a ésta al compartimiento y se cierra la portezuela. Llenar siempre los tubos antes de introducirlos al adaptador.-

7.- Ajustar el Control del Dial de modo de poder leer el cero obtenido sobre la escala A (cero de absorción) y 100 % sobre la escala B (100 % de transmisión). Presionar el botón de la lámpara. A menos que el instrumento esté ya bien equilibrado, el presionar el botón de la lámpara causa la desviación de la aguja del galvanómetro a un lado. Ajustar el cero inicial (Initial Null) a fin de llevar la aguja del galvanómetro coincidente con la línea del Index. Como la lámpara requiere unos pocos minutos para adquirir el máximo de intensidad, el cero inicial debe ser ajustado, apretando el botón de la lámpara hasta que la aguja del galvanómetro no señale tendencia a desviarse de la línea del Index. Esto indica que el estado de equilibrio ha sido establecido.-

8.- Sin soltar el botón de la lámpara, empujar la perilla de la plataforma desplazando a la misma hasta el fondo del compartimiento. Esto enfrenta al tubo conteniendo la solución coloreada con el haz luminoso. La aguja del galvanómetro se desviará a la derecha si algo de luz ha sido absorbida por la solución coloreada.-

9.- Teniendo todavía apretado el botón de la lámpara, se lleva la aguja del galvanómetro coincidente con la línea del Index girando el Control del Dial.-

10.- Anotar y recordar la escala elegida para hacer las lecturas. Verificar de vez en cuando la puesta en cero del aparato.-

### Escalas de lectura:

Escala logarítmica: En muchos casos la concentración del constituyente coloreado de una solución es una simple función logarítmica del porcentaje de luz incidente monocromática que es transmitida por la solución particular. Los datos que cumplen esta condición se dice que verifican la ley de Lambert-Beer. A fin de simplificar las operaciones con el fotómetro, una escala logarítmica A ha sido construida en el instrumento. Cuando se obtienen datos en conformidad con la ley de Beer, la concentración del constituyente coloreado es directamente proporcional a la lectura en esta escala.-

Escala lineal: Esta escala ha sido construida para medir el porcentaje de transmisión de una luz incidente al través de una solución. Si se desea calcular el coeficiente de extinción de las soluciones, puede usarse esta escala.-  
Para mediciones de esta clase, células rectangulares (cubetas) deben ser empleadas.-



Selección de filtros:

F I L T R O				Color de las so- luciones a ser usadas con filtro (en general)
No.	Color	Banda espectral transmitida (aprox.)		
		mμ	A	
425-B	Azul	425	4250	Roja, rosada, ana- ranjada, amarilla
525-B	Verde	525	5250	violeta, púrpura
650-A	Rojo	650	6500	Azul, violeta, púrpura, verde

Calibración del fotómetro:

Factor de calibración: Si se constata el cumplimiento de la ley de Beer, es suficiente hallar el factor de calibración. Se prepara un solo tipo con el constituyente coloreado. Se hace la medición usando la escala A y se calcula el factor de calibración del siguiente modo:

Si  $R$  = lectura para la solución tipo y

$C$  = concentración de la solución tipo

luego  $F = \frac{C}{R}$

La concentración de una solución desconocida se halla multiplicando la lectura hecha sobre la escala A para dicha solución por  $F$ . O sea:

$$C_x = F \cdot R_x$$

Curva de calibración:

Si los datos que se obtienen no satisfacen exactamente la ley de Beer, es preferible determinar la curva de calibración. En todos los casos se obtienen datos más fieles.-

En el presente trabajo se optó por hacer la curva de calibración.-

Aminco Type "F" Photometer:

La descripción de este fotómetro fué hecha con amplitud por Burkhardt (4) y Artaza (2) en sus tesis doctorales, por lo que no insistiremos en ello.-



## II - PARTE EXPERIMENTAL

### PREPARACION Y VALORACION DE SOLUCIONES

#### Solución de sal de hierro.-

A partir de 19,38 g de  $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. se preparan dos litros de solución conteniendo aproximadamente dos gramos de hierro por litro. La solución se estabiliza en medio clorhídrico y se usó para su preparación agua bidestilada sobre vidrio.-

La valoración de la solución se hizo por dicromatometría siguiendo instrucciones de Kolthoff (11) y Scott (16) ligeramente modificadas. El método consiste en reducir el ión férrico con solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , cuyo exceso se elimina con  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ .-

En un Erlenmeyer de 500 ml se colocan 25 ml de solución de la droga. Se agrega 10 ml de  $\text{HCl}$  conc. y se diluye a unos 100 ml. Se calienta y se agrega, gota a gota y con agitación, solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (sol. sat. de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  1:10) hasta decoloración (la solución era amarilla) y luego un exceso de una gota para tener la seguridad de la reducción total del ión férrico. Se enfría bien y se agrega de golpe unos 10 ml de la solución de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  (solución saturada). Luego se añade 15 ml de la mezcla sulfofosfórica (150 ml  $\text{SO}_4\text{H}_2$   $d=1,84$  ; 150 ml  $\text{PO}_4\text{H}_3$   $d=1,71$  y 700 ml de agua destilada) y tres gotas de indicador (1 g de difenilamina en 100 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$   $d=1,84$ ).-

Se diluye a 200 ml y se titula con  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N.-

Cálculo:

1 ml de la sol.  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N utilizada corresponde a 0,003026 g de Fe

Se efectuaron dos determinaciones sobre 25 ml de solución.

1 Det.: ml solución  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N gastados: 16,25

2 Det.: ml solución  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N " : 16,25

La solución contiene, por lo tanto, exactamente 1,967 g de hierro por litro.-

#### Solución de sal de aluminio.-

Disolviendo 35,76 g de  $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. en dos litros de agua bidestilada se tiene una solución conteniendo muy aproximadamente dos gramos de aluminio por litro.-

Para valorar la solución, se tomaron 19,95 ml de la misma, agregando 5 g de cloruro de amonio y 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado, según indica la técnica señalada por Scott (16). Se calienta a ebullición y luego se deja enfriar. Se agregan dos gotas de indicador con viraje entre pH 6,5-7,5 (rojo fenol) y luego muy cuidadosamente desde una bureta,  $\text{HONH}_4$  diluido, gota a gota, hasta obtener el color del indicador correspondiente al medio alcalino (rojo). Nuevamente se calienta a ebullición durante 2 a 3 minutos y se filtra. Se lava el precipitado con solución al 2 % de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  o  $\text{ClNH}_4$  neutralizada con  $\text{HONH}_4$  al rojo fenol. Pasar el papel de filtro con el precipitado a una cápsula de platino con tapa o de porcelana con tapa que se calienta suavemente hasta quemar el papel y eliminar la humedad.-

A continuación se efectúa la calcinación en mufla, cubriendo previamente el crisol con la tapa y manteniendo la temperatura entre  $1100^\circ$ - $1200^\circ$  hasta alcanzar constancia de peso. Para ello enfriar en desecador y luego pesar rápidamente. El residuo se pesa como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .-

Cálculo:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5291 = \text{Al}$$

$$\text{Peso del Al}_2\text{O}_3 = 0,0771 \text{ g}$$

$$0,0771 \cdot 0,5291 = 0,0408 \text{ g Al}$$

En consecuencia la solución tiene una concentración de 2,045 gramos por litro de aluminio.-

Solución de sal de níquel.-

Disolver 6,44 g de  $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua bi-distilada y se obtendrá un contenido en níquel correspondiente a 1,4 g por litro, aproximadamente.-

Se valoró la solución por el procedimiento de la dimetilglioxima. (11) (18).-

Se tomaron 19,95 ml de la solución preparada y añadir 20 ml de agua destilada. Se neutraliza la acidez de la solución, si es ácida, con acetato de sodio siendo que el ácido acético que se forma no disuelve la Ni-dimetiglioxima.- Calentar alrededor de  $80^\circ$  y agregar 20 ml de una solución alcohólica al 1 % de dimetiglioxima. Se añade  $\text{NH}_3$  hasta que predomine justamente el olor a éste. Se deja la solución en digestión unos 30' a baño María y se filtra al través de un crisol de vidrio o porcelana filtrante, o Gooch, previamente pesado. Se lava el precipitado con agua caliente; se aspira el líquido todo lo más posible. Tratar el filtrado con un poco de solución de dimetiglioxima para comprobar la completa precipitación.- Secar el precipitado entre  $100^\circ$  y  $120^\circ$  en estufa durante una hora, hasta alcanzar la constancia de peso.-

El precipitado seco contiene 20,32 % de níquel.-

Cálculo:

Se hicieron tres determinaciones.-

Det.	Peso del ppdo. en g	Contenido en Ni en g/lit	Promedio
1	0,1380	1,405	1,404
2	0,1377	1,402	
3	0,1381	1,406	

Es decir, la solución contiene 1,404 gramos por litro de níquel, o sea, 1,404 mg/ml.-

A partir de la solución valorada, por dilución conveniente, se prepara otra conteniendo 0,05 mg de níquel por mililitro que se usará en la calibración del fotómetro y en los ensayos de coprecipitación.-

Obtención de las curvas de calibración.-

Preparación de los tipos: En diez matraces aforados de 100 ml se introdujeron 0, 1, 2, 3, ..... 9, ml de solución conteniendo 0,01 mg de níquel por mililitro. Se agregó un poco de agua bidestilada y un ml de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido (conteniendo 0,026 ml SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> conc.) y luego 0,6 g de ClNH<sub>4</sub>. Se tenía un pH ≈ 2. Se llevaron todos los tipos a un volumen aproximadamente igual.

Se añadieron a cada matríz 2 ml de solución al 0,05 % de di-tio-oxalato de potasio y luego se completó el volumen con agua bidestilada. Llevando las soluciones al fotómetro se obtuvieron los valores que se indican a continuación en los cuadros respectivos y a partir de los cuales se construyeron luego las curvas de ca-

libración correspondientes a los dos fotómetros utilizados.-

Fotómetro Fisher

Fotómetro Aminco

Tipo	% transm.	log % tr.
0	100	2,000
1	97,6	1,989
2	95,1	1,978
3	92,4	1,965
4	90,0	1,954
5	87,6	1,942
6	85,5	1,931
7	83,1	1,919
8	81,2	1,909
9	79,6	1,900

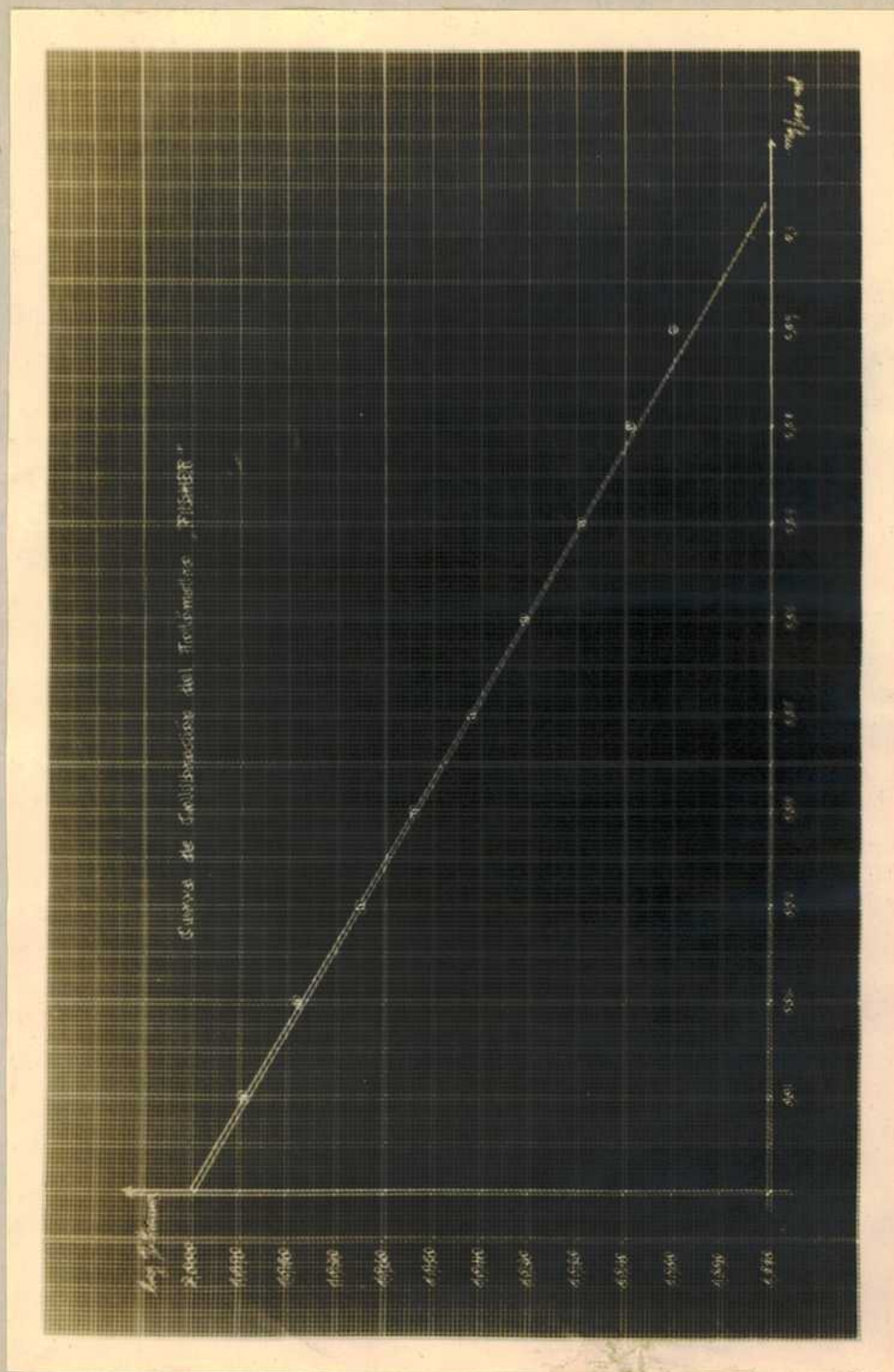
Tipo	% transm.	log % tr.
0	100	2,000
1	97,8	1,990
2	96,2	1,983
3	94,2	1,974
4	92,3	1,965
5	90,7	1,957
6	88,6	1,947
7	86,8	1,938
8	85,2	1,930
9	82,7	1,917

En ambos casos se ha empleado el filtro correspondiente a la longitud de onda de máxima transmisión, 530 m $\mu$  (verde).-

Estudio de la coprecipitación del níquel, bajo diversas condiciones experimentales y en presencia de los hidróxidos de Fe y Al.-

Técnica general: Pasar los ml correspondientes de las soluciones de níquel y hierro y/o aluminio a un vaso de precipitado. Diluir a 50 ml. Agregar 3 g de  $\text{ClNH}_4$  sólido. Se agrega en todos los casos 2,5 ml de agua oxigenada de 10 volúmenes y luego hidróxido de amonio diluido (1:3). El exceso de  $\text{HONH}_4$  se determinó con empleo de indicador (rojo fenol). En el caso del hierro no hace falta el empleo del indicador. En el caso del aluminio es imprescindible. El rojo fenol vira del amarillo al anaranjado

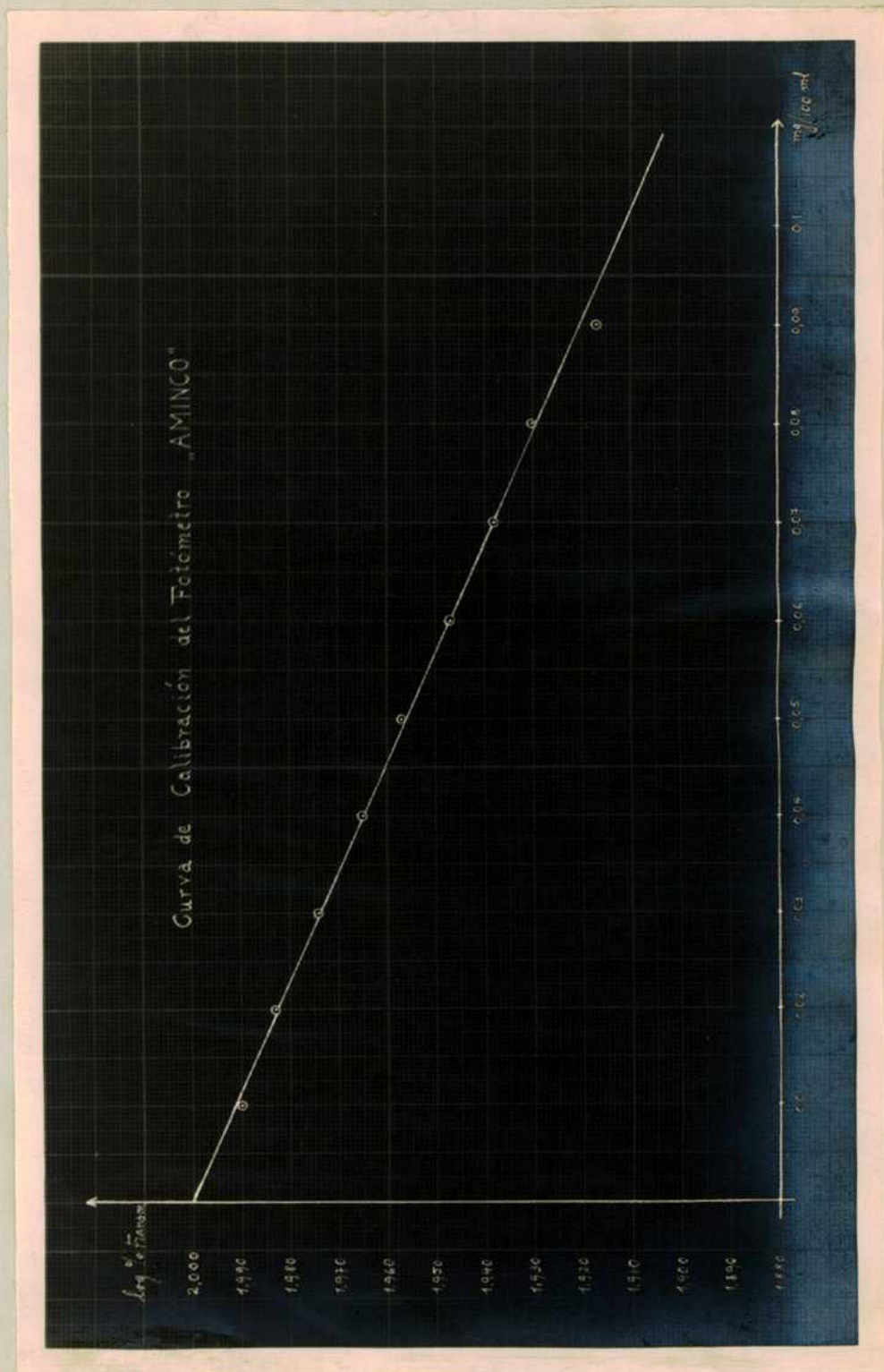
pH 7-8. Con un poco de experiencia puede uno valerse del olfato y prescindir del indicador. Se agregan unas gotas en exceso.



Después de transcurrido el tiempo indicado en cada caso particular, se procedió a la filtración con papel de filtración rápida



y en todos los casos se lavó el precipitado por decantación y en el filtro con solución al 2 % de  $\text{ClNH}_4$  neutralizada con  $\text{HONH}_4$  al rojo fenol.-



El filtrado recogido se concentró por ebullición suave hasta más o menos 30 ml para eliminar el agua oxigenada y después

de enfriar, se diluye a 100 mililitros. De esta solución se tomaron 10 ml, medidos exactamente. Se agregó 1 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido y luego 2 ml de solución al 0,05 % de di-tio-oxalato de potasio, llevándose finalmente a volumen, es decir, a 100 ml. Esta solución se analizó en el fotómetro.--

---oOo---



COPRECIPITACION DEL NIQUEL POR EL HIDROXIDO

DE HIERRO

1.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-

a) Hierro agregado: 4 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	82,7	82,6
log % "	1,917	1,917
Ni en solución	0,715	0,715
Ni adsorbido	0,035	0,035
Ni % "	4,6	4,6

b) Hierro agregado: 10 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	86,7	86,5
log % "	1,938	1,937
Ni en solución	0,533	0,540
Ni adsorbido	0,217	0,210
Ni % "	28,9	28,0

c) Hierro agregado: 20 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	88,0	88,0
log % "	1,944	1,944
Ni en solución	0,480	0,480
Ni adsorbido	0,270	0,270
Ni % "	36,0	36,0

2.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío. Dilución; 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,500 mg en c/caso.-

a) Hierro agregado: 4 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,6	89,5
log % "	1,952	1,951
Ni en solución	0,413	0,420
Ni adsorbido	0,087	0,080
Ni % "	17,4	16,0

b) Hierro agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	90,4	90,5
log % "	1,956	1,956
Ni en solución	0,378	0,378
Ni adsorbido	0,122	0,122
Ni % "	24,4	24,4

c) Hierro agregado: 20 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	92,6	92,4
log % "	1,966	1,965
Ni en solución	0,293	0,300
Ni adsorbido	0,207	0,200
Ni % "	41,4	40,0

3.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.  
Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado inmediatamente después de efectuarse la precipitación del hierro: 0,750 mg.-

a) Hierro agregado: 10 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	85,1	85,4
log % "	1,930	1,931
Ni en solución	0,600	0,595
Ni adsorbido	0,150	0,155
Ni % "	20,0	20,6

4.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.  
Dilución: 50 ml. Agregado en caliente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Digestión: 3'. Filtración a los 30' de haber sido hecha la precipitación. Niquel agregado: 0,750 en c/caso.-

a) Hierro agregado: 4 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	82,3	82,4
log % "	1,915	1,915
Ni en solución	0,733	0,733
Ni adsorbido	0,017	0,017
Ni % "	2,2	2,2

b) Hierro agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	85,4	84,9
log % "	1,931	1,928
Ni en solución	0,600	0,615
Ni adsorbido	0,150	0,135
Ni % "	20,0	18,0

c) Hierro agregado: 20 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	86,2	86,5
log % "	1,935	1,937
Ni en solución	0,557	0,542
Ni adsorbido	0,193	0,208
Ni % "	25,7	27,8

5.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.

Dilución: 50 ml. Agregado en caliente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>.

Digestión: 3'. Filtración a los 30' de haber sido hecha la precipitación. Niquel agregado: 0,500 en c/caso.-

a) Hierro agregado: 4 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,0	88,1
log % "	1,9445	1,9450
Ni en solución	0,478	0,473
Ni adsorbido	0,022	0,027
Ni % "	4,4	5,4

b) Hierro agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,2	89,1
log % "	1,950	1,9498
Ni en solución	0,429	0,432
Ni adsorbido	0,071	0,068
Ni % "	14,2	13,6

c) Hierro agregado: 20 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	90,7	90,9
log % "	1,957	1,958
Ni en solución	0,357	0,361
Ni adsorbido	0,143	0,139
Ni % "	28,6	27,8

NOTA: Las determinaciones que anteceden fueron hechas utilizando el "AC Model Fisher Electrophotometer"; las subsiguientes lo fueron empleando el "Aminco Type "F" Photometer".-

6.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío. Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Hierro agregado: 10 mg en c/caso. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: variable. Durante el estacionamiento del precipitado se evitó toda agitación, norma que se observó rigurosamente durante todo el trabajo. Solución de lavado a 50°.-

a) Tiempo: 10 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,0	88,0
log % "	1,944	1,944
Ni en solución	0,633	0,633
Ni adsorbido	0,117	0,117
Ni % "	15,6	15,6

b) Tiempo: 20 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,1	88,2
log % "	1,945	1,945
Ni en solución	0,626	0,626
Ni adsorbido	0,124	0,124
Ni % "	16,5	16,5

c) Tiempo: 30 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,2	89,2
log % "	1,950	1,950
Ni en solución	0,570	0,570
Ni adsorbido	0,180	0,180
Ni % "	24,4	24,4

d) Tiempo: 60 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,1	89,2
log % "	1,949	1,950
Ni en solución	0,579	0,568
Ni adsorbido	0,171	0,182
Ni % "	22,8	24,2

e) Tiempo: 120 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,4	89,4
log % "	1,951	1,951
Ni en solución	0,556	0,556
Ni adsorbido	0,194	0,194
Ni % "	25,8	25,8

7.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Hierro agregado: 10 mg en o/caso. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: variable. Durante el estacionamiento del precipitado se evitó toda agitación. Solución de lavado a 50°.-

a) Tiempo: 10 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	86,7	87,2
log % "	1,938	1,940
Ni en solución	0,702	0,680
Ni adsorbido	0,048	0,070
Ni % "	6,4	9,3

b) Tiempo: 20 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	87,5	87,3
log % "	1,942	1,941
Ni en solución	0,656	0,667
Ni adsorbido	0,094	0,083
Ni % "	12,5	11,0

c) Tiempo: 30 minutos

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	87,7	88,1
log % "	1,943	1,944
Ni en solución	0,645	0,634
Ni adsorbido	0,105	0,116
Ni % "	14,0	15,4

d) Tiempo: 60 minutos

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	87,8	88,2
log % "	1,943	1,945
Ni en solución	0,644	0,624
Ni adsorbido	0,106	0,126
Ni % "	14,1	16,8

e) Tiempo: 120 minutos

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	89,3	89,2
log % "	1,950	1,950
Ni en solución	0,567	0,567
Ni adsorbido	0,183	0,183
Ni % "	24,4	24,4

8.- Condiciones experimentales: Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Hierro agregado: 10 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Se usó una suspensión de pasta de papel de filtro. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-



a) Precipitación en frío:

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	87,6	87,9
log % "	1,942	1,943
Ni en solución	0,656	0,645
Ni adsorbido	0,094	0,105
Ni % "	12,5	14,0

b) Precipitación en caliente:

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	88,5	88,3
log % "	1,946	1,945
Ni en solución	0,612	0,622
Ni adsorbido	0,138	0,128
Ni % "	18,4	17,0

---oOo---

COPRECIPITACION DEL NIQUEL POR EL HIDROXIDO  
DE ALUMINIO

1.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.  
Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-

a) Aluminio agregado: 4 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	86,8	86,9
log % "	1,9385	1,9390
Ni en solución	0,696	0,691
Ni adsorbido	0,054	0,059
Ni % "	7,2	7,8

b) Aluminio agregado: 10 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	88,6	88,8
log % "	1,947	1,948
Ni en solución	0,602	0,590
Ni adsorbido	0,148	0,160
Ni % "	19,7	21,3

c) Aluminio agregado: 20 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	89,7	89,6
log % "	1,952	1,952
Ni en solución	0,545	0,545
Ni adsorbido	0,205	0,205
Ni % "	27,3	27,3

2.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío, Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,500 mg en c/ca so.-

a) Aluminio agregado: 4 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	90,7	90,6
log % "	1,957	1,957
Ni en solución	0,486	0,486
Ni adsorbido	0,014	0,014
Ni % "	2,8	2,8

b) Aluminio agregado: 10 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	90,7	90,7
log % "	1,957	1,957
Ni en solución	0,486	0,486
Ni adsorbido	0,014	0,014
Ni % "	2,8	2,8

c) Aluminio agregado: 20 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	91,3	91,5
log % "	1,960	1,961
Ni en solución	0,455	0,445
Ni adsorbido	0,045	0,055
Ni % "	9,0	11,0

3.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado inmediatamente después de efectuarse la precipitación del aluminio: 0,750 mg.-

a) Aluminio agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	87,3	87,2
log % "	1,941	1,940
Ni en solución	0,667	0,680
Ni adsorbido	0,083	0,070
Ni % "	11,0	9,3

4.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.

Dilución: 50 ml. Agregado en caliente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Digestión: 3'. Filtración a los 30' de haber sido hecha la precipitación. Niquel agregado: 0,750 en c/caso.-

a) Aluminio agregado: 4 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	38,6	89,2
log % "	1,947	1,950
Ni en solución	0,600	0,568
Ni adsorbido	0,150	0,182
Ni % "	20,0	24,2

b) Aluminio agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	96,8	97,1
log % "	1,985	1,987
Ni en solución	0,017	0,015
Ni adsorbido	0,733	0,735
Ni % "	97,7	98,0

c) Aluminio agregado: 20 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	99,5	99,7
log % "	1,997	1,998
Ni en solución	0,0035	0,0026
Ni adsorbido	0,7464	0,7474
Ni % "	99,5	99,6

5.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.

Dilución: 50 ml. Agregado en caliente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>.-

Digestión: 3'. Filtración a los 30' de haber sido hecha la precipitación. Niquel agregado: 0,500 en c/caso.-

a) Aluminio agregado: 4 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	90,9	90,9
log % "	1,958	1,958
Ni en solución	0,477	0,477
Ni adsorbido	0,023	0,023
Ni % "	4,6	4,6

b) Aluminio agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	94,2	94,4
log % "	1,974	1,975
Ni en solución	0,296	0,287
Ni adsorbido	0,204	0,213
Ni % "	40,8	42,6

c) Aluminio agregado: 20 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	94,9	95,0
log % "	1,977	1,977
Ni en solución	0,264	0,264
Ni adsorbido	0,236	0,236
Ni % "	47,2	47,2

6.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Aluminio agregado: 10 mg en c/caso. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: variable. Solución de lavado a 50°.-

a) Tiempo: 10 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,0	88,2
log % "	1,944	1,945
Ni en solución	0,632	0,623
Ni adsorbido	0,118	0,127
Ni % "	15,7	16,9

b) Tiempo: 20 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,2	88,2
log % "	1,945	1,945
Ni en solución	0,623	0,623
Ni adsorbido	0,127	0,127
Ni % "	16,9	16,9

c) Tiempo: 30 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,3	88,4
log % "	1,946	1,946
Ni en solución	0,612	0,612
Ni adsorbido	0,138	0,138
Ni % "	18,4	18,4

d) Tiempo: 60 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,4	88,3
log % "	1,946	1,946
Ni en solución	0,612	0,612
Ni adsorbido	0,138	0,138
Ni % "	18,4	18,4

e) Tiempo: 120 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,2	89,7
log % "	1,950	1,952
Ni en solución	0,565	0,545
Ni adsorbido	0,185	0,205
Ni % "	24,6	27,3

7.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Aluminio agregado: 10 mg en c/caso. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: variable. Solución de lavado a 50°.-

a) Tiempo: 10 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	87,5	87,7
log % "	1,942	1,943
Ni en solución	0,655	0,645
Ni adsorbido	0,095	0,105
Ni % "	12,6	14,0

b) Tiempo: 20 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,1	89,4
log % "	1,949	1,951
Ni en solución	0,577	0,557
Ni adsorbido	0,173	0,193
Ni % "	23,0	25,8

c) Tiempo: 30 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,6	89,6
log % "	1,952	1,952
Ni en solución	0,545	0,545
Ni adsorbido	0,205	0,205
Ni % "	27,3	27,3



d) Tiempo: 60 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,7	89,8
log % "	1,952	1,953
Ni en solución	0,545	0,533
Ni adsorbido	0,205	0,217
Ni % "	27,3	28,9

e) Tiempo: 120 minutos

	I Det.	II Det.
% transmisión	90,1	90,3
log % "	1,954	1,955
Ni en solución	0,520	0,511
Ni adsorbido	0,230	0,239
Ni % "	30,8	31,8

8.- Condiciones experimentales: Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Aluminio agregado: 10 mg en c/caso. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Se usó una suspensión de pasta de papel de filtro. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-

a) Precipitación en frío:

	I Det.	II Det.
% transmisión	86,5	86,7
log % "	1,937	1,938
Ni en solución	0,714	0,703
Ni adsorbido	0,036	0,047
Ni % "	4,8	6,2

## b) Precipitación en caliente:

	I Det.	II Det.
% transmisión	87,2	87,4
log %	1,940	1,941
Ni en solución	0,680	0,668
Ni adsorbido	0,070	0,082
Ni %	9,3	10,9

COPRECIPITACION DEL NIQUEL POR LOS HIDROXIDOS  
DE HIERRO Y ALUMINIO

1.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.  
Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-

a) Hierro agregado: 10 mg y Aluminio agregado: 10 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	87,9	88,1
log % "	1,943	1,944
Ni en solución	0,645	0,634
Ni adsorbido	0,105	0,116
Ni % "	14,0	15,4

b) Hierro agregado: 15 mg y Aluminio agregado: 5 mg

	<u>I Det.</u>	<u>II Det.</u>
% transmisión	88,5	88,6
log % "	1,946	1,947
Ni en solución	0,612	0,600
Ni adsorbido	0,138	0,150
Ni % "	18,4	20,4

2.- Condiciones experimentales: Precipitación a 100°.  
Dilución: 50 ml. Agregado en caliente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Filtración a los 30' de haber sido hecha la precipitación. Niquel agregado: 0,750 mg en c/caso.-

a) Hierro agregado: 10 mg y Aluminio agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	93,1	92,5
log % "	1,968	1,966
Ni en solución	0,365	0,386
Ni adsorbido	0,385	0,364
Ni % "	51,3	48,5

b) Hierro agregado: 15 mg y Aluminio agregado: 5 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	90,7	90,8
log % "	1,957	1,958
Ni en solución	0,487	0,477
Ni adsorbido	0,263	0,273
Ni % "	35,0	36,4

3.- Condiciones experimentales: Precipitación en frío.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado inmediatamente después de efectuarse la precipitación del hierro y aluminio: 0,750 mg en c/caso.-

a) Hierro agregado: 5 mg y Aluminio agregado: 5 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	89,9	90,3
log % "	1,953	1,955
Ni en solución	0,533	0,510
Ni adsorbido	0,217	0,240
Ni % "	28,9	32,0

b) Hierro agregado: 10 mg y Aluminio agregado: 10 mg

	I Det.	II Det.
% transmisión	88,2	88,1
log % "	1,945	1,944
Ni en solución	0,624	0,634
Ni adsorbido	0,126	0,116
Ni % "	16,8	15,4

---oOo---

DETERMINACION DEL NIQUEL ADSORBIDO EN EL PRECIPITADO  
DE HIDROXIDO DE HIERRO Y DE ALUMINIO POR  
SUCESIVAS REDISOLUCIONES DEL MISMO

Condiciones de la experiencia: Precipitación en frío.

Dilución: 50 ml. Agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego HONH<sub>4</sub>. Hierro agregado: 5 mg. Tiempo transcurrido entre la precipitación y la filtración: 30'. Niquel agregado: 0,500 mg.-

Investigación en el primer filtrado:

	I Det.(1)	II Det.(I)
% transmisión	92,3	92,2
log % "	1,965	1,964
Ni en solución	0,150	0,160
Ni adsorbido (por dif.)	0,350	0,340
Ni % "	70,0	68,0

Redisolución del precipitado en HCl (1:3). Se precipitó de nuevo con HONH<sub>4</sub> (1:3).-

Investigación en el segundo filtrado:

	<u>I Det.(2)</u>	<u>II Det.(II)</u>
‰ transmisión	99,0	99,1
log \$ "	1,995	1,996
Ni en solución	0,092	0,110
Ni adsorbido	0,058	0,050
Ni ‰ "	32,0	31,2

Nueva redisolución y reprecipitación.-

Investigación en el tercer filtrado:

	<u>I Det.(3)</u>	<u>II Det.(III)</u>
‰ transmisión	99,6	99,5
log ‰ "	1,998	1,997
Ni en solución	0,066	0,073
Ni adsorbido	0,026	0,037
Ni ‰ "	28,2	33,6

El níquel retenido por el precipitado al cabo de estas operaciones está notablemente disminuído.-

Haciendo los cálculos para las dos series de determinaciones, se observa que la adsorción, que en un principio es de 70,0 ‰ y 68,0 ‰, disminuye a 5,2 ‰ y 7,4 ‰, respectivamente.-

Experiencias tendientes a establecer si el niquel  
se adsorbe sobre el precipitado de hidró-  
xido de hierro y aluminio como com-  
plejo amoniacal o acuoso.

Se admite corrientemente, y así lo sostienen la mayoría de los investigadores, que el niquel, como también otros cationes de su grupo, se adsorben como complejos amoniacales. Sin embargo Levy (12), como lo hemos hecho notar en páginas anteriores, afirma, refiriéndose el caso particular del niquel, que éste se adsorbe como complejo acuoso y que un exceso de amoniaco no actúa más sobre la adsorción sino modificando el pH del medio.-

La resolución de este problema analítico es bastante complejo y las conclusiones a que puedan llegarse adolecen de serios reparos.-

No obstante, cuidando estrictamente las condiciones experimentales para la solución problema y la solución testigo, es posible llegar, a resultados suficientemente satisfactorios.-

Condiciones de la experiencia: En un vaso de precipitación se colocan 25 mg de hierro y 1 mg de niquel. Se diluye a 50 ml con agua libre de amoniaco. Se precipita el hierro con  $\text{NH}_3$  (1:3). La precipitación se hace en ausencia de  $\text{ClNH}_4$  para facilitar la adsorción del niquel. Luego de filtrar se lavó el precipitado reiteradamente con solución de  $\text{NO}_3\text{K}$  al 1 %. En el filtrado se determina el niquel que permanece en solución. Se disuelve el precipitado en 20 ml de  $\text{HCl}$  (1:3) y se pasa la solución en un balón Kjeldahl agregando, además unos 15 ml de agua libre de amoniaco. Luego de añadir 5 ml de ácido tartárico al 5 % y agitar, se

dejan escurrir 3 ml de HONa al 50 %. Se efectúa la destilación del amoníaco recogiendo unos 35 ml del condensado sobre agua ligeramente acidulada. Se llevan a volumen en un matraz de 50 ml de capacidad.-

Para la preparación del testigo se procede de la misma manera con la única excepción de la ausencia del níquel.-

La valoración de la cantidad de amoníaco se hizo por nesslerización. En un tubo de ensayo se vierten 10 ml de la solución y se añaden 10 ml de agua libre de amoníaco y 10 gotas de reactivo de Nessler. Luego de un compás de espera de 10 minutos se comparó el color desarrollado con el de los patrones previamente preparados y que expresan valores en mg/lt.-

Cálculo:

$$\frac{\text{lect. patrón}}{50} \cdot 5 = \frac{\text{lect. patrón}}{10}$$

Testigo:

$$\frac{0,12}{10} = 0,012 \text{ mg NH}_4^+ / 25 \text{ mg hierro}$$

$$\text{Sol. probl.: } \frac{0,08}{10} = 0,008 \text{ mg NH}_4^+ / 25 \text{ mg de hierro}$$

Níquel en el filtrado:

% transmisión	97,7
log % "	1,989
Ni en solución	0,125
Ni adsorbido	0,875

De lo expuesto se desprende que el níquel se adsorbe como complejo acuoso, pero no puede inferirse que no se adsorba también como complejo amoniacal, aunque sea en pequeñísima pro-



porción, porque el testigo y la solución problema no son rigurosamente comparables. Muchos de los iones amonio que debieran figurar adsorbidos en el precipitado correspondiente a la solución problema son substituidos por iones níquel, complejo de níquel acuoso, y asimismo algunos iones del complejo níquel amoniacal y complejos de níquel acuoso-amoniacal.-

Si los valores obtenidos más arriba fueran iguales, cosa imposible en las condiciones de la experiencia, entonces se podría corroborar ampliamente la tesis de Levy y el resultado de esta experiencia.-

Ensayos simples tendientes a comprobar la valencia que presenta el níquel adsorbido sobre el precipitado de hidróxido de aluminio.

El níquel trivalente en medio neutro o ligeramente ácido en presencia de ioduro de potasio se reduce a níquel bivalente y libera la cantidad correspondiente de iodo que se valora con solución de tiosulfato de sodio.-

A partir de 25 mg de aluminio y 1 mg de níquel y previo agregado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se verifica la precipitación. Se filtra a los 15 minutos. El precipitado una vez bien lavado, se redisuelve en unos 30 ml de HCl (1:3) en un vaso de Erlenmeyer. En el filtrado anterior se investiga el níquel. En el Erlenmeyer se vuelcan unos miligramos de bicarbonato de sodio a fin de que el gas carbónico desprendido forme una atmósfera carente de oxígeno dentro del Erlenmeyer que se tapa luego de agregar unos 10 mg de ioduro de potasio sólido.-

Dejando estar la solución al abrigo de la luz unos 10 minutos, se procedió luego a la valoración del iodo liberado con solución de  $S2O3Na2$  0,001 N.-

Se realizó también un ensayo en blanco.-

Cálculo:

Sol.de  $S2O3Na2$  0,001 N gastado: 2,9 ml

Los 2,9 ml de solución de  $S2O3Na2$  0,001 N contienen 0,46 mg de  $S2O3Na2$ . Teniendo en cuenta las ecuaciones



resulta que el níquel trivalente adsorbido al precipitado es de 0,213 mg.

Níquel valorado en el filtrado:

% transmisión	91,0
log %	1,959
Ni en solución	0,535

En consecuencia, habiendo en solución 0,535 mg de níquel, en el precipitado hay adsorbido 0,213 mg de níquel trivalente y 0,252 mg de níquel bivalente.-

A raíz de estas experiencias simples, el níquel adsorbido sobre el precipitado se hallaría en las formas de  $Ni(H_2O)_x^{+++}$  y  $Ni(H_2O)_x^{++}$ , sin descartar la posibilidad de que se halle en parte en forma de  $Ni(NH_3)_x^{+++}$ , donde  $x = 6, 4, 2$ , de  $Ni(NH_3)_x^{++}$  y también de  $Ni/(NH_3)$  y  $(H_2O)_z/x^{+++}$  y  $Ni/(NH_3)$  y  $(H_2O)_z/x^{++}$ .

Sería interesante estudiar cuantitativamente este proceso.-

C O N C L U S I O N E S

- I - A mayor cantidad de hierro o aluminio corresponde mayor coprecipitación de níquel.-
- II - Manteniendo constante la cantidad de hierro, a menor cantidad de níquel empleado se obtienen mayores valores porcentuales de coprecipitación.-  
Este comportamiento es más notorio en frío que en caliente.-
- III - Siendo constante la cantidad de aluminio, en frío, a menor cantidad de níquel empleado se obtienen menores valores porcentuales de coprecipitación.-  
En caliente, la coprecipitación del níquel es mucho mayor en condiciones similares (Distinción con respecto al hierro).-
- IV - La coprecipitación disminuye considerablemente al agregar el níquel inmediatamente después de precipitar el hierro o aluminio. Esto revela que la coprecipitación es del tipo de adsorción superficial o post-precipitación.-
- V - Tanto en frío como en caliente la coprecipitación del níquel aumenta en función del tiempo en presencia del precipitado de hierro o aluminio.-
- VI - La pasta de papel de filtro reduce notablemente la coprecipitación del níquel por el precipitado y de una manera más manifiesta en el caso del aluminio que del hierro lo que demuestra la existencia de factores de influencia entre el precipitado y el papel de filtro.-

VII - Precipitando en forma simultánea hierro y aluminio el comportamiento del níquel obedece a las características ya señaladas.-

VIII - Existe gran probabilidad de que el níquel se adsorba al precipitado, en buena proporción, como complejo acuoso presentando el metal doble y triple valencia, comprobado esto por la acción oxidante del adsorbido por el hidróxido de aluminio.-

---oOo---

*Plusauz*

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARMIT Y HARDEN: Proc.Roy.Soc.London Series B 77 420
- (2) ARTAZA: Tesis F.C.E.F.N
- (3) ASHLEY S.E.Q. : Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11 72 (1939)
- (4) BURKHARDT: Tesis No. 337 F.C.E.F.N.
- (5) FAIRHALL L.T.: J.Ind.Hyg. 8 528 (1926)
- (6) FISHER SCIENTIFIC CO.: Folleto
- (7) GELOSO M.-LEVY L.S.: Compt.Rend. 189 175-7 (1929)
- (8) JONES H.O.-TASKER H.S.: J.Chem.Soc. 95 1904-9 (1909)
- (9) KOLTHOFF I.M.: J.Phys.Chem. 36 860-881 (1932)
- (10) KOLTHOFF I.M.-OVERHOLSER L.G.: J.Phys.Chem. 43 767 (1939)
- (11) KOLTHOFF I.M.-SANDELL E.B.: Textbook of Quant.Inorg.  
Anal. (1942)
- (12) LEVY L.S.: Compt.Rend. 189 426-8 (1929)
- (13) MELLON M.G.: Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11 80 (1939)
- (14) RIEMAN, NEUSS AND NAIMAN: Quantitative Analysis 246; 257
- (15) SNELL AND SNELL: Colorimetric methods of analysis Vol I  
(1941)
- (16) SCOTT: Standard Methods of Chemical Analysis
- (17) THIEL Y OHL: Ztschr.Anorg.Allg.Chem. 61 396 (1909)
- (18) TREADWELL F.P. y W.D.: Tratado de Química Anal. T II (1942)
- (19) TSCHUGAEFF L.: Ber. 38 2520 (1905)
- (20) YOE JOHN H.: Photometric Chemical Analysis (1928)
- (21) YOE J.H. AND WIRSING F.H.: J.Am.Chem.Soc. 54 1866 (1932)